

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006 年 5 月 11 日 (11.05.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/049020 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 83/04 (2006.01) *C09D 183/04* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/019378
- (22) 国際出願日: 2005 年 10 月 21 日 (21.10.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2004-317762 2004 年 11 月 1 日 (01.11.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西 2 丁目 4 番 1 2 号 梅田センタービル Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 前田 昌彦 (MAEDA, Masahiko) [JP/JP]; 〒5660044 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP). 長門 大 (NAGATO, Masaru) [JP/JP]; 〒5660044 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP). 中田 裕久 (NAKATA, Hirohisa) [JP/JP]; 〒5660044 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 三枝 英二, 外 (SAEGUSA, Eiji et al.); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町 1-7-1 北浜 T N K ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: COMPOSITION FOR TREATING GLASS BASE

(54) 発明の名称: ガラス系基材処理用組成物

(57) Abstract: Disclosed is a composition composed of the following component (A) and component (B): (A) a fluorine-containing polymerizable silane compound and/or a partial hydrolysis-condensation product thereof; and (B) a hydrophilic group-containing polymerizable silane compound and/or a partial hydrolysis-condensation product thereof. Such a composition is useful for antifouling treatments of glass baseS or plastic bases having a top coat.

(57) 要約: 本発明は、以下の (A) 成分及び (B) 成分から構成される組成物: (A) フッ素含有重合性シラン系化合物および/またはその部分加水分解縮合物; 並びに (B) 親水基含有重合性シラン系化合物および/またはその部分加水分解縮合物に関する。該組成物は、ガラス基材又はトップコートを有するプラスチック基材の防汚処理に有用である。

WO 2006/049020 A1

明 細 書

ガラス系基材処理用組成物

技術分野

- [0001] 本発明は、ガラス系基材処理用組成物、該組成物により処理された基材および該組成物を用いた基材の処理方法に関する。

背景技術

- [0002] パーフルオロポリエーテル含有シランカップリング剤を防汚層に使用したガラス系基材表面処理は、指紋付着防止と付着した指紋が拭き取りやすいことが知られている(特許文献1～4)。
- [0003] しかしながら、該シランカップリング剤を使用した防汚層に指紋等の汚れが付着した場合、拭く、擦るなどの物理的な力をかける必要があり、傷の付きやすい基材や拭き取りが難しい形状の基材への適用は制限されていた。
- [0004] ポリアルキレンオキシド基を持ったシラン化合物で処理することでガラス基材表面を親水化し、汚れが水で流れやすくなる事が知られている(特許文献5)。
- [0005] しかしながら、汚れや指紋のつきにくさ、撥水撥油性、すべりやすさの点において不十分であった。

特許文献1:特開2001-188102

特許文献2:特開平9-255919号公報

特許文献3:特開平9-326240号公報

特許文献4:特開2003-238577

特許文献5:特開平10-226536号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明は、汚れの付着を抑制し、付着した汚れを容易に洗浄・除去可能な防汚層を形成するためのガラス系基材処理用組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明は、下記のガラス系基材処理用組成物に関する。

1. 以下の(A)成分及び(B)成分から構成される組成物:

(A) フッ素含有重合性シラン系化合物および／またはその部分加水分解縮合物;および

(B) 親水基含有重合性シラン系化合物および／またはその部分加水分解縮合物。

2. 上記(A)成分が パーフルオロポリエーテル基含有重合性シラン系化合物および／またはその部分加水分解縮合物である請求項1に記載の組成物。

3. 上記(B)成分がアルキレンオキサイド基含有重合性シラン系化合物および／またはその部分加水分解縮合物である請求項1に記載の組成物。

4. (A)成分と(B)成分の比率が(A):(B)=50～95:50～5mass%である項1に記載の組成物。

5. 溶剤に溶解、懸濁ないし分散されている項1～4のいずれかに記載の組成物。

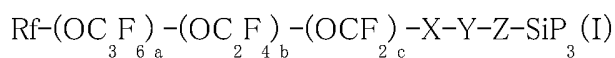
6. 項1～5のいずれかに記載の組成物を基材に塗布することを特徴とする基材の防汚処理方法。

7. 基材がガラス系基材である項6に記載の方法。

8. 項6又は7の方法により処理された基材。

発明を実施するための最良の形態

[0008] 本発明の組成物における成分(A)であるフッ素含有重合性シラン系化合物および／またはその部分加水分解縮合物としては、例えば下記式(I)、(II)、(III)で示されるWO98/49218に記載の化合物が使用できる:



