

(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 11 月 26 日(26.11.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/178248 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 157/00 (2006.01) *C09D 133/04* (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01) *C09D 133/24* (2006.01)
C08F 212/14 (2006.01) *C09D 157/06* (2006.01)
C08F 220/26 (2006.01) *C09D 157/10* (2006.01)
C09D 5/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/063615
- (22) 国際出願日: 2015 年 5 月 12 日(12.05.2015)
- (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 2014-103180 2014 年 5 月 19 日(19.05.2014) JP
- (71) 出願人: 三井化学株式会社(MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目 5 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 岡崎 光樹(OKAZAKI, Koju); 〒8368610 福岡県大牟田市浅牟田町 3 0 三井化学株式会社内 Fukuoka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 S S I N P A T (SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目 1 3 番 6 号 五反田山崎ビル 6 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, 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, JP, 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), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, 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: HYDROPHILIC SINGLE-LAYER FILM

(54) 発明の名称: 親水性単層膜

(57) Abstract: Provided are: a single-layer film that has excellent hydrophilicity and transparency and that is made of a crosslinked resin in which hydrophilic groups are segregated on the surface; and a material that includes said single-layer film and that has excellent hydrophilicity, antifogging properties, antifouling properties, etc. Disclosed is a single-layer film made of a crosslinked resin obtained by polymerizing a composition including: a compound (I) including an anionic hydrophilic group, and a functional group having a polymerizable carbon-carbon double bond; and a compound (II) including at least three hydroxyl groups, and at least three functional groups having a polymerizable carbon-carbon double bond. In the prepared single-layer film, the gradient (Sa/Da) between the surface concentration (Sa) of the anionic hydrophilic group in the single-layer film and the deep-section concentration (Da) of said hydrophilic group at a halfway point in the thickness of the single-layer film is at least 1.1.

(57) 要約: 親水基が表面に偏析した架橋樹脂からなる親水性と透明性に優れた単層膜、および親水性、防曇性、防汚性などに優れた該単層膜を有する材料を提供する。アニオン性親水基と、重合性炭素-炭素二重結合を有する官能基とを有する化合物 (I)、および水酸基を 3 つ以上と、重合性炭素-炭素二重結合を有する官能基を 3 つ以上とを有する化合物 (II) を含む組成物を重合することにより得られる架橋樹脂からなる単層膜であり、該単層膜のアニオン性親水基の表面濃度 (Sa) と該単層膜膜厚 1/2 地点における該親水基の深部濃度 (Da) の傾斜度 (Sa/Da) が 1.1 以上である単層膜を作製する。

WO 2015/178248 A1

明 細 書

発明の名称：親水性単層膜

技術分野

[0001] 本発明は、親水性の単層膜に関する。

背景技術

[0002] 近年、プラスチックなどの有機材料、及びガラスなどの無機材料から形成される基材の曇り、汚れに対する改善要求が高まってきている。

曇りの問題を解決する方法として、反応性界面活性剤、アクリル系オリゴマーを含む防曇塗料により、親水性、吸水性を向上する方法が提案されている（例えば、非特許文献1参照。）。また、汚れの問題を解決する手段として、材料表面の親水性を向上させることによって、外壁等に付着した外気疎水性物質などの汚れを散水又は降雨により浮き上がらせて除去する方法が提案されている（例えば、非特許文献2及び3参照。）。

[0003] また、基材の表面に架橋重合性モノマー組成物を塗布し紫外線照射量をコントロールして不完全に重合した架橋ポリマーを形成させ、次いで親水性モノマーを塗布し再び紫外線を照射する事により親水モノマーを架橋ポリマーの表面にブロック又はグラフト重合させる親水性材料が提案されている（特許文献1および特許文献2）。

[0004] しかしながら、上記の単純な基材表面に親水性モノマーをブロック又はグラフト重合させる方法は、親水性基が表面にしか存在しないため、耐久性が低く長期間の使用に耐えない問題を抱えていた。

[0005] さらにアニオン性親水基を有する化合物とエタノールアミン類などを用いる親水性材料（特許文献5）、および中和されていないアニオン性親水基を有する化合物と無機コロイドゾルなどを用いる親水性材料（特許文献6）が提案されている。しかしながら、エタノールアミンを用いる方法はエタノールアミン自身が膜内部に残存する事により表面がべたついたり、親水化されにくいなどの問題があり、中和されていないアニオン性親水基を有する化合

物を用いる方法は親水性化されにくく透明性も低下し易いなどの問題を有していた。

[0006] 本発明者らは、上記問題を解決する手段として、特定のアニオン性親水基が膜内部から膜表面へ傾斜（偏析）し、表面付近にアニオン性親水基が高濃度で存在する単層膜を先に提案している（特許文献3および特許文献4）。

[0007] これらの方法によれば、親水性と透明性に優れた膜が得られるが、例えば極めて高い透明性が要求される光学用途などの部材に応用する場面に於いては、さらなる透明性が求められる場合があった。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開2001-98007号公報
特許文献2：特開2011-229734号公報
特許文献3：国際公開第2007/064003号公報
特許文献4：国際公開第2012/014829号公報
特許文献5：特開昭55-90516号公報
特許文献6：特開2005-187576号公報

非特許文献

- [0009] 非特許文献1：東亜合成研究年報、T R E N D 1999年 2月号、39～44頁
非特許文献2：高分子、44（5）、307頁
非特許文献3：未来材料、2（1）、36-41頁

