

(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
2015 年 10 月 1 日(01.10.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/146412 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/00 (2006.01) B32B 27/32 (2006.01)
B05D 1/36 (2006.01) C03C 17/32 (2006.01)
B05D 3/06 (2006.01) C03C 17/34 (2006.01)
B05D 5/00 (2006.01) C09D 5/16 (2006.01)
B05D 7/24 (2006.01) C09D 7/12 (2006.01)
B32B 27/18 (2006.01) C09D 133/00 (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01) C09K 3/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/055003
- (22) 国際出願日: 2015 年 2 月 23 日(23.02.2015)
- (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 2014-064876 2014 年 3 月 26 日(26.03.2014) JP
特願 2014-064877 2014 年 3 月 26 日(26.03.2014) JP
- (71) 出願人: 株式会社 L I X I L (LIXIL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1368535 東京都江東区大島二丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 掛樋 浩司(KAKEHI, Hiroshi); 〒1368535 東京都江東区大島二丁目 1 番 1 号 株式会社 L I X I L 内 Tokyo (JP). 和田 裕美(WADA, Hir-

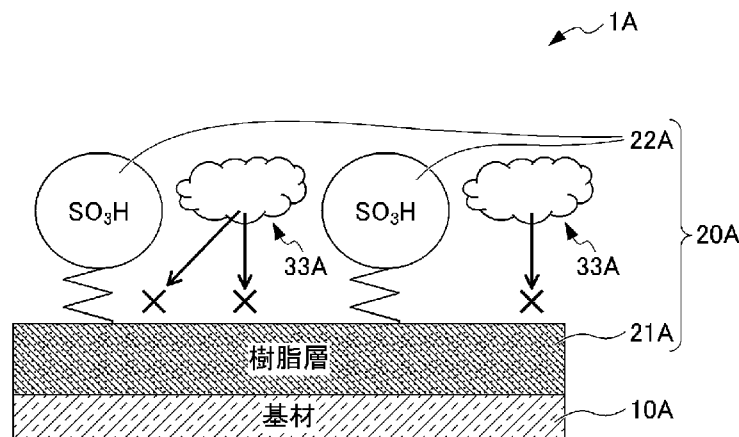
omi); 〒1368535 東京都江東区大島二丁目 1 番 1 号 株式会社 L I X I L 内 Tokyo (JP). 佐藤 有亮(SATO, Yusuke); 〒1368535 東京都江東区大島二丁目 1 番 1 号 株式会社 L I X I L 内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 正林 真之, 外(SHOBAYASHI, Masayuki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内 1-7-12 サピアタワー 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, BN, 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, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー

[続葉有]

(54) Title: ANTIFOULING ANTIFOGGING MEMBER AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 防汚防曇性部材及びその製造方法



10A Base
21A Resin layer

(57) Abstract: To provide: an antifouling antifogging member which has both high antifogging properties and high antifouling properties; and a method which enables stable production of the antifouling antifogging member. An antifouling antifogging member (1A) which is provided with a base (10A) and a coating part (20A) that is formed on the base (10A) and has antifouling properties and antifogging properties. This antifouling antifogging member (1A) is characterized in that: the coating part (20A) is configured to comprise a resin layer (21A) that contains at least one matrix resin selected from the group consisting of acrylic resins, polyolefin resins, fluororesins and silicone resins; and a substance (22A) that is arranged on the surface of the resin layer (21A) and has a sulfo group.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2015/146412 A1



ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, 添付公開書類:

ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

高い防曇性と防汚性を兼ね備えた防汚防曇性部材及びそのような防汚防曇性部材を安定して製造することのできる製造方法を提供すること。 基材 10A と、基材 10A 上に形成された防汚性及び防曇性を有するコーティング部 20A と、を備える防汚防曇性部材 1A であって、コーティング部 20A は、アクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂、フッ素樹脂及びシリコン樹脂からなる群より選ばれた少なくとも 1 種のマトリクス樹脂を含む樹脂層 21A と、樹脂層 21A の表面上に配置されるスルホ基を有する物質 22A と、を含んで構成されることを特徴とする。

明 細 書

発明の名称：防汚防曇性部材及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、防汚防曇性部材及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、浴室内において鏡が配置されている。鏡の表面に、湯気が付着して結露すると、鏡の表面の微細な水滴が光を乱反射するので、鏡に映しだされるはずの像が視認し難くなる。このような問題に対して、鏡等の基材の表面をコーティングすることにより、結露を防止する技術が提案されている。

[0003] 具体的には、基材の表面を、基材の無機層と共有結合可能なアルコキシシリル基と親水性の高いスルホ基とを有する親水剤によってコーティングする技術が知られている（例えば、特許文献1参照）。これにより、基材の表面に親水性の高いスルホ基が露出し、結露が防止される。また、コーティング層を形成する際に、コーティング材中で相分離を進行させることで、基材の表面（外）側に親水性の高いイオン性官能基を有する化合物を移動させた防曇性部材も知られている（例えば、特許文献2及び3参照）。この部材も、コーティング層の表面側の親水性を高めることで、結露を防止している。なお、この技術では、意図的に相分離の進行を遅らせることによって基材表面の白濁を防止しようとしている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2012-97171号公報

特許文献2：特開2012-236949号公報

特許文献3：特開2012-236950号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 図7A及び図7B並びに図8A及び図8Bの模式図を参照しながら従来の

、基材の表面に親水性の高いスルホ基を露出させた防曇性部材について説明する。

図 7 A 及び図 7 B は、従来の防曇性部材の理想的な状態について示したものである。図 7 A に示すように、従来の防曇性部材 3 0 は、平面視において、親水性の高いスルホ基 3 2 が密に配置されており、基板のガラス 3 1 の表面はほとんど外部に露出していない。基材のガラス (SiO_2) の表面はほとんど外部に露出しないことにより、図 7 B に示すように汚染物質 3 3 (水道水中のミネラル分や洗髪剤に含まれるシリコンオイル等) が基材 (ガラス 3 1) の表面に近づくことができない。

[0006] しかしながら、実際には、親水性の高いスルホ基 3 2 をガラス 3 1 の表面に隙間なく密に配置するのは難しい。つまり、従来の防曇性部材においては、実際には、図 8 A 及び図 8 B に示すように、親水性の高いスルホ基 3 2 同士が互いに間隔を開けて配置されている場合が多い。親水性の高いスルホ基 3 2 同士が互いに間隔を開けて配置されていると、ガラス 3 1 の表面のうち、外部に露出する面積が広くなってしまい、図 8 B に示すように汚染物質 3 3 (水道水中のミネラル分や洗髪剤に含まれるシリコンオイル等) がガラス 3 1 の表面に近づきやすくなってしまふ。汚染物質 3 3 がガラス 3 1 の表面に近づくと、ガラス 3 1 のシラノール基と反応して、除去することが困難な汚れを形成する場合がある。

なお、図 7 A 及び図 7 B 並びに図 8 A 及び図 8 B のスルホ基 3 2 は、便宜的に「 SO_3H 」と表記したが、アルカリ金属塩の状態になっていてもよい。

[0007] なお、防曇性部材のコーティング層を形成する際にコーティング材中で相分離を進行させた場合、相分離の進行を遅らせたとしても基材表面の白濁を完全に防ぐことは困難である。つまり、上記の特許文献 2 及び 3 で開示された技術では、基材表面が白濁していない防曇性部材を製造することができる場合があるにしても、そのような部材を安定して製造することは困難なものと認められる。

[0008] 本発明は上記に鑑みてなされたものであり、その目的は、高い防曇性と防

汚性を兼ね備えた防汚防曇性部材及びそのような防汚防曇性部材を安定して製造することのできる製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 上記目的を達成するため本発明は、基材（例えば、後述の基材１０Ａ）と、該基材上に形成された防汚性及び防曇性を有するコーティング部（例えば、後述のコーティング部２０Ａ）と、を備える防汚防曇性部材（例えば、後述の防汚防曇性部材１Ａ）であって、前記コーティング部は、アクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂、フッ素樹脂及びシリコン樹脂からなる群より選ばれた少なくとも１種のマトリクス樹脂を含む樹脂層（例えば、後述の樹脂層２１Ａ）と、前記樹脂層の表面上に配置されるスルホ基を有する物質（例えば、後述のスルホ基を有する物質２２Ａ）と、を含んで構成されることを特徴とする防汚防曇性部材を提供する。

[0010] この発明では、防汚防曇性部材の基材上に形成されたコーティング部が、疎水性が高い、つまり表面自由エネルギーが小さいことから汚染物質と反応し難い樹脂層と、樹脂層の表面に配置される親水性の高いスルホ基を有する物質と、を含んで構成されるものとする。

これにより、親水性の高いスルホ基を有する物質が基材表面における結露を防止するとともに、樹脂層が存在することによって、スルホ基を有する物質同士の間に入り込んだ汚染物質が基材表面に付着して水垢を形成してしまうのを防ぐことができる。このように、本発明により、高い防曇性と防汚性を兼ね備えた防汚防曇性部材を提供できる。

[0011] また、基材（例えば、後述の基材１０Ａ）と、該基材上に形成された防汚性及び防曇性を有するコーティング部（例えば、後述のコーティング部２０Ａ）と、を備え、前記コーティング部は、樹脂層（例えば、後述の樹脂層２１Ａ）と、スルホ基を有する物質（例えば、後述のスルホ基を有する物質２２Ａ）と、を含んで構成される防汚防曇性部材の製造方法であって、前記基材上に、アクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂、フッ素樹脂及びシリコン樹脂からなる群より選ばれた少なくとも１種のマトリクス樹脂を含む樹脂層を

形成する工程（例えば、後述の工程 S 1 1）と、前記工程で形成された樹脂層の表面にスルホ基を有する物質を配置する工程（例えば、後述の工程 S 1 2）と、を有することを特徴とする防汚防曇性部材の製造方法を提供する。

[0012] この発明では、防汚防曇性部材の製造方法が、疎水性が高いことから汚染物質と反応し難い樹脂層を形成する工程と、親水性の高いスルホ基を有する物質を樹脂層の表面に配置する工程と、を有するものとする。

これにより、上記のように高い防曇性と防汚性を兼ね備えた防汚防曇性部材を製造することができる。また、基材上のコーティング部の形成において相分離が伴わないので、基材表面が白濁していない品質の高い防汚防曇性部材を安定して製造することができる。

[0013] 上記目的を達成するため本発明は、基材（例えば、後述の基材 1 0 B）と、該基材上に形成された防汚性及び防曇性を有するコーティング部（例えば、後述のコーティング部 2 0 B）と、を備える防汚防曇性部材（例えば、後述の防汚防曇性部材 1 B）であって、前記コーティング部は、アクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂、フッ素樹脂及びシリコン樹脂からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の樹脂を含むマトリクス成分（例えば、後述のマトリクス成分 2 1 B）と、スルホ基を有する成分（例えば、後述のスルホ基を有する成分 2 2 B）と、を含んで構成され、前記スルホ基を有する成分は、コーティング部の内部に均一に分布し且つ少なくとも一部が前記コーティング部の表面に露出していることを特徴とする防汚防曇性部材を提供する。

[0014] この発明では、防汚防曇性部材の基材上に形成されたコーティング部が、疎水性が高い、つまり表面自由エネルギーが小さいことから汚染物質と反応し難いマトリクス成分と、親水性の高いスルホ基を有する成分とを含んで構成され、スルホ基を有する成分が、コーティング部の内部に均一に分布し且つ少なくとも一部がコーティング部の表面に露出されるものとする。

