

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5124496号  
(P5124496)

(45) 発行日 平成25年1月23日(2013.1.23)

(24) 登録日 平成24年11月2日(2012.11.2)

(51) Int.Cl.

F I

**B 3 2 B 27/00 (2006.01)****B 0 5 D 7/24 (2006.01)****C 0 8 F 220/56 (2006.01)****C 0 8 F 230/08 (2006.01)****C 0 9 D 5/00 (2006.01)**

B 3 2 B 27/00 1 O 1

B 0 5 D 7/24 3 O 2 Y

C 0 8 F 220/56

C 0 8 F 230/08

C 0 9 D 5/00

D

請求項の数 15 (全 81 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-18546 (P2009-18546)  
 (22) 出願日 平成21年1月29日(2009.1.29)  
 (65) 公開番号 特開2010-64474 (P2010-64474A)  
 (43) 公開日 平成22年3月25日(2010.3.25)  
 審査請求日 平成23年7月8日(2011.7.8)  
 (31) 優先権主張番号 特願2008-23109 (P2008-23109)  
 (32) 優先日 平成20年2月1日(2008.2.1)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)  
 (31) 優先権主張番号 特願2008-76762 (P2008-76762)  
 (32) 優先日 平成20年3月24日(2008.3.24)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)  
 (31) 優先権主張番号 特願2008-209381 (P2008-209381)  
 (32) 優先日 平成20年8月15日(2008.8.15)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 306037311  
 富士フイルム株式会社  
 東京都港区西麻布2丁目26番30号  
 (74) 代理人 100115107  
 弁理士 高松 猛  
 (74) 代理人 100151194  
 弁理士 尾澤 俊之  
 (74) 代理人 100177105  
 弁理士 木村 伸也  
 (74) 代理人 100164758  
 弁理士 長谷川 博道  
 (72) 発明者 田中 智史  
 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フ  
 イルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 親水性部材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板上に

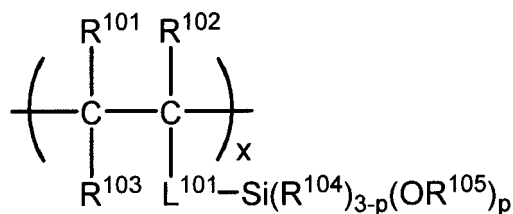
(A) 下記一般式(I-1)で表される構造と、一般式(I-2)で表される構造とを含む親水性ポリマー(A)及び一般式(II-1)で表される構造と、一般式(II-2)で表される構造とを含む親水性ポリマー(B)の少なくとも一つを含有する親水性組成物から形成される上塗り層と、

(C) 一般式(III)  $M(OR^{14})_4$  で表されるアルコキシド(MはSi、Ti、Zrから選択される元素を表す。)及び

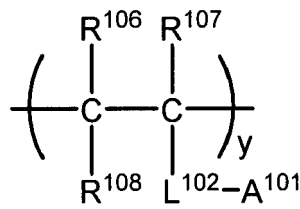
(D) 一般式(IV)  $Si(OR^{15})_a R^{16}_{4-a}$  で表されるアルコキシシラン( $R^{14} \sim R^{16}$  はそれぞれ独立に水素原子又は炭化水素基を表す。aは2又は3である)を含有する下塗り層用組成物から形成される下塗り層とを有することを特徴とする親水性部材。

10

## 【化 1】



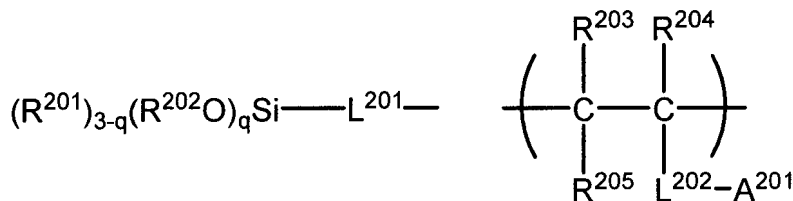
一般式 (I-1)



一般式 (I-2)

一般式 (I-1) および (I-2) 中、 $R^{101} \sim R^{108}$  はそれぞれ独立に水素原子又は炭化水素基を表す。 $p$  は 1 ~ 3 の整数を表し、 $L^{101}$  は単結合又は -CONH-、-NHCONH-、-OCONH-、-SO<sub>2</sub>NH-、-SO<sub>3</sub>- からなる群より選択される構造を 1 つ以上有する多価の有機連結基を表す。 $L^{102}$  は単結合又は多価の有機連結基を表す。 $x$  及び  $y$  は組成比を表し、 $x$  は  $0 < x < 100$ 、 $y$  は  $0 < y < 100$  となる数を表す。 $A^{101}$  は -OH、-OR<sub>a</sub>、-COR<sub>a</sub>、-CO<sub>2</sub>R<sub>e</sub>、-CON(R<sub>a</sub>)(R<sub>b</sub>)、-N(R<sub>a</sub>)(R<sub>b</sub>)、-NHCOR<sub>d</sub>、-NHCO<sub>2</sub>R<sub>a</sub>、-OCON(R<sub>a</sub>)(R<sub>b</sub>)、-NHCON(R<sub>a</sub>)(R<sub>b</sub>)、-SO<sub>3</sub>R<sub>e</sub>、-OSO<sub>3</sub>R<sub>e</sub>、-SO<sub>2</sub>R<sub>d</sub>、-NH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>R<sub>d</sub>、-SO<sub>2</sub>N(R<sub>a</sub>)(R<sub>b</sub>)、-N(R<sub>a</sub>)(R<sub>b</sub>)(R<sub>c</sub>)、-N(R<sub>a</sub>)(R<sub>b</sub>)(R<sub>c</sub>)(R<sub>g</sub>)、-PO<sub>3</sub>(R<sub>e</sub>)(R<sub>f</sub>)、-OPO<sub>3</sub>(R<sub>e</sub>)(R<sub>f</sub>)、または -PO<sub>3</sub>(R<sub>d</sub>)(R<sub>e</sub>) を表す。ここで、R<sub>a</sub>、R<sub>b</sub> 及び R<sub>c</sub> は、それぞれ独立に水素原子または直鎖、分岐または環状のアルキル基を表し、R<sub>d</sub> は、直鎖、分岐または環状のアルキル基を表し、R<sub>e</sub> 及び R<sub>f</sub> は、それぞれ独立に水素原子または直鎖、分岐または環状のアルキル基、アルカリ金属、アルカリ土類金属、またはオニウムを表し、R<sub>g</sub> はハロゲンイオン、無機アニオン、または有機アニオンを表す。

## 【化 2】



一般式 (II-1)

一般式 (II-2)

一般式 (II-1) および (II-2) 中、 $R^{201} \sim R^{205}$  はそれぞれ独立に水素原子又は炭化水素基を表す。 $q$  は 1 ~ 3 の整数を表し、 $L^{201}$  および  $L^{202}$  は、それぞれ独立に単結合又は多価の有機連結基を表す。 $A^{201}$  は -OH、-OR<sub>a</sub>、-COR<sub>a</sub>、-CO<sub>2</sub>R<sub>e</sub>、-CON(R<sub>a</sub>)(R<sub>b</sub>)、-N(R<sub>a</sub>)(R<sub>b</sub>)、-NHCOR<sub>d</sub>、-NHCO<sub>2</sub>R<sub>a</sub>、-OCON(R<sub>a</sub>)(R<sub>b</sub>)、-NHCON(R<sub>a</sub>)(R<sub>b</sub>)、-SO<sub>3</sub>R<sub>e</sub>、-OSO<sub>3</sub>R<sub>e</sub>、-SO<sub>2</sub>R<sub>d</sub>、-NH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>R<sub>d</sub>、-SO<sub>2</sub>N(R<sub>a</sub>)(R<sub>b</sub>)、-N(R<sub>a</sub>)(R<sub>b</sub>)(R<sub>c</sub>)、-N(R<sub>a</sub>)(R<sub>b</sub>)(R<sub>c</sub>)(R<sub>g</sub>)、-PO<sub>3</sub>(R<sub>e</sub>)(R<sub>f</sub>)、-OPO<sub>3</sub>(R<sub>e</sub>)(R<sub>f</sub>)、または -PO<sub>3</sub>(R<sub>d</sub>)(R<sub>e</sub>) を表す。ここで、R<sub>a</sub>、R<sub>b</sub> 及び R<sub>c</sub> は、それぞれ独立に水素原子または直鎖、分岐または環状のアルキル基を表し、R<sub>d</sub> は、直鎖、分岐または環状のアルキル基を表し、R<sub>e</sub> 及び R<sub>f</sub> は、それぞれ独立に水素原子または直鎖、分岐または環状のアルキル基、アルカリ金属、アルカリ土類金属、またはオニウムを表し、R<sub>g</sub> はハロゲンイオン、無機アニオン、または有機アニオンを表す。

## 【請求項 2】

前記親水性組成物が更に (E) 触媒を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の親水性部材。

10

20

30

40

50

## 【請求項 3】

前記親水性組成物が更に (F) Si、Ti、Zr、Al から選択される元素のアルコキシド化合物を含有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の親水性部材。

## 【請求項 4】

前記下塗り層用組成物が更に (E) 触媒を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の親水性部材。

## 【請求項 5】

(E) 触媒が不揮発性の触媒であることを特徴とする請求項 2 ~ 4 のいずれかに記載の親水性部材。

## 【請求項 6】

前記親水性組成物が (A) 親水性ポリマー及び (B) 親水性ポリマーを含み、該 (A) 親水性ポリマーと (B) 親水性ポリマーの質量比 ((A) 親水性ポリマー / (B) 親水性ポリマー) が 95 / 5 ~ 50 / 50 の範囲内であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の親水性部材。

## 【請求項 7】

前記下塗り層用組成物が更に (G) 界面活性剤を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の親水性部材。

## 【請求項 8】

前記 (G) 界面活性剤がアニオン性界面活性剤、両性界面活性剤、及びフッ素系界面活性剤から選ばれる少なくとも一つであることを特徴とする請求項 7 に記載の親水性部材。

## 【請求項 9】

前記下塗り層用組成物中の (C) アルコキシドと (D) アルコキシシランの質量比 ((C) アルコキシド / (D) アルコキシシラン) が 90 / 10 ~ 30 / 70 の範囲内であることを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の親水性部材。

## 【請求項 10】

基板上に、前記下塗り層用組成物を塗布し、加熱、乾燥することで下塗り層を形成し、その上に前記親水性組成物を塗布し、加熱、乾燥することで上塗り層を形成して得られたことを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の親水性部材。

## 【請求項 11】

基板がフレキシブルな基板であることを特徴とする請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の親水性部材。

## 【請求項 12】

請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の親水性部材を用いたフィン材。

## 【請求項 13】

請求項 12 に記載のフィン材がアルミニウム製であるアルミニウム製フィン材。

## 【請求項 14】

請求項 13 に記載のアルミニウム製フィン材を用いた熱交換器。

## 【請求項 15】

請求項 14 に記載の熱交換器を用いたエアコン。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、各種の基板表面に防汚性、耐摩耗性に優れ、且つ柔軟性を有する親水性部材に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

部材表面への油性汚れの付着を防止する技術は、種々提案されている。特に、反射防止膜、光学フィルター、光学レンズ、眼鏡レンズ、鏡等の光学部材は、人が使用することによって、指紋、皮脂、汗、化粧品等の汚れが付着し、その機能を低下させると共に、汚れの除去が煩雑であるため、効果的な汚れ防止処理を施すことが望まれている。

10

20

30

40

50

また、近年、モバイルの普及に伴い、ディスプレイが屋外で使用されることが多くなってきたが、外光が入射されるような環境下で使用されると、この入射光はディスプレイ表面において正反射され、反射光が表示光と混合して表示画像が見にくくなるなどの問題を引き起こす。このため、ディスプレイ表面に反射防止光学部材を配置することがよく行われている。

このような反射防止光学部材としては、例えば、透明基板の表面に金属酸化物などからなる高屈折率層と低屈折率層を積層したもの、透明基板の表面に無機や有機フッ化合物などの低屈折率層を単層で形成したもの、或いは、透明プラスチックフィルム基板の表面に透明な微粒子を含むコーティング層を形成し、凹凸状の表面により外光を乱反射させるものなどが知られている。これら反射防止光学部材表面も、前述の光学部材と同様に、人が使用することによって、指紋や皮脂などの汚れが付着しやすいが、汚れが付着した部分だけ高反射となり、汚れがより目立つという問題に加え、反射防止膜の表面には通常、微細な凹凸があり、汚れの除去が困難であるという問題もあった。

#### 【 0 0 0 3 】

固体部材の表面に汚れを着き難くしたり、付着した汚れを取りやすくした性能を持つ汚れ防止機能を表面に形成する技術が種々提案されている。特に反射防止部材と防汚性部材との組み合わせとしては、例えば、主として二酸化ケイ素からなる反射防止膜と、有機ケイ素置換基を含む化合物で処理してなる防汚性、耐摩耗性材料（例えば、特許文献 1 参照。）、基板表面に末端シラノール有機ポリシロキサンで被覆した防汚性、耐摩耗性の C R T フィルター（例えば、特許文献 2 参照。）が提案されている。また、ポリフルオロアルキル基を含むシラン化合物をはじめとするシラン化合物を含有する反射防止膜（例えば、特許文献 3 参照。）や、二酸化ケイ素を主とする光学薄膜とパーフルオロアルキルアクリレートとアルコキシシラン基を有する単量体との共重合体との組合せ（例えば、特許文献 4 参照。）が、それぞれ提案されている。

しかしながら、従来の方法で形成された防汚層は、防汚性が不十分であり、特に、指紋、皮脂、汗、化粧品等の汚れが拭き取りにくく、また、フッ素やケイ素などの表面エネルギーの低い材料による表面処理は経時的な防汚性能の低下が懸念され、このため、防汚性と耐久性の優れた防汚性部材の開発が望まれている。

#### 【 0 0 0 4 】

光学部材などの表面に汎用される樹脂フィルム、或いは、ガラスや金属等の無機材料は、その表面は疎水性であるか、弱い親水性を示すものが一般的である。樹脂フィルム、無機材料などを用いた基板の表面が親水化されると、付着水滴が基板表面に様に拡がり均一な水膜を形成するようになるので、ガラス、レンズ、鏡の曇りを有効に防止でき、湿分による失透防止、雨天時の視界性確保等に役立つ。さらに、都市媒塵、自動車等の排気ガスに含有されるカーボンブラック等の燃焼生成物、油脂、シーラント溶出成分等の疎水性汚染物質が付着しにくく、付着しても降雨や水洗により簡単に落せるようになるので、種々の用途に有用である。

#### 【 0 0 0 5 】

従来提案されている親水化するための表面処理方法、例えば、エッチング処理、プラズマ処理等によれば、高度に親水化されるものの、その効果は一時的であり、親水化状態を長期間維持することができない。また、親水性樹脂の一つとして親水性グラフトポリマーを使用した表面親水性塗膜も提案されている（例えば、非特許文献 1 参照。）が、この塗膜はある程度の親水性を有するものの、基板との親和性が充分とはいえず、より高い耐久性が求められている。

#### 【 0 0 0 6 】

また、表面親水性に優れたフィルムとしては従来から酸化チタンを使用したフィルムが知られており、例えば、基板表面に光触媒含有層形成し、光触媒の光励起に応じて表面を高度に親水化する技術が開示されており、この技術をガラス、レンズ、鏡、外装材、水回り部材等の種々の複合材に適用すれば、これら複合材に優れた防汚性を付与できることが報告されている（例えば、特許文献 5 参照。）。しかしながら酸化チタンを用いた親水性

フィルムは十分な膜強度を有さず、さらに光励起されないと親水化効果が発現されないことから使用部位に制限があるという問題があるため、持続性があり、且つ、良好な耐摩耗性を有する防汚性部材が求められている。

【 0 0 0 7 】

上記課題を達成するために、ゾルゲル有機無機ハイブリッド膜の特性に着眼し、親水性ポリマーとアルコキシドとを加水分解、縮重合することにより架橋構造を備えた親水性表面が優れた防汚性を示し、且つ、良好な耐摩耗性を有することを見出されている（特許文献 6 参照）。このような架橋構造を有する親水性表面層は反応性基を有する特定の親水性ポリマーと、架橋剤とを組合せることにより得られる。

しかし、従来技術の親水性の材料は、フィルム状の基板に被膜を形成した場合、柔軟性に欠けるという欠点があった。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 8 】

【 特許文献 1 】 特開昭 6 4 - 8 6 1 0 1 号公報

【 特許文献 2 】 特開平 4 - 3 3 8 9 0 1 号公報

【 特許文献 3 】 特公平 6 - 2 9 3 3 2 号公報

【 特許文献 4 】 特開平 7 - 1 6 9 4 0 号公報

【 特許文献 5 】 国際公開第 9 6 / 2 9 3 7 5 号パンフレット

【 特許文献 6 】 特開 2 0 0 2 - 3 6 1 8 0 0 号公報

【 非特許文献 】

【 0 0 0 9 】

【 非特許文献 1 】 新聞"化学工業日報" 1 9 9 5 年 1 月 3 0 日付け記事

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 0 】

本発明の目的は、ゾルゲル有機無機ハイブリッド膜の研究をさらに進めることで、上記先行技術を発展させ、各種の基板表面に防汚性、水などの速乾性、耐摩耗性に優れ、且つ柔軟性な表面を有する親水性部材を提供することにある。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 1 】

本発明者らは、ゾルゲル有機無機ハイブリッド膜の研究をさらに発展させた結果、親水性ポリマーを加水分解、縮重合することにより形成された架橋構造を備えた親水性表面層を適切な基板表面に作製し、さらには、このような架橋構造を有する親水性表面層が反応性基を側鎖に有し、かつ反応性基を親水性の高い連結鎖で主鎖と連結させた特定の親水性ポリマーと、好ましくは架橋剤との組合せにより得られ、これにより先行技術と同等の防汚性、水などの速乾性を有し、より優れた耐摩耗性を発現できることを見出した。またこのような親水性層にさらに反応性基をポリマー鎖の末端に有する親水性ポリマーを混合することで、親水性層の最表面に親水性ポリマー鎖がグラフト状に配向し、より優れた防汚性を発現することを見出した。さらに下塗り層として 3 もしくは 2 官能のアルコキシシランと 4 官能のアルコキシドとを組み合わせることで、基板上に形成された被膜の柔軟性を付与することができ、防汚性、水などの速乾性、耐摩耗性に優れ、且つ柔軟性な表面を有する親水性部材を完成させた。

即ち、本発明は以下のとおりである。

【 0 0 1 2 】

〔 1 〕

基板上に

( A ) 下記一般式 ( I - 1 ) で表される構造と、一般式 ( I - 2 ) で表される構造とを含む親水性ポリマー ( A ) 及び一般式 ( I I - 1 ) で表される構造と、一般式 ( I I - 2 ) で表される構造とを含む親水性ポリマー ( B ) の少なくとも一つを含有する親水性組成物

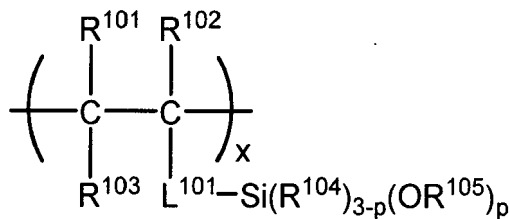
から形成される上塗り層と、

(C) 一般式 (III)  $M(OR^{14})_4$  で表されるアルコキシド ( $M$  は  $Si$ 、 $Ti$ 、 $Zr$  から選択される元素を表す。) 及び

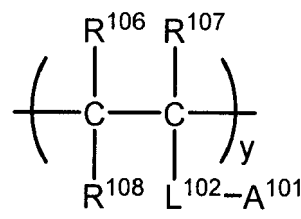
(D) 一般式 (IV)  $Si(OR^{15})_a R^{16}_{4-a}$  で表されるアルコキシシラン ( $R^{14} \sim R^{16}$  はそれぞれ独立に水素原子又は炭化水素基を表す。  $a$  は 2 又は 3 である) を含有する下塗り層用組成物から形成される下塗り層とを有することを特徴とする親水性部材。

【0013】

【化1】



一般式 (I-1)



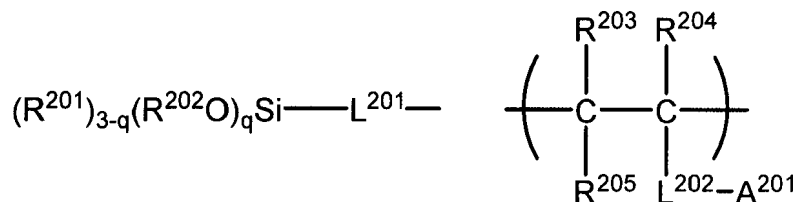
一般式 (I-2)

【0014】

一般式 (I-1) および (I-2) 中、 $R^{101} \sim R^{108}$  はそれぞれ独立に水素原子又は炭化水素基を表す。  $p$  は 1 ~ 3 の整数を表し、 $L^{101}$  は単結合又は -CONH-、  
-NHCONH-、-OCONH-、-SO<sub>2</sub>NH-、-SO<sub>3</sub>- からなる群より選択される構造を 1 つ以上有する多価の有機連結基を表す。 $L^{102}$  は単結合又は多価の有機連結基を表す。 $x$  及び  $y$  は組成比を表し、 $x$  は  $0 < x < 100$ 、 $y$  は  $0 < y < 100$  となる数  
を表す。 $A^{101}$  は -OH、-OR<sub>a</sub>、-COR<sub>a</sub>、-CO<sub>2</sub>R<sub>e</sub>、-CON(R<sub>a</sub>)(R<sub>b</sub>)、-N(R<sub>a</sub>)(R<sub>b</sub>)、-NHCOR<sub>d</sub>、-NHCO<sub>2</sub>R<sub>a</sub>、-OCON(R<sub>a</sub>)(R<sub>b</sub>)、-NHCON(R<sub>a</sub>)(R<sub>b</sub>)、-SO<sub>3</sub>R<sub>e</sub>、-OSO<sub>3</sub>R<sub>e</sub>、-SO<sub>2</sub>R<sub>d</sub>、-NH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>R<sub>d</sub>、-SO<sub>2</sub>N(R<sub>a</sub>)(R<sub>b</sub>)、-N(R<sub>a</sub>)(R<sub>b</sub>)(R<sub>c</sub>)、-N(R<sub>a</sub>)(R<sub>b</sub>)(R<sub>c</sub>)(R<sub>g</sub>)、-PO<sub>3</sub>(R<sub>e</sub>)(R<sub>f</sub>)、-OPO<sub>3</sub>(R<sub>e</sub>)(R<sub>f</sub>)、または -PO<sub>3</sub>(R<sub>d</sub>)(R<sub>e</sub>) を表す。ここで、 $R_a$ 、 $R_b$  及び  $R_c$  は、それぞれ独立に水素原子または直鎖、分岐または環状のアルキル基を表し、 $R_d$  は、  
直鎖、分岐または環状のアルキル基を表し、 $R_e$  及び  $R_f$  は、それぞれ独立に水素原子または直鎖、分岐または環状のアルキル基、アルカリ金属、アルカリ土類金属、またはオニウムを表し、 $R_g$  はハロゲンイオン、無機アニオン、または有機アニオンを表す。

【0015】

【化2】



一般式 (II-1)

一般式 (II-2)

【0016】

一般式 (II-1) および (II-2) 中、 $R^{201} \sim R^{205}$  はそれぞれ独立に水素原子又は炭化水素基を表す。 $q$  は 1 ~ 3 の整数を表し、 $L^{201}$  および  $L^{202}$  は、それぞれ独立に単結合又は多価の有機連結基を表す。 $A^{201}$  は -OH、-OR<sub>a</sub>、-COR<sub>a</sub>、-CO<sub>2</sub>R<sub>e</sub>、-CON(R<sub>a</sub>)(R<sub>b</sub>)、-N(R<sub>a</sub>)(R<sub>b</sub>)、-NHCOR<sub>d</sub>、-NHCO<sub>2</sub>R<sub>a</sub>、-OCON(R<sub>a</sub>)(R<sub>b</sub>)、-NHCON(R<sub>a</sub>)(R<sub>b</sub>)、-SO<sub>3</sub>R<sub>e</sub>、-OSO<sub>3</sub>R<sub>e</sub>、-SO<sub>2</sub>R<sub>d</sub>、-NH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>R<sub>d</sub>、-SO<sub>2</sub>N(R<sub>a</sub>)(R<sub>b</sub>)、

$R_b$  )、 $-N(R_a)(R_b)(R_c)$ 、 $-N(R_a)(R_b)(R_c)(R_g)$ 、 $-PO_3(R_e)(R_f)$ 、 $-OPO_3(R_e)(R_f)$ 、または $-PO_3(R_d)(R_e)$ を表す。ここで、 $R_a$ 、 $R_b$ 及び $R_c$ は、それぞれ独立に水素原子または直鎖、分岐または環状のアルキル基を表し、 $R_d$ は、直鎖、分岐または環状のアルキル基を表し、 $R_e$ 及び $R_f$ は、それぞれ独立に水素原子または直鎖、分岐または環状のアルキル基、アルカリ金属、アルカリ土類金属、またはオニウムを表し、 $R_g$ はハロゲンイオン、無機アニオン、または有機アニオンを表す。

〔 2 〕

前記親水性組成物が更に ( E ) 触媒を含有することを特徴とする〔 1 〕に記載の親水性部材。

10

〔 3 〕

前記親水性組成物が更に ( F ) Si、Ti、Zr、Al から選択される元素のアルコキシド化合物を含有することを特徴とする〔 1 〕または〔 2 〕に記載の親水性部材。〔 4 〕

前記下塗り層用組成物が更に ( E ) 触媒を含有することを特徴とする〔 1 〕～〔 3 〕のいずれかに記載の親水性部材。

〔 5 〕

前記 ( E ) 触媒が不揮発性の触媒であることを特徴とする〔 2 〕～〔 4 〕のいずれかに記載の親水性部材。

〔 6 〕

前記親水性組成物が ( A ) 親水性ポリマー及び ( B ) 親水性ポリマーを含み、該 ( A ) 親水性ポリマーと ( B ) 親水性ポリマーの質量比 ( ( A ) 親水性ポリマー / ( B ) 親水性ポリマー ) が  $95 / 5 \sim 50 / 50$  の範囲内であることを特徴とする〔 1 〕～〔 5 〕のいずれかに記載の親水性部材。

20

〔 7 〕

前記親水性組成物が更に ( G ) 界面活性剤を含有することを特徴とする〔 1 〕～〔 6 〕のいずれかに記載の親水性部材。

〔 8 〕

前記 ( G ) 界面活性剤がアニオン性界面活性剤、両性界面活性剤、及びフッ素系界面活性剤から選ばれる少なくとも一つであることを特徴とする〔 7 〕に記載の親水性部材

〔 9 〕

前記下塗り層用組成物中の前記 ( C ) アルコキシドと前記 ( D ) アルコキシシランの質量比 ( ( C ) アルコキシド / ( D ) アルコキシシラン ) が  $90 / 10 \sim 30 / 70$  の範囲内であることを特徴とする〔 1 〕～〔 8 〕のいずれかに記載の親水性部材。

30

〔 10 〕

基板上に、前記下塗り層用組成物を塗布し、加熱、乾燥することで下塗り層を形成し、その上に前記親水性組成物を塗布し、加熱、乾燥することで上塗り層を形成して得られたことを特徴とする〔 1 〕～〔 9 〕のいずれかに記載の親水性部材。

〔 11 〕

基板がフレキシブルな基板であることを特徴とする〔 1 〕～〔 10 〕のいずれかに記載の親水性部材。

40

〔 12 〕

〔 1 〕～〔 11 〕のいずれかに記載の親水性部材を用いたフィン材。

〔 13 〕

〔 12 〕に記載のフィン材がアルミニウム製であるアルミニウム製フィン材。

〔 14 〕

〔 13 〕に記載のアルミニウム製フィン材を用いた熱交換器。

〔 15 〕

〔 14 〕に記載の熱交換器を用いたエアコン。

【発明の効果】

【 0017 】

50

本発明によれば、各種の基板表面に防汚性、水などの速乾性、密着性、耐摩耗性に優れ、且つ柔軟性な表面を有する親水性部材を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の親水性部材は、基板上に

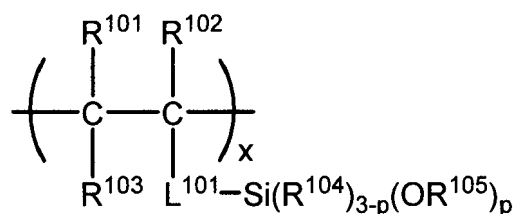
(A) 下記一般式(I-1)で表される構造と、一般式(I-2)で表される構造とを含む親水性ポリマー(A)及び一般式(II-1)で表される構造と、一般式(II-2)で表される構造とを含む親水性ポリマー(B)の少なくとも一つを含有する親水性組成物から形成される上塗り層と、

(C) 一般式(III)  $M(OR^{14})_4$  で表されるアルコキシド(MはSi、Ti、Zrから選択される元素を表す。)及び

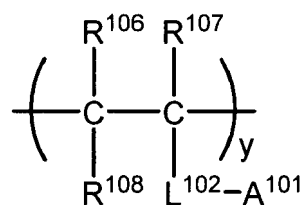
(D) 一般式(IV)  $Si(OR^{15})_a R^{16}_{4-a}$  で表されるアルコキシシラン( $R^{14} \sim R^{16}$ はそれぞれ独立に水素原子又は炭化水素基を表す。aは2又は3である)を含有する下塗り層用組成物から形成される下塗り層とを有することを特徴とする。

【0019】

【化3】



一般式(I-1)



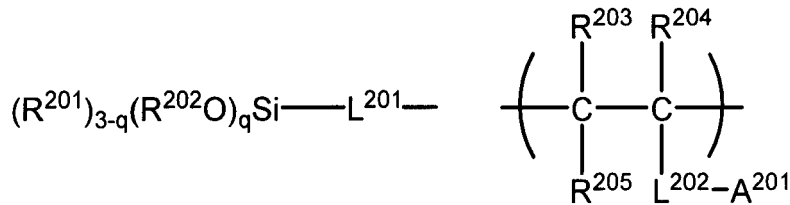
一般式(I-2)

【0020】

一般式(I-1)および(I-2)中、 $R^{101} \sim R^{108}$ はそれぞれ独立に水素原子又は炭化水素基を表す。pは1～3の整数を表し、 $L^{101}$ は単結合又は-CONH-、-NHCONH-、-OCONH-、-SO<sub>2</sub>NH-、-SO<sub>3</sub>-からなる群より選択される構造を1つ以上有する多価の有機連結基を表す。 $L^{102}$ は単結合又は多価の有機連結基を表す。x及びyは組成比を表し、xは $0 < x < 100$ 、yは $0 < y < 100$ となる数を表す。 $A^{101}$ は-OH、-OR<sub>a</sub>、-COR<sub>a</sub>、-CO<sub>2</sub>R<sub>e</sub>、-CON(R<sub>a</sub>)(R<sub>b</sub>)、-N(R<sub>a</sub>)(R<sub>b</sub>)、-NHCOR<sub>d</sub>、-NHCO<sub>2</sub>R<sub>a</sub>、-OCON(R<sub>a</sub>)(R<sub>b</sub>)、-NHCON(R<sub>a</sub>)(R<sub>b</sub>)、-SO<sub>3</sub>R<sub>e</sub>、-OSO<sub>3</sub>R<sub>e</sub>、-SO<sub>2</sub>R<sub>d</sub>、-NH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>R<sub>d</sub>、-SO<sub>2</sub>N(R<sub>a</sub>)(R<sub>b</sub>)、-N(R<sub>a</sub>)(R<sub>b</sub>)(R<sub>c</sub>)、-N(R<sub>a</sub>)(R<sub>b</sub>)(R<sub>c</sub>)(R<sub>g</sub>)、-PO<sub>3</sub>(R<sub>e</sub>)(R<sub>f</sub>)、-OPO<sub>3</sub>(R<sub>e</sub>)(R<sub>f</sub>)、または-PO<sub>3</sub>(R<sub>d</sub>)(R<sub>e</sub>)を表す。ここで、R<sub>a</sub>、R<sub>b</sub>及びR<sub>c</sub>は、それぞれ独立に水素原子または直鎖、分岐または環状のアルキル基を表し、R<sub>d</sub>は、直鎖、分岐または環状のアルキル基を表し、R<sub>e</sub>及びR<sub>f</sub>は、それぞれ独立に水素原子または直鎖、分岐または環状のアルキル基、アルカリ金属、アルカリ土類金属、またはオニウムを表し、R<sub>g</sub>はハロゲンイオン、無機アニオン、または有機アニオンを表す。

【0021】

## 【化 4】



一般式 (I I - 1)

一般式 (I I - 2)

10

## 【0022】

一般式 (I I - 1) および (I I - 2) 中、 $R^{201} \sim R^{205}$  はそれぞれ独立に水素原子又は炭化水素基を表す。 $q$  は 1 ~ 3 の整数を表し、 $L^{201}$  および  $L^{202}$  は、それぞれ独立に単結合又は多価の有機連結基を表す。 $A^{201}$  は -OH、-OR<sub>a</sub>、-COR<sub>a</sub>、-CO<sub>2</sub>R<sub>e</sub>、-CON(R<sub>a</sub>)(R<sub>b</sub>)、-N(R<sub>a</sub>)(R<sub>b</sub>)、-NHCO<sub>2</sub>R<sub>d</sub>、-NHCO<sub>2</sub>R<sub>a</sub>、-OCON(R<sub>a</sub>)(R<sub>b</sub>)、-NHCON(R<sub>a</sub>)(R<sub>b</sub>)、-SO<sub>3</sub>R<sub>e</sub>、-OSO<sub>3</sub>R<sub>e</sub>、-SO<sub>2</sub>R<sub>d</sub>、-NH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>R<sub>d</sub>、-SO<sub>2</sub>N(R<sub>a</sub>)(R<sub>b</sub>)、-N(R<sub>a</sub>)(R<sub>b</sub>)(R<sub>c</sub>)、-N(R<sub>a</sub>)(R<sub>b</sub>)(R<sub>c</sub>)(R<sub>g</sub>)、-PO<sub>3</sub>(R<sub>e</sub>)(R<sub>f</sub>)、-OPO<sub>3</sub>(R<sub>e</sub>)(R<sub>f</sub>)、または -PO<sub>3</sub>(R<sub>d</sub>)(R<sub>e</sub>) を表す。ここで、R<sub>a</sub>、R<sub>b</sub> 及び R<sub>c</sub> は、それぞれ独立に水素原子または直鎖、分岐または環状のアルキル基を表し、R<sub>d</sub> は、直鎖、分岐または環状のアルキル基を表し、R<sub>e</sub> 及び R<sub>f</sub> は、それぞれ独立に水素原子または直鎖、分岐または環状のアルキル基、アルカリ金属、アルカリ土類金属、またはオニウムを表し、R<sub>g</sub> はハロゲンイオン、無機アニオン、または有機アニオンを表す。

20

## 【0023】

側鎖に親水性基とシランカップリング基を有するポリマー又は / 及び側鎖に親水性基とポリマー鎖の末端にシランカップリング基を有するポリマーの加水分解、縮重合により形成された架橋構造を有する上塗り層は、架橋構造を有する有機無機複合体皮膜が形成されているため、比較的高強度の皮膜となる。具体的には、(A) 親水性ポリマー又は (B) 親水性ポリマーを適当な溶媒に溶解させ、攪拌することで、系中で加水分解・重縮合が進行し、ゾル状の親水性組成物が得られ、それを基板上に被膜し、乾燥することにより基板表面上に親水性の官能基を有し、(A) 親水性ポリマー及び (B) 親水性ポリマーに含まれるシランカップリング基同士が反応して形成される架橋構造を有する有機無機複合体皮膜が形成される。

30

## 【0024】

さらに、先行技術では親水性ポリマーの末端にシランカップリング基を導入することで、親水性層を形成した際、親水性ポリマーが表面上にグラフト状に偏在することでポリマー鎖の自由度が増大し、水との親和性が向上することで高い親水性を発現していた。本発明において (A) 親水性ポリマーのみを用いた場合はシランカップリング基がポリマーの側鎖に存在するため上記の効果は期待されず、親水性の劣化が懸念されたが、シランカップリング基とポリマー主鎖を親水性の高い連結鎖でつなぐことで先行技術と同様の親水性を維持可能であったと考えられる。

40

また、シランカップリング基がポリマーの側鎖に導入されていることで、(F) 特定アルコキシドを使用する場合は、これと (A) 特定親水性ポリマーとの相溶性が向上し、有機成分と無機成分が均一に分散した有機無機複合体皮膜が得られる。これにより、非常に優れた耐摩耗性を有する親水性部材が得られるものと考えられる。

また (A) 親水性ポリマーと (B) 親水性ポリマーを混合して用いた場合は、(A) 親水性ポリマーの上記特徴と、(B) 親水性ポリマーが末端にシランカップリング基を有することによって、親水性ポリマーが表面上にグラフト状に存在することを組み合わせること非常に優れた親水性、耐摩耗性を得られたものと考えられる。

50

## 【 0 0 2 5 】

本発明では、さらに基板と上塗り層との間の密着性と、被膜全体の柔軟性を向上するために下塗り層を設けることが必須である。基板と上塗り層の密着性は、基板表面と上塗り層の反応性基同士が反応することにより実現される。実際には基板上にはそれほどの反応性基が無い場合、反応性基の豊富な下塗り層を介して上塗り層を密着させることができる。また、その下塗り層には不揮発性の触媒を用いることで、親水性部材を作成する際の乾燥過程においても揮発せずに活性を維持したまま膜中に存在することができる。これにより経時においてさらに架橋反応を進めることが可能となり、非常に高強度な塗膜となる。