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、親水基が表面に偏析した架橋樹脂からなる親水性と透明性に優れた単層膜、および親水性、防曇性、防汚性などに優れた該単層膜を有する材料を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、上記課題を解決すべく検討を進めた結果、アニオン性親水基と重合性炭素－炭素二重結合を有する官能基とを有する化合物（Ⅰ）、および

3つ以上の水酸基と2つ以上、好ましくは3つ以上の重合性炭素－炭素二重結合を有する官能基とを有する化合物（ⅠⅠ）を含む組成物を重合することにより、親水基が表面に偏析し、且つ従来よりも高い透明性を有する親水性の単層膜が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0012] すなわち、本発明は、アニオン性親水基と、重合性炭素－炭素二重結合を有する少なくとも1つの官能基とを有する化合物（Ⅰ）、および水酸基を3つ以上と、重合性炭素－炭素二重結合を有する官能基を2つ以上、好ましくは3つ以上とを有する化合物（ⅠⅠ）（ただし、アニオン性親水基は有さない。）

を含む組成物を重合することにより得られる架橋樹脂からなる単層膜であり、該単層膜のアニオン性親水基の表面濃度（ S_a ）と該単層膜膜厚1／2地点における該親水基の深部濃度（ D_a ）の傾斜度（ S_a/D_a ）が1.1以上である単層膜であることを特徴とする。

[0013] 上記化合物（Ⅰ）としては、後述する一般式（100）で表される化合物が好ましい。その一般式（100）中のAとしては、後述する一般式（121）～（125）から選ばれる少なくとも1つの重合性炭素－炭素二重結合を有する官能基が好ましい。

[0014] 上記化合物（ⅠⅠ）としては、後述する一般式（200）で表される化合物が好ましい。

本発明の積層体は、上記単層膜を少なくとも1層有することを特徴とする。

発明の効果

[0015] 本発明で用いる組成物を重合することにより、親水基が表面に偏析した架橋樹脂からなる単層膜が得られ、該単層膜は親水性と透明性に優れ、防曇性、防汚性などに優れた材料として用いることができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]図1は実施例において、アニオン濃度の傾斜度 (S_a/D_a) を測定するための試料調製の方法を示す略図である。

発明を実施するための形態

[0017] 本発明の単層膜の製造に用いる組成物には、下記化合物 (I) および化合物 (II) を含むことを特徴とする。

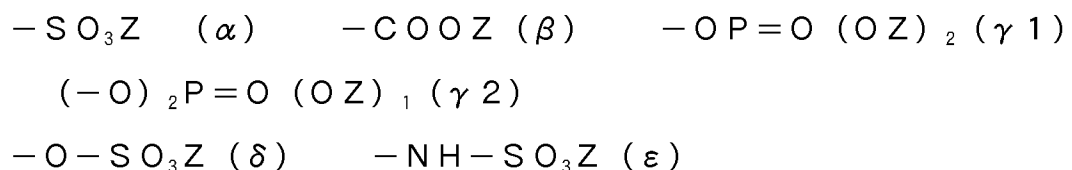
[化合物 (I)]

上記化合物 (I) は、アニオン性親水基と、重合性炭素-炭素二重結合を有する官能基とを有する。このようなアニオン性親水基と炭素-炭素二重結合を有する官能基とを有する化合物が含まれる組成物を重合することにより、得られる架橋性樹脂からなる単層膜に親水性が付与され得る。

[0018] 上記アニオン性親水基としては、例えば、スルホン酸基、カルボキシル基、リン酸基、O-硫酸基 ($-O-SO_3^-$)、およびN-硫酸基 ($-NH-SO_3^-$) などが挙げられる。これらアニオン性親水基の中でも、スルホン酸基、カルボキシル基、およびリン酸基が好ましく、スルホン酸基がより好ましい。

[0019] 化合物 (I) は、アニオン性親水基を少なくとも1つ有する。そのアニオン性親水基は、アニオンに水素イオンが結合した酸の形態であってもよいし、アニオンに、水素イオン以外のカウンターカチオンが結合した塩の形態であってもよい。

[0020] したがって、典型的には、スルホン酸基は下記式 (α)、カルボキシル基は下記式 (β)、リン酸基は、下記式 ($\gamma 1$) または ($\gamma 2$)、O-硫酸基 (は下記式 (δ))、N-硫酸基は下記式 (ϵ) の形で化合物 (I) に含まれていればよい。



[0021] 上記式 (α) ~ (ϵ) 中、Zは、水素イオン、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン、及び1/2原子のアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも

も1つの1価カチオンである。なお、本発明でいうアンモニウムイオンとは、アンモニア、1級アミン、2級アミン又は3級アミンに水素イオンが結合してできた陽イオンである。

[0022] 上記アンモニウムイオンとしては、親水性の観点からは、アンモニア及び炭素数の少ないアミンに水素イオンが結合した陽イオンが好ましく、アンモニアに水素イオンが結合して形成されるアンモニウムイオン、メチルアンモニウムがより好ましい。

[0023] 上記アルカリ金属としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムなどが挙げられる。

上記アルカリ土類金属としては、例えば、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなどが挙げられる。

[0024] これらアニオン性親水基の中では、塩の形態（水素イオン以外のカウンターカチオンが結合した形態）の方が、得られる単層膜が親水化され易く、より好ましい傾向にある。