これにより、親水性の高いスルホ基を有する成分が基材表面における結露を防止するとともに、マトリクス成分が存在することによって、スルホ基を有する成分同士の間に入り込んだ汚染物質が基材表面に付着して水垢を形成し

てしまうのを防ぐことができる。このように、本発明により、高い防曇性と防汚性を兼ね備えた防汚防曇性部材を提供できる。また、スルホ基を有する成分がコーティング部の内部で偏析せずに均一に分布されることから、製造時におけるコーティング部の白濁を防止できる。

[0015] また、本発明では、基材（例えば、後述の基材 10B）と、該基材上に形成された防汚性及び防曇性を有するコーティング部（例えば、後述のコーティング部 20B）と、を備える防汚防曇性部材の製造方法であって、アクリル樹脂を含むUV硬化型樹脂（例えば、後述のUV硬化型樹脂 210B）と、スルホ基を有する物質（例えば、後述のスルホ基を有する物質 220B）と、これらUV硬化型樹脂及びスルホ基を有する物質を分散可能であり且つ溶解度パラメータの異なる複数の溶媒からなる分散媒（例えば、後述の分散媒 230B）と、を含有する溶液を、前記基材上に塗布することで未硬化膜（例えば、後述の未硬化膜 200B）を形成する未硬化膜形成工程（例えば、後述の工程 S21）と、前記未硬化膜形成工程で形成された未硬化膜にUVを照射して予備硬化させる予備硬化工程（例えば、後述の工程 S23）と、前記予備硬化工程で予備硬化された未硬化膜にUVを照射して本硬化させることで前記コーティング部を形成する本硬化工程（例えば、後述の工程 S24）と、を有することを特徴とする防汚防曇性部材の製造方法を提供する。

[0016] この発明では、防汚防曇性部材の製造方法が、基材上に溶液を、溶媒の揮発を抑制できる方法で塗布することで未硬化膜を形成する未硬化膜形成工程と、未硬化膜形成工程で形成された未硬化膜にUVを照射して予備硬化させる予備硬化工程と、予備硬化工程で予備硬化された未硬化膜にUVを照射して本硬化させることでコーティング部を形成する本硬化工程と、を有するものとする。また、未硬化膜形成工程において、基材に塗布する溶液は、UV硬化型樹脂と、スルホ基を有する物質と、これらUV硬化型樹脂及びスルホ基を有する物質を分散可能であり且つ溶解度パラメータの異なる複数の溶媒からなる分散媒と、を含有するものとする。

これにより、上記のように高い防曇性と防汚性を兼ね備えた防汚防曇性部材を製造することができる。また、基材上のコーティング部の形成においてスルホ基を有する物質が偏析せず、相分離が起きないので、基材表面が白濁していない品質の高い防汚防曇性部材を安定して製造することができる。

[0017] また、前記未硬化膜形成工程は、マイクロディスペンサにより前記溶液を前記基材上に塗布することが好ましい。

[0018] この発明では、未硬化膜形成工程において、基材上への溶液の塗布をマイクロディスペンサ、スリットコーター又はディップコーターにより行う。

未硬化膜形成工程において、溶液を、スプレー塗装のように溶液をミスト化する方法で塗装した場合、溶液の比表面積が非常に大きくなる。溶液の比表面積が大きくなると、溶媒が急激に揮発したり、溶液が大気中の水分を吸収したりすることで、UV硬化型樹脂とスルホ基を有する物質のバランスが崩れて未硬化膜中で成分の偏析が起こり、塗膜が白濁する。これに対し、マイクロディスペンサ、スリットコーター又はディップコーターを用いた塗装では、通常のスプレー塗装と比べ、吐出する液滴のサイズが大きいため、塗装時の溶液の比表面積が小さく、上記の問題が生じ難い。従って、この発明により、基材表面が白濁していない品質の高い防汚防曇性部材を安定して製造することができる。

発明の効果

[0019] 本発明によれば、高い防曇性と防汚性を兼ね備えた防汚防曇性部材及びそのような防汚防曇性部材を安定して製造することのできる製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1A]本発明の第1実施形態に係る防汚防曇性部材の平面を模式的に示した図である。

[図1B]上記実施形態に係る防汚防曇性部材の断面を模式的に示した図である。

[図2A]上記実施形態に係る防汚防曇性部材の製造方法について説明するため

の図である。

[図2B]本発明の第1実施形態に係る防汚防曇性部材の製造方法について説明するための図である。

[図2C]上記実施形態に係る防汚防曇性部材の表面の状態について模式的に示した図である。

[図3A]本発明の第2実施形態に係る防汚防曇性部材の平面を模式的に示した図である。

[図3B]上記実施形態に係る防汚防曇性部材の断面を模式的に示した図である。

[図4A]上記実施形態に係る防汚防曇性部材の製造方法について説明するための図である。

[図4B]本発明の第2実施形態に係る防汚防曇性部材の製造方法について説明するための図である。

[図4C]上記実施形態に係る防汚防曇性部材の表面の状態について模式的に示した図である。

[図5]本発明の実施例におけるE P M A分析の結果である。

[図6]本発明の実施例におけるE P M A分析の結果である。

[図7A]従来の防曇性部材の平面を模式的に示した図である。

[図7B]従来の防曇性部材の断面を模式的に示した図である。

[図8A]従来の防曇性部材の平面を模式的に示した図である。

[図8B]従来の防曇性部材の断面を模式的に示した図である。

発明を実施するための形態

[0021] <第1実施形態>

以下、本発明の第1実施形態について詳細に説明する。

図1Aは、第1実施形態に係る防汚防曇性部材1Aの平面を模式的に示した図であり、図1Bは、本実施形態に係る防汚防曇性部材1Aの断面を模式的に示した図である。

図1Bに示すように、防汚防曇性部材1Aは、基材10Aと、基材10A

上に形成されたコーティング部 20A、を備える。

[0022] 基材 10A は、特に限定されないが、二酸化ケイ素等の無機物からなる、あるいは表面に無機物からなる層を有するものであることが好ましい。また、基材 10A は、ポリカーボネートシートであってもよい。具体的には、基材 10A は、鏡、洗面所や自動車の内部に使用されるウィンドウ、レンズ等が挙げられる。

[0023] コーティング部 20A は、樹脂層 21A と、樹脂層 21A の表面上に配置されるスルホ基を有する物質 22A と、を含んで構成される。

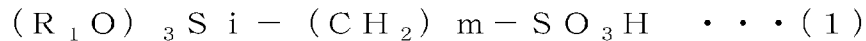
樹脂層 21A は、アクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂、フッ素樹脂及びシリコン樹脂からなる群より選ばれた少なくとも 1 種のマトリクス樹脂を含む。樹脂層 21A の含むマトリクス樹脂は、疎水性の高い、アクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂及びフッ素樹脂からなる群より選ばれた少なくとも 1 種のマトリクス樹脂を含むことが好ましい。また、樹脂層 21A の含むマトリクス樹脂は、(メタ)アクリル酸エステルを重合したアクリル樹脂であることがより好ましい。マトリクス樹脂が、(メタ)アクリル酸エステルを重合したアクリル樹脂であることでコーティング部 20A の防汚性がより向上し、(メタ)アクリル酸エステルの一部が後述するスルホ基を有する物質 22A と結合すれば防曇性能の持続性が向上する。

[0024] ところで、コーティング部 20A の樹脂層 21A の疎水性は、樹脂層 21A の表面自由エネルギーと相関関係がある。つまり、樹脂層 21A は、疎水性が高く、表面自由エネルギーが小さい。この「表面自由エネルギー」は、物質間同士の相互作用力の指標となる。具体的には、樹脂層 21A は、表面自由エネルギーが小さいことから、後述する汚染物質 33A と反応し難く、防汚性が高い。

[0025] スルホ基を有する物質 22A は、特に限定されないが、高い親水性を有する緻密な塗膜を形成可能な、下記の化学式(1)で表されるスルホシランが重合した物質であることが好ましい。

[0026]

[化1]



(化学式(1)において、 R_1 は、 H 又は $C_nH_{n \times 2}$ (n は自然数)であり、 m は、 0 又は自然数である。)

[0027] スルホ基を有する物質22Aは、化学式(1)で表されるスルホシランの中でも、 R_1 が H であり、 m が 10 以下であるスルホシランが重合した物質であることが好ましい。スルホ基を有する物質22Aが、このようなスルホシランが重合した物質であることで、コーティング部20Aの防曇性がより高くなる。特に、 m が 10 以下であることにより、樹脂層21Aの表面上に後述する汚染物質33Aが侵入する隙間が生じにくくなるので、防汚防曇性部材1Aの防汚性がより向上する。スルホ基を有する物質22Aは、化学式(1)で表されるスルホシランの中でも、 m が $0 \sim 3$ であるスルホシランが重合した物質であることがより好ましい。スルホ基を有する物質22Aは、樹脂層21Aを構成する樹脂と反応して結合していてもよい。

[0028] 続いて、第1実施形態に係る防汚防曇性部材1Aの製造方法について説明する。図2A～図2Cは、本実施形態に係る防汚防曇性部材1Aの製造方法について説明するための図である。

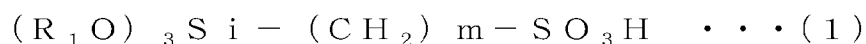
防汚防曇性部材1Aの製造方法は、基材10A上に樹脂層21Aを形成する工程S11(図2A参照)と、樹脂層21Aの表面にスルホ基を有する物質22Aを配置する工程S12(図2B参照)と、を有する。

[0029] 工程S11では、上述したマトリクス樹脂の原料として、UV硬化型樹脂を用いることが好ましい。具体的には、工程S11では、UV硬化型樹脂及び光重合開始剤を含む塗料を基材10Aに塗布して、塗布されたUV硬化塗料にUVを照射することで樹脂層21Aを形成することが好ましい。工程S11においてUV硬化型樹脂が用いられる場合、UV硬化型樹脂は、アクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂、フッ素樹脂及びシリコーン樹脂からなる群より選ばれた少なくとも1種を含む。光重合開始剤の種類や、硬化の条件は、

用いられるUV硬化型樹脂の種類や濃度に応じて適宜設定される。

- [0030] 工程S11において、塗布の方法は特に限定されないが、ウエスや刷毛、バーコーターを用いて手塗りする方法や、ロールコーターを用いる方法や、ディスペンサを用いる方法や、スリットコーターを用いる方法や、スプレー塗装する方法等を挙げることができる。
- [0031] 基材の表面は、工程S11に先立って前処理を行っていてもよい。工程S11の前処理としては、基材10Aの表面と樹脂層21Aを強固に結合させるカップリング剤による処理、プライマー処理、エッチング処理等の化成処理、フレーム処理、プラズマ処理等の火炎処理、サンディング、ポリッシング等の物理的処理を挙げることができる。
- [0032] 工程S12では、スルホ基を有する物質22Aの原料となる化合物を含む溶液を樹脂層21Aの表面に塗布する。好ましくは、工程S12では、スルホ基を有する物質22Aの原料となる化合物と溶媒とを含有する溶液を樹脂層21Aの表面上に塗布し、更に加熱する。
- [0033] スルホ基を有する物質22Aの原料となる化合物は、高い親水性を有する緻密な塗膜を形成可能であることから、下記の化学式(1)で表されるスルホシランであることが好ましい。