さらに基板との界面においても、不揮発性の触媒が活性を失わずに存在するために、基板と下塗り層との反応が経時により進行し、高い密着性を実現することが可能である。また本発明では、(C) 特定アルコキシドと(D) 特定アルコキシシランを含有する下塗り層を用いることで、ゾルゲル架橋構造の強固な3次元ネットワークが緩和され、下塗り層に適度の柔軟性と架橋密度を付与できる。これによって、基板と上塗り層の密着性を失うことなく、全体として柔軟な被膜を基板上に形成することが可能となる。被膜が柔軟であると、優れた耐摩耗性を有する親水性部材が得られる。

また、高い密着性を有し柔軟な被膜とすることができ、フレキシブルな基板にも用いることができる。

## 【 0 0 2 6 】

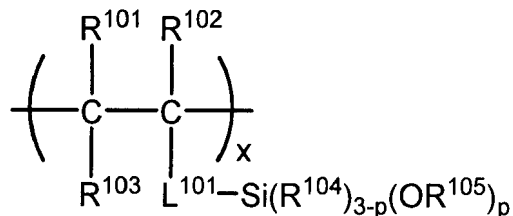
以下に、本発明の親水性部材に含まれる各成分について説明する。

## 【 0 0 2 7 】

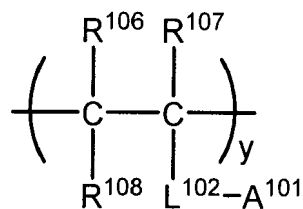
〔一般式(I-1)で表される構造及び(I-2)で表される構造を含む親水性ポリマー(A)〕

## 【 0 0 2 8 】

## 【化5】



一般式(I-1)



一般式(I-2)

## 【 0 0 2 9 】

一般式(I-1)および(I-2)中、 $\text{R}^{101} \sim \text{R}^{108}$ はそれぞれ独立に水素原子又は炭化水素基を表す。 $p$ は1~3の整数を表し、 $\text{L}^{101}$ は単結合又は $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCONH}-$ 、 $-\text{OCONH}-$ 、 $-\text{SO}_2\text{NH}-$ 、 $-\text{SO}_3-$ からなる群より選択される構造を1つ以上有する多価の有機連結基を表す。 $\text{L}^{102}$ は単結合又は多価の有機連結基を表す。 $x$ 及び $y$ は組成比を表し、 $x$ は $0 < x < 100$ 、 $y$ は $0 < y < 100$ となる数を表す。 $\text{A}^{101}$ は $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}_a$ 、 $-\text{COR}_a$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}_e$ 、 $-\text{CON}(\text{R}_a)(\text{R}_b)$ 、 $-\text{N}(\text{R}_a)(\text{R}_b)$ 、 $-\text{NHCOR}_d$ 、 $-\text{NHCO}_2\text{R}_a$ 、 $-\text{OCON}(\text{R}_a)(\text{R}_b)$ 、 $-\text{NHCON}(\text{R}_a)(\text{R}_b)$ 、 $-\text{SO}_3\text{R}_e$ 、 $-\text{OSO}_3\text{R}_e$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}_d$ 、 $-\text{NH}\text{SO}_2\text{R}_d$ 、 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}_a)(\text{R}_b)$ 、 $-\text{N}(\text{R}_a)(\text{R}_b)(\text{R}_c)$ 、 $-\text{N}(\text{R}_a)(\text{R}_b)(\text{R}_c)(\text{R}_g)$ 、 $-\text{PO}_3(\text{R}_e)(\text{R}_f)$ 、 $-\text{OPO}_3(\text{R}_e)(\text{R}_f)$ 、または $-\text{PO}_3(\text{R}_d)(\text{R}_e)$ を表す。ここで、 $\text{R}_a$ 、 $\text{R}_b$ 及び $\text{R}_c$ は、それぞれ独立に水素原子または直鎖、分岐または環状のアルキル基を表し、 $\text{R}_d$ は、直鎖、分岐または環状のアルキル基を表し、 $\text{R}_e$ 及び $\text{R}_f$ は、それぞれ独立に水素原子または直鎖、分岐または環状のアルキル基、アルカリ金属、アルカリ土類金属、またはオニウムを表し、 $\text{R}_g$ はハロゲンイオン、無機アニオン、または有機アニオンを表す。

## 【 0 0 3 0 】

上記一般式 (I - 1) 及び (I - 2) において、 $R^{101} \sim R^{108}$  はそれぞれ独立に、水素原子または炭化水素基を表す。炭化水素基としては、アルキル基、アリール基などが挙げられ、炭素原子数 1 ~ 8 の直鎖、分岐または環状のアルキル基が好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、イソプロピル基、イソブチル基、s - ブチル基、t - ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1 - メチルブチル基、イソヘキシル基、2 - エチルヘキシル基、2 - メチルヘキシル基、シクロペンチル基等が挙げられる。 $R^{101} \sim R^{108}$  は、効果及び入手容易性の観点から、好ましくは水素原子、メチル基またはエチル基である。

#### 【0031】

これらの炭化水素基は更に置換基を有していてもよい。アルキル基が置換基を有するとき、置換アルキル基は置換基とアルキレン基との結合により構成され、ここで、置換基としては、水素を除く一価の非金属原子団が用いられる。好ましい例としては、ハロゲン原子 (- F、- Br、- Cl、- I)、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルジチオ基、アリールジチオ基、アミノ基、N - アルキルアミノ基、N, N - ジアリールアミノ基、N - アルキル - N - アリールアミノ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、N - アルキルカルバモイルオキシ基、N - アリールカルバモイルオキシ基、N, N - ジアルキルカルバモイルオキシ基、N, N - ジアリールカルバモイルオキシ基、N - アルキル - N - リールカルバモイルオキシ基、アルキルスルホキシ基、アリールスルホキシ基、アシルチオ基、アシルアミノ基、N - アルキルアシルアミノ基、N - アリールアシルアミノ基、ウレイド基、N' - アルキルウレイド基、N', N' - ジアルキルウレイド基、N' - アリールウレイド基、N', N' - ジアリールウレイド基、N' - アルキル - N' - アリールウレイド基、N - アルキルウレイド基、N - アリールウレイド基、N' - アルキル - N - アルキルウレイド基、N' - アルキル - N - アリールウレイド基、N', N' - ジアルキル - N - アルキルウレイト基、N', N' - ジアルキル - N - アリールウレイド基、N' - アリール - N - アルキルウレイド基、N' - アリール - N - アリールウレイド基、N', N' - ジアリール - N - アルキルウレイド基、N', N' - ジアリール - N - アリールウレイド基、N' - アルキル - N' - アリール - N - アリールウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、N - アルキル - N - アルコキシカルボニルアミノ基、N - アルキル - N - アリーロキシカルボニルアミノ基、N - アリール - N - アルコキシカルボニルアミノ基、N - アリール - N - アリーロキシカルボニルアミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、

#### 【0032】

アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N - アルキルカルバモイル基、N, N - ジアルキルカルバモイル基、N - アリールカルバモイル基、N, N - ジアリールカルバモイル基、N - アルキル - N - アリールカルバモイル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホ基 (- SO<sub>3</sub>H) およびその共役塩基基 (以下、スルホナト基と称す)、アルコキシスルホニル基、アリーロキシスルホニル基、スルフィナモイル基、N - アルキルスルフィナモイル基、N, N - ジアルキルスルフィナモイル基、N - アリールスルフィナモイル基、N, N - ジアリールスルフィナモイル基、N - アルキル - N - アリールスルフィナモイル基、スルファモイル基、N - アルキルスルファモイル基、N, N - ジアルキルスルファモイル基、N - アリールスルファモイル基、N, N - ジアリールスルファモイル基、N - アルキル - N - アリールスルファモイル基ホスフォノ基 (- PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>) およびその共役塩基基 (以下、ホスフォナト基と称す)、ジアルキルホスフォノ基 (- PO<sub>3</sub>(alkyl)<sub>2</sub>)、ジアリールホスフォノ基 (- PO<sub>3</sub>(aryl)<sub>2</sub>)、アルキルアリールホスフォノ基 (- PO<sub>3</sub>(alkyl)(aryl))、モノアルキルホスフォノ基 (- PO<sub>3</sub>H(alkyl)) およびその共役塩基基 (以後、アルキルホスフォナト基と称す)、モノアリールホスフォノ基 (- PO<sub>3</sub>H(aryl)) およびその共役塩基基 (以後、アリールホスフォナト

10

20

30

40

50

基と称す)、ホスフォノオキシ基( $-\text{OPO}_3\text{H}_2$ )およびその共役塩基基(以後、ホスフォナトオキシ基と称す)、ジアルキルホスフォノオキシ基( $-\text{OPO}_3(\text{alkyl})_2$ )、ジアリールホスフォノオキシ基( $-\text{OPO}_3(\text{aryl})_2$ )、アルキルアリールホスフォノオキシ基( $-\text{OPO}(\text{alkyl})(\text{aryl})$ )、モノアルキルホスフォノオキシ基( $-\text{OPO}_3\text{H}(\text{alkyl})$ )およびその共役塩基基(以後、アルキルホスフォナトオキシ基と称す)、モノアリールホスフォノオキシ基( $-\text{OPO}_3\text{H}(\text{aryl})$ )およびその共役塩基基(以後、アリールホスフォナトオキシ基と称す)、モルホルノ基、シアノ基、ニトロ基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基が挙げられる。

#### 【0033】

これらの置換基における、アルキル基の具体例としては、 $\text{R}^{101} \sim \text{R}^{108}$ において挙げたアルキル基が同様に挙げられ、アリール基の具体例としては、フェニル基、ピフェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、クロロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、フェノキシフェニル基、アセトキシフェニル基、ベンゾイロキシフェニル基、メチルチオフェニル基、フェニルチオフェニル基、メチルアミノフェニル基、ジメチルアミノフェニル基、アセチルアミノフェニル基、カルボキシフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、エトキシフェニルカルボニル基、フェノキシカルボニルフェニル基、N-フェニルカルバモイルフェニル基、フェニル基、シアノフェニル基、スルホフェニル基、スルホナトフェニル基、ホスフォノフェニル基、ホスフォナトフェニル基等を挙げることができる。また、アルケニル基の例としては、ビニル基、1-プロペニル基、1-ブテニル基、シンナミル基、2-クロロ-1-エテニル基等が挙げられ、アルキニル基の例としては、エチニル基、1-プロピニル基、1-ブチニル基、トリメチルシリルエチニル基等が挙げられる。アシル基( $\text{G}^1\text{CO}-$ )における $\text{G}^1$ としては、水素、ならびに上記のアルキル基、アリール基を挙げることができる。

#### 【0034】

これら置換基のうち、より好ましいものとしてはハロゲン原子( $-\text{F}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{I}$ )、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、N-アルキルアミノ基、N,N-ジアルキルアミノ基、アシルオキシ基、N-アルキルカルバモイルオキシ基、N-アリールカルバモイルオキシ基、アシルアミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N-アルキルカルバモイル基、N,N-ジアルキルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基、N-アルキル-N-アリールカルバモイル基、スルホ基、スルホナト基、スルファモイル基、N-アルキルスルファモイル基、N,N-ジアルキルスルファモイル基、N-アリールスルファモイル基、N-アルキル-N-アリールスルファモイル基、ホスフォノ基、ホスフォナト基、ジアルキルホスフォノ基、ジアリールホスフォノ基、モノアルキルホスフォノ基、アルキルホスフォナト基、モノアリールホスフォノ基、アリールホスフォナト基、ホスフォノオキシ基、ホスフォナトオキシ基、アリール基、アルケニル基が挙げられる。

#### 【0035】

一方、置換アルキル基におけるアルキレン基としては好ましくは炭素数1から20までのアルキル基上の水素原子のいずれか1つを除し、2価の有機残基としたものを挙げることができ、より好ましくは炭素原子数1から12まで、更に好ましくは炭素原子数1から8の直鎖状、より好ましくは炭素原子数3から12までの、更に好ましくは炭素原子数3から8までの分岐状ならびにより好ましくは炭素原子数5から10まで、更に好ましくは炭素原子数5から8までの環状のアルキレン基を挙げることができる。該置換基とアルキレン基を組み合わせる事により得られる置換アルキル基の、好ましい具体例としては、クロロメチル基、プロモメチル基、2-クロロエチル基、トリフルオロメチル基、ヒドロキシメチル基、メトキシメチル基、メトキシエトキシエチル基、アリルオキシメチル基、フェノキシメチル基、メチルチオメチル基、トリルチオメチル基、エチルアミノエチル基、ジエチルアミノプロピル基、モルホリノプロピル基、アセチルオキシメチル基、ベンゾイ

ルオキシメチル基、N - シクロヘキシルカルバモイルオキシエチル基、N - フェニルカルバモイルオキシエチル基、アセチルアミノエチル基、N - メチルベンゾイルアミノプロピル基、2 - オキシエチル基、2 - オキシプロピル基、カルボキシプロピル基、メトキシカルボニルエチル基、アリルオキシカルボニルブチル基、

【 0 0 3 6 】

クロロフェノキシカルボニルメチル基、カルバモイルメチル基、N - メチルカルバモイルエチル基、N , N - ジプロピルカルバモイルメチル基、N - (メトキシフェニル)カルバモイルエチル基、N - メチル - N - (スルホフェニル)カルバモイルメチル基、スルホブチル基、スルホナトブチル基、スルファモイルブチル基、N - エチルスルファモイルメチル基、N , N - ジプロピルスルファモイルプロピル基、N - トリルスルファモイルプロピル基、N - メチル - N - (ホスフォノフェニル)スルファモイルオクチル基、ホスフォノブチル基、ホスフォナトヘキシル基、ジエチルホスフォノブチル基、ジフェニルホスフォノプロピル基、メチルホスフォノブチル基、メチルホスフォナトブチル基、トリルホスフォノヘキシル基、トリルホスフォナトヘキシル基、ホスフォノオキシプロピル基、ホスフォナトオキシブチル基、ベンジル基、フェネチル基、 $\alpha$  - メチルベンジル基、1 - メチル - 1 - フェニルエチル基、p - メチルベンジル基、シンナミル基、アリル基、1 - プロペニルメチル基、2 - ブテニル基、2 - メチルアリル基、2 - メチルプロペニルメチル基、2 - プロピニル基、2 - ブチニル基、3 - ブチニル基等を挙げることができる。

【 0 0 3 7 】

親水性の観点から上記のなかでもヒドロキシメチル基が好ましい。

【 0 0 3 8 】

$L^{102}$ は単結合または有機連結基を表す。ここで単結合とはポリマーの主鎖とXが連結鎖なしに直接結合していることを表す。

$L^{102}$ が有機連結基を表す場合、 $L^{102}$ は非金属原子からなる多価の連結基を表し、0個から60個までの炭素原子、0個から10個までの窒素原子、0個から50個までの酸素原子、0個から100個までの水素原子、及び0個から20個までの硫黄原子から成り立つものである。具体的には、- N <、脂肪族基、芳香族基、複素環基、及びそれらの組合せから選ばれることが好ましく、- O -、- S -、- C O -、- N H -、あるいは、- O - または - S - または - C O - または - N H - を含む組合せで、2価の連結基であることが好ましい。

より具体的な連結基としては下記の構造単位またはこれらが組合わされて構成されるものを挙げることができる。

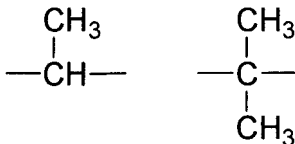
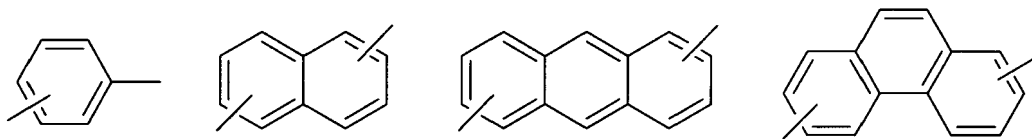
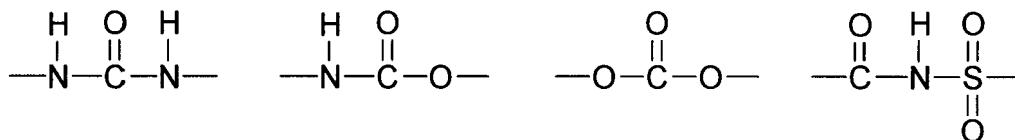
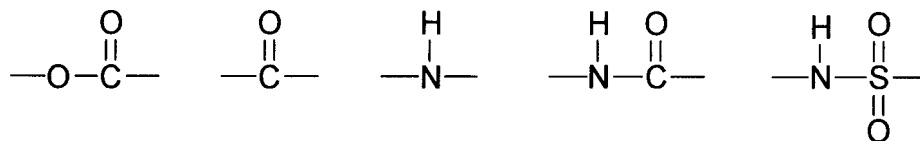
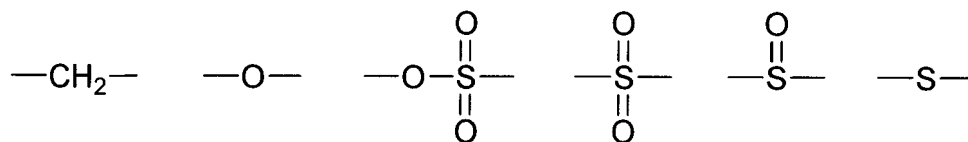
【 0 0 3 9 】

10

20

30

## 【化 6】



## 【0040】

一般式(I-1)において、 $L^{101}$ は単結合、または、 $\text{—CONH—}$ 、 $\text{—NHCONH—}$ 、 $\text{—OCONH—}$ 、 $\text{—SO}_2\text{NH—}$ 及び $\text{—SO}_3\text{—}$ からなる群より選択される構造を1つ以上有する連結基である。

## 【0041】

一般式(I-2)中、 $A^{101}$ は $\text{—OH}$ 、 $\text{—OR}_a$ 、 $\text{—COR}_a$ 、 $\text{—CO}_2\text{R}_e$ 、 $\text{—CON(R}_a\text{)(R}_b\text{)}$ 、 $\text{—N(R}_a\text{)(R}_b\text{)}$ 、 $\text{—NHCOR}_d$ 、 $\text{—NHCO}_2\text{R}_a$ 、 $\text{—OCON(R}_a\text{)(R}_b\text{)}$ 、 $\text{—NHCON(R}_a\text{)(R}_b\text{)}$ 、 $\text{—SO}_3\text{R}_e$ 、 $\text{—OSO}_3\text{R}_e$ 、 $\text{—SO}_2\text{R}_d$ 、 $\text{—NHSO}_2\text{R}_d$ 、 $\text{—SO}_2\text{N(R}_a\text{)(R}_b\text{)}$ 、 $\text{—N(R}_a\text{)(R}_b\text{)(R}_c\text{)}$ 、 $\text{—N(R}_a\text{)(R}_b\text{)(R}_c\text{)(R}_g\text{)}$ 、 $\text{—PO}_3\text{(R}_e\text{)(R}_f\text{)}$ 、 $\text{—OPO}_3\text{(R}_e\text{)(R}_f\text{)}$ 、または $\text{—PO}_3\text{(R}_d\text{)(R}_e\text{)}$ を表す。ここで、 $R_a$ 、 $R_b$ 及び $R_c$ は、それぞれ独立に水素原子または直鎖、分岐または環状のアルキル基(好ましくは炭素数1～8)を表し、 $R_d$ は、直鎖、分岐または環状のアルキル基(好ましくは炭素数1～8)を表し、 $R_e$ 及び $R_f$ は、それぞれ独立に水素原子または直鎖、分岐または環状のアルキル基(好ましくは炭素数1～8)、アルカリ金属、アルカリ土類金属、またはオニウムを表し、 $R_g$ はハロゲンイオン、無機アニオン、または有機アニオンを表す。また、 $\text{—CON(R}_a\text{)(R}_b\text{)}$ 、 $\text{—N(R}_a\text{)(R}_b\text{)}$ 、 $\text{—OCON(R}_a\text{)(R}_b\text{)}$ 、 $\text{—NHCON(R}_a\text{)(R}_b\text{)}$ 、 $\text{—SO}_2\text{N(R}_a\text{)(R}_b\text{)}$ 、 $\text{—N(R}_a\text{)(R}_b\text{)(R}_c\text{)}$ 、 $\text{—N(R}_a\text{)(R}_b\text{)(R}_c\text{)(R}_g\text{)}$ 、 $\text{—PO}_3\text{(R}_e\text{)(R}_f\text{)}$ 、 $\text{—OPO}_3\text{(R}_e\text{)(R}_f\text{)}$ 、または $\text{—PO}_3\text{(R}_d\text{)(R}_e\text{)}$ について $R_a \sim R_g$ がお互い結合して環を形成していてもよく、また、形成された環は酸素原子、硫黄原子、窒素原子などのヘテロ原子を含むヘテロ環であってもよい。 $R_a \sim R_g$ はさらに置換基を有していてもよく、ここで導入可能な置換基としては、前記 $R^1 \sim R^8$ がアルキル基の場合に導入可能な置換基として挙げたものを同様に挙げる事ができる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 4 2 】

$R_a \sim R_f$  において、直鎖、分岐または環状のアルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、イソプロピル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロペンチル基等が好適に挙げられる。

また、 $R_a \sim R_g$  において、アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウムまたはカリウム等、アルカリ土類金属としてはバリウム等、オニウムとしてはアンモニウム、ヨードニウムまたはスルホニウム等が好適に挙げられる。

ハロゲンイオンとしてはフッ素イオン、塩素イオン、臭素イオンを挙げることでき、無機アニオンとしては硝酸アニオン、硫酸アニオン、テトラフルオロホウ酸アニオン、ヘキサフルオロリン酸アニオン等が、有機アニオンとしてはメタンスルホン酸アニオン、トリフルオロメタンスルホン酸アニオン、ノナフルオロブタンスルホン酸アニオン、*p*-トルエンスルホン酸アニオン等が好適に挙げられる。

## 【 0 0 4 3 】

$A^{101}$  としては、具体的には、 $-\text{NHCOCH}_3$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3^-\text{NMe}_4^+$ 、 $-\text{SO}_3^-\text{K}^+$ 、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ 、モルホルル基等が好ましい。より好ましくは、 $-\text{NHCOCH}_3$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{SO}_3^-\text{K}^+$ 、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ 、である。尚、上記において、 $n$  は 1 ~ 100 の整数を表すことが好ましい。

## 【 0 0 4 4 】

$p$  は 1 ~ 3 の整数を表し、好ましくは 2 ~ 3、より好ましくは 3 である。

## 【 0 0 4 5 】

一般式 (I - 1) で表される構造及び (I - 2) で表される構造を含む親水性ポリマーにおいて、 $x$  及び  $y$  は (A) 特定親水性ポリマーにおける、一般式 (I - 1) で表される構造単位と一般式 (I - 2) で表される構造単位の組成比を表す。 $x$  は  $0 < x < 100$ 、 $y$  は  $0 < y < 100$  である。 $x$  は  $1 < x < 90$  の範囲であることが好ましく、 $1 < x < 50$  の範囲であることがさらに好ましい。 $y$  は  $10 < y < 99$  の範囲であることが好ましく、 $50 < y < 99$  の範囲であることがさらに好ましい。

## 【 0 0 4 6 】

一般式 (I - 1) で表される構造及び (I - 2) で表される構造を含む親水性ポリマー (A) の共重合比率は、親水性基を有する一般式 (I - 2) の量が上記範囲内になるように任意に設定することができる。好ましくは、一般式 (I - 2) の構造単位のモル比 ( $y$ ) と加水分解性シリル基を有する一般式 (I - 1) の構造単位のモル比 ( $x$ ) が、 $y/x = 30/70 \sim 99/1$  の範囲が好ましく、 $y/x = 40/60 \sim 98/2$  がより好ましく、 $y/x = 50/50 \sim 97/3$  が最も好ましい。 $y/x$  が 30/70 以上であれば親水性が不足することなく、一方、 $y/x = 99/1$  以下であれば、加水分解性シリル基量が十分量となり、十分な硬化が得られ、膜強度も十分なものとなる。

## 【 0 0 4 7 】

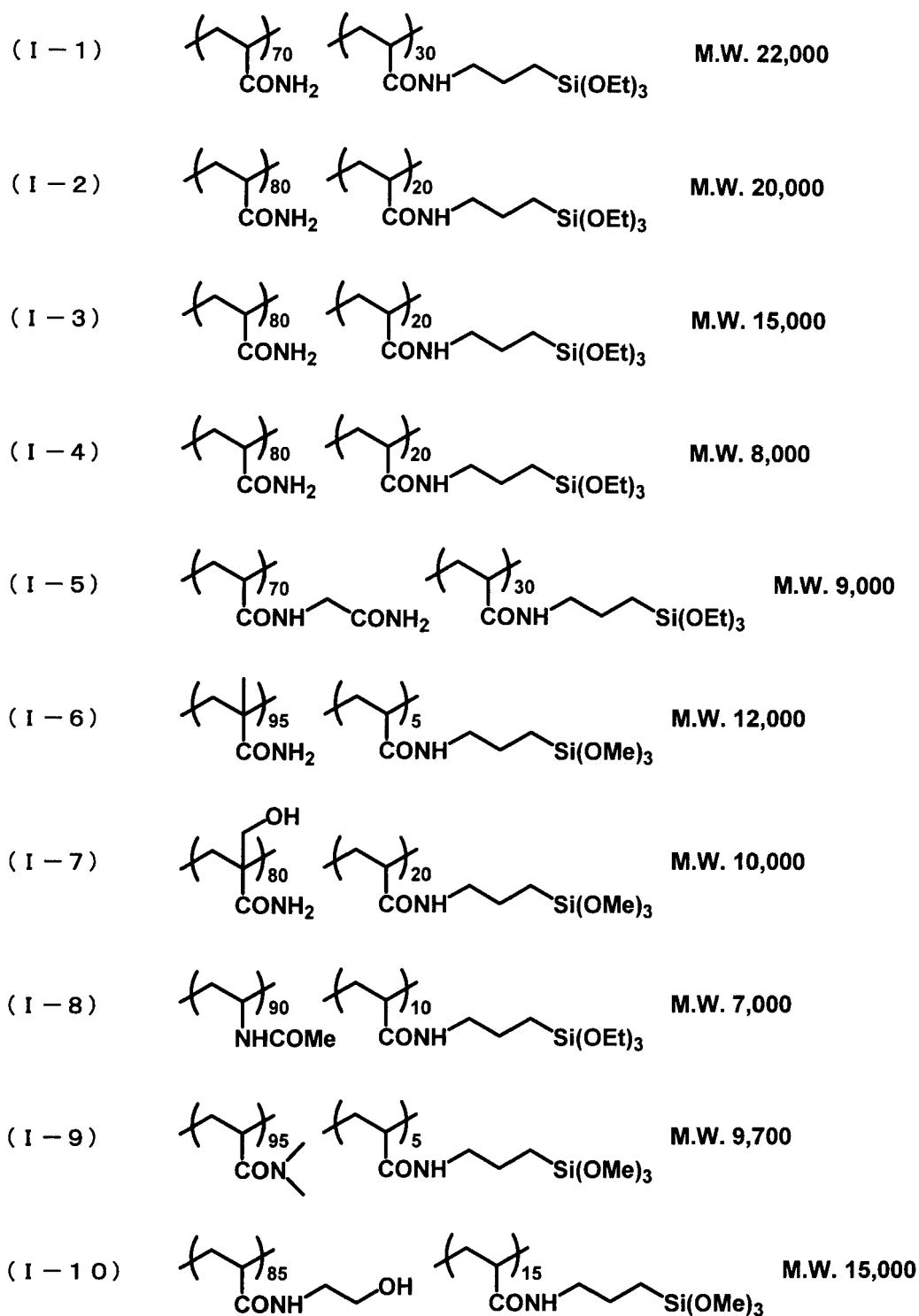
一般式 (I - 1) で表される構造及び (I - 2) で表される構造を含むポリマーの質量平均分子量は、1,000 ~ 1,000,000 が好ましく、1,000 ~ 500,000 がさらに好ましく、1,000 ~ 200,000 が最も好ましい。

## 【 0 0 4 8 】

以下に、一般式 (I - 1) で表される構造及び (I - 2) で表される構造を含む親水性ポリマーの具体例をその質量平均分子量 (M.W.) とともに以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下に示す具体例のポリマーは記載される各構造単位が記載のモル比で含まれるランダム共重合体またはブロック共重合体であることを意味する。