アニオン性親水基が上記式（ α ）～（ ε ）で表される場合には、Zとしては、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン、1／2原子のアルカリ土類金属イオンであることが好ましく、アルカリ金属イオンがより好ましく、ナトリウムイオン、カリウムイオン、及びルビジウムイオンがさらに好ましい。

[0025] なお、アニオン性基がスルホン酸基、O－硫酸基、N－硫酸基以外の場合、典型的にはカルボキシル基、リン酸基の場合には、塩の形態でないと親水化され難い場合もある。

化合物（1）は、さらに重合性炭素－炭素二重結合を有する官能基を少なくとも1つ有する。その重合性炭素－炭素二重結合を有する官能基としては、その官能基がラジカル重合またはイオン重合可能であれば特に制限はないが、例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、アリル基、メタリル基、ビニル基、イソプロペニル基、マレイル基（ $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-$ ）、イタコニル基（ $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-$ ）、スチリル基、および α －

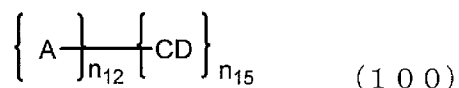
メチルースチリル基及びこれら基を含む基が挙げられる。

[0026] 上記アクリロイル基としては、アクリロイルオキシ基、アクリロイルチオ基、およびアクリルアミド基等が挙げられる。上記メタクリロイル基としては、メタクリロイルオキシ基、メタクリロイルチオ基、およびメタクリルアミド基等が挙げられる。

[0027] 以下、アクリロイルとメタクリロイルとを総称して（メタ）アクリロイル、アクリロイルオキシとメタクリロイルオキシとを総称して（メタ）アクリロイルオキシ、アクリロイルチオとメタクリロイルチオとを総称して（メタ）アクリロイルチオ、アクリルアミドとメタクリルアミドとを総称して（メタ）アクリルアミド、アリル基とメタリル基を総称して（メタ）アリル基と称することもある。

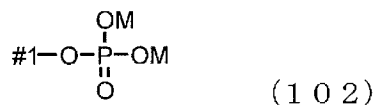
上記化合物（１）としては、下記一般式（１００）で表される化合物が好ましい。

「0028」 「化,1」



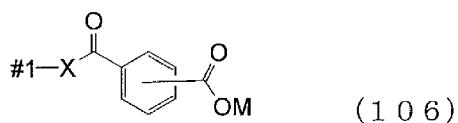
含まれる炭素原子に結合する結合手を表す。

[0030] [化,3]



／2原子のアルカリ土類金属、またはアンモニウムイオンを表し、#1は式(100)のAに含まれる炭素原子に結合する結合手を表す。

[0034] [化7]



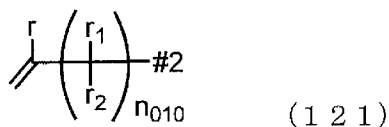
上記式(106)中、Xは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、または $-NCH_3$ を表し、Mは水素原子、アルカリ金属、1／2原子のアルカリ土類金属、またはアンモニウムイオンを表し、#1は式(100)のAに含まれる炭素原子に結合する結合手を表す。

[0035] なお、上記一般式(101)～(106)中、アンモニウムイオン、アルカリ金属、アルカリ土類金属の定義、具体例、および好ましい態様は、上記式(α)～(ε)の場合と同様である。

[0036] 上記一般式(101)～(106)で表される基の中でも、一般式(101)～(104)で表される基が好ましく、一般式(101)で表される基がより好ましい。

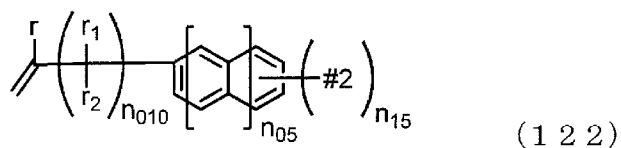
上記一般式(100)中のAとしては、下記一般式(121)～(125)から選ばれる少なくとも1つの重合性炭素-炭素二重結合を有する官能基が好ましい。

[0037] [化8]



上記式(121)中、rは水素原子またはメチル基を表し、 r_1 および r_2 は、独立して、水素原子、メチル基、エチル基、または水酸基を表し、 n_{010} は0～10の整数を表し、#2は上記一般式(101)～(106)で表される基から選ばれる少なくとも1つの基に含まれる#1に結合する結合手を表す。

[0038] [化9]



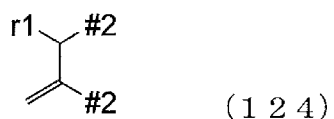
上記式（１２２）中、 r は水素原子またはメチル基を表し、 r_1 および r_2 は、独立して、水素原子、メチル基、エチル基、または水酸基を表し、 n_{010} は０～１０の整数を表し、 n_{05} は０～５の整数を表し、 n_{15} は１～５の整数を表し、 $\#2$ は上記一般式（１０１）～（１０６）で表される基から選ばれる少なくとも１つの基に含まれる $\#1$ に結合する結合手を表す。

[0039] [化10]



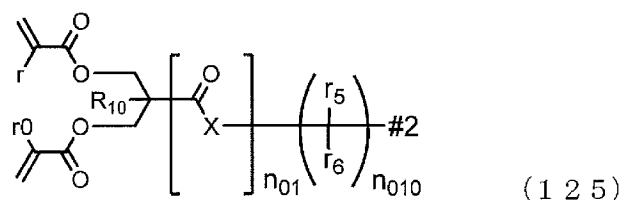
上記式（１２３）中、 r_1 および r_2 は、独立して、水素原子、メチル基、エチル基、または水酸基を表し、 $\#2$ は上記一般式（１０１）～（１０６）で表される基から選ばれる少なくとも１つの基に含まれる $\#1$ に結合する結合手を表す。