[0034] [化2]



(化学式(1)中において、 R_1 は、H又は $C_nH_{n \times 2}$ (n は自然数)であり、 m は、0又は自然数である。)

- [0035] スルホ基を有する物質22Aの原料となる化合物は、化学式(1)で表されるスルホシランの中でも、 R_1 がHであり、 m が10以下であるスルホシランであることが好ましい。特に、 m が10以下であることにより、樹脂層21Aの表面上に後述する汚染物質33Aが侵入する隙間が生じにくくなるので、防汚防曇性部材1Aの防汚性がより向上する。スルホ基を有する物質22Aの原料となる化合物は、化学式(1)で表されるスルホシランの中でも

、 m が0～3であるスルホシランであることがより好ましい。スルホ基を有する物質22Aの原料となる化合物が、このようなスルホシランが重合した物質であることで、コーティング部20Aの防曇性がより高くなる。スルホ基を有する物質22Aは、樹脂層21Aを構成する樹脂と反応して結合してもよい。

[0036] 工程S12において、塗布の方法は特に限定されないが、ウエスや刷毛、バーコーターを用いて手塗りする方法や、ロールコーターを用いる方法や、ディスペンサーを用いる方法や、スリットコーターを用いる方法や、スプレー塗装する方法等を挙げることができる。

[0037] 樹脂層の表面は、工程S12に先立って前処理を行っていてもよい。工程S12の前処理としては、樹脂層21Aと、スルホ基を有する物質22Aとを強固に結合させるカップリング剤による処理、プライマー処理、エッチング処理等の化成処理、フレーム処理、プラズマ処理等の火炎処理、サンディング、ポリッシング等の物理的処理を挙げることができる。

[0038] コーティング部20Aは、樹脂層21Aと、スルホ基を有する物質22Aと、を含んで構成されることで、防汚性及び防曇性を有する。

[0039] 本発明の第1実施形態によれば、以下の効果が奏される。

第1実施形態では、防汚防曇性部材1Aの基材10A上に形成されたコーティング部20Aが、疎水性が高い、つまり表面自由エネルギーが小さいことから汚染物質と反応し難い樹脂層21Aと、樹脂層21Aの表面に配置される親水性の高いスルホ基を有する物質22Aと、を含んで構成されるものとした。

これにより、親水性の高いスルホ基を有する物質22Aが基材10A表面における結露を防止するとともに、樹脂層21Aが存在することによって、スルホ基を有する物質22A同士の間侵入した汚染物質33Aが基材表面に付着して水垢を形成してしまうのを防ぐことができる（図1B参照）。このように、第1実施形態に係る防汚防曇性部材1Aは、高い防曇性と防汚性を兼ね備える。

なお、コーティング部 20A の樹脂層 21A は、比較的疎水性の高いマトリクス樹脂を含むが、親水性の非常に高いスルホ基を有する物質 22A を樹脂層 21A の上に配置することで、疎水性の高い樹脂層 21A の大きな影響を受けずに結露を防止することができる。

[0040] また、第 1 実施形態では、防汚防曇性部材の製造方法が、疎水性が高いことから汚染物質と反応し難い樹脂層 21A を形成する工程 S11 と、親水性の高いスルホ基を有する物質 22A を樹脂層 21A の表面に配置する工程 S12 と、を有するものとした。

これにより、上記のように高い防曇性と防汚性を兼ね備えた防汚防曇性部材 1A を製造することができる。また、基材 10A 上のコーティング部 20A の形成において相分離が伴わないので、基材 10A 表面が白濁いない品質の高い防汚防曇性部材 1A を安定して製造することができる。

[0041] <第 2 実施形態>

以下、本発明の第 2 実施形態について詳細に説明する。

図 3A は、第 2 実施形態に係る防汚防曇性部材 1B の平面を模式的に示した図であり、図 3B は、本実施形態に係る防汚防曇性部材 1B の断面を模式的に示した図である。

図 3B に示すように、防汚防曇性部材 1B は、基材 10B と、基材 10B 上に形成されたコーティング部 20B と、を備える。

[0042] 基材 10B は、特に限定されないが、二酸化ケイ素等の無機物からなる、あるいは表面に無機物からなる層を有するものであることが好ましい。また、基材 10B は、ポリカーボネートシートであってもよい。具体的には、基材 10B は、鏡、洗面所や自動車の内部に使用されるウィンドウ、レンズ等が挙げられる。

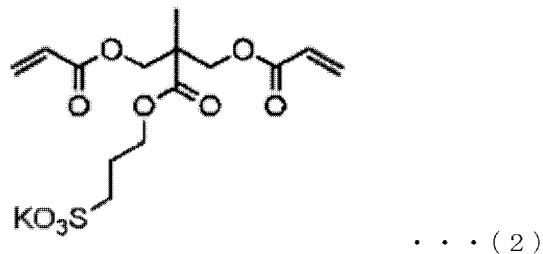
[0043] コーティング部 20B は、マトリクス成分 21B と、スルホ基を有する成分 22B と、を含んで構成される。

マトリクス成分 21B は、アクリル樹脂を含む。マトリクス成分 21B の含む樹脂は、疎水性の高いアクリル樹脂である。また、マトリクス成分 21

Bの含む樹脂は、（メタ）アクリル酸エステルを重合したアクリル樹脂であることが好ましい。マトリクス成分21Bの含む樹脂が、（メタ）アクリル酸エステルを重合したアクリル樹脂であることでコーティング部20Bの防汚性がより向上し、（メタ）アクリル酸エステルの一部が後述するスルホ基を有する成分22Bと結合すれば防曇性能の持続性が向上する。

[0044] スルホ基を有する成分22Bは、特に限定されないが、マトリクス成分21Bとともに高い緻密な塗膜を形成可能な、2-（メタクリロイルオキシ）エタンスルホン酸、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、これらスルホン酸類のアルカリ金属塩や下記の化学式（2）で表される化合物のように、スルホ基と1個以上の重合性官能基を含む化合物や、その重合体であることが好ましい。

[0045] [化3]



[0046] 図3Bに示すように、スルホ基を有する成分22Bは、コーティング部20Bの内部に均一に分布し且つ少なくとも一部がコーティング部20Bの表面に露出している。スルホ基を有する成分22Bは、コーティング部20Bの内部で偏在していない。

スルホ基を有する成分22Bは、マトリクス成分21Bと反応して結合していてもよい。

[0047] ところで、コーティング部20Bのマトリクス成分21Bの疎水性は、マトリクス成分21Bの表面自由エネルギーと相関関係がある。つまり、コーティング部20Bのマトリクス成分21Bは、疎水性が高く、表面自由エネルギーが小さい。この「表面自由エネルギー」は、物質間同士の相互作用力の指標となる。具体的には、コーティング部20Bのマトリクス成分21B

は、表面自由エネルギーが小さいことから、後述する汚染物質 3 3 B と反応し難く、防汚性が高い。

[0048] 続いて、第 2 実施形態に係る防汚防曇性部材 1 B の製造方法について説明する。図 4 A ～図 4 C は、本実施形態に係る防汚防曇性部材 1 B の製造方法について説明するための図である。

防汚防曇性部材 1 B の製造方法は、未硬化膜形成工程 S 2 1 と、脱溶媒工程 S 2 2 と、予備硬化工程 S 2 3 と、本硬化工程 S 2 4 と、を有する。

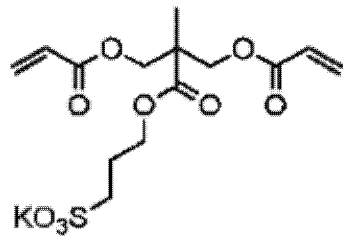
[0049] 工程 S 2 1 では、図 4 A に示すように、UV 硬化型樹脂 2 1 0 B と、スルホ基を有する物質 2 2 0 B と、これら UV 硬化型樹脂 2 1 0 B 及びスルホ基を有する物質 2 2 0 B を分散可能である分散媒 2 3 0 B と、を含有する溶液を、前記基材上に塗布することで未硬化膜 2 0 0 B を形成する。

[0050] UV 硬化型樹脂 2 1 0 B は、アクリル樹脂を含む UV 硬化型樹脂である。UV 硬化型樹脂 2 1 0 B は、疎水性の高いアクリル樹脂を含む。また、UV 硬化型樹脂 2 1 0 B は、(メタ)アクリル酸エステルを重合したアクリル樹脂からなる UV 硬化樹脂であることが好ましい。UV 硬化型樹脂 2 1 0 B が、(メタ)アクリル酸エステルを重合したアクリル樹脂からなる UV 硬化樹脂であることで、形成されるコーティング部 2 0 B の防汚性がより向上し、(メタ)アクリル酸エステルの一部が後述するスルホ基を有する物質 2 2 0 B と結合すれば防曇性能の持続性が向上する。

[0051] スルホ基を有する物質 2 2 0 B は、特に限定されないが、UV 硬化型樹脂 2 1 0 B とともに高い緻密な塗膜を形成可能な、2- (メタクリロイルオキシ)エタンスルホン酸、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、これらスルホン酸類のアルカリ金属塩や下記の化学式 (2) で表される化合物のように、スルホ基と 1 個以上の重合性官能基を含む化合物であることが好ましい。

[0052]

[化4]



・・・(2)

[0053] 具体的にスルホ基を有する物質 220B を含有する塗料としては、上記の化学式 (2) で表される化合物を含有するフォルシード N o. 140C-P (アクリル系 UV 硬化塗料、中国塗料株式会社製) や K P P # 04 (アクリル系 UV 硬化塗料、公進ケミカル株式会社製) 等を挙げることができる。

[0054] 分散媒 230B は、溶解度パラメータ (S P 値) の異なる複数の溶媒からなる。分散媒 230B が、S P 値の異なる複数の溶媒からなることにより、後述する塗料の硬化時に分散媒 230B が揮発する際、揮発していない分散媒 230B の S P 値が急激に変化するのを抑えることができる。分散媒 230B の S P 値が急激に変化すると、スルホ基を有する物質 220B が偏析してコーティング部 20B が白濁してしまうが、S P 値の異なる複数の溶媒を分散媒 230B として用いることでこのような現象が起きるのを防ぐことができる。

[0055] 分散媒 230B は、蒸発速度の異なる複数の溶媒からなることが好ましい。蒸発速度の異なる複数の溶媒を分散媒として用いることで、急激に分散媒 230B が揮発するのを抑えることができる。急激に分散媒 230B が揮発すると、やはり、スルホ基を有する物質 220B が偏析してコーティング部 20B が白濁してしまいやすいが、蒸発速度の異なる複数の溶媒を分散媒として用いることでこのような現象が起きるのを防ぐことができる。

[0056] 表 1 に、主な溶剤の S P 値と蒸発速度について示す。分散媒 230B としては、表 1 に挙げた溶剤から、2 種以上を選択して組み合わせた分散媒を用いることが好ましく、3 種以上を選択して組み合わせた分散媒を用いることがより好ましい。

また、UV硬化型樹脂210B及びスルホ基を有する物質220Bを両方とも良好に分散する観点から、分散媒230Bとしては、複数の、SP値が10.2～14.5である溶剤からなる分散媒を用いることが好ましい。