(式中、Rfは、パーフルオロアルキル基を表す。

a、b及びcはそれぞれ独立して、0または1以上の数を表し、a、b及びcの和は少なくとも1である。

Xは、式: $-(\text{O})_d-(\text{CF})_2-(\text{CH})_2-$ (ここで、d、e及びfはそれぞれ独立して、0または1以上の数を表し、e及びfの和は少なくとも1であり、括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は、式中において任意である。)

で示される基を表す。

Yは、二価の極性基を表す。

Zは、式： $-(CH_2)_g-$ （ここで、gは、0または1以上の数を表す。）で示される基を表す。

Pは、加水分解可能な極性基を表す。

ただし、括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は、式中において任意である。

$-OCF_3-$ は、 $-OCF_2CF_2CF_2-$ または $-OCF(CF_3)CF_2-$ を、 $-OCF_2-$ は、 $-OCF_2CF_2-$ または $-OCF(CF_3)-$ を表す。）。)

[0009] $P-Si_3-Z-Y-X-(OCF_3)_a-(OCF_2)_b-(OCF_2)_c-X-Y-Z-Si_3$ (II)

（式中、X、Y、Z、P、a、b及びcは、前記に定義されるとおりである。ただし、括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は、式中において任意である。 $-OCF_3-$ は、 $-OCF_2CF_2CF_2-$ または $-OCF(CF_3)CF_2-$ を、 $-OCF_2-$ は、 $-OCF_2CF_2-$ または $-OCF(CF_3)-$ を表す。）。)

[0010] 一般式(I)の化合物の好ましい例は、一般式(III)

$Rf-(OCF_2CF_2)_a-X-Y-Z-Si_3$ (III)

（式中、Rf、X、Y、Z及びPは、前記に定義されるとおりである。ただし、aは1以上の数である。）で示される。

[0011] 一般式(I)、(II)、(III)の化合物の数平均分子量は、各々500～100000程度である。

[0012] 上記一般式(I)および(III)中、Rfは、例えば、炭素数1～16の直鎖状あるいは分岐状のパーフルオロアルキル基を挙げることができる。Rfは、好ましくは、 CF_3- 、 C_2F_5- 、 C_3F_7- である。

[0013] 上記一般式(I)、(II)及び(III)中のa、b、及びcは、主骨格を構成する3種のパーフルオロポリエーテル類の繰り返し単位数をそれぞれ表し、0または1以上の正数であり、 $a+b+c$ が少なくとも1である。a、b及びcは、好ましくは、それぞれ独立して、0または1～200の数である。a、b及びcは、数平均分子量を考慮すれば、より好ましくは、1～100である。

[0014] また、添字a、b及びcが付けられた括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は、便宜上、一般式(I)、(II)および(III)では特定の順に記載したが、これらの繰り返し単位の結合順序は、この順に限定されず、任意である。

[0015] 上記一般式(I)、(II)及び(III)中、Xは、 $-(O)_d-(CF_2)_e-(CH_2)_f-$ を表す。ここで、d、e及びfはそれぞれ独立して、0または1以上の正数(例えば、1～50)を表し、e+fは少なくとも1であり、添え字d、e及びfが付けられ括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は、式中において限定されない。d、e及びfは、好ましくは0～6、より好ましくは0～4、特に0～2の整数であり、特に好ましくはd=0または1、e=2、f=0または1である。

[0016] 上記一般式(I)、(II)及び(III)中、Yは二価の極性基であり、例えば、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-OCONH-$ 、 $-NHCOO-$ 、 $-OCH_2CH(OH)CH_2-$ 、 $-CH_2CH(OH)CH_2O-$ 、 $-COS-$ 、 $-SCO-$ 、 $-O-$ 等を挙げることができる。好ましくは、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-OCH_2CH(OH)CH_2-$ 、 $-CH_2CH(OH)CH_2O-$ である。

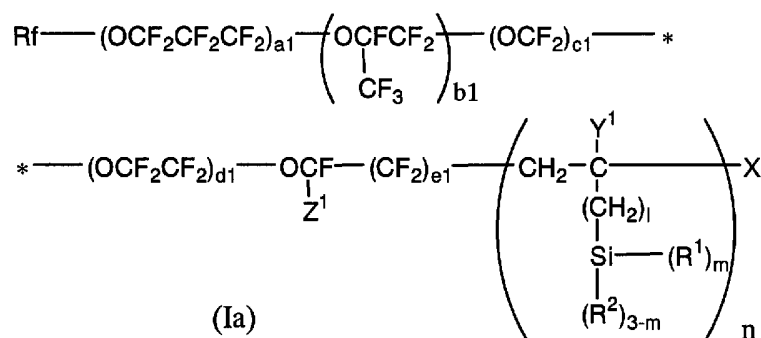
[0017] 上記一般式(I)、(II)及び(III)中、Zは、 $-(CH_2)_g-$ を表す。gは、0または1以上の正数(例えば、1～50)を表すが、好ましくは0、1、2または3である。

