(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3820614号

(P3820614)

(45)発行日　平成18年9月13日(2006.9.13)　(24)登録日　平成18年6月30日(2006.6.30)

(51)Int.Cl.		F I		
B05D 5/00	(2006.01)	B05D	5/00	B
C09D 4/02	(2006.01)	C09D	4/02	
B32B 27/20	(2006.01)	B32B	27/20	Z
C08J 7/04	(2006.01)	C08J	7/04	CEYM

請求項の数 6　(全 12 頁)

(21)出願番号　特願平8-23722
(22)出願日　平成8年2月9日(1996.2.9)
(65)公開番号　特開平9-217023
(43)公開日　平成9年8月19日(1997.8.19)
審査請求日　平成14年12月2日(2002.12.2)

(73)特許権者　000002093
住友化学株式会社
東京都中央区新川二丁目２７番１号
(74)代理人　100093285
弁理士　久保山　隆
(72)発明者　落合　伸介
大阪府高槻市塚原２丁目１０番１号　住友化学工業株式会社内
(72)発明者　康乗　幸雄
大阪府高槻市塚原２丁目１０番１号　住友化学工業株式会社内

審査官　藤原　浩子

最終頁に続く

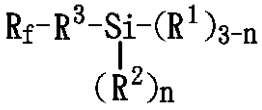
(54)【発明の名称】シラン化合物被膜の形成方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

樹脂表面に、分子中に少なくとも２個の（メタ）アクリロイルオキシ基を有する重合性化合物１００重量部に対してアルコキシシラン化合物を１～３０重量部含有する重合性組成物を塗布し、硬化させて被膜を形成した後、その硬化被膜表面に、一般式化１

【化１】



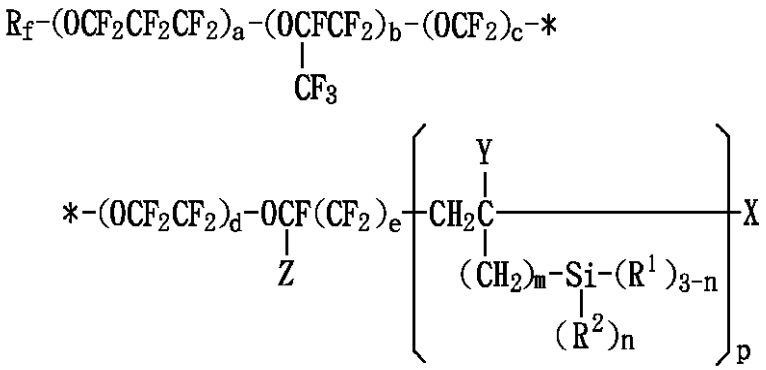
（式中、R_f は炭素数１～１６の直鎖状または分岐状パーフルオロアルキル基、R^1 は加水分解可能な基、R^2 は水素または不活性な一価の有機基、R^3 は二価の有機基、ｎは０～２の整数を表す）

で示される含フッ素シラン化合物を塗布し、硬化させることを特徴とするシラン化合物被膜の形成方法。

【請求項２】

樹脂表面に、分子中に少なくとも２個の（メタ）アクリロイルオキシ基を有する重合性化合物１００重量部に対してアルコキシシラン化合物を１～３０重量部含有する重合性組成物を塗布し、硬化させて被膜を形成した後、その硬化被膜表面に、一般式化２

【化２】

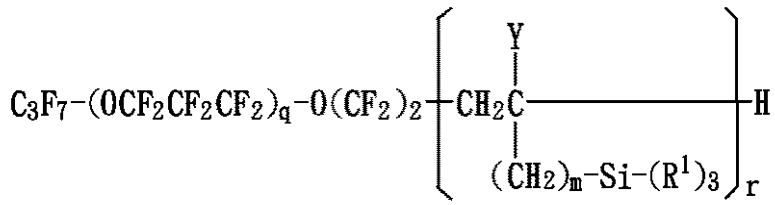


（式中、R_f は炭素数１～１６の直鎖状または分岐状パーフルオロアルキル基、Ｘはヨウ素または水素、Ｙは水素または低級アルキル基、Ｚはフッ素またはトリフルオロメチル基、R^1 は加水分解可能な基、R^2 は水素または不活性な一価の有機基、ａ，ｂ，ｃおよびｄは各々０～２００の整数、ｅは０または１、ｍおよびｎは各々０～２の整数、ｐは１～１０の整数を表す）
で示される含フッ素シラン化合物を塗布し、硬化させることを特徴とするシラン化合物被膜の形成方法。