[0057] 特に、2-メトキシエタノール、エタノール、1-プロパノール及び2-プロパノールからなる分散媒、2-メトキシエタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、メタノール及び1-メトキシ-2-プロパノールからなる分散媒、2-メトキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、エタノール、1-プロパノール、1-ブタノール及び2-プロパノールからなる分散媒、2-メトキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、エタノール、1-プロパノール、1-ブタノール、2-プロパノール及びメタノールからなる分散媒、エタノール、2-プロパノール及び2-メトキシエタノールからなる分散媒、エタノール、2-プロパノール、2-メトキシエタノール、メタノール及び2-メトキシエタノールからなる分散媒、2-プロパノール及び1-メトキシ-2-プロパノールからなる分散媒、並びに、2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロパノール及びメタノールからなる分散媒を分散媒230Bとして用いることが、コーティング部20Bを白濁させないためには好ましい。

[0058] [表1]

溶媒	SP値 (単位: $(J/cm^3)^{1/2}$)	蒸発速度 ($mol/(s \cdot m^2)$)
アセトン	10	1160
酢酸エチル	9.1	815
ジアセトンアルコール	9.2	603
2-メトキシエタノール	10.2	47
1-メトキシ-2-プロパノール	10.4	66
1-ブタノール	11.4	50
2-プロパノール	11.5	150
1-プロパノール	11.8	130
エタノール	12.7	150
メタノール	14.5	250

[0059] 工程S21において、基材10Bに塗布される溶液は、光重合開始剤やその他の成分を含有していてもよい。光重合開始剤の種類や、含有量は硬化条

件等に応じて適宜設定される。

[0060] 工程 S 2 1 において、塗布の方法は、特に限定されないが、ウエスや刷毛を用いて手塗りする方法や、ロールコーターやバーコーターを用いる方法や、ディスペンサを用いる方法等を挙げることができる。これらの中でも、工程 S 2 1 では、マイクロディスペンサ、スリットコーター又はディップコーターにより溶液を基材 1 0 B 上に塗布することが、溶媒の揮発を抑制できることから好ましい。

[0061] 工程 S 2 1 において、溶液を、スプレー塗装のように溶液をミスト化する方法で塗装した場合、溶液の比表面積が非常に大きくなる。溶液の比表面積が大きくなると、溶媒が急激に揮発したり、溶液が大気中の水分を吸収したりすることで、UV硬化型樹脂とスルホ基を有する物質のバランスが崩れて未硬化膜中で成分の偏析が起こり、塗膜が白濁する。これに対し、マイクロディスペンサ、スリットコーター又はディップコーターを用いた塗装では、通常のスプレー塗装と比べ、吐出する液滴のサイズが大きいため、塗装時の溶液の比表面積が小さく、上記の問題が生じ難い。従って、工程 S 2 1 において、マイクロディスペンサ、スリットコーター又はディップコーターにより溶液を基材 1 0 B 上に塗布すれば、基材表面が白濁していない品質の高い防汚防曇性部材を安定して製造することができる。

なお、これら溶液をミスト化しない塗装方法は、異物の無い高品位な塗装を実現するために必須となるクリーンルーム内で用いる場合にも、環境を汚染せず、また、換気回数を減らすことができ経済的である。

[0062] 更には、塗装するために用いる装置が安価であることから、工程 S 2 1 では、マイクロディスペンサにより溶液を基材 1 0 B 上に塗布することがより好ましい。

[0063] ところで、マイクロディスペンサとは、単位時間当たりの吐出量を $0.05 \text{ g/sec} \sim 1.0 \text{ g/sec}$ の範囲に制御可能なディスペンサである。マイクロディスペンサとしては、例えば武蔵エンジニアリング株式会社製の Aero Jet（登録商標）等が挙げられる。マイクロディスペンサを

用いて広い面積を塗装する場合には、マイクロディスペンサをロボットやスライド式の搬送機に取り付け、適切な搬送速度・吐出量に調整し、必要に応じてマイクロディスペンサを複数台並列させることで、必要なタクトタイムを達成することができる。なお、マイクロディスペンサより吐出量が大きいディスペンサも存在するが、このようなディスペンサは、数 μm レベルの膜厚を塗装できず、必要な膜厚を得るために搬送機を過剰に速くする必要がある等の問題がある。

なお、マイクロディスペンサを用いて、基材10Bに塗着させた塗料の単位面積当たりの質量 (g/cm^2) は、単位時間当たりの吐出量 (g/sec) を、搬送速度 (cm/sec) と塗装幅 (cm) で割ることで求めることができる。

[0064] 基材の表面は、工程S21に先立って前処理を行っていてもよい。未硬化膜形成工程の前処理としては、基材10Bの表面とコーティング部20Bとを強固に結合させるカップリング剤による処理、プライマー処理、エッチング処理等の化成処理、フレーム処理、プラズマ処理等の火炎処理、サンディング、ポリッシング等の物理的処理及び洗浄処理を挙げることができる。

[0065] 工程S22では、工程S21で形成された未硬化膜を乾燥する。工程S22では、未硬化膜を加熱することで未硬化膜から溶媒を揮発させることが好ましい。

工程S22で加熱装置を使用する場合、使用される加熱装置は特に限定されないが、溶媒揮発を均一に且つ迅速に行うため、強制対流装置を備えることが好ましい。溶媒揮発を均一に行うことで、未硬化膜中の成分の偏析がおきにくくなる。

[0066] 工程S22での温度は、溶媒を適度に蒸発させるために、 $40\sim 80^{\circ}\text{C}$ であることが好ましい。乾燥時間については、基材の大きさにもよるが、10分以内であることが好ましい。長時間乾燥させると、未硬化膜中のUV硬化型樹脂とスルホ基を有する物質の偏析が進行し、コーティング部が白濁する。

[0067] 工程 S 2 3 では、工程 S 2 1 で形成され、工程 S 2 2 において脱溶媒された未硬化膜に UV を照射することで未硬化膜を予備硬化させる。工程 S 2 4 では、工程 S 2 3 で予備硬化された未硬化膜に UV を照射して、未硬化膜を本硬化させることでコーティング部 2 0 B を形成する（図 4 B 及び図 4 C 参照）。

[0068] 工程 S 2 3 及び工程 S 2 4 で使用される UV 硬化装置は、特に限定されないが、高圧水銀ランプやメタルハライドランプを用いた UV 硬化装置を挙げることができる。これらの中でも、高圧水銀ランプは発熱量が少ないことから、工程 S 2 3 及び工程 S 2 4 では高圧水銀ランプを用いた UV 硬化装置を使用することが好ましい。

[0069] 工程 S 2 3 では、工程 S 2 2 で溶媒をある程度揮発させた未硬化膜に、波長 2 0 0 ~ 5 0 0 nm、強度 4 0 0 ~ 1 5 0 0 mW / c m² の UV を 0. 0 5 ~ 0. 5 秒間照射するのが好ましい。

工程 S 2 3 では、未硬化膜に短時間 UV を照射することで、UV 硬化型樹脂 2 1 0 B を若干硬化させることでスルホ基を有する物質 2 2 0 B を未硬化膜中で拘束し、スルホ基を有する物質 2 2 0 B が偏析してしまうのを防ぐ。

[0070] 工程 S 2 4 では、未硬化膜に、波長 2 0 0 ~ 5 0 0 nm、強度 4 0 0 ~ 1 5 0 0 mW / c m² の UV を 1 ~ 1 0 秒間照射するのが好ましい。

工程 S 2 4 では、工程 S 2 3 で予備硬化された未硬化膜に UV を照射して、UV 硬化型樹脂 2 1 0 B 完全に硬化させる。

[0071] 工程 S 2 4 で未硬化膜を本硬化させることで得たコーティング部 2 0 B の厚みは、コーティング部 2 0 B がクラックを発生せず且つ十分な耐摩耗性を発揮するために、2 ~ 2 0 μm であることが好ましい。

[0072] なお、工程 S 2 3 及び工程 S 2 4 において用いられる、未硬化塗膜を硬化のための UV 照射装置は特に限定されないが、コンベア型の UV 照射装置を用いることが好ましい。具体的には、コンベア上に未硬化塗膜を形成した基材を載せて搬送しながら所定強度の UV を照射する。この際、コンベアの搬送速度を制御することによって、UV の照射時間（基材が UV の照射範囲を

通過する時間)を制御することができる。

[0073] 本発明の第2実施形態によれば、以下の効果が奏される。

第2実施形態では、防汚防曇性部材1Bの基材10B上に形成されたコーティング部20Bが、疎水性が高いことから汚染物質と反応し難いマトリクス成分21Bと、親水性の高いスルホ基を有する成分22Bとを含んで構成され、スルホ基を有する成分22Bが、コーティング部20Bの内部に均一に分布し且つ少なくとも一部がコーティング部20Bの表面に露出されるものとした。

これにより、親水性の高いスルホ基を有する成分22Bが基材10B表面における結露を防止するとともに、マトリクス成分21Bが存在することによって、スルホ基を有する成分22B同士の間に入り込んだ汚染物質33Bが基材10B表面に付着して水垢を形成してしまうのを防ぐことができる。このように、高い防曇性と防汚性を兼ね備えた防汚防曇性部材1Bを提供できる。また、スルホ基を有する成分22Bがコーティング部20Bの内部で偏析せずに均一に分布されることから、製造時におけるコーティング部20Bの白濁を防止できる。

[0074] また、第2実施形態では、防汚防曇性部材1Bの製造方法が、基材10B上に溶液を塗布することで未硬化膜200Bを形成する工程S21と、工程S21で形成された未硬化膜200BにUVを照射して予備硬化させる工程S23と、工程S23で予備硬化された未硬化膜200BにUVを照射して本硬化させることでコーティング部20Bを形成する工程S24と、を有するものとする。また、工程S21において、基材10Bに塗布する溶液は、UV硬化型樹脂210Bと、スルホ基を有する物質220Bと、これらUV硬化型樹脂210B及びスルホ基を有する物質220Bを分散可能であり且つ溶解度パラメータの異なる複数の溶媒からなる分散媒230Bと、を含有するものとする。

これにより、上記のように高い防曇性と防汚性を兼ね備えた防汚防曇性部材1Bを製造することができる。また、基材10B上のコーティング部20

Bの形成においてスルホ基を有する物質220Bが偏析せず、相分離が起きないので、基材10B表面が白濁していない品質の高い防汚防曇性部材1Bを安定して製造することができる。

[0075] なお、本発明は上記の第1及び第2実施形態に限定されるものではなく、本発明の目的を達成できる範囲での変形、改良等は本発明に含まれる。

実施例

[0076] 本発明に係る防汚防曇性部材及びその製造方法について、実施例により具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、特に断りがない限り「部」は質量基準である。

[0077] [実施例1]

PP板に、プライマーPC3-B（株式会社フロロテクノロジー製）を、ウエスを用いて塗布した。1時間常温乾燥した後、更に、スルホシラン（構造： $(\text{HO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_3\text{H}$ ）1部をイソプロピルアルコール100部で希釈して1時間攪拌した溶液を、ウエスを用いて塗布し、60℃で1時間加熱することで、実施例1の部材を得た。

[0078] [実施例2]

アクリル板に、PC3-Bを、ウエスを用いて塗布した。更に、スルホシラン（構造： $(\text{HO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_3\text{H}$ ）1部をイソプロピルアルコール100部で希釈して1時間攪拌した溶液を、ウエスを用いて塗布し、60℃で1時間加熱することで、実施例2の部材を得た。

[0079] [実施例3]