[0040] [化11]



上記式（１２４）中、 r_1 は、水素原子、メチル基、エチル基、または水酸基を表し、 $\#2$ は上記一般式（１０１）～（１０６）で表される基から選ばれる少なくとも１つの基に含まれる $\#1$ に結合する結合手を表す。

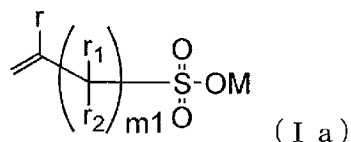
[0041] [化12]



上記式（１２５）中、Xは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、または $-NCH_3-$ を表し、 r および r_0 は、独立して、水素原子またはメチル基を表し、 r_5 および r_6 は、独立して、水素原子、メチル基、エチル基、または水酸基を表し、 R_{10} は、水素原子、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数３～１０のシクロアルキル基、フェニル基、ベンジル基、水酸基、ヒドロキシメチル、またはヒドロキシエチルを表し、 n_{01} は０または１を表し、 n_{010} は１～１０の整数を表す。＃２は上記一般式（１０１）～（１０６）で表される基から選ばれる少なくとも１つの基に含まれる＃１に結合する結合手を表す。

[0042] アニオン性親水基を有する上記化合物（１）としては、下記一般式（１ａ）～（１ｂ）および（１ｈ）～（１ｊ）で表される化合物がより好ましい。

[0043] [化13]



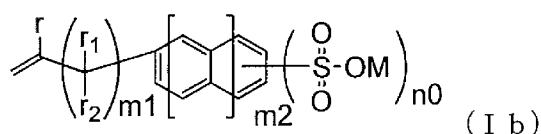
上記式（１ａ）中、 r は水素原子またはメチル基を表し、 r_1 および r_2 は、独立して、水素原子、メチル基、エチル基、または水酸基を表し、 m_1 は０～１０の整数を表し、 n_1 は１～１０の整数を表す。

[0044] 上記式（１ａ）中、Mは、水素イオン、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン、または１／２原子のアルカリ土類金属イオンを表すが、これらの中でも、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン、または１／２原子のアルカリ土類金属イオンが好ましく、アルカリ金属イオンがより好ましい。

[0045] 上記一般式（１ａ）で表される化合物としては、例えば、ビニルスルホン酸、ビニルスルホン酸リチウム、ビニルスルホン酸ナトリウム、ビニルスルホン酸カリウム、ビニルスルホン酸ルビジウム、ビニルスルホン酸アンモニウム、ビニルスルホン酸マグネシウム、ビニルスルホン酸カルシウム、イソプロペニルスルホン酸、イソプロペニルスルホン酸リチウム、イソプロペニルスルホン酸ナトリウム、イソプロペニルスルホン酸カリウム、イソプロペ

ニルスルホン酸ルビジウム、イソプロペニルスルホン酸アンモニウム、イソプロペニルスルホン酸マグネシウム、イソプロペニルスルホン酸カルシウム、(メタ)アリルスルホン酸、(メタ)アリルスルホン酸リチウム、(メタ)アリルスルホン酸ナトリウム、(メタ)アリルスルホン酸カリウム、(メタ)アリルスルホン酸ルビジウム、(メタ)アリルスルホン酸アンモニウム、(メタ)アリルスルホン酸マグネシウム、(メタ)アリルスルホン酸カルシウム、5,6-ヘキセニル-1-スルホン酸、5,6-ヘキセニル-1-スルホン酸リチウム、5,6-ヘキセニル-1-スルホン酸ナトリウム、5,6-ヘキセニル-1-スルホン酸カリウム、5,6-ヘキセニル-1-スルホン酸ルビジウム、5,6-ヘキセニル-1-スルホン酸アンモニウム、5,6-ヘキセニル-1-スルホン酸マグネシウム、5,6-ヘキセニル-1-スルホン酸カルシウム、などが挙げられる。

[0046] [化14]



上記式 (I b) 中、r は水素原子またはメチル基を表し、r₁ および r₂ は、独立して、水素原子、メチル基、エチル基、または水酸基を表し、m₁ は 0 ～ 10 の整数、m₂ は 0 ～ 5 の整数を表し、n₀ は 1 ～ 5 の整数を表し、n₁ は 1 ～ 10 の整数を表す。

[0047] 上記式 (I b) 中、M は、水素イオン、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン、または 1/2 原子のアルカリ土類金属イオンを表すが、これらの中でも、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン、または 1/2 原子のアルカリ土類金属イオンが好ましく、アルカリ金属イオンがより好ましい。

[0048] 上記一般式 (I b) で表される化合物としては、例えば、スチレンスルホン酸、スチレンスルホン酸リチウム、スチレンスルホン酸ナトリウム、スチレンスルホン酸カリウム、スチレンスルホン酸ルビジウム、スチレンスルホン酸アンモニウム、スチレンスルホン酸マグネシウム、スチレンスルホン酸

