

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011 年 1 月 13 日(13.01.2011)

(10) 国際公開番号
WO 2011/004873 A1

PCT

- (51) 国際特許分類:
B32B 7/02 (2006.01) *B32B 27/38* (2006.01)
B32B 17/10 (2006.01) *C03C 17/34* (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01) *C09D 163/00* (2006.01)
B32B 27/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/061639
- (22) 国際出願日: 2010 年 7 月 8 日(08.07.2010)
- (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 2009-164033 2009 年 7 月 10 日(10.07.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社(ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目 1 2 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岸川 知子 (KISHIKAWA, Noriko) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目 1 2 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 米田 貴重 (YONEDA, Takashige) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目 1 2 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 石岡 英樹 (ISHIOKA, Hideki) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目 1 2 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町 1 7 番地 S I A 神田スクエア 4 階 Tokyo (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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, 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 (条約第 21 条(3))

(54) Title: ANTI-FOG ARTICLE, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND COATING KIT FOR FORMING ANTI-FOG FILM

(54) 発明の名称: 防曇性物品およびその製造方法、防曇膜形成用コーティングキット

(57) Abstract: Disclosed are: an anti-fog article which has excellent anti-fog properties and excellent contamination resistance at the same time; a method for producing the anti-fog article; and a coating kit for forming an anti-fog film that has excellent anti-fog properties and excellent contamination resistance at the same time. Specifically disclosed is an anti-fog article which comprises a base and an anti-fog film that is formed on at least a part of the surface of the base. The anti-fog article is characterized in that the anti-fog film comprises a water absorbent resin layer and an antifouling layer sequentially arranged on the surface of the base, the antifouling layer is mainly configured of fine particles that has a primary particle diameter of 5-60 nm, and the surface of the antifouling layer has a contact angle with water of 40-120°. Also specifically disclosed is a coating kit for forming an anti-fog film, which contains at least: a coating agent (A) for forming a water absorbent resin layer, said coating agent (A) containing a polyepoxide; a coating agent (B) for forming a water absorbent resin layer, said coating agent (B) containing a curing agent for curing the polyepoxide; and a coating agent (C) for forming an antifouling layer, said coating agent (C) containing fine particles that has a primary particle diameter of 5-60 nm.

(57) 要約: 本発明は、優れた防曇性と耐汚染性を兼ね備えた防曇性物品及びその製造方法、並びに優れた防曇性と耐汚染性を兼ね備えた防曇膜を形成するためのコーティングキットを提供する。本発明の防曇性物品は、基体と、前記基体の少なくとも一部の表面に防曇膜を有する防曇性物品であって、前記防曇膜は、前記基体表面に順次積層された吸水性樹脂層と防汚層とを有しており、前記防汚層は一次粒子径が 5 ~ 60 nm である微粒子を主体として構成され、かつ前記防汚層表面の水接触角が 40 ~ 120° であることを特徴とする。本発明の防曇膜形成用コーティングキットは、ポリエポキシドを含む吸水性樹脂層形成用コーティング剤 A と、前記ポリエポキシドを硬化させる硬化剤を含む吸水性樹脂層形成用コーティング剤 B と、一次粒子径が 5 ~ 60 nm である微粒子を含む防汚層形成用コーティング剤 C とを少なくとも有する。

WO 2011/004873 A1

明 細 書

発明の名称：

防曇性物品およびその製造方法、防曇膜形成用コーティングキット

技術分野

[0001] 本発明は、防曇性物品およびその製造方法並びに防曇膜形成用コーティングキットに関する。

背景技術

[0002] ガラスやプラスチックなどの透明基体は、基体表面が露点温度以下になった場合、表面に微細な水滴が付着して透過光を散乱するため、透明性が損なわれ、いわゆる“曇り”の状態となる。曇りを防ぐ手段として、これまで種々の提案がなされてきた。

[0003] 具体的には、（１）基体表面を界面活性剤で処理して付着した水滴の表面張力を下げる方法、（２）基体表面に親水性樹脂や親水性無機化合物を用いて親水性基を付与し、基体表面を親水性にする方法、（３）基体表面に吸水性化合物層を設け、基体表面に形成された微小水滴を吸水して除去、および／または基体表面の雰囲気湿度を低減する方法、（４）基体にヒーター等を設置して加温することにより、基体表面を露点温度以上に維持する方法などが知られている。

[0004] しかしながら、上記（１）や（２）の方法では、形成した膜表面に水膜が形成されるため、高湿度環境に長期間保持されると、歪みの発生や水滴化などにより外観に変化が起きやすく、べたべたした使用感もやや不快に感じられる場合がある。

[0005] 一方、上記（３）の方法では、表面に水が存在しないので、外観に変化はなく、使用感も好評である場合が多い。さらに、（３）の方法は、前記方法のなかでもランニングコストを必要とせずに最も優れた防曇性を発現できることから、曇りを防ぐ手段として特に優れた方法である。

[0006] このような（３）の吸水性化合物層を利用する防曇の技術として、具体的

には、ポリエポキシド類から得られる架橋樹脂層を含む防曇性物品（特許文献 1 参照）、吸水性ポリマーを含む第一被膜と、該第一被膜上にシリカおよび／またはアルミナと、カルボン酸含有化合物からなる第二被膜と、からなる親水性部材およびコーティング剤セット（特許文献 2 参照）、ポリビニルアセタール樹脂とシリルイソシアネートからなる吸水性複合膜と、透水性保護膜とが積層された防曇性基材およびその形成方法（特許文献 3 参照）などが、提案されている。

[0007] しかし、特許文献 1 に記載された防曇性被膜では、色素を含む汚染物が表面に付着した場合、色素が塗膜内部に浸透し固定化され、それが水洗では除去しきれないという、汚染物による着色の問題がある。また、特許文献 2 および 3 に記載された技術でも同様に、色素の浸透および固定化を制限する効果が十分でなく、塗膜が着色するという問題がある。したがって、防曇性に優れ、さらに色素を含む汚染物に対する耐汚染性を兼ね備えた防曇性物品が望まれている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献 1：国際公開第 2007/052710 号パンフレット

特許文献 2：特開 2002-355916 号公報

特許文献 3：特開 2001-293825 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、優れた防曇性と耐汚染性を兼ね備えた防曇性物品およびその製造方法、並びに優れた防曇性と耐汚染性を兼ね備えた防曇膜を形成するためのコーティングキット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

[0010] 本発明は、上記の課題を解決すべくなされた発明であり、以下の構成よりなる。

本発明の防曇性物品は、基体と、前記基体の少なくとも一部の表面に防曇膜を有する防曇性物品であって、前記防曇膜は、前記基体表面に順次積層された吸水性樹脂層と防汚層とを有しており、前記防汚層は一次粒子径が5～60nmである微粒子を主体として構成され、かつ表面の水接触角が40～120°であることを特徴とする。

[0011] また、本発明は、硬化性樹脂を含む吸水性樹脂層形成用液状組成物を基体表面に塗布し硬化させて吸水性樹脂層を形成する工程と、前記吸水性樹脂層の表面に、一次粒子径が5～60nmである微粒子を含む防汚層形成用液状組成物を塗布し硬化させて防汚層を形成する工程と、を有する上記本発明の防曇性物品の製造方法を提供する。

[0012] また、本発明の防曇膜形成用コーティングキットは、上記本発明の防曇性物品のなかでも吸水性樹脂層が硬化したエポキシ樹脂を主体として構成された防曇性物品の防曇膜を形成するためのコーティングキットであって、（a）ポリエポキシドを含む吸水性樹脂層形成用コーティング剤Aと、（b）前記ポリエポキシドを硬化させる硬化剤を含む吸水性樹脂層形成用コーティング剤Bと、（c）一次粒子径が5～60nmである微粒子を少なくとも含む防汚層形成用コーティング剤Cとを少なくとも有することを特徴とする。

発明の効果

[0013] 本発明の防曇性物品は、優れた防曇性を有するとともに耐汚染性にも優れる。また、本発明の製造方法によれば、優れた防曇性と耐汚染性を兼ね備えた防曇性物品が得られる。さらに、本発明の防曇膜形成用コーティングキットを用いれば、優れた防曇性と耐汚染性を兼ね備えた防曇膜を形成することが可能である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下に本発明の実施の形態を説明する。

<防曇性物品>

本発明の防曇性物品は、基体と、前記基体の少なくとも一部の表面に防曇膜を有する防曇性物品であって、前記防曇膜は、前記基体表面に順次積層さ

れた吸水性樹脂層と防汚層とを有しており、前記防汚層は一次粒子径が5～60nmである微粒子を主体として構成され、かつ表面の水接触角が40～120°であることを特徴とする。

[0015] [1] 基体

本発明の防曇性物品に用いられる基体としては、一般に防曇性の付与が求められている材質からなる基体であれば特に制限されないが、好適には、ガラス、プラスチック、金属、セラミックス、またはこれらの組み合わせ（複合材料、積層材料等）からなる基体が挙げられ、より好適にはガラス若しくはプラスチックからなる透明基体、鏡等が挙げられる。ガラスとしては、通常のソーダライムガラス、ホウ珪酸ガラス、無アルカリガラス、石英ガラス等が挙げられ、これらのうちでもソーダライムガラスが特に好ましい。また、プラスチックとしては、ポリメチルメタクリレートなどのアクリル系樹脂、ポリフェニレンカーボネートなどの芳香族ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレンテレフタレート（PET）などの芳香族ポリエステル系樹脂等が挙げられ、これらのうちでもポリエチレンテレフタレート（PET）が好ましい。

[0016] 基体の形状は平板でもよく、全面または一部が曲率を有していてもよい。基体の厚さは防曇性物品の用途により適宜選択できるが、一般的には1～10mmであることが好ましい。

[0017] また、基体は、表面に反応性基を有することが好ましい。反応性基としては、親水性基が好ましく、親水性基としては水酸基が好ましい。また、基体に酸素プラズマ処理、コロナ放電処理、オゾン処理等を施し、表面に付着した有機物を分解除去したり、表面に微細な凹凸構造を形成させたりすることにより、基体表面を親水性としてもよい。なお、ガラスや金属酸化物は通常、表面に水酸基を有している。

[0018] また、基体は、本発明の防曇性物品においてその表面に形成される吸水性樹脂層または、基体と吸水性樹脂層との間に任意に設けられる下地樹脂層との密着性を高める目的で、ガラス等基体の表面にシリカ、アルミナ、チタニ

ア、ジルコニア等の金属酸化物薄膜や有機基含有金属酸化物薄膜が設けられたものでもよい。

[0019] 上記金属酸化物薄膜は、加水分解性基を有する金属化合物を用い、ゾルゲル法等公知の方法で形成することができる。金属化合物としては、テトラアルコキシシラン、テトライソシアネートシラン、またそのオリゴマー（すなわち、その部分加水分解縮合物）等が好ましい。

[0020] また、有機基含有金属酸化物薄膜は、有機金属系カップリング剤で基体表面を処理することにより得られる。有機金属系カップリング剤としては、シラン系カップリング剤、チタン系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤等が使用でき、シラン系カップリング剤を用いるのが好ましい。以下、基体表面をあらかじめ処理するためのカップリング剤を「表面処理用カップリング剤」という。

[0021] [2] 吸水性樹脂層

本発明の防曇性物品において、上記基体の少なくとも一部の表面に形成される防曇膜は、基体側から吸水性樹脂層、防汚層の順に構成される。

[0022] 上記吸水性樹脂層は、吸水性の樹脂で構成される層であり、防曇膜とした際に十分な防曇性を発揮するにたる吸水性を樹脂層が有する限りにおいて樹脂の種類等は特に制限されない。ここで、本発明の防曇性物品における吸水性樹脂層は、基体と吸水性樹脂層との間に任意に設けられる下地樹脂層に比べて、高い吸水性を有するものである。吸水性樹脂と下地樹脂の吸水性は相対的なものであり、以下、吸水性樹脂層における吸水性樹脂を高吸水性樹脂、下地樹脂層における樹脂を低吸水性樹脂ともいう。両樹脂の吸水性は相対的なものであるので、これら樹脂における「高吸水性」および「低吸水性」は、閾値をもって高・低をいうものではない。

[0023] このような吸水性樹脂層を構成する高吸水性樹脂の吸水性を具体的に示せば、以下の方法で測定される飽和吸水量が、 45 mg/cm^3 以上であることが好ましく、 60 mg/cm^3 以上であることがより好ましい。

[0024] また、吸水性樹脂層は、以下の方法で測定される吸水防曇性が、50秒以

上であることが好ましく、70秒以上であることがより好ましい。

[0025] (飽和吸水量および吸水防曇性の測定方法)

3. 3 cm × 10 cm × 厚さ 2 mm のソーダライムガラス基体に検体となる樹脂層を設け、これを 20℃、相対湿度 50% の環境下に 1 時間放置し、次いで前記樹脂層表面を 40 度の温水蒸気に曝露し、その表面上に曇りまたは水膜による透視像の歪みが生じるまでの時間を測定し、その時間を吸水防曇性とする。なお、曇りまたは水膜による透視像の歪みの発生の判定は目視で行う。

[0026] また、この曇りまたは水膜による透視像の歪みが生じた直後に、微量水分計を用いて樹脂層付き基体全体の水分量 (I) を測定する。さらに、上記基体のみについて同様の手順で水分量 (II) を測定する。上記水分量 (I) から水分量 (II) を引いた値を樹脂層の体積で除した値を飽和吸水量とする。なお、水分量の測定は、微量水分計 FM-300 (ケット科学研究所社製) によって次のようにして行う。測定サンプルを 120℃ で加熱し、サンプルから放出された水分を微量水分計内のモレキュラーシーブスに吸着させ、モレキュラーシーブスの重量変化を水分量として測定する。また、測定の終点は、1 分間当たりの重量の変化量が 0.02 mg 以下になった時点である。

なお、飽和吸水量は吸水性樹脂層を構成する樹脂の吸水性を示す指標であり、吸水防曇性は、吸水性樹脂層を構成する樹脂と層の厚さによる吸水性樹脂層自体の吸水性を示す指標である。

[0027] 吸水性樹脂層の厚さや本発明の防曇性物品において吸水性樹脂層の上に形成される防汚層にもよるが、吸水性樹脂層を構成する高吸水性樹脂の飽和吸水量や吸水防曇性が、上記の値をとることにより、十分な防曇性を確保することが可能となる。一方、防曇膜の耐久性が低くなるのを防ぐ観点から、吸水性樹脂層の飽和吸水量は、200 mg/cm³ 以下であるのが好ましく、160 mg/cm³ 以下であるのがより好ましい。また、吸水防曇性については、上限は特にないが、吸水防曇性が 600 秒を越えるような吸水性樹脂層は、飽和吸水量が高いことから、耐久性が低くなるおそれがある。

[0028] 吸水性樹脂層の膜厚は、 $3\mu\text{m}$ 以上であるのが好ましく、 $10\mu\text{m}$ 以上であるのがより好ましい。これにより、防曇膜全体として必要な飽和吸水量が確保し易くなる。一方、防曇膜の耐久性が低くなるのを防ぐ観点から、吸水性樹脂層の膜厚は、 $50\mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、 $30\mu\text{m}$ 以下であるのがより好ましい。

[0029] 本発明の防曇性物品において吸水性樹脂層は上記吸水性を有するために、高吸水性樹脂を主体として構成される。高吸水性樹脂としては、親水性基や親水性連鎖（ポリオキシエチレン基など）を有する樹脂が採用される。高吸水性樹脂は線状重合体であってもよいが、耐久性等の面から3次元網目構造を有する非線状の重合体である樹脂が好ましい。3次元網目構造を有する非線状の重合体である樹脂としては、硬化性樹脂の硬化物や架橋性樹脂が架橋した架橋樹脂などがある。通常、硬化性樹脂の硬化物と架橋樹脂は区別されていない。なお、後述の下地樹脂層もまた硬化性樹脂の硬化物や架橋性樹脂が架橋した架橋樹脂を主体として構成されることが好ましい。

[0030] 本明細書においては、硬化性樹脂の硬化物と架橋樹脂とを同じ意味に使用する。以下、硬化性樹脂の硬化物（以下、硬化樹脂ともいう）は架橋樹脂を含む意味で使用し、硬化性樹脂は架橋性樹脂を含む意味で使用する。硬化性成分とは反応性基を有する化合物（モノマー、オリゴマー、ポリマーなど）と硬化剤との組み合わせをいう。硬化性樹脂の一方の反応性化合物を主剤と呼ぶこともある。硬化剤とは、主剤と反応する他方の反応性化合物をいい、さらに、付加重合性不飽和基を反応させるラジカル発生剤などの反応開始剤やルイス酸などの反応触媒と呼ばれるものも意味する。

[0031] ここで、硬化樹脂の飽和吸水量は、硬化樹脂中の親水性基の量に比例するため、親水性基の量を調節することによりその樹脂の飽和吸水量を制御することができる。親水性基としては、例えば、水酸基、カルボキシル基、スルホニル基、アミド基、アミノ基、第四級アンモニウム塩基、オキシアルキレン基が挙げられる。硬化樹脂中の親水性基の量は、主剤および／または硬化剤に含まれる親水性基の量（例えば、水酸基価）を調節することにより制御