【請求項３】

重合性組成物を塗布し、硬化させて得られる硬化被膜表面に塗布する含フッ素シラン化合物が、一般式化３

【化３】

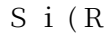


（式中、Ｙは水素または低級アルキル基、R^1 は加水分解可能な基、ｒは１～１０の整数、ｑは１～５０の整数、ｍは０～２の整数を表す）
で示される含フッ素シラン化合物である請求項２記載の方法。

【請求項４】

重合性組成物中に含まれるアルコキシシラン化合物が、一般式化４

【化４】



（式中、R^1 はアルコキシ基を表す）
で示されるアルコキシシラン化合物である請求項１～３のいずれかに記載の方法。

【請求項５】

重合性組成物中に含まれるアルコキシシラン化合物が、その分子中にエポキシ基を含有するアルコキシシラン化合物である請求項１～３のいずれかに記載の方法。

【請求項６】

重合性組成物中に含まれるアルコキシシラン化合物が、２種以上のアルコキシシラン化合物の混合物である請求項１～３のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、樹脂表面にシラン化合物被膜を形成する方法に関する。詳しくは、樹脂表面にシラン化合物被膜を耐久性よく形成する方法に関する。

【０００２】
【従来の技術】
ガラスや、樹脂表面上に形成された無機化合物の蒸着皮膜上に、シラン化合物による処理を行うことで、基材表面とシラン化合物が化学結合を形成し、様々な性能を半永久的に付与することが可能なことは、従来から広く知られており、工業的にも広く利用されている。シラン化合物による処理の例として、ＯＡ機器等に使用される表示画面の前面板や眼鏡レンズ等への処理が挙げられる。表示画面の前面板や眼鏡レンズ等は、人が使用することによって、手垢、指紋、汗、化粧料等が付着する。したがって、その表面をある種のシラン化合物で処理することにより、このような汚れが付着しにくくし、あるいは汚れが付着してもそれを拭き取りやすくする工夫がなされている。
【０００３】
例えば、特開平 2-248480 号公報や特開平 6-184527 号公報では、ガラス板表面にフルオロアルキルシラン化合物層からなる耐汚染性被膜を形成した物品が提案されている。また特開平 6-256756 号公報では、ガラス板表面にフルオロアルキルシラン化合物とポリシロキサン化合物からなる耐汚染性被膜を形成した物品が提案されている。
【０００４】
一方、建築用の窓等では、雨や泥、排気ガス等による汚れが付着し、基材の透明性が失われるなどの問題を有しているため、耐汚染処理が望まれている。一般に樹脂表面に耐汚染性を付与するには、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素系の樹脂を表面に被覆するなどの手法がある。
【０００５】
【発明が解決しようとする課題】
従来のシラン化合物被膜は、ガラス表面にのみ処理が可能であり、一般の樹脂表面に対しては、被膜が形成できても、基材と結合を有していないために、簡単に剥離するという欠点があった。これは、一般のシラン化合物被膜が基材樹脂との接着性に乏しいためであり、これを改善するには、何らかの化学結合が必要となる。シラン化合物は化学結合を形成するための官能基を有しているが、一般の樹脂表面は、シラン化合物と反応するための官能基を有していないことが多い。したがって、樹脂基材上にシラン化合物被膜を形成させる場合に、樹脂表面に二酸化珪素などの無機化合物からなる蒸着皮膜等を形成させなければならず、その工程が煩雑であり、またコストも高くなるという問題があった。一方、樹脂表面にフッ素系樹脂を被覆する手法においても、フッ素系の樹脂が基材樹脂との接着性に乏しいために、やはり何らかの化学結合が必要となる。
【０００６】
そこで本発明者らは、一般の樹脂表面上にシラン化合物からなる被膜を形成する方法について鋭意検討した結果、シラン化合物を含む重合性化合物を塗布して硬化させ、その硬化被膜表面に、加水分解によりシラノール基となる基を有するシラン化合物を塗布し、硬化させることによって、樹脂表面に耐久性に優れたシラン化合物被膜が容易に形成できることを見いだし、本発明に至った。
【０００７】
【課題を解決するための手段】
すなわち本発明は、樹脂表面に、分子中に少なくとも２個の（メタ）アクリロイルオキシ基を有する重合性化合物１００重量部に対して分子中に加水分解によりシラノール基を生成する基を少なくとも１個有するシラン化合物を１～３０重量部含有する重合性組成物を塗布し、硬化させて被膜を形成した後、その硬化被膜表面に、分子中に加水分解によりシラノール基を生成する基を少なくとも１個有するシラン化合物を塗布し、硬化させることを特徴とするシラン化合物被膜の形成方法である。
【０００８】
【発明の実施の形態】
以下、本発明を詳細に説明する。本発明で使用される樹脂の形状は特に限定されるものではないが、フィルムまたはシート状物が好ましく用いられる。樹脂としては、例えば、ア

クリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂、トリアセチルセルロースやジアセチルセルロース等のセルロース系樹脂、スチレン系樹脂、塩化ビニル系樹脂などが挙げられる。これらの樹脂中には、耐衝撃性向上のためのゴム、耐候性改良のための紫外線吸収剤、その他の改質用に酸化防止剤、着色剤、難燃剤等の各種添加剤が含まれていても構わない。またこれらの樹脂として、偏光特性等を付与した光学フィルムまたはシートも同様に用いることができる。

【０００９】

フィルムまたはシートは、単層でもよいし、また、複数の樹脂を積層したものでもよい。フィルムまたはシートの厚みは、使途によって任意に選択し得るが、０．０１～１０㎜ 程度である。

【００１０】

分子中に少なくとも２個の（メタ）アクリロイルオキシ基を有する重合性化合物としては、多価アルコールと（メタ）アクリル酸のエステル化物や、末端にイソシアネート基を有する化合物と水酸基を有する（メタ）アクリル酸誘導体から得られるウレタン変性（メタ）アクリルオリゴマーなどが挙げられる。多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、２－エチル－１，３－ヘキサンジオール、２，２’－チオジエタノール、１，４－シクロヘキサンジメタノール等の２価のアルコール、その他トリメチロールプロパン、ペンタグリセロール、グリセロール、ペンタエリスリトール、ジグリセロール、ジペンタグリセロール等の３価以上のアルコールがある。

【００１１】

重合性化合物からなる硬化膜に可とう性を持たせ、ひび割れしにくくするために、上記の多価アルコールをエステル化する（メタ）アクリル酸にさらに多価不飽和カルボン酸を少量加えて混合エステルとしてもよい。このような多価不飽和カルボン酸としては、例えば、コハク酸、テトラヒドロフタル酸、フタル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などがある。

【００１２】

ウレタン変性（メタ）アクリルオリゴマーは、ポリイソシアネート、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等と、複数の水酸基を有するオリゴマー、例えば、ポリカプロラクトンジオール、ポリテトラメチレンジオール等との反応によって生成される末端イソシアネートポリウレタンに、さらに水酸基を有する（メタ）アクリル酸誘導体、例えば、（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシプロピル等を、ウレタン化反応させることによって、得ることができる。

【００１３】

重合性組成物中に含有させる、分子中に加水分解によりシラノール基を生成する基を少なくとも１個有するシラン化合物としては、例えば、クロロシラン化合物、アルコキシシラン化合物、アシロキシシラン化合物、シラザン化合物などが挙げられる。なかでも、一般式化５

【００１４】

【化５】

$Si(R^1)_4$

【００１５】

（式中、R^1 は加水分解可能な基を表す）

で示されるシラン化合物、または分子中にエポキシ基を含有するシラン化合物が好ましく用いられる。さらに好ましくは、一般式化５で示されるシラン化合物と分子中にエポキシ基を含有するシラン化合物との混合物が用いられる。

【００１６】

上記一般式化５で示されるシラン化合物としては、例えば、テトラメトキシシラン、テト

ラエトキシシラン、テトラクロロシランなどが挙げられる。分子中にエポキシ基を有するシラン化合物としては、γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリアセトキシシラン、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、２－（３’，４’－エポキシシクロヘキシル）エチルメチルジメトキシシラン、２－（３’，４’－エポキシシクロヘキシル）エチルトリエトキシシランなどが挙げられる。なお、重合性組成物中に含まれるシラン化合物として、後述する硬化被膜表面に塗布するシラン化合物を用いることもできる。