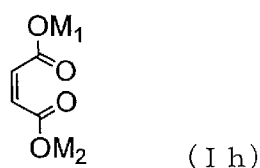
カルシウム、 α -メチルースチレンスルホン酸、 α -メチルースチレンスルホン酸リチウム、 α -メチルースチレンスルホン酸ナトリウム、 α -メチルースチレンスルホン酸カリウム、 α -メチルースチレンスルホン酸ルビジウム、 α -メチルースチレンスルホン酸アンモニウム、 α -メチルースチレンスルホン酸マグネシウム、 α -メチルースチレンスルホン酸カルシウム、アリルベンゼンスルホン酸、アリルベンゼンスルホン酸リチウム、アリルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アリルベンゼンスルホン酸カリウム、アリルベンゼンスルホン酸ルビジウム、アリルベンゼンスルホン酸アンモニウム、アリルベンゼンスルホン酸マグネシウム、アリルベンゼンスルホン酸カルシウム、メタリルベンゼンスルホン酸、メタリルベンゼンスルホン酸リチウム、メタリルベンゼンスルホン酸ナトリウム、メタリルベンゼンスルホン酸カリウム、メタリルベンゼンスルホン酸ルビジウム、メタリルベンゼンスルホン酸アンモニウム、メタリルベンゼンスルホン酸マグネシウム、メタリルベンゼンスルホン酸カルシウム、ビニルナフタレンスルホン酸、ビニルナフタレンスルホン酸リチウム、ビニルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ビニルナフタレンスルホン酸カリウム、ビニルナフタレンスルホン酸ルビジウム、ビニルナフタレンスルホン酸アンモニウム、ビニルナフタレンスルホン酸マグネシウム、ビニルナフタレンスルホン酸カルシウム、イソプロペニルナフタレンスルホン酸、イソプロペニルナフタレンスルホン酸リチウム、イソプロペニルナフタレンスルホン酸ナトリウム、イソプロペニルナフタレンスルホン酸カリウム、イソプロペニルナフタレンスルホン酸ルビジウム、イソプロペニルナフタレンスルホン酸アンモニウム、イソプロペニルナフタレンスルホン酸マグネシウム、イソプロペニルナフタレンスルホン酸カルシウム、アリルナフタレンスルホン酸、アリルナフタレンスルホン酸リチウム、アリルナフタレンスルホン酸ナトリウム、アリルナフタレンスルホン酸カリウム、アリルナフタレンスルホン酸ルビジウム、アリルナフタレンスルホン酸アンモニウム、アリルナフタレンスルホン酸マグネシウム、アリルナフタレンスルホン酸カルシウム、メタリルナフタレンスルホン酸、メタリルナフタレン

スルホン酸リチウム、メタリルナフタレンスルホン酸ナトリウム、メタリルナフタレンスルホン酸カリウム、メタリルナフタレンスルホン酸ルビジウム、メタリルナフタレンスルホン酸アンモニウム、メタリルナフタレンスルホン酸マグネシウム、メタリルナフタレンスルホン酸カルシウム、ビニルアントラセンスルホン酸、ビニルアントラセンスルホン酸リチウム、ビニルアントラセンスルホン酸ナトリウム、ビニルアントラセンスルホン酸カリウム、ビニルアントラセンスルホン酸ルビジウム、ビニルアントラセンスルホン酸アンモニウム、ビニルアントラセンスルホン酸マグネシウム、ビニルアントラセンスルホン酸カルシウム、イソプロペニルアントラセンスルホン酸、イソプロペニルアントラセンスルホン酸リチウム、イソプロペニルアントラセンスルホン酸ナトリウム、イソプロペニルアントラセンスルホン酸カリウム、イソプロペニルアントラセンスルホン酸ルビジウム、イソプロペニルアントラセンスルホン酸アンモニウム、イソプロペニルアントラセンスルホン酸マグネシウム、イソプロペニルアントラセンスルホン酸カルシウム、アリルアントラセンスルホン酸、アリルアントラセンスルホン酸リチウム、アリルアントラセンスルホン酸ナトリウム、アリルアントラセンスルホン酸カリウム、アリルアントラセンスルホン酸ルビジウム、アリルアントラセンスルホン酸アンモニウム、アリルアントラセンスルホン酸マグネシウム、アリルアントラセンスルホン酸カルシウム、メタリルアントラセンスルホン酸、メタリルアントラセンスルホン酸リチウム、メタリルアントラセンスルホン酸ナトリウム、メタリルアントラセンスルホン酸カリウム、メタリルアントラセンスルホン酸ルビジウム、メタリルアントラセンスルホン酸アンモニウム、メタリルアントラセンスルホン酸マグネシウム、メタリルアントラセンスルホン酸カルシウム、ビニルフェナントレンスルホン酸、ビニルフェナントレンスルホン酸リチウム、ビニルフェナントレンスルホン酸ナトリウム、ビニルフェナントレンスルホン酸カリウム、ビニルフェナントレンスルホン酸ルビジウム、ビニルフェナントレンスルホン酸アンモニウム、ビニルフェナントレンスルホン酸マグネシウム、ビニルフェナントレンスルホン酸カルシウム