UV硬化塗料FA-3118（アクリル系UV硬化塗料、日本化工塗料株式会社製）をポリカーボネートシートに塗布してUV硬化させ、8μmの塗膜（樹脂層）を得た。スルホシラン（構造： $(\text{HO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_3\text{H}$ ）1部をイソプロピルアルコール100部で希釈して1時間攪拌した溶液を調製した。フレーム処理したUV硬化塗膜（樹脂層）の表面に、スルホシラン溶液を、ウエスを用いて塗布し、80℃で1時間加熱することで実施例3の部材を得た。

[0080] [比較例 1]

未処理の P P 板を実施例 1 の比較として用意した。

[0081] [比較例 2]

未処理のアクリル板を実施例 2 の比較として用意した。

[0082] [比較例 3]

ポリカーボネートシートに UV 硬化塗料 F A - 3 1 1 8 (アクリル系 UV 硬化塗料、日本化工塗料株式会社製) をバーコーターで塗布して UV 硬化させ、 $8\mu\text{m}$ の塗膜を形成することで、比較例 3 の部材を得た。

[0083] [比較例 4]

ガラス表面を酸化セリウムで研磨し、純水でよく洗浄したのち、エアブローで乾燥させた。スルホシラン (構造: $(\text{HO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_3\text{H}$) 1 部をイソプロピルアルコール 100 部で希釈して 1 時間攪拌した溶液を、乾燥後のガラス上にウエスで塗布し、 60°C で 1 時間加熱することで比較例 4 の部材を得た。

[0084] [比較例 5]

比較例 4 の処方に従って得た部材の表面を、酸化セリウムで磨くことで、部分的にスルホシランに覆われ、且つ、部分的にガラスが露出した表面状態である比較例 5 の部材を得た。

[0085] [実施例 4]

フォルシード No. 140C-P (アクリル系 UV 硬化塗料、中国塗料株式会社製) 50 部を、エタノール、2-メトキシエタノール、1-プロパノール及び 2-プロパノールが質量比 6:4:1:1 で混合された溶媒 50 部で希釈した溶液を、マイクロディスペンサ (Aero Jet、武蔵エンジニアリング株式会社製) を用いて、塗料溶液の塗着量が $25\text{g}/\text{m}^2$ となるよう、ポリカーボネート板に塗布した。続いて、塗布した未硬化膜を、 60°C で 3 分間乾燥して、UV 硬化させることで実施例 4 の部材を得た (硬化膜厚 $4\mu\text{m}$)。UV 硬化では、高圧水銀ランプを用いて、塗膜に瞬間的に (0.1 秒間) UV (波長 365nm における照度: $600\text{mW}/\text{cm}^2$) を照射す

る工程と、予備硬化した塗膜に継続して（２秒間）UV（波長３６５nmにおける照度：６００mW／cm²）を照射する工程と、を連続して行った。なお、フォルシードNo. １４０Ｃ－Ｐは、メタノール及び１－メトキシ２－プロパノールを含有する。

[0086] [実施例５]

浴室用鏡（表面：ソーダガラス）を、酸化セリウムで研磨し、純水でよく洗浄したのち、クリーンエアで乾燥させた。シランカップリング剤KBM5103（信越化学工業株式会社製）１部をプロピレングリコールモノメチルエーテル９９部で希釈し、５％塩酸０．３部を加え、１時間攪拌した。これをマイクロディスペンサ（Aero Jet、武蔵エンジニアリング株式会社製）で溶液の塗着量が１０g／m²となるよう鏡に塗布し、１４０℃で１０分加熱硬化した。この鏡を冷却した後、その表面に、KPP#04（アクリル系UV硬化塗料、公進ケミカル株式会社製）５０部をエタノール、２－プロパノール及び２－メトキシエタノールが質量比６：２：２で混合された溶媒５０部で希釈した溶液を、マイクロディスペンサ（Aero Jet、武蔵エンジニアリング株式会社製）を用いて、２５g／m²となるよう、塗布した。続いて、塗布した未硬化膜を６０℃で５分間乾燥して、UV硬化させることで実施例５の部材を得た（硬化膜厚５μm）。UV硬化では実施例１と同様に、高圧水銀ランプを用いて、塗膜に瞬間的に（０．２秒間）UV（波長３６５nmにおける照度：８００mW／cm²）を照射する工程と、予備硬化した塗膜に継続して（２秒間）UV（波長３６５nmにおける照度：８００mW／cm²）を照射する工程と、を連続して行った。なお、KPP#04は、メタノール及び２－メトキシエタノールを含有する。

[0087] [比較例６]

比較例３と同様の方法で得られた部材を比較例６の部材とした。

[0088] [比較例７]

比較例４と同様の方法で得られた部材を比較例７の部材とした。

[0089] [比較例８]

比較例 5 と同様の方法で得られた部材を比較例 8 の部材とした。

[0090] [比較例 9]

フォルシード No. 140C-P を、溶媒で希釈することなく、ポリカーボネート板にスプレーを用いて塗布した。そして、塗布した塗膜を 60℃で 3 分間乾燥して、UV 硬化させることで部材の作製を行った（硬化膜厚 4 μ m）。UV 硬化では、高圧水銀ランプを用いて、塗膜に継続して（2 秒間）UV（波長 365 nm における照度：600 mW/cm²）を照射する工程を行った。

しかしながら、この場合には UV 硬化時に塗膜が白濁してしまい、透明な塗膜の形成された部材を得ることができなかった。

[0091] [比較例 10]

UV 硬化において、塗膜に瞬間的に（0.2 秒間）UV（波長 365 nm における照度：800 mW/cm²）を照射する工程を行わない以外は、実施例 4 と同様の方法で部材の作成を行った。

しかしながら、この場合には UV 硬化時に塗膜が白濁してしまい、透明な塗膜の形成された部材を得ることができなかった。

[0092] 実施例及び比較例（比較例 1～8）で得られた部材を、下に示した試験・測定に供した。

[0093] <水接触角の測定>

接触角計 DM-500（協和界面科学株式会社）を用い、各部材の表面で水接触角（単位：°）を測定した。結果を表 2 及び表 3 に示す。

[0094] <水垢除去試験>

水道水を各部材の表面に噴霧し、40℃温風で 2 時間乾燥させた。この操作を 30 回繰り返す、水道水中の溶存ミネラルを各部材の表面に析出させた。各部材の表面に析出したミネラル汚れを濡れスポンジで拭き掃除した後の、ミネラル汚れの除去率を、下記数式（1）に基づき算出した結果を表 2 及び表 3 に示す。なお、下記数式（1）の、「拭き掃除後のミネラル汚れ残存面積」及び「拭き掃除前のミネラル汚れ付着面積」は、目視にて算出した。

水垢除去試験の結果は、下記の判定基準により評価することができる。

[数 1]

除去率 = { 1 - (拭き掃除後のミネラル汚れ残存面積 / 拭き掃除前のミネラル汚れ付着面積) } × 100 . . . (1)

[0095] <耐汚染性試験>

オレイン酸 5 部とステアリン酸カルシウム 5 部とを混合した擬似汚れを各部材上に塗布し、40℃の温水をシャワーで3分間当てた後の擬似汚れの除去率を下記数式(2)に基づき算出した。結果を表2及び表3に示す。なお、下記数式(2)の、「洗浄後の擬似汚れ残存面積」及び「洗浄前の擬似汚れ付着面積」は、目視にて算出した。耐汚染性試験の結果は、下記の判定基準により評価することができる。

[数 2]

除去率 = { 1 - (洗浄後の擬似汚れ残存面積 / 洗浄前の擬似汚れ付着面積) } × 100 . . . (2)

[0096] <防曇性評価>

80℃に熱した温水の上に各サンプルを配置し、曇る(結露する)までの時間を測定し、下記の判定基準により評価した。結果を表2及び表3に示す。なお、測定は、10分で終了した。

[0097] <磨耗試験>

水を含ませたスポンジ(住友3MスコッチブライトS-21K)に1kgの荷重を掛け、各部材の表面を10000回往復磨耗した。スポンジの乾燥を防ぐため、500往復ごとに、水を供給した。磨耗試験後、上に示した試験・測定を実施し、部材のコーティング部の耐久性を確認した。結果を表2及び表3に示す。

[0098] <耐リンス試験>

各部材のシリコンオイルの吸着・除去性について以下の方法で試験した。水で50倍に希釈した市販の頭髮用化粧品(LUXスーパーリッチシャインコンディショナー(シリコンオイル含有)、ユニリーバ・ジャパン株式

会社製)を、霧吹きで各部材の表面にまんべんなく吹きつけ、10分間放置した。これを50回繰り返した後、洗浄剤(バスマジックリン泡立ちスプレー、花王株式会社)とスポンジを用いて各部材の表面を洗浄した。耐リンス試験後、上に示した試験・測定を実施し、部材のコーティング部の耐久性を確認した。結果を表2及び表3に示す。

[0099]

[表2]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
基材	—	—	ポリカーボネート	—	—	ポリカーボネート	ガラス	ガラス
樹脂層	PP 板	アクリル板	アクリル系	PP 板	アクリル板	アクリル系	—	—
スルホ基を有する物質	スルホシラン	スルホシラン	スルホシラン	—	—	—	スルホシラン	スルホシラン
初期状態	水接触角	8°	9°	8°	93°	82°	6°	24°
	水垢除去試験	100%	100%	100%	100%	100%	100%	40%
	耐汚染性試験	100%	100%	100%	10%	20%	100%	100%
	防曇試験	10 分以上	10 分以上	10 分以上	0.5 分	0.5 分	10 分以上	10 分以上
磨耗試験後	水接触角	18°	15°	15°	98°	75°	15°	35°
	水垢除去試験	100%	100%	100%	90%	95%	70%	10%
	耐汚染性試験	100%	100%	100%	10%	10%	100%	100%
	防曇試験	10 分以上	10 分以上	10 分以上	0.5 分	0.5 分	10 分以上	3 分
耐ハズ試験後	水接触角	20°	18°	15°	98°	90°	14°	95°
	水垢除去試験	100%	100%	100%	95%	95%	100%	25%
	耐汚染性試験	100%	100%	100%	10%	10%	100%	40%
	防曇試験	10 分以上	10 分以上	10 分以上	0.5 分	0.5 分	10 分以上	0.5 分

[0100]

[表3]

		実施例 4	実施例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
基材	マトリクス成分	ポリカーボネート	鏡(ガラス)	ポリカーボネート	ガラス	ガラス
	スルホ基を有する成分	アクリル系	アクリル系	アクリル系	—	—
コーティング部	水接触角	12°	8°	75°	6°	24°
	水垢除去試験	100%	100%	100%	100%	40%
	耐汚染性試験	100%	100%	20%	100%	100%
	防曇試験	10分以上	10分以上	0.5分	10分以上	10分以上
磨耗試験後	水接触角	13°	10°	68°	15°	35°
	水垢除去試験	100%	100%	100%	70%	10%
	耐汚染性試験	100%	100%	20%	100%	100%
	防曇試験	10分以上	10分以上	0.5分	10分以上	3分
耐リンス試験後	水接触角	13°	10°	94°	14°	95°
	水垢除去試験	100%	100%	100%	100%	25%
	耐汚染性試験	100%	100%	10%	100%	40%
	防曇試験	10分以上	10分以上	0.5分	10分以上	0.5分