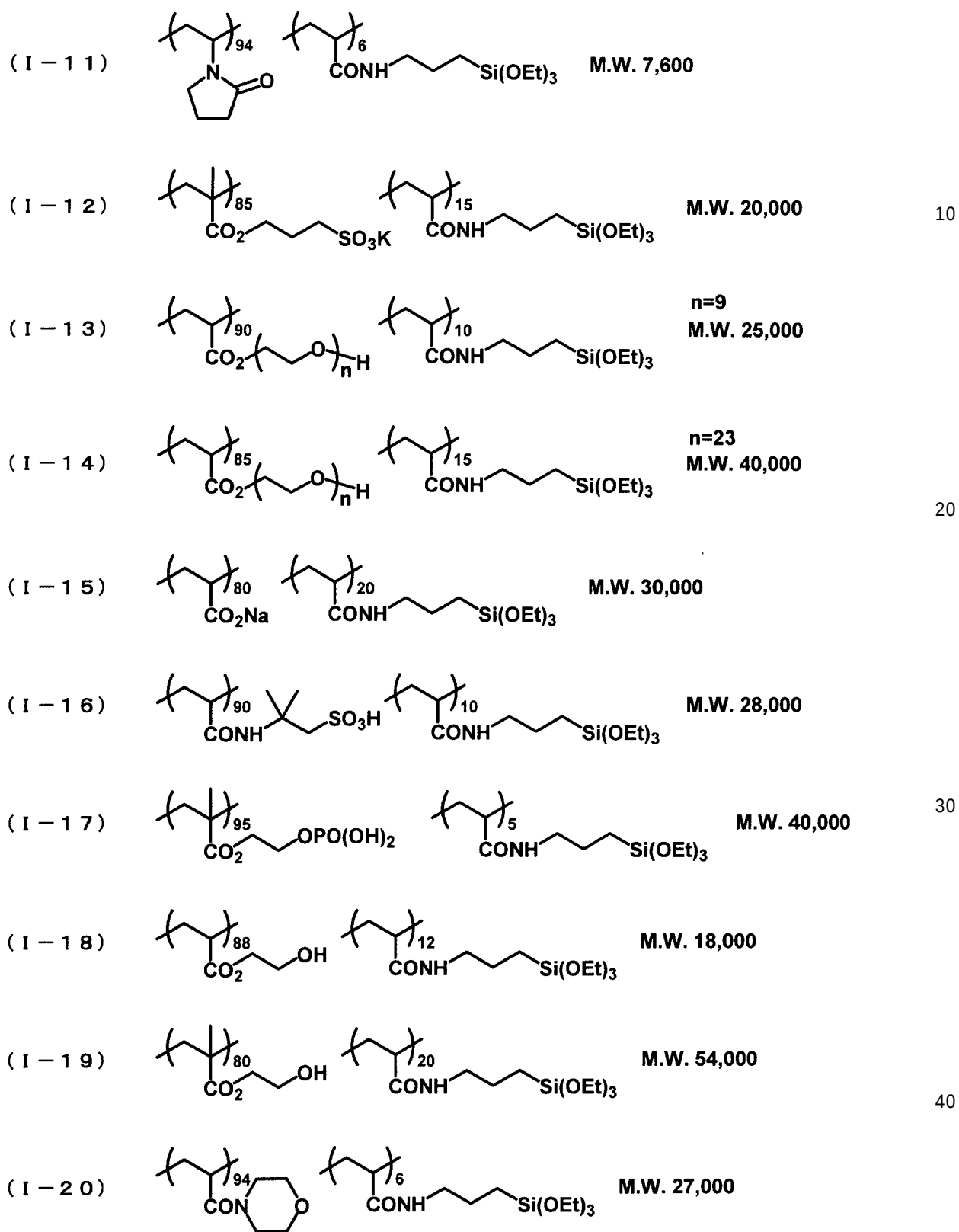
## 【 0 0 4 9 】

## 【化 7】



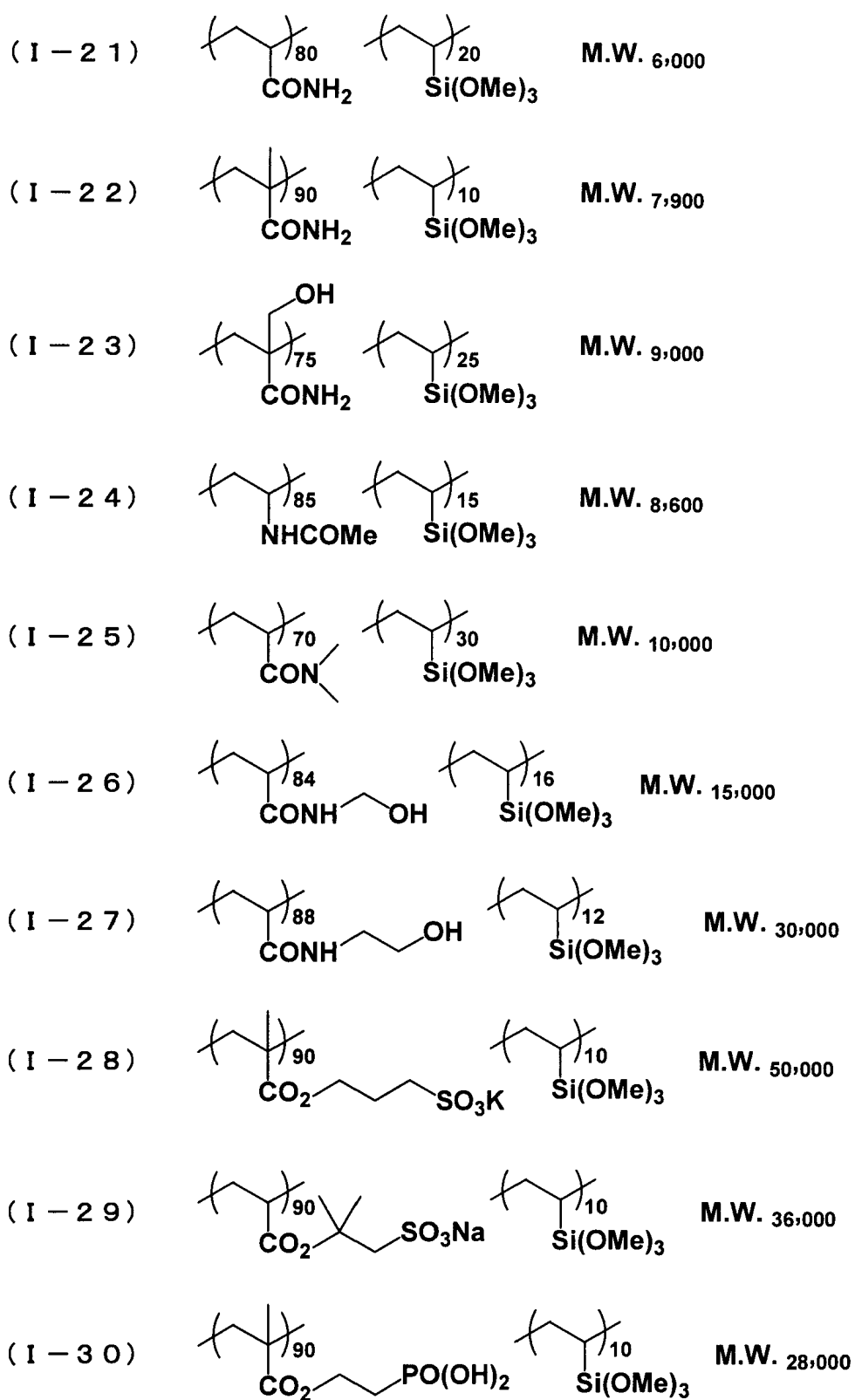
## 【 0 0 5 0 】

## 【化 8】



## 【 0 0 5 1 】

## 【化 9】



## 【0052】

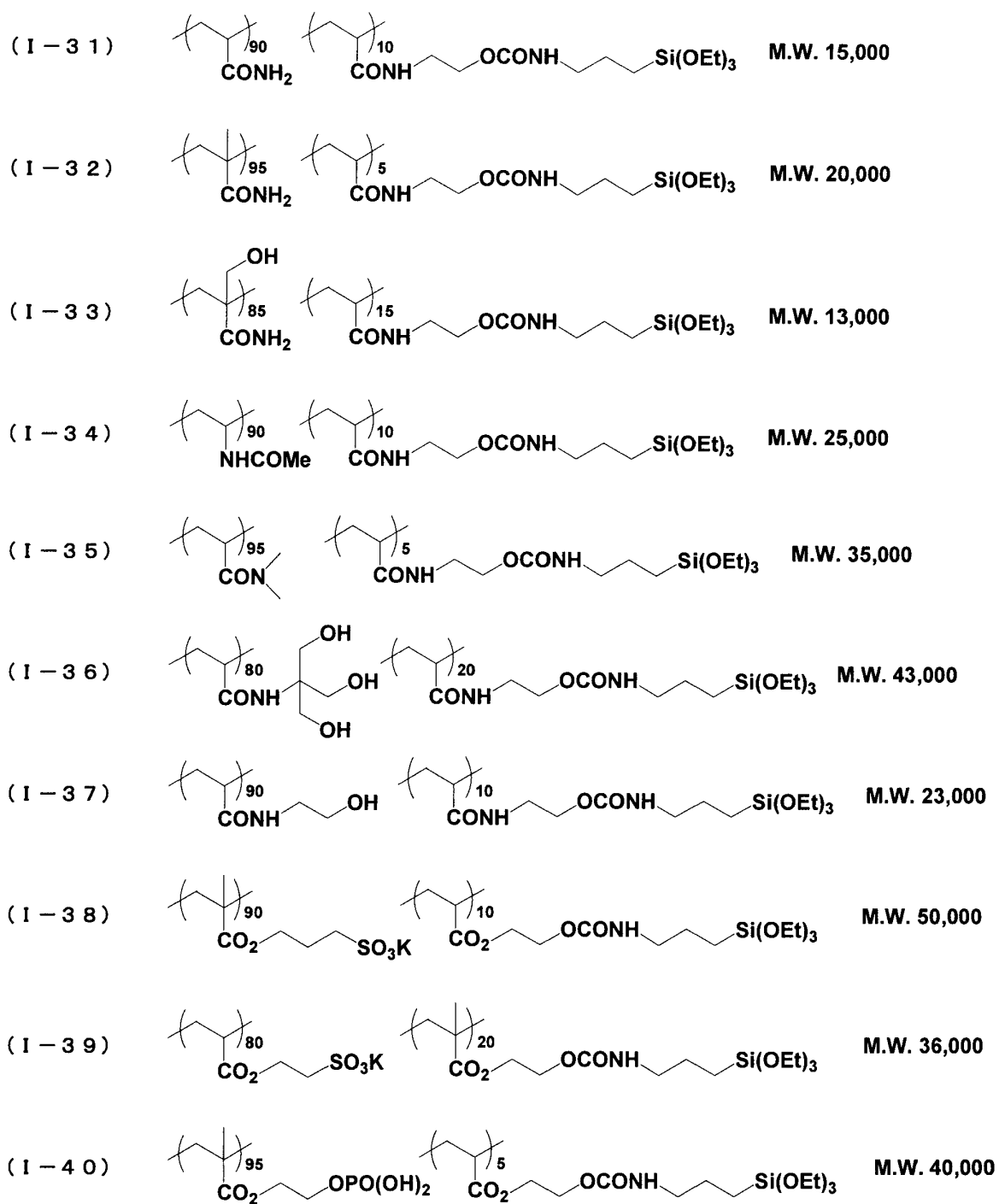
10

20

30

40

## 【化 1 0】



## 【0 0 5 3】

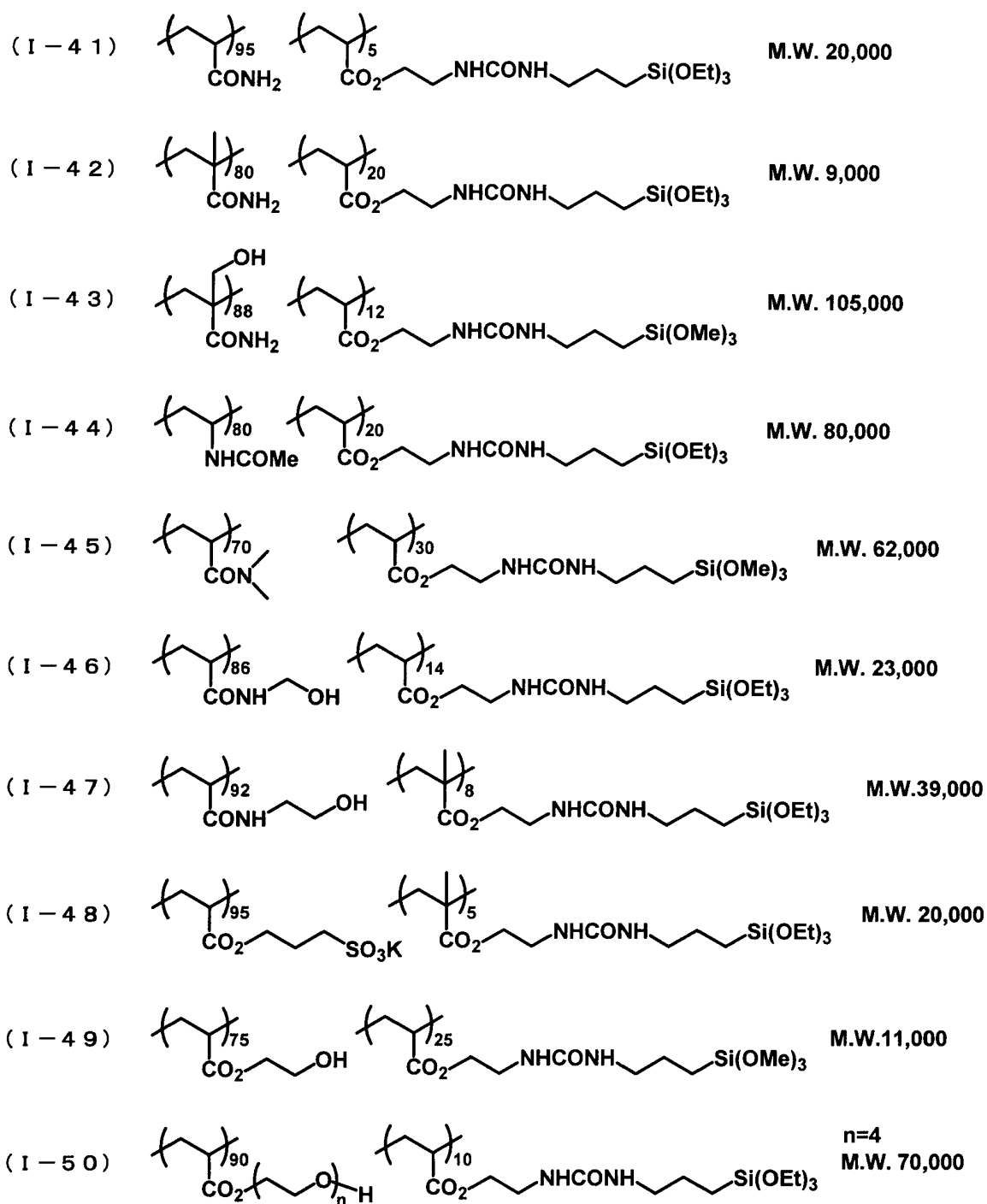
10

20

30

40

【化 1 1】



【0054】

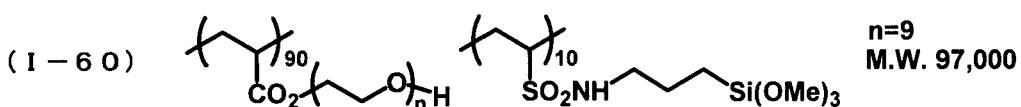
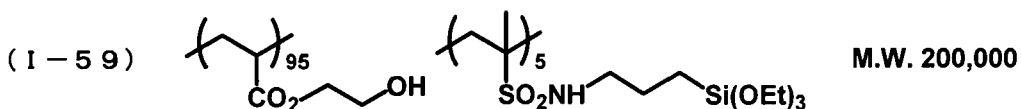
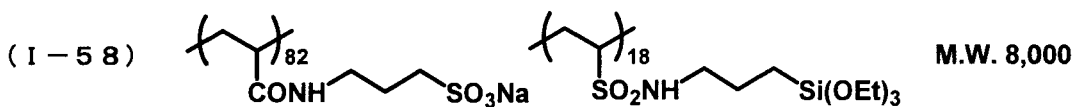
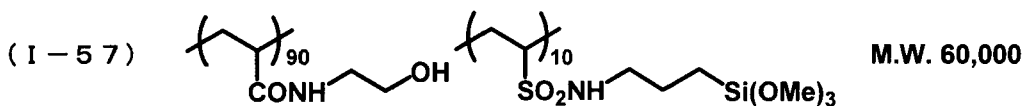
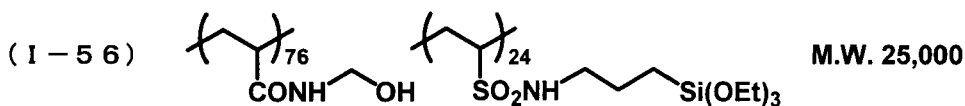
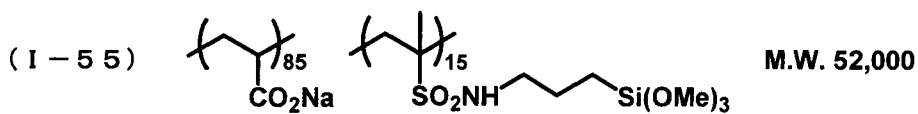
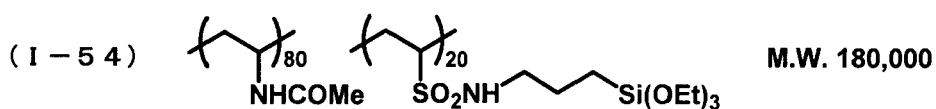
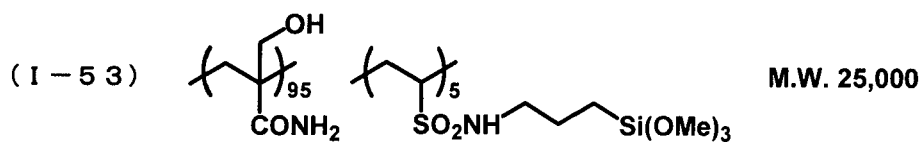
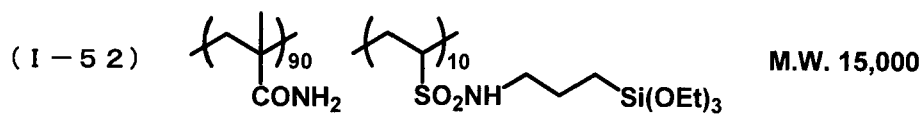
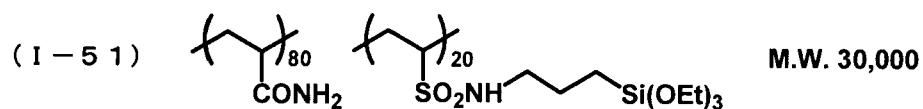
10

20

30

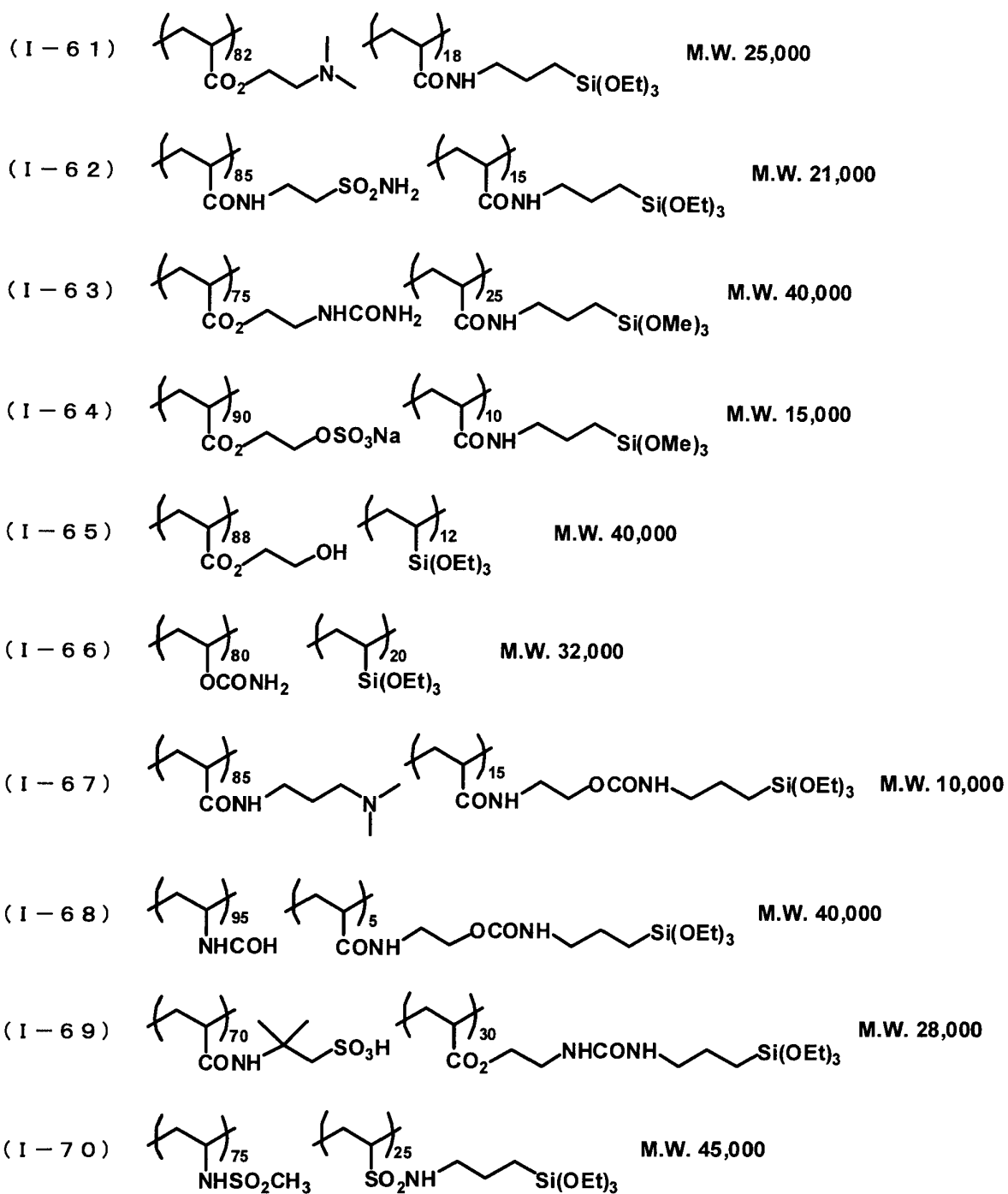
40

## 【化 1 2】



## 【 0 0 5 5 】

## 【化 1 3】



## 【 0 0 5 6 】

10

20

30

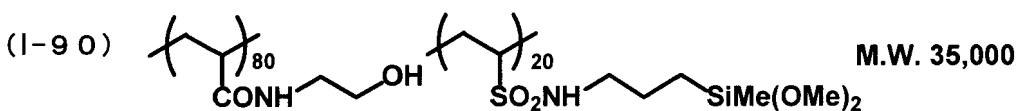
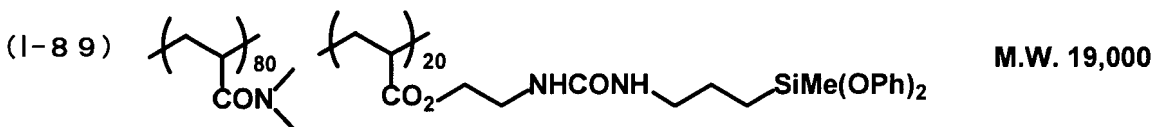
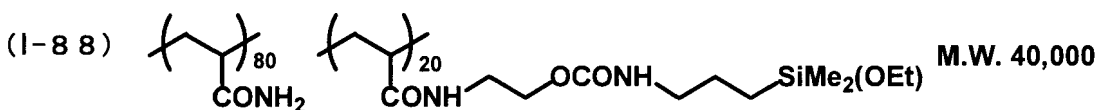
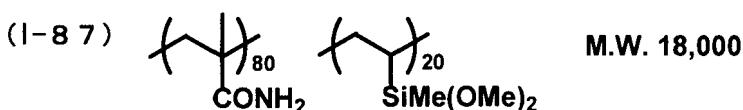
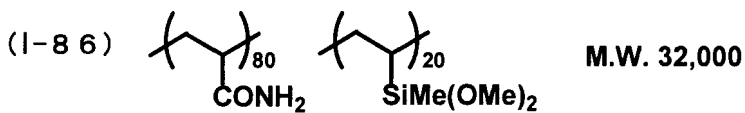
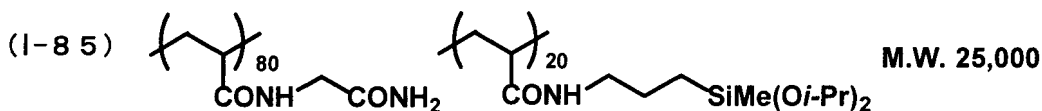
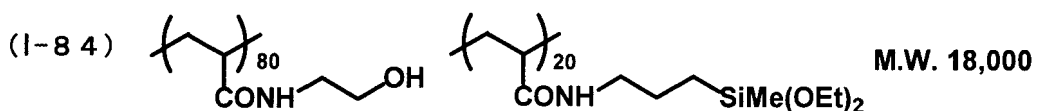
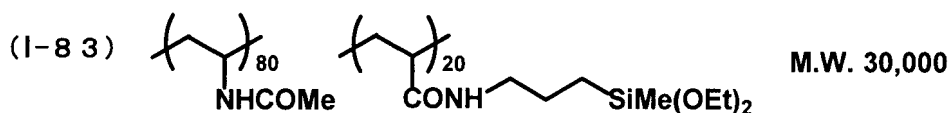
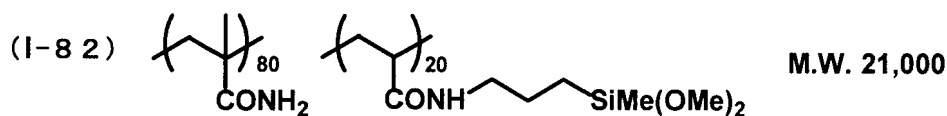
40

## 10



## 40

(I-81)  M.W. 23,000



一般式(Ⅰ-1)で表される構造及び(Ⅰ-2)で表される構造を含む親水性ポリマーを合成するための各化合物は、市販されており、また容易に合成することもできる。

一般式(Ⅰ-1)で表される構造及び(Ⅰ-2)で表される構造を含む親水性ポリマーを合成するためのラジカル重合法としては、従来公知の方法の何れをも使用することができる。

具体的には、一般的なラジカル重合法は、例えば、新高分子実験学 3（1996 年、共

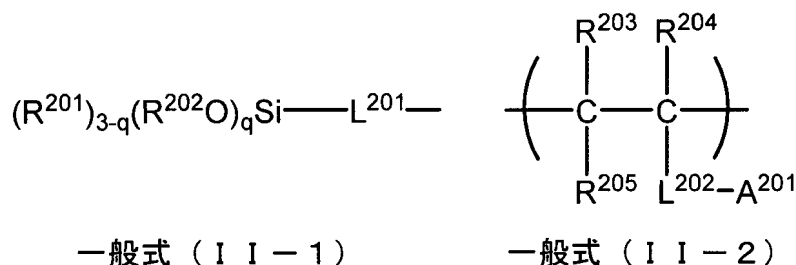
立出版)、高分子の合成と反応1(高分子学会編、1992年、共立出版)、新実験化学講座19(1978年、丸善)、高分子化学(I)(日本化学会編、1996年、丸善)、高分子合成化学(物質工学講座、1995年、東京電気大学出版局)等に記載されており、これらを適用することができる。

【0059】

〔(B)一般式(II-1)で表される構造単位と、一般式(II-2)で表される構造単位とを有する親水性ポリマー〕

【0060】

【化16】



【0061】

一般式(II-1)及び(II-2)中、 $R^{201} \sim R^{205}$ はそれぞれ独立に水素原子又は炭化水素基を表す。 $q$ は1~3の整数を表し、 $L^{201}$ 及び $L^{202}$ は、それぞれ単結合又は多価の有機連結基を表す。 $A^{201}$ は $-OH$ 、 $-OR_a$ 、 $-COR_a$ 、 $-CO_2R_e$ 、 $-CON(R_a)(R_b)$ 、 $-N(R_a)(R_b)$ 、 $-NHCOR_d$ 、 $-NHCOR_a$ 、 $-OCON(R_a)(R_b)$ 、 $-NHCON(R_a)(R_b)$ 、 $-SO_3R_e$ 、 $-OSO_3R_e$ 、 $-SO_2R_d$ 、 $-NHCO_2R_d$ 、 $-SO_2N(R_a)(R_b)$ 、 $-N(R_a)(R_b)(R_c)$ 、 $-N(R_a)(R_b)(R_c)(R_g)$ 、 $-PO_3(R_e)(R_f)$ 、 $-OPO_3(R_e)(R_f)$ 、または $-PO_3(R_d)(R_e)$ を表す。ここで、 $R_a$ 、 $R_b$ 及び $R_c$ は、それぞれ独立に水素原子または直鎖、分岐または環状のアルキル基を表し、 $R_d$ は、直鎖、分岐または環状のアルキル基を表し、 $R_e$ 及び $R_f$ は、それぞれ独立に水素原子または直鎖、分岐または環状のアルキル基、アルカリ金属、アルカリ土類金属、またはオニウムを表し、 $R_g$ はハロゲンイオン、無機アニオン、または有機アニオンを表す。

【0062】

一般式(II-1)で表される構造単位と、一般式(II-2)で表される構造単位とを有する親水性ポリマー(B)は、上記一般式(II-2)で表される構造単位を有し、且つ、ポリマー鎖の末端に上記一般式(II-1)で表される部分構造を有することが好ましい。

【0063】

前記一般式(II-1)及び(II-2)において、 $R^{201} \sim R^{205}$ は、それぞれ独立に水素原子または炭化水素基を表し、 $R^{201} \sim R^{205}$ が炭化水素基を表す場合の炭化水素基としては、アルキル基、アリアル基などが挙げられ、炭素数1~8の直鎖、分岐または環状のアルキル基が好ましい。具体的には、前記一般式(I-1)及び(I-2)の $R^{101} \sim R^{108}$ で挙げたものと同様のものを挙げるができる。

$L^{201}$ 、 $L^{202}$ は、それぞれ独立に単結合又は多価の有機連結基を表す。ここで単結合とはポリマーの主鎖と $A^{201}$ 及びSi原子が連結鎖なしに直接結合していることを表す。 $L^{201}$ 、 $L^{202}$ が多価の有機連結基を表す場合、具体的な例及び好ましい例は、前記一般式(I-1)の $L^{102}$ で挙げたものと同様のものを挙げるができる。

$A^{201}$ は $-OH$ 、 $-OR_a$ 、 $-COR_a$ 、 $-CO_2R_e$ 、 $-CON(R_a)(R_b)$ 、 $-N(R_a)(R_b)$ 、 $-NHCOR_d$ 、 $-NHCOR_a$ 、 $-OCON(R_a)(R_b)$ 、 $-NHCON(R_a)(R_b)$ 、 $-SO_3R_e$ 、 $-OSO_3R_e$ 、 $-SO_2R_d$ 、

10

20

30

40

50

$\text{NH SO}_2 \text{R}_d$ 、 $-\text{SO}_2 \text{N}(\text{R}_a)(\text{R}_b)$ 、 $-\text{N}(\text{R}_a)(\text{R}_b)(\text{R}_c)$ 、 $-\text{N}(\text{R}_a)(\text{R}_b)(\text{R}_c)(\text{R}_g)$ 、 $-\text{PO}_3(\text{R}_e)(\text{R}_f)$ 、 $-\text{OPO}_3(\text{R}_e)(\text{R}_f)$ 、または $-\text{PO}_3(\text{R}_d)(\text{R}_e)$ を表す。 $\text{A}^{201}$ の具体的な例及び好ましい例は一般式(II-2)の $\text{A}^{101}$ で挙げられたものと同様のものを挙げるができる。

$q$ は1~3の整数を表す。好ましくは2~3、より好ましくは3である。

#### 【0064】

$\text{L}^{201}$ 及び $\text{L}^{202}$ は、より好ましくは、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{S}-$ 、 $-\text{CONHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ である。

#### 【0065】

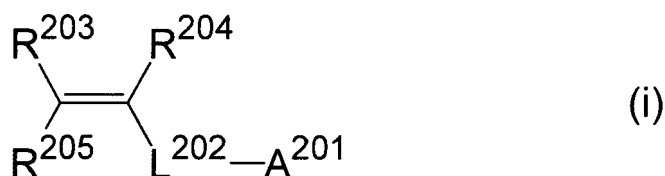
一般式(II-1)及び(II-2)で表される構造を含む親水性ポリマーは、例えば、連鎖移動剤(ラジカル重合ハンドブック(エヌ・ティー・エス、蒲池幹治、遠藤剛)に記載)や $\text{Iniferter}$ ( $\text{Macromolecules}$  1986, 19, p 287 - (Otsu)に記載)の存在下に、親水性モノマー(例、アクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸3-スルホプロピルのカリウム塩)をラジカル重合させることにより合成できる。連鎖移動剤の例は、3-メルカプトプロピオン酸、2-アミノエタンチオール塩酸塩、3-メルカプトプロパノール、2-ヒドロキシエチルジスルフィド、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランを含む。また、連鎖移動剤を使用せず、反応性基を有するラジカル重合開始剤を用いて、親水性モノマー(例、アクリルアミド)をラジカル重合させてもよい。

#### 【0066】

一般式(II-1)で表される構造単位と、一般式(II-2)で表される構造単位とを有する親水性ポリマーは、下記一般式(i)で表されるラジカル重合可能なモノマーと、下記一般式(ii)で表されるラジカル重合において連鎖移動能を有するシランカップリング剤を用いてラジカル重合することにより合成することができる。シランカップリング剤(ii)が連鎖移動能を有するため、ラジカル重合においてポリマー主鎖末端にシランカップリング基が導入されたポリマーを合成することができる。

#### 【0067】

#### 【化17】



#### 【0068】

上記式(i)及び(ii)において、 $\text{R}^{201} \sim \text{R}^{205}$ 、 $\text{L}^{201}$ 、 $\text{L}^{202}$ 、 $\text{A}^{201}$ 、 $q$ は、上記一般式(II-1)及び(II-2)中のものと同義である。また、これらの化合物は、市販されており、また容易に合成することもできる。一般式(i)で表されるラジカル重合可能なモノマーは親水性基 $\text{A}^{201}$ を有しており、このモノマーが親水性ポリマーにおける一構造単位となる。

#### 【0069】

一般式(II-1)で表される構造単位と、一般式(II-2)で表される構造単位とを有する親水性ポリマー(B)において、加水分解性シリル基を有する一般式(II-1)の構造単位の数に対して、一般式(II-2)の構造単位の数、1000~

10 倍の範囲が好ましく、500～20 倍の範囲がより好ましく、200～30 倍の範囲が最も好ましい。30 倍以上であれば親水性が不足することなく、一方、200 倍以下であれば、加水分解性シリル基量が十分量となり、十分な硬化が得られ、膜強度も十分なものとなる。

【0070】

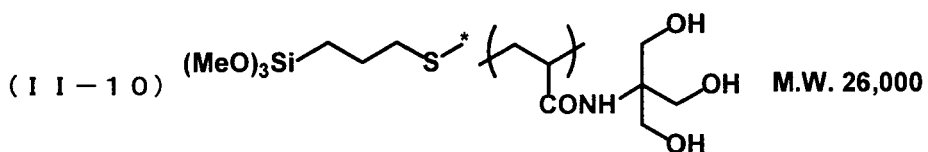
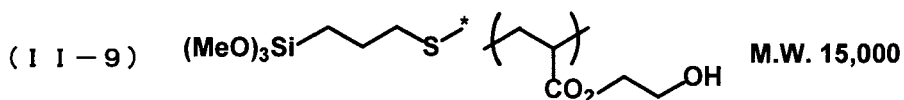
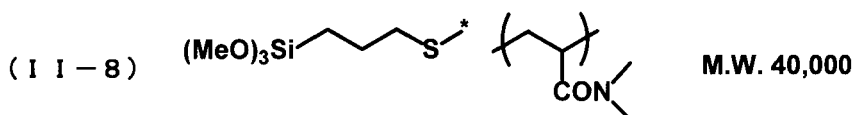
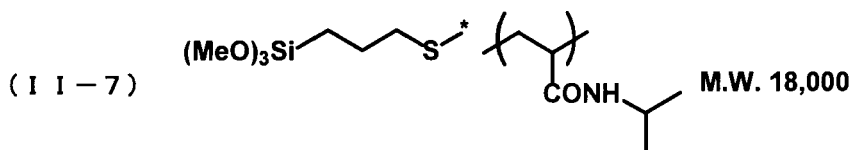
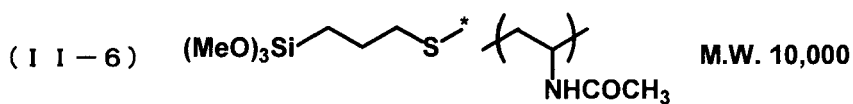
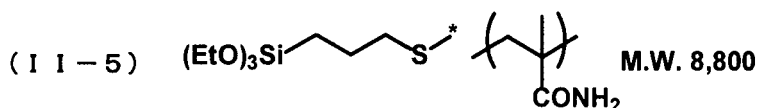
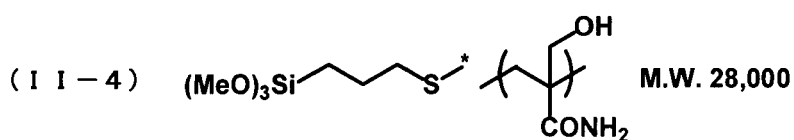
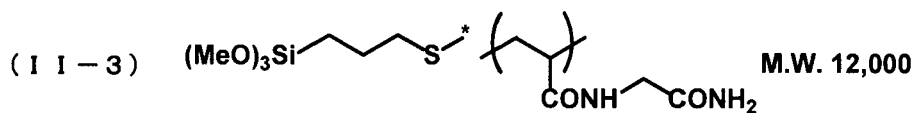
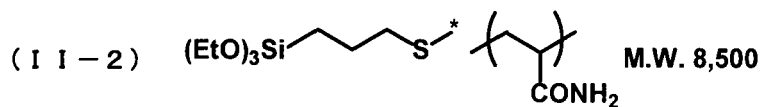
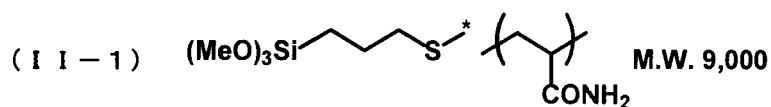
一般式(II-1)で表される構造単位と、一般式(II-2)で表される構造単位とを有する親水性ポリマー(B)の質量平均分子量は、1,000～1,000,000が好ましく、1,000～500,000がさらに好ましく、1,000～200,000が最も好ましい。

【0071】

本発明に好適に用い得る親水性ポリマー(B)の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。具体例中、\*はポリマーへの結合位置を表す。

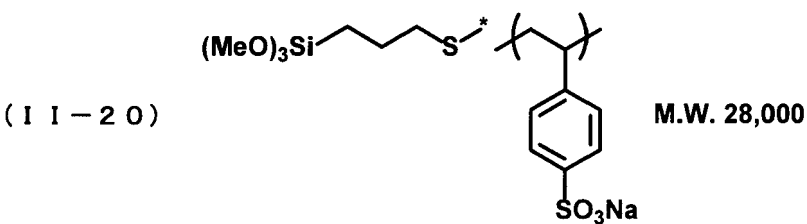
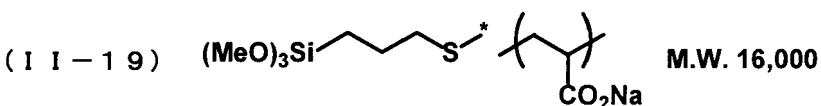
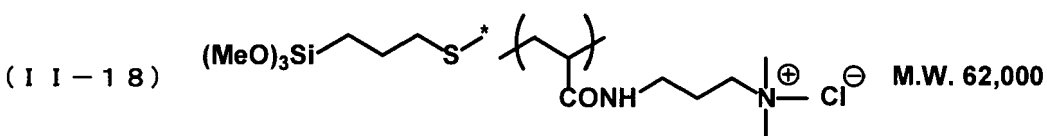
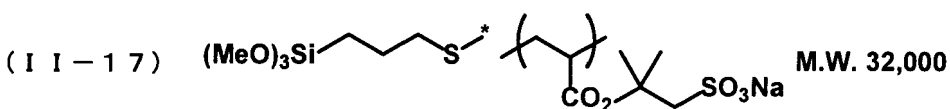
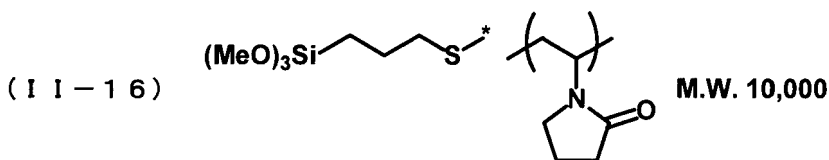
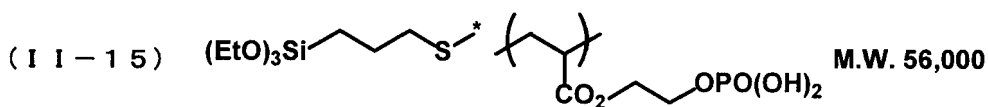
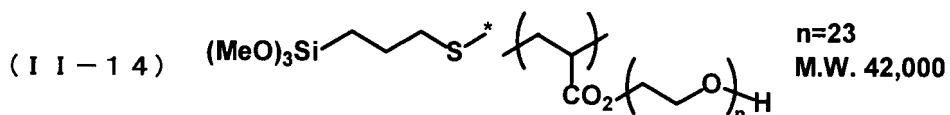
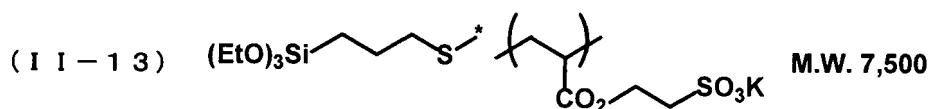
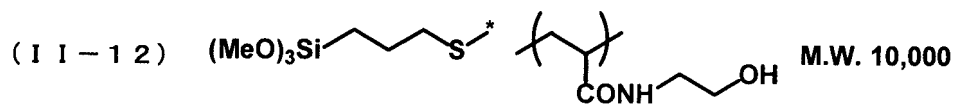
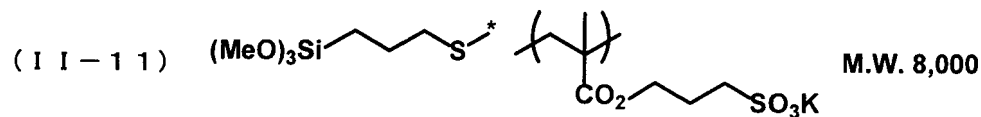
【0072】