ム、イソプロペニルフェナントレンスルホン酸、イソプロペニルフェナントレンスルホン酸リチウム、イソプロペニルフェナントレンスルホン酸ナトリウム、イソプロペニルフェナントレンスルホン酸カリウム、イソプロペニルフェナントレンスルホン酸ルビジウム、イソプロペニルフェナントレンスルホン酸アンモニウム、イソプロペニルフェナントレンスルホン酸マグネシウム、イソプロペニルフェナントレンスルホン酸カルシウム、アリルフェナントレンスルホン酸、アリルフェナントレンスルホン酸リチウム、アリルフェナントレンスルホン酸ナトリウム、アリルフェナントレンスルホン酸カリウム、アリルフェナントレンスルホン酸ルビジウム、アリルフェナントレンスルホン酸アンモニウム、アリルフェナントレンスルホン酸マグネシウム、アリルフェナントレンスルホン酸カルシウム、メタリルフェナントレンスルホン酸、メタリルフェナントレンスルホン酸リチウム、メタリルフェナントレンスルホン酸ナトリウム、メタリルフェナントレンスルホン酸カリウム、メタリルフェナントレンスルホン酸ルビジウム、メタリルフェナントレンスルホン酸アンモニウム、メタリルフェナントレンスルホン酸マグネシウム、メタリルフェナントレンスルホン酸カルシウム、スチレンジスルホン酸、スチレンジスルホン酸ジリチウム、スチレンジスルホン酸ジナトリウム、スチレンジスルホン酸ジカリウム、スチレンジスルホン酸ジルビジウム、スチレンジスルホン酸ジアンモニウム、スチレンジスルホン酸マグネシウム、スチレンジスルホン酸カルシウム、イソプロペニルベンゼンジスルホン酸、イソプロペニルベンゼンジスルホン酸リチウム、イソプロペニルベンゼンジスルホン酸ナトリウム、イソプロペニルベンゼンジスルホン酸カリウム、イソプロペニルベンゼンジスルホン酸ルビジウム、イソプロペニルベンゼンジスルホン酸アンモニウム、イソプロペニルベンゼンジスルホン酸マグネシウム、イソプロペニルベンゼンジスルホン酸カルシウム、ビニルナフタレントリスルホン酸、ビニルナフタレントリスルホン酸トリリチウム、ビニルナフタレントリスルホン酸トリナトリウム、ビニルナフタレントリスルホン酸トリカリウム、ビニルナフタレントリスルホン酸トリルビジウム、ビニルナフタレン

トリスルホン酸トリアンモニウム、ビニルナフタレントリスルホン酸マグネシウム、ビニルナフタレントリスルホン酸カルシウム、イソプロペニルナフタレントリスルホン酸、イソプロペニルナフタレントリスルホン酸ジリチウム、イソプロペニルナフタレントリスルホン酸ジナトリウム、イソプロペニルナフタレントリスルホン酸ジカリウム、イソプロペニルナフタレントリスルホン酸ジルビジウム、イソプロペニルナフタレントリスルホン酸ジアンモニウム、イソプロペニルナフタレントリスルホン酸マグネシウム、イソプロペニルナフタレントリスルホン酸カルシウムなどが挙げられる。

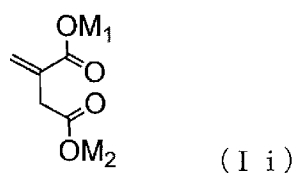
[0049] [化15]



上記式 (I h) 中、 M_1 および M_2 は、独立して、水素イオン、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン、または 1 / 2 原子のアルカリ土類金属イオンを表すが、これらの中でも、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン、または 1 / 2 原子のアルカリ土類金属イオンが好ましく、アルカリ金属イオンがより好ましい。

[0050] 上記一般式 (I h) で表される化合物としては、例えば、マレイン酸、マレイン酸リチウム、マレイン酸ジリチウム、マレイン酸ナトリウム、マレイン酸ジナトリウム、マレイン酸カリウム、マレイン酸ジカリウム、マレイン酸アンモニウム、マレイン酸ジアンモニウム、マレイン酸マグネシウム、マレイン酸カルシウムなどが挙げられる。

[0051] [化16]

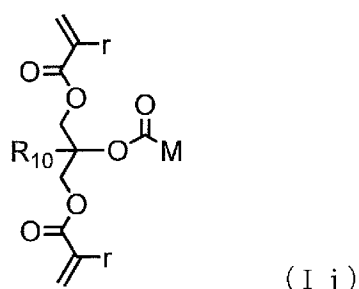


上記式 (I i) 中、 M_1 および M_2 は、独立して、水素イオン、アンモニウム

イオン、アルカリ金属イオン、または1／2原子のアルカリ土類金属イオンを表すが、これらの中でも、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン、または1／2原子のアルカリ土類金属イオンが好ましく、アルカリ金属イオンがより好ましい。

[0052] 上記一般式 (I i) で表される化合物としては、例えば、イタコン酸、イタコン酸リチウム、イタコン酸ジリチウム、イタコン酸ナトリウム、イタコン酸ジナトリウム、イタコン酸カリウム、イタコン酸ジカリウム、イタコン酸アンモニウム、イタコン酸ジアンモニウム、イタコン酸マクネシウム、イタコン酸カルシウムなどが挙げられる。

[0053] [化17]



上記式 (I j) 中、r は、独立して、水素原子またはメチル基を表し、R₁₀ は、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基、フェニル基、ベンジル基、水酸基、ヒドロキシメチル、またはヒドロキシエチルを表す。

[0054] 上記式 (I j) 中、M は、水素イオン、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン、または1／2原子のアルカリ土類金属イオンを表すが、これらの中でも、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン、または1／2原子のアルカリ土類金属イオンが好ましく、アルカリ金属イオンがより好ましい。

[0055] 上記一般式 (I j) で表される化合物としては、例えば、2，2ービス { (メタ) アクリロイルオキシエチル } 酢酸、2，2ービス { (メタ) アクリロイルオキシエチル } 酢酸ナトリウム塩、2，2ービス { (メタ) アクリロイルオキシエチル } 酢酸カリウム塩、2，2ービス { (メタ) アクリロイルオキシエチル } 酢酸ルビジウム塩、2，2ービス { (メタ) アクリロイルオ