できる。また、硬化反応によって親水性基が形成されるような場合には、主剤および／または硬化剤の官能基数や架橋度を調節することにより飽和吸水量が制御可能である。

[0032] また、飽和吸水量は硬化樹脂中の架橋度にも依存する。ある単位量当たりの硬化樹脂に含まれる架橋点の数が多ければ、硬化樹脂が緻密な３次元網目構造となり、保水のための空間が小さくなるため吸水性が低くなると考えられる。一方、単位量当たりに含まれる架橋点が少ないければ、保水のための空間が大きくなり、吸水性が高くなると考えられる。硬化樹脂のガラス転移点は、硬化樹脂中の架橋点の数と関連が深く、一般に、ガラス転移点が高い樹脂は、ある単位量当たりに含まれる架橋点の数が多いと考えられる。

[0033] したがって、一般的に防曇性能を高くするには、硬化樹脂のガラス転移点を低く制御し、耐久性を高めるには、硬化樹脂のガラス転移点を高く制御することが好ましい。これらを考慮すると、吸水性樹脂層を形成する高吸水性の硬化樹脂のガラス転移点は、硬化樹脂の種類にもよるが、 $10\sim110^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、 $20\sim70^{\circ}\text{C}$ であることがより好ましい。

[0034] なお、ガラス転移点は、JIS K 7121に準拠して測定した値である。具体的には、基体上に検体となる樹脂層を設け、これを 20°C 、相対湿度 50% の環境下に１時間放置した後、示差走査熱量計を用いて測定した値である。ただし、測定時の加熱速度は $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ とする。

[0035] 硬化性樹脂の主剤は、２個以上の反応性基を有する化合物と硬化剤との組み合わせにより反応して硬化樹脂となるものであれば特に限定されない。この反応は、熱や紫外線等の光により反応が開始または促進される。反応性基としては、例えば、ビニル基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、スチリル基などの重合性不飽和基を有する基、または、エポキシ基、アミノ基、水酸基、カルボキシル基、酸無水物基、イソシアネート基、メチロール基、ウレイド基、メルカプト基、スルフィド基などの反応性基が挙げられる。なかでも、エポキシ基、カルボキシル基、または水酸基が好ましく、エポキシ基がより好ましい。また、主剤は１種のみを使用してもよく、２

種以上を併用してもよい。

[0036] 主剤が反応性基を有する低分子化合物やオリゴマーである場合は、1分子中に含まれる反応性基の数は2個以上であるのが好ましく、2～10個であるのがより好ましい。場合によっては、反応性基を1個だけ有する成分を含んでいてもよいが、その場合には、硬化性成分における1分子当たりの平均の反応性基の数が1.5以上となるようにするのが好ましい。

[0037] 主剤が反応性基を有するポリマーである場合、この反応性基（架橋性基とも呼ばれる）を有するポリマーと硬化剤の組み合わせは通常架橋性樹脂と呼ばれる。硬化剤と反応して架橋樹脂になるものであれば特に制限はない。架橋性基を有するポリマーとしては線状のポリマーであることが好ましい。架橋性基としては、前記反応性基と同様のものが例示でき、エポキシ基、カルボキシル基、または水酸基が好ましい。主剤であるポリマーが有する架橋性基の数は、1分子当たり2個以上である限りは何個でもよく、通常は1分子あたり1～20個であることが好ましい。また、ポリマーの分子量は数平均分子量で500～50000であることが好ましい。なお、数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により、ポリスチレンを標準物質として測定した値をいう。以下、本明細書中に記載の数平均分子量は、前記同様の測定方法により測定した値である。

[0038] 硬化性樹脂としては、例えば、2個以上のアクリロイルオキシ基を有する低分子化合物（モノマー）やオリゴマーからなる主剤とラジカル発生剤である硬化剤との組み合わせからなる硬化性アクリル樹脂；2個以上のエポキシ基を有する低分子化合物やオリゴマーなどの主剤とアミノ基等のエポキシ基と反応性の反応性基を2個以上有する化合物である硬化剤との組み合わせからなるエポキシ樹脂；2個以上のエポキシ基を有する低分子化合物やオリゴマーなどの主剤と硬化触媒（ルイス酸や塩基など）である硬化剤との組み合わせからなるエポキシ樹脂；2個以上の水酸基を有する低分子化合物やオリゴマーなどのポリオールとイソシアネート基を2個以上有する化合物であるポリイソシアネート（硬化剤）との組み合わせからなる硬化性ウレタン樹脂

などがある。硬化性アクリル樹脂の硬化剤として光重合開始剤を使用することにより光硬化性アクリル樹脂とすることができ、エポキシ樹脂の硬化剤として光硬化剤（例えば、光照射によりルイス酸など発生する化合物）を使用することにより、光硬化性エポキシ樹脂とすることができる。

[0039] また、側鎖に反応性基を有する線状ポリマーと硬化剤との組み合わせを架橋性成分とすることもできる。例えば、アクリレートやメタクリレートなどのモノマーを重合して得られる線状のポリアクリレート系ポリマーであって側鎖に反応性基（例えば、エポキシ基、水酸基、カルボキシル基など）を有するポリマーを、そのポリマー側鎖の反応性基と反応性の反応性基を2個以上有する化合物である硬化剤と組み合わせて硬化性樹脂（架橋性樹脂）とすることができる。例えば、エポキシ基を側鎖に有する線状ポリマーとアミノ基を2個以上有する化合物（硬化剤）との組み合わせ、水酸基を有するポリエステルポリマーとポリイソシアネート（硬化剤）の組み合わせ、水酸基を有するポリアクリレート系ポリマーとメチロール基を有する硬化剤（メチロールメラミン系硬化剤など）の組み合わせ、カルボキシル基を有するポリアクリレート系ポリマーと2個以上のアミノ基を有する化合物（硬化剤）との組み合わせ、などを硬化性樹脂とすることができる。

[0040] 本発明における高吸水性樹脂としては、エポキシ系樹脂の硬化物が好ましい。本発明においてエポキシ系樹脂は以下の硬化性成分を含む硬化性樹脂をいう。（I）2個以上のエポキシ基を有する低分子化合物やオリゴマーと硬化剤の組み合わせ。（I I）2個以上のエポキシ基を有するポリマーと硬化剤の組み合わせ。

上記（I）のエポキシ系樹脂の主剤である低分子化合物やオリゴマーにおける1分子当たりのエポキシ基の数は2～10であることが好ましい。硬化剤としては、アミノ基などの反応性基を2個以上有する低分子化合物や硬化触媒などが使用でき、両者を併用することもできる。硬化剤はオリゴマーやポリマーであってもよく、例えば、ポリアミドオリゴマー、ポリアミドポリマー、側鎖にアミノ基やカルボキシル基を有するオリゴマーやポリマー、な

どを硬化剤として使用することもできる。さらに硬化剤として光硬化剤を使用し、光硬化性のエポキシ系樹脂とすることもできる。

[0041] 上記（I I）のエポキシ系樹脂の主剤であるポリマーとしては、アクリレートやメタクリレートなどのアクリル系モノマーの共重合体やアクリル系モノマーと他のモノマーとの共重合体が好ましい。アクリル系モノマーの一部としてエポキシ基を有するアクリル系モノマーを使用することにより、エポキシ基を有するポリマーが得られる。アクリル系モノマー以外のエポキシ基を有するモノマーを使用しても同様なエポキシ基を有するポリマーが得られる。エポキシ基を有するポリマーにおける1分子あたりのエポキシ基の数は1～20個であることが好ましい。硬化剤としては、アミノ基などの反応性基を2個以上有する低分子化合物やオリゴマーが好ましい。

[0042] 通常エポキシ樹脂と呼ばれている（I）のタイプのエポキシ系樹脂は、主剤である、2個以上のエポキシ基を有する低分子化合物やオリゴマー（以下これらをポリエポキシドという）の種類により、グリシジルエーテル系エポキシ樹脂、グリシジルエステル系エポキシ樹脂、グリシジルアミン系エポキシ樹脂、環式脂肪族エポキシ樹脂などに分類される。グリシジルエーテル系エポキシ樹脂の主剤は、通常、フェノール性水酸基を2個以上有するポリフェノール類のフェノール性水酸基をグリシジルのオキシ基に置換した構造を有するポリエポキシド（またはそのポリエポキシドのオリゴマー）からなる。同様に、グリシジルエステル系エポキシ樹脂の主剤はカルボキシル基を2個以上有するポリカルボン酸のカルボキシル基をグリシジルのオキシカルボニル基に置換した構造を有するポリエポキシドからなり、グリシジルアミン系エポキシ樹脂の主剤は窒素原子に結合した水素原子を2個以上有するアミンの窒素原子に結合した水素原子をグリシジル基に置換した構造を有するポリエポキシドからなる。さらに、環式脂肪族エポキシ樹脂の主剤は、環の隣接した炭素原子間に酸素原子が結合した脂環族炭化水素基（2，3-エポキシシクロヘキシル基など）を有するポリエポキシドからなる。また、グリシジルエーテル系エポキシ樹脂の主剤としては、アルコール性水酸基を2個以上有

するポリオール類のアルコール性水酸基をグリシジルオキシ基に置換した構造を有するポリエポキシドもある。このポリオール類由来のグリシジルエーテル系ポリエポキシドは、エポキシ樹脂の反応性希釈剤や反応性可撓性付与剤とも呼ばれ、ポリフェノール類由来のグリシジルエーテル系ポリエポキシドと併用されることが少なくない。

[0043] 本発明における吸水性樹脂層の主体である高吸水性樹脂としては、芳香核を有しないポリエポキシドを主剤とするエポキシ系樹脂の硬化物であることが高い吸水性を得られる点から好ましく、具体的には、ポリオール類由来のグリシジルエーテル系ポリエポキシドを主剤とするエポキシ系樹脂の硬化物であることが好ましい。これに対し、ポリフェノール類由来のグリシジルエーテル系ポリエポキシドを主剤とするエポキシ系樹脂の硬化物は相対的に吸水性が低い。これは、後者のエポキシ系樹脂の硬化物はベンゼン環などの芳香核を有し、この芳香核が硬質で吸水性の低い性質を樹脂に与えていると考えられる。グリシジルエステル系のポリエポキシド、グリシジルアミン系のポリエポキシド、環式脂肪族のポリエポキシドも、芳香核を有しない化合物であれば高吸水性樹脂の原料であるエポキシ系樹脂の主剤として適している。なお、ポリエポキシドの原料ポリオール類として芳香族ポリオールも知られているが、上記ポリオール類由来のグリシジルエーテル系ポリエポキシドとは、芳香核を有しないポリオール類由来のグリシジルエーテル系ポリエポキシドをいう。

[0044] 上記と同じ理由で、高吸水性樹脂の原料であるエポキシ系樹脂としては、硬化剤もまた芳香核を有しない化合物であることが好ましい。ただし、硬化剤が反応触媒である場合は、その使用量が少ないことより芳香核を有する化合物であってもよい。硬化剤が主剤と反応する反応性基を有する反応性化合物である場合は、たとえポリエポキシドが芳香核を有しないものであってもその硬化剤との組み合わせから得られる硬化物は比較的多くの芳香核を有する硬化樹脂となり、吸水性が不十分となるおそれがある。

[0045] 本発明における吸水性樹脂層の主体である高吸水性樹脂としては、芳香核

を有しないポリエポキシドからなる主剤と芳香核を有しない反応性化合物からなる組み合わせのエポキシ系樹脂が特に好ましい。芳香核を有しないポリエポキシドとしては、グリシジルエーテル系ポリエポキシドが好ましい。同様に、芳香核を有しないポリオール類や芳香核を有しないアミン類などから得られる、グリシジルエステル系ポリエポキシド、グリシジリアミン系ポリエポキシド、環式脂肪族ポリエポキシドなども、高吸水性樹脂を得るためのエポキシ系樹脂の主剤として好ましい。最も好ましい芳香核を有しないポリエポキシドは、グリシジルエーテル系ポリエポキシドである。

[0046] ポリオール類由来のグリシジルエーテル系ポリエポキシドの原料ポリオールとしては、脂肪族ポリオールや脂環族ポリオールなどの芳香核を有しないポリオールがあり、その1分子当たりの水酸基の数は2～8個が好ましく、2～4個がより好ましい。以下このような芳香核を有しないポリオールを脂肪族ポリオール類という。脂肪族ポリオール類としては、アルカンポリオール、エーテル性酸素原子含有ポリオール、糖アルコール、ポリオキシアルキレンポリオール、ポリエステルポリオールなどがある。ポリオキシアルキレンポリオールとしては、アルカンポリオール、エーテル性酸素原子含有ポリオール、糖アルコールなどの比較的低分子量のポリオールに、プロピレンオキシド、エチレンオキシドなどのモノエポキシドを開環付加重合して得られる。ポリエステルポリオールは、脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸が縮合した構造を有する化合物や環状エステルが開環重合した構造を有する化合物などがある。

[0047] ポリオール類由来のグリシジルエーテル系ポリエポキシドとしては、具体的には、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ジプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリンポリグリシジルエーテル、ジグリセリンポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジ

ルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリオキシプロピレンジオールジグリシジルエーテル、ポリオキシプロピレントリオールトリグリシジルエーテル、ポリ（オキシプロピレン・オキシエチレン）トリオールトリグリシジルエーテル等が挙げられる。

[0048] さらに好ましいポリオール類由来のグリシジルエーテル系ポリエポキシドは、1分子あたり平均のグリシジルオキシ基の数が2を超え、4以下であるポリエポキシドである。例えば、トリオールのトリグリシジルエーテル、テトラオールのテトラグリシジルエーテル、トリオールのトリグリシジルエーテルと同じトリオールのジグリシジルエーテルとの混合物、テトラオールのテトラグリシジルエーテル、トリグリシジルエーテルおよびジグリシジルエーテルの混合物、トリオールのトリグリシジルエーテルとジオールのジグリシジルエーテルとの混合物などが挙げられる。具体的には、例えば、1分子あたり平均のグリシジルオキシ基の数が2を超え、4以下である、グリセリンポリグリシジルエーテル、ジグリセリンポリグリシジルエーテル、ポリグリセリンポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル等が挙げられる。

[0049] グリシジルエーテル系ポリエポキシド以外のポリエポキシドとしては、例えば、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス（3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル）アジペートなどが挙げられる。

[0050] エポキシ系樹脂における硬化剤としては、ポリアミン類、ポリカルボン酸無水物、ポリアミド類、ポリチオール類などのエポキシ基と反応する反応性基を2個以上有する化合物や、3級アミン類、イミダゾール類、ルイス酸類、オニウム塩類、ジシアンジアミド類、有機酸ジヒドラジド類、ホスフィン類など硬化触媒が挙げられる。反応性基を2個以上有する化合物としては、

芳香核を有しないポリアミン類やポリカルボン酸無水物が好ましく、硬化触媒としては3級アミン類、イミダゾール類、ホスフィン類、アリルスルホニウム塩が好ましい。また、硬化触媒として光硬化性のエポキシ系樹脂を構成する光硬化性触媒も好ましい。さらに、反応性基を2個以上有する化合物と硬化触媒を併用することができ、特にポリアミン類と硬化触媒の組み合わせが好ましい。以下、反応性基を2個以上有する化合物を硬化剤 (α) といい、硬化触媒を硬化剤 (β) という。

[0051] 硬化剤 (α) としては、ポリアミン類、ポリカルボン酸無水物、ポリアミド類などが使用でき、高吸水性樹脂を得るためには、ポリエポキシドと同様に芳香核を有しない反応性化合物であることが好ましい。硬化剤 (α) としては、芳香核を有しないポリアミン類と芳香核を有しないポリカルボン酸無水物が好ましく、特に芳香核を有しないポリアミン類が好ましい。ポリアミン類としてはアミノ基を2~4個有するポリアミン類が好ましく、ポリカルボン酸無水物としては、ジカルボン酸無水物、トリカルボン酸無水物およびテトラカルボン酸無水物が好ましい。

[0052] 芳香核を有しないポリアミン類としては、脂肪族ポリアミン化合物や脂環式ポリアミン化合物が好ましい。これらのポリアミン類として、具体的には、エチレンジアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ヘキサメチレンジアミン、ポリオキシアルキレンポリアミン、イソホロンジアミン、メンセンジアミン、3, 9-ビス(3-アミノプロピル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5, 5)ウンデカン等が挙げられる。上記ポリオキシアルキレンポリアミンは、ポリオキシアルキレンポリオールの水酸基がアミノ基に置換された構造を有するポリアミンであり、例えば、2~4個の水酸基を有するポリオキシプロピレンポリオールの水酸基をアミノ基に置換した構造を有する2~4個のアミノ基を有する化合物がある。そのアミノ基1個あたりの分子量は1000以下が好ましく、特に500以下が好ましい。

芳香核を有しないポリカルボン酸無水物としては、例えば、無水コハク酸

、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸等が挙げられる。

[0053] 硬化剤 (β) としては、例えば、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、トリエチレンジアミン、トリス (ジメチルアミノメチル) フェノール、三フッ化ホウ素-アミン錯体、ジシアンジアミド等が挙げられる。また、光硬化性エポキシ樹脂を与える硬化剤 (β) としては、例えば、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェートなどの紫外線等の光により分解してルイス酸触媒を発生するオニウム塩が挙げられる。