[0018] Pで示される加水分解可能な極性基としては、ハロゲン、 $-OA$ 、 $-OCoA$ 、 $-O-N=C(A)_2$ [ただし、Aは $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-C_3H_7$ などのアルキル基]等が例示できる。

[0019] 上記式(I)～(III)の化合物の数平均分子量は、一般に500～100000程度である。500未満では防汚性能が十分ではなく、100000を越えると加工性に乏しくなる。好ましくは、500～10000程度、より好ましくは1000～5000程度である。

[0020] 本発明の1つの好ましい実施形態において、本発明の(A)成分は、以下の式(Ia)：

[0021] [化1]



[0022] [式中、Rfは、パーフルオロアルキル基を表す。Z¹は、フッ素又はトリフルオロメチル

基を表す。a1、b1、c1、d1、e1は、それぞれ独立して、0又は1以上の整数を表し、 $a1 + b1 + c1 + d1 + e1$ は、少なくとも1以上であり、a1、b1、c1、d1、e1でくくられた各繰返し単位の存在順序は、式中において限定されない。Y¹は、水素又は炭素数1～4のアルキル基を表す。Xは、水素、臭素又はヨウ素を表す。R¹は、水酸基又は加水分解可能な置換基を表す。R²は、水素又は1価の炭化水素基を表す。lは、0、1又は2を表す。mは、1、2又は3を表す。nは、2以上の整数を表す。]で表される化合物が使用できる。該化合物(Ia)の数平均分子量は通常300～10000、好ましくは1000～5000である。

[0023] 本発明のフッ素含有重合性シラン系化合物および／またはその部分加水分解縮合物を構成する上記一般式(Ia)で表される式中、Rfとしては、通常、有機含フッ素系化合物を構成するパーフルオロアルキル基であれば特に限定されず、例えば、炭素数1～16の直鎖状又は分岐状のものを挙げることができる。好ましくは、 CF_3- 、 C_2F_5- 、 C_3F_7- である。

[0024] 上記一般式(Ia)中のZ¹は、フッ素でもよいトリフルオロメチル基でもよい。上記一般式(Ia)中のa1、b1、c1、d1、e1は、本発明のフッ素含有重合性シラン系化合物および／またはその部分加水分解縮合物の主骨格を構成するパーフルオロポリエーテル鎖の各繰返し単位数を表し、それぞれ独立して、0又は1以上の整数であり $a1 + b1 + c1 + d1 + e1$ が1以上であれば特に限定されないが、それぞれ独立して、0～200が好ましく、後述する本発明のケイ素含有有機含フッ素系化合物および／またはその部分加水分解縮合物の数平均分子量を考慮すれば、より好ましくは、それぞれ独立して、0～50である。 $a1 + b1 + c1 + d1 + e1$ は、好ましくは、1～100である。

[0025] また、a1、b1、c1、d1、e1でくくられた各繰返し単位の存在順序は、便宜上一般式(Ia)中においてはこの順に記載したが、通常のパーフルオロポリエーテル鎖の構成に鑑み、これらの各繰返し単位の結合順序は、この順に限定されるものではない。

[0026] 上記一般式(Ia)中のY¹は、水素又は炭素数1～4のアルキル基を表す。上記炭素数1～4のアルキル基としては特に限定されず、例えば、メチル、エチル、プロピル、

ブチル等を挙げることができ、直鎖状であっても分岐状であってもよい。上記一般式(Ia)の X^1 は、水素、臭素又はヨウ素を表す。 X^1 が臭素又はヨウ素である場合には、本発明のフッ素含有重合性シラン系化合物および／またはその部分加水分解縮合物はラジカル反応性が高くなるので、化学結合により他の化合物と結合させるのには好都合である。

[0027] 上記一般式(Ia)中の l は、パーフルオロポリエーテル鎖の末端の炭素とこれに結合するケイ素との間に存在するアルキレン基の炭素数を表し、0、1又は2であるが、より好ましくは、0である。