キシエチル} 酢酸アンモニウム塩、2, 2-ビス {(メタ) アクリロイルオキシエチル} 酢酸カルシウム塩、2, 2-ビス {(メタ) アクリロイルオキシエチル} 酢酸マグネシウム塩、

2, 2-ビス {(メタ) アクリロイルオキシエチル} プロピオン酸、2, 2-ビス {(メタ) アクリロイルオキシエチル} プロピオン酸ナトリウム塩、2, 2-ビス {(メタ) アクリロイルオキシエチル} プロピオン酸カリウム塩、2, 2-ビス {(メタ) アクリロイルオキシエチル} プロピオン酸ルビジウム塩、2, 2-ビス {(メタ) アクリロイルオキシエチル} プロピオン酸アンモニウム塩、2, 2-ビス {(メタ) アクリロイルオキシエチル} プロピオン酸カルシウム塩、2, 2-ビス {(メタ) アクリロイルオキシエチル} プロピオン酸マグネシウム塩、

2, 2-ビス {(メタ) アクリロイルオキシエチル} 酪酸、2, 2-ビス {(メタ) アクリロイルオキシエチル} 酪酸ナトリウム塩、2, 2-ビス {(メタ) アクリロイルオキシエチル} 酪酸カリウム塩、2, 2-ビス {(メタ) アクリロイルオキシエチル} 酪酸ルビジウム塩、2, 2-ビス {(メタ) アクリロイルオキシエチル} 酪酸アンモニウム塩、2, 2-ビス {(メタ) アクリロイルオキシエチル} 酪酸カルシウム塩、2, 2-ビス {(メタ) アクリロイルオキシエチル} 酪酸マグネシウム塩、

2, 2-ビス {(メタ) アクリロイルオキシエチル} 吉草酸、2, 2-ビス {(メタ) アクリロイルオキシエチル} 吉草酸ナトリウム塩、2, 2-ビス {(メタ) アクリロイルオキシエチル} 吉草酸カリウム塩、2, 2-ビス {(メタ) アクリロイルオキシエチル} 吉草酸ルビジウム塩、2, 2-ビス {(メタ) アクリロイルオキシエチル} 吉草酸アンモニウム塩、2, 2-ビス {(メタ) アクリロイルオキシエチル} 吉草酸カルシウム塩、2, 2-ビス {(メタ) アクリロイルオキシエチル} 吉草酸マグネシウム塩などが挙げられる。

[0056] なお、上記一般式 (1a) ~ (1b) および (1h) ~ (1j) 中、アンモニウムイオン、アルカリ金属、アルカリ土類金属の定義、具体例、および

好ましい態様は、上記式 (α) ~ (ε) の場合と同様である。

[0057] 上記一般式 (I a) ~ (I b) および (I h) ~ (I j) で表される化合物の中でも、一般式 (I a) ~ (I d) で表される化合物が好ましく、一般式 (I a) ~ (I b) で表される化合物がより好ましい。

[0058] 上記化合物 (I) の分子量は、通常 72 ~ 18,000、好ましくは 72 ~ 3,000、より好ましくは 72 ~ 1,000 である。

[0059] 上記化合物 (I) は 1 種単独で用いてもよいし、2 種以上混合して用いてもよい。

なお、本発明で単層膜を製造するために用いる組成物には上記化合物 (I) が含まれるが、上記化合物 (I) の少なくとも一部が反応してオリゴマーの形になって上記組成物に含まれていてもよい。なお、ここでいうオリゴマーとは上記化合物 (I) から形成される繰り返し単位を通常 2 ~ 20 含むものである。

上記化合物 (I) は公知の方法又は公知に準ずる方法により製造できる。また、上記化合物 (I) は市販品としても入手できる。

[0060] [化合物 (I I)]

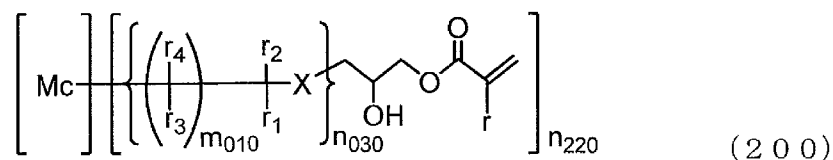
上記化合物 (I I) は、水酸基を 3 つ以上と、重合性炭素-炭素二重結合を有する官能基を 2 つ以上、好ましくは 3 つ以上とを有する。ただし、化合物 (I I) はアニオン性親水基を有さず、化合物 (I) とは異なる。このような化合物が含まれた組成物を重合することにより、十分に架橋した架橋樹脂からなる単層膜が得られ得る。重合性炭素-炭素二重結合を有する官能基としては、化合物 (I) に含まれる重合性炭素-炭素二重結合を有する官能基として例示した基が挙げられる。重合性炭素-炭素二重結合を有する官能基としては、(メタ)アクリロイル基、ビニル基、(メタ)アリル基、スチリル基、イソプロペニル基が好ましく、(メタ)アクリロイル基、(メタ)アリル基、スチリル基がより好ましく、(メタ)アクリロイル基がさらに好ましい。