[0054] ポリエポキシドと硬化剤の組み合わせ割合は、硬化剤が硬化剤 (α) の場合、エポキシ基に対する硬化剤 (α) の反応性基の当量比が0.8~1.2程度になる割合であることが好ましい。ただし、硬化剤 (β) と併用する場合はこの割合よりも少なくてもよい。また、質量割合が多くなりすぎると硬化物の物性が不十分となりやすいので、ポリエポキシドに対して40質量%以下であるのが好ましい。硬化剤 (β) の使用量は、ポリエポキシドに対して2~20質量%であるのが好ましい。硬化剤 (β) の使用量を2質量%以上とすれば、反応が十分に進行し、十分な吸水性や耐久性が実現できる。また、硬化剤 (β) 使用量が20質量%以下であれば、得られる硬化物中に硬化剤残渣が残存して硬化物の黄変等の外観上の問題が発生するのを防ぎ易い。

[0055] ポリエポキシドと硬化剤の組み合わせからなるエポキシ系樹脂にはそれら以外の反応性添加剤や非反応性添加剤を配合することもできる。反応性添加剤としてはアルキルモノアミンなどのエポキシ基と反応性の反応性基を1個有する化合物、エポキシ基やアミノ基を有する前記カップリング剤などが挙げられる。ポリエポキシドと硬化剤と任意成分の添加剤の組み合わせからなるエポキシ系樹脂において、エポキシ系樹脂に対するポリエポキシドの含有量は40~80質量%であるのが好ましい。また、硬化剤の総量は40質量%以下であることが好ましい。

[0056] 上記のようなポリエポキシド、硬化剤、それらの組み合わせ (エポキシ樹

脂)は市販品を用いることも可能である。このような市販品として、具体的には、脂肪族のグリシジルエーテル系ポリエポキシドとして、ナガセケムテックス社製のいずれも商品名、デナコールEX-1610、デナコールEX-313、デナコールEX-314等が、ソルビトールポリグリシジルエーテルとして、デナコールEX614B(商品名、ナガセケムテックス社製)、硬化剤では、ポリオキシアルキレントリアミンとして、ジェファーミンT403(商品名、ハンツマン社製)等が挙げられる。光硬化触媒であるトリアリールスルホニウム塩として、アデカオプトマーSP152(商品名、アデカ社製)等が挙げられる。

本発明における高吸水性樹脂としては、前記(I)のタイプのエポキシ系樹脂以外に前記(II)のタイプのエポキシ系樹脂の硬化物であってもよい。さらにエポキシ系樹脂以外の硬化性樹脂の硬化物であってもよい。特に、側鎖に反応性基を有する線状ポリマーと硬化剤との組み合わせからなる架橋性樹脂の架橋物が好ましい。これらのうちでも、親水性の基(第4級アンモニウムイオンを有するアルキル基など)とカルボキシル基を側鎖に有する線状のポリアクリレート系ポリマーと硬化剤との組み合わせからなる架橋性樹脂を使用することが好ましい。このポリマーの架橋剤としては、前記ポリアミンやポリエポキシドを使用することができる。具体的なポリアクリレート系ポリマーとしては、メタクリル酸エチルトリメチルアンモニウムクロリド、メトキシエチルアクリレート、メチルメタクリレート、およびアクリル酸を重合して得られるジュリマーSPO-602(商品名、東亜合成社製)、ポリメントNK350(商品名、日本触媒社製)等が挙げられる。

[0057] 本発明の防曇性物品における吸水性樹脂層は、硬化性樹脂(架橋性樹脂)を必須成分として含有する吸水性樹脂層形成用液状組成物を調製し、この吸水性樹脂層形成用液状組成物を前記基体の防曇膜を形成しようとする面に塗布し、必要に応じて乾燥後、硬化(架橋)を行って形成される。

[0058] 上記吸水性樹脂層形成用液状組成物は、固体や高粘度液体の硬化性樹脂を用いる場合には、塗布作業性を向上させるために溶剤を含むことが好ましい

。一般的には、前記硬化性樹脂の主剤と硬化剤の反応は、吸水性樹脂層形成用液状組成物として基体上に塗布後行われるが、前記組成物が溶剤を含む場合には、基体に塗布する前の組成物中でこれら成分を予めある程度反応させ、その後基体に塗布し、乾燥後、さらに反応させてもよい。このように吸水性樹脂層形成用液状組成物として溶剤中で、主剤と硬化剤とを予めある程度反応させる場合には、予め反応させるときの反応温度は、40℃以上とすれば硬化反応が確実に進行するため好ましい。

[0059] 上記吸水性樹脂層形成用液状組成物に用いる溶剤としては、主剤や硬化剤等の成分の溶解性が良好な溶剤であり、かつこれらの成分に対して不活性な溶剤であれば特に限定されず、具体的には、アルコール類、酢酸エステル類、エーテル類、ケトン類、水等が挙げられる。

[0060] なお、主剤や硬化剤としてエポキシ基含有化合物を使用する場合は、溶剤としてプロトン性溶剤を用いると、種類によっては溶剤とエポキシ基とが反応して硬化樹脂が形成されにくい場合がある。したがって、プロトン性溶剤を使用する場合は、エポキシ化合物と反応し難い溶剤を選択することが好ましい。使用可能なプロトン性溶剤としてはエタノール、イソプロパノール等が挙げられる。また、それ以外の溶剤としては、メチルエチルケトン、酢酸ブチル、プロピレンカーボネート、ジエチレングリコールジメチルエーテル等が好ましい。

[0061] これら溶剤は1種のみを使用してもよく、2種以上を併用してもよい。また、主剤や硬化剤等の成分は溶剤との混合物として用意される場合がある。この場合には、該混合物中に含まれる溶剤をそのまま、吸水性樹脂層形成用液状組成物における溶剤として用いてもよく、さらに前記組成物にはそれ以外に同種のあるいは他の溶剤を加えてもよい。

[0062] また、吸水性樹脂層形成用液状組成物がエポキシ基含有化合物を含む場合は、溶剤の量は、エポキシ基含有化合物、硬化剤、および以下のカップリング剤の合計質量に対して1～5倍量であることが好ましい。

[0063] また、上記吸水性樹脂層形成用液状組成物は、吸水性樹脂層と基体との密

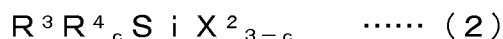
着性、あるいは、吸水性樹脂層とその上に積層される防汚層との密着性を向上させる目的で、カップリング剤を含有することが好ましい。前記のように基体の表面をあらかじめカップリング剤（表面処理用カップリング剤）で処理しておくことによっても、基体と吸水性樹脂層との密着性を向上させることができるが、たとえ、予め表面処理用カップリング剤で処理した基体を使用する場合であっても、より高い密着性を得るために前記吸水性樹脂層形成用液状組成物は、主剤や硬化剤とともにカップリング剤を含有することが好ましい。なお、カップリング剤が主剤または硬化剤と反応性のある官能基を有している場合は、密着性を向上させる目的以外に、吸水性樹脂層の物性を調整する目的でも使用できる。

[0064] ここで、硬化性樹脂がエポキシ系樹脂を含む場合にも、吸水性樹脂層形成用液状組成物はカップリング剤を含有することが好ましく、このようなカップリング剤としては、有機金属系カップリング剤または多官能の有機化合物であることが好ましい。カップリング剤を添加することにより、基体と吸水性樹脂層の密着性、および吸水性樹脂層と防汚層との密着性を高めることができる。

[0065] 上記有機金属系カップリング剤としては、例えば、シラン系カップリング剤、チタン系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤が挙げられ、シラン系カップリング剤が好ましい。これらカップリング剤は、硬化性樹脂の主剤や硬化剤の反応性基、および基体の表面および後述の下地樹脂層の表面に残存する反応性基と反応し得る反応性基を有することが好ましい。ここで、カップリング剤は金属原子－炭素原子間の結合を１個以上（好ましくは、１個または２個）有する化合物であることが好ましい。有機金属系カップリング剤としては、特にシラン系カップリング剤が好ましい。

[0066] シラン系カップリング剤は、ケイ素原子に１個以上の加水分解性基および１個以上の１価有機基（ただし、ケイ素原子に結合する末端は炭素原子である。）が結合している化合物であり、１価有機基の１個は機能性有機基（反応性基を有する有機基や疎水性等の特性を示す有機基）である。機能性有機

基以外の有機基としては、炭素数 4 以下のアルキル基が好ましい。ケイ素原子に結合する加水分解性基は 2 個または 3 個であることが好ましい。シラン系カップリング剤は、下記式 (2) で表される化合物であることが好ましい。



[0067] 上記式(2)において、 R^3 は1価の機能性有機基、 R^4 は炭素数4以下のアルキル基、 c は0または1の整数を表す。 R^4 はメチル基またはエチル基であることが好ましく、特にメチル基が好ましい。 X^2 は塩素原子、アルコキシ基、アシル基、アミノ基などの加水分解性基であり、特に炭素数4以下のアルコキシ基が好ましい。

[0068] 機能性有機基としてはポリフルオロアルキル基や炭素数6～22の長鎖アルキル基などの疎水性を示す有機基であってもよい。好ましくは、付加重合性の不飽和基を有するアルケニル基や反応性基を有するアルキル基である。反応性基を有するアルキル基としては、反応性基を有する有機基で置換されたアルキル基であってもよい。このようなアルキル基の炭素数は1～4が好ましい。反応性基としては、エポキシ基、アミノ基、メルカプト基、ウレイド基、水酸基、カルボキシル基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、イソシアネート基などが挙げられる。また、このような反応性基を有する有機基としては、グリシジル基、エポキシシクロヘキシル基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリールアミノ基、N-アミノアルキル置換アミノ基などが挙げられる。なお、硬化性樹脂がエポキシ系樹脂の場合、反応性基はエポキシ基、アミノ基、メルカプト基、ウレイド基が好ましい。

[0069] このようなシラン系カップリング剤としては、例えば、2-（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、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシ

シラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアネート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-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランが挙げられる。

[0070] これらのなかでも、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、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、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等が好ましい。

[0071] 上記多官能の有機化合物とは、2個以上の官能基を有する有機化合物を意味し、硬化性樹脂の主剤や硬化剤の反応性基、基体の表面および／または汚層の表面の反応性基と反応しうる反応性の基を2個以上有するものである。該反応性の基としては、例えば、ビニル基、エポキシ基、スチリル基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、アミノ基、ウレイド基、クロロプロピル基、メルカプト基、スルフィド基、イソシアネート基、水酸基、カルボキシル基、酸無水物基が挙げられる。硬化性樹脂がエポキシ系樹脂である場合は、多官能の有機化合物の反応性基はイソシアネート基、アミノ基、酸無水物基、エポキシ基、および水酸基が好ましく、イソシアネート基、エポキシ基がより好ましい。多官能の有機化合物としては、具体的には、ポリイソシアネート、ポリエポキシド等が挙げられる。

[0072] カップリング剤が多官能の有機化合物である場合、物質としては硬化剤との区別はない。しかし、カップリング剤の役割と硬化剤の役割とは異なる。

すなわち、カップリング剤は基体と吸水性樹脂層との密着性、吸水性樹脂層と防汚層との密着性を向上させる役割を果たし、硬化剤は硬化性樹脂の主剤と反応し、硬化樹脂を形成する役割を果たす。

[0073] 吸水性樹脂層形成用液状組成物におけるカップリング剤の使用量は、必須の成分でないことから下限はない。しかし、カップリング剤配合の効果を十分に発揮させるためには、硬化性樹脂の主剤と硬化剤とカップリング剤の合計質量に対して、カップリング剤の質量割合が0.1質量%以上であるのが好ましく、0.5質量%以上がより好ましい。カップリング剤の使用量の上限は、カップリング剤の物性や機能によって制限される。硬化樹脂の密着性向上の目的で使用する場合は、主剤と硬化剤とカップリング剤の合計質量に対するカップリング剤の質量割合が10質量%以下であるのが好ましく、5質量%以下がより好ましい。

[0074] 防曇性物品において吸水量が硬化樹脂の限界量を超えた場合、用途によっては曇った状態になるよりも水膜となったほうがよい場合がある。その場合、吸水性樹脂層を形成するための吸水性樹脂層形成用液状組成物に含まれるカップリング剤の量はできるだけ少ない方が好ましく、主剤と硬化剤とカップリング剤の合計質量に対するカップリング剤の質量割合は、5質量%以下が好ましく、2質量%以下がより好ましい。カップリング剤は一般的に疎水性を示すことが多いが、カップリング剤の含有量を前記合計質量に対して5質量%以下とすれば親水性が低下しすぎるのを防ぐことができる。一方、カップリング剤によって、または、硬化剤とカップリング剤によって硬化樹脂の吸水性等の物性を調整する場合は、比較的多量のカップリング剤を使用することがある。その場合、主剤と硬化剤とカップリング剤の合計質量に対するカップリング剤の質量割合は、15質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましい。カップリング剤の使用量が過剰にならないようにすれば、高温に曝されたときに酸化等により硬化樹脂が着色するのを防ぐことができる。

[0075] 吸水性樹脂層形成用液状組成物は、さらに任意成分としてフィラーを含ん

でいることが好ましい。フィラーを含むことによって、形成される硬化樹脂の機械的強度、耐熱性を高めることができ、また硬化反応時の樹脂の硬化収縮を低減できる。このようなフィラーとしては、金属酸化物からなるフィラーが好ましい。金属酸化物としては、例えば、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニアが挙げられ、なかでもシリカが好ましい。

[0076] また、上記のフィラーのほかに、ITO (Indium Tin Oxide) からなるフィラーも使用できる。ITOは赤外線吸収性を有するため、硬化樹脂に熱線吸収性を付与できる。よって、ITOからなるフィラーを使用すれば、吸水性に加えて熱線吸収による防曇効果も期待できる。

[0077] 吸水性樹脂層形成用液状組成物が含有するこれらフィラーは粒子状であることが好ましく、その平均粒子径は0.01~0.3 μm であり、0.01~0.1 μm であることが好ましい。また、フィラーの配合量は、主剤と硬化剤との合計質量に対して1~20質量%であるのが好ましく、1~10質量%がより好ましい。前記フィラーの配合量を1質量%以上とすれば、硬化樹脂の硬化収縮の低減効果の低下を抑え易い。また、フィラーの配合量を20質量%以下とすれば、吸水するための空間が十分に確保でき、防曇性能を高くし易い。

[0078] 上記フィラーとして好ましく用いられるシリカ、より好ましくはシリカ微粒子は、水またはメタノール、エタノール、イソブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ブチル等の有機溶媒中に分散されたコロイダルシリカとして吸水性樹脂層形成用液状組成物に配合することができる。コロイダルシリカとしては、水に分散されたシリカヒドロゾル、水が有機溶媒に置換されたオルガノシリカゾルがあるが、前記組成物に配合する場合には、前記組成物に好ましく用いられる有機溶剤と同様の有機溶媒を分散媒として用いたオルガノシリカゾルを用いることが好ましい。このようなオルガノシリカゾルとしては、市販品を用いることが可能であり、このような市販品として、例えば、粒子径10~15 nmのシリカ微粒子がイソプロパノールに、オルガノシリカゾル全体量に対するSiO₂含有量として30質量%

の割合で分散したオルガノシリカゾルIPA-ST（商品名、日産化学工業社製）、粒子径10～15nmのシリカ微粒子が酢酸ブチルにオルガノシリカゾル全体量に対するSiO₂含有量として30質量%の割合で分散したオルガノシリカゾルNBAC-ST（商品名、日産化学工業社製）等を挙げることができる。なお、シリカ微粒子としてコロイダルシリカを用いる場合には、吸水性樹脂層形成用液状組成物に配合する溶媒の量を、コロイダルシリカに含まれる溶媒量を勘案して、適宜調整する。

[0079] この吸水性樹脂層形成用液状組成物には、必要に応じて、さらに、レベリング剤、消泡剤、粘性調整剤、光安定剤等を添加することができる。

[0080] 上記レベリング剤としては、ポリジメチルシロキサン系表面調整剤、アクリル系共重合体表面調整剤、フッ素変性ポリマー系表面調整剤等が、消泡剤としては、シリコーン系消泡剤、界面活性剤、ポリエーテル、高級アルコールなどの有機系消泡剤等が、粘性調整剤としては、アクリルコポリマー、ポリカルボン酸アמיד、変性ウレア化合物等が、光安定剤としては、ヒンダードアミン類、；ニッケルビス（オクチルフェニル）サルファイド、ニッケルコンプレクス-3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルリン酸モノエチラート、ニッケルジブチルジチオカーバメート等のニッケル錯体等が挙げられる。各成分はそれぞれに、例示した化合物の2種以上を併用してもよい。吸水性樹脂層形成用液状組成物中の各種成分の含有量は、それぞれの成分について、前記主剤と硬化剤との合計質量の100質量部に対して、0.001～10質量部とすることができる。