[0028] 上記一般式(I)中の m は、本発明のフッ素含有重合性シラン系化合物および／またはその部分加水分解縮合物中に存在するケイ素に結合する置換基 R^1 の結合数を表し、1、2又は3である。置換基 R^1 が結合していない部分には、当該ケイ素には R^2 が結合する。

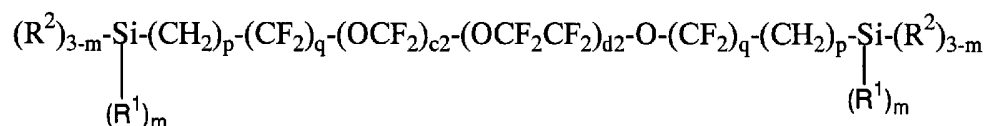
[0029] 上記 R^1 は、水酸基又は加水分解可能な置換基を表す。上記加水分解可能な置換基としては特に限定されず、好ましいものとしては、例えば、ハロゲン、 $-OR^3$ 、 $-OCOR^3$ 、 $-OC(R^3)=C(R^4)_2$ 、 $-ON=C(R^3)_2$ 、 $-ON=CR^5$ 〔式中、 R^3 は、脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表し、 R^4 は、水素又は炭素数1～4の脂肪族炭化水素基を表し、 R^5 は、炭素数3～6の2価の脂肪族炭化水素基を表す。〕等を挙げることができる。より好ましくは、塩素、 $-OCH_3$ 、 $-OC_2H_5$ である。

[0030] 上記 R^2 は、水素又は1価の炭化水素基を表す。上記1価の炭化水素基としては特に限定されず、好ましいものとしては、例えば、1価の脂肪族飽和炭化水素基、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル等を挙げることができ、直鎖状であっても分岐状であってもよい。

[0031] 上記の例は、一分子あたりのケイ素部分が1個(片末端)であるが、両末端に持つものも例として挙げられる。

[0032] 例えば、以下の化合物が挙げられる：

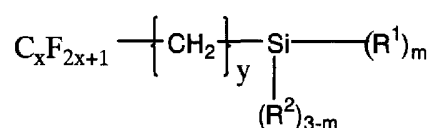
[0033] [化2]



[0034] (式中、 R^1 , R^2 は、前記に定義される通りである。 m は1, 2または3; p は0, 1, 2または3; q は0, 1, 2または3; c 2および d 2は各々独立して0以上の整数を表し、 $c+d$ は少なくとも1以上であり、 c 、 d でくくられた繰り返し単位の存在順序は式中において限定されない。)

または

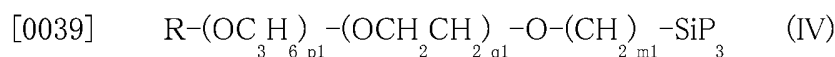
[0035] [化3]



[0036] (式中、 R^1 , R^2 , m は前記に定義される通りである。 x は1～16の整数、 y は1～3の整数を表す。)

[0037] 上記の化合物は単なる例であり、これらに限定されない。

[0038] 本発明の組成物の(B)成分は、例えば下記式(IV)で表される化合物が使用できる。



(式中、 P は前記に定義されるとおりである。

R はアルキル基(例えばメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 sec -ブチル、 t -ブチル、ペンチル、ヘキシルなどの炭素数1～6のアルキル基)、アミノアルキル基(例えばアミノメチル、アミノエチル、1-アミノプロピル、アミノイソプロピル、アミノブチル、アミノイソブチル、 t -アミノブチル、アミノペンチル、アミノヘキシルなどの炭素数1～6のアミノアルキル基)又はヒドロキシアルキル基(例えばヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル、1-ヒドロキシプロピル、ヒドロキシイソプロピル、ヒドロキシブチル、ヒドロキシイソブチル、 t -ヒドロキシブチル、ヒドロキシペンチル、ヒドロキシヘキシルなどの炭素数1～6のヒドロキシアルキル基)を示す。

[0040] $p1$ 及び $q1$ はそれぞれ独立して、0または1以上の数を表し、 $p1$ 及び $q1$ の和は少なくとも1である。

[0041] $m1$ は2～6の整数を示す。

[0042] ただし、 $(\text{OC}_3\text{H}_6)_{p1}$ および $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{q1}$ の存在順序は、式中において任意である。

また $-\text{OC}_3\text{H}_6-$ は、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ もしくは $-\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ を表す。) CH_2

上記式 (IV) の化合物の数平均分子量は、一般に 100～10000 程度、好ましくは 300～5000 程度である。

[0043] また $\text{H}_2\text{NC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_6)_2$ 、 $\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_5\text{NHC}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ のようなアミノシランカップリング剤も使用できる。