## 【化 1 8】



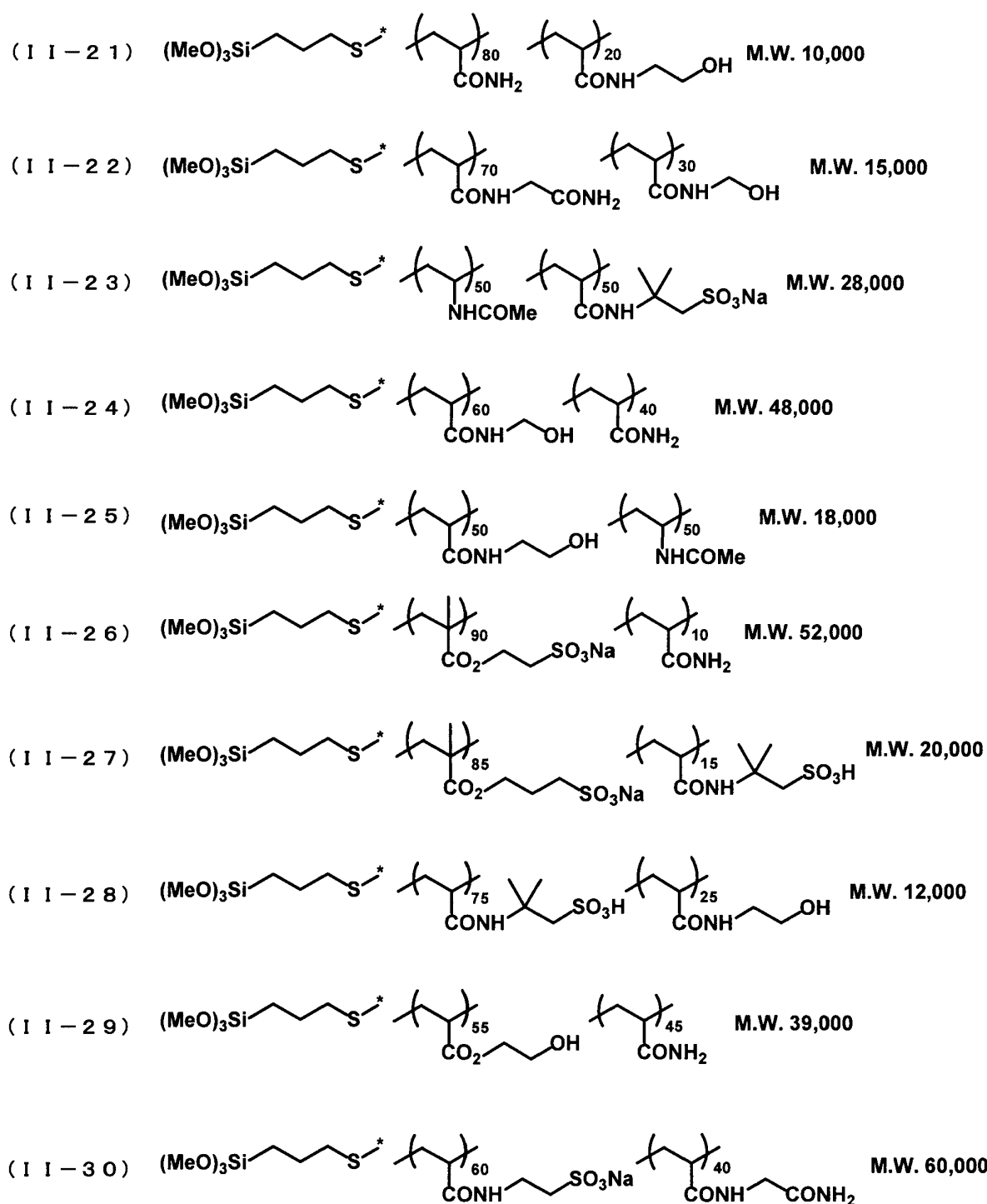
## 【 0 0 7 3】

## 【化 19】



## 【 0 0 7 4 】

【化 20】



【 0 0 7 5 】

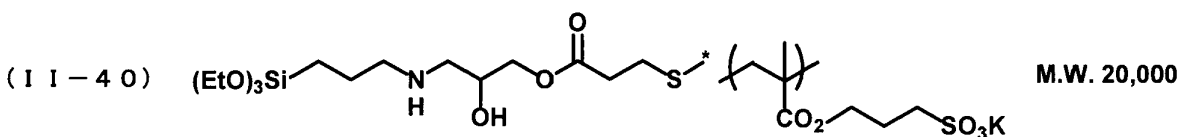
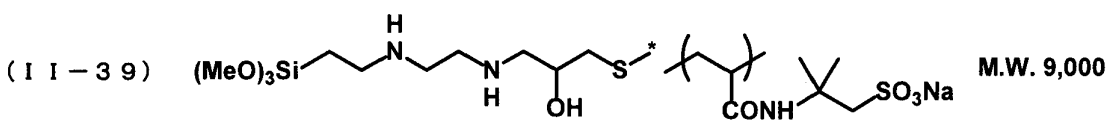
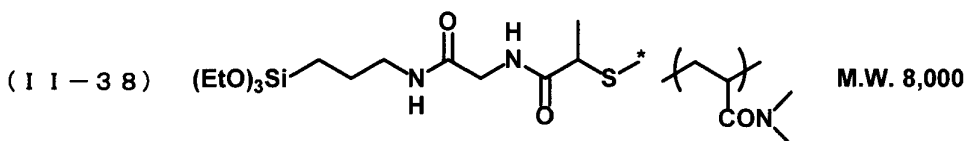
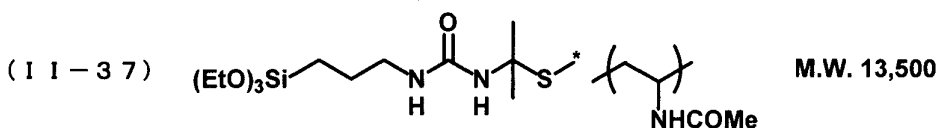
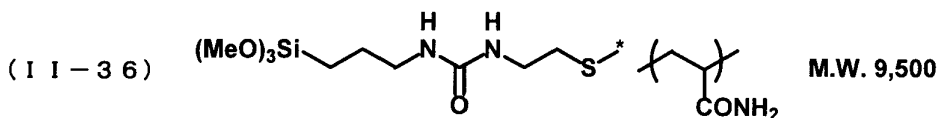
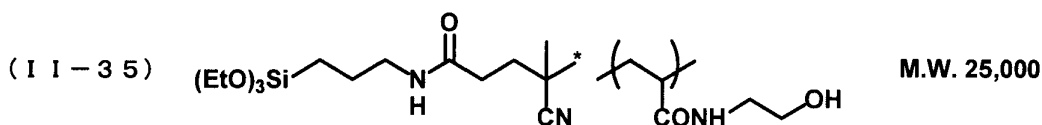
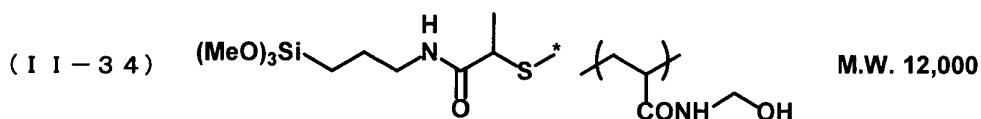
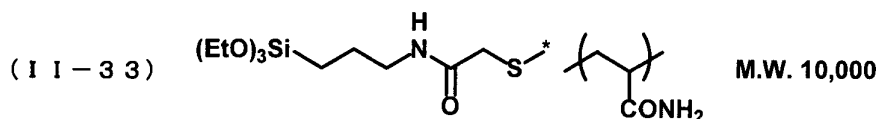
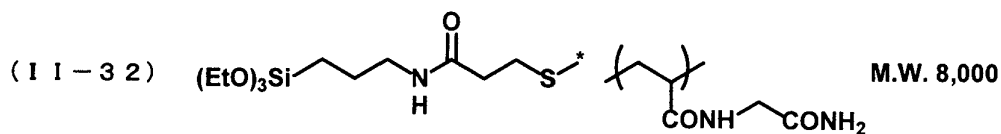
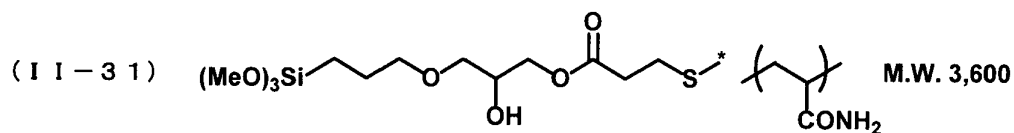
10

20

30

40

## 【化 2 1】



## 【 0 0 7 6 】

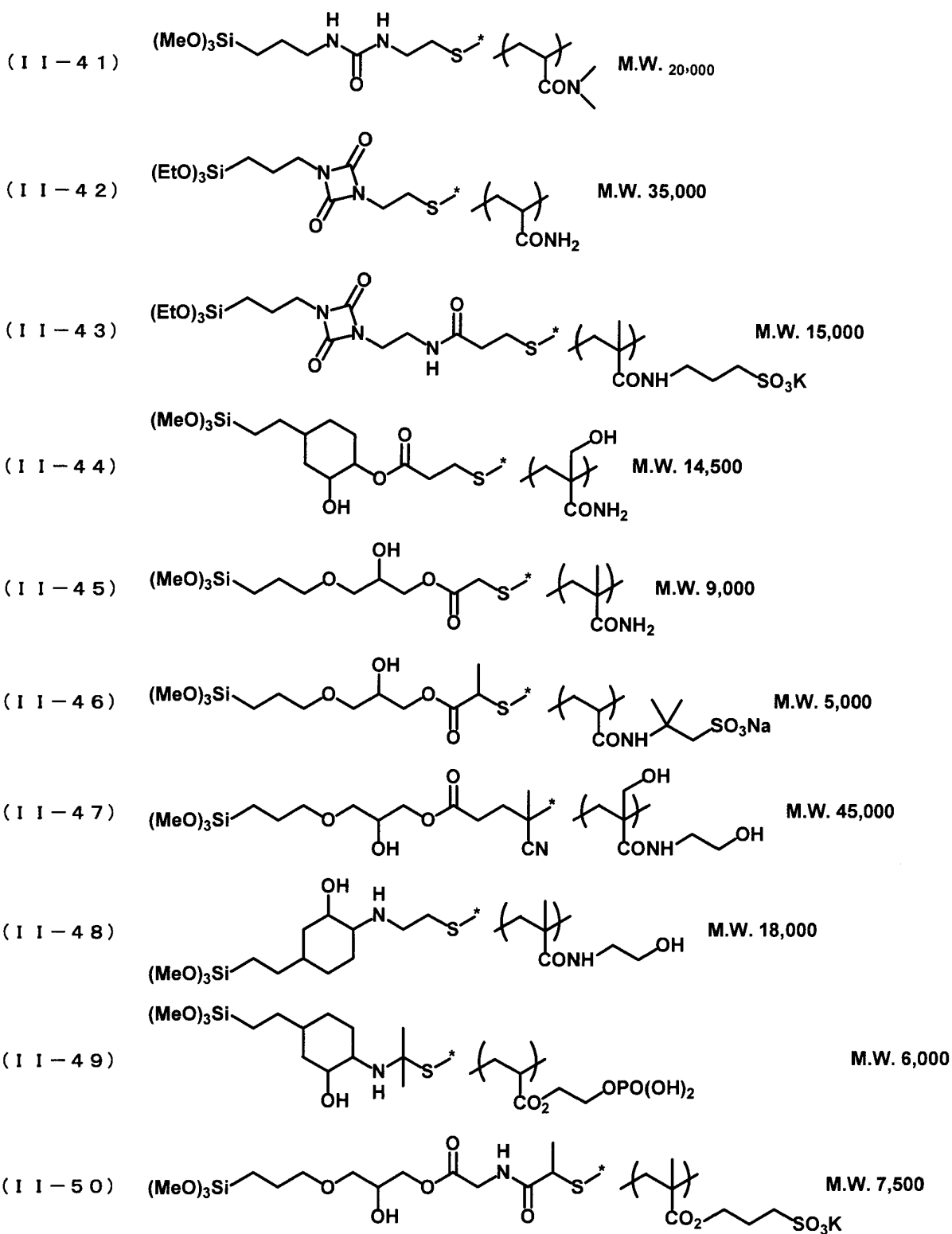
10

20

30

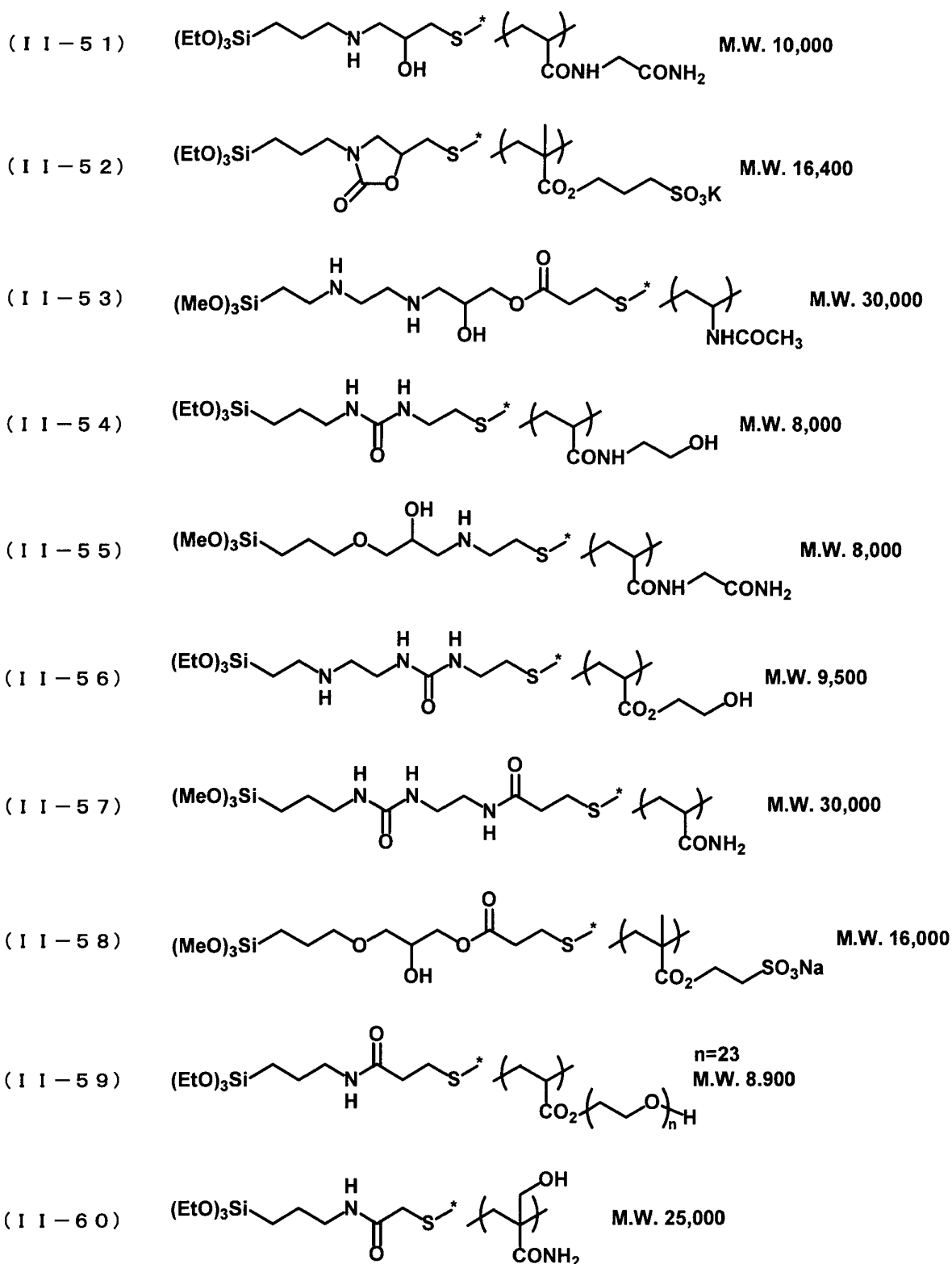
40

【化 2 2】



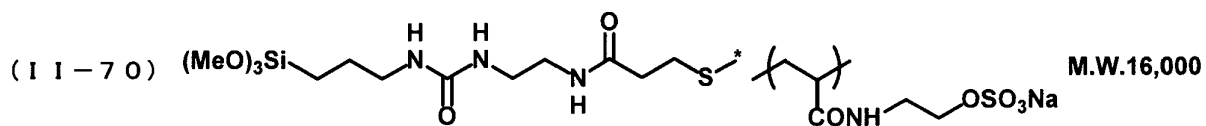
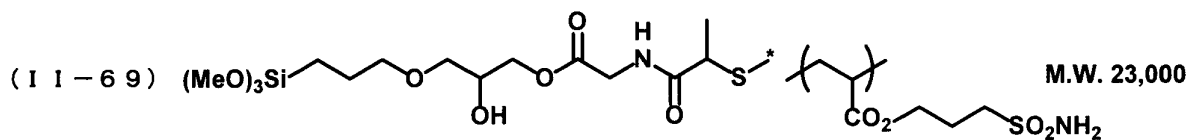
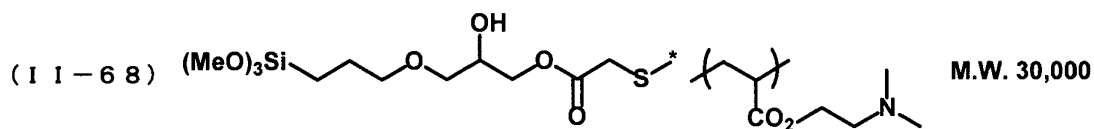
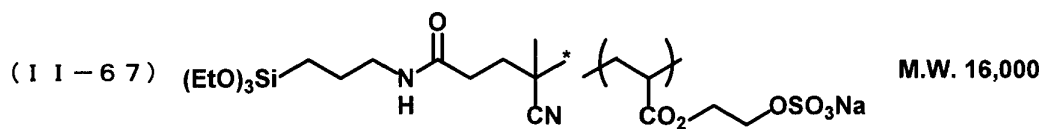
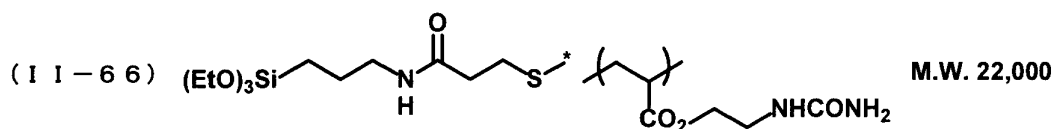
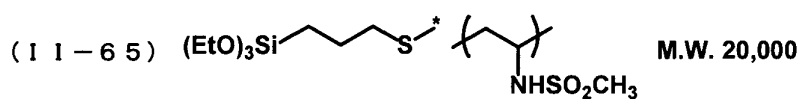
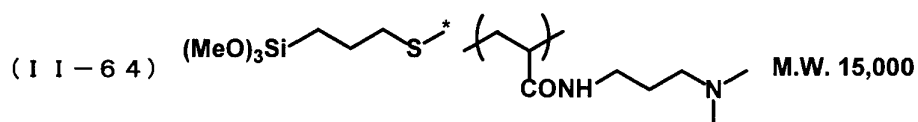
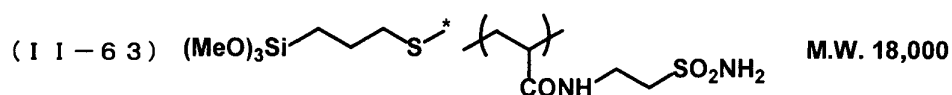
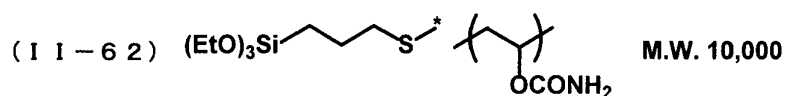
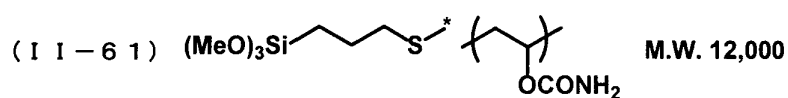
【 0 0 7 7】

## 【化 2 3】



## 【 0 0 7 8 】

## 【化 2 4】



## 【 0 0 7 9 】

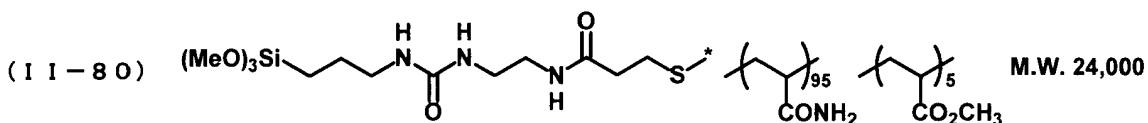
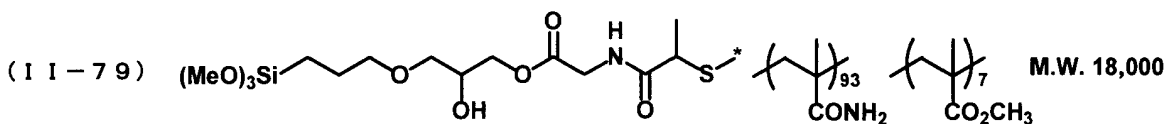
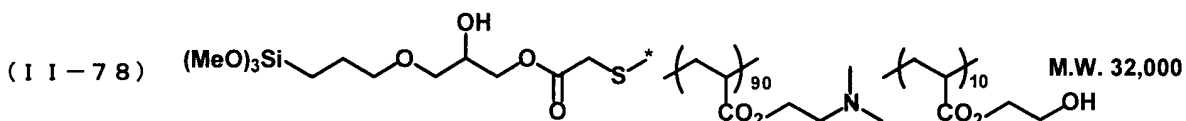
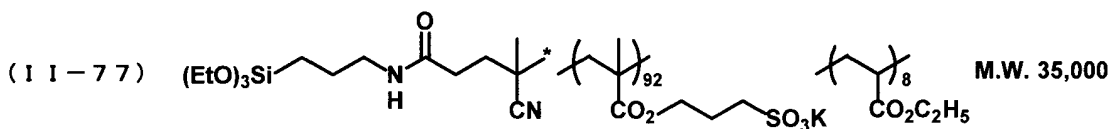
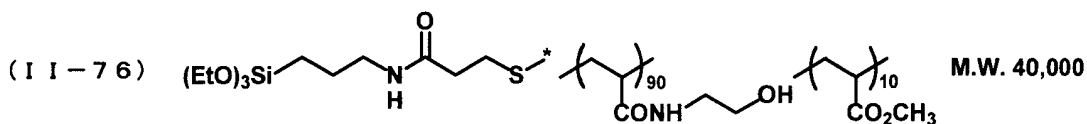
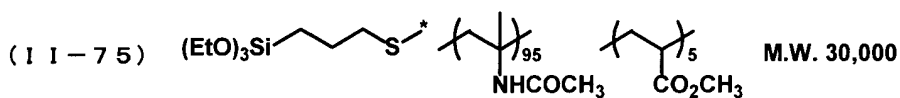
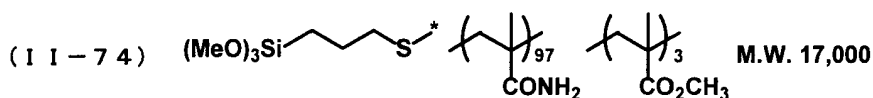
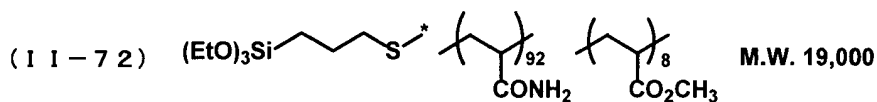
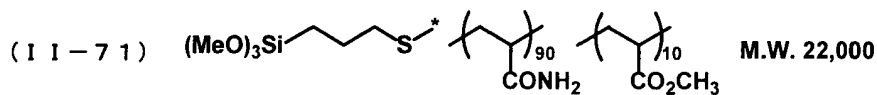
10

20

30

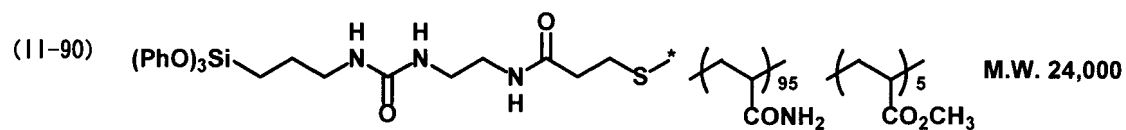
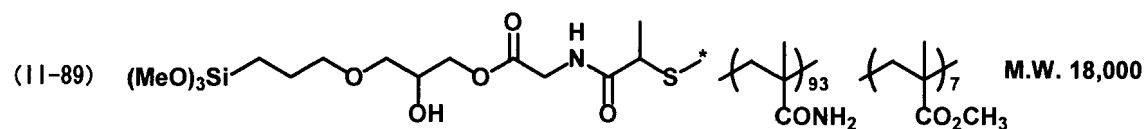
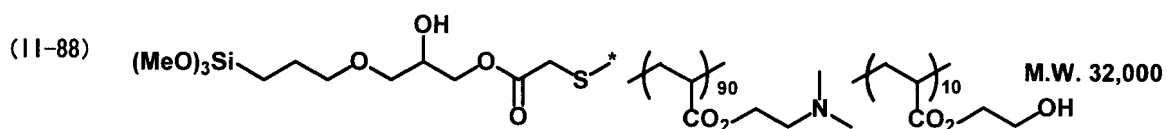
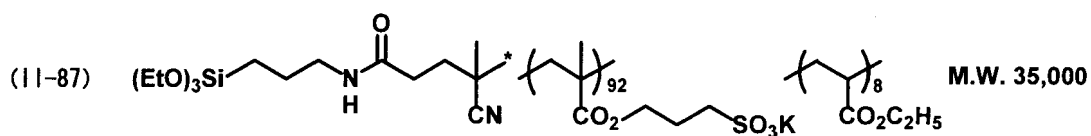
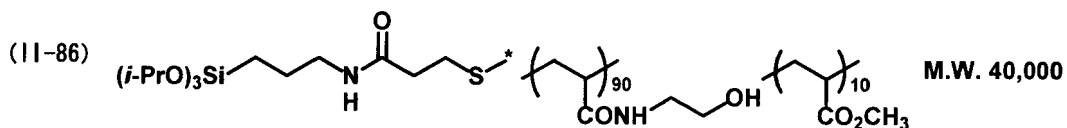
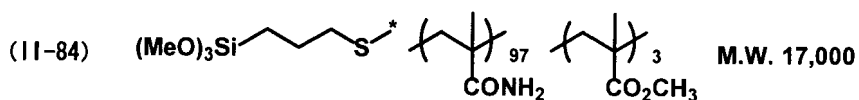
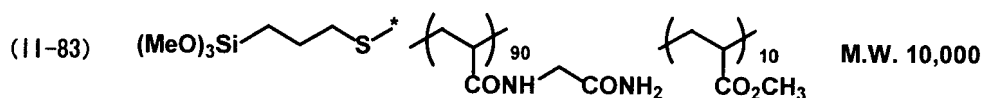
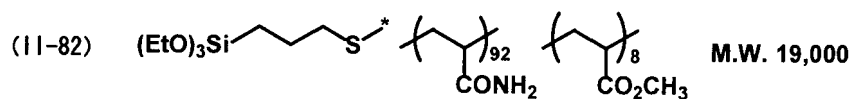
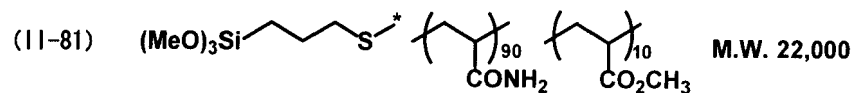
40

## 【化 2 5】



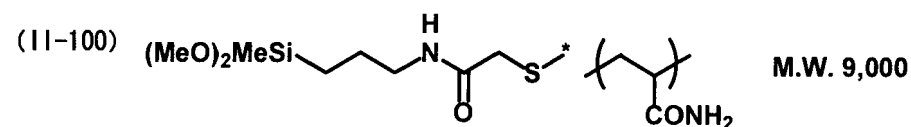
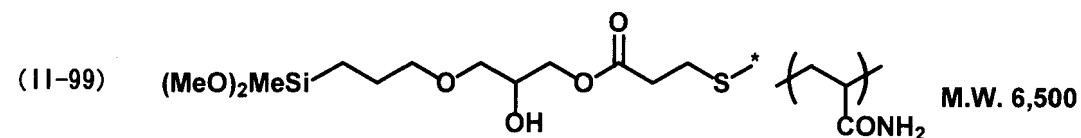
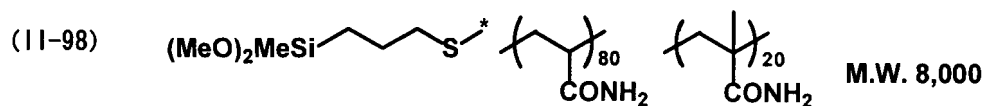
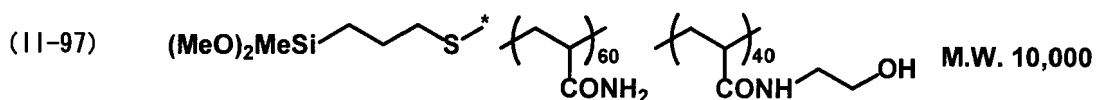
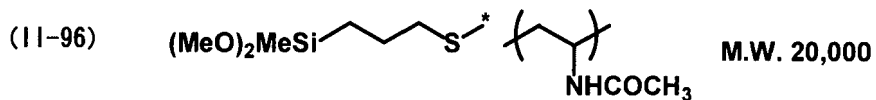
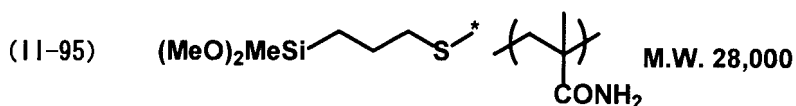
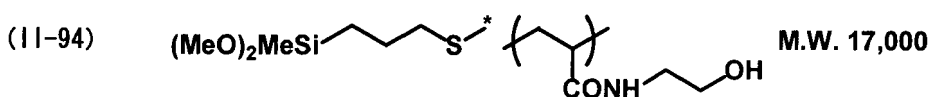
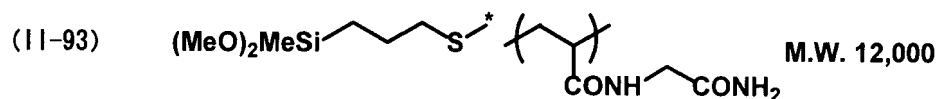
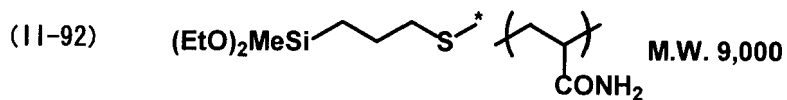
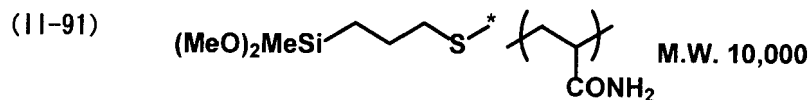
## 【 0 0 8 0 】

## 【化 2 6】



## 【 0 0 8 1】

【化 2 7】



【 0 0 8 2 】

10

20

30

40

【化 2 8】

|                                                                                                                                                                                                           | 質量平均<br>分子量 |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|----|
| (II-101) $(\text{MeO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-\left(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CONH}_2)\text{CH}_3\right)_n$                                                                | 5,000       |    |
| (II-102) $(\text{MeO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-\left(\text{CH}_2\text{C}(\text{CONH}_2)(\text{CH}_3)_2\right)_n$                                                             | 6,000       | 10 |
| (II-103) $(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-\left(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CONMe}_2)\text{CH}_3\right)_n$                                                               | 10,000      |    |
| (II-104) $(\text{MeO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-\left(\text{CH}_2\text{C}(\text{CONMe}_2)(\text{CH}_3)_2\right)_n$                                                            | 8,000       |    |
| (II-105) $(\text{MeO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-\left(\text{CH}_2\text{CH}(\text{NHCOCH}_3)\text{CH}_3\right)_n$                                                              | 15,000      | 20 |
| (II-106) $(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-\left(\text{CH}_2\text{CH}(\text{COCH}_3)\text{CH}_3\right)_n$                                                                | 10,000      |    |
| (II-107) $(\text{MeO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-\left(\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3\right)_n$                                                                    | 30,000      |    |
| (II-108) $(\text{MeO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-\left(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_3\right)_n$                                                          | 5,000       | 30 |
| (II-109) $(\text{MeO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-\left(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CONH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-)\text{CH}_3\right)_n + \text{NMe}_4^+$ | 10,000      |    |
| (II-110) $(\text{EtO})_2\text{MeSi}-\text{CH}_2\text{S}-\left(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CONH}_2)\text{CH}_3\right)_n$                                                                                    | 20,000      |    |
| (II-111) $(\text{MeO})_2\text{MeSi}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-\left(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_3\right)_n$                                                        | 7,000       | 40 |
| (II-112) $(\text{MeO})_2\text{MeSi}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-\left(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CON}-\text{C}_4\text{H}_8\text{O})\text{CH}_3\right)_n$                                    | 15,000      |    |
| (II-113) $(\text{MeO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-\left(\text{CH}_2\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{K})(\text{CH}_3)_2\right)_n$                      | 5,000       |    |

【 0 0 8 3 】

親水性ポリマー（Ａ）または（Ｂ）は、他のモノマーとの共重合体であってもよい。用いられる他のモノマーとしては、例えば、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、ビニルエステル類、スチレン類、アクリル酸、メタクリル酸、アクリロニトリル、無水マレイン酸、マレイン酸イミド等の公知のモノマーも挙げられる。このようなモノマー類を共重合させることで、製膜性、膜強度、親水性、疎水性、溶解性、反応性、安定性等の諸物性を改善することができる。

#### 【 0 0 8 4 】

アクリル酸エステル類の具体例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、（*n* - または *i* - ）プロピルアクリレート、（*n* - 、 *i* - 、 *sec* - または *t* - ）ブチルアクリレート、アミルアクリレート、２ - エチルヘキシルアクリレート、ドデシルアクリレート、クロロエチルアクリレート、２ - ヒドロキシエチルアクリレート、２ - ヒドロキシプロピルアクリレート、２ - ヒドロキシベンチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、アリルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、クロロベンジルアクリレート、ヒドロキシベンジルアクリレート、ヒドロキシフェネチルアクリレート、ジヒドロキシフェネチルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、フェニルアクリレート、ヒドロキシフェニルアクリレート、クロロフェニルアクリレート、スルファモイルフェニルアクリレート、２ - （ヒドロキシフェニルカルボニルオキシ）エチルアクリレート等が挙げられる。

#### 【 0 0 8 5 】

メタクリル酸エステル類の具体例としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、（*n* - または *i* - ）プロピルメタクリレート、（*n* - 、 *i* - 、 *sec* - または *t* - ）ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、２ - エチルヘキシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、クロロエチルメタクリレート、２ - ヒドロキシエチルメタクリレート、２ - ヒドロキシプロピルメタクリレート、２ - ヒドロキシベンチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、アリルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、ベンジルメタクリレート、メトキシベンジルメタクリレート、クロロベンジルメタクリレート、ヒドロキシベンジルメタクリレート、ヒドロキシフェネチルメタクリレート、ジヒドロキシフェネチルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、フェニルメタクリレート、ヒドロキシフェニルメタクリレート、クロロフェニルメタクリレート、スルファモイルフェニルメタクリレート、２ - （ヒドロキシフェニルカルボニルオキシ）エチルメタクリレート等が挙げられる。

#### 【 0 0 8 6 】

アクリルアミド類の具体例としては、アクリルアミド、*N* - メチルアクリルアミド、*N* - エチルアクリルアミド、*N* - プロピルアクリルアミド、*N* - ブチルアクリルアミド、*N* - ベンジルアクリルアミド、*N* - ヒドロキシエチルアクリルアミド、*N* - フェニルアクリルアミド、*N* - トリルアクリルアミド、*N* - （ヒドロキシフェニル）アクリルアミド、*N* - （スルファモイルフェニル）アクリルアミド、*N* - （フェニルスルホニル）アクリルアミド、*N* - （トリルスルホニル）アクリルアミド、*N* , *N* - ジメチルアクリルアミド、*N* - メチル - *N* - フェニルアクリルアミド、*N* - ヒドロキシエチル - *N* - メチルアクリルアミド等が挙げられる。

#### 【 0 0 8 7 】

メタクリルアミド類の具体例としては、メタクリルアミド、*N* - メチルメタクリルアミド、*N* - エチルメタクリルアミド、*N* - プロピルメタクリルアミド、*N* - ブチルメタクリルアミド、*N* - ベンジルメタクリルアミド、*N* - ヒドロキシエチルメタクリルアミド、*N* - フェニルメタクリルアミド、*N* - トリルメタクリルアミド、*N* - （ヒドロキシフェニル）メタクリルアミド、*N* - （スルファモイルフェニル）メタクリルアミド、*N* - （フェニルスルホニル）メタクリルアミド、*N* - （トリルスルホニル）メタクリルアミド、*N* , *N* - ジメチルメタクリルアミド、*N* - メチル - *N* - フェニルメタクリルアミド、*N* - ヒドロ

キシエチル - N - メチルメタクリルアミド等が挙げられる。

【 0 0 8 8 】

ビニルエステル類の具体例としては、ビニルアセテート、ビニルブチレート、ビニルベンゾエート等が挙げられる。

スチレン類の具体例としては、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、プロピルスチレン、シクロヘキシルスチレン、クロロメチルスチレン、トリフルオロメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、アセトキシメチルスチレン、メトキシスチレン、ジメトキシスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、プロモスチレン、ヨードスチレン、フルオロスチレン、カルボキシスチレン等が挙げられる。

10

【 0 0 8 9 】

本発明における親水性組成物は親水性ポリマー ( A ) または ( B ) を単独あるいは 2 種以上混合しても良い。

親水性ポリマー ( A ) または ( B ) は硬化性と親水性の観点から、親水性組成物の全固形分に対して 2 0 ~ 9 9 . 5 質量 % 使用されることが好ましく、 3 0 ~ 9 9 . 5 質量 % 使用されることがさらに好ましい。

【 0 0 9 0 】

( A ) 親水性ポリマーと ( B ) 親水性ポリマーを併用する場合、親水性組成物中に含まれる ( A ) 親水性ポリマーと ( B ) 親水性ポリマーの質量比 ( ( A ) 親水性ポリマー / ( B ) 親水性ポリマー ) は 9 5 / 5 ~ 5 0 / 5 0 の範囲であることが好ましい。 9 2 / 8 ~ 5 5 / 4 5 であることがより好ましく、 9 0 / 1 0 ~ 6 0 / 4 0 のであることがさらに好ましい。

20

【 0 0 9 1 】

上記、親水性ポリマーは、金属アルコキシドの加水分解、重縮合物と混合した状態で架橋皮膜を形成する。有機成分である親水性ポリマーは、皮膜強度や皮膜柔軟性に対して関与しており、特に、親水性ポリマーの粘度が 0 . 1 ~ 1 0 0 m P a ・ s ( 5 % 水溶液、 2 0 測定 )、好ましくは 0 . 5 ~ 7 0 m P a ・ s、さらに好ましくは 1 ~ 5 0 m P a ・ s の範囲にあると、良好な膜物性を与える。

【 0 0 9 2 】

共重合体の合成に使用されるこれらの他のモノマーの割合は、諸物性の改良に十分な量である必要があるが、親水性膜としての機能が十分であり、( A ) 特定親水性ポリマー又は ( B ) 特定親水性ポリマーを添加する利点を十分得るために、割合は大きすぎないほうが好ましい。従って、( A ) 特定親水性ポリマー又は ( B ) 特定親水性ポリマー中の他のモノマー由来の構造単位の好ましい総割合は 8 0 質量 % 以下であることが好ましく、さらに好ましくは 5 0 質量 % 以下である。

30

【 0 0 9 3 】

親水性ポリマー ( A ) または ( B ) の共重合比の測定は、核磁気共鳴装置 ( N M R ) や、標準物質で検量線を作成し、赤外分光光度計により測定することができる。