[0081] 基体上に吸水性樹脂層を形成するために、上記で得られた吸水性樹脂形成用液状組成物を基体の塗布面に塗布する方法としては、特に限定されないが、フローコート法、ディップコート法、スピンコート法、スプレーコート法、フレキソ印刷法、スクリーン印刷法、グラビア印刷法、ロールコート法、メニスカスコート法、ダイコート法、ワイプ法等の公知の方法が挙げられる。基体上に吸水性樹脂層形成用液状組成物を塗布した後は、必要に応じて乾燥により溶媒を除去し、用いる硬化性樹脂に合わせた条件で硬化処理を行い

硬化樹脂の層とする。

[0082] 硬化処理として具体的には、 $50 \sim 120^{\circ}\text{C}$ 、 $10 \sim 60$ 分間程度の熱処理が挙げられる。室温硬化性の硬化性樹脂の場合は室温硬化もできる。光硬化性樹脂を用いた場合には、UV硬化装置等で $50 \sim 1000 \text{ mJ/cm}^2$ のUV照射を $5 \sim 10$ 秒間行う等の処理が挙げられる。

[0083] [3] 防汚層

本発明の防曇性物品は、上記で基体上に形成された吸水性を有する吸水性樹脂層の上に、防汚性を付与するための以下の構成の防汚層が形成されてなる。

[0084] 本発明の防曇性物品が有する防汚層は、一次粒子径が $5 \sim 60 \text{ nm}$ の微粒子を主体として構成され、かつ表面の水接触角は $40 \sim 120^{\circ}$ である。

[0085] 上記防汚層を主体として構成する微粒子の種類としては、上記特性を有する微粒子であれば特に限定されないが、具体的には、シリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア等が挙げられる。これらのうちでも本発明においては、供給安定性と価格の観点から、シリカ微粒子が好ましく用いられる。

[0086] また、防汚層を主体として構成する微粒子の一次粒子径は $5 \sim 60 \text{ nm}$ であるが、好ましくは $5 \sim 20 \text{ nm}$ である。前記微粒子の一次粒子径が 5 nm 未満では、吸水速度が低下して吸水防曇性が十分発現しない場合があり、 60 nm を越えると色素を含む汚染物の通過阻害効果が十分でなくなるためである。

[0087] なお、本明細書における「一次粒子径」とは、粒子を透過型電子顕微鏡（日立製作所社製、H-9000）にて観察し、 100 個の粒子を無作為に抽出し、各粒子の粒子径を測定し、平均した値をいう。

[0088] さらに、本発明の防曇性物品が有する防汚層においては、表面の水接触角は、 $40 \sim 120^{\circ}$ であり、好ましくは $60 \sim 115^{\circ}$ である。防汚層表面の水接触角が、 40° 未満では、高表面張力表面となり汚染物の侵入阻害効果が不十分であり、 120° を越えると、表層に付着する汚染物濃度が相対的に高くなるため侵入阻害効果は低下するためである。

- [0089] また、本発明の防曇性物品においては、上記防汚層の厚さは、10～800 nmであることが好ましく、より好ましくは、50～500 nmである。防汚層の膜さが、10 nm未満では、汚染物の通過阻害効果が低下する場合があります、800 nmを越えると、防汚層自体にクラックが発生しやすく汚染物の通過阻害効果が低下する場合がありますためである。
- [0090] ここで、前記吸水性樹脂層に上記防汚層を積層した防曇膜についての吸水性を具体的に示せば、前記吸水性樹脂層で説明した方法で測定される飽和吸水量が、45 mg/cm³以上であることが好ましく、60 mg/cm³以上であることがより好ましい。
- [0091] また、吸水性樹脂層上に上記防汚層を積層した防曇膜の前記方法で測定される吸水防曇性は、50秒以上であることが好ましく、70秒以上であることがより好ましい。
- [0092] 本発明の防曇性物品においては、基体上の防曇膜を、上に説明した吸水性樹脂層上に上記構成の防汚層を積層する構成とすることで、上記のような好ましい吸水性能を得ることが可能であり、このようにして吸水性樹脂層の吸水能を維持しつつ、さらに防汚層で外部からの汚染物質が防曇膜内部にまで侵入するのを防ぐことを可能としている。
- [0093] このような防汚層の形成に用いられる微粒子としては、市販品もあり、これらを本発明に用いることが可能である。このような、微粒子として、アルミナ微粒子については、AEROXIDE Alu C（商品名、一次粒子径：13 nm、日本アエロジル社製）等が、シリカ微粒子についてはAEROSIL 300（商品名、一次粒子径：7 nm、日本アエロジル社製）、AEEO SIL R202（商品名、一次粒子径：14 nm、日本アエロジル社製）等が挙げられる。
- [0094] 本発明の防曇性物品が有する防汚層においては、上記微粒子が主体となって防汚層を形成した時に、上記表面特性、すなわち水接触角が40～120°の範囲となる表面特性を確保するために、前記微粒子は、疎水性有機シラン化合物で表面処理されていることが好ましい。言い換えれば、本発明に防

汚層の形成用として用いる微粒子は、疎水性有機シランシラン化合物で表面処理されて表面疎水性が付与された微粒子であることが好ましい。

[0095] 疎水性有機シラン化合物としては、シリコーンオイル、変性シリコーンオイル、疎水性基含有加水分解性シラン（またはその部分加水分解縮合物）などがある。シリコーンオイルは線状のジメチルポリシロキサンからなるオイルであり、表面処理用のシリコーンオイルは通常メチル基の一部が水素原子に置換されている。さらにメチル基の一部はエチル基やフェニル基などの他の炭化水素基で置換されていてもよい。変性シリコーンオイルは、上記のような線状のジメチルポリシロキサンのメチル基の一部が反応性基（エポキシ基、アミノ基など）を有する炭化水素基で置換されているオイル状オルガノポリシロキサンである。疎水性基含有加水分解性シランは、非加水分解性の疎水性有機基（ただし、ケイ素原子に結合する末端は炭素原子である。）と2～3個の加水分解性基とを有するシラン化合物であり、その部分加水分解縮合物もまた疎水性有機シラン化合物として使用できる。そのほか、ヘキサメチルジシラザンなどのアルキル基を有するポリシラザンやポリフルオロアルキル基を有するポリシラザンなどの1価有機基を有するポリシラザン類なども使用できる。

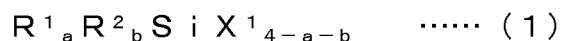
[0096] さらに、2個の炭化水素基と2個の加水分解性基を有する加水分解性シランは、その加水分解縮合によりシリコーンオイルと類似のジオルガノポリシロキサンとなることより、疎水性有機シラン化合物として使用できる。この炭化水素基はメチル基の様な炭素数の少ないアルキル基であってもよい。具体的には、ジメチルジアルコキシシランやその部分加水分解縮合物を疎水性有機シラン化合物として使用できる。また、3個の炭化水素基と1個の加水分解性基を有する加水分解性シランは、それ自身で縮合して高分子量化しないことより、微粒子の表面を炭化水素基で覆い、疎水化することができる。この炭化水素基はメチル基の様な炭素数の少ないアルキル基であってもよい。具体的には、トリメチルアルコキシシランなどを使用できる。

[0097] 好ましい有機シラン化合物は、疎水性有機基を少なくとも1個、炭素数4

以下のアルキル基を 0 または 1 個、加水分解性基を 2 または 3 個有する（ただしこれらの基の合計は 4 個）疎水性加水分解性シランである。

なお、疎水性有機シラン化合物で表面処理されている微粒子としては、市販の疎水化処理済み微粒子を使用することもできる。例えば、シリコーンオイルや変性シリコーンオイルで表面処理されたシリカ微粒子の粉末が市販されていることより、平均粒子径が本発明の要求範囲に合致するものであれば使用できる。

[0098] 上記微粒子の表面処理に用いる疎水性有機シラン化合物として使用可能な加水分解性シランとしては、下記式（1）で表される化合物が好ましい。



（ただし、式（1）中、 R^1 は 1 価の疎水性有機基を、 R^2 は炭素数 4 以下のアルキル基を、 X^1 は加水分解性基を、 a は 0 または 1 の整数、 b は 0～3 の整数であって $a + b$ が 1～3 の整数を、それぞれ表す。）。

[0099] 上記 R^1 は、疎水性有機基であり、疎水性の 1 価の有機基である限り特に制限されない。疎水性有機基（ R^1 ）としては、長鎖脂肪族炭化水素基（特に、長鎖アルキル基）と含フッ素有機基が好ましく、特に含フッ素有機基が好ましい。長鎖脂肪族炭化水素基としては、炭素数 6～22 の直鎖炭化水素基が好ましく、特に炭素数 6～22 の直鎖アルキル基が好ましい。含フッ素有機基としては、ポリフルオロアルキル基や炭素原子間にエーテル性酸素原子を有するポリフルオロアルキル基が好ましい。特に、 $R^f - (CH_2)_d -$ で表される（ただし、 R^f は炭素数 1～10 のパーフルオロアルキル基を、 d は 2～6 の整数を表す）、パーフルオロアルキル部分を有するポリフルオロアルキル基が好ましい。 $R^f - (CH_2)_d -$ の全炭素数は 12 以下が好ましく、 R^f は炭素数 1～6 のパーフルオロアルキル基であることがより好ましい。

上記 R^2 としては、メチル基またはエチル基が好ましく、特にメチル基が好ましい。

[0100] X^1 で表される加水分解性基としては、塩素原子、アルコキシ基、アシル基

、アミノ基、イソシアネート基等の加水分解性基であり、特に炭素数4以下のアルコキシ基が好ましい。炭素数4以下のアルコキシ基としては、メトキシ基またはエトキシ基が好ましい。

[0101] 上記式(1)において、 a は R^1 の個数を、 b は R^2 の個数をそれぞれ示す。 R^1 が存在しない、すなわち、 $a=0$ の場合、 $a+b$ が1~3の整数であることから、 b は1、2または3であるが、2または3であることが好ましい。 R^1 が存在する場合、 R^1 の個数 a は1であり、その場合 b は0、1または2であるが、0または1であることが好ましく、特に0であることが好ましい。

[0102] このような式(1)で表される化合物において、 X^1 が塩素原子である有機シランとして、具体的には、トリメチルクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリクロロシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルメチルジクロロシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルジメチルクロロシラン、ノナフルオロー1, 1, 2, 2-テトラヒドロヘキシルトリクロロシラン、ノナフルオロー1, 1, 2, 2-テトラヒドロヘキシルメチルジクロロシラン、トリデカフルオロー1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチルトリクロロシラン、トリデカフルオロー1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチルメチルジクロロシラン、トリデカフルオロー1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチルジメチルクロロシラン、ヘプタデカフルオロー1, 1, 2, 2-テトラヒドロデシルトリクロロシラン等が挙げられる。

[0103] また、式(1)において X^1 がアルコキシ基である有機シランとして、具体的には、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリエチルメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルメチルジメトキシシラン、ノナフルオロー1, 1, 2, 2-テトラヒドロヘキシルトリメトキシシラン、ノナフルオロー1, 1, 2, 2-テトラヒド

ロヘキシルメチルジメトキシシラン、トリデカフルオロー 1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチルトリメトキシシラン、トリデカフルオロー 1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチルトリエトキシシラン、トリデカフルオロー 1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチルメチルジメトキシシラン、トリデカフルオロー 1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチルジメチルメトキシシラン、ヘプタデカフルオロー 1, 1, 2, 2-テトラヒドロデシルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

[0104] 上記式 (1) において X¹がイソシアネート基である化合物として、具体的には、メチルトリイソシアネートシラン、トリメチルイソシアネートシラン、ジメチルジイソシアネートシラン、ノナフルオロー 1, 1, 2, 2-テトラヒドロヘキシルトリイソシアネートシラン、トリデカフルオロー 1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチルトリイソシアネートシラン、ヘプタデカフルオロー 1, 1, 2, 2-テトラヒドロデシルトリイソシアネートシラン等が挙げられる。

[0105] これら上記式 (1) で表される加水分解性シランのうちでも、本発明においてより好ましくは、トリメチルメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、トリデカフルオロー 1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチルトリメトキシシラン、ヘプタデカフルオロー 1, 1, 2, 2-テトラヒドロデシルトリメトキシシラン等が挙げられる。

[0106] 上記式 (1) で示される加水分解性シラン（以下、必要に応じて「表面処理用有機シラン」ということもある。）で表面処理された微粒子を得るには、微粒子と表面処理用有機シランとを好ましくは溶媒の存在下で十分に接触させる。表面処理用有機シランによる微粒子の表面処理は、好ましくは、微粒子表面の親水性基と表面処理用有機シランが有する加水分解性基が加水分解縮合することによる表面被覆処理である。なお、表面処理用有機シランによって表面処理される微粒子としては、一次粒子径が表面処理後に 5 ~ 60 nm となる範囲のものであって、好ましくは、上記表面処理用有機シランに

よって表面被覆処理が容易にされるような表面親水性基を有する微粒子が挙げられる。このような微粒子の種類として、具体的には、シリカ、チタニア、アルミナ、ジルコニア等からなる微粒子が挙げられるが、これらのうちでも本発明においては、安価である、光触媒性がない、上記表面被覆処理が容易である等の点からシリカ微粒子が好ましく用いられる。

[0107] したがって、上記表面処理に用いる溶媒としては、表面処理用有機シランとも水とも相溶性がある親水性有機溶媒であることが好ましい。このような親水性有機溶媒としては、例えば、水との相溶限界の存在しないメタノール、エタノール、１－プロパノール、イソプロパノール、*tert*-ブタノールなどの沸点１００℃以下のアルコール類が好ましく、水および表面処理用有機シランとの混和性ならびに乾燥工程において除去のしやすさという観点からイソプロパノールが最も好ましい。

[0108] 表面処理用有機シランによる微粒子の表面処理方法としては、表面処理微粒子が得られる方法であれば特に限定されないが、本発明においては、まず上記親水性有機溶媒に表面処理される微粒子をコロイド状に分散したコロイド溶液を調製し、これに水と表面処理用有機シランを加え、さらに好ましくは酸触媒を加えて、十分に攪拌混合する方法が好ましく用いられる。表面処理用有機シランの好ましい添加量は、有機シランの被覆面積と微粒子の表面積が同等になるよう算出する。表面処理される微粒子表面積に対する表面処理用有機シランの被覆面積が同等より少ないと、微粒子同士が凝集して透明性が低下する場合があります、また、同等より多いと未反応有機シランが吸水性を低下させることがある。

[0109] また、上記方法に用いる親水性有機溶媒の量は、表面処理される微粒子１００質量部に対して、１００～１００００質量部であることが好ましく、より好ましくは３００～２０００質量部である。表面処理される微粒子１００質量部に対する親水性有機溶媒の量が１００質量部より小さいと、微粒子同士が過度に凝集して防曇膜の透明性が損なわれることがあり、また、１０００質量部より多いと防汚層が薄膜になりやすく防汚性が十分発現しないこ

とがある。

[0110] 上記微粒子表面処理の反応系に添加する水の量としては、表面処理される微粒子100質量部に対して、1～20質量部であることが好ましく、より好ましくは5～15質量部である。表面処理される微粒子100質量部に対する水の量が1質量部より小さいと、表面処理用有機シランが十分加水分解されず高表面張力の防汚層となり、防汚性が十分発現しないことがあり、また、20質量部より多いとハジキが発生するなどの防汚層の塗布性が低下することがある。

[0111] ここで、一次粒子径が5～60nm程度の微粒子が有機溶媒、好ましくは上記親水性有機溶媒にコロイド状に分散したオルガノシリカゾルは、市販されており、これを本発明に用いることも可能である。このような市販品としては、例えば、シリカ微粒子がイソプロピルアルコールに、オルガノシリカゾル全体量に対するSiO₂の含有量として、25～30質量%の割合でコロイド状に分散した、何れも日産化学工業社製の商品名、オルガノシリカゾルIPA-ST-S（一次粒子径：8～11nm）、オルガノシリカゾルIPA-ST（一次粒子径：10～15nm）、オルガノシリカゾルIPA-ST-L（一次粒子径：40～50nm）等が挙げられる。

[0112] なお、表面処理に用いる微粒子としてコロイド溶液として既に調製された市販品等を用いる場合には、上記微粒子の表面処理反応系に配合する有機溶媒の量を、前記コロイド溶液に含まれる溶媒量を勘案して、適宜調整する。

[0113] 上記微粒子表面処理の反応系に好ましく添加される酸触媒として、具体的には、硝酸、塩酸、硫酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、リン酸、メタンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、シュウ酸等が例示できる。酸の添加量は、触媒としての機能が果たせる範囲で特に限定なく設定できるが、具体的には、微粒子、表面処理用有機シラン、親水性有機溶媒を含有する反応溶液の容量に対する量として3～30ミリモル/L程度の量が挙げられる。