【００１７】

重合性組成物中に含まれるシラン化合物の含有量は、重合性化合物１００重量部に対し、１～３０重量部が望ましい。１重量部未満であると、後述するシラン化合物と十分に反応せず、必要な表面特性および耐久性が得られない。また３０重量部を超えると、硬化被膜の強度が低下し、好ましくない。

【００１８】

本発明で用いる重合性組成物には、後述の重合硬化の方法に適合する公知の重合開始剤や重合促進剤、例えば、アゾ化合物、有機過酸化物等のラジカル発生剤；ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、アセトイン、ベンジル、ベンゾフェノン、ｐ－メトキシベンゾフェノン等のカルボニル化合物；テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド等の光増感剤を含ませるのが望ましい。これらの剤の添加量は、重合性化合物１００重量部に対し、０.１～１０重量部であることが好ましい。

【００１９】

さらに、硬化被膜の物性を損なわない程度に、紫外線吸収剤、光安定剤等の添加物が含まれていても構わない。紫外線吸収剤としては、市販のベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系等が挙げられ、光安定剤としては、ヒンダードアミン系等が挙げられる。

【００２０】

シラン化合物を含有する重合性化合物を樹脂上に塗布する方法としては、スピン塗装、浸漬塗装、ロールコート塗装、グラビアコート塗装、カーテンフロー塗装等、通常のコーティング作業で用いられる方法が挙げられる。この際、被覆しやすくするために、あるいは被膜の膜厚を調整するために、上記の原料組成物を種々の溶剤により希釈しても構わない。また、樹脂表面とシラン化合物との反応を促進させるために、シラン化合物溶液中に、希塩酸水溶液、希硫酸水溶液、リン酸水溶液、脂肪酸金属塩、金属アルコキシド等の触媒が含まれていても構わない。

【００２１】

被覆した組成物を硬化させるには、加熱昇温して熱重合させる方法、紫外線や電子線などの活性エネルギー線の照射により光重合させる方法がある。なかでも光重合させる方法が、簡便で好ましい。

【００２２】

硬化被膜の厚みは特に限定されるものではないが、１～２０μｍが好ましい。１μｍ未満であると、シラン化合物との十分な反応性を高める効果が得難い。また２０μｍを超えると、被膜にひびが入るなど膜の強度上好ましくない。

【００２３】

上記の硬化被膜に塗布される、加水分解によりシラノール基を生成する基を有するシラン化合物としては、例えば、クロロシラン化合物、アルコキシシラン化合物、アシロキシシラン化合物、シラザン化合物などが挙げられる。このようなシラノール基を生成する基を分子中に少なくとも１個有するシラン化合物としては、例えば、ジメチルジメトキシシラン、テトラメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ－クロロプロピルトリメトキシシラン、γ－アミノプロピルトリエトキシシラン、γ－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ－グリシドキシ

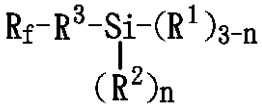
プロピルトリメトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ－メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、エチルトリアセトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ジメチルトリメチルシリルアミン、Ｎ－トリメチルシリルアセトアミド、ヘキサメチルジシラザンなどが挙げられる。さらに、特開平 7-16940号公報に示されている如き、γ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシランのような重合性を有するシラン化合物と他の重合性化合物との共重合体等も、例として挙げることができる。

【００２４】

樹脂表面に撥水性や耐汚染性等を付与するためには、一般式化６

【００２５】

【化６】



【００２６】

（式中、R_f は炭素数１～１６の直鎖状または分岐状パーフルオロアルキル基、R^1 は加水分解可能な基、R^2 は水素または不活性な一価の有機基、R^3 は二価の有機基、ｎは０～２の整数を表す）

で示される含フッ素シラン化合物が好ましく用いられる。

【００２７】

化６中のR_f は炭素数１～１６のの直鎖状または分岐状パーフルオロアルキル基である。R^1 は加水分解可能な基であり、ハロゲン、－ＯＲ^4、－ＯＣＯＲ^4、－ＯＣ(R^4)＝Ｃ(R^5)$_2$、－ＯＮ＝Ｃ(R^4)$_2$ 、－ＯＮ＝ＣＲ^6 が好ましい。ここに、R^4 は脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基、R^5 は水素または低級脂肪族炭化水素基、R^6 は炭素数３～６の二価の脂肪族炭化水素基である。R^1 はさらに好ましくは、塩素、－OCH_3または－OC_2H_5 である。R^2 は水素または不活性な一価の有機基であるが、好ましくは、炭素数１～４の一価の炭化水素基である。R^3 は二価の有機基であり、具体的には、