【 0 0 9 4 】

本発明に係る ( A ) 特定親水性ポリマー及び ( B ) 特定親水性ポリマーは、本発明の親水性組成物の不揮発性成分に対して、硬化性と親水性の観点から、好ましくは 5 ~ 9 5 質量 %、更に好ましくは 1 5 ~ 9 0 質量 %、最も好ましくは 2 0 ~ 8 5 質量 % の範囲で含有される。これらは単独で用いても 2 種以上併用してもよい。ここで、不揮発成分とは、揮発する溶媒を除いた成分をいう。

40

【 0 0 9 5 】

( ( C ) 一般式 ( I I I ) で表されるアルコキシド )

本発明においては下塗り層用組成物中に ( C ) 下記一般式 ( I I I ) で表されるアルコキシド ( 以下 ( C ) 特定アルコキシドともいう ) を用いる。

【 0 0 9 6 】



一般式 ( I I I )

50

## 【 0 0 9 7 】

一般式 ( I I I ) 中、 $R^{14}$  は水素原子又は炭化水素基 ( 好ましくはアルキル基又はアリール基 ) を表す。 $R^{14}$  がアルキル基を表す場合の炭素数は好ましくは 1 ~ 18、より好ましくは 1 ~ 8 である。アルキル基又はアリール基は置換基を有していてもよく、導入可能な置換基としては、ハロゲン原子、アミノ基、メルカプト基などが挙げられる。なお、この化合物は低分子化合物であり、分子量 1000 以下であることが好ましい。

## 【 0 0 9 8 】

M は Si、Ti、Zr の群から選択される元素を表す。以下に、( C ) 特定アルコキシドの具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

## 【 0 0 9 9 】

M が Si の場合、即ち、( C ) 特定アルコキシド中にケイ素を含むものとしては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、メトキシトリエトキシシラン、エトキシトリメトキシシラン、メトキシトリプロポキシシラン、エトキシトリプロポキシシラン、プロポキシトリメトキシシラン、プロポキシトリエトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン等を挙げることができる。これらのうち特に好ましいものとしては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等を挙げることができる。

## 【 0 1 0 0 】

M が Ti である場合、即ち、チタンを含むものとしては、例えば、テトラメトキシチタネート、テトラエトキシチタネート、テトラプロポキシチタネート、テトライソプロポキシチタネート、テトラブトキシチタネート等を挙げることができる。

## 【 0 1 0 1 】

M が Zr である場合、即ち、ジルコニウムを含むものとしては、例えば、前記チタンを含むものとして例示した化合物に対応するジルコネートを挙げることができる。

これらの中でも、M が Si であるアルコキシドが被膜性の観点から好ましい。

## 【 0 1 0 2 】

本発明に係る ( C ) 特定アルコキシドは、単独で用いても 2 種以上併用してもよい。

( C ) 特定アルコキシドは、本発明の下塗り層用組成物中に、不揮発性成分に対して、好ましくは 5 ~ 80 質量%、更に好ましくは 10 ~ 70 質量% の範囲で使用される。

( C ) 特定アルコキシドは市販品が容易に入手できるし、公知の合成方法、たとえば各金属塩化物とアルコールとの反応によっても得られる。

## 【 0 1 0 3 】

[ ( D ) 一般式 ( I V ) で表されるアルコキシシラン ]

本発明においては下塗り層用組成物中に ( D ) 下記一般式 ( I V ) で表されるアルコキシシラン ( 以下 ( D ) 特定アルコキシシランともいう ) を用いる。なお、この化合物は低分子化合物であり、分子量 2000 以下であることが好ましく、1000 以下であることがより好ましい。

## 【 0 1 0 4 】

$Si(OR^{15})_a R^{16}_{4-a}$  一般式 ( I V )

## 【 0 1 0 5 】

( 一般式 ( I V ) 中、 $R^{15}$  および  $R^{16}$  はそれぞれ独立に水素原子又は炭化水素基 ( 好ましくはアルキル基又はアリール基 ) を表す。 $R^{15}$  および  $R^{16}$  がアルキル基を表す場合の炭素数は好ましくは 1 ~ 18、より好ましくは 1 ~ 8 である。アルキル基又はアリール基は置換基を有していてもよく、導入可能な置換基としては、ハロゲン原子、アミノ基、メルカプト基などが挙げられる。a は 2 または 3 を表す。 )

## 【 0 1 0 6 】

以下に、( D ) 一般式 ( I V ) で表される ( D ) 特定アルコキシシランの具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。a が 2 の場合、即ち 3 官能のアルコキシシランとしては、例えば、ジメチルジメトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、プロピルメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、

10

20

30

40

50

ジブロピルジエトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -クロロ  
 プロピルジメチルジメトキシシラン、クロロジメチルジエトキシシラン、(p-クロロメ  
 チル)フェニルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -ブromoプロピルメチルジメトキシシラン、  
 アセトキシメチルメチルジエトキシシラン、アセトキシメチルメチルジメトキシシラン、  
 アセトキシプロピルメチルジメトキシシラン、ベンゾイロキシプロピルメチルジメトキシ  
 シラン、2-(カルボメトキシ)エチルメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジメト  
 キシシラン、フェニルエチルジエトキシシラン、フェニルメチルジブロボキシシラン、ヒ  
 ドロキシメチルメチルジエトキシシラン、N-(メチルジエトキシシリルプロピル)-O  
 -ポリエチレンオキシドウレタン、N-(3-メチルジエチキシシリルプロピル)-4-  
 ヒドロキシブチルアミド、N-(3-メチルジエトキシシリルプロピル)グルコンアミド  
 、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルメチルジブト  
 キシシラン、イソプロペニルメチルジメトキシシラン、イソプロペニルメチルジエトキシ  
 シラン、イソプロペニルメチルジブトキシシラン、ビニルメチルビス(2-メトキシエト  
 キシ)シラン、アリルメチルジメトキシシラン、ビニルデシルメチルジメトキシシラン、  
 ビニルオクチルメチルジメトキシシラン、ビニルフェニルメチルジメトキシシラン、イソ  
 プロペニルフェニルメチルジメトキシシラン、2-(メタ)アクリロキシエチルメチルジ  
 メトキシシラン、2-(メタ)アクリロキシエチルメチルジエトキシシラン、3-(メタ)  
 )アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルメ  
 チルジメトキシシラン、3-(メタ)-アクリロキシプロピルメチルジス(2-メトキシ  
 エトキシ)シラン、3-[2-(アリルオキシカルボニル)フェニルカルボニルオキシ]  
 プロピルメチルジメトキシシラン、3-(ビニルフェニルアミノ)プロピルメチルジメト  
 キシシラン、3-(ビニルフェニルアミノ)プロピルメチルジエトキシシラン、3-(ビ  
 ニルベンジルアミノ)プロピルメチルジエトキシシラン、3-(ビニルベンジルアミノ)  
 プロピルメチルジエトキシシラン、3-[2-(N-ビニルフェニルメチルアミノ)エチ  
 ルアミノ]プロピルメチルジメトキシシラン、3-[2-(N-イソプロペニルフェニル  
 メチルアミノ)エチルアミノ]プロピルメチルジメトキシシラン、2-(ビニルオキシ)  
 エチルメチルジメトキシシラン、3-(ビニルオキシ)プロピルメチルジメトキシシラン  
 、4-(ビニルオキシ)ブチルメチルジエトキシシラン、2-(イソプロペニルオキシ)  
 エチルメチルジメトキシシラン、3-(アリルオキシ)プロピルメチルジメトキシシラン  
 、10-(アリルオキシカルボニル)デシルメチルジメトキシシラン、3-(イソプロペ  
 ニルメチルオキシ)プロピルメチルジメトキシシラン、10-(イソプロペニルメチルオ  
 キシカルボニル)デシルメチルジメトキシシラン、3-[(メタ)アクリロキシプロピル]  
 メチルジメトキシシラン、3-[(メタ)アクリロキシプロピル]メチルジエトキシシラ  
 ン、3-[(メタ)アクリロキシメチル]メチルジメトキシシラン、3-[(メタ)アクリ  
 ロキシメチル]メチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシ  
 ラン、N-[3-(メタ)アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル]-3-アミノプロピ  
 ルメチルジエトキシシラン、O-「(メタ)アクリロキシエチル」-N-(メチルジエト  
 キシシリルプロピル)ウレタン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\beta$   
 -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロ  
 ピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、4-アミノ  
 ブチルメチルジエトキシシラン、11-アミノウンデシルメチルジエトキシシラン、m-  
 アミノフェニルメチルジメトキシシラン、p-アミノフェニルメチルジメトキシシラン、  
 3-アミノプロピルメチルジス(メトキシエトキシエトキシ)シラン、2-(4-ピリジ  
 ルエチル)メチルジエトキシシラン、2-(メチルジメトキシシリルエチル)ピリジン、  
 N-(3-メチルジメトキシシリルプロピル)ピロール、3-(m-アミノフェノキシ)  
 プロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチ  
 ルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジエトキシ  
 シラン、N-(6-アミノヘキシル)アミノメチルメチルジエトキシシラン、N-(6-  
 アミノヘキシル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-  
 11-アミノウンデシルメチルジメトキシシラン、(アミノエチルアミノメチル)フェネ

10

20

30

40

50

チルメチルジメトキシシラン、N - 3 - [ (アミノ (ポリプロピレンオキシ)) ] アミノ  
 プロピルメチルジメトキシシラン、n - ブチルアミノプロピルメチルジメトキシシラン、  
 N - エチルアミノイソブチルメチルジメトキシシラン、N - メチルアミノプロピルメチル  
 ジメトキシシラン、N - フェニル - γ - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N - フェ  
 ニル - γ - アミノメチルメチルジエトキシシラン、(シクロヘキシルアミノメチル)メ  
 チルジエトキシシラン、N - シクロヘキシルアミノプロピルメチルジメトキシシラン、ビス  
 (2 - ヒドロキシエチル) - 3 - アミノプロピルメチルジエトキシシラン、ジエチルア  
 ミノメチルメチルジエトキシシラン、ジエチルアミノプロピルメチルジメトキシシラン、  
 ジメチルアミノプロピルメチルジメトキシシラン、N - 3 - メチルジメトキシシリルプロ  
 ピル - m - フェニレンジアミン、N , N - ビス [ 3 - (メチルジメトキシシリル) プロピ  
 ル ] エチレンジアミン、ビス (メチルジエトキシシリルプロピル) アミン、ビス (メチル  
 ジメトキシシリルプロピル) アミン、ビス [ (3 - メチルジメトキシシリル) プロピル ]  
 - エチレンジアミン、ビス [ 3 - (メチルジエトキシシリル) プロピル ] ウレア、ビス (メ  
 チルジメトキシシリルプロピル) ウレア、N - (3 - メチルジエトキシシリルプロピル)  
 - 4 , 5 - ジヒドロイミダゾール、ウレイドプロピルメチルジエトキシシラン、ウレイ  
 ドプロピルメチルジメトキシシラン、アセトアミドプロピルメチルジメトキシシラン、2  
 - (2 - ピリジルエチル) チオプロピルメチルジメトキシシラン、2 - (4 - ピリジルエ  
 チル) チオプロピルメチルジメトキシシラン、ビス [ 3 - (メチルジエトキシシリル) プ  
 ロピル ] ジスルフィド、3 - (メチルジエトキシシリル) プロピルコハク酸無水物、γ -  
 メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、γ - メルカプトプロピルメチルジエトキシ  
 シラン、イソシアナトプロピルメチルジメトキシシラン、イソシアナトプロピルメチルジ  
 エトキシシラン、イソシアナトエチルメチルジエトキシシラン、イソシアナトメチルメチ  
 ルジエトキシシラン、カルボキシエチルメチルシランジオールナトリウム塩、N - (メチ  
 ルジメトキシシリルプロピル) エチレンジアミン三酢酸三ナトリウム塩、3 - (メチルジ  
 ヒドロキシシリル) - 1 - プロパンスルホン酸、ジエチルホスフェートエチルメチルジエ  
 トキシシラン、3 - メチルジヒドロキシシリルプロピルメチルホスホネートナトリウム塩  
 、ビス (メチルジエトキシシリル) エタン、ビス (メチルジメトキシシリル) エタン、ビス  
 (メチルジエトキシシリル) メタン、1 , 6 - ビス (メチルジエトキシシリル) ヘキサ  
 ン、1 , 8 - ビス (メチルジエトキシシリル) オクタン、p - ビス (メチルジメトキシシ  
 リルエチル) ベンゼン、p - ビス (メチルジメトキシシリルメチル) ベンゼン、3 - メト  
 キシプロピルメチルジメトキシシラン、2 - [ メトキシ (ポリエチレンオキシ) プロピル ]  
 メチルジメトキシシラン、メトキシトリエチレンオキシプロピルメチルジメトキシシラ  
 ン、トリス (3 - メチルジメトキシシリルプロピル) イソシアヌレート、[ ヒドロキシ (ポ  
 リエチレンオキシ) プロピル ] メチルジエトキシシラン、N , N' - ビス (ヒドロキシ  
 エチル) - N , N' - ビス (メチルジメトキシシリルプロピル) エチレンジアミン、ビス  
 - [ 3 - (メチルジエトキシシリルプロピル) - 2 - ヒドロキシプロポキシ ] ポリエチレ  
 ンオキシド、ビス [ N , N' - (メチルジエトキシシリルプロピル) アミノカルボニル ]  
 ポリエチレンオキシド、ビス (メチルジエトキシシリルプロピル) ポリエチレンオキシド  
 を挙げることができる。これらのうち特に好ましいものとしては、入手容易な観点と親水  
 性層との密着性の観点から、ジメチルジメトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジ  
 メチルジエトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン等を挙げることができる。

#### 【 0 1 0 7 】

a が 3 の場合、即ち 3 官能のアルコキシシランとしては、例えば、メチルトリメトキシ  
 シラン、エチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシ  
 シラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、γ - クロロプロピル  
 トリエトキシシラン、γ - クロロプロピルトリメトキシシラン、クロロメチルトリエトキ  
 シシラン、( p - クロロメチル) フェニルトリメトキシシラン、γ - プロモプロピルトリ  
 メトキシシラン、アセトキシメチルトリエトキシシラン、アセトキシメチルトリメトキシ  
 シラン、アセトキシプロピルトリメトキシシラン、ベンゾイロキシプロピルトリメトキシ  
 シラン、2 - (カルボメトキシ) エチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラ

10

20

30

40

50

ン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリプロポキシシラン、ヒドロキシメチルトリエトキシシラン、N - ( トリエトキシシリルプロピル ) - O - ポリエチレンオキシドウレタン、N - ( 3 - トリエチキシシリルプロピル ) - 4 - ヒドロキシブチルアミド、N - ( 3 - トリエトキシシリルプロピル ) グルコンアミド、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、イソプロペニルトリメトキシシラン、イソプロペニルトリエトキシシラン、イソプロペニルトリブトキシシラン、ビニルトリス ( 2 - メトキシエトキシ ) シラン、アリルトリメトキシシラン、ビニルデシルトリメトキシシラン、ビニルオクチルトリメトキシシラン、ビニルフェニルトリメトキシシラン、イソプロペニルフェニルトリメトキシシラン、2 - ( メタ ) アクリロキシエチルトリメトキシシラン、2 - ( メタ ) アクリロキシエチルトリエトキシシラン、3 - ( メタ ) アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3 - ( メタ ) アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3 - ( メタ ) - アクリロキシプロピルトリス ( 2 - メトキシエトキシ ) シラン、3 - [ 2 - ( アリルオキシカルボニル ) フェニルカルボニルオキシ ] プロピルトリメトキシシラン、3 - ( ビニルフェニルアミノ ) プロピルトリメトキシシラン、3 - ( ビニルフェニルアミノ ) プロピルトリエトキシシラン、3 - ( ビニルベンジルアミノ ) プロピルトリエトキシシラン、3 - ( ビニルベンジルアミノ ) プロピルトリエトキシシラン、3 - [ 2 - ( N - ビニルフェニルメチルアミノ ) エチルアミノ ] プロピルトリメトキシシラン、3 - [ 2 - ( N - イソプロペニルフェニルメチルアミノ ) エチルアミノ ] プロピルトリメトキシシラン、2 - ( ビニルオキシ ) エチルトリメトキシシラン、3 - ( ビニルオキシ ) プロピルトリメトキシシラン、4 - ( ビニルオキシ ) ブチルトリエトキシシラン、2 - ( イソプロペニルオキシ ) エチルトリメトキシシラン、3 - ( アリルオキシ ) プロピルトリメトキシシラン、10 - ( アリルオキシカルボニル ) デシルトリメトキシシラン、3 - ( イソプロペニルメチルオキシ ) プロピルトリメトキシシラン、10 - ( イソプロペニルメチルオキシカルボニル ) デシルトリメトキシシラン、3 - [ ( メタ ) アクリロキシプロピル ] トリメトキシシラン、3 - [ ( メタ ) アクリロキシプロピル ] トリエトキシシラン、3 - [ ( メタ ) アクリロキシメチル ] トリメトキシシラン、3 - [ ( メタ ) アクリロキシメチル ] トリエトキシシラン、γ - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、N - [ 3 - ( メタ ) アクリロキシ - 2 - ヒドロキシプロピル ] - 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、O - 「 ( メタ ) アクリロキシエチル 」 - N - ( トリエトキシシリルプロピル ) ウレタン、γ - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、β - ( 3 , 4 - エポキシシクロヘキシル ) エチルトリメトキシシラン、γ - アミノプロピルトリエトキシシラン、γ - アミノプロピルトリメトキシシラン、4 - アミノブチルトリエトキシシラン、11 - アミノウンデシルトリエトキシシラン、m - アミノフェニルトリメトキシシラン、p - アミノフェニルトリメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリス ( メトキシエトキシエトキシ ) シラン、2 - ( 4 - ピリジリエチル ) トリエトキシシラン、2 - ( トリメトキシシリルエチル ) ピリジン、N - ( 3 - トリメトキシシリルプロピル ) ピロール、3 - ( m - アミノフェノキシ ) プロピルトリメトキシシラン、N - ( 2 - アミノエチル ) - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - ( 2 - アミノエチル ) - 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、N - ( 6 - アミノヘキシル ) アミノメチルトリエトキシシラン、N - ( 6 - アミノヘキシル ) アミノプロピルトリメトキシシラン、N - ( 2 - アミノエチル ) - 11 - アミノウンデシルトリメトキシシラン、( アミノエチルアミノメチル ) フェネチルトリメトキシシラン、N - 3 - [ ( アミノ ( ポリプロピレンオキシ ) ) ] アミノプロピルトリメトキシシラン、n - ブチルアミノプロピルトリメトキシシラン、N - エチルアミノイソブチルトリメトキシシラン、N - メチルアミノプロピルトリメトキシシラン、N - フェニル - γ - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - フェニル - γ - アミノメチルトリエトキシシラン、( シクロヘキシルアミノメチル ) トリエトキシシラン、N - シクロヘキシルアミノプロピルトリメトキシシラン、ビス ( 2 - ヒドロキシエチル ) - 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、ジエチルアミノメチルトリエトキシシラン、ジエチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジメチルアミノプロピルトリメトキシシラン、N - 3 - トリメトキシシリルプロピル - m - フェニレンジアミン、N , N - ビス [ 3 - ( トリメトキシシリル ) プロピ

10

20

30

40

50

ル]エチレンジアミン、ビス(トリエトキシシリルプロピル)アミン、ビス(トリメトキシシリルプロピル)アミン、ビス[ (3 - トリメトキシシリル)プロピル] - エチレンジアミン、ビス[ 3 - (トリエトキシシリル)プロピル]ウレア、ビス(トリメトキシシリルプロピル)ウレア、N - (3 - トリエトキシシリルプロピル) - 4, 5 - ジヒドロイミダゾール、ウレイドプロピルトリエトキシシラン、ウレイドプロピルトリメトキシシラン、アセトアミドプロピルトリメトキシシラン、2 - (2 - ピリジルエチル)チオプロピルトリメトキシシラン、2 - (4 - ピリジルエチル)チオプロピルトリメトキシシラン、ビス[ 3 - (トリエトキシシリル)プロピル]ジスルフィド、3 - (トリエトキシシリル)プロピルコハク酸無水物、 $\gamma$  - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$  - メルカプトプロピルトリエトキシシラン、イソシアナトプロピルトリメトキシシラン、イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、イソシアナトエチルトリエトキシシラン、イソシアナトメチルトリエトキシシラン、カルボキシエチルシラントリオールナトリウム塩、N - (トリメトキシシリルプロピル)エチレンジアミン三酢酸三ナトリウム塩、3 - (トリヒドロキシシリル) - 1 - プロパンスルホン酸、ジエチルホスフェートエチルトリエトキシシラン、3 - トリヒドロキシシリルプロピルメチルホスホネートナトリウム塩、ビス(トリエトキシシリル)エタン、ビス(トリメトキシシリル)エタン、ビス(トリエトキシシリル)メタン、1, 6 - ビス(トリエトキシシリル)ヘキサン、1, 8 - ビス(トリエトキシシリル)オクタン、p - ビス(トリメトキシシリルエチル)ベンゼン、p - ビス(トリメトキシシリルメチル)ベンゼン、3 - メトキシプロピルトリメトキシシラン、2 - [メトキシ(ポリエチレンオキシ)プロピル]トリメトキシシラン、メトキシトリエチレンオキシプロピルトリメトキシシラン、トリス(3 - トリメトキシシリルプロピル)イソシアヌレート、[ヒドロキシ(ポリエチレンオキシ)プロピル]トリエトキシシラン、N, N' - ビス(ヒドロキシエチル) - N, N' - ビス(トリメトキシシリルプロピル)エチレンジアミン、ビス - [3 - (トリエトキシシリルプロピル) - 2 - ヒドロキシプロポキシ]ポリエチレンオキシド、ビス[N, N' - (トリエトキシシリルプロピル)アミノカルボニル]ポリエチレンオキシド、ビス(トリエトキシシリルプロピル)ポリエチレンオキシドを挙げることができる。これらのうち特に好ましいものとしては、入手容易な観点と親水性層との密着性の観点から、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン等を挙げることができる。

#### 【0108】

本発明に係る(D)特定アルコキシシランは、単独で用いても2種以上併用してもよい。

(D)特定アルコキシシランは市販品が容易に入手できるし、公知の合成方法、たとえば各金属塩化物とアルコールとの反応によっても得られる。

#### 【0109】

本発明における下塗り層用組成物中の(C)特定アルコキシドと(D)特定アルコキシシランの質量比((C)アルコキシド/(D)アルコキシシラン)は、90/10~30/70であることが好ましく、85/15~35/65であることがより好ましく、80/20~40/60であることが更に好ましい。

また、(C)特定アルコキシドと(D)特定アルコキシシランは下塗り層用組成物中に、不揮発性成分に対して、(C)特定アルコキシドと(D)特定アルコキシシランを合わせて、好ましくは5~99質量%、更に好ましくは10~98質量%の範囲で使用される。

#### 【0110】

##### [(E)触媒]

本発明の親水性組成物および下塗り層用組成物においては、(E)触媒を含有させることが好ましい。(E)触媒を含有させることにより(A)特定親水性ポリマー及び(B)特定親水性ポリマーの反応を促進させる、あるいは、(C)特定アルコキシドおよび(D)特定アルコキシシランの反応を促進させることができる。(E)触媒としては酸、あるいは塩基性化合物をそのまま用いるか、又は、酸、あるいは塩基性化合物を水またはアルコ

ールなどの溶媒に溶解させた状態のもの（以下、これらを包括してそれぞれ酸性触媒、塩基性触媒とも称する）を用いる。酸、あるいは塩基性化合物を溶媒に溶解させる際の濃度については特に限定はなく、用いる酸、或いは塩基性化合物の特性、触媒の所望の含有量などに応じて適宜選択すればよい。ここで、触媒を構成する酸或いは塩基性化合物の濃度が高い場合は、加水分解、重縮合速度が速くなる傾向がある。但し、濃度の高い塩基性触媒を用いると、ゾル溶液中で沈殿物が生成する場合があるため、塩基性触媒を用いる場合、その濃度は水溶液での濃度換算で1 N以下であることが望ましい。

#### 【0111】

酸性触媒あるいは塩基性触媒の種類は特に限定されないが、濃度の濃い触媒を用いる必要がある場合には乾燥後に塗膜中にほとんど残留しないような元素から構成される触媒がよい。具体的には、酸性触媒としては、塩酸などのハロゲン化水素、硝酸、硫酸、亜硫酸、硫化水素、過塩素酸、過酸化水素、炭酸、蟻酸や酢酸などのカルボン酸、その $\text{RCOOH}$ で表される構造式のRを他元素または置換基によって置換した置換カルボン酸、ベンゼンスルホン酸などのスルホン酸などが挙げられ、塩基性触媒としては、アンモニア水などのアンモニア性塩基、エチルアミンやアニリンなどのアミン類などが挙げられる。

10

#### 【0112】

また、(E)触媒は不揮発性の触媒であることが好ましい。不揮発性の触媒とは、沸点が125 未満のもの以外のものであり、換言すれば、沸点が125 以上のものや、そもそも沸点がないもの（熱分解など、相変化を起こさないものを含む）等である。

本発明に用いられる不揮発性の触媒としては、特に限定されないが、金属のキレート化合物やシランカップリング剤が挙げられる。

20

#### 【0113】

前記金属のキレート化合物（以下、金属錯体とも称する）としては、特に限定されないが、周期律表の2A, 3B, 4A及び5A族から選ばれる金属元素と $\beta$ -ジケトン、ケトエステル、ヒドロキシカルボン酸又はそのエステル、アミノアルコール、エノール性活性水素化合物の中から選ばれるオキソ又はヒドロキシ酸素含有化合物から構成される金属錯体がある。

構成金属元素の中では、Mg, Ca, Sr, Baなどの2A族元素、Al, Gaなどの3B族元素、Ti, Zrなどの4A族元素及びV, Nb及びTaなどの5A族元素が好ましく、それぞれ触媒効果の優れた錯体を形成する。その中でもZr, Al及びTiから得られる錯体が優れており、好ましい。

30

#### 【0114】

上記金属錯体の配位子を構成するオキソ又はヒドロキシ酸素含有化合物は、本発明においては、アセチルアセトン（2, 4 - ペンタンジオン）、2, 4 - ヘプタンジオンなどの $\beta$ ジケトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸ブチルなどのケトエステル類、乳酸、乳酸メチル、サリチル酸、サリチル酸エチル、サリチル酸フェニル、リンゴ酸、酒石酸、酒石酸メチルなどのヒドロキシカルボン酸及びそのエステル、4 - ヒドロキシ - 4 - メチル - 2 - ペンタノン、4 - ヒドロキシ - 2 - ペンタノン、4 - ヒドロキシ - 4 - メチル - 2 - ヘプタノン、4 - ヒドロキシ - 2 - ヘプタノンなどのケトアルコール類、モノエタノールアミン、N, N - ジメチルエタノールアミン、N - メチル - モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアミノアルコール類、メチロールメラミン、メチロール尿素、メチロールアクリルアミド、マロン酸ジエチルエステルなどのエノール性活性化合物、アセチルアセトン（2, 4 - ペンタンジオン）のメチル基、メチレン基またはカルボニル炭素に置換基を有する化合物が挙げられる。

40

#### 【0115】

好ましい配位子はアセチルアセトン又はアセチルアセトン誘導体であり、アセチルアセトン誘導体は、本発明においては、アセチルアセトンのメチル基、メチレン基またはカルボニル炭素に置換基を有する化合物を指す。アセチルアセトンのメチル基に置換する置換基としては、いずれも炭素数が1 ~ 3の直鎖又は分岐のアルキル基、アシル基、ヒドロキシアシル基、カルボキシアシル基、アルコキシ基、アルコキシアシル基であり、ア

50

セチルアセトンのメチレン基に置換する置換基としてはカルボキシル基、いずれも炭素数が1～3の直鎖又は分岐のカルボキシアルキル基及びヒドロキシアルキル基であり、アセチルアセトンのカルボニル炭素に置換する置換基としては炭素数が1～3のアルキル基であってこの場合はカルボニル酸素には水素原子が付加して水酸基となる。

【0116】

好ましいアセチルアセトン誘導体の具体例としては、エチルカルボニルアセトン、n-プロピルカルボニルアセトン、i-プロピルカルボニルアセトン、ジアセチルアセトン、1-アセチル-1-プロピオニル-アセチルアセトン、ヒドロキシエチルカルボニルアセトン、ヒドロキシプロピルカルボニルアセトン、アセト酢酸、アセトプロピオン酸、ジアセト酢酸、3,3-ジアセトプロピオン酸、4,4-ジアセト酪酸、カルボキシエチルカルボニルアセトン、カルボキシプロピルカルボニルアセトン、ジアセトンアルコールが挙げられる。中でも、アセチルアセトン及びジアセチルアセトンがとくに好ましい。上記のアセチルアセトン誘導体と上記金属元素の錯体は、金属元素1個あたりにアセチルアセトン誘導体が1～4分子配位する単核錯体であり、金属元素の配位可能の手がアセチルアセトン誘導体の配位可能結合手の数の総和よりも多い場合には、水分子、ハロゲンイオン、ニトロ基、アンモニオ基など通常の錯体に汎用される配位子が配位してもよい。

【0117】

好ましい金属錯体の例としては、トリス(アセチルアセトナト)アルミニウム錯塩、ジ(アセチルアセトナト)アルミニウム・アコ錯塩、モノ(アセチルアセトナト)アルミニウム・クロロ錯塩、ジ(ジアセチルアセトナト)アルミニウム錯塩、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)、環状アルミニウムオキサジソプロピレート、トリス(アセチルアセトナト)バリウム錯塩、ジ(アセチルアセトナト)チタニウム錯塩、トリス(アセチルアセトナト)チタニウム錯塩、ジ-i-プロボキシ・ビス(アセチルアセトナト)チタニウム錯塩、ジルコニウムトリス(エチルアセトアセテート)、ジルコニウムトリス(安息香酸)錯塩、等が挙げられる。これらは水系塗布液での安定性及び、加熱乾燥時のゾルゲル反応でのゲル化促進効果に優れているが、中でも、特にエチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)、ジ(アセチルアセトナト)チタニウム錯塩、ジルコニウムトリス(エチルアセトアセテート)が好ましい。

【0118】

上記した金属錯体の対塩の記載を本明細書においては省略しているが、対塩の種類は、錯体化合物としての電荷の中性を保つ水溶性塩である限り任意であり、例えば硝酸塩、ハロゲン酸塩、硫酸塩、燐酸塩などの化学量論的中性が確保される塩の形が用いられる。

金属錯体のシリカゾルゲル反応での挙動については、J. Sol-Gel Sci. and Tec. 16, 209 (1999) に詳細な記載がある。反応メカニズムとしては以下のスキームを推定している。すなわち、塗布液中では、金属錯体は、配位構造を取って安定であり、塗布後の加熱乾燥過程に始まる脱水縮合反応では、酸触媒に似た機構で架橋を促進させるものと考えられる。いずれにしても、この金属錯体を用いたことにより塗布液経時安定性及び皮膜面質の改善と、高親水性、高耐久性の、いずれも満足させるに至った。

【0119】

上記の金属錯体触媒は、市販品として容易に入手でき、また公知の合成方法、例えば各金属塩化物とアルコールとの反応によっても得られる。

【0120】

本発明において、不揮発性の触媒として用いられるシランカップリング剤としては、特に限定されないが、酸性またはアルカリ性を示す官能基を有するものが挙げられ、さらに詳細には、ペルオキソ酸、カルボン酸、カルボヒドラゾン酸、カルボキシミド酸、スルホン酸、スルフィン酸、スルフェン酸、セレノン酸、セレニン酸、セレネン酸、テルロン酸、及び上記のアルカリ金属塩などといった酸性を示す官能基、或いは、アミノ基などといった塩基性を示す官能基を有するシランカップリング剤が挙げられる。

## 【 0 1 2 1 】

本発明に係る（ E ）触媒は、本発明の親水性組成物および下塗り層用組成物中に、不揮発性成分に対して、好ましくは 0 ～ 5 0 質量 %、更に好ましくは 5 ～ 2 5 質量 % の範囲で使用される。また、（ E ）触媒は、単独で用いても 2 種以上併用してもよい。

## 【 0 1 2 2 】

〔（ F ） S i、T i、Z i、A l から選択される元素のアルコキシド化合物〕

親水性組成物中に、前記一般式（ I - 1 ）で表される構造及び一般式（ I - 2 ）で表される構造を含む親水性ポリマーを含有する場合は、良好な硬化性を得るために架橋剤を含有することが好ましい。また、親水性組成物中に前記一般式（ I I - 1 ）で表される構造及び一般式（ I I - 2 ）で表される構造を含む親水性ポリマーを含有する場合は架橋剤を含有しない場合でも良好な硬化性を得ることはできるが、膜強度が非常に優れた塗膜を得るためには架橋剤を含有してもよい。

10

## 【 0 1 2 3 】

架橋剤としては、S i、T i、Z r、A l から選択される元素を含むアルコキシド化合物が特に好ましい。

本発明においては、親水性組成物が、（ F ） S i、T i、Z r、A l から選択される元素のアルコキシド化合物（以下、（ F ）特定アルコキシドともいう）を含有することが好ましい。

（ F ）特定アルコキシドを含むことで、系中における加水分解・重縮合において、（ A ）特定親水性ポリマー及び（ B ）特定親水性ポリマーに含まれるシランカップリング基と（ F ）特定アルコキシドが加水分解した重合性の官能基によって、架橋を形成する反応サイトが増加し、より高密度で強固な架橋構造を有する有機無機複合体皮膜が形成されるため、得られる上塗り層の塗膜はさらに高強度となり、優れた耐摩耗性が発現し、高い表面親水性を長期間保持し得るものと考えられる。また、親水性が非常に高い表面は水が付着した場合、水が広がるために空気界面との表面積が増加し、水の乾燥速度が非常に速くなり、速乾性に優れた塗膜となる。

20

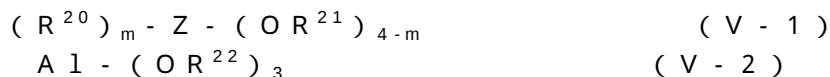
本発明で用いられる（ F ）特定アルコキシドである S i、T i、Z r、A l から選択される元素のアルコキシド化合物は、その構造中に重合性の官能基を有し、架橋剤としての機能を果たす加水分解重合性化合物であり、（ A ）特定親水性ポリマー及び（ B ）特定親水性ポリマーと縮重合することで、架橋構造を有する強固な被膜を形成する。

30

## 【 0 1 2 4 】

金属アルコキシドは一般式（ V - 1 ）または一般式（ V - 2 ）で表すことができ、式中、 $R^{20}$  は水素原子、アルキル基またはアリール基を表し、 $R^{21}$  および  $R^{22}$  はアルキル基またはアリール基を表し、Z は S i、T i または Z r を表し、m は 0 ～ 2 の整数を表す。 $R^{20}$  および  $R^{21}$  がアルキル基を表す場合の炭素数は好ましくは 1 から 4 である。アルキル基またはアリール基は置換基を有していてもよく、導入可能な置換基としては、ハロゲン原子、アミノ基、メルカプト基などが挙げられる。なお、この化合物は低分子化合物であり、分子量 2 0 0 0 以下であることが好ましい。

## 【 0 1 2 5 】



40

## 【 0 1 2 6 】

以下に、一般式（ V - 1 ）または一般式（ V - 2 ）で表される金属アルコキシドの具体例を挙げるが、これに限定されるものではない。

## 【 0 1 2 7 】

Z が S i の場合、即ち、加水分解性化合物中にケイ素を含むものとしては、例えば、トリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、等を挙げ

50

ることができる。これらのうち特に好ましいものとしては、トリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、等を挙げることができる。

#### 【0128】

ZがTiである場合、即ち、チタンを含むものとしては、例えば、トリメトキシチタネート、テトラメトキシチタネート、トリエトキシチタネート、テトラエトキシチタネート、テトラプロポキシチタネート、クロロトリメトキシチタネート、クロロトリエトキシチタネート、エチルトリメトキシチタネート、メチルトリエトキシチタネート、エチルトリエトキシチタネート、ジエチルジエトキシチタネート、フェニルトリメトキシチタネート、フェニルトリエトキシチタネート等を挙げることができる。ZがZrである場合、即ち、ジルコニウムを含むものとしては、例えば、前記チタンを含むものとして例示した化合物に対応するジルコネートを挙げることができる。

10

また、中心金属がAlである場合、即ち、加水分解性化合物中にアルミニウムを含むものとしては、例えば、トリメトキシアルミネート、トリエトキシアルミネート、トリプロポキシアルミネート、トリイソプロポキシアルミネート等を挙げることができる。

#### 【0129】

上記のなかでも、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシランが特に好ましい。

#### 【0130】

本発明に係る(F)特定アルコキシドは、単独で用いても2種以上併用してもよい。

20

(F)特定アルコキシドは、本発明の親水性組成物中に、不揮発性成分に対して、好ましくは5~80質量%、更に好ましくは10~70質量%の範囲で使用される。

(F)特定アルコキシドは市販品が容易に入手できるし、公知の合成方法、たとえば各金属塩化物とアルコールとの反応によっても得られる。

#### 【0131】

##### 〔(G)界面活性剤〕

さらに本発明の親水性組成物及び下塗り層用組成物は(G)界面活性剤を有することが好ましい。(G)界面活性剤は基板上に被膜を形成する際の被膜面状を向上する効果のみならず、親水性を向上させる効果がある。界面活性剤による親水性向上は、界面活性剤自身が溶け出すことによるものが一般的であるが、本発明での(G)界面活性剤はその他の効果がある。被膜形成時に(G)界面活性剤が表面へ偏在する際、(G)界面活性剤の親水性官能基が特定ポリマー(A)、親水性ポリマー(B)中の親水性官能基と相互作用し、特定ポリマー(A)、親水性ポリマー(B)中の親水性官能基も同時に表面に偏在させることができる。これにより本発明では非常に高い親水性を発現できる。また、形成された被膜の表面自由エネルギーが75mN/m以上となることで、被膜表面に付着した汚れ成分と被膜の間に水が入り込み優れた防汚性を発現できる。