[0114] このような表面処理されて表面疎水性が付与された微粒子としては、市販

品もあり、これらを本発明に用いることも可能である。このような、微粒子として、チタニア微粒子については、AEROXIDE TiO₂ T805（商品名、一次粒径：21 nm、オクチルシラン被覆、日本アエロジル社製）等が、シリカ微粒子についてはAEROSIL RY200（商品名、一次粒径：12 nm、ジメチルシリコンオイル被覆、日本アエロジル社製）、AEROSIL R972（商品名、一次粒径：16 nm、ジメチルシラン被覆、日本アエロジル社製）等が挙げられる。

[0115] 本発明の防曇性物品が有する防汚層は、上記微粒子および表面処理微粒子から選ばれる少なくとも1種を主体として構成される。防汚層の形成は、上記微粒子や表面処理微粒子を含有する防汚層形成用液状組成物を前記吸水性樹脂層表面に塗布し、液状分散媒を蒸発除去し、必要により加熱処理して形成される。防汚層形成用液状組成物は、上記微粒子を液状分散媒に分散させた分散液、上記表面処理微粒子を液状分散媒に分散させた分散液、上記微粒子の表面処理が行われた時点で形成された分散液そのもの、上記微粒子または表面処理微粒子の分散液として市販のもの、などが挙げられる。特に、上記微粒子の表面処理により得られた、表面処理微粒子が親水性有機溶媒に分散している分散液が好ましい。

[0116] 防汚層形成用液状組成物は、上記微粒子および／または表面処理微粒子と液状分散媒のみから構成されていてもよいが、本発明においては上記微粒子および／または表面処理微粒子を相互にまたは吸水性樹脂層に結合させるために、防汚層形成用液状組成物にバインダー成分をさらに含有させることができる。バインダー成分としては、前記シラン系カップリング剤やその他の加水分解性シラン化合物（またはその部分加水分解縮合物）や硬化性樹脂などを使用できる。バインダー成分としては、特にシラン系カップリング剤以外の加水分解性シラン化合物や前記または後述のエポキシ系樹脂が好ましい。

[0117] 上記シラン系カップリング剤以外の加水分解性シラン化合物としては、前記微粒子の表面処理用の加水分解性シラン化合物以外の加水分解性シラン化

化合物が好ましく、特に以下の一般式（３）で示される加水分解性シラン化合物が好ましい。

[0118] $R^5 \cdot SiX^3_4 - \dots (3)$

（ただし、式（３）中、 R^5 は炭素原子数４以下のアルキル基を、 X^3 は加水分解性基を、 e は０または１をそれぞれ表す。） R^5 はメチル基またはエチル基が好ましい。加水分解性基としては、具体的には、アルコキシ基、塩素原子、アシル基、イソシアネート基等が挙げられ、アルコキシ基が好ましい。アルコキシ基としては、炭素数４以下のアルコキシ基やアルコキシ置換アルコキシ基が好ましい。特に好ましいアルコキシ基は、メトキシ基とエトキシ基である。

[0119] 上記式（３）で表される加水分解性シラン化合物としては、具体的には、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ n -プロポキシシラン、テトラ n -ブチルオキシシラン、テトライソシアネートシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン等を挙げることができる。

[0120] 上記式（３）で表される加水分解性シラン化合物は、上記微粒子および／または表面処理微粒子と液状分散媒に配合してもよく、予め部分加水分解縮合物としてから配合してもよい。部分加水分解縮合物は、前記のような親水性有機溶媒中で上記式（３）で表される加水分解性シラン化合物と水とを触媒存在下に反応させて得られる。部分加水分解縮合反応に用いる水の量、加熱温度、触媒の種類や量、溶媒の種類や量、反応時間等の反応条件は適宜調節される。

[0121] 上記触媒としては、酸触媒が好ましい。酸触媒としては、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、亜硝酸、過塩素酸、スルファミン酸等の無機酸；ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、シュウ酸、コハク酸、マレイン酸、乳酸、 p -トルエンスルホン酸等の有機酸が挙げられる。特に、酢酸が好ましい。

上記親水性有機溶媒としてはアルコール系溶媒が好ましい。アルコール系溶媒としては、メタノール、エタノール、１-プロパノール、２-プロパノール

ール、１－ブタノール、２－ブタノール、２－メチルー１－プロパノール、２－エトキシエタノール、４－メチルー２－ペンタノール、２－ブトキシエタノール等が挙げられる。

上記反応温度は、触媒が存在する場合室温で反応させることができる。通常は、１０～６０℃の反応温度から目的に応じて適切な温度を採用する。

[0122] 得られた部分加水分解縮合物は、反応で得られた親水性有機溶媒溶液の状態で前記微粒子および／または表面処理微粒子の分散液に添加して防汚層形成用液状組成物とすることができる。この部分加水分解縮合物は、最終的には二酸化ケイ素や有機基が結合した架橋ポリシロキサンとなり、同時に微粒子および／または表面処理微粒子を結合し、またこれら微粒子と吸水性樹脂層とを結合させる。この部分加水分解縮合物からのシランの形成は後述する防汚層の形成と同時に行われる。

[0123] 防汚層形成用液状組成物に配合する硬化性樹脂としては、エポキシ系樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂等が挙げられる。得られる防汚層においては、硬化性樹脂は硬化物となって、上記微粒子および／または表面処理微粒子を相互にまたは吸水性樹脂層に結合させる役割を果たす。ここで、防汚層が水分非透過性であると下層の吸水性樹脂層に水分が透過せず、吸水性樹脂層による防曇性を発揮しがたくなることより、硬化性樹脂の硬化物は水分透過性を有することが好ましい。防汚層形成用液状組成物に配合する硬化性樹脂としては、前記吸水性樹脂層の吸水性樹脂と同じ吸水性を示す樹脂が好ましい。したがって、このバインダーとしての硬化性樹脂としては、前記芳香核を有しないエポキシ系樹脂が好ましい。また、この硬化性樹脂には、前記と同様にシランカップリング剤を配合することができる。硬化性樹脂の硬化は後述する防汚層の形成と同時に行われる。

[0124] 防汚層形成用液状組成物に配合する上記バインダー成分の配合量はあまり多量となると微粒子および／または表面処理微粒子をバインダー成分内部に埋め込む結果となり、防汚層の表面特性を低下させるおそれがある。また、防汚層の水分透過性を低下させることにより吸水性樹脂層による防曇性も低

下させるおそれがある。したがって、防汚層形成用液状組成物における微粒子および表面処理微粒子の合計量 100 質量部に対する上記バインダー成分の量は 1 ~ 150 質量部であることが好ましく、5 ~ 80 質量部であることがより好ましい。

[0125] 本発明の防曇性物品において、防汚層は前記基体上に形成された吸水性樹脂層の上に積層された構成を有する。吸水性樹脂層上に防汚層を形成するには、少なくとも微粒子、好ましくは上記表面処理された微粒子を含む防汚層形成用液状組成物を調製し、これを吸水性樹脂層の上に塗布、乾燥させ、前記組成物が前記加水分解性シラン化合物（またはその部分加水分解縮合物）や硬化性樹脂を含む場合は硬化処理等を行う。

[0126] 上記防汚層形成用液状組成物を調製するのに用いる溶剤としては、前記組成物が微粒子および／または表面処理微粒子のみを含有する場合には、エタノール、イソプロパノール、メチルエチルケトン、ジアセトンアルコール等が挙げられる。また、防汚層形成用液状組成物が微粒子および／または表面処理微粒子のみを含有する場合の好ましい溶剤量は、微粒子および／または表面処理微粒子 100 質量部に対する量として、100 ~ 10000 質量部である。上記防汚層形成用液状組成物が、さらに加水分解性シラン化合物（またはその部分加水分解縮合物）や硬化性樹脂を含む場合は、溶剤としては上記微粒子等の液状分散媒、加水分解性シラン化合物の部分加水分解縮合物を製造する際に使用した親水性有機溶媒、吸水性樹脂層形成用液状組成物で用いたのと同様の溶剤、などを挙げることができる。溶剤の量としては、含有する微粒子および／または表面処理微粒子および加水分解性シラン化合物（またはその部分加水分解縮合物）や硬化性樹脂の合計量 100 質量部に対して 100 ~ 10000 質量部であることが好ましく、300 ~ 2000 質量部であることがより好ましい。

[0127] また、防汚層形成用液状組成物についても、必要に応じて、さらに、前記吸水性樹脂層形成用液状組成物が含有するのと同様のレベリング剤、消泡剤、粘性調整剤、光安定剤等を同様の量添加することができる。

- [0128] 吸水性樹脂層上に防汚層を形成するために、上記で得られた防汚層形成用液状組成物を吸水性樹脂層上に塗布する方法としては、特に限定されないが、フローコート法、ディップコート法、スピンコート法、スプレーコート法、フレキソ印刷法、スクリーン印刷法、グラビア印刷法、ロールコート法、メニスカスコート法、ダイコート法、ワイプ法等の公知の方法が挙げられる。吸水性樹脂層上に防汚層形成用液状組成物を塗布した後は、必要に応じて乾燥により溶媒を除去し、必要に応じて用いる架橋性成分や加水分解性シラン化合物に合わせた条件で硬化処理を行い防汚層とする。
- [0129] 硬化処理として具体的には、樹脂としてエポキシ系樹脂を用いる場合は、 $80 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、 $10 \sim 60$ 分間程度の熱処理が挙げられる。また、UV硬化性の樹脂材料を用いた場合には、UV硬化装置等で $50 \sim 1000 \text{ mJ/cm}^2$ のUV照射を $5 \sim 10$ 秒間行う等の処理が挙げられる。また、加水分解性シラン化合物（またはその部分加水分解縮合物）を用いた場合の硬化処理としては、上記 $80 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、 $10 \sim 30$ 分間程度の硬化処理が挙げられる。
- [0130] このようにして、基体上に前記吸水性樹脂層と上記防汚層が順次積層した構成として得られる本発明の防曇性物品は、防曇性に優れるばかりでなく、優れた防汚性も兼ね備えた防曇性物品である。
- [0131] [4] 下地樹脂層
- 本発明の防曇性物品は、上述したようにして、基体の上に前記吸水性樹脂層と上記防汚層が順次積層した構成として得られるが、本発明の防曇性物品においては、前記基体と吸水性樹脂層の間にさらに、前記吸水性樹脂層に比べて低い吸水性を有する樹脂（すなわち、低吸水性樹脂）を主体として構成される下地樹脂層を有することが好ましい。本発明の防曇性物品を、このような、基体の上に下地樹脂層、吸水性樹脂層、防汚層が順次積層された構成とすることにより、本発明の防曇性物品に、防曇性、防汚性に加えて耐久性を付与することが可能となる。なお、上記吸水性樹脂層において説明したのと同様に、本明細書において、低吸水性樹脂の「低吸水性」の言葉は、前記

吸水性樹脂との比較において相対的に低い吸水性を有する意味で用いられる。低吸水性樹脂は吸水性のない樹脂であってもよい。

[0132] ここで、本発明の防曇性物品に下地樹脂層を設けることにより耐久性が付与されることの理由は以下の通りである。

[0133] 一般に、基体表面に吸水性樹脂層を形成させる場合、吸湿により発現する防曇性能は、形成した吸水性樹脂層の吸水性と相関する。吸水性樹脂層の吸水性が高いほど、基体表面に形成した吸水性樹脂層表面の雰囲気湿度を低減させる効果が長期間持続するため、防曇性能が高くなる。また、吸水性樹脂層は、吸湿するときに膨張し、放湿するときに収縮する。そのため、高い防曇性能を有する吸水性樹脂層は、大きな膨張・収縮を繰り返すこととなり、基体と吸水性樹脂層との接着界面に界面応力が蓄積し、密着性が低下する傾向が高く、吸水性樹脂層の剥離等が起こる場合がある。

[0134] また、吸水性樹脂層は、吸湿時に、水と共に洗浄剤や飲料水に由来するアルカリイオン、酸性イオンを内部に取り込む。アルカリイオンや酸性イオンが基体と吸水性樹脂層との接着界面へと移行すると、基体表面の反応性基と吸水性樹脂との結合が切断され、吸水性樹脂層の剥離や分解が起こる場合がある。また、基体がソーダライムガラスである場合には、吸水性樹脂層が水を取り込んで接着界面に水が移行すると、基体からアルカリ成分が溶出するため同様の問題が生じる。

[0135] これに対し、本発明の防曇性物品に任意に設けられる上記下地樹脂層における低吸水性樹脂は、飽和吸水量が小さく、膨張・収縮の程度が小さいため、基体との密着性が高い。また、後述のように低吸水性樹脂は必要に応じて吸水性樹脂と同様の樹脂から構成することができるため、下地樹脂層と吸水性樹脂層との密着性を高くすることもでき、それにより吸水性樹脂層の膨張・収縮に追従することができる。また、下地樹脂層は、一定の膜厚を有するため、基体と吸水性樹脂層との間での大きな界面応力の蓄積が緩和でき、基体から防曇膜が剥離するのを防ぐことができる。

[0136] また、本発明の防曇性物品では、飽和吸水量が小さく膜厚の大きな下地樹脂

脂層を設けることも可能であり、吸水性樹脂層が水と共に取り込んだアルカリイオン、酸性イオン等が、下地樹脂層と基体との間に進出するのを阻害でき、基体と防曇膜との間の結合が切断を防止することが可能となる。このようにして、下地樹脂層と吸水性樹脂層を組み合わせることにより基体からの防曇膜の剥離を防ぐことが可能となる。同様にして、下地樹脂層と基体との間の水の移行も防げるため、基体がガラスであっても、基体からのアルカリ成分による防曇膜の剥離等の問題がほとんど起きなくなる。

[0137] 上記観点から本発明の防曇性物品に好ましく設けられる下地樹脂層を構成する低吸水性樹脂の吸水性を具体的に示せば、前記吸水性樹脂層で説明した方法で測定される飽和吸水量が、好ましくは $20 \text{ mg} / \text{cm}^3$ 以下であり、 $10 \text{ mg} / \text{cm}^3$ 以下であることが好ましい。低吸水性樹脂の飽和吸水量を $20 \text{ mg} / \text{cm}^3$ 以下とすることにより、基体から防曇膜が剥離するのを防ぐことが可能となり、結果として、耐酸性・耐アルカリ性に優れる防曇性物品が得られる。

[0138] また、下地樹脂層は、前記吸水性樹脂層で説明した方法で測定される吸水防曇性が 10 秒以下であることが好ましく、7 秒以下であることがより好ましく、さらに 5 秒以下であることが特に好ましい。下地樹脂層の吸水防曇性を 10 秒以下とすることにより、基体との膨張・収縮の程度差が小さくなり、防曇膜として優れた密着性を発現することが可能となる。

[0139] 一方、吸水性樹脂層との膨張・収縮の程度差を小さくする観点から、下地樹脂層の飽和吸水量は、 $1 \text{ mg} / \text{cm}^3$ 以上であるのが好ましく、 $3 \text{ mg} / \text{cm}^3$ 以上であるのがより好ましい。また、吸水防曇性については、上限は特にないが、吸水防曇性が 10 秒を越えるような下地樹脂層は、基体との間で界面張力が蓄積して防曇膜が剥離するおそれがある。

[0140] 下地樹脂層の膜厚は、 $1 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $3 \mu\text{m}$ 以上であり、さらに $5 \mu\text{m}$ 以上が特に好ましい。下地樹脂層の膜厚が $1 \mu\text{m}$ 以上であれば、基体から防曇膜が剥離するのを防ぐことが可能となり、結果として、耐酸性・耐アルカリ性に優れる防曇性物品が得られる。また

、吸水性樹脂層の膨張・収縮に起因して界面に発生する応力を緩和するという理由からも、下地樹脂層の膜厚は、より好ましくは $3\mu\text{m}$ 以上であり、さらに $5\mu\text{m}$ 以上であることが特に好ましい。

[0141] 本発明の防曇性物品に、好ましく設けられる下地樹脂層を構成する低吸水性樹脂は、上記吸水性を有するために、具体的には、前記吸水性樹脂と同様に、親水性基を有する樹脂、好ましくは硬化性樹脂の硬化物である硬化樹脂を主体として構成される。この硬化樹脂は、吸水性樹脂における硬化樹脂と同様の3次元網目構造を有する非線状の重合体である。低吸水性樹脂はまた熱可塑性樹脂などの硬化樹脂以外の樹脂であってもよい。

[0142] 低吸水性樹脂としては、例えば、デンプン系樹脂、セルロース系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエーテル系樹脂、硬化性アクリル樹脂の硬化物、硬化性ポリウレタン樹脂の硬化物、エポキシ樹脂の硬化物が挙げられる。また、前記吸水性樹脂層と同様に光硬化性樹脂の硬化物を用いることも可能である。

[0143] 前記吸水性樹脂として記載した樹脂以外の樹脂としては、例えば、デンプン-アクリロニトリルグラフト重合体加水分解物、デンプン-アクリル酸グラフト重合体、セルロース-アクリロニトリルグラフト重合体、カルボキシメチルセルロースの架橋体、ポリビニルアルコール架橋ポリマー、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリル酸ナトリウム架橋体、ポリアクリル酸エステル架橋体、ポリアルキレンオキシド-ポリカルボン酸架橋体が挙げられる。