[0044] 本発明の (B) 成分である親水基含有重合性シラン系化合物および／またはその部分加水分解縮合物としては、エチレンオキサイド含有重合性シラン系化合物および／またはその部分加水分解縮合物が好ましい。

[0045] 本発明の組成物は適当な溶剤に溶解、懸濁または分散して、ガラス基材等に塗布することができる。このような溶剤は特に限定されず、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、酢酸エチルなどのエステル類、メタノール、エタノール等のアルコール類、塩化メチレン、クロロホルム、パーフルオロヘキサン、パーフルオロメチルシクロヘキサン、パーフルオロ 1, 3-ジメチルシクロヘキサン、ジクロロペンタフルオロプロパン (HCFC-225) 等のハロゲン化炭化水素類を用いることができ、該溶剤は 1 種または 2 種以上を混合して使用することができる。

[0046] 本発明の組成物が、溶剤の溶液、懸濁液ないし分散液の場合、固形分 (成分 (A) と成分 (B) の合計) の割合は、例えば 0.01～5mass% 程度、好ましくは 0.05～1mass% 程度である。

[0047] 本発明の組成物は、シランカップリングが可能な基材表面に塗布することで、防汚層を形成することができる。基材としては、ガラスが好ましく使用できるが、ハードコートを有するプラスチック基材も本発明の組成物の塗布対象として好ましく使用できる。基材がポリカーボネート、アクリル樹脂などのプラスチック系基材の場合には、該プラスチック系基材の両面または片面にハードコート層を形成し、該ハードコート層上に本発明の組成物を塗布して防汚性外層を形成することが可能である。基材としては特に、透明基材が好ましい。

[0048] 基材の厚さは、特に限定されないが、0.1～100mm であることが好ましい。

[0049] ハードコート層の形成材料としては、親水性基を有し、かつ、透明性と適度な硬度と機械的強度とがあれば、特に限定されるものではない。親水性基としては、水酸基

が好ましく例示される。該形成材料としては、電子線や紫外線の照射により硬化する樹脂や熱硬化性の樹脂等を使用でき、特にアルコキシシラン系化合物の部分加水分解オリゴマーからなる熱硬化型シリコン系ハードコート、熱硬化型のポリシロキサン樹脂からなるハードコート又は不飽和基を有するアクリル系化合物からなる紫外線硬化型アクリル系ハードコートが好ましい。

[0050] 熱硬化型シリコン系ハードコート層には公知の方法によって合成したアルコキシシラン化合物の部分加水分解オリゴマーを使用できる。その合成方法の1例は以下の通りである。まずアルコキシシラン化合物としてテトラメトキシシラン、又はテトラエトキシシランを用い、これを塩酸、硝酸等の酸触媒の存在下に所定量の水を加えて、副生するアルコールを除去しながら室温から80℃で反応させる。この反応によりアルコキシシランは加水分解し、更に縮合反応により一分子中にシラノール基又はアルコキシ基を2個以上有し、平均重合度4～8のアルコキシシラン化合物の部分加水分解オリゴマーが得られる。次にこれに酢酸、マレイン酸等の硬化触媒を添加し、アルコール、グリコールエーテル系の有機溶剤に溶解させて熱硬化型シリコン系ハードコート液が得られる。そしてこれを通常の塗料における塗装方法により透明プラスチック成型品の外面に塗布し、80～140℃の温度で加熱硬化することによってハードコート塗膜を形成させる。但しこの場合、プラスチック成型品の熱変形温度以下での硬化温度の設定が前提となる。

[0051] 上記のテトラアルコキシシランの代わりにジ(アルキルまたはアリール)ジアルコキシシラン、並びに／或いはモノ(アルキルまたはアリール)トリアルコキシシランを使用することにより、同様にポリシロキサン系ハードコートを製造することが可能である。

[0052] 紫外線硬化型アクリル系ハードコート塗膜には、不飽和基を有するアクリル系化合物として、例えばペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ジェチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールテトラ(メタ)アクリレート等の多官能(メタ)アクリレート混合物等を使用することができ、これにベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾフェノン等の光重合開始剤を配合して用いる。そしてこれを透明プラスチック成型品の外面に塗布し、紫外線硬化することによってハードコート塗膜が形成される。

[0053] 前記ハードコート液及び本発明の組成物の塗装方法としては、浸漬法、フローコート法、スプレー法等が適用されるが、外面のみに均一に塗装を行う点からスプレー法による塗装方法が好ましい。