[0101] <電子線マイクロアナライザ (EPMA) 分析>

実施例4で得られた部材の表面及び断面について、EPMA分析した。E

PMA分析はJXA-8500Fフィールドエミッション電子プローブマイクロアナライザ（日本電子株式会社製）によって行った。EPMA分析によって、実施例4で得られた部材のコーティング部における硫黄（S）原子の分布状態、つまり、親水性の高いスルホ基を有する成分の分布状態を知ることができる。具体的には、今回の分析においては、硫黄（S）原子の濃度の高い部分が薄い色（白色）を呈する。結果を図5及び6に示す。

[0102] 実施例1と比較例1との比較から、実施例1の部材の方が比較例1の部材よりも表面の水接触角が低い（親水性が高い）ことが分かった。この結果から、樹脂層の表面にスルホ基を有する物質を配置しない部材よりも、樹脂層の表面にスルホ基を有する物質を配置した部材の方が、防曇性が高いことが確認された。このことは、実施例2と比較例2との比較及び実施例3と比較例3との比較からも明らかである。

[0103] また、実施例1～3と比較例4（及び5）との比較から、実施例1～3の部材の方が、比較例4の部材よりも水垢除去性が高いことが確認された。この結果から、ガラス等の基材の表面にマトリクス樹脂を含む樹脂層を形成してから、その樹脂層の表面にスルホ基を有する物質を配置した部材の方が、基材の表面に直接スルホ基を有する物質を配置した部材よりも、防汚性が高いことが明らかである。

[0104] なお、実施例1及び2では、ガラス等の基材上に樹脂層を形成していない。しかし、ガラス等の基材上に、実施例1のPP板に相当する樹脂層あるいは実施例2のアクリル板に相当する樹脂層を設けて、その樹脂層上にスルホ基を有する物質を配置したとしても、実施例1及び2と同等の試験結果が得られることは明らかである。

[0105] 実施例4と比較例6との比較から、実施例4の部材の方が比較例6の部材よりも表面の水接触角が低い（親水性が高い）ことが分かった。この結果から、コーティング部がスルホ基を有する成分を含有しない部材よりも、コーティング部がスルホ基を有する成分を含有する部材の方が、防曇性が高いことが確認された。

[0106] また、実施例 5 と比較例 7（及び 8）との比較から、実施例 5 の部材の方が、比較例 7 の部材よりも水垢除去性が高いことが確認された。この結果から、ガラス等の基材の表面にマトリクス成分とスルホ基を含有する成分とを含有するコーティング層を形成した部材の方が、基材の表面に直接スルホ基を有する物質を配置した部材よりも、防汚性が高いことが明らかである。

[0107] また、部材の表面の分析の結果から、実施例 4 で得られた部材のコーティング部の表面にはスルホ基を有する成分が露出していることが確認された（図 3）。また同様に、部材の断面の E P M A 分析の結果から、実施例 4 で得られた部材のコーティング部の内部にはスルホ基を有する成分が均一に分布していることが確認された（図 4）。

[0108] なお、比較例 9 及び 10 では、塗膜が白濁してしまった。比較例 9 に関しては、スプレー塗装時に塗料がミスト化したことで、溶媒が急速に揮発したことに伴う急激な S P 値変化によって、スルホ基を有する物質の偏析が起こったことで白濁が生じたものと考えられる。比較例 10 に関しては、予備硬化を行うことなく、U V 照射を長く掛けたために、スルホ基を有する物質の偏析が起こったことで白濁が生じたものと考えられる。実施例 4 及び 5 では、スルホ基を有する物質と U V 硬化型樹脂を S P 値の異なる複数の溶媒からなる分散媒によって分散したこと、マイクロディスペンサで塗装することで溶媒の急激な揮発を起こさなかったこと、更には予備硬化を伴う U V 硬化によってスルホ基を有する物質の移動を抑えたことにより、白濁のない塗膜が得られたものと認められる。

[0109] なお、比較例 3 及び比較例 6 は、同様の方法で部材を得ているが、試験・測定の結果が若干異なる。比較例 3 及び比較例 6 の試験結果の差は、部材の個体差に起因するものと認められ、試験結果の解釈に影響を及ぼさない。

符号の説明

- [0110] 1 A, 1 B…防汚防曇性部材
10 A, 10 B…基材
20 A, 20 B…コーティング部

2 1 A …樹脂層

2 1 B …マトリクス成分

2 2 A …スルホ基を有する物質

2 2 B …スルホ基を有する成分

2 0 0 B …未硬化膜

2 1 0 B …UV硬化型樹脂

2 2 0 B …スルホ基を有する物質

2 3 0 B …分散媒

請求の範囲

【請求項1】 基材と、該基材上に形成された防汚性及び防曇性を有するコーティング部と、を備える防汚防曇性部材であって、

前記コーティング部は、アクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂、フッ素樹脂及びシリコン樹脂からなる群より選ばれた少なくとも1種のマトリクス樹脂を含む樹脂層と、前記樹脂層の表面上に配置されるスルホ基を有する物質と、を含んで構成されることを特徴とする防汚防曇性部材。

【請求項2】 基材と、該基材上に形成された防汚性及び防曇性を有するコーティング部と、を備え、前記コーティング部は、樹脂層と、スルホ基を有する物質と、を含んで構成される防汚防曇性部材の製造方法であって、

前記基材上に、アクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂、フッ素樹脂及びシリコン樹脂からなる群より選ばれた少なくとも1種のマトリクス樹脂を含む樹脂層を形成する工程と、

前記工程で形成された樹脂層の表面にスルホ基を有する物質を配置する工程と、を有することを特徴とする防汚防曇性部材の製造方法。

【請求項3】 基材と、該基材上に形成された防汚性及び防曇性を有するコーティング部と、を備える防汚防曇性部材であって、

前記コーティング部は、アクリル樹脂を含むマトリクス成分と、スルホ基を有する成分と、を含んで構成され、

前記スルホ基を有する成分は、コーティング部の内部に均一に分布し且つ少なくとも一部が前記コーティング部の表面に露出していることを特徴とする防汚防曇性部材。

【請求項4】 基材と、該基材上に形成された防汚性及び防曇性を有するコーティング部と、を備える防汚防曇性部材の製造方法であって、

アクリル樹脂を含むUV硬化型樹脂と、スルホ基を有する物質と、これらUV硬化型樹脂及びスルホ基を有する物質を分散可能であり且

つ溶解度パラメータの異なる複数の溶媒からなる分散媒と、を含有する溶液を、前記基材上に塗布することで未硬化膜を形成する未硬化膜形成工程と、

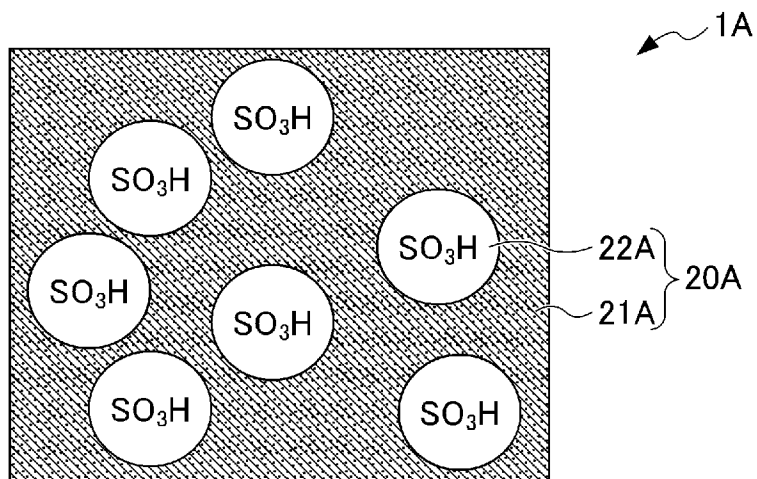
前記未硬化膜形成工程で形成された未硬化膜にUVを照射して予備硬化させる予備硬化工程と、

前記予備硬化工程で予備硬化された未硬化膜にUVを照射して本硬化させることで前記コーティング部を形成する本硬化工程と、を有することを特徴とする防汚防曇性部材の製造方法。

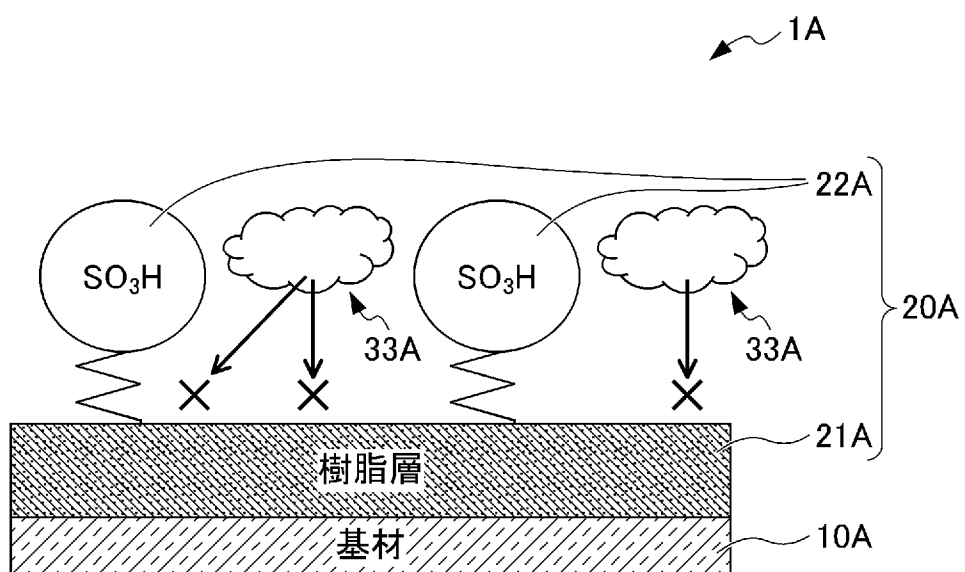
[請求項5]

前記未硬化膜形成工程は、マイクロディスペンサ、スリットコーター又はディップコーターにより前記溶液を前記基材上に塗布することを特徴とする請求項4に記載の防汚防曇性部材の製造方法。

[図1A]



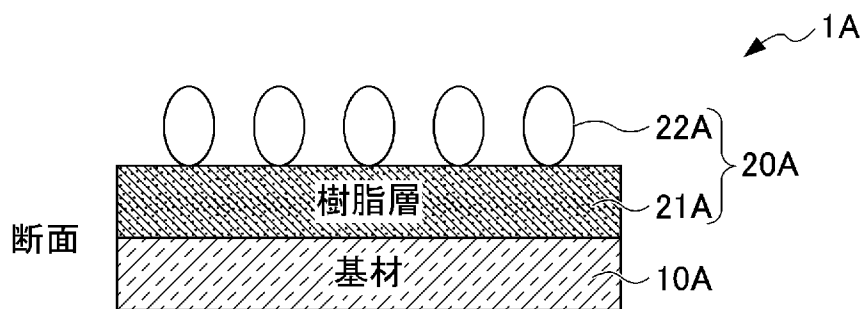
[図1B]