[0144] 下地樹脂層を構成する低吸水性樹脂としては、接着性の点から、上層となる吸水性樹脂層と同じ種類の樹脂であることが好ましく、前記エポキシ系樹脂の硬化物や前記以外のエポキシ系樹脂の硬化物であることが好ましい。前記エポキシ系樹脂としては、上層の吸水性樹脂層のエポキシ樹脂硬化物に比較して吸水性の低い硬化物となるエポキシ系樹脂が挙げられる。具体的には、上層となる吸水性樹脂層に好ましく用いられる前記芳香核を有しないポリエポキシドと芳香核を有しない硬化剤 (α) および／または硬化剤 (β) と

の組み合わせからなるエポキシ系樹脂、上層となる吸水性樹脂層より吸水性を低くする観点から芳香核を有するポリエポキシドと芳香核を有しないまたは有する硬化剤 (α) および／または硬化剤 (β) との組み合わせからなるエポキシ系樹脂等が挙げられる。下地樹脂層を構成する低吸水性樹脂としては、特に、芳香核を有するポリエポキシドと芳香核を有しないまたは有する硬化剤 (α) および／または硬化剤 (β) との組み合わせからなるエポキシ系樹脂が好ましい。このエポキシ系樹脂の硬化物は芳香核を有することより、芳香核を有しないエポキシ系樹脂の硬化物に比較して吸水性が低い。一方、接着性やその他の物性は、一般に、芳香核を有しないエポキシ系樹脂の硬化物に比較して良好である。したがって、低吸水性樹脂としては、芳香核を有するエポキシ系樹脂の硬化物がより好適である。

[0145] このようなエポキシ系樹脂の主剤であるポリエポキシドとしては、フェノール性水酸基がグリシジルオキシ基に置換した構造のポリエポキシドが好ましい。具体的には、ビスフェノール A ジグリシジルエーテル、ビスフェノール F ジグリシジルエーテル、ビス (4-グリシジルオキシフェニル) などのビスフェノール型ジグリシジルエーテル類、フェノールノボラック型ジグリシジルエーテル類、クレゾールノボラック型ジグリシジルエーテル類、フタル酸ジグリシジルエステルなどの芳香族ポリカルボン酸ポリグリシジルエステル類などが挙げられる。上記芳香核を有しない硬化剤 (α) としては、上記吸水性樹脂層の形成に用いるエポキシ系樹脂において説明した芳香核を有しない硬化剤と同様な硬化剤を使用できる。また、芳香核を有する硬化剤 (α) としては、芳香核を有するポリアミン、芳香族ポリカルボン酸無水物などが挙げられる。具体的な芳香核を有するポリアミンとしては、例えば、フェニレンジアミン、キシリレンジアミン、ジアミノジフェニルメタンなどが挙げられ、芳香族ポリカルボン酸無水物としては、例えば、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸などが挙げられる。

[0146] なお、低吸水性樹脂に配合するカップリング剤、フィラー等の成分についても、前記高吸水性樹脂において説明したのと同様のものを用いることが可

能である。

[0147] ここで、一般的に防曇性能を高くするには、硬化樹脂のガラス転移点を低く制御し、耐久性を高めるには、硬化樹脂のガラス転移点を高く制御することが好ましい。これらを考慮すると、低吸水性樹脂を形成する硬化樹脂のガラス転移点は、硬化樹脂の種類にもよるが、 $50 \sim 150^{\circ}\text{C}$ であるのが好ましく、 $70 \sim 120^{\circ}\text{C}$ であるのがより好ましい。前記吸水性樹脂層を形成する高吸水性樹脂のガラス転移点を前記範囲（ $10 \sim 110^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $20 \sim 70^{\circ}\text{C}$ ）としさらに下地樹脂層を形成する低吸水性樹脂のガラス転移点をこの範囲でかつ吸水性樹脂よりも高い温度とすれば、防曇性能と耐久性とを高いレベルで両立させ易い。下地樹脂層の低吸水性樹脂と吸水性樹脂の吸水性樹脂のガラス転移点の差は 10°C 以上が好ましく、 20°C 以上がより好ましい。

[0148] また、このような下地樹脂層に前記吸水性樹脂層と前記防汚層を積層した防曇膜についての吸水性を具体的に示せば、前記吸水性樹脂層で説明した方法で測定される飽和吸水量が、 $45 \text{ mg} / \text{cm}^3$ 以上であることが好ましく、 $60 \text{ mg} / \text{cm}^3$ 以上であることがより好ましい。

[0149] さらに、上記下地樹脂層に前記吸水性樹脂層と前記防汚層を積層した防曇膜の、前記方法で測定される吸水防曇性は、 50 秒以上であることが好ましく、 70 秒以上であることがより好ましい。

[0150] 本発明の防曇性物品においては、基体上の防曇膜を、好ましくは上記下地樹脂層に前述の吸水性樹脂層と防汚層を積層する構成とすることで、上記のような好ましい吸水性能を得ることが可能であり、このようにして吸水性樹脂層の吸水能を維持しつつ、さらに防汚層で外部からの汚染物質が防曇膜内部にまで侵入するのを防ぐとともに、防曇膜の基体からの剥離を防止することを可能としている。

[0151] 本発明の防曇性物品において、好ましく設けられる下地樹脂層は前記基体に吸水性樹脂層を形成する前に基体上の防曇膜形成面に形成される。基体上に下地樹脂層を形成するには、上記下地樹脂層形成成分を含む下地樹脂層形

成用液状組成物を調製し、これを基体上の防曇膜形成面に塗布、必要に応じて乾燥させ、適宜硬化処理等を行う。

[0152] 下地樹脂層形成用液状組成物を調製するのに用いる溶剤としては、前記吸水性樹脂層形成用液状組成物で用いたのと同様の溶剤を挙げることができる。用いる溶剤の量としても同様の量が挙げられる。

[0153] また、下地樹脂層形成用液状組成物についても、必要に応じて、さらに、前記吸水性樹脂層形成用液状組成物が含有するのと同様のレベリング剤、消泡剤、粘性調整剤、光安定剤等を同様の量添加することができる。

[0154] 基体上に下地樹脂層を形成するために、上記で得られた下地樹脂層形成用液状組成物を基体上に塗布する方法としては、特に限定されないが、フローコート法、ディップコート法、スピコート法、スプレーコート法、フレキシソ印刷法、スクリーン印刷法、グラビア印刷法、ロールコート法、メニスカコート法、ダイコート法、ワイプ法等の公知の方法が挙げられる。基体上に下地樹脂層形成用液状組成物を塗布した後は、必要に応じて乾燥により溶媒を除去し、必要に応じて用いる硬化性樹脂に合わせた条件で硬化処理を行い層とする。

[0155] 硬化処理として具体的には、樹脂としてエポキシ系樹脂を用いる場合は、 $80 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、 $1 \sim 30$ 分間程度の熱処理が挙げられる。また、UV硬化性の光硬化性樹脂を用いた場合には、UV硬化装置等で $100 \sim 500 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ のUV照射を $1 \sim 5$ 秒間行う等の処理が挙げられる。

[0156] <防曇膜の形成方法>

本発明の防曇性物品の防曇膜は、基体側から吸水性樹脂層および防汚層が順に積層された構成を有する。好ましくは基体側から下地樹脂層、吸水性樹脂層、防汚層が順に積層された構成を有する。このような防曇膜の形成方法として、基体側から吸水性樹脂層および防汚層が順に積層された構成を有する防曇膜について説明すると、前記のように（１）基体表面に吸水性樹脂層形成用液状組成物を塗布、反応させて吸水性樹脂層を形成し、ついで、吸水性樹脂層表面に防汚層形成用液状組成物を塗布、必要に応じて反応させて防

汚層を形成する方法（２）吸水性樹脂層形成用の硬化性樹脂等をフィルム状の硬化樹脂に成形し、基体表面と該フィルムとを接着剤（下地樹脂層形成用の硬化性樹脂を接着剤として用い、硬化性樹脂を硬化させて下地樹脂層とすることができる）などを用いて結合させて吸水性樹脂層を形成し、ついで、吸水性樹脂層表面に防汚層形成用液状組成物を塗布、必要に応じて反応させて防汚層を形成する方法、（３）基体とは別の支持体表面に（１）と同様にして吸水性樹脂層と防汚層からなる防曇膜をフィルム状に成形し、該フィルムを基体とを上記のような接着剤などを用いて貼り合わせる方法等が挙げられる。

[0157] なお、（３）の方法においては、支持体に離型性のある材料を用いて防曇膜を支持体から離して基体表面に接着剤などを用いて貼り合わせることも可能であるが、好ましくは粘着剤付き支持体を用いて、防曇膜をこの支持体とともに基体表面に貼り付ける方法が好ましい。用いる支持体としては、本発明の効果を損ねないものであれば特に制限されないが、ポリメチルメタクリレートなどのアクリル樹脂のフィルム等が好ましく用いられる。

また、本発明の防曇性物品の防曇膜が上記接着剤以外の下地樹脂層を有する場合においても、同様に上記（１）から（３）の方法が適用可能である。さらに、必要に応じてこれらの方法を組み合わせて各層を形成させて最終的に基体上に積層防曇膜を形成させることも可能である。

[0158] 本発明においてはこれらの防曇膜の形成方法のなかでも、（１）または（２）の方法が好ましく、大面積の基体表面に下地樹脂層や吸水性樹脂層、防汚層を設ける場合や工業的量产の際に良好な外観を維持できることから（１）の方法がより好ましい。

[0159] 本発明の防曇性物品は、前記説明した通り防曇性および防汚性に優れるが、さらに、表面汚れに対して、以下のような汚れ除去剤による簡便な方法でこれを除去することが可能である。

[0160] このような表面汚れを除去可能な汚れ除去剤として、具体的は、過酸化水素（ H_2O_2 ）、重曹、アルカリ性洗剤、中性洗剤、塩素系漂白剤、酸（硫酸

）、アルカリ（ NaOH ）等の水溶液が挙げられる。溶液濃度は適宜調整可能であるが、例えば、過酸化水素を用いる場合には、オキシドール（過酸化水素（ H_2O_2 ）2.5～3.5 w/v %を含有する。添加物としてフェナセチン、リン酸を含む。健栄製薬社製）等の市販品を用いることが可能である。上記汚れ除去剤を用いて、防曇膜の表面汚れを除去する方法としては、表面汚れに、汚れの種類や用いる汚れ除去剤の種類、濃度等にもよるが、1～24時間程度、汚れ除去剤を接触させる方法が挙げられる。接触させる方法としては特に制限されず、例えば、適当な支持体、スポンジや布等に汚れ除去剤を含浸させ、これをテープ等で固定する方法が挙げられる。

[0161] 上記方法により除去可能な表面汚れの種類として、具体的には、コーヒー、コーラ、水性ペン、煙草の煙、オレンジジュース等による表面汚れが挙げられる。

[0162] <防曇膜形成用コーティングキット>

本発明の防曇膜形成用コーティングキットは、上記本発明の防曇性物品のなかでも吸水性樹脂層がエポキシ系樹脂を主体として構成された防曇性物品の防曇膜を形成するためのコーティングキットであって、（a）ポリエポキシドを少なくとも含む吸水性樹脂層形成用コーティング剤Aと、（b）前記ポリエポキシドを硬化させる硬化剤を少なくとも含む吸水性樹脂層形成用コーティング剤Bと、（c）一次粒子径が5～60 nmである微粒子を少なくとも含む防汚層形成用コーティング剤Cとを少なくとも有することを特徴とする。

[0163] 上記吸水性樹脂層形成用コーティング剤Aが含有する成分として、具体的には、前記吸水性樹脂層形成用液状組成物から少なくとも硬化剤を除いた成分であり、主剤であるポリエポキシドを含む各種成分を挙げることができる。

また、吸水性樹脂層形成用コーティング剤Bが含有する成分として、具体的には、前記吸水性樹脂層形成用液状組成物から少なくともポリエポキシドを除いた成分であり、硬化剤を含む各種成分を挙げることができる。

[0164] すなわち、吸水性樹脂層形成用コーティング剤Aと吸水性樹脂層形成用コーティング剤Bにおいては、前記吸水性樹脂層形成用液状組成物が含有するポリエポキシドとその硬化剤以外の成分は、どちらに配合されてもよいが、上記所定のまたは任意の量が両コーティング剤のいずれかに配合されるように設計される。なお溶剤についてはこの限りではなく、好ましくは吸水性樹脂層形成用コーティング剤Aと吸水性樹脂層形成用コーティング剤Bの両方に配合される。

[0165] 上記防汚層形成用コーティング剤Cについては、具体的には、上記防汚層形成用液状組成物と同様の組成を用いることが可能である。

[0166] なお、本発明の防曇性物品の防曇膜が、エポキシ系樹脂の硬化物からなる下地樹脂層を有する場合には、吸水性樹脂層形成用コーティング剤Aと同様のポリエポキシドを含むコーティング剤Dと、吸水性樹脂層形成用コーティング剤Bと同様の硬化剤を含むコーティング剤Eとの組み合わせをさらに加えた防曇膜形成用コーティングキットとすることができる。

実施例

[0167] 以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。なお、例1～19が実施例であり、例20～23が比較例である。

[0168] 以下の各例に用いる微粒子の一次粒子径は、次に示す方法により算出した。

[一次粒子径の評価]

粒子を透過型電子顕微鏡（日立製作所社製、H-9000）にて観察し、100個の粒子を無作為に抽出し、各粒子の粒子径を測定し、平均した値を一次粒子径とした。

[0169] <評価方法>

以下の各例における防曇性物品の評価は次のように行った。

[水接触角の評価]

防曇性物品を、20℃相対湿度50%の環境下に1時間放置した後、2μ

Lの水滴を滴下した直後の水接触角 $[\circ]$ （後述の表1中においては「CA」で示す。）を、CA-X150（協和界面科学社製）で測定した。

[0170] [膜厚の評価]

防曇膜の断面像を走査型電子顕微鏡（日立製作所社製、S-4300）にて観察し、下地樹脂層、吸水性樹脂層、防汚層の各層膜厚を測定した。

[0171] [飽和吸水量の測定]

飽和吸水量の測定は、下地樹脂層、吸水性樹脂層について行った。

まず、基体に下地樹脂層または吸水性樹脂層を設け、これを20℃、相対湿度50%の環境下に1時間放置し、次いで該表面を40℃の温水蒸気に曝露し、表面上に曇りまたは水膜による歪みが生じた直後に、微量水分計を用いて全体の水分量（I）を測定した。

[0172] また、別途、下地樹脂層も吸水性樹脂層も形成されていない、基体そのものの水分量（II）を同様の手順で測定し、水分量（I）から水分量（II）を引いた値を樹脂層の体積で除した値を飽和吸水量とした。

[0173] 水分量は、微量水分計FM-300（ケット科学研究所社製）によって測定した。試験サンプルを120℃で加熱し、サンプルから放出された水分を微量水分計内のモレキュラーシーブスに吸着させ、モレキュラーシーブスの重量変化を水分量とした。また、測定の終点は、1分間当たりの重量の変化量が0.02mg以下になった時点とした。また、飽和吸水量の評価は、3.3cm×10cm×厚さ2mmのソーダライムガラス基板を用いて作製したサンプル（下地樹脂層または吸水性樹脂層の面積は33cm²）により実施した。

[0174] [曇価の評価]

JIS K-7361の規格に則り、防曇性物品の曇価[%]（後述の表1中においては「Haze」で示す。）をヘイズメーター（ヘイズガードプラス、ガードナー社製）を用いて測定した。

[0175] [黄色度の評価]

JIS Z-8722の規格に則り、防曇性物品の黄色度（YI）をカラ

ーメーター（TM式分光測色計SM-T45、スガ試験機社製、透過光）を用いて測定した。

[0176] [吸水防曇性の評価]

20℃、相対湿度50%の環境下に1時間放置した防曇性物品の防曇膜表面を、40℃の温水浴上に翳し、曇り、または水膜による透視像の歪みが認められるまでの防曇時間（秒）を測定した。通常の、防曇加工を行っていないソーダライムガラスは2～5秒で曇りを生じた。求められる防曇性は用途により異なる。本実施例では、実用上は50秒以上の防曇性が必要であり、70秒以上が好ましく、100秒以上がより好ましいものとする。

[0177] [耐汚染性の評価]

防曇性物品の防曇膜表面に、市販のインスタントコーヒー（商品名：エクセラ、ネスカフェ社製）を通常飲用に供する濃度で熱湯に溶解し常温に冷ましたものを、φ12mm以上の範囲にわたって滴下し、蓋をしないで常温にて24時間保持した。試験終了後、表面を清浄にした後、汚染前との色差（ ΔE ）を測定した。色差の測定は、カラーコンピューター（SM45、スガ試験機社製、透過光、測定径φ12mm）によって行った。

[0178] <1>下地樹脂層形成用液状組成物の調製

[製造例1-1]

攪拌機、温度計がセットされたガラス容器に、ジアセトンアルコール（純正化学社製）を11.98g、ビスフェノールAジグリシジルエーテル（エピコート828、ジャパンエポキシレジン社製）を7.44g、ポリオキシアルキレントリアミン（ジェファーマINT403、ハンツマン製）を3.06g入れ、25℃にて1時間攪拌した。次いで、シランカップリング剤として3-アミノプロピルトリメトキシシラン（KBM903、信越化学工業社製）を1.51g添加し、25℃にて1時間攪拌した後、メチルエチルケトン（純正化学社製）で1.5倍に希釈して、液状組成物（A-1）を得た。