－CH_2CH_2－、－$CH_2OCH_2CH_2CH_2$－、

－$CONHCH_2CH_2CH_2$－、－$CONHCH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2$－、

－$SO_2NHCH_2CH_2CH_2$－、－$CH_2CH_2OCONHCH_2CH_2CH_2$－

などが挙げられる。ｎは０～２の整数であるが、好ましくは０である。

【００２８】

このような化６で示される含フッ素シラン化合物として、

$CF_3CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 、

$C_4F_9CH_2CH_2Si(CH_3)(OCH_3)_2$ 、

$C_8F_{17}CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 、

$C_8F_{17}CH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3$ 、

$C_8F_{17}CH_2CH_2SiCl_3$ 、

$(CF_3)_2CF(CF_2)_8CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 、

$C_{10}F_{21}CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 、

$C_{10}F_{21}CH_2CH_2SiCl_3$

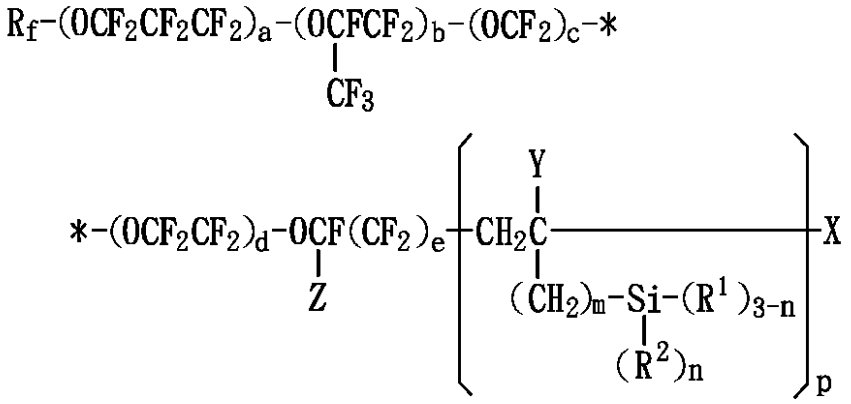
などが挙げられる。

【００２９】

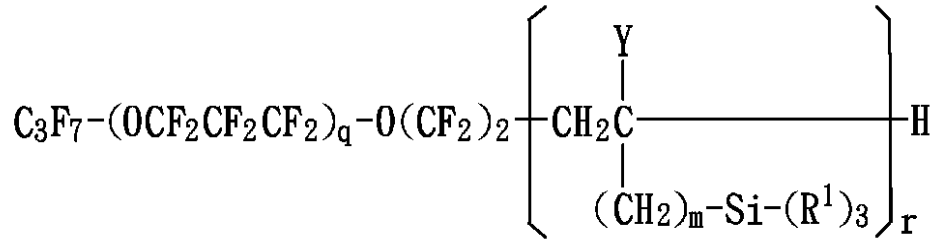
さらに、より優れた防汚性被膜を形成するためには、下記一般式化７で示される含フッ素シラン化合物が用いられる。

【００３０】

【化７】



【００３１】
（式中、R_f は炭素数１～１６の直鎖状または分岐状パーフルオロアルキル基、Ｘはヨウ素または水素、Ｙは水素または低級アルキル基、Ｚはフッ素またはトリフルオロメチル基、R^1 は加水分解可能な基、R^2 は水素または不活性な一価の有機基、ａ，ｂ，ｃおよびｄは各々０～２００の整数、ｅは０または１、ｍおよびｎは各々０～２の整数、ｐは１～１０の整数を表す。）
【００３２】
化７中のR_f は炭素数１～１６の直鎖状または分岐状パーフルオロアルキル基であるが、好ましくはCF_3－、C_2F_5－またはC_3F_7－である。R^1は加水分解可能な基であり、ハロゲン、－OR^4、－$OCOR^4$、－$OC(R^4)=C(R^5)_2$ 、－$ON=C(R^4)_2$、－$ON=CR^6$ が好ましい。ここに、R^4 は脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基、R^5 は水素または低級脂肪族炭化水素基、R^6 は炭素数３～６の二価の脂肪族炭化水素基である。R^1 はさらに好ましくは、塩素、－OCH_3または－OC_2H_5 である。R^2 は水素または不活性な一価の有機基であるが、好ましくは、炭素数１～４の一価の炭化水素基である。ａ，ｂ，ｃおよびｄは各々０～２００の整数であるが、好ましくは１～５０であり、ｅは０または１である。ｍおよびｎは各々０～２の整数であるが、好ましくは０である。ｐは１以上の整数であり、好ましくは１～１０の整数である。また、一般式化７で示される含フッ素シラン化合物の分子量は5×10^2～1×10^5であるが、好ましくは5×10^2～1×10^4である。
【００３３】
上記一般式化７で表される含フッ素シラン化合物の好ましい例として、下記一般式化８で示される含フッ素シラン化合物が挙げられる。
【００３４】
【化８】