30

#### 【0132】

界面活性剤としては、ノニオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤、フッ素系界面活性剤等が挙げられる。(G)界面活性剤は、アニオン性界面活性剤、両性界面活性剤、及びフッ素系界面活性剤から選ばれる少なくとも一つであることが好ましい。

40

#### 【0133】

本発明に用いられるノニオン界面活性剤は、特に限定されず、従来公知のものを用いることができる。例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル類、グリセリン脂肪酸部分エステル類、ソルビタン脂肪酸部分エステル類、ペンタエリスリトール脂肪酸部分エステル類、プロピレングリコールモノ脂肪酸エステル類、ショ糖脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸部分エステル類、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル類、ポリグリセリン脂肪酸部分エス

50

テル類、ポリオキシエチレン化ひまし油類、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸部分エステル類、脂肪酸ジエタノールアミド類、N, N - ビス - 2 - ヒドロキシアルキルアミン類、ポリオキシエチレンアルキルアミン、トリエタノールアミン脂肪酸エステル、トリアルキルアミノキシド、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールとポリプロピレングリコールの共重合体が挙げられる。

【 0 1 3 4 】

本発明に用いられるアニオン界面活性剤は、特に限定されず、従来公知のものを用いることができる。例えば、脂肪酸塩類、アビエチン酸塩類、ヒドロキシアлкンスルホン酸塩類、アルカンスルホン酸塩類、ジアルキルスルホ琥珀酸エステル塩類、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、分岐鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキルフェノキシポリオキシエチレンプロピルスルホン酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルスルホフェニルエーテル塩類、N - メチル - N - オレイルタウリンナトリウム塩、N - アルキルスルホコハク酸モノアミド二ナトリウム塩、石油スルホン酸塩類、硫酸化牛脂油、脂肪酸アルキルエステルの硫酸エステル塩類、アルキル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩類、脂肪酸モノグリセリド硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、アルキルリン酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸エステル塩類、スチレン / 無水マレイン酸共重合物の部分けん化物類、オレフィン / 無水マレイン酸共重合物の部分けん化物類、ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物類が挙げられる。

【 0 1 3 5 】

本発明に用いられるカチオン界面活性剤は、特に限定されず、従来公知のものを用いることができる。例えば、アルキルアミン塩類、第四級アンモニウム塩類、ポリオキシエチレンアルキルアミン塩類、ポリエチレンポリアミン誘導体が挙げられる。

本発明に用いられる両性界面活性剤は、特に限定されず、従来公知のものを用いることができる。例えば、カルボキシベタイン類、アミノカルボン酸類、スルホベタイン類、アミノ硫酸エステル類、イミタゾリン類が挙げられる。

なお、上記界面活性剤の中で、「ポリオキシエチレン」とあるものは、ポリオキシメチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン等の「ポリオキシアлкレン」に読み替えることもでき、本発明においては、それらの界面活性剤も用いることができる。

【 0 1 3 6 】

更に好ましい界面活性剤としては、分子内にパーフルオロアルキル基を含有するフッ素系界面活性剤が挙げられる。このようなフッ素系界面活性剤としては、例えば、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、パーフルオロアルキルリン酸エステル等のアニオン型；パーフルオロアルキルベタイン等の両性型；パーフルオロアルキルトリメチルアンモニウム塩等のカチオン型；パーフルオロアルキルアミノキシド、パーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物、パーフルオロアルキル基及び親水性基を含有するオリゴマー、パーフルオロアルキル基及び親油性基を含有するオリゴマー、パーフルオロアルキル基、親水性基及び親油性基を含有するオリゴマー、パーフルオロアルキル基及び親油性基を含有するウレタン等のノニオン型が挙げられる。また、特開昭 6 2 - 1 7 0 9 5 0 号、同 6 2 - 2 2 6 1 4 3 号及び同 6 0 - 1 6 8 1 4 4 号の各公報に記載されているフッ素系界面活性剤も好適に挙げられる。

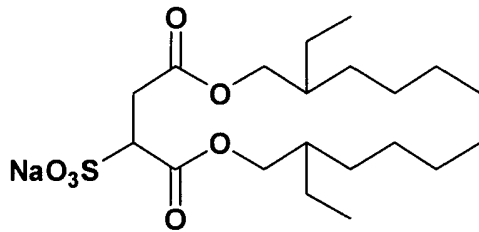
界面活性剤は、本発明の親水性組成物中に、不揮発性成分に対して、好ましくは 0 . 0 0 1 ~ 1 0 質量%、更に好ましくは 0 . 0 1 ~ 5 質量%の範囲で使用される。また、界面活性剤は、単独で又は 2 種以上を組み合わせ用いることができる。

【 0 1 3 7 】

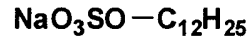
好ましい界面活性剤の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されない。

【 0 1 3 8 】

## 【化 2 9】

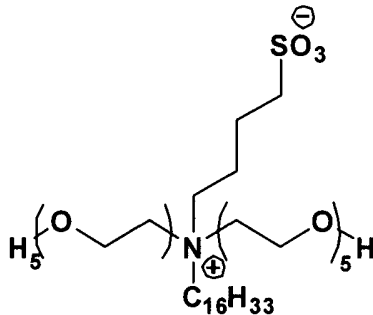


アニオン系界面活性剤 (1)

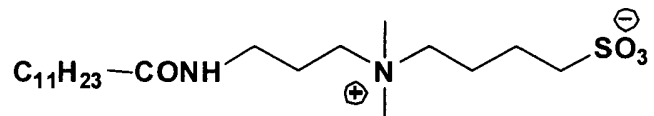


アニオン系界面活性剤 (2)

10

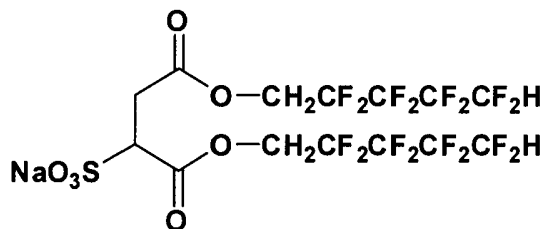


両性系界面活性剤 (3)

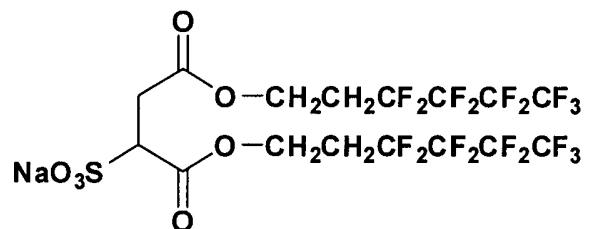


両性系界面活性剤 (4)

20



フッ素系界面活性剤 (5)



フッ素系界面活性剤 (6)

30

## 【0139】

## 〔その他の成分〕

本発明の親水性組成物および下塗り層用組成物には、目的に応じて種々の化合物を、本発明の効果を損なわない限りにおいて併用することができる。以下、併用しうる成分について説明する。

## 【0140】

## 〔抗菌剤〕

40

本発明の親水性部材に抗菌性、防カビ性、防藻性を付与するために、親水性組成物および下塗り層用組成物に抗菌剤を含有させることができる。親水性、水溶性抗菌剤を含有させることが好ましい。親水性、水溶性抗菌剤を含有させることにより、表面親水性を損なうことなく抗菌性、防カビ性、防藻性に優れた表面親水性部材が得られる。

抗菌剤としては、親水性部材の親水性を低下させない化合物を添加することが好ましく、そのような抗菌剤としては、無機系抗菌剤または、水溶性の有機系抗菌剤が挙げられる。抗菌剤としては、黄色ブドウ球菌や大腸菌に代表される細菌類や、かび、酵母などの真菌類など、身の回りに存在する菌類に対して殺菌効果を発揮するものが用いられる。

## 【0141】

有機系の抗菌剤としては、フェノールエーテル誘導体、イミダゾール誘導体、スルホン

50

誘導体、N・ハロアルキルチオ化合物、アニリド誘導体、ピロール誘導体、第4アンモニウム塩、ピリジン系、トリアジン系、ベンゾイソチアゾリン系、イソチアゾリン系などが挙げられる。

例えば1, 2 - ベンズイソチアゾリン - 3 - オン、N - フルオルジクロロメチルチオ - フタルイミド、2, 3, 5, 6 - テトラクロロイソフタロニトリル、N - トリクロロメチルチオ - 4 - シクロヘキセン - 1, 2 - ジカルボキシイミド、8 - キノリン酸銅、ビス(トリブチル錫)オキシド、2 - (4 - チアゾリル)ベンズイミダゾール 以後、TBZと表示、2 - ベンズイミダゾールカルバミン酸メチル 以後、BCMと表示、10, 10' - オキシビスフェノキシアルシン 以後、OBPAと表示、2, 3, 5, 6 - テトラクロロ - 4 - (メチルスルホン)ピリジン、ビス(2 - ピリジルチオ - 1 - オキシド)亜鉛 以後、ZPTと表示、N, N - ジメチル - N' - (フルオロジクロロメチルチオ) - N' - フェニルスルファミド ジクロルフルアニド、ポリ - (ヘキサメチレンピグアニド)ハイドロクロライド、ジチオ - 2 - 2' - ビス(ベンズメチルアミド)、2 - メチル - 4, 5 - トリメチレン - 4 - イソチアゾリン - 3 - オン、2 - プロモ - 2 - ニトロ - 1, 3 - プロパンジオール、ヘキサヒドロ - 1, 3 - トリス - (2 - ヒドロキシエチル) - S - トリアジン、p - クロロ - m - キシレノール、1, 2 - ベンズイソチアゾリン - 3 - オン等が挙げられるが、これらに制限されるものではない。

これら有機系の抗菌剤は、親水性、耐水性、昇華性、安全性等を考慮し、適宜選択して使用することができる。有機系抗菌剤中では、親水性、抗菌効果、コストの点から2 - プロモ - 2 - ニトロ - 1, 3 - プロパンジオール、TBZ、BCM、OBPA、ZPTが好ましい。

#### 【0142】

無機系の抗菌剤としては、殺菌作用の高い順に、水銀、銀、銅、亜鉛、鉄、鉛、ビスマスなどが挙げられる。例えば、銀、銅、亜鉛、ニッケル等の金属や金属イオンをケイ酸塩系担体、リン酸塩系担体、酸化物、ガラスやチタン酸カリウム、アミノ酸等に担持させたものが挙げられる。たとえばゼオライト系抗菌剤、ケイ酸カルシウム系抗菌剤、リン酸ジルコニウム系抗菌剤、リン酸カルシウム抗菌剤、酸化亜鉛系抗菌剤、溶解性ガラス系抗菌剤、シリカゲル系抗菌剤、活性炭系抗菌剤、酸化チタン系抗菌剤、チタニア系抗菌剤、有機金属系抗菌剤、イオン交換体セラミックス系抗菌剤、層状リン酸塩 - 四級アンモニウム塩系抗菌剤、抗菌ステンレス等が挙げられるが、これらに制限されるものではない。

#### 【0143】

天然系抗菌剤としては、カニやエビの甲殻等に含まれるキチンを加水分解して得られる塩基性多糖類のキトサンがある。

本発明には、アミノ酸の両側に金属を複合させたアミノメタルから成る日鉱の「商品名ホロンキラーピースセラ」が好ましい。

これらは蒸散性ではなく、また、親水層のポリマーや架橋剤成分と相互作用しやすく、安定に分子分散あるいは固体分散可能であり、上塗り層表面に抗菌剤が効果的に露出しやすく、かつ、水がかかっても溶出することなく、効果を長期間持続させることができ、人体に影響を及ぼすこともない。また、上塗り層や塗布液に対して安定に分散することができ、上塗り層や塗布液の劣化もおこらない。

上記抗菌剤の中では、抗菌効果が大きいことから、銀系無機抗菌剤と水溶性有機抗菌剤が最も好ましい。特にケイ酸塩系担体であるゼオライトに銀を担持させた銀ゼオライトやシリカゲルに銀を担持させた抗菌剤や2 - プロモ - 2 - ニトロ - 1, 3 - プロパンジオール、TPN、TBZ、BCM、OBPA、ZPTが好ましい。特に好ましい市販の銀ゼオライト系抗菌剤としては、品川燃料の「ゼオミック」や富士シリシア化学の「シルウェル」や日本電子材料の「バクテノン」等がある。その他、銀を無機イオン交換体セラミックスに担持させた東亜合成の「ノバロン」や触媒化成工業の「アトミーボール」やトリアジン系抗菌剤の「サンアイバックP」も好ましい。

#### 【0144】

抗菌剤の含有量は、一般的には、親水性組成物および下塗り層用組成物中に、不揮発性

成分に対して、0.001～10質量%であるが、0.005～5質量%が好ましく、0.01～3質量%がより好ましく、0.02～1.5質量%が特に好ましく、0.05～1質量%が最も好ましい。含有量が0.001質量%以上であれば効果的な抗菌効果を得ることができる。また、含有量が10質量%以下であれば親水性も低下せず、かつ経時性も悪化せず、防汚性、防曇性に悪影響を及ぼさない。

#### 【0145】

〔無機微粒子〕

本発明の親水性組成物および下塗り層用組成物には、形成される膜の硬化被膜強度向上及び親水性向上のために無機微粒子を含有してもよい。無機微粒子としては、例えば、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化チタン、炭酸マグネシウム、アルギン酸カルシウムまたはこれらの混合物が好適に挙げられる。

10

無機微粒子は、平均粒径が、好ましくは5nm～10μm、より好ましくは0.5～3μmであるのがよい。上記範囲であると、層中に安定に分散して、膜強度を十分に保持し、親水性に優れる膜を形成することができる。上述したような無機微粒子はコロイダルシリカ分散物等の市販品として容易に入手することができる。

#### 【0146】

本発明に係る無機微粒子は、本発明の親水性組成物および下塗り層用組成物中に、不揮発性成分に対して、好ましくは20質量%以下、より好ましくは10質量%以下の範囲で使用される。また、無機微粒子は、単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

20

#### 【0147】

〔紫外線吸収剤〕

本発明においては、親水性部材の耐候性向上、耐久性向上の観点から、紫外線吸収剤を用いることができる。

紫外線吸収剤としては、例えば、特開昭58-185677号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194483号公報、米国特許第3214463号明細書等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号公報、同56-21141号公報、特開平10-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャーNo.24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンズオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤、などが挙げられる。

30

添加量は目的に応じて適宜選択されるが、一般的には、固形分換算で0.5～15質量%であることが好ましい。

#### 【0148】

〔酸化防止剤〕

本発明の親水性部材の安定性向上のため、親水性組成物および下塗り層用組成物に酸化防止剤を添加することができる。酸化防止剤としては、ヨーロッパ公開特許、同第223739号公報、同309401号公報、同第309402号公報、同第310551号公報、同第310552号公報、同第459416号公報、ドイツ公開特許第3435443号公報、特開昭54-48535号公報、同62-262047号公報、同63-113536号公報、同63-163351号公報、特開平2-262654号公報、特開平2-71262号公報、特開平3-121449号公報、特開平5-61166号公報、特開平5-119449号公報、米国特許第4814262号明細書、米国特許第4980275号明細書等に記載のものを挙げることができる。

40

添加量は目的に応じて適宜選択されるが、固形分換算で0.1～8質量%であることが好ましい。

50

## 【 0 1 4 9 】

## 〔 溶 剤 〕

本発明の親水性部材の下塗り層および上塗り層形成時に、基板に対する均一な塗膜の形成性を確保するために、親水性組成物および下塗り層用組成物に適度に有機溶剤を添加することも有効である。

溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン等のケトン系溶剤、メタノール、エタノール、2 - プロパノール、1 - プロパノール、1 - ブタノール、tert - ブタノール等のアルコール系溶剤、クロロホルム、塩化メチレン等の塩素系溶剤、ベンゼン、トルエン等の芳香族系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピルなどのエステル系溶剤、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶剤、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエーテル系溶剤、などが挙げられる。

この場合、V O C（揮発性有機溶剤）の関連から問題が起こらない範囲での添加が有効であり、その量は親水性部材形成時の塗布液全体に対し0 ~ 50質量%が好ましく、より好ましくは0 ~ 30質量%の範囲である。

## 【 0 1 5 0 】

## 〔 高 分 子 化 合 物 〕

本発明の親水性組成物および下塗り層用組成物には、膜物性を調整するため、親水性を阻害しない範囲で各種高分子化合物を添加することができる。高分子化合物としては、アクリル系重合体、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、シェラック、ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、ゴム系樹脂、ワックス類、その他の天然樹脂等が使用できる。また、これらは2種以上併用してもかまわない。これらのうち、アクリル系のモノマーの共重合によって得られるビニル系共重合が好ましい。更に、高分子結合材の共重組成として、「カルボキシル基含有モノマー」、「メタクリル酸アルキルエステル」、又は「アクリル酸アルキルエステル」を構造単位として含む共重合体も好ましく用いられる。

## 【 0 1 5 1 】

## 〔 その他の添加剤 〕

さらにこの他にも、必要に応じて、例えば、レベリング添加剤、マット剤、膜物性を調整するためのワックス類、基板への密着性を改善するために、親水性を阻害しない範囲でタッキファイヤーなどを含有させることができる。タッキファイヤーとしては、具体的には、特開2001 - 49200号公報の5 ~ 6pに記載されている高分子量の粘着性ポリマー（例えば、（メタ）アクリル酸と炭素数1 ~ 20のアルキル基を有するアルコールとのエステル、（メタ）アクリル酸と炭素数3 ~ 14の脂環族アルコールとのエステル、（メタ）アクリル酸と炭素数6 ~ 14の芳香族アルコールとのエステルからなる共重合体）や、重合性不飽和結合を有する低分子量粘着付与性樹脂などである。

## 【 0 1 5 2 】

本発明の親水性組成物および下塗り層用組成物には、耐摩耗性、耐酸性及び耐アルカリ性の観点から、ジルコニアの塩化物、硝酸塩、アルコキシド類および有機錯体を含むことができる。ジルコニアの塩化物としては、塩化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム（8水和物）、塩素含有ジルコニウムアルコキシド $Zr(O C_m H_{2m+1})_x C l_y$ （ $m$ 、 $x$ 、 $y$ ：整数、 $x + y = 4$ ）などが挙げられ、ジルコニウムの硝酸塩としては、オキシ硝酸ジルコニウム（2水和物）が挙げられ、ジルコニウムのアルコキシドとしては、ジルコニウムエトキシド、ジルコニウムプロポキシド、ジルコニウムイソプロポキシド、ジルコニウムブトキシド、ジルコニウムtert - ブトキシドなどが挙げられ、有機錯体としては、アセチルアセトン誘導体が挙げられ、具体的にはテトラキス（アセチルアセトナト）ジルコニウム、ビス（アセチルアセトナト）ジルコニウムジブトキシド、ビス（アセチルアセトナト）ジルコニウムジクロリド、テトラキス（3, 5 - ヘプタンジオネート）ジルコニウム、テトラキス（2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオネート）ジルコニ

10

20

30

40

50

ウム、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオネート)ジルコニウムジイソプロポキシドなどが挙げられる。

上記ジルコニウム化合物は、本発明の親水性組成物および下塗り層用組成物中に、揮発性成分として、好ましくは0～50質量%、より好ましくは5～25質量%の範囲で使用される。

#### 【0153】

〔親水性組成物の調液〕

親水性組成物の調製は、(A)特定親水性ポリマー及び(B)特定親水性ポリマーの少なくとも一つ、必要に応じて(E)触媒および(F)特定アルコキシドをエタノールなどの溶媒に溶解後、攪拌することで実施できる。反応温度は室温～80℃であり、反応時間、即ち攪拌を継続する時間は1～72時間の範囲であることが好ましく、この攪拌により両成分の加水分解・重縮合を進行させて、有機無機複合体ゾル液を得ることができる。

10

#### 【0154】

前記親水性組成物を調製する際に用いる溶媒としては、これらを均一に、溶解、分散し得るものであれば特に制限はないが、例えば、メタノール、エタノール、水等の水系溶媒が好ましい。

#### 【0155】

以上述べたように、本発明の親水性組成物により親水性膜を形成するための有機無機複合体ゾル液(親水性組成物)の調製は、ゾルゲル法を利用している。ゾルゲル法については、作花済夫「ゾル-ゲル法の科学」(株)アグネ承風社(刊)(1988年)、平島硯「最新ゾル-ゲル法による機能性薄膜作成技術」総合技術センター(刊)(1992年)等の成書等に詳細に記述され、それらに記載の方法を本発明において親水性組成物の調製に適用することができる。

20

#### 【0156】

〔下塗り層用組成物の調液〕

下塗り層用組成物の調製は、(C)特定アルコキシド及び(D)アルコキシシラン、必要に応じて(E)触媒をエタノールなどの溶媒に溶解後、攪拌することで実施できる。

下塗り層用組成物についても、上記親水性組成物同様の方法により調製可能である。

#### 【0157】

このような本発明の下塗り層用組成物を含む溶液、親水性組成物を含む溶液を、適切な基板上に被膜し、乾燥することで、本発明の親水性部材を得ることができる。即ち、本発明の親水性部材は、基板上に、下塗り層用組成物を塗布し、加熱、乾燥することで下塗り層を形成し、その上に親水性組成物を塗布し、加熱、乾燥することで上塗り層を形成することにより得られる。

30

加熱、乾燥条件としては、高密度の架橋構造を効率よく形成するといった観点からは、50～200℃の温度範囲において、2分～1時間程度行うことが好ましく、80～160℃の温度範囲で、5～30分間乾燥することがより好ましい。また、加熱手段としては、公知の手段、例えば、温度調整機能を有する乾燥機などを用いることが好ましい。

#### 【0158】

また、本発明の親水性部材は、上塗り層及び下塗り層を基板上に被膜する場合、基板に被膜する直前に触媒を混合することができる。具体的には触媒混合直後～1時間以内で塗設することが好ましい。触媒を混合し、長時間放置したのちに塗設すると下塗り層用組成物または親水性組成物の粘度があがり、塗布むら等の欠陥を生じることがある。その他の成分も塗設直前に混合することが好ましいが混合後、長時間保存してもかまわない。

40

#### 【0159】

〔基板〕

本発明に用いられる基板は、特に限定されないが、ガラス、プラスチック、金属、セラミックス、木、石、セメント、コンクリート、繊維、布帛、紙、皮革、タイル、ゴム、ラテックス、それらの組合せ、それらの積層体が、いずれも好適に利用できる。特に好ましい基板は、プラスチック、金属等の柔軟性のあるフレキシブルな基板である。フレキシブ

50

ルな基板を用いることで、物品の変形などが自由に可能になり、取り付け作業や取り付け場所の自由度が増すばかりでなく、耐久性も増すことができる。通常、本発明に用いられる(D)3官能または2官能のアルコキシシランを下塗り層に用いると、下塗り層の表面が疎水的となるため、その後親水性層を形成する際にムラが生じたりや密着性が不足する懸念がある。このため、親水性部材の下塗り層に(D)3官能または2官能のアルコキシシランを用いられることは問題があるとされていた。しかし、本発明では、シランカップリング基を有する親水性ポリマーとの組み合わせのため、格別なる効果を発現できた。

本発明に用いられるプラスチック基板としては、特に制限はないが、光学部材として使用される基板は、透明性、屈折率、分散性などの光学特性を考慮して選択され、使用目的により、種々の物性、例えば、耐衝撃性、可撓性など強度をはじめとする物理的特性や、耐熱性、耐候性、耐久性などを考慮して選択される。プラスチック基板としては、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、セロファン、トリアセチルセルロース、ジアセチルセルロース、アセチルセルロースブチレート、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンビニルアルコール、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリメチルペンテン、ポリスルホン、ポリエーテルケトン、アクリル、ナイロン、フッ素樹脂、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン等のフィルムもしくはシートを挙げることができる。その中でも特にポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステルフィルムが好ましい。これらは、使用目的に応じて、単独で用いられてもよく、或いは、2種以上を混合物、共重合体、積層体などの形態で組み合わせて用いることもできる。プラスチック基板の厚みは、積層する相手によってさまざまである。例えば曲面の多い部分では、薄いものが好まれ、6～50 $\mu\text{m}$ 程度のものが用いられる。また平面に用いられ、あるいは、強度を要求されるところでは50～400 $\mu\text{m}$ が用いられる。

#### 【0160】

基板と下塗り層の密着性を向上させる目的で、所望により基板の片面又は両面に、酸化法や粗面化法等により表面親水化処理を施すことができる。上記酸化法としては、例えばコロナ放電処理、グロー放電処理、クロム酸処理(湿式)、火炎処理、熱風処理、オゾン・紫外線照射処理等が挙げられる。粗面化法としては、サンドブラスト、ブラシ研磨等により機械的に粗面化することもできる。

#### 【0161】

プラスチック基板として、下記のガラス板の説明において記載される無機化合物層をプラスチック板上に形成したものを用いることもできる。この場合、無機化合物層は反射防止層として作用させることもできる。無機化合物層をプラスチック板上に形成する場合も、前述した無機基板におけるのと同様の手法で形成することができる。

#### 【0162】

透明プラスチック基板に無機化合物層を形成する場合、両層の間には、ハードコート層を形成してもよい。ハードコート層を設けることにより、基板表面の硬度が向上すると共に、基板表面が平滑になるので、透明プラスチック基板と無機化合物層との密着性が向上し、耐引っ掻き強度の向上と、基板の屈曲に起因する無機化合物層へのクラックの発生を抑制することができる。このような基板を用いることで親水性部材の機械的強度を改善できる。ハードコート層の材質は、透明性、適度な強度、及び機械的強度を有するものであれば、特に限定されない。例えば、電離放射線や紫外線の照射による硬化樹脂や熱硬化性の樹脂が使用でき、特に紫外線照射硬化型アクリル系樹脂、有機ケイ素系樹脂、熱硬化性ポリシロキサン樹脂が好ましい。これらの樹脂の屈折率は、透明プラスチック基板の屈折率と同等、もしくはこれに近似していることがより好ましい。

#### 【0163】

このようなハードコート層の被膜方法は、特に限定されず、均一に塗布されるのであれば任意の方法を採用することができる。また、ハードコート層の膜厚は3 $\mu\text{m}$ 以上であれば十分な強度となるが、透明性、塗工精度、取り扱いの点から5～7 $\mu\text{m}$ の範囲が好ましい。さらにハードコート層に平均粒子径0.01～3 $\mu\text{m}$ の無機あるいは有機物粒子を混

合分散させることによって、一般的にアンチグレアと呼ばれる光拡散性処理を施すことができる。これらの粒子は透明であれば特に限定されないが、低屈折率材料が好ましく、酸化ケイ素、フッ化マグネシウムが安定性、耐熱性等の点で特に好ましい。光拡散性処理は、ハードコート層の表面に凹凸を設けることによって達成できる。これらの無機化合物層やハードコート層は基板と下塗り層との間に設けることで、基板と下塗り層の密着性を向上させることができる。

#### 【0164】

金属薄板としては、とくにアルミニウム板が好ましい。

アルミニウム板は、純アルミニウム板、アルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板、または、アルミニウムもしくはアルミニウム合金の薄膜にプラスチックがラミネートされているものである。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタン等がある。合金中の異元素の含有量は10質量%以下であるのが好ましい。本発明においては、純アルミニウム板が好ましいが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、わずかに異元素を含有するものでもよい。アルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、公知公用の素材のものを適宜利用することができる。

#### 【0165】

基板の厚さは0.05～0.6mmであるのが好ましく、0.08～0.2mmであるのがより好ましい。

#### 【0166】

アルミニウム板を使用するに先立ち、粗面化处理、陽極酸化処理等の表面処理を施すのが好ましい。表面処理により、基板の親水性の向上、および下塗り層と基板との密着性の確保が容易になる。アルミニウム板を粗面化处理するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための界面活性剤、有機溶剤、アルカリ性水溶液等による脱脂処理が行われる。アルミ基板の処理方法は公知の方法で行うことができる。

#### 【0167】

本発明で用いられる基板としては、上記のような表面処理をされ陽極酸化皮膜を有する基板そのままでも良いが、上層との接着性の一層改良のため、必要に応じて、特開2001-253181号公報や特開2001-322365号公報に記載されている陽極酸化皮膜のマイクロポアの拡大処理や封孔処理および親水性化合物を含有する水溶液に浸漬する表面親水化处理などを適宜選択して行うことができる。もちろんこれら拡大処理、封孔処理はこれらに記載のものに限られたものではなく従来公知の何れも方法も行うことができる。

たとえば封孔処理としては、蒸気封孔のほかフッ化ジルコン酸の単独処理、フッ化ナトリウムによる処理、塩化リチウムを添加した蒸気封孔でも可能である。

#### 【0168】

##### <封孔処理>

本発明に用いられる封孔処理は、特に限定されず、従来公知の方法を用いることができるが、中でも、無機フッ素化合物を含有する水溶液による封孔処理、水蒸気による封孔処理および熱水による封孔処理が好ましい。以下にそれぞれ説明する。

#### 【0169】

##### <無機フッ素化合物を含有する水溶液による封孔処理>

無機フッ素化合物を含有する水溶液による封孔処理に用いられる無機フッ素化合物としては、金属フッ化物が好適に挙げられる。

具体的には、例えば、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化カルシウム、フッ化マグネシウム、フッ化ジルコン酸ナトリウム、フッ化ジルコン酸カリウム、フッ化チタン酸ナトリウム、フッ化チタン酸カリウム、フッ化ジルコン酸アンモニウム、フッ化チタン酸アンモニウム、フッ化チタン酸カリウム、フッ化ジルコン酸、フッ化チタン酸、ヘキサフルオロケイ酸、フッ化ニッケル、フッ化鉄、フッ化リン酸、フッ化リン酸アンモニウムが挙げられる。中でも、フッ化ジルコン酸ナトリウム、フッ化チタン酸ナトリウム、フッ

化ジルコン酸、フッ化チタン酸が好ましい。

【0170】

水溶液中の無機フッ素化合物の濃度は、陽極酸化皮膜のマイクロポアの封孔を十分に行う点で、0.01質量%以上であるのが好ましく、0.05質量%以上であるのがより好ましく、また、耐汚れ性の点で、1質量%以下であるのが好ましく、0.5質量%以下であるのがより好ましい。

【0171】

無機フッ素化合物を含有する水溶液は、更に、リン酸塩化合物を含有するのが好ましい。リン酸塩化合物としては、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属等の金属のリン酸塩が好適に挙げられる。

具体的には、例えば、リン酸亜鉛、リン酸アルミニウム、リン酸アンモニウム、リン酸水素二アンモニウム、リン酸二水素アンモニウム、リン酸一アンモニウム、リン酸一カリウム、リン酸一ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸カルシウム、リン酸水素アンモニウムナトリウム、リン酸水素マグネシウム、リン酸マグネシウム、リン酸第一鉄、リン酸第二鉄、リン酸二水素ナトリウム、リン酸ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸鉛、リン酸二アンモニウム、リン酸二水素カルシウム、リン酸リチウム、リンタングステン酸、リンタングステン酸アンモニウム、リンタングステン酸ナトリウム、リンモリブデン酸アンモニウム、リンモリブデン酸ナトリウム、亜リン酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム、ピロリン酸ナトリウムが挙げられる。中でも、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二カリウムが好ましい。

無機フッ素化合物とリン酸塩化合物の組合せは、特に限定されないが、水溶液が、無機フッ素化合物として、少なくともフッ化ジルコン酸ナトリウムを含有し、リン酸塩化合物として、少なくともリン酸二水素ナトリウムを含有するのが好ましい。

【0172】

水溶液中のリン酸塩化合物の濃度は、耐汚れ性の向上の点で、0.01質量%以上であるのが好ましく、0.1質量%以上であるのがより好ましく、また、溶解性の点で、20質量%以下であるのが好ましく、5質量%以下であるのがより好ましい。

【0173】

水溶液中の各化合物の割合は、特に限定されないが、無機フッ素化合物とリン酸塩化合物の質量比が、1/200~10/1であるのが好ましく、1/30~2/1であるのがより好ましい。

また、水溶液の温度は、20℃以上であるのが好ましく、40℃以上であるのがより好ましく、また、100℃以下であるのが好ましく、80℃以下であるのがより好ましい。

また、水溶液は、pH1以上であるのが好ましく、pH2以上であるのがより好ましく、また、pH11以下であるのが好ましく、pH5以下であるのがより好ましい。

無機フッ素化合物を含有する水溶液による封孔処理の方法は、特に限定されず、例えば、浸漬法、スプレー法が挙げられる。これらは単独で1回または複数回用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

中でも、浸漬法が好ましい。浸漬法を用いて処理する場合、処理時間は、1秒以上であるのが好ましく、3秒以上であるのがより好ましく、また、100秒以下であるのが好ましく、20秒以下であるのがより好ましい。

【0174】

<水蒸気による封孔処理>

水蒸気による封孔処理は、例えば、加圧または常圧の水蒸気を連続的にまたは非連続的に、陽極酸化皮膜に接触させる方法が挙げられる。

水蒸気の温度は、80℃以上であるのが好ましく、95℃以上であるのがより好ましく、また、105℃以下であるのが好ましい。

水蒸気の圧力は、(大気圧-50mmAq)から(大気圧+300mmAq)までの範囲(1.00×10<sup>5</sup>~1.043×10<sup>5</sup>Pa)であるのが好ましい。

また、水蒸気を接触させる時間は、１秒以上であるのが好ましく、３秒以上であるのがより好ましく、また、１００秒以下であるのが好ましく、２０秒以下であるのがより好ましい。

【０１７５】

< 熱水による封孔処理 >

水蒸気による封孔処理は、例えば、陽極酸化皮膜を形成させたアルミニウム板を熱水に浸漬させる方法が挙げられる。

熱水は、無機塩（例えば、リン酸塩）または有機塩を含有していてもよい。

熱水の温度は、８０以上であるのが好ましく、９５以上であるのがより好ましく、また、１００以下であるのが好ましい。

10

また、熱水に浸漬させる時間は、１秒以上であるのが好ましく、３秒以上であるのがより好ましく、また、１００秒以下であるのが好ましく、２０秒以下であるのがより好ましい。

【０１７６】

< 親水化処理 >

親水化処理としては、米国特許第２，７１４，０６６号、同第３，１８１，４６１号、同第３，２８０，７３４号および同第３，９０２，７３４号の各明細書に記載されているようなアルカリ金属シリケート法がある。この方法においては、支持体をケイ酸ナトリウム等の水溶液で浸漬処理し、または電解処理する。そのほかに、特公昭３６－２２０６３号公報に記載されているフッ化ジルコン酸カリウムで処理する方法、米国特許第３，２７  
6，８６８号、同第４，１５３，４６１号および同第４，６８９，２７２号の各明細書に記載されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法等が挙げられる。

20

【０１７７】

基板は、中心線平均粗さが０．１０～１．２μmであるのが好ましい。この範囲で、下塗り層との良好な密着性と良好な汚れ難さが得られる。

【０１７８】

本発明で用いられるガラス板としては、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化スズ、酸化ジルコニウム、酸化ナトリウム、酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化ビスマス、酸化イットリウム、酸化セリウム、酸化亜鉛、ITO（Indium Tin Oxide）等の金属性酸化物；フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム、フッ化ランタン、フッ化セリウム、フッ化リチウム、フッ化トリウム等の金属ハロゲン化物；などで形成した無機化合物層を備えたガラス板を挙げることができる。また目的に応じ、フロート板ガラス、型板ガラス、スリ板ガラス、網入ガラス、線入ガラス、強化ガラス、合わせガラス、複層ガラス、真空ガラス、防犯ガラス、高断熱Low-E複層ガラスを使用することができる。また素板ガラスのまま、前記下塗り層および上塗り層を塗設できるが、必要に応じ、下塗り層および上塗り層の密着性を向上させる目的で、片面又は両面に、酸化法や粗面化法等により表面親水化処理を施すことができる。上記酸化法としては、例えばコロナ放電処理、グロー放電処理、クロム酸処理（湿式）、火炎処理、熱風処理、オゾン・紫外線照射処理等が挙げられる。粗面化法としては、サンドブラスト、ブラシ研磨等により機械的に粗面化することもできる。

30

40

【０１７９】

無機化合物層は、単層あるいは多層構成とすることができる。無機化合物層はその厚みによって、光透過性を維持させることもでき、また、反射防止層として作用させることもできる。無機化合物層の形成方法としては、例えば、ディップコーティング法、スピンコーティング法、フローコーティング法、スプレーコーティング法、ロールコーティング法、グラビアコーティング法などの塗布法、真空蒸着法、反応性蒸着法、イオンビームアシスト法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理蒸着法（PVD）、化学蒸着法（CVD）をはじめとする気相法など公知の方法を適用することができる。

【０１８０】

〔親水性部材使用時の層構成〕

50

本発明の親水性部材を、防汚性及び／または防曇性効果の発現を期待して使用する場合、その目的、形態、使用場所に応じ、適宜別の層を付加して使用することができる。以下に必要に応じ付加される層構成について述べる。