得られた液状組成物（A-1）を用いて、3.3cm×10cm×厚さ2mmのソーダライムガラス基板上に後述の例1と同様にして下地樹脂層を形

成させ、飽和吸水量を測定したところ、結果は 2.2 mg/cm^3 であった。

[0179] <2>吸水性樹脂層形成用液状組成物の調製

[製造例 2-1]

攪拌機、温度計がセットされたガラス容器に、エタノール（純正化学社製）を 31.14 g 、脂肪族ポリグリシジルエーテル化合物（デナコールEX-1610、ナガセケムテックス社製）を 9.76 g 、脂肪族ポリグリシジルエーテル化合物（デナコールEX-313、ナガセケムテックス社製）を 8.11 g 、オルガノシリカゾル（NBAC-ST、日産化学工業社製）を 1.17 g 、2-メチルイミダゾール（純正化学社製）を 0.41 g 入れ、 25°C にて10分間攪拌した。次いで、ポリオキシアルキレントリアミン（ジェファーマンT403、ハンツマン製）を 3.49 g 入れ、 25°C にて1時間攪拌した。次いで、シランカップリング剤として3-アミノプロピルトリメトキシシラン（KBM903、信越化学工業社製）を 3.67 g 添加し、 25°C にて1時間攪拌して、液状組成物（B-1）を得た。

得られた液状組成物（B-1）を用いて、 $3.3 \text{ cm} \times 10 \text{ cm} \times$ 厚さ 2 mm のソーダライムガラス基板上に後述の例1と同様にして吸水性樹脂層を形成させ、飽和吸水量を測定したところ、結果は 110 mg/cm^3 であった。

[0180] [製造例 2-2]

攪拌機、温度計がセットされたガラス容器に、メチルエチルケトン（純正化学社製）を 20.00 g 、脂肪族ポリグリシジルエーテル化合物（デナコールEX-1610、ナガセケムテックス社製）を 5.00 g 、脂肪族ポリグリシジルエーテル化合物（デナコールEX-313、ナガセケムテックス社製）を 5.00 g 、シランカップリング剤として2-(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（KBM303、信越化学工業社製）を 10.00 g 、光重合開始剤（アデカオプトマーSP152、アデカ製）を 3.00 g 入れ、 25°C にて10分間攪拌して、液状組成物（B-2）を得た。

得られた液状組成物（B-2）を用いて、3.3 cm×10 cm×厚さ2 mmのソーダライムガラス基板上に後述の例18と同様にして吸水性樹脂層を形成させ、飽和吸水量を測定したところ、結果は150 mg/cm³であった。

[0181] [製造例2-3]

攪拌機、温度計がセットされたガラス容器に、メタクリレート系ポリマーと溶媒の混合物（ジュリマーSPO-602、東亜合成社製）を9.00 g、脂肪族ポリグリシジルエーテル化合物（デナコールEX-314、ナガセケムテックス製）を2.70 g入れ、25℃で10分間攪拌した。この溶液を攪拌しながら、イソホロンジアミン（東京化成工業社製）を0.69 g徐々に添加して、25℃で1時間攪拌した。次いで、シランカップリング剤として3-アミノプロピルトリメトキシシラン（KBM903、信越化学工業社製）を1.00 g、ケイ酸テトラエチル（純正化学社製）を0.2 g、エタノール（純正化学社製）を5.2 g添加して、25℃で1時間攪拌して、液状組成物（B-3）を得た。

得られた液状組成物（B-3）を用いて、3.3 cm×10 cm×厚さ2 mmのソーダライムガラス基板上に後述の例19と同様にして吸水性樹脂層を形成させ、飽和吸水量を測定したところ、結果は92 mg/cm³であった。

[0182] なお、ジュリマーSPO-602は、メタクリル酸エチルトリメチルアンモニウムクロリド、メトキシエチルアクリレート、メチルメタクリレート、およびアクリル酸を溶剤中で熱重合することによって得られるポリマーと推定される。

[0183] <3>防汚層形成用液状組成物の調製

[製造例3-1]

攪拌機、温度計がセットされたガラス容器に、イソプロパノール（純正化学社製）を19.68 g、オルガノシリカゾル（IPA-ST-S、一次粒径：8-11 nm、日産化学工業製）を3.78 g、ジメチルジメトキシシ

ラン（東京化成工業社製）を0.41 g 入れ、25℃で10分間攪拌した。この溶液を攪拌しながら、10%硝酸水溶液0.12 g を徐々に滴下して、25℃で5時間攪拌し、レベリング剤（BYK307、ビッケミージャパン社製）を0.03 g 添加して、液状組成物（C-1）を得た。

[0184] [製造例3-2]

攪拌機、温度計がセットされたガラス容器に、イソプロパノール（純正化学社製）を95.00 g、シリカ（AEROSILRY200、一次粒径：12 nm、ジメチルシリコンオイル被覆、日本アエロジル社製）を5.00 g 入れ、超音波ホモジナイザーで5分間分散した。さらに、レベリング剤（BYK307、ビッケミージャパン社製）を0.1 g 添加して、液状組成物（C-2）を得た。

[0185] [製造例3-3]

攪拌機、温度計がセットされたガラス容器に、イソプロパノール（純正化学社製）を18.67 g、オルガノシリカゾル（IPA-ST-S、一次粒径：8-11 nm、日産化学工業社製）を3.40 g、ヘプタデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロデシルトリメトキシシラン（KBM7803、信越化学工業社製）を1.76 g 入れ、25℃で10分間攪拌した。この溶液を攪拌しながら、10%硝酸水溶液0.17 g を徐々に滴下して、25℃で5時間攪拌し、レベリング剤（BYK307、ビッケミージャパン社製）を0.03 g 添加して、液状組成物（C-3）を得た。

[0186] [製造例3-4]

攪拌機、温度計がセットされたガラス容器に、イソプロパノール（純正化学社製）を19.88 g、オルガノシリカゾル（IPA-ST-S、一次粒径：8-11 nm、日産化学工業社製）を3.70 g、トリメチルメトキシシラン（東京化成工業社製）を0.35 g 入れ、25℃で10分間攪拌した。この溶液を攪拌しながら、10%硝酸水溶液0.06 g を徐々に滴下して、25℃で5時間攪拌し、レベリング剤（BYK307、ビッケミージャパン社製）を0.03 g 添加して、液状組成物（C-4）を得た。

[0187] [製造例 3-5]

攪拌機、温度計がセットされたガラス容器に、イソプロパノール（純正化学社製）を 20.12 g、オルガノシリカゾル（IPA-ST-S、一次粒径：8-11 nm、日産化学工業社製）を 3.11 g、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、（KBM7103、信越化学工業社製）を 0.62 g 入れ、25℃で 10 分間攪拌した。この溶液を攪拌しながら、10%硝酸水溶液 0.15 g を徐々に滴下して、25℃で 5 時間攪拌し、レベリング剤（BYK307、ビッケミージャパン社製）を 0.03 g 添加して、液状組成物（C-5）を得た。

[0188] [製造例 3-6]

攪拌機、温度計がセットされたガラス容器に、イソプロパノール（純正化学社製）を 20.53 g、オルガノシリカゾル（IPA-ST、一次粒径：10-15 nm、日産化学工業社製）を 2.82 g、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン（KBM7103、信越化学工業社製）を 0.52 g 入れ、25℃で 10 分間攪拌した。この溶液を攪拌しながら、10%硝酸水溶液 0.13 g を徐々に滴下して、25℃で 5 時間攪拌し、レベリング剤（BYK307、ビッケミージャパン社製）を 0.03 g 添加して、液状組成物（C-6）を得た。

[0189] [製造例 3-7]

攪拌機、温度計がセットされたガラス容器に、イソプロパノール（純正化学社製）を 20.20 g、オルガノシリカゾル（IPA-ST-L、一次粒径：40-50 nm、日産化学工業社製）を 3.57 g、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン（KBM7103、信越化学工業社製）を 0.19 g 入れ、25℃で 10 分間攪拌した。この溶液を攪拌しながら、10%硝酸水溶液 0.05 g を徐々に滴下して、25℃で 5 時間攪拌し、レベリング剤（BYK307、ビッケミージャパン社製）を 0.03 g 添加して、液状組成物（C-7）を得た。

[0190] [製造例 3-8]

攪拌機、温度計がセットされたガラス容器に、イソプロパノール（純正化学社製）を20.60 g、メチルトリメトキシシラン（純正化学製）を2.44 g 入れ、25℃で10分間攪拌した。この溶液を攪拌しながら、10%硝酸水溶液を0.97 g 徐々に滴下して、25℃で5時間攪拌した。

[0191] さらに、製造例3-5で得た液状組成物（C-5）を24.00 g、レベリング剤（BYK 307、ビックエミージャパン社製）を0.03 g 添加して、25℃で10分間攪拌して、液状組成物（C-8）を得た。

[0192] [製造例3-9]

攪拌機、温度計がセットされたガラス容器に、イソプロパノール（純正化学社製）を16.24 g、オルガノシリカゾル（IPA-ST、一次粒径：8-11 nm、日産化学工業社製）を6.22 g、3,3,3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン（KBM7103、信越化学工業社製）を1.24 g 入れ、25℃で10分間攪拌した。この溶液を攪拌しながら、10%硝酸水溶液0.31 g を徐々に滴下して、25℃で5時間攪拌して、液状組成物（D）を得た。

[0193] 攪拌機、温度計がセットされたガラス容器に、ジアセトンアルコール（純正化学社製）を1.95 g、ソルビトールポリグリシジルエーテル（デナコールEX614B、ナガセケムテックス社製）を1.29 g、液状組成物（D）を3.88 g 入れ、25℃で10分間攪拌した。この溶液を攪拌しながら、ポリオキシアルキレントリアミン（ジェファーマINT403、ハンツマン社製）を0.59 g 徐々に滴下して、25℃で1時間攪拌した。さらに、シランカップリング剤として3-アミノプロピルトリメトキシシラン（KBM903、信越化学工業社製）を0.29 g 徐々に添加して、25℃で1時間攪拌した後、メチルエチルケトンで3倍に希釈し、レベリング剤（BYK 307、ビックエミージャパン社製）を0.03 g 添加して、25℃で10分間攪拌して、液状組成物（C-9）を得た。

[0194] [製造例3-10]

攪拌機、温度計がセットされたガラス容器に、ジアセトンアルコール（純

正化学社製)を1.82g、ビスフェノールAジグリシジルエーテル(エピコート828、ジャパンエポキシレジン社製)を1.34g、製造例9で得た液状組成物(D)を4.02g入れ、25℃で10分間攪拌した。この溶液を攪拌しながら、ポリオキシアルキレントリアミン(ジェファーマンT403、ハンツマン社製)を0.55g徐々に滴下して、25℃で1時間攪拌した。さらに、シランカップリング剤として3-アミノプロピルトリメトキシシラン(KBM903、信越化学工業社製)を0.27g徐々に添加して、25℃で1時間攪拌した後、メチルエチルケトンで3倍に希釈し、レベリング剤(BYK307、ビッケミージャパン社製)を0.03g添加して、25℃で10分間攪拌して、液状組成物(C-10)を得た。

[0195] [製造例3-11]

攪拌機、温度計がセットされたガラス容器に、イソプロパノール(純正化学社製)を20.20g、オルガノシリカゾル(IPA-ST、一次粒径:10-15nm、日産化学工業社製)を3.31g、ジメチルジメトキシシラン(東京化成工業社製)を0.34g入れ、25℃で10分間攪拌した。この溶液を攪拌しながら、10%硝酸水溶液0.15gを徐々に滴下して、25℃で5時間攪拌し、レベリング剤(BYK307、ビッケミージャパン社製)を0.03g添加して、液状組成物(C-11)を得た。

[0196] [製造例3-12]

攪拌機、温度計がセットされたガラス容器に、イソプロパノール(純正化学社製)を20.07g、オルガノシリカゾル(IPA-ST-L、一次粒径:40-50nm、日産化学工業社製)を3.77g、ジメチルジメトキシシラン(東京化成工業社製)を0.11g入れ、25℃で10分間攪拌した。この溶液を攪拌しながら、10%硝酸水溶液0.05gを徐々に滴下して、25℃で5時間攪拌し、レベリング剤(BYK307、ビッケミージャパン社製)を0.03g添加して、液状組成物(C-12)を得た。

[0197] [製造例3-13]

攪拌機、温度計がセットされたガラス容器に、イソプロパノール(純正化

学社製)を20.60g、メチルトリメトキシシラン(純正化学社製)を2.44g入れ、25℃で10分間攪拌した。この溶液を攪拌しながら、10%硝酸水溶液を0.97g徐々に滴下して、25℃で5時間攪拌して、液状組成物(C-13)を得た。

[0198] [製造例3-14]

攪拌機、温度計がセットされたガラス容器に、イソプロパノール(純正化学社製)を25.00g、オルガノシリカゾル(IPA-ST、一次粒径:10-15nm、日産化学工業社製)を5.00g入れ、25℃で10分間攪拌し、レベリング剤(BYK307、ビッケミージャパン社製)を0.03g添加して、液状組成物(C-14)を得た。

[0199] [製造例3-15]

攪拌機、温度計がセットされたガラス容器に、イソプロパノール(純正化学社製)を20.04g、オルガノシリカゾル(IPA-ST-ZL、一次粒径:70-100nm、日産化学工業社製)を3.88g、ジメチルジメトキシシラン(東京化成工業社製)を0.06g入れ、25℃で10分間攪拌した。この溶液を攪拌しながら、10%硝酸水溶液0.03gを徐々に滴下して、25℃で5時間攪拌し、レベリング剤(BYK307、ビッケミージャパン社製)を0.03g添加して、液状組成物(C-15)を得た。

[0200] <防曇性物品の製造および評価>

上記製造例で得られた各種液状組成物を用いて、以下のようにして各種基体に防曇膜を形成し、上記の評価方法により評価を行った。得られた結果を表1に示す。

[例1]

基体として、酸化セリウムで表面を研磨洗浄し、乾燥した清浄なソーダライムガラス基板(水接触角5°、100mm×100mm×厚さ2mm)を用い、該ガラス基板の表面に前記製造例1-1で得た液状組成物(A-1)をスピコートによって塗布して、110℃の電気炉で30分間保持し、下地樹脂層を形成した。次いで、形成した下地樹脂層表面に、前記製造例2-

1で得た液状組成物（B-1）をスピコートによって塗布して、110℃の電気炉で1時間保持し、吸水性樹脂層を形成した。さらに、形成した吸水性樹脂層表面に、前記製造例3-1で得た液状組成物（C-1）をスピコートによって塗布して、110℃の電気炉で30分間保持して防汚層を形成し、下地樹脂層、吸水性樹脂層、防汚層からなる防曇膜を有する防曇性物品を得た。

[0201] [例2]

基体として、酸化セリウムで表面を研磨洗浄し、乾燥した清浄なガラス基板（水接触角5°、100mm×100mm×厚さ2mm）を用い、該ガラス基板の表面に、前記製造例2-1と同様にして得られた液状組成物（B-1）をスピコートによって塗布して、110℃の電気炉で1時間保持し、吸水性樹脂層を形成した。さらに、形成した吸水性樹脂層表面に、前記製造例3-1で得た液状組成物（C-1）をスピコートによって塗布して、110℃の電気炉で30分間保持して防汚層を形成し、吸水性樹脂層、防汚層からなる防曇膜を有する防曇性物品を得た。

[0202] [例3～17]

基体として、酸化セリウムで表面を研磨洗浄し、乾燥した清浄なガラス基板（水接触角5°以下、100mm×100mm×厚さ2mm）を用い、該ガラス基板の表面に、前記製造例1-1と同様にして得られた液状組成物（A-1）をスピコートによって、最終的な膜厚が表1に示すような膜厚となるように各例毎に塗布量を調節して塗布した後、110℃の電気炉で30分間保持し、下地樹脂層を形成した。次いで、形成した下地樹脂層表面に、前記製造例2-1と同様にして得られた液状組成物（B-1）をスピコートによって、最終的な膜厚が表1に示すような膜厚となるように各例毎に塗布量を調節して塗布した後、110℃の電気炉で1時間保持し、吸水性樹脂層を形成した。さらに、形成した吸水性樹脂層表面に、各例毎に表1に示す、前記製造例3-2～12で得られた液状組成物（C-2～12）をスピコートによって、最終的な膜厚が表1に示すような膜厚となるようにそれぞれ

れ塗布量を調節して塗布した後、 110°C の電気炉で30分間保持して防汚層を形成し、下地樹脂層、吸水性樹脂層、防汚層からなる防曇膜を有する防曇性物品をそれぞれ得た。

[0203] [例 18]