[0054] 上記の塗装方法の他に、例えばシリコン系材料を真空蒸着法などの物理蒸着法、プラズマCVD、光CVD、レーザCVDなどの化学蒸着法、溶射法などによりシリコン系ハードコート層を形成してもよい。

親水性基を有するハードコート層は、予めフィルム状に成形しておき、該フィルムを接着剤を用いて貼り合わせることで形成してもよい。

[0055] ハードコート層の膜厚は特に限定されるものではないが、厚すぎると応力や割れなどの問題が生じるため、0.05～50 μm 、より好ましくは0.1～10 μm が適している。ハードコート形成材料が親水性基を有しない場合には、該材料に平均粒子径0.01～3 μm の透明な無機あるいは有機の親水性基を有する超微粒子(例えばシリカ粒子)を混合分散させてもよい。

[0056] 本発明の組成物をガラス系の基材或いはハードコートに適用するにあたっては、例えば、シリカ、アルミナ、酸化チタン、カーボン、セメント等の微粉末充填剤、チタン、アルミニウム、ケイ素等のアルコキシド、その他の低分子量ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体等のフッ素樹脂の微粉末等を、硬度調整剤又は増量剤等として添加することができる。また、通常の架橋剤を更に加えて、硬度調整を行うこともできる。

[0057] また、硬化を促進する触媒として、酸、アルカリ、スズ等の金属系触媒を加えることもできる。

[0058] 本発明の組成物を使用して基材またはハードコート上に本発明の組成物に基づく防汚層を形成するためには、基材(特にガラス系基材またはハードコートを有するプラスチック基材)の表面に、上記組成物の溶液を塗布する方法を採ることができる。上記塗布方法としては、例えば、スプレー塗装、スピン塗装、浸漬塗装、ロールコート塗装、グラビアコート塗装、カーテンフロー塗装等を挙げることができる。また蒸着法によって基材に処理することもできる。また、塗布する際には溶剤で希釈する方が塗布し易い。

[0059] 防汚層の膜厚は、0.5～10nm程度、好ましくは1～5nm程度である。

実施例

[0060] 以下、本発明を実施例に基づきより詳細に説明する。

実施例1～3及び比較例1～3

ガラスプレパレート上に以下の成分：

成分(A)：フッ素含有重合性シラン系化合物

(ダイキン工業株式会社製 オブツールDSX 有効成分20%)

成分(B)：エチレンオキサイド含有重合性シラン系化合物(日本ユニカー株式会社製 A1230)

溶剤：HCFC225

を各々、成分(Aの有効成分)/成分(Bの有効成分)=100/0、80/20、60/40、40/60、20/80、0/100(重量比)の割合で有する本発明の組成物(溶剤中の組成物の濃度=0.1重量%)を、0.1mass%の濃度の溶液として塗布し、乾燥して防汚層を有するガラス基材を得た。該ガラス基材は、洗浄して処理液に由来する成分を除去し、以下の試験に供した。

[0061] 得られた防汚性ガラス基材及び未処理のガラス基材について、以下の条件に従い接触角、耐指紋性の各試験を行った。結果を表1に示す。

接触角

水及びn-ヘキサデカンに対する接触角を、接触角計(協和界面科学機械社製 CA-DT型)を用いて測定した。

摩擦係数

バウデンレーベン式(新東科学(株)製のヘイドン表面性測定機HEIDON-14D)により測定する(測定条件：8MMφ鉄球を使用、荷重200g、速度600mm/min)。試験体に対し、5-6回測定し平均の値を計算した。

耐指紋性

指紋の付着性と洗浄性(洗浄の容易さ)について測定した。

(1)指紋付着性は、ガラス基材(ガラスプレパレート)に指を押しつけ、ガラス基材上に残った指紋を目視で判定した。

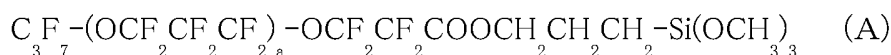
(2)洗浄性は、洗剤と水を2/998gの比率で溶解した洗剤水にガラス基材(ガラスブレパアート)を20分間浸漬して洗剤水から取り出したときに、指紋が残存しているかどうかを観察した。

[0062] [表1]