#### 【0181】

##### 1) 接着層

本発明の親水性部材を、別の基板上に貼り付けて使用する場合、基板の裏面に、接着層として、感圧接着剤である粘着剤が好ましく用いられる。粘着剤としては、ゴム系粘着剤、アクリル系粘着剤、シリコン系粘着剤、ビニルエーテル系、スチレン系粘着剤などの一般的に粘着シートに用いられるものが使用できる。

光学的に透明なものが必要な場合は光学用途向けの粘着剤が選ばれる。着色、半透明、マット調などの模様が必要な場合は、基板における模様付けのほかに粘着剤に、染料、有機や無機の微粒子を添加して効果を出すことも行うことができる。

粘着付与剤が必要な場合、樹脂、例えば、ロジン系樹脂、テルペン系樹脂、石油系樹脂、スチレン系樹脂およびこれらの水素添加物などの接着付与樹脂を１種類または混合して用いることができる。

本発明で用いられる粘着剤の粘着力は一般に言われる強粘着であり、 $200\text{ g} / 25\text{ mm}$ 以上、好ましくは $300\text{ g} / 25\text{ mm}$ 以上、さらに好ましくは $400\text{ g} / 25\text{ mm}$ 以上である。なお、ここでいう粘着力はJIS Z 0237に準拠し、180度剥離試験によって測定した値である。

#### 【0182】

##### 2) 離型層

本発明の親水性部材が前記の接着層を有する場合には、さらに離型層を付加することができる。離型層には、離型性をもたせるために、離型剤を含有させることが好ましい。離型剤としては、一般的に、ポリオルガノシロキサンからなるシリコン系離型剤、フッ素系化合物、ポリビニルアルコールの長鎖アルキル変性物、ポリエチレンイミンの長鎖アルキル変性物等が用いることができる。また、ホットメルト型離型剤、ラジカル重合、カチオン重合、重縮合反応等により離型性モノマーを硬化させるモノマー型離型剤などの各種の離型剤や、この他、アクリル-シリコン系共重合樹脂、アクリル-フッ素系共重合樹脂、及びウレタン-シリコン-フッ素系共重合樹脂などの共重合系樹脂、並びに、シリコン系樹脂とアクリル系樹脂との樹脂ブレンド、フッ素系樹脂とアクリル系樹脂との樹脂ブレンドが用いられる。また、フッ素原子及び／又はケイ素原子のいずれかの原子と、活性エネルギー線重合性基含有化合物を含む硬化性組成物を、硬化して得られるハードコート離型層としてもよい。

#### 【0183】

##### 3) その他の層

上塗り層（親水性層）の上に、保護層を設けてもよい。保護層は、ハンドリング時や輸送時、保管時などの親水性表面の傷つきや、汚れ物質の付着による親水性の低下を防止する機能を有する。保護層としては、上記離型層に用いた親水性ポリマー層を使用することができる。保護層は、親水性部材を適切な基板へ貼り付けた後には剥がされる。

#### 【0184】

##### 〔構造体の形態〕

本発明の親水性層を有する構造体は、シート状、ロール状あるいはリボン状の形態で供給されてもよく、適切な基板に貼り付けるために、あらかじめカットされたものとして供給することもできる。

#### 【0185】

本発明の親水性層を塗設した親水性部材は、窓ガラス等に適用（使用、貼り付け）する場合、視界確保の観点から透明性が重要である。本発明の親水性層は、透明性に優れ、膜厚が厚くても透明度が損なわれず、耐久性との両立が可能である。本発明の親水性層の厚さは、 $0.01\text{ }\mu\text{m} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ が好ましく、 $0.05\text{ }\mu\text{m} \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ がさらに好ましく、 $0.1\text{ }\mu\text{m} \sim 20\text{ }\mu\text{m}$ が最も好ましい。膜厚が $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上の場合は、十分な親水

性、耐久性が得られ好ましく、膜厚が $100\mu\text{m}$ 以下の場合は、クラックが入るなど製膜性に問題を来たすことがなく、好ましい。

本発明の親水性層の乾燥塗布量を好ましくは $0.01\text{g}/\text{m}^2 \sim 100\text{g}/\text{m}^2$ 、より好ましくは $0.02\text{g}/\text{m}^2 \sim 80\text{g}/\text{m}^2$ 、特に好ましくは $0.05\text{g}/\text{m}^2 \sim 50\text{g}/\text{m}^2$ とすることで、上記の膜厚を得ることができる。

また、下塗り層の厚さは、 $0.01\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ が好ましく、 $0.02\mu\text{m} \sim 80\mu\text{m}$ がさらに好ましく、 $0.05\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ が特に好ましい。

下塗り層組成物の乾燥塗布量を好ましくは $0.01\text{g}/\text{m}^2 \sim 100\text{g}/\text{m}^2$ 、より好ましくは $0.02\text{g}/\text{m}^2 \sim 80\text{g}/\text{m}^2$ 、特に好ましくは $0.05\text{g}/\text{m}^2 \sim 50\text{g}/\text{m}^2$ とすることで、上記の膜厚を得ることができる。

透明性は、分光光度計で可視光領域( $400\text{nm} \sim 800\text{nm}$ )の光透過率を測定し評価する。光透過率が $100\% \sim 70\%$ が好ましく、 $95\% \sim 75\%$ がより好ましく、 $95\% \sim 80\%$ の範囲にあることが最も好ましい。この範囲にあることによって、視界をささげることなく、親水性層を塗設した親水性部材を各種用途に適用することができる。

#### 【0186】

本発明の親水性部材は、上記のように、下塗り層用組成物および親水性組成物を、適切な基板上に塗布し、加熱、乾燥して表面親水性層を形成することで得ることができる。

下塗り層用組成物および親水性組成物の塗布方法は、公知の塗布方法を採用でき、例えばスプレーコーティング法、ディップコーティング法、フローコーティング法、スピンコーティング法、ロールコーティング法、フィルムアプリーター法、スクリーン印刷法、パーコーター法、刷毛塗り、スポンジ塗り等の方法が適用できる。

#### 【0187】

本発明の親水性部材が適用可能なものとしては、例えば、防曇効果を期待する場合には透明なものであり、透明なガラス基板または透明なプラスチック基板、レンズ、プリズム、鏡等である。

ガラスとしては、ソーダガラス、鉛ガラス、硼珪酸ガラスなどの何れのガラスを使用しても良い。また目的に応じ、フロート板ガラス、型板ガラス、スリ板ガラス、網入ガラス、線入ガラス、強化ガラス、合わせガラス、複層ガラス、真空ガラス、防犯ガラス、高断熱Low-E複層ガラスを使用することができる。

防曇効果を有する部材が適用可能な用途としては、車両用バックミラー、浴室用鏡、洗面所用鏡、歯科用鏡、道路鏡のような鏡；眼鏡レンズ、光学レンズ、写真機レンズ、内視鏡レンズ、照明用レンズ、半導体用レンズ、複写機用レンズのようなレンズ；プリズム；建物や監視塔の窓ガラス；その他建材用ガラス；自動車、鉄道車両、航空機、船舶、潜水艇、雪上車、ロープウェイのゴンドラ、遊園地のゴンドラ、種々の乗物の窓ガラス；自動車、鉄道車両、航空機、船舶、潜水艇、雪上車、スノーモービル、オートバイ、ロープウェイのゴンドラ、遊園地のゴンドラ、種々の乗物の風防ガラス；防護用ゴーグル、スポーツ用ゴーグル、防護用マスクのシールド、スポーツ用マスクのシールド、ヘルメットのシールド、冷凍食品陳列ケースのガラス；計測機器のカバーガラス、及び上記物品表面に貼付させるためのフィルムを含む。最も好ましい用途は、自動車用及び建材用のガラスである。

#### 【0188】

また、本発明の表面親水性部材に防汚効果を期待する場合には、その基板は、例えば、ガラス、プラスチック以外にも、金属、セラミックス、木、石、セメント、コンクリート、繊維、布帛、紙、それらの組合せ、それらの積層体が、いずれも好適に利用できる。

防汚効果を有する部材が適用可能な用途としては、建材、外壁や屋根のような建物外装、建物内装、窓枠、窓ガラス、構造部材、自動車、鉄道車両、航空機、船舶、自転車、オートバイのような乗物の外装及び塗装、機械装置や物品の外装、防塵カバー及び塗装、交通標識、各種表示装置、広告塔、道路用防音壁、鉄道用防音壁、橋梁、ガードレールの外装及び塗装、トンネル内装及び塗装、碍子、太陽電池カバー、太陽熱温水器集熱カバー、ビニールハウス、車両用照明灯のカバー、住宅設備、便器、浴槽、洗面台、照明器具、照

10

20

30

40

50

明カバー、台所用品、食器、食器洗浄器、食器乾燥器、流し、調理レンジ、キッチンフード、換気扇、及び上記物品表面に貼付させるためのフィルムを含む。

看板、交通標識、防音壁、ビニールハウス、碍子、乗物用カバー、テント材、反射板、雨戸、網戸、太陽電池用カバー、太陽熱温水器等の集熱器用カバー、街灯、舗道、屋外照明、人工滝・人工噴水用石材・タイル、橋、温室、外壁材、壁間や硝子間のシーラー、ガードレール、ベランダ、自動販売機、エアコン室外機、屋外ベンチ、各種表示装置、シャッター、料金所、料金ボックス、屋根樋、車両用ランプ保護カバー、防塵カバー及び塗装、機械装置や物品の塗装、広告塔の外装及び塗装、構造部材、住宅設備、便器、浴槽、洗面台、照明器具、台所用品、食器、食器乾燥器、流し、調理レンジ、キッチンフード、換気扇、窓レール、窓枠、トンネル内壁、トンネル内照明、窓サッシ、熱交換器用放熱フィン、舗道、浴室用洗面所用鏡、ビニールハウス天井、洗面化粧台、自動車ボディ、及びそれら物品に貼着可能なフィルム、ワッペン等を含む。

10

雪国用屋根材、アンテナ、送電線等への適用も可能であり、その際は、着雪防止性にも優れた特性が得られる。

#### 【0189】

また本発明の表面親水性部材に水等の速乾性を期待する場合にも、その基材は、例えば、ガラス、プラスチック以外にも、金属、セラミックス、木、石、セメント、コンクリート、繊維、布帛、紙、それらの組合せ、それらの積層体が、いずれも好適に利用できる。水等の速乾性効果を有する部材が適用可能な用途としては、建材、外壁や屋根のような建物外装、建物内装、窓枠、窓ガラス、構造部材、自動車、鉄道車両、航空機、船舶、自転車、オートバイのような乗物の外装及び塗装、機械装置や物品の外装、防塵カバー及び塗装、交通標識、各種表示装置、広告塔、道路用防音壁、鉄道用防音壁、橋梁、ガードレールの外装及び塗装、トンネル内装及び塗装、碍子、太陽電池カバー、太陽熱温水器集熱カバー、ビニールハウス、車両用照明灯のカバー、住宅設備、便器、浴槽、洗面台、照明器具、照明カバー、台所用品、食器、食器洗浄器、食器乾燥器、流し、調理レンジ、キッチンフード、換気扇、及び上記物品表面に貼付させるためのフィルムを含む。

20

看板、交通標識、防音壁、ビニールハウス、碍子、乗物用カバー、テント材、反射板、雨戸、網戸、太陽電池用カバー、太陽熱温水器等の集熱器用カバー、街灯、舗道、屋外照明、人工滝・人工噴水用石材・タイル、橋、温室、外壁材、壁間や硝子間のシーラー、ガードレール、ベランダ、自動販売機、エアコン室外機、屋外ベンチ、各種表示装置、シャッター、料金所、料金ボックス、屋根樋、車両用ランプ保護カバー、防塵カバー及び塗装、機械装置や物品の塗装、広告塔の外装及び塗装、構造部材、住宅設備、便器、浴槽、洗面台、照明器具、台所用品、食器、食器乾燥器、流し、調理レンジ、キッチンフード、換気扇、窓レール、窓枠、トンネル内壁、トンネル内照明、窓サッシ、熱交換器用放熱フィン、舗道、浴室用洗面所用鏡、ビニールハウス天井、洗面化粧台、自動車ボディ、及びそれら物品に貼着可能なフィルム、ワッペン等を含む。またこれらの用途に使用される製品を製造する工程において乾燥工程を有する場合は乾燥時間が短縮でき生産性が向上する効果も期待できる。

30

#### 【0190】

上記用途の中でも、本発明に係る親水性部材は、フィン材に適用することが好ましく、アルミニウム製フィン材に適用することが好ましい。すなわち、本発明に係る親水性膜形成用組成物をフィン材（好ましくはアルミニウム製フィン材）に塗布し、フィン材表面に親水性層を形成することが好ましい。

40

室内エアコンや自動車エアコン等の熱交換器等に用いられるアルミニウム製フィン材は、冷房時に発生する凝集水が水滴となりフィン間にとどまることで水のブリッジが発生し、冷房能力が低下する。またフィン間に埃などが付着することでも、同様に冷房能力が低下する。これらの問題に対し、本発明の親水性部材をフィン材に適用することで、親水性、防汚性、及びそれらの持続性に優れたフィン材が得られる。本発明に係るフィン材は、パルミチン酸に1時間曝気、30分水洗、30分乾燥を5サイクル繰返した後の水接触角が40°以下であることが好ましい。

50

## 【0191】

フィン材に用いられるアルミニウムとしては、表面が脱脂されたもの、必要に応じて化成処理されたアルミニウム板を挙げることができる。アルミニウム製のフィン材は、表面が化成処理されていることが親水化処理皮膜の付着性、耐食性などの点から好適である。上記化成処理としては、例えば、クロメート処理を挙げることができ、その代表例として、アルカリ塩-クロム酸塩法（B・V・法、M・B・V・法、E・W・法、アルロック法、ピルミン法）、クロム酸法、クロメート法、リン酸クロム酸法などの処理法、及びクロム酸クロムを主体とした組成物による無水洗塗布型処理法などが挙げられる。

## 【0192】

例えば、熱交換器用フィン材に用いられるアルミニウム等薄板としては、JIS規格で、1100、1050、1200、1N30等の純アルミニウム板、2017、2014等のAl-Cu系合金板、3003、3004等のAl-Mn系合金板、5052、5083等のAl-Mg系合金板、さらには6061等のAl-Mg-Si系合金板等のいずれを用いても良く、またその形状はシートおよびコイルのいずれでも良い。

## 【0193】

また、本発明に係るフィン材は、熱交換器に用いることが好ましい。本発明に係るフィン材を用いた熱交換器は、優れた親水性、防汚性及びそれらの持続性を有しているので、フィン間に水滴や埃などが付着するのを防止することができる。熱交換器としては、例えば、室内用クーラーやエアコン、建設機械用オイルクーラー、自動車のラジエーター、キャパシタ等に使用される熱交換器が挙げられる。

また、本発明に係るフィン材を用いた熱交換器をエアコンに使用することが好ましい。本発明に係るフィン材は、優れた親水性、防汚性及びそれらの持続性を有しているので、前述のような冷房能力の低下等の問題が改善されたエアコンを提供することができる。エアコンとしては、ルームエアコン、パッケージエアコン、カーエアコン等、いずれのものでもよい。

その他、本発明の熱交換器、エアコンには公知の技術（例えば特開2002-106882号公報、特開2002-156135号公報など）を用いることができ、特に制限されない。

## 【実施例】

## 【0194】

以下本発明を実施例によって詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

## （特定親水性ポリマー（I-1）の合成）

300ml三口フラスコにアクリルアミド28.3g、アクリルアミド-3-（トリエトキシシリル）プロピル27.5g、及び1-メトキシ-2-プロパノール85gを入れ、80℃窒素気流下、2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオン酸）ジメチル0.7gを加えた。6時間攪拌しながら同温度に保った後、室温まで冷却した。n-ヘキサン2リットル中に投入し、析出した固体をろ取した。得られた固体をn-ヘキサンにて洗浄後、前記例示化合物（I-1）である特定親水性ポリマー（I-1）を得た。乾燥後の質量は53.2gであった。GPC（ポリエチレンオキシド標準）により質量平均分子量22,000のポリマーであった。

以後、実施例にて使用した特定親水性ポリマーは上記と同様の手法により合成し、評価に使用した。

## 【0195】

## （実施例1）

## 〔親水性ゾルゲル液〕

精製水100g中に、（A）特定親水性ポリマー（I-1）11.3gを混合し、室温で2時間攪拌して、調製した。

## 〔親水性組成物〕

前記親水性ゾルゲル液に下記（G）アニオン系界面活性剤（1）の5質量%水溶液2.

10

20

30

40

50

3 g、精製水 115 g を混合し、親水性組成物とした。

〔下塗り層用ゾルゲル液〕

エチルアルコール 14.2 g、精製水 50 g 中に、(C) テトラメトキシシラン 4.0 g、(D) メチルトリメトキシシラン 4.0 g を混合し、室温で 2 時間攪拌して、調製した。

〔下塗り層用組成物〕

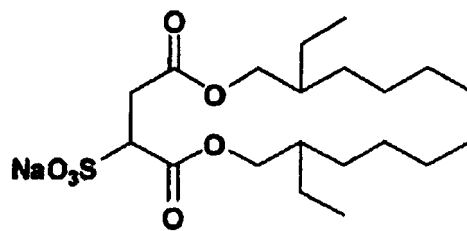
上記下塗り層用ゾルゲル液に下記 (G) アニオン系界面活性剤 (1) の 5 質量 % 水溶液 2.8 g、精製水 240 g を混合し、塗布液とした。

〔塗布方法〕

アルカリ脱脂されたアルミ基板 (厚み約 100  $\mu\text{m}$ ) を準備し、該アルミ基板に前記下塗り層用組成物をバー塗布し、150、30 分でオープン乾燥して、乾燥塗布量 0.1 g /  $\text{m}^2$  の下塗り層を形成した。室温まで十分冷却した後に、前記親水性組成物をバー塗布し、150、30 分でオープン乾燥して、乾燥塗布量 0.4 g /  $\text{m}^2$  の上塗り層を形成し、親水性部材を得た。

【0196】

【化30】



アニオン系界面活性剤 (1)

【0197】

(実施例 2)

実施例 1 において、親水性ゾルゲル液に (E) 触媒として 1 N 塩酸水溶液 0.05 g を添加した以外は実施例 1 と同様に親水性部材を作成した。

(実施例 3)

実施例 1 において、親水性ゾルゲル液に (E) 触媒としてアセチルアセトン 0.1 g、オルトチタン酸テトラエチル 0.1 g を添加した以外は実施例 1 と同様に親水性部材を作成した。

【0198】

(実施例 4、5)

親水性ゾルゲル液に添加する (E) 触媒を下記のものに変更した以外は実施例 2 と同様に親水性部材を作成した。

実施例 4：エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート (川研ファインケミカル (株) 製、ALCH) 0.2 g

実施例 5：ジルコニウムキレート化合物 0.2 g

攪拌器を備えた反応機に、テトラブトキシジルコニウム 50 g、アセト酢酸エチル 20 g を加え、室温で 1 時間攪拌してジルコニウムキレート化合物を得た。

【0199】

(実施例 6)

実施例 2 において、下塗り層用ゾルゲル液に (E) 触媒として 1 N 塩酸水溶液 0.05 g を添加した以外は実施例 2 と同様に親水性部材を作成した。

【0200】

(実施例 7)

実施例 3 において、下塗り層用ゾルゲル液に (E) 触媒として 1 N 塩酸水溶液 0.05 g を添加した以外は実施例 2 と同様に親水性部材を作成した。

## 【 0 2 0 1 】

## ( 実施例 8 )

実施例 3 において、下塗り層用ゾルゲル液に ( E ) 触媒としてアセチルアセトン 0 . 1 g、オルトチタン酸テトラエチル 0 . 1 g を添加した以外は実施例 3 と同様に親水性部材を作成した。

## 【 0 2 0 2 】

## ( 実施例 9、10 )

下塗り層用ゾルゲル液に添加する ( E ) 触媒を下記のものに変更した以外は実施例 8 と同様に親水性部材を作成した。

実施例 9：エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート ( 川研ファインケミカル ( 株 ) 製、ALCH ) 0 . 2 g

実施例 10：ジルコニウムキレート化合物 0 . 2 g

攪拌器を備えた反応機に、テトラブトキシジルコニウム 50 g、アセト酢酸エチル 20 g を加え、室温で 1 時間攪拌してジルコニウムキレート化合物を得た。

## 【 0 2 0 3 】

## ( 実施例 11 ~ 13 )

実施例 8 において、親水性ゾルゲル液に下記化合物を添加した以外は実施例 8 と同様に親水性部材を作成した。

実施例 11：テトラメトキシシラン 0 . 5 g

実施例 12：テトラメトキシシラン 1 . 0 g

実施例 13：テトラエトキシチタネート 0 . 5 g

## 【 0 2 0 4 】

## ( 実施例 14 ~ 18 )

( A ) 特定親水性ポリマー ( I - 1 ) を下記のものに変更した以外は実施例 8 と同様に親水性部材を作成した。

実施例 14：特定親水性ポリマー ( I - 5 )

実施例 15：特定親水性ポリマー ( I - 21 )

実施例 16：特定親水性ポリマー ( I - 34 )

実施例 17：特定親水性ポリマー ( I - 71 )

実施例 18：特定親水性ポリマー ( I - 81 )

## 【 0 2 0 5 】

## ( 実施例 19 ~ 24 )

下塗り層用ゾルゲル液中の ( C ) テトラメトキシシラン、( D ) メチルトリメトキシシランの組み合わせを下記のものに変更した以外は実施例 8 と同様に親水性部材を作成した。

実施例 19：( C ) テトラエトキシチタネート、( D ) メチルトリエトキシシラン

実施例 20：( C ) トリエトキシアルミエート、( D ) メチルトリエトキシシラン

実施例 21：( C ) テトラメトキシシラン、( D ) メチルトリエトキシシラン

実施例 22：( C ) テトラメトキシシラン、( D ) エチルトリメトキシシラン

実施例 23：( C ) テトラエトキシシラン、( D ) メチルトリメトキシシラン

実施例 24：( C ) テトラメトキシシラン、( D ) ジメチルジメトキシシラン

## 【 0 2 0 6 】

## ( 実施例 25 ~ 29 )

下塗り層用ゾルゲル液中の ( C ) テトラメトキシシラン、( D ) メチルトリメトキシシランの添加量を下記のものに変更した以外は実施例 8 と同様に親水性部材を作成した。

実施例 25：( C ) テトラメトキシシラン 2 . 4 g、( D ) メチルトリメトキシシラン 5 . 6 g

実施例 26：( C ) テトラメトキシシラン 5 . 6 g、( D ) メチルトリメトキシシラン 2 . 4 g

実施例 27：( C ) テトラメトキシシラン 7 . 2 g、( D ) メチルトリメトキシシラン

10

20

30

40

50

0.8 g

実施例 28 : (C) テトラメトキシシラン 7.6 g、(D) メチルトリメトキシシラン

0.4 g

実施例 29 : (C) テトラメトキシシラン 1.6 g、(D) メチルトリメトキシシラン

6.4 g

【0207】

(実施例 30 ~ 34)

(G) アニオン系界面活性剤 (1) を下記のものに変更した以外は実施例 8 と同様に親水性部材を作成した。

実施例 30 : アニオン系界面活性剤 (2)

10

実施例 31 : 両性系界面活性剤 (3)

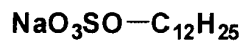
実施例 32 : 両性系界面活性剤 (4)

実施例 33 : フッ素系界面活性剤 (5)

実施例 34 : フッ素系界面活性剤 (6)

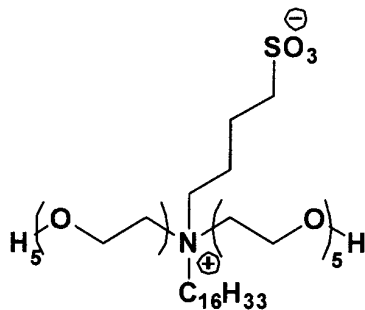
【0208】

【化 31】

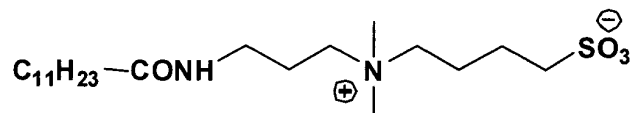


アニオン系界面活性剤 (2)

20

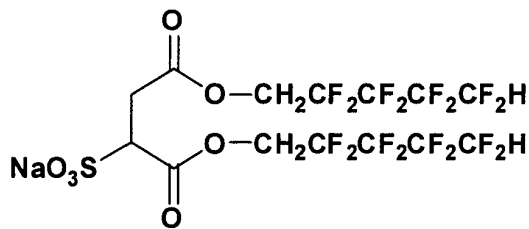


両性系界面活性剤 (3)

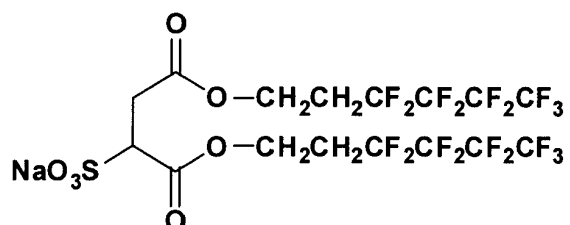


両性系界面活性剤 (4)

30



フッ素系界面活性剤 (5)



フッ素系界面活性剤 (6)

40

【0209】

(実施例 35)

基板を下記のものに変更した以外は実施例 8 と同様に親水性部材を作成した。

実施例 35 : 表面をグロー処理により親水化したポリエチレンレテフタレート基板 (厚み 50 μm)

【0210】

(実施例 36 ~ 38)

(A) 特定親水性ポリマー (I-1) を下記のものに変更した以外は実施例 35 と同様に親水性部材を作成した。

50

実施例 36：特定親水性ポリマー（I - 5）

実施例 37：特定親水性ポリマー（I - 21）

実施例 38：特定親水性ポリマー（I - 34）

【0211】

（実施例 39）

基板を下記のものに変更した以外は実施例 8 と同様に親水性部材を作成した。

実施例 39：表面がけん化処理により親水化した TAC 基板（厚み 30 μm）

【0212】

（実施例 40～42）

（A）特定親水性ポリマー（I - 1）を下記のものに変更した以外は実施例 39 と同様 10  
に親水性部材を作成した。

実施例 40：特定親水性ポリマー（I - 5）

実施例 41：特定親水性ポリマー（I - 21）

実施例 42：特定親水性ポリマー（I - 34）

【0213】

（実施例 43、44）

実施例 8 の親水性組成物に下記化合物 2 g を添加した以外は実施例 8 と同様に親水性部 材を作成した。

実施例 43：オキシ塩化ジルコニウム（添加剤 1）

実施例 44：テトラキス（アセチルアセトナト）ジルコニウム（添加剤 2） 20

【0214】

（実施例 45、46）

実施例 8 の親水性組成物に下記化合物 0.5 g を添加した以外は実施例 8 と同様に親水 性部材を作成した。

実施例 45：TBZ（中国興業（株）製）（抗菌剤 1）

実施例 46：ゼオミック（シナネン（株）製）（抗菌剤 2）

【0215】

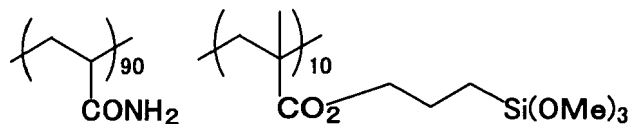
（比較例 1）

前記実施例 8 において、本発明の特定親水性ポリマー（I - 1）に代えて、本発明の範 囲外の下記構造を有する比較親水性ポリマー（i）（質量平均分子量 10000）を用いた 30  
他は、同様にして比較例 1 の親水性部材を得た。なお、繰り返し単位数値は、組成比であ  
る。

【0216】

【化 32】

比較親水性ポリマー(i)



40

【0217】

（比較例 2）

前記実施例 8 において、下塗り層用ゾルゲル液中の（C）テトラメトキシシランを 8 g にし、（D）メチルトリメトキシシランを添加しなかった以外は、同様にして比較例 2 の 親水性部材を得た。

【0218】

（比較例 3）

前記実施例 8 において、下塗り層を形成せずに上塗り層を形成した以外は、同様にして 50

比較例 3 の親水性部材を得た。

#### 【 0 2 1 9 】

( 特定親水性ポリマー ( I I - 1 ) の合成 )

2 0 0 m l 三口フラスコにアクリルアミド 2 5 g、3 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン 3 . 5 g、ジメチルホルムアミド 5 1 . 3 g を入れて 6 5 室素気流下、2 , 2 ' - アゾビス ( 2 , 4 - ジメチルバレロニトリル ) 0 . 2 5 g 添加し、反応を開始した。6 時間攪拌した後、室温まで戻し、メタノール 1 . 5 L 中に投入したところ固体が析出した。得られた固体をアセトンにて洗浄後、前記例示化合物 ( I I - 1 ) である親水性ポリマー ( I I - 1 ) を得た。乾燥後の質量は 2 1 . 7 g であった。GPC ( ポリエチレンオキシド標準 ) により質量平均分子量 9 , 0 0 0 のポリマーであった。

10

以後、実施例にて使用した特定親水性ポリマーは上記と同様の手法により合成し、評価に使用した。

#### 【 0 2 2 0 】

( 実施例 4 7 )

〔 親水性ゾルゲル液 〕

精製水 1 0 0 g 中に、( B ) 特定親水性ポリマー ( I I - 1 ) 1 1 . 3 g、( E ) 触媒として 1 N 塩酸水溶液 0 . 0 5 g を混合し、室温で 2 時間攪拌して、調製した。

〔 親水性組成物 〕

前記親水性ゾルゲル液に実施例 1 に記載の ( G ) アニオン系界面活性剤 ( 1 ) の 5 質量 % 水溶液 2 . 3 g、精製水 1 1 5 g を混合し、親水性組成物とした。

20

〔 下塗り層用ゾルゲル液 〕

エチルアルコール 1 4 . 2 g、精製水 5 0 g 中に、( C ) テトラメトキシシラン 4 . 0 g、( D ) メチルトリメトキシシラン 4 . 0 g、( E ) 触媒として 1 N 塩酸水溶液 0 . 0 5 g を混合し、室温で 2 時間攪拌して、調製した。

〔 下塗り層用組成物 〕

上記下塗り層用ゾルゲル液に実施例 1 に記載の ( G ) アニオン系界面活性剤 ( 1 ) の 5 質量 % 水溶液 2 . 8 g、精製水 2 4 0 g を混合し、塗布液とした。

〔 塗布方法 〕

アルカリ脱脂されたアルミ基板 ( 厚み約 1 0 0  $\mu$  m ) を準備し、該アルミ基板に前記下塗り層用組成物をバー塗布し、1 5 0 、3 0 分でオープン乾燥して、乾燥塗布量 0 . 1 g / m<sup>2</sup> の下塗り層を形成した。室温まで十分冷却した後に、前記親水性組成物をバー塗布し、1 5 0 、3 0 分でオープン乾燥して、乾燥塗布量 0 . 4 g / m<sup>2</sup> の上塗り層を形成し、親水性部材を得た。

30

#### 【 0 2 2 1 】

( 実施例 4 8 )

親水性ゾルゲル液に添加する ( E ) 触媒を下記のものに変更した以外は実施例 4 7 と同様に親水性部材を作成した。

実施例 4 8 : アセチルアセトン 0 . 1 g、オルトチタン酸テトラエチル 0 . 1 g

#### 【 0 2 2 2 】

( 実施例 4 9 )

下塗り層用ゾルゲル液に添加する ( E ) 触媒を下記のものに変更した以外は実施例 4 8 と同様に親水性部材を作成した。

実施例 4 9 : アセチルアセトン 0 . 1 g、オルトチタン酸テトラエチル 0 . 1 g

#### 【 0 2 2 3 】

( 実施例 5 0 ~ 5 3 )

( B ) 特定親水性ポリマー ( I I - 1 ) を下記のものに変更した以外は実施例 4 9 と同様に親水性部材を作成した。

実施例 5 0 : 特定親水性ポリマー ( I I - 1 2 )

実施例 5 1 : 特定親水性ポリマー ( I I - 3 2 )

実施例 5 2 : 特定親水性ポリマー ( I I - 8 1 )

50

実施例 53：特定親水性ポリマー（II-91）

【0224】

（実施例 54～56）

実施例 49 において、親水性ゾルゲル液に下記化合物を添加した以外は実施例 49 と同様に親水性部材を作成した。

実施例 54：テトラメトキシシラン 0.5 g

実施例 55：テトラメトキシシラン 1.0 g

実施例 56：テトラエトキシチタネート 0.5 g

【0225】

（実施例 57～62）

下塗り層用ゾルゲル液中の（C）テトラメトキシシラン、（D）メチルトリメトキシシランの組み合わせを下記のものに変更した以外は実施例 49 と同様に親水性部材を作成した。

実施例 57：（C）テトラエトキシチタネート、（D）メチルトリエトキシシラン

実施例 58：（C）トリエトキシアルミエート、（D）メチルトリエトキシシラン

実施例 59：（C）テトラメトキシシラン、（D）メチルトリエトキシシラン

実施例 60：（C）テトラメトキシシラン、（D）エチルトリメトキシシラン

実施例 61：（C）テトラエトキシシラン、（D）メチルトリメトキシシラン

実施例 62：（C）テトラメトキシシラン、（D）ジメチルジメトキシシラン

【0226】

（実施例 63～67）

下塗り層用ゾルゲル液中の（C）テトラメトキシシラン、（D）メチルトリメトキシシランの添加量を下記のものに変更した以外は実施例 49 と同様に親水性部材を作成した。

実施例 63：（C）テトラメトキシシラン 2.4 g、（D）メチルトリメトキシシラン 5.6 g

実施例 64：（C）テトラメトキシシラン 5.6 g、（D）メチルトリメトキシシラン 2.4 g

実施例 65：（C）テトラメトキシシラン 7.2 g、（D）メチルトリメトキシシラン 0.8 g

実施例 66：（C）テトラメトキシシラン 7.6 g、（D）メチルトリメトキシシラン 0.4 g

実施例 67：（C）テトラメトキシシラン 1.6 g、（D）メチルトリメトキシシラン 6.4 g

【0227】

（実施例 68～72）

（G）アニオン系界面活性剤（1）を下記のものに変更した以外は実施例 49 と同様に親水性部材を作成した。

実施例 68：実施例 30 に記載のアニオン系界面活性剤（2）

実施例 69：実施例 31 に記載の両性系界面活性剤（3）

実施例 70：実施例 32 に記載の両性系界面活性剤（4）

実施例 71：実施例 33 に記載のフッ素系界面活性剤（5）

実施例 72：実施例 34 に記載のフッ素系界面活性剤（6）

【0228】

（実施例 73）

基板を下記のものに変更した以外は実施例 49 と同様に親水性部材を作成した。

実施例 73：表面をグロー処理により親水化したポリエチレンレテフタレート基板（厚み 50 μm）

【0229】

（実施例 74）

（B）特定親水性ポリマー（II-1）を下記のものに変更した以外は実施例 73 と同

10

20

30

40

50

様に親水性部材を作成した。

実施例 7 4 : 特定親水性ポリマー ( I I - 1 2 )

【 0 2 3 0 】

( 実施例 7 5 )

基板を下記のものに変更した以外は実施例 4 9 と同様に親水性部材を作成した。

実施例 7 5 : 表面がけん化処理により親水化した T A C 基板 ( 厚み 3 0  $\mu$  m )

【 0 2 3 1 】

( 実施例 7 6 )

( B ) 特定親水性ポリマー ( I I - 1 ) を下記のものに変更した以外は実施例 7 5 と同様に親水性部材を作成した。

10

実施例 7 6 : 特定親水性ポリマー ( I I - 1 2 )

【 0 2 3 2 】

( 比較例 4 )

前記実施例 4 9 において、下塗り層用ゾルゲル液中の ( C ) テトラメトキシシランを 8 g にし、( D ) メチルトリメトキシシランを添加しなかった以外は、同様にして比較例 4 の親水性部材を得た。

【 0 2 3 3 】

( 比較例 5 )

前記実施例 4 9 において、下塗り層を形成せずに上塗り層を形成した以外は、同様にして比較例 5 の親水性部材を得た。

20

【 0 2 3 4 】

( 実施例 7 7 )

〔 親水性ゾルゲル液 〕

精製水 1 0 0 g 中に、( A ) 特定親水性ポリマー ( I - 1 ) 7 . 5 g、( B ) 特定親水性ポリマー ( I I - 1 ) 2 . 5 g、( E ) 触媒としてアセチルアセトン 0 . 1 g、オルトチタン酸テトラエチル 0 . 1 g を混合し、室温で 2 時間攪拌して、調製した。

〔 親水性組成物 〕

前記親水性ゾルゲル液に実施例 1 に記載の ( G ) アニオン系界面活性剤 ( 1 ) の 5 質量 % 水溶液 2 . 3 g、精製水 1 1 5 g を混合し、親水性組成物とした。

〔 下塗り層用ゾルゲル液 〕

30

エチルアルコール 1 4 . 2 g、精製水 5 0 g 中に、( C ) テトラメトキシシラン 4 . 0 g、( D ) メチルトリメトキシシラン 4 . 0 g、( E ) 触媒としてアセチルアセトン 0 . 1 g、オルトチタン酸テトラエチル 0 . 1 g を混合し、室温で 2 時間攪拌して、調製した。

〔 下塗り層用組成物 〕

上記下塗り層用ゾルゲル液に実施例 1 に記載の ( G ) アニオン系界面活性剤 ( 1 ) の 5 質量 % 水溶液 2 . 8 g、精製水 2 4 0 g を混合し、塗布液とした。