基体として、酸化セリウムで表面を研磨洗浄し、乾燥した清浄なガラス基板（水接触角 5° 以下、 $100\text{mm}\times 100\text{mm}\times$ 厚さ 2mm ）を用い、該ガラス基板の表面に、前記製造例1-1と同様にして得られた液状組成物（A-1）をスピコートによって塗布して、 110°C の電気炉で30分間保持し、下地樹脂層を形成した。次いで、形成した下地樹脂層表面に、前記製造例2-1と同様にして得られた液状組成物（B-2）をスピコートによって塗布して、UV硬化装置で $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ のUV照射を6秒間行い、吸水性樹脂層を形成した。さらに、形成した吸水性樹脂層表面に、前記製造例3-5と同様にして得られた液状組成物（C-5）をスピコートによって塗布して、 110°C の電気炉で30分間保持して防汚層を形成し、下地樹脂層、吸水性樹脂層、防汚層からなる防曇膜を有する防曇性物品を得た。

[0204] [例 19]

基体として、酸化セリウムで表面を研磨洗浄し、乾燥した清浄なガラス基板（水接触角 5° 以下、 $100\text{mm}\times 100\text{mm}\times$ 厚さ 2mm ）を用い、該ガラス基板の表面に、前記製造例1-1と同様にして得られた液状組成物（A-1）をスピコートによって塗布して、 110°C の電気炉で30分間保持し、下地樹脂層を形成した。次いで、形成した下地樹脂層表面に、前記製造例2-3で得られた液状組成物（B-3）をスピコートによって塗布して、 110°C の電気炉で1時間保持し、吸水性樹脂層を形成した。さらに、形成した吸水性樹脂層表面に、前記製造例3-5と同様にして得られた液状組成物（C-5）をスピコートによって塗布して、 110°C の電気炉で30分間保持して防汚層を形成し、下地樹脂層、吸水性樹脂層、防汚層からなる防曇膜を有する防曇性物品を得た。

[0205] [例 20]

基体として、酸化セリウムで表面を研磨洗浄し、乾燥した清浄なソーダライムガラス基板（水接触角 5° 、 $100\text{mm} \times 100\text{mm} \times$ 厚さ 2mm ）を用い、該ガラス基板の表面に前記製造例1-1と同様にして得られた液状組成物（A-1）をスピコートによって塗布して、 110°C の電気炉で30分間保持し、下地樹脂層を形成した。次いで、形成した下地樹脂層表面に、前記製造例2-1と同様にして得られた液状組成物（B-1）をスピコートによって塗布して、 110°C の電気炉で1時間保持し、吸水性樹脂層を形成し、下地樹脂層、吸水性樹脂層からなる防曇膜を有する防曇性物品を得た。

[0206] [例21～23]

基体として、酸化セリウムで表面を研磨洗浄し、乾燥した清浄なソーダライムガラス基板（水接触角 5° 、 $100\text{mm} \times 100\text{mm} \times$ 厚さ 2mm ）を用い、該ガラス基板の表面に前記製造例1-1と同様にして得られた液状組成物（A-1）をスピコートによって塗布して、 110°C の電気炉で30分間保持し、下地樹脂層を形成した。次いで、形成した下地樹脂層表面に、前記製造例2-1と同様にして得られた液状組成物（B-1）をスピコートによって塗布して、 110°C の電気炉で1時間保持し、吸水性樹脂層を形成した。さらに、形成した吸水性樹脂層表面に、各例毎に表1に示す、前記製造例3-13～15で得られた液状組成物（C-13～15）をスピコートによって塗布して、 110°C の電気炉で30分間保持して防汚層を形成し、下地樹脂層、吸水性樹脂層、防汚層からなる防曇膜を有する防曇性物品を得た。

[0207]

[表1]

例	下地樹脂層				吸水性樹脂層				防汚層				Haze %	YI	吸水防曇性		耐汚染性 coffee △/E		
	液状組成物	吸水防曇性		膜厚 μm	液状組成物	吸水防曇性		膜厚 μm	液状組成物	微粒子粒径 nm	微粒子表面処理材料	バインダー成分			CA °	膜厚 nm			
		防曇時間 秒	表面温度 ℃			防曇時間 秒	表面温度 ℃						防曇時間 秒	表面温度 ℃				防曇時間 秒	表面温度 ℃
1	A-1	2	23	3	B-1	202	24	24	C-1	8-11	Me ₂ Si(OMe) ₂	---	52	450	105	24	5.9		
2	---	---	---	---	B-1	202	24	24	C-1	8-11	Me ₂ Si(OMe) ₂	---	50	500	120	24	7.6		
3	A-1	3	22	3	B-1	320	22	19	C-2	12	ジメチルシリコーンオイル	---	77	300	169	19	1.6		
4	A-1	7	24	3	B-1	287	24	21	C-3	8-11	C ₈ F ₁₇ C ₂ H ₄ Si(OMe) ₃	---	112	500	163	24	0.4		
5	A-1	3	22	3	B-1	320	22	19	C-4	8-11	Me ₃ SiOMe	---	50	400	155	22	6.5		
6	A-1	9	22	3	B-1	266	26	22	C-5	8-11	CF ₃ C ₂ H ₄ Si(OMe) ₃	---	80	400	0.5	0.4	268	24	0.9
7	A-1	3	22	3	B-1	320	22	19	C-6	10-15	CF ₃ C ₂ H ₄ Si(OMe) ₃	---	72	400	0.5	0.3	220	22	1.9
8	A-1	3	22	3	B-1	320	22	19	C-7	40-50	CF ₃ C ₂ H ₄ Si(OMe) ₃	---	75	400	0.7	0.5	247	22	2.1
9	A-1	2	23	3	B-1	202	24	24	C-5	8-11	CF ₃ C ₂ H ₄ Si(OMe) ₃	---	68	20	0.3	0.3	98	23	8.7
10	A-1	2	23	3	B-1	202	24	24	C-5	8-11	CF ₃ C ₂ H ₄ Si(OMe) ₃	---	78	800	0.6	0.1	166	23	6.1
11	A-1	8	24	3	B-1	297	24	21	C-8	8-11	CF ₃ C ₂ H ₄ Si(OMe) ₃	X1	89	550	0.5	0.5	271	23	8.3
12	A-1	7	24	3	B-1	287	24	21	C-9	8-11	CF ₃ C ₂ H ₄ Si(OMe) ₃	X2	87	950	0.5	0.2	320	24	2.9
13	A-1	5	26	3	B-1	327	26	25	C-10	8-11	CF ₃ C ₂ H ₄ Si(OMe) ₃	X3	65	50	0.4	0.0	384	26	1.3
14	A-1	3	22	3	B-1	320	22	19	C-11	10-15	Me ₂ Si(OMe) ₂	---	55	300	0.2	0.1	195	22	6.2
15	A-1	3	22	3	B-1	320	22	19	C-12	40-50	Me ₂ Si(OMe) ₂	---	60	350	0.1	0.2	210	22	8.2
16	A-1	3	22	3	B-1	63	22	7	C-5	8-11	CF ₃ C ₂ H ₄ Si(OMe) ₃	---	63	400	0.5	0.3	51	22	0.7
17	A-1	3	22	3	B-1	820	22	42	C-5	8-11	CF ₃ C ₂ H ₄ Si(OMe) ₃	---	72	400	0.6	0.1	620	22	2.9
18	A-1	5	22	3	B-2	420	22	20	C-5	8-11	CF ₃ C ₂ H ₄ Si(OMe) ₃	---	75	400	0.2	0.1	395	22	1.8
19	A-1	4	22	3	B-3	150	22	20	C-5	8-11	CF ₃ C ₂ H ₄ Si(OMe) ₃	---	74	400	0.2	0.1	112	22	2.5
20	A-1	2	22	3	B-1	177	22	15	---	---	---	---	---	---	---	177	22	16.3	
21	A-1	3	22	3	B-1	320	22	19	C-13	---	---	X4	42	200	0.1	0.0	7	22	11.1
22	A-1	9	22	3	B-1	266	26	27	C-14	8-11	---	---	26	450	0.5	0.4	294	26	10.1
23	A-1	3	22	3	B-1	320	22	19	C-15	70-100	Me ₂ Si(OMe) ₂	---	50	350	0.5	0.2	202	22	12.2

*表中、微粒子表面処理材料の化学式において、Meはメチル基を示す。

*表中X1は、製造例3-8に記載のメチルトリメチシランを示す。

*表中X2は、製造例3-9に記載のエポキシ系樹脂成分(ポリエポキシド、硬化剤、シランカップリング剤等)を示す。

*表中X3は、製造例3-10に記載のエポキシ系樹脂成分(ポリエポキシド、硬化剤、シランカップリング剤等)を示す。

*表中X4は、製造例3-13に記載のメチルトリメチシランを示し、実質的にはX1と同じ成分である。

[0208] 表 1 に示される評価結果から、実施例である例 1 ～ 19 において得られた防曇性物品は、優れた防曇性と防汚性をともに有するものであるのに対し、比較例である例 20 ～ 23 において得られた防曇性物品は、いずれも防汚性が十分でないことがわかる。

[0209] [例 24] 汚れ除去方法

前記例 6 で得られた防曇性物品の表面に、コーヒー（商品名：エクセラ、ネスカフェ社製）0.5 ml を直径 20 mm 程度になるように滴下し、50℃で 24 時間放置した。オキシドール（過酸化水素（ H_2O_2 ）2.5 ～ 3.5 w/v % を含有する。添加物としてフェナセチン、リン酸を含む。健栄製薬社製）を 0.5 ml 染み込ませたガーゼ（商品名：ベンコット、旭化成社製）を、コーヒー滴下部分に密着させ、ポリエチレンテープ（積水化学社製）で固定し、23℃で 60 時間（2.5 日間）放置した。処理前の（ ΔE ）は 0.9 であったのに対し、処理後の色差（ ΔE ）は 0.3 であった。

産業上の利用可能性

[0210] 本発明の防曇性物品は、優れた防曇性と防汚性を有することから自動車や建築用の防曇ガラスとして有用である。

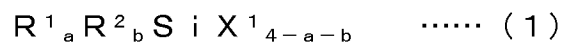
なお、2009 年 7 月 10 日に出願された日本特許出願 2009-164033 号の明細書、特許請求の範囲及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

[請求項1] 基体と、前記基体の少なくとも一部の表面に防曇膜を有する防曇性物品であって、

前記防曇膜は、前記基体表面に順次積層された吸水性樹脂層と防汚層とを有しており、前記防汚層は一次粒子径が5～60nmである微粒子を主体として構成され、かつ表面の水接触角が40～120°であることを特徴とする防曇性物品。

[請求項2] 前記微粒子が、下記式(1)で示される加水分解性シランで表面処理された微粒子である、請求項1に記載の防曇性物品。



(ただし、式(1)中、 R^1 は1価の疎水性有機基を、 R^2 は炭素数4以下のアルキル基を、 X^1 は加水分解性基を、 a は0または1の整数、 b は0～3の整数であって $a+b$ が1～3の整数を、それぞれ表す。)

[請求項3] 前記式(1)における R^1 がポリフルオロアルキル基であり、 X^1 が炭素数4以下のアルコキシ基であって、 a が1であり b が0である、もしくは、 a が0であり b が2または3である、請求項2に記載の防曇性物品。

[請求項4] 前記防汚層の厚さが、10～800nmである、請求項1～3のいずれか1項に記載の防曇性物品。

[請求項5] 前記防汚層が、架橋ポリシロキサンおよび／または硬化性樹脂の硬化物を、さらに含有する、請求項1～4のいずれか1項に記載の防曇性物品。

[請求項6] 検体を20℃、相対湿度50%の環境下に1時間放置後、検体表面を40℃の温水浴上に翳したときの、曇りまたは水膜による透視像の歪みが認められるまでの時間で示される吸水防曇性が、前記防曇膜について50秒以上である請求項1～5のいずれか1項に記載の防曇性物品。

- [請求項7] 前記吸水性樹脂層が、エポキシ系樹脂の硬化物を主体として構成される、請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の防曇性物品。
- [請求項8] 前記エポキシ系樹脂が、ポリエポキシドとポリアミンとの組合わせからなる、請求項 7 に記載の防曇性物品。
- [請求項9] 前記ポリエポキシドが芳香核を有しないポリエポキシドである、請求項 8 に記載の防曇性物品。
- [請求項10] 前記防曇膜が、前記基体と前記吸水性樹脂層との間に、前記吸水性樹脂層より低い吸水性の下地樹脂層をさらに有する、請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の防曇性物品。
- [請求項11] 前記下地樹脂層が、エポキシ系樹脂の硬化物を主体として構成される、請求項 10 に記載の防曇性物品。
- [請求項12] 前記下地樹脂層におけるエポキシ系樹脂の硬化物が、芳香核を有するポリエポキシドと硬化剤との反応硬化物である、請求項 11 に記載の防曇性物品。
- [請求項13] 前記基体がガラスである、請求項 1 ～ 12 のいずれか 1 項に記載の防曇性物品。
- [請求項14] 請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の防曇性物品の製造方法であって、
硬化性樹脂を含む吸水性樹脂層形成用液状組成物を基体表面に塗布し硬化させて吸水性樹脂層を形成する工程と、
前記吸水性樹脂層の表面に、一次粒子径が 5 ～ 60 nm である微粒子を含む防汚層形成用液状組成物を塗布し硬化させて防汚層を形成する工程と、
を有する防曇性物品の製造方法。
- [請求項15] 請求項 7 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の防曇性物品の製造方法であって、
未硬化のエポキシ系樹脂含む吸水性樹脂層形成用液状組成物を基体表面に塗布し硬化させてエポキシ系樹脂の硬化物を主体として構成さ

れる吸水性樹脂層を形成する工程と、

前記吸水性樹脂層の表面に、一次粒子径が5～60nmである微粒子を含む防汚層形成用液状組成物を塗布し硬化させて防汚層を形成する工程と、

を有する防曇性物品の製造方法。

[請求項16]

請求項11または12に記載の防曇性物品の製造方法であって、

未硬化のエポキシ系樹脂含む下地樹脂層形成用液状組成物を基体表面に塗布し硬化させてエポキシ系樹脂の硬化物を主体として構成される下地樹脂層を形成する工程と、

前記下地樹脂層の表面に、未硬化のエポキシ系樹脂含む吸水性樹脂層形成用液状組成物を塗布し硬化させてエポキシ系樹脂の硬化物を主体として構成される吸水性樹脂層を形成する工程と、

前記吸水性樹脂層の表面に、一次粒子径が5～60nmである微粒子を含む防汚層形成用液状組成物を塗布し硬化させて防汚層を形成する工程と、

を有する防曇性物品の製造方法。

[請求項17]

請求項7～9のいずれか1項に記載の防曇性物品における防曇膜を形成するためのコーティングキットであって、(a) ポリエポキシド含む吸水性樹脂層形成用コーティング剤Aと、(b) 前記ポリエポキシドを硬化させる硬化剤を含む吸水性樹脂層形成用コーティング剤Bと、(c) 一次粒子径が5～60nmである微粒子を少なくとも含む防汚層形成用コーティング剤Cとを少なくとも有する防曇膜形成用コーティングキット。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/061639

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B7/02(2006.01)i, B32B17/10(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, B32B27/18(2006.01)i, B32B27/38(2006.01)i, C03C17/34(2006.01)i, C09D163/00(2006.01)i

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)

B32B1/00-43/00, C03C17/00-17/44, C09D1/00-201/10

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2007/052710 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 10 May 2007 (10.05.2007), claims; paragraphs [0010], [0020] to [0026], [0050] to [0051], [0073] to [0074]; examples & CN 101296875 A & EP 1944277 A1 & KR 10-2008-0064124 A & US 2009/0011244 A1	1-17
Y	JP 2006-159892 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 22 June 2006 (22.06.2006), claims; paragraphs [0096] to [0167]; examples (Family: none)	1-17
Y	JP 2004-258469 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 16 September 2004 (16.09.2004), claims; paragraphs [0022] to [0102]; examples (Family: none)	1-17

☐ 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
07 September, 2010 (07.09.10)

Date of mailing of the international search report
14 September, 2010 (14.09.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B32B7/02(2006.01)i, B32B17/10(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, B32B27/18(2006.01)i,
B32B27/38(2006.01)i, C03C17/34(2006.01)i, C09D163/00(2006.01)i

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 (I P C))

Int.Cl. B32B1/00-43/00, C03C17/00-17/44, C09D1/00-201/10

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

国際調査で使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)

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 請求項の番号
Y	WO 2007/052710 A1 (旭硝子株式会社) 2007.05.10, 請求の範囲, [0010], [0020]-[0026], [0050]-[0051], [0073]-[0074], 実施例 & CN 101296875 A & EP 1944277 A1 & KR 10-2008-0064124 A & US 2009/0011244 A1	1 - 1 7

☒ 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

0 7 . 0 9 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

1 4 . 0 9 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

山 本 昌 広

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4

4 S

9 2 8 0

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 請求項の番号
Y	JP 2006-159892 A (三菱化学株式会社) 2006.06.22, 特許請求の範囲, [0096]-[0167], 実施例 (ファミリーなし)	1 - 17
Y	JP 2004-258469 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2004.09.16, 特許請求の範囲, [0022]-[0102], 実施例 (ファミリーなし)	1 - 17