		実施例			比較例		
		1	2	3	1	2	3
(配合 mass%)							
成分 A	DSX(有効成分)	80	60	40	未処理	100	0
成分 B	A1230(有効成分)	20	40	60		0	100
(物性)							
接触角	水	1 0 9	1 0 1	6 4	2 0	1 1 2	3 3
	n-ヘキサカン	6 4	5 5	6 1	1 2	6 7	1 4
摩擦係数	静摩擦	0.29	0.30	0.31	0.38	0.28	0.78
	動摩擦	0.16	0.17	0.18	0.20	0.14	0.47
耐指紋性	付着性	僅かに付着	僅かに付着	薄く付着	濃く付着	僅かに付着	非常に濃く付着
	洗浄性	残らない	残らない	残らない	残る	残る	残らない

[0063] 実施例4

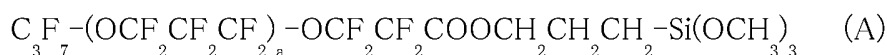
WO98/49218の実施例1に従い、 $\text{C}_3\text{F}_7-(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_{2a}-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{COF}$ (数平均分子量3600)とヒドロキシプロピルトリメトキシシランを反応させた生成物である、構造物A:



をA/A1230=60/40の割合で有する本発明の組成物(溶剤中の組成物の濃度=0.1重量%)を、0.1mass%の濃度の溶液として塗布し、乾燥して防汚層を有するガラス基材を得た。該ガラス基材は、洗浄して処理液に由来する成分を除去し、以下の試験に供した。

実施例5

WO98/49218の実施例1に従い、 $\text{C}_3\text{F}_7-(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_{2a}-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{COF}$ (数平均分子量3600)とヒドロキシプロピルトリメトキシシランを反応させた生成物である、構造物A:



をC: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 Mw=460-590、エチレンオキシユニット6-9、含有率90% チッソ株式会社製)とB/C=60/40の割合で有する本発明の組成物(溶剤中の組成物の濃度=0.1重量%)を、0.1mass%の濃度の溶液として塗布し、乾燥して防汚層を有するガラス基材を得た。該ガラス基材は

、洗浄して処理液に由来する成分を除去し、上記の接触角および耐指紋性の試験に供した。結果を表2に示す。

[0064] [表2]

		実施例 4	実施例 5
接触角	水	101	1 00
	n-ヘキサデカン	54	5 3
摩擦係数	静摩擦係数	0.30	0.30
	動摩擦係数	0.17	0.17
耐指紋性	付着性	僅かに付着	僅かに付着
	洗浄性	残らない	残らない

産業上の利用可能性

[0065] 本発明によれば、防汚性が高いのみでなく、汚れが付着した場合でも洗浄により汚れを容易に除去することができる防汚層を形成できる、また表面の摩擦係数が低い為、ついた汚れをウエス等で力を入れることなく拭き取ることができる組成物を提供することが出来る。

[0066] 本発明の組成物を塗布し、防汚層を形成した製品は、偏向フィルム、偏光子用保護フィルム、CRT、LCD、リアプロジェクター用スクリーン、LED、エレクトロルミネッセンスディスプレイの表示部、光学フィルター、携帯可能な機器(携帯電話など)の表示窓保護膜、眼鏡、反射防止フィルター、光学レンズ、窓(航空機、自動車、電車を含む)、間仕切り、ショーウィンドウ、防眩性フィルム、建材(防音壁、スノーシェルター、アーケード、掲示板保護膜、標識保護膜など)、内装建材(玄関窓、パーテーション)、電子部品(表示部保護膜(タッチパネル)など)に好適に使用できる。

請求の範囲

- [1] 以下の(A)成分及び(B)成分から構成される組成物：
(A) フッ素含有重合性シラン系化合物および／またはその部分加水分解縮合物；並びに
(B) 親水基含有重合性シラン系化合物および／またはその部分加水分解縮合物。
- [2] 上記(A)成分が パーフルオロポリエーテル基含有重合性シラン系化合物および／またはその部分加水分解縮合物である請求項1に記載の組成物。
- [3] 上記(B)成分がアルキレンオキサイド基含有重合性シラン系化合物および／またはその部分加水分解縮合物である請求項1に記載の組成物。
- [4] (A)成分と(B)成分の比率が(A) : (B) = 50～95 : 50～5mass%である請求項1に記載の組成物。
- [5] 溶剤に溶解、懸濁ないし分散されている請求項1～4のいずれかに記載の組成物。
- [6] 請求項1～5のいずれかに記載の組成物を基材に塗布することを特徴とする基材の防汚処理方法。
- [7] 基材がガラス系基材である請求項6に記載の基材。
- [8] 請求項6又は7に記載の方法により処理された基材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/019378

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L83/04 (2006.01), **C09D183/04** (2006.01)