〔 塗布方法 〕

アルカリ脱脂されたアルミ基板 ( 厚み約 1 0 0  $\mu$  m ) を準備し、該アルミ基板に前記下塗り層用組成物をバー塗布し、1 5 0 、3 0 分でオープン乾燥して、乾燥塗布量 0 . 1 g / m<sup>2</sup> の下塗り層を形成した。室温まで十分冷却した後に、前記親水性組成物をバー塗布し、1 5 0 、3 0 分でオープン乾燥して、乾燥塗布量 0 . 4 g / m<sup>2</sup> の上塗り層を形成し、親水性部材を得た。

40

【 0 2 3 5 】

( 実施例 7 8 、7 9 )

( B ) 特定親水性ポリマー ( I I - 1 ) を下記のものに変更した以外は実施例 7 7 と同様に親水性部材を作成した。

実施例 7 8 : 特定親水性ポリマー ( I I - 1 2 )

実施例 7 9 : 特定親水性ポリマー ( I I - 3 2 )

【 0 2 3 6 】

50

(実施例 80、81)

(A) 特定親水性ポリマー (I - 1) を下記のものに変更した以外は実施例 77 と同様に親水性部材を作成した。

実施例 80 : 特定親水性ポリマー (I - 5)

実施例 81 : 特定親水性ポリマー (I - 21)

【0237】

(実施例 82、83)

親水性ゾルゲル液中の (A) 特定親水性ポリマー (I - 1)、(B) 特定親水性ポリマー (II - 1) の添加量を下記のものに変更した以外は実施例 77 と同様に親水性部材を作成した。

実施例 82 : (A) 特定親水性ポリマー (I - 1) 9.5 g、(B) 特定親水性ポリマー (II - 1) 0.5 g

実施例 83 : (A) 特定親水性ポリマー (I - 1) 5.0 g、(B) 特定親水性ポリマー (II - 1) 5.0 g

実施例 84 : (A) 特定親水性ポリマー (I - 1) 9.8 g、(B) 特定親水性ポリマー (II - 1) 0.2 g

実施例 85 : (A) 特定親水性ポリマー (I - 1) 4.0 g、(B) 特定親水性ポリマー (II - 1) 6.0 g

【0238】

(実施例 86、87)

実施例 77 において、親水性ゾルゲル液に下記化合物を添加した以外は実施例 77 と同様に親水性部材を作成した。

実施例 86 : テトラメトキシシラン 0.5 g

実施例 87 : テトラメトキシシラン 1.0 g

【0239】

(実施例 88、89)

下塗り層用ゾルゲル液中の (C) テトラメトキシシラン、(D) メチルトリメトキシシランの添加量を下記のものに変更した以外は実施例 77 と同様に親水性部材を作成した。

実施例 88 : (C) テトラメトキシシラン 5.6 g、(D) メチルトリメトキシシラン 2.4 g

実施例 89 : (C) テトラメトキシシラン 7.2 g、(D) メチルトリメトキシシラン 0.8 g

【0240】

(実施例 90)

基板を下記のものに変更した以外は実施例 77 と同様に親水性部材を作成した。

実施例 90 : 表面をグロー処理により親水化したポリエチレンレテフタレート基板 (厚み 50  $\mu$ m)

【0241】

(実施例 91)

(B) 特定親水性ポリマー (II - 1) を下記のものに変更した以外は実施例 90 と同様に親水性部材を作成した。

実施例 91 : 特定親水性ポリマー (II - 12)

【0242】

(実施例 92、93)

(A) 特定親水性ポリマー (I - 1) を下記のものに変更した以外は実施例 90 と同様に親水性部材を作成した。

実施例 92 : 特定親水性ポリマー (I - 5)

実施例 93 : 特定親水性ポリマー (I - 21)

【0243】

(実施例 94)

10

20

30

40

50

基板を下記のものに変更した以外は実施例 77 と同様に親水性部材を作成した。

実施例 94：表面がけん化処理により親水化した TAC 基板（厚み 30  $\mu\text{m}$ ）

【0244】

（実施例 95）

（B）特定親水性ポリマー（II-1）を下記のものに変更した以外は実施例 94 と同様に親水性部材を作成した。

実施例 95：特定親水性ポリマー（II-12）

【0245】

（実施 96、97）

（A）特定親水性ポリマー（I-1）を下記のものに変更した以外は実施例 94 と同様に親水性部材を作成した。

実施例 96：特定親水性ポリマー（I-5）

実施例 97：特定親水性ポリマー（I-21）

【0246】

（比較例 6）

前記実施例 77 において、下塗り層用ゾルゲル液中の（C）テトラメトキシシランを 8 g にし、（D）メチルトリメトキシシランを添加しなかった以外は、同様にして比較例 6 の親水性部材を得た。

【0247】

（比較例 7）

前記実施例 77 において、下塗り層を形成せずに上塗り層を形成した以外は、同様にして比較例 7 の親水性部材を得た。

【0248】

〔親水性部材の評価〕

〔表面自由エネルギー〕

上塗り層表面の親水性度は、汎用的に、水滴接触角（協和界面科学（株）製、Drop Master 500）で測定される。しかし、本発明のような非常に親水性の高い表面においては、水滴接触角が 10°以下、さらには 5°以下になることがあり、親水性度の相互比較を行うには、限界がある。一方、固体表面の親水性度をより詳細に評価する方法として、表面自由エネルギーの測定がある。種々の方法が提案されているが、本発明では、一例として、Zisman プロット法を用いて表面自由エネルギーを測定した。具体的には、塩化マグネシウムなどの無機電解質の水溶液が濃度とともに表面張力が大きくなる性質を利用し、その水溶液を用いて空中、室温条件で接触角を測定した後、横軸にその水溶液の表面張力、縦軸に接触角を  $\cos \theta$  に換算した値をとり、種々の濃度の水溶液の点をプロットして直線関係を得、 $\cos \theta = 1$  すなわち、接触角 = 0°になるときの表面張力を、固体の表面自由エネルギーと定義する測定方法である。水の表面張力は 72 mN/m であり、表面自由エネルギーの値が大きいほど親水性が高いといえる。

【0249】

〔耐摩耗性の評価〕

得られた親水性部材表面を不織布（BEMCOT、旭化学繊維社製）で 200 g の負荷をかけ 250 往復擦り、その前後の見た目の変化を目視により観察する。

○：擦り前後の表面に傷なし

：1 本程度傷あり

×：傷が多数存在

【0250】

〔防汚性の評価（1）〕

上記で得られた親水性部材表面に油性インク（三菱鉛筆株式会社製油性マーカー）で線を書き、水を掛け続け、流れ落ちるかを三段階で感能評価した。

○：インクが 1 分以内に取れる

：1 分を経過した後インクが取れる

10

20

30

40

50

×：2分を超え10分間にわたり実施してもインクがとれない

【0251】

〔防汚性の評価(2)〕

容量が50mlのサンプル瓶に0.2gのパルミチン酸を入れ、そのサンプル瓶の口の部分に上記で得られた親水性部材表面の被膜を形成させた面を下に向けてかぶせ、105で30分間オープンにて加熱した。さらに流水(2L/h)にて30分間洗浄し、80で30分間乾燥した。このサイクルを5回繰り返し、接触角を測定した。

：接触角が25°未満

○：接触角が25°以上35°未満

：接触角が35°以上50°未満

×：接触角が50°以上

10

【0252】

〔密着性評価〕

上記で得られた親水性部材を精製水に200時間浸漬し、乾燥した後に膜の剥れが無いが目視観察した。

○：剥れなし

：部分剥れ

×：全体剥れ

【0253】

〔柔軟性評価〕

上記で得られた親水性部材を上部から事務用のペーパーパンチで穴を開け、そのエッジ部分を走査型電子顕微鏡にて観察した。

○：クラックなし

：クラックはないが、破れがある

×：クラックがある

20

【0254】

〔水の乾燥速度評価〕

上記で得られた親水性部材に約1mlの純水を滴下し、25～50%RH環境下で静置させ、水滴が乾くまでの時間を5分おきに目視観察して測定した。

各評価結果は下記表1～3に示す。

30

【0255】

【表 1】

表1

|       | 性能評価      |      |        |        |     |     |        |
|-------|-----------|------|--------|--------|-----|-----|--------|
|       | 表面自由エネルギー | 耐摩耗性 | 防汚性(1) | 防汚性(2) | 密着性 | 柔軟性 | 水の乾燥速度 |
| 実施例1  | 82mN/m    | △    | ○      | ○      | △   | ○   | 5分     |
| 実施例2  | 83mN/m    | △    | ○      | ○      | △   | ○   | 5分     |
| 実施例3  | 83mN/m    | △    | ○      | ○      | ○   | ○   | 5分     |
| 実施例4  | 82mN/m    | △    | ○      | ○      | ○   | ○   | 5分     |
| 実施例5  | 83mN/m    | △    | ○      | ○      | ○   | ○   | 5分     |
| 実施例6  | 80mN/m    | △    | ○      | ○      | △   | ○   | 5分     |
| 実施例7  | 80mN/m    | △    | ○      | ○      | △   | ○   | 5分     |
| 実施例8  | 82mN/m    | ○    | ○      | ○      | ○   | ○   | 5分     |
| 実施例9  | 83mN/m    | ○    | ○      | ○      | ○   | ○   | 5分     |
| 実施例10 | 81mN/m    | ○    | ○      | ○      | ○   | ○   | 5分     |
| 実施例11 | 83mN/m    | ○    | ○      | ○      | ○   | ○   | 5分     |
| 実施例12 | 82mN/m    | ○    | ○      | ○      | ○   | ○   | 5分     |
| 実施例13 | 81mN/m    | ○    | ○      | ○      | ○   | ○   | 5分     |
| 実施例14 | 81mN/m    | ○    | ○      | ○      | ○   | ○   | 5分     |
| 実施例15 | 81mN/m    | ○    | ○      | ○      | ○   | ○   | 5分     |
| 実施例16 | 83mN/m    | ○    | ○      | ○      | ○   | ○   | 5分     |
| 実施例17 | 79mN/m    | ○    | ○      | ○      | ○   | ○   | 5分     |
| 実施例18 | 82mN/m    | ○    | ○      | ○      | ○   | ○   | 5分     |
| 実施例19 | 83mN/m    | ○    | ○      | ○      | ○   | ○   | 5分     |
| 実施例20 | 81mN/m    | ○    | ○      | ○      | ○   | ○   | 5分     |
| 実施例21 | 82mN/m    | ○    | ○      | ○      | ○   | ○   | 5分     |
| 実施例22 | 82mN/m    | ○    | ○      | ○      | ○   | ○   | 5分     |
| 実施例23 | 82mN/m    | ○    | ○      | ○      | ○   | ○   | 5分     |
| 実施例24 | 83mN/m    | ○    | ○      | ○      | ○   | ○   | 5分     |
| 実施例25 | 82mN/m    | ○    | ○      | ○      | △   | ○   | 5分     |
| 実施例26 | 82mN/m    | ○    | ○      | ○      | ○   | ○   | 5分     |
| 実施例27 | 82mN/m    | ○    | ○      | ○      | ○   | △   | 5分     |
| 実施例28 | 81mN/m    | ○    | ○      | ○      | ○   | △   | 5分     |
| 実施例29 | 80mN/m    | △    | ○      | ○      | △   | ○   | 5分     |
| 実施例30 | 81mN/m    | ○    | ○      | ○      | ○   | ○   | 5分     |
| 実施例31 | 80mN/m    | ○    | ○      | ○      | ○   | ○   | 5分     |
| 実施例32 | 81mN/m    | ○    | ○      | ○      | ○   | ○   | 5分     |
| 実施例33 | 82mN/m    | ○    | ○      | ○      | ○   | ○   | 5分     |
| 実施例34 | 83mN/m    | ○    | ○      | ○      | ○   | ○   | 5分     |
| 実施例35 | 83mN/m    | ○    | ○      | ○      | ○   | ○   | 5分     |
| 実施例36 | 81mN/m    | ○    | ○      | ○      | ○   | ○   | 5分     |
| 実施例37 | 83mN/m    | ○    | ○      | ○      | ○   | ○   | 5分     |
| 実施例38 | 82mN/m    | ○    | ○      | ○      | ○   | ○   | 5分     |
| 実施例39 | 82mN/m    | ○    | ○      | ○      | ○   | ○   | 5分     |
| 実施例40 | 83mN/m    | ○    | ○      | ○      | ○   | ○   | 5分     |
| 実施例41 | 81mN/m    | ○    | ○      | ○      | ○   | ○   | 5分     |
| 実施例42 | 83mN/m    | ○    | ○      | ○      | ○   | ○   | 5分     |
| 実施例43 | 81mN/m    | ○    | ○      | ○      | ○   | ○   | 5分     |
| 実施例44 | 81mN/m    | ○    | ○      | ○      | ○   | ○   | 5分     |
| 実施例45 | 82mN/m    | ○    | ○      | ○      | ○   | ○   | 5分     |
| 実施例46 | 83mN/m    | ○    | ○      | ○      | ○   | ○   | 5分     |
| 比較例1  | 70mN/m    | ○    | ×      | ×      | ○   | ○   | 20分    |
| 比較例2  | 82mN/m    | ○    | ○      | △      | △   | ×   | 15分    |
| 比較例3  | 83mN/m    | ×    | ○      | △      | ×   | △   | 5分     |

表 1 に示すように、本発明の上塗り層と下塗り層を用いた親水性部材は、防汚性、密着性、柔軟性、水の乾燥速度に優れる。さらに触媒を添加することで、加水分解・縮合反応が進行し、非常に優れた耐摩耗性を示す親水性部材を提供できる。実施例 8 と比較例 1、2 を比較すると、本発明の親水性層に用いた (A) 特定親水性ポリマーの適用外のポリマーを用いると、耐摩耗性及び密着性と防汚性が両立できないことがわかる。また、比較例 4 は下塗り層に (D) 特定アルコキシシランを用いなかったため、柔軟性のない膜となった。さらに比較例 5 のように下塗り層を用いない場合は耐摩耗性、密着性に劣る。以上のことから、本発明では、耐摩耗性、防汚性、密着性、柔軟性、水の乾燥速度に優れた親水性部材を提供できる。

【 0 2 5 7 】

【表 2】

表2

|       | 性能評価          |      |        |        |     |     |            |
|-------|---------------|------|--------|--------|-----|-----|------------|
|       | 表面自由<br>エネルギー | 耐摩耗性 | 防汚性(1) | 防汚性(2) | 密着性 | 柔軟性 | 水の<br>乾燥速度 |
| 実施例47 | 82mN/m        | △    | ○      | △      | △   | ○   | 5分         |
| 実施例48 | 82mN/m        | △    | ○      | △      | △   | ○   | 5分         |
| 実施例49 | 82mN/m        | △    | ○      | △      | ○   | ○   | 5分         |
| 実施例50 | 83mN/m        | △    | ○      | △      | ○   | ○   | 5分         |
| 実施例51 | 82mN/m        | △    | ○      | △      | ○   | ○   | 5分         |
| 実施例52 | 78mN/m        | △    | ○      | △      | ○   | ○   | 5分         |
| 実施例53 | 82mN/m        | △    | ○      | △      | ○   | ○   | 5分         |
| 実施例54 | 83mN/m        | △    | ○      | △      | ○   | ○   | 5分         |
| 実施例55 | 82mN/m        | △    | ○      | △      | ○   | ○   | 5分         |
| 実施例56 | 84mN/m        | △    | ○      | △      | ○   | ○   | 5分         |
| 実施例57 | 83mN/m        | △    | ○      | △      | ○   | ○   | 5分         |
| 実施例58 | 82mN/m        | △    | ○      | △      | ○   | ○   | 5分         |
| 実施例59 | 83mN/m        | △    | ○      | △      | ○   | ○   | 5分         |
| 実施例60 | 81mN/m        | △    | ○      | △      | ○   | ○   | 5分         |
| 実施例61 | 83mN/m        | △    | ○      | △      | ○   | ○   | 5分         |
| 実施例62 | 82mN/m        | △    | ○      | △      | ○   | ○   | 5分         |
| 実施例63 | 82mN/m        | △    | ○      | △      | △   | ○   | 5分         |
| 実施例64 | 81mN/m        | △    | ○      | △      | ○   | ○   | 5分         |
| 実施例65 | 81mN/m        | △    | ○      | △      | ○   | △   | 5分         |
| 実施例66 | 82mN/m        | △    | ○      | △      | ○   | △   | 5分         |
| 実施例67 | 81mN/m        | △    | ○      | △      | △   | ○   | 5分         |
| 実施例68 | 81mN/m        | △    | ○      | △      | ○   | ○   | 5分         |
| 実施例69 | 82mN/m        | △    | ○      | △      | ○   | ○   | 5分         |
| 実施例70 | 83mN/m        | △    | ○      | △      | ○   | ○   | 5分         |
| 実施例71 | 82mN/m        | △    | ○      | △      | ○   | ○   | 5分         |
| 実施例72 | 81mN/m        | △    | ○      | △      | ○   | ○   | 5分         |
| 実施例73 | 81mN/m        | △    | ○      | △      | ○   | ○   | 5分         |
| 実施例74 | 83mN/m        | △    | ○      | △      | ○   | ○   | 5分         |
| 実施例75 | 82mN/m        | △    | ○      | △      | ○   | ○   | 5分         |
| 実施例76 | 82mN/m        | △    | ○      | △      | ○   | ○   | 5分         |
| 比較例4  | 80mN/m        | ×    | ○      | △      | △   | ×   | 15分        |
| 比較例5  | 81mN/m        | ×    | ○      | △      | ×   | △   | 5分         |

【 0 2 5 8 】

【表 3】

表3

|       | 性能評価      |      |        |        |     |     |        |
|-------|-----------|------|--------|--------|-----|-----|--------|
|       | 表面自由エネルギー | 耐摩耗性 | 防汚性(1) | 防汚性(2) | 密着性 | 柔軟性 | 水の乾燥速度 |
| 実施例77 | 81mN/m    | ○    | ○      | ◎      | ○   | ○   | 5分     |
| 実施例78 | 83mN/m    | ○    | ○      | ◎      | ○   | ○   | 5分     |
| 実施例79 | 81mN/m    | ○    | ○      | ◎      | ○   | ○   | 5分     |
| 実施例80 | 82mN/m    | ○    | ○      | ◎      | ○   | ○   | 5分     |
| 実施例81 | 83mN/m    | ○    | ○      | ◎      | ○   | ○   | 5分     |
| 実施例82 | 83mN/m    | ○    | ○      | ◎      | ○   | ○   | 5分     |
| 実施例83 | 81mN/m    | ○    | ○      | ◎      | ○   | ○   | 5分     |
| 実施例84 | 81mN/m    | ○    | ○      | ○      | ○   | ○   | 5分     |
| 実施例85 | 82mN/m    | ○    | ○      | △      | ○   | ○   | 5分     |
| 実施例86 | 82mN/m    | ○    | ○      | ◎      | ○   | ○   | 5分     |
| 実施例87 | 82mN/m    | ○    | ○      | ◎      | ○   | ○   | 5分     |
| 実施例88 | 82mN/m    | ○    | ○      | ◎      | ○   | ○   | 5分     |
| 実施例89 | 81mN/m    | ○    | ○      | ◎      | ○   | ○   | 5分     |
| 実施例90 | 83mN/m    | ○    | ○      | ◎      | ○   | ○   | 5分     |
| 実施例91 | 81mN/m    | ○    | ○      | ◎      | ○   | ○   | 5分     |
| 実施例92 | 81mN/m    | ○    | ○      | ◎      | ○   | ○   | 5分     |
| 実施例93 | 82mN/m    | ○    | ○      | ◎      | ○   | ○   | 5分     |
| 実施例94 | 81mN/m    | ○    | ○      | ◎      | ○   | ○   | 5分     |
| 実施例95 | 82mN/m    | ○    | ○      | ◎      | ○   | ○   | 5分     |
| 実施例96 | 83mN/m    | ○    | ○      | ◎      | ○   | ○   | 5分     |
| 実施例97 | 81mN/m    | ○    | ○      | ◎      | ○   | ○   | 5分     |
| 比較例6  | 80mN/m    | △    | ○      | ◎      | △   | ×   | 10分    |
| 比較例7  | 80mN/m    | ×    | ○      | ◎      | ×   | △   | 5分     |

【0259】

表2、3に示すように、本発明の（B）親水性ポリマーを用いた場合、（A）親水性ポリマーと（B）親水性ポリマーを混合して用いた場合でも、防汚性、密着性、柔軟性、水の乾燥速度に優れることが明らかとなった。

【0260】

表4～6に、実施例および比較例で使用した各材料をまとめて記載した。

【0261】

【表 4】

表4

|       | 親水性層             |                 |           |              | 下塗り層       |                 |           | その他   |
|-------|------------------|-----------------|-----------|--------------|------------|-----------------|-----------|-------|
|       | (A)特定親水性<br>ポリマー | (F)特定<br>アルコキシド | (E)<br>触媒 | (G)<br>界面活性剤 | (C)アルコキシド  | (D)アルコキシ<br>シラン | (E)<br>触媒 |       |
| 実施例1  | (I-1)            | —               | —         | (1)          | TMOS       | MTMS            | —         |       |
| 実施例2  | (I-1)            | —               | HCl       | (1)          | TMOS       | MTMS            | —         |       |
| 実施例3  | (I-1)            | —               | Ti        | (1)          | TMOS       | MTMS            | —         |       |
| 実施例4  | (I-1)            | —               | Al        | (1)          | TMOS       | MTMS            | —         |       |
| 実施例5  | (I-1)            | —               | Zr        | (1)          | TMOS       | MTMS            | —         |       |
| 実施例6  | (I-1)            | —               | HCl       | (1)          | TMOS       | MTMS            | HCl       |       |
| 実施例7  | (I-1)            | —               | Ti        | (1)          | TMOS       | MTMS            | HCl       |       |
| 実施例8  | (I-1)            | —               | Ti        | (1)          | TMOS       | MTMS            | Ti        |       |
| 実施例9  | (I-1)            | —               | Ti        | (1)          | TMOS       | MTMS            | Al        |       |
| 実施例10 | (I-1)            | —               | Ti        | (1)          | TMOS       | MTMS            | Zr        |       |
| 実施例11 | (I-1)            | TMOS(0.5g)      | Ti        | (1)          | TMOS       | MTMS            | Ti        |       |
| 実施例12 | (I-1)            | TMOS(1.0g)      | Ti        | (1)          | TMOS       | MTMS            | Ti        |       |
| 実施例13 | (I-1)            | TEOT(0.5g)      | Ti        | (1)          | TMOS       | MTMS            | Ti        |       |
| 実施例14 | (I-5)            | —               | Ti        | (1)          | TMOS       | MTMS            | Ti        |       |
| 実施例15 | (I-21)           | —               | Ti        | (1)          | TMOS       | MTMS            | Ti        |       |
| 実施例16 | (I-34)           | —               | Ti        | (1)          | TMOS       | MTMS            | Ti        |       |
| 実施例17 | (I-71)           | —               | Ti        | (1)          | TMOS       | MTMS            | Ti        |       |
| 実施例18 | (I-81)           | —               | Ti        | (1)          | TMOS       | MTMS            | Ti        |       |
| 実施例19 | (I-1)            | —               | Ti        | (1)          | TEOT       | MTMS            | Ti        |       |
| 実施例20 | (I-1)            | —               | Ti        | (1)          | TEOA       | MTMS            | Ti        |       |
| 実施例21 | (I-1)            | —               | Ti        | (1)          | TMOS       | MTES            | Ti        |       |
| 実施例22 | (I-1)            | —               | Ti        | (1)          | TMOS       | ETMS            | Ti        |       |
| 実施例23 | (I-1)            | —               | Ti        | (1)          | TEOS       | MTMS            | Ti        |       |
| 実施例24 | (I-1)            | —               | Ti        | (1)          | TMOS       | DMDMS           | Ti        |       |
| 実施例25 | (I-1)            | —               | Ti        | (1)          | TMOS(2.4g) | MTMS(5.6g)      | Ti        |       |
| 実施例26 | (I-1)            | —               | Ti        | (1)          | TMOS(5.6g) | MTMS(2.4g)      | Ti        |       |
| 実施例27 | (I-1)            | —               | Ti        | (1)          | TMOS(7.2g) | MTMS(0.8g)      | Ti        |       |
| 実施例28 | (I-1)            | —               | Ti        | (1)          | TMOS(7.6g) | MTMS(0.4g)      | Ti        |       |
| 実施例29 | (I-1)            | —               | Ti        | (1)          | TMOS(1.6g) | MTMS(6.4g)      | Ti        |       |
| 実施例30 | (I-1)            | —               | Ti        | (2)          | TMOS       | MTMS            | Ti        |       |
| 実施例31 | (I-1)            | —               | Ti        | (3)          | TMOS       | MTMS            | Ti        |       |
| 実施例32 | (I-1)            | —               | Ti        | (4)          | TMOS       | MTMS            | Ti        |       |
| 実施例33 | (I-1)            | —               | Ti        | (5)          | TMOS       | MTMS            | Ti        |       |
| 実施例34 | (I-1)            | —               | Ti        | (6)          | TMOS       | MTMS            | Ti        |       |
| 実施例35 | (I-1)            | —               | Ti        | (1)          | TMOS       | MTMS            | Ti        | PET基板 |
| 実施例36 | (I-5)            | —               | Ti        | (1)          | TMOS       | MTMS            | Ti        | PET基板 |
| 実施例37 | (I-21)           | —               | Ti        | (1)          | TMOS       | MTMS            | Ti        | PET基板 |
| 実施例38 | (I-34)           | —               | Ti        | (1)          | TMOS       | MTMS            | Ti        | PET基板 |
| 実施例39 | (I-1)            | —               | Ti        | (1)          | TMOS       | MTMS            | Ti        | TAC基板 |
| 実施例40 | (I-5)            | —               | Ti        | (1)          | TMOS       | MTMS            | Ti        | TAC基板 |
| 実施例41 | (I-21)           | —               | Ti        | (1)          | TMOS       | MTMS            | Ti        | TAC基板 |
| 実施例42 | (I-34)           | —               | Ti        | (1)          | TMOS       | MTMS            | Ti        | TAC基板 |
| 実施例43 | (I-1)            | —               | Ti        | (1)          | TMOS       | MTMS            | Ti        | 添加剤1  |
| 実施例44 | (I-1)            | —               | Ti        | (1)          | TMOS       | MTMS            | Ti        | 添加剤2  |
| 実施例45 | (I-1)            | —               | Ti        | (1)          | TMOS       | MTMS            | Ti        | 抗菌剤1  |
| 実施例46 | (I-1)            | —               | Ti        | (1)          | TMOS       | MTMS            | Ti        | 抗菌剤2  |
| 比較例1  | 比較ポリマー(i)        | —               | Ti        | (1)          | TMOS       | MTMS            | Ti        |       |
| 比較例2  | (I-1)            | —               | Ti        | (1)          | TMOS       | —               | Ti        |       |
| 比較例3  | (I-1)            | —               | Ti        | (1)          | —          | —               | —         |       |

【表 5】

表5

|       | 親水性層             |                 |           |              | 下塗り層       |            |           | その他   |
|-------|------------------|-----------------|-----------|--------------|------------|------------|-----------|-------|
|       | (B)特定親水性<br>ホリマー | (F)特定<br>アルコキシル | (E)<br>触媒 | (G)<br>界面活性剤 | (C)アルコキシル  | (D)アルコキシル  | (E)<br>触媒 |       |
| 実施例47 | (II-1)           | —               | HCl       | (1)          | TMOS       | MTMS       | HCl       |       |
| 実施例48 | (II-1)           | —               | Ti        | (1)          | TMOS       | MTMS       | HCl       |       |
| 実施例49 | (II-1)           | —               | Ti        | (1)          | TMOS       | MTMS       | Ti        |       |
| 実施例50 | (II-12)          | —               | Ti        | (1)          | TMOS       | MTMS       | Ti        |       |
| 実施例51 | (II-32)          | —               | Ti        | (1)          | TMOS       | MTMS       | Ti        |       |
| 実施例52 | (II-81)          | —               | Ti        | (1)          | TMOS       | MTMS       | Ti        |       |
| 実施例53 | (II-91)          | —               | Ti        | (1)          | TMOS       | MTMS       | Ti        |       |
| 実施例54 | (II-1)           | TMOS(0.5g)      | Ti        | (1)          | TMOS       | MTMS       | Ti        |       |
| 実施例55 | (II-1)           | TMOS(1.0g)      | Ti        | (1)          | TMOS       | MTMS       | Ti        |       |
| 実施例56 | (II-1)           | TEOT(0.5g)      | Ti        | (1)          | TMOS       | MTMS       | Ti        |       |
| 実施例57 | (II-1)           | —               | Ti        | (1)          | TEOT       | MTMS       | Ti        |       |
| 実施例58 | (II-1)           | —               | Ti        | (1)          | TEOA       | MTMS       | Ti        |       |
| 実施例59 | (II-1)           | —               | Ti        | (1)          | TMOS       | MTES       | Ti        |       |
| 実施例60 | (II-1)           | —               | Ti        | (1)          | TMOS       | ETMS       | Ti        |       |
| 実施例61 | (II-1)           | —               | Ti        | (1)          | TEOS       | MTMS       | Ti        |       |
| 実施例62 | (II-1)           | —               | Ti        | (1)          | TMOS       | DMDMS      | Ti        |       |
| 実施例63 | (II-1)           | —               | Ti        | (1)          | TMOS(2.4g) | MTMS(5.6g) | Ti        |       |
| 実施例64 | (II-1)           | —               | Ti        | (1)          | TMOS(5.6g) | MTMS(2.4g) | Ti        |       |
| 実施例65 | (II-1)           | —               | Ti        | (1)          | TMOS(7.2g) | MTMS(0.8g) | Ti        |       |
| 実施例66 | (II-1)           | —               | Ti        | (1)          | TMOS(7.6g) | MTMS(0.4g) | Ti        |       |
| 実施例67 | (II-1)           | —               | Ti        | (1)          | TMOS(1.6g) | MTMS(6.4g) | Ti        |       |
| 実施例68 | (II-1)           | —               | Ti        | (2)          | TMOS       | MTMS       | Ti        |       |
| 実施例69 | (II-1)           | —               | Ti        | (3)          | TMOS       | MTMS       | Ti        |       |
| 実施例70 | (II-1)           | —               | Ti        | (4)          | TMOS       | MTMS       | Ti        |       |
| 実施例71 | (II-1)           | —               | Ti        | (5)          | TMOS       | MTMS       | Ti        |       |
| 実施例72 | (II-1)           | —               | Ti        | (6)          | TMOS       | MTMS       | Ti        |       |
| 実施例73 | (II-1)           | —               | Ti        | (1)          | TMOS       | MTMS       | Ti        | PET基板 |
| 実施例74 | (II-12)          | —               | Ti        | (1)          | TMOS       | MTMS       | Ti        | PET基板 |
| 実施例75 | (II-1)           | —               | Ti        | (1)          | TMOS       | MTMS       | Ti        | TAC基板 |
| 実施例76 | (II-12)          | —               | Ti        | (1)          | TMOS       | MTMS       | Ti        | TAC基板 |
| 比較例4  | (II-1)           | —               | Ti        | (1)          | TMOS       | —          | Ti        |       |
| 比較例5  | (II-1)           | —               | Ti        | (1)          | —          | —          | —         |       |

【表 6】

表6

|       | 親水性層         |              |         |             |       |          | 下塗り層       |            |       | その他   |
|-------|--------------|--------------|---------|-------------|-------|----------|------------|------------|-------|-------|
|       | (A)特定親水性ホリマー | (B)特定親水性ホリマー | (A)/(B) | (F)特定アルコキシド | (E)触媒 | (G)界面活性剤 | (C)アルコキシド  | (D)アルコキシラン | (E)触媒 |       |
| 実施例77 | (I-1)        | (II-1)       | 75/25   | —           | Ti    | (1)      | TMOS       | MTMS       | Ti    |       |
| 実施例78 | (I-1)        | (II-12)      | 75/25   | —           | Ti    | (1)      | TMOS       | MTMS       | Ti    |       |
| 実施例79 | (I-1)        | (II-32)      | 75/25   | —           | Ti    | (1)      | TMOS       | MTMS       | Ti    |       |
| 実施例80 | (I-5)        | (II-1)       | 75/25   | —           | Ti    | (1)      | TMOS       | MTMS       | Ti    |       |
| 実施例81 | (I-21)       | (II-1)       | 75/25   | —           | Ti    | (1)      | TMOS       | MTMS       | Ti    |       |
| 実施例82 | (I-1)        | (II-1)       | 95/5    | —           | Ti    | (1)      | TMOS       | MTMS       | Ti    |       |
| 実施例83 | (I-1)        | (II-1)       | 50/50   | —           | Ti    | (1)      | TMOS       | MTMS       | Ti    |       |
| 実施例84 | (I-1)        | (II-1)       | 98/2    | —           | Ti    | (1)      | TMOS       | MTMS       | Ti    |       |
| 実施例85 | (I-1)        | (II-1)       | 40/60   | —           | Ti    | (1)      | TMOS       | MTMS       | Ti    |       |
| 実施例86 | (I-1)        | (II-1)       | 75/25   | TMOS(0.5g)  | Ti    | (1)      | TMOS       | MTMS       | Ti    |       |
| 実施例87 | (I-1)        | (II-1)       | 75/25   | TMOS(1.0g)  | Ti    | (1)      | TMOS       | MTMS       | Ti    |       |
| 実施例88 | (I-1)        | (II-1)       | 75/25   | —           | Ti    | (1)      | TMOS(5.6g) | MTMS(2.4g) | Ti    |       |
| 実施例89 | (I-1)        | (II-1)       | 75/25   | —           | Ti    | (1)      | TMOS(7.2g) | MTMS(0.8g) | Ti    |       |
| 実施例90 | (I-1)        | (II-1)       | 75/25   | —           | Ti    | (1)      | TMOS       | MTMS       | Ti    | PET基板 |
| 実施例91 | (I-1)        | (II-12)      | 75/25   | —           | Ti    | (1)      | TMOS       | MTMS       | Ti    | PET基板 |
| 実施例92 | (I-5)        | (II-1)       | 75/25   | —           | Ti    | (1)      | TMOS       | MTMS       | Ti    | PET基板 |
| 実施例93 | (I-21)       | (II-1)       | 75/25   | —           | Ti    | (1)      | TMOS       | MTMS       | Ti    | PET基板 |
| 実施例94 | (I-1)        | (II-1)       | 75/25   | —           | Ti    | (1)      | TMOS       | MTMS       | Ti    | TAC基板 |
| 実施例95 | (I-1)        | (II-12)      | 75/25   | —           | Ti    | (1)      | TMOS       | MTMS       | Ti    | TAC基板 |
| 実施例96 | (I-5)        | (II-1)       | 75/25   | —           | Ti    | (1)      | TMOS       | MTMS       | Ti    | TAC基板 |
| 実施例97 | (I-21)       | (II-1)       | 75/25   | —           | Ti    | (1)      | TMOS       | MTMS       | Ti    | TAC基板 |
| 比較例6  | (I-1)        | (II-1)       | 75/25   | —           | Ti    | (1)      | TMOS       | —          | Ti    |       |
| 比較例7  | (I-1)        | (II-1)       | 75/25   | —           | Ti    | (1)      | —          | —          | —     |       |

## 【 0 2 6 4 】

(注) TMOS : テトラメトキシシラン

TEOS : テトラエトキシシラン

TEOT : テトラエトキシチタネート

TEOA : トリエトキシアルミニレート

MTMS : メチルトリメトキシシラン

MTES : メチルトリエトキシシラン

ETMS : エチルトリメトキシシラン

DMDMS : ジメチルジメトキシシラン

Ti : アセチルアセトンおよびオルトチタン酸テトラエチルからなる触媒

Al : エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート

Zr : ジルコニウムキレート化合物

## 【産業上の利用可能性】

## 【 0 2 6 5 】

本発明の親水性部材により、各種の基板表面に防汚性、水などの速乾性、耐摩耗性に優れ、且つ柔軟性な表面を有する親水性部材を提供することができる。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

|                |           |                |
|----------------|-----------|----------------|
| C 0 9 D 133/00 | (2006.01) | C 0 9 D 133/00 |
| C 0 9 D 143/04 | (2006.01) | C 0 9 D 143/04 |
| C 0 9 D 183/06 | (2006.01) | C 0 9 D 183/06 |
| C 0 9 D 183/02 | (2006.01) | C 0 9 D 183/02 |
| C 0 9 D 7/12   | (2006.01) | C 0 9 D 7/12   |
| C 0 9 D 183/05 | (2006.01) | C 0 9 D 183/05 |
| C 0 9 D 5/16   | (2006.01) | C 0 9 D 5/16   |

(72)発明者 近藤 義顕

神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士フイルム株式会社内

審査官 相田 元

(56)参考文献 特開2007-254265(JP,A)

特開昭57-195127(JP,A)

特開2003-127268(JP,A)

特開2002-361800(JP,A)

特開2000-044875(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0

B 0 5 D 7 / 2 4

C 0 8 F 2 2 0 / 5 6

C 0 8 F 2 3 0 / 0 8

C 0 9 D 5 / 0 0

C 0 9 D 5 / 1 6

C 0 9 D 7 / 1 2

C 0 9 D 1 3 3 / 0 0

C 0 9 D 1 4 3 / 0 4

C 0 9 D 1 8 3 / 0 2

C 0 9 D 1 8 3 / 0 5

C 0 9 D 1 8 3 / 0 6