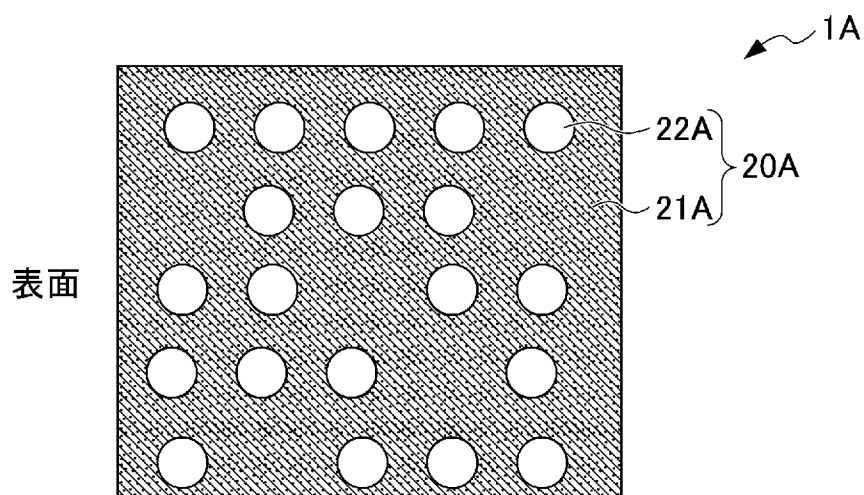
[図2A]



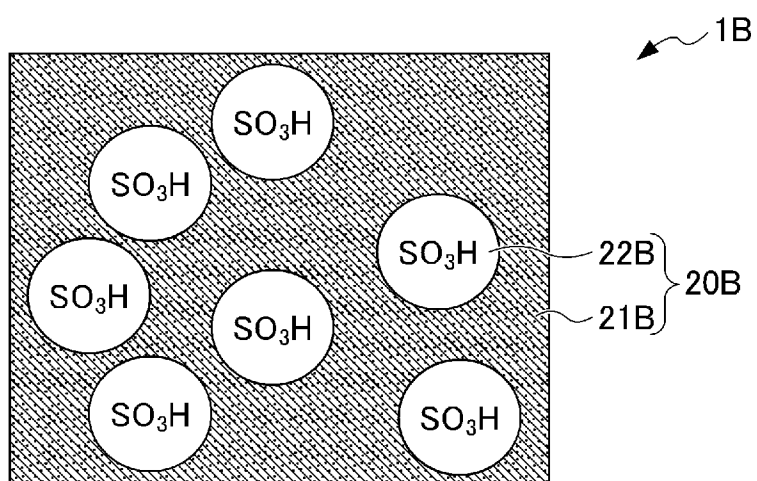
[図2B]



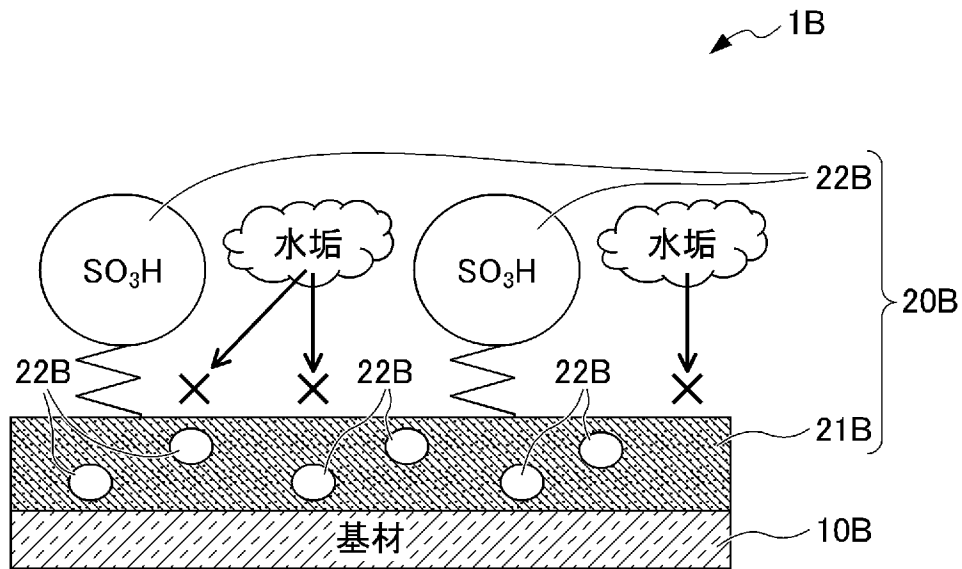
[図2C]



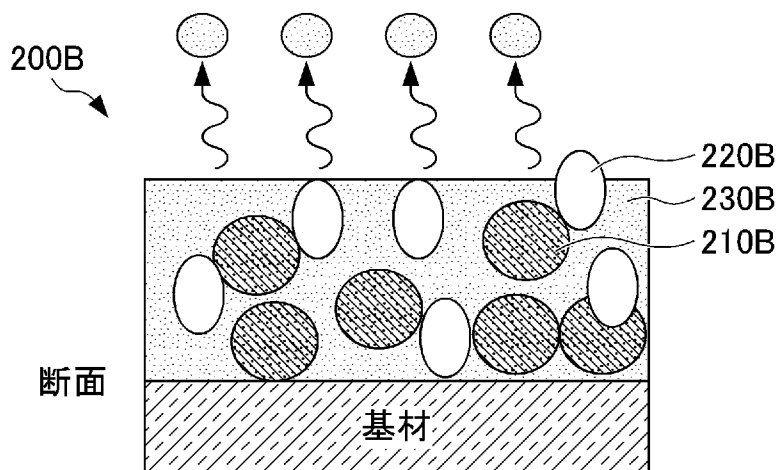
[図3A]



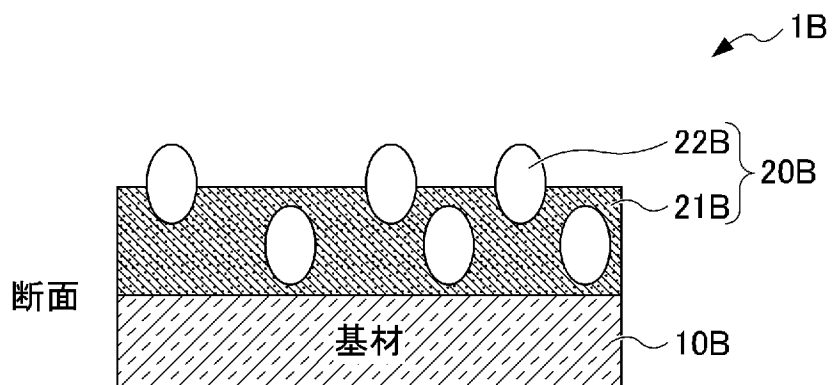
[図3B]



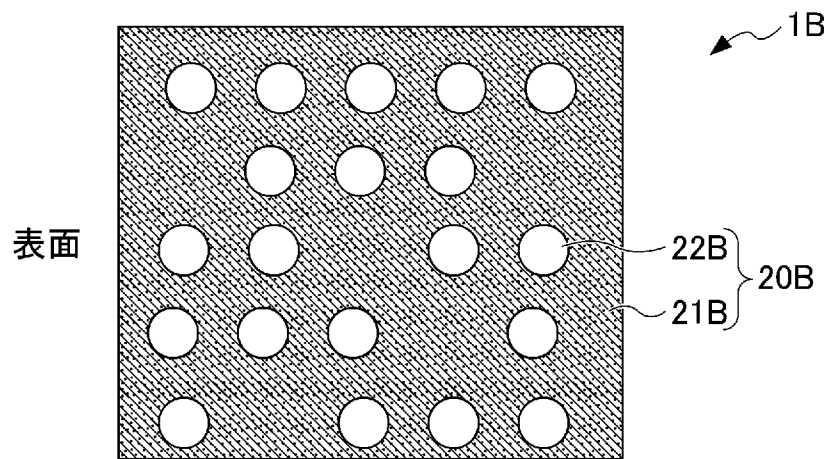
[図4A]



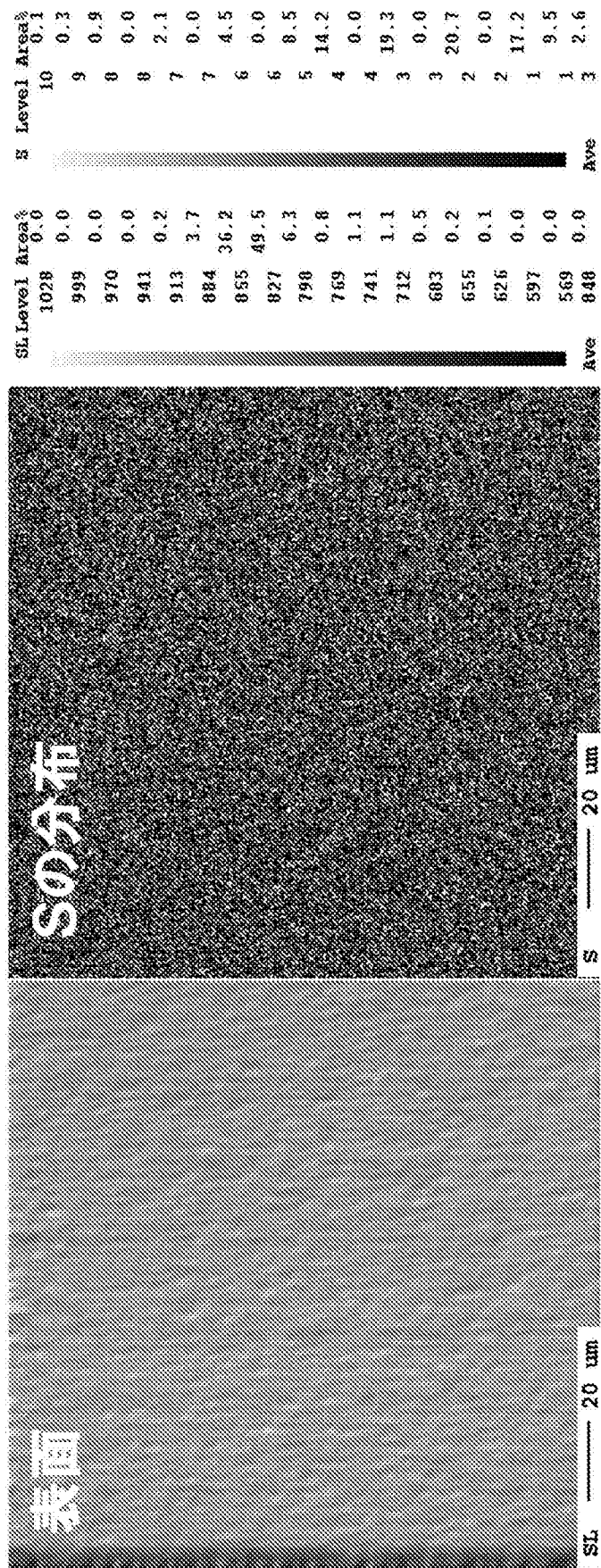
[図4B]