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L83/00 (2006.01) - **C08L83/16** (2006.01), **C09D183/00** (2006.01) - **C09D183/16** (2006.01), **C08G77/00** (2006.01) - **C08G77/62** (2006.01)

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

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

WPI/L, CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-129110 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 09 May, 2002 (09.05.02), Claims 1 to 6; Par. Nos. [0021] to [0036], [0043] (Family: none)	1-8
X	JP 2002-138250 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 14 May, 2002 (14.05.02), Claims 1 to 7; Par. Nos. [0023] to [0039] (Family: none)	1-8
X	JP 2002-138251 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 14 May, 2002 (14.05.02), Claims 1 to 8; Par. Nos. [0021] to [0044], [0050] (Family: none)	1-8

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

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 January, 2006 (17.01.06)

Date of mailing of the international search report
31 January, 2006 (31.01.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/019378

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 60-190727 A (Daikin Industries, Ltd.), 28 September, 1985 (28.09.85), Claims; page 3, upper right column, line 11; page 3, lower right column, line 15 to page 4, upper left column, line 3 & EP 157218 A1	1-8
X A	JP 46-7650 A (Allen G. Pittman, William L. Wasley), 23 December, 1971 (23.12.71), Claims & US 3639156 A	1,3-8 2
X A	JP 1-188556 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 27 July, 1989 (27.07.89), Claims 1 to 2 (Family: none)	1,3-8 2
X A	JP 2004-15899 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 19 February, 2004 (19.02.04), Claims 1 to 12; example 1 (Family: none)	1,3-5 2,6-8
P,X P,A	JP 2005-116830 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 28 April, 2005 (28.04.05), Claim 5; Par. Nos. [0033], [0076] (Family: none)	1-5 6-8
X A	JP 9-241381 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 16 September, 1997 (16.09.97), Claims 1 to 3 (Family: none)	1-5 6-8
X A	JP 64-83085 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 28 March, 1989 (28.03.89), Claims (Family: none)	1,3-5 2,6-8
X A	JP 10-265578 A (Jeffrey A. Cooke, Gerald J. Murphy, Yutaka FURUKAWA, Seisaku KUMAI), 06 October, 1998 (06.10.98), Claims 1 to 20 & US 5908950 A & EP 811650 A1	1,3-5 2,6-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L83/04(2006.01), C09D183/04(2006.01)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L83/00(2006.01) - C08L83/16(2006.01), C09D183/00(2006.01) - C09D183/16(2006.01)
C08G77/00(2006.01) - C08G77/62(2006.01)

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

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

WPI/L
CAS ONLINE

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2002-129110 A (旭硝子株式会社) 2002.05.09, 請求項1~6, 段落[0021]~[0036], 段落[0043] (ファミリーなし)	1-8
X	J P 2002-138250 A (旭硝子株式会社) 2002.05.14, 請求項1~7, 段落[0023]~[0039] (ファミリーなし)	1-8

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

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17.01.2006

国際調査報告の発送日

31.01.2006

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 孝泰

4 J

9456

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2002-138251 A (旭硝子株式会社) 2002.05.14, 請求項1~8, 段落[0021]~[0044], 段落[0050] (ファミリーなし)	1-8
X	J P 60-190727 A (ダイキン工業株式会社) 1985.09.28, 特許請求の範囲, 第3頁右上欄第11行, 第3頁右 下欄第15行~第4頁左上欄第3行& E P 157218 A1	1-8
X A	J P 46-7650 A (アレクサンダー・ピットマン、ウィリアム・リンゲル・ウズレー) 1971.12.23, 特許請求の範囲& U S 3639156 A	1,3-8 2
X A	J P 1-188556 A (旭硝子株式会社) 1989.07.27 請求項1~2 (ファミリーなし)	1,3-8 2
X A	J P 2004-51899 A (三井化学株式会社) 2004.02.19, 請求項1~12, [実施例1] (ファミリーなし)	1,3-5 2,6-8
P X P A	J P 2005-116830 A (三井化学株式会社) 2005.04.28, 請求項5, 段落[0033][0076] (ファミリーなし)	1-5 6-8
X A	J P 9-241381 A (信越化学工業株式会社) 1997.09.16, 請求項1~3 (ファミリーなし)	1-5 6-8
X A	J P 64-83085 A (旭硝子株式会社) 1989.03.28, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1,3-5 2,6-8
X A	J P 10-265578 A (ジェフリー・エー・クック、ジェラルド・ジェー・マーフィー、 古川豊、熊井清作) 1998.10.06, 請求項1~20 & U S 5908950 A & E P 811650 A1	1,3-5 2,6-8