【００３５】
（式中、Ｙは水素または低級アルキル基、R^1 は加水分解可能な基、ｒは１～１０の整数、ｑは１～５０の整数、ｍは０～２の整数を表す。）
【００３６】
これらの含フッ素シラン化合物は、市販のパーフルオロポリエーテルをシラン処理するこ

とによって得ることができる。このことは、例えば特開平 1-294709 号公報に開示されている。

【００３７】

なお、シラン化合物を塗布する際には、これらのシラン化合物を溶剤で希釈しても構わない。溶剤としては、一般的に水が用いられるが、シラン化合物の溶解性により、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸イソブチル等のエステル類、塩化メチレン、トリクロロエチレン、クロロホルム等の塩素化炭化水素類、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール、１－ブタノール等のアルコール類のような一般的な有機溶剤を用いてもよい。また、前記一般式化７及び化８で示される含フッ素シラン化合物に対しては、パーフルオロヘキサン、パーフルオロメチルシクロヘキサン、パーフルオロ－１，３－ジメチルシクロヘキサン等を希釈溶剤として用いることができる。

【００３８】

樹脂表面とシラン化合物との反応を促進するため、シラン化合物溶液中に、希塩酸水溶液、希硫酸水溶液、リン酸水溶液、脂肪酸金属塩、金属アルコキシド等の触媒が含まれていても構わない。

【００３９】

硬化被膜上にシラン化合物被膜を形成させる方法としては、通常のコーティング作業で用いられる方法、例えば、スピン塗装、浸漬塗装、ロールコート塗装、グラビアコート塗装、カーテンフロー塗装などが挙げられる。また必要に応じ、塗布後に加熱乾燥される。

【００４０】

シラン化合物被膜の厚さは特に限定されるものではないが、０.００１～２０μｍが好ましい。０.００１μｍ未満では、防汚性等の塗布による効果が乏しくなり、２０μｍを超えると、被膜の強度が低下して好ましくない。また、前記一般式化７及び化８で示される含フッ素シラン化合物の場合には、表面がべたつくので、０.５μｍ以下が好ましい。

【００４１】

【発明の効果】

本発明の方法によれば、樹脂表面上に耐久性に優れたシラン化合物被膜を容易に形成することができる。特にこの方法は、防汚性に優れたシラン化合物被膜を樹脂表面上に耐久性よく形成するのに適している。

【００４２】

【実施例】

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。なお、実施例において、各種の物性の評価試験方法は以下のとおりである。

【００４３】

（１）接触角：

接触角計（ＣＡ－Ａ型：協和界面化学(株)製）を使用し、室温下で直径 １.０㎜の水滴を針先につくり、これを測定試料の表面に触れさせて液滴をつくった。このときに生ずる液滴と面との角度を測定し、接触角とした。

【００４４】

（２）耐久性：

セルロース製不織布（ベンコット：旭化成工業(株)製）により、基材の表面を２０往復拭き取った後に、前述した方法で水に対する接触角を測定することで、耐久性試験を行った。