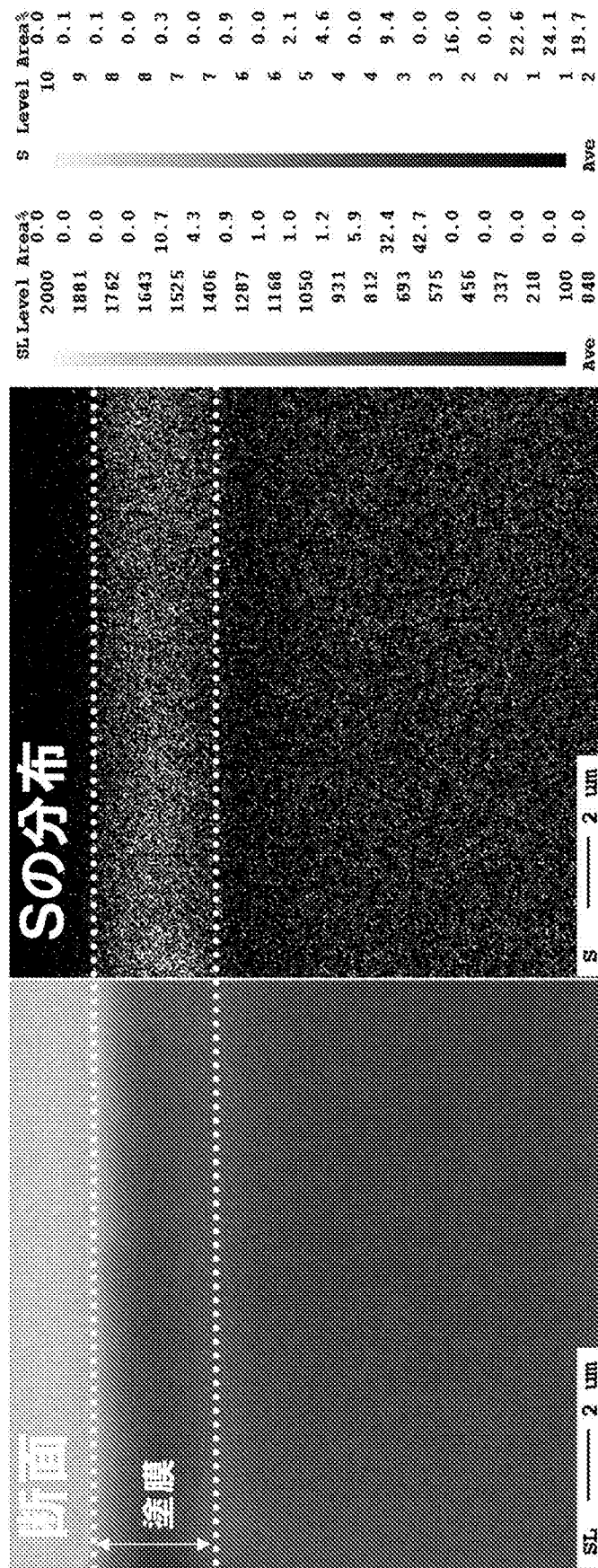
[図4C]



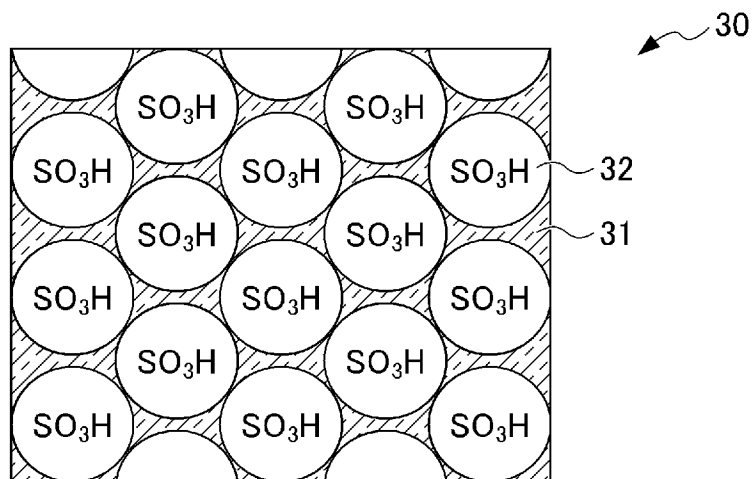
[図5]



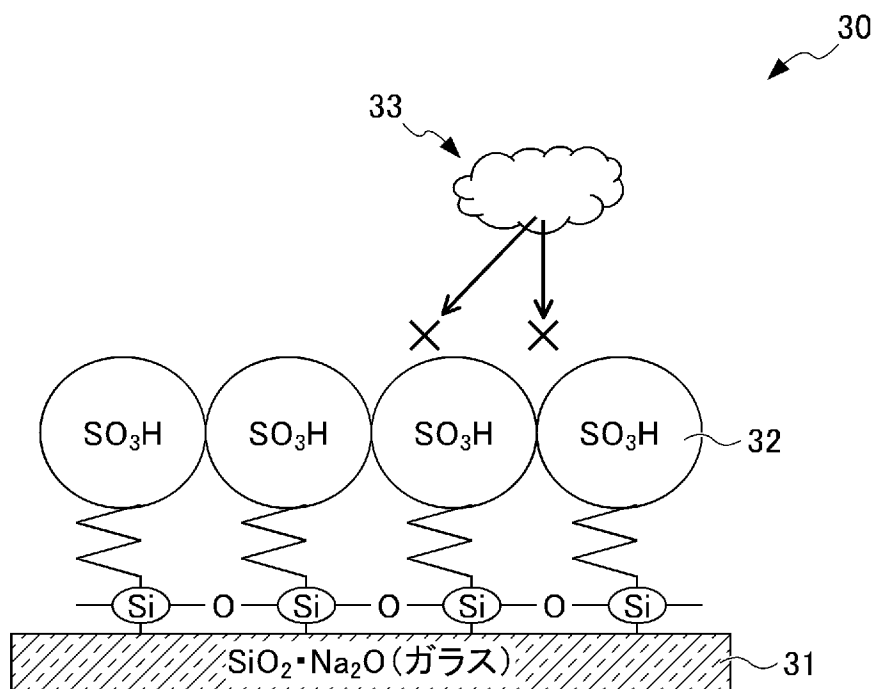
[図6]



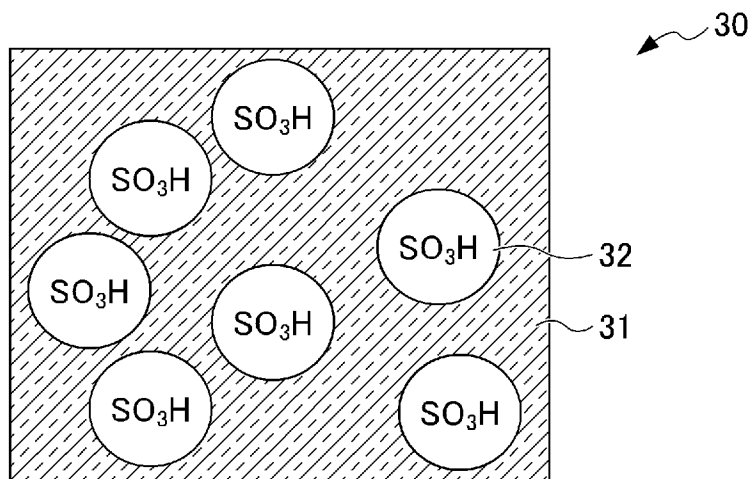
[図7A]



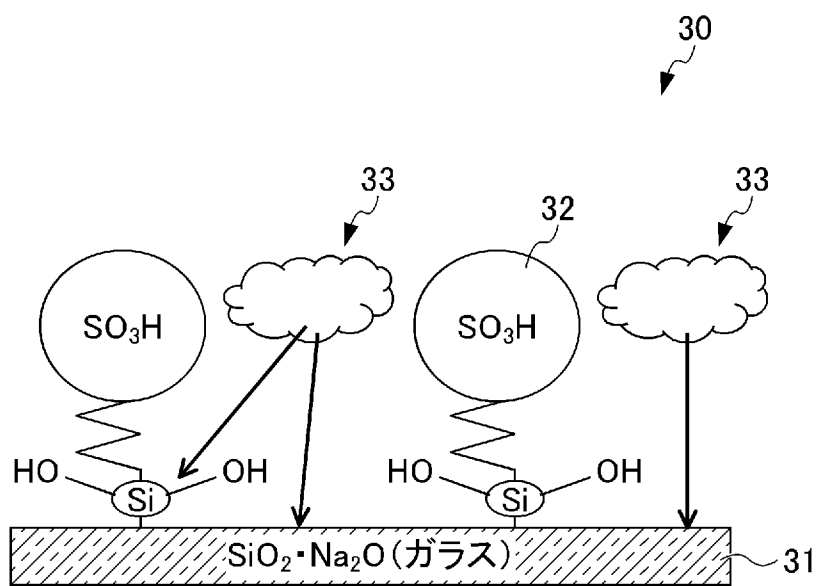
[図7B]



[図8A]



[図8B]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/055003

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet.

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, B05D1/00-7/26, C03C17/00-17/44, C09D1/00-201/10, C09K3/00-3/32

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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.
X	JP 8-27290 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 30 January 1996 (30.01.1996), claims; paragraphs [0049] to [0050]; examples (Family: none)	1-2
X	WO 2013/014733 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 31 January 2013 (31.01.2013), claims; paragraphs [0255] to [0257], [0305] to [0309], [0333]; examples & CN 103703036 A & EP 2738188 A1 & KR 10-2014-0041848 A & US 2014/0154451 A1	3-5

☒ 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
01 May 2015 (01.05.15)

Date of mailing of the international search report
19 May 2015 (19.05.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/055003

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/102907 A1 (Nippon ARC Co., Ltd.), 27 December 2002 (27.12.2002), claims; page 9, line 20 to page 10, line 21; page 11, lines 7 to 10; page 11, line 21 to page 12, line 10; examples & DE 60216932 T2 & EP 1418211 A1 & JP 4222480 B2 & US 2004/0167280 A1	3-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/055003

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

(International Patent Classification (IPC))

*B32B27/00(2006.01)i, B05D1/36(2006.01)i, B05D3/06(2006.01)i,
B05D5/00(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, B32B27/18(2006.01)i,
B32B27/30(2006.01)i, B32B27/32(2006.01)i, C03C17/32(2006.01)n,
C03C17/34(2006.01)n, C09D5/16(2006.01)n, C09D7/12(2006.01)n,
C09D133/00(2006.01)n, C09K3/18(2006.01)n*

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

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. 特別ページ参照

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, B05D1/00-7/26, C03C17/00-17/44, C09D1/00-201/10, C09K3/00-3/32

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 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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
X	JP 8-27290 A（積水化学工業株式会社） 1996.01.30, 特許請求の範囲, [0049]-[0050], 実施例 （ファミリーなし）	1 - 2

☒ 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 1 . 0 5 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 9 . 0 5 . 2 0 1 5

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

4 S

9 2 8 0

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

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
X	WO 2013/014733 A1 (三井化学株式会社) 2013.01.31, 請求の範囲, [0255]-[0257], [0305]-[0309], [0333], 実施例 & CN 103703036 A & EP 2738188 A1 & KR 10-2014-0041848 A & US 2014/0154451 A1	3 - 5
X	WO 02/102907 A1 (日本エーアールシー株式会社) 2002.12.27, 請求の範囲, 第9頁第20行-第10頁第21行, 第11頁第7-10行, 第11頁第21行-第12頁第10行, 実施例 & DE 60216932 T2 & EP 1418211 A1 & JP 4222480 B2 & US 2004/0167280 A1	3 - 5

発明の属する分野の分類

B32B27/00(2006.01)i, B05D1/36(2006.01)i, B05D3/06(2006.01)i, B05D5/00(2006.01)i,
B05D7/24(2006.01)i, B32B27/18(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, B32B27/32(2006.01)i,
C03C17/32(2006.01)n, C03C17/34(2006.01)n, C09D5/16(2006.01)n, C09D7/12(2006.01)n,
C09D133/00(2006.01)n, C09K3/18(2006.01)n