【００４５】

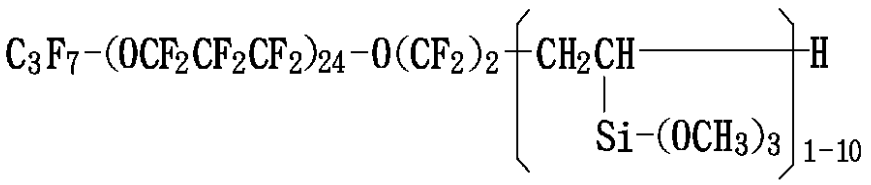
（３）指紋の付着性：

表面に右手親指を三秒間押しつけて、指紋を付着させ、そのつき易さあるいは目立ち易さを目視判定した。判定基準は次のとおりとした。

○：指紋の付着が少なく、付いた指紋が目立たない。

×：指紋の付着が明確に認識できる。

【００４６】
（４）指紋の拭き取り性：
付着した指紋をセルロース製不織布で拭き取り、指紋のとれ易さを目視判定した。判定基準は以下のとおりとした。
○：指紋を完全に拭き取ることができる。
△：指紋の拭き取り跡が残る。
×：指紋拭き取り跡が残り、除去することが困難である。
【００４７】
参考例
（Ａ）重合性組成物溶液の調製
固形分が３０％となるようにトルエンで希釈したウレタンアクリレート系ハードコート剤（ユニディック１７－８０６：大日本インキ化学工業(株)製）に、表１に示す組成のシラン化合物をハードコートの固形分１００部あたり１５部添加し、１時間以上撹拌した。
（Ｂ）シラン化合物溶液（１）の調製
パーフルオロオクチルエチルトリメトキシシラン［$C_8F_{17}CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$］をイソプロピルアルコールで希釈し、２.０ｇ／Ｌ の溶液とした。この溶液１００部に対し、０.１規定の塩酸水溶液を３部添加し、１時間以上撹拌した。
（Ｃ）シラン化合物溶液（２）の調製
下式化９で示されるパーフルオロポリエーテルシラン化合物（分子量：約５０００、ダイキン工業(株)製）をパーフルオロヘキサンで希釈し、 ２.０ｇ／Ｌの溶液とした。
【００４８】
【化９】



【００４９】
実施例１～６、比較例１～２
２００×３００×２㎜のアクリル板（スミペックスＥ：住友化学工業(株)製）を参考例で調製した重合性組成物溶液中に浸漬し、３０㎝／分の引き上げ速度で塗布した。重合性組成物溶液に添加したシラン化合物は、表１に示した。溶剤を揮散させた後に、１２０Ｗのメタルハライドランプ（UB0451：アイグラフィック社製）を２０㎝の距離から１０秒間照射することにより硬化被膜を形成させた。こうして硬化被膜が形成されたアクリル板を、参考例で調製したシラン化合物溶液（１）または（２）中に浸漬し、１５㎝／分の引き上げ速度で塗布した。塗布後は室温条件下で一昼夜放置して溶剤を揮散させ、含フッ素シラン化合物層が付与された防汚性樹脂板を得た。評価結果を表２に示した。
【００５０】
【表１】

	重合性組成物中のシラン化合物	シラン化合物溶液
実施例１	ＴＭＳ	（１）
実施例２	ＧＰＴＭＳ	（１）
実施例３	ＴＭＳとＧＰＴＭＳの混合物（混合比３：１）	（１）
実施例４	ＭＰＴＭＳ	（１）
実施例５	ＴＭＳ	（２）
実施例６	ＧＰＴＭＳ	（２）
実施例７	ＴＭＳとＧＰＴＭＳの混合物（混合比３：１）	（２）
実施例８	ＭＰＴＭＳ	（２）
比較例１	無	（１）
比較例２	無	（２）

ＴＭＳ　：テトラメトキシシラン
ＧＰＴＭＳ：γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン
ＭＰＴＭＳ：γ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン

【００５１】
【表２】

	接触角	耐久性（接触角）	指紋の付着性	指紋の拭き取り性
実施例１	111.3°	102.9°	△	△
実施例２	95.2°	93.1°	△	△
実施例３	112.4°	104.7°	△	△
実施例４	104.2°	102.3°	△	△
実施例５	112.5°	103.4°	○	○
実施例６	97.1°	92.4°	○	○
実施例７	111.5°	105.9°	○	○
実施例８	105.1°	103.3°	○	○
比較例１	92.4°	76.5°	△	×
比較例２	95.3°	78.4°	○	×

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平４－３４１３７９（ＪＰ，Ａ）
特開昭５５－１４８１６０（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－１３０９０２（ＪＰ，Ａ）
特開平５－１６９０１１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C09D 1/00-201/10
B05D 5/00- 7/26
G02B 1/10- 1/12
C08J 7/04- 7/06