[0061] 上記(メタ)アクリロイル基としては、化合物 (I) の項で述べたように、(メタ)アクリロイルオキシ基、(メタ)アクリロイルチオ基、および(

メタ) アクリルアミド基等が挙げられるが、これらの中でも、(メタ) アクリロイルオキシ基および(メタ) アクリロイルチオ基が好ましい。

[0062] 上記化合物 (11) としては、下記一般式 (200) で表される化合物が好ましい。

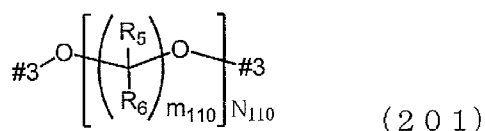
[0063] [化18]



上記式(200)中、Mcは下記一般式(201)～(209)で表される基から選ばれる少なくとも1つの基を表し、式(200)で表される化合物(11)の主骨格となる部分である。

[0064] 上記式(200)中、Xは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、または $-NCH_3$ を表し、rは水素原子またはメチル基を表し、 $r_1 \sim r_4$ は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基、エチル基、または水酸基を表し、 m_{010} は0～10の整数を表し、 n_{030} は0～30の整数、 n_{220} は2～20の整数、好ましくは3～20の整数を表す。

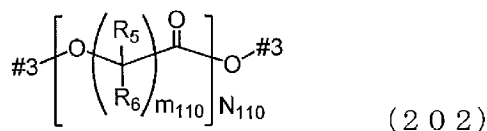
[0065] [化19]



上記式(201)中、 m_{110} は1～10の整数を表し、 N_{110} は1～10の整数を表し、#3は水素原子または式(200)で表される基に含まれる炭素原子に結合する結合手を表し、 R_5 および R_6 は、独立して、水素原子、水酸基、 $-O-#3$ 、 $-CH_2OH$ 、 $-CH_2O-#3$ 、または炭素数1～4のアルキル基を表し、 m_{110} が2以上の場合は、 R_5 同士および R_6 同士は同一でも異なってもよく、 m_{110} が2以上の場合#3同士は同一でも異なってもよい。ただし、上記式(200)の n_{220} の数と同数の#3が、式(200)で表される基に含まれる炭素原子に結合する結合手である。上記 R_5 および R_6 としては、

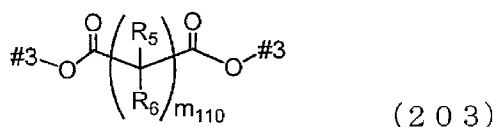
R_5 が $-O- \# 3$ または $-CH_2O- \# 3$ を表し、 R_6 が水素原子、水酸基、 $-O- \# 3$ 、 $-CH_2OH$ 、 $-CH_2O- \# 3$ 、または炭素数1～4のアルキル基を表すことが好ましい。

[0066] [化20]



上記式(202)中、 m_{110} は1～10の整数を表し、 N_{110} は1～10の整数を表し、 $\# 3$ は水素原子または式(200)で表される基に含まれる炭素原子に結合する結合手を表し、 R_5 および R_6 は、独立して、水素原子、水酸基、 $-O- \# 3$ 、 $-CH_2OH$ 、 $-CH_2O- \# 3$ 、または炭素数1～4のアルキル基を表し、 m_{110} が2以上の場合は、 R_5 同士および R_6 同士は同一でも異なってもよく、 m_{110} が2以上の場合 $\# 3$ 同士は同一でも異なってもよい。ただし、上記式(200)の n_{220} の数と同数の $\# 3$ が、式(200)で表される基に含まれる炭素原子に結合する結合手である。上記 R_5 および R_6 としては、 R_5 が $-O- \# 3$ または $-CH_2O- \# 3$ を表し、 R_6 が水素原子、水酸基、 $-O- \# 3$ 、 $-CH_2OH$ 、 $-CH_2O- \# 3$ 、または炭素数1～4のアルキル基を表すことが好ましい。

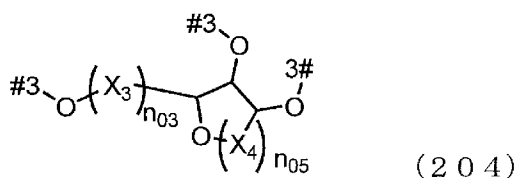
[0067] [化21]



上記式(203)中、 m_{110} は1～10の整数を表し、 $\# 3$ は水素原子または式(200)で表される基に含まれる炭素原子に結合する結合手を表し、 R_5 および R_6 は、独立して、水素原子、水酸基、 $-O- \# 3$ 、 $-CH_2OH$ 、 $-CH_2O- \# 3$ 、または炭素数1～4のアルキル基を表し、 m_{110} が2以上の場合は、 R_5 同士および R_6 同士は同一でも異なってもよく、 m_{110} が2以上の場合 $\# 3$ 同士は同一でも異なってもよい。ただし、上記式(200)の n_{220}

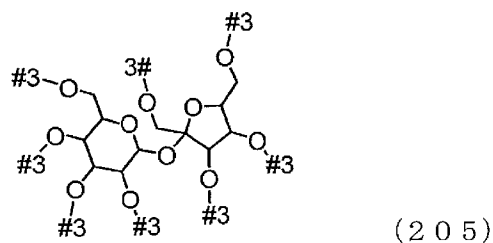
の数と同数の # 3 が、式 (200) で表される基に含まれる炭素原子に結合する結合手である。上記 R_5 および R_6 としては、 R_5 が $-O-#3$ または $-CH_2O-#3$ を表し、 R_6 が水素原子、水酸基、 $-O-#3$ 、 $-CH_2OH$ 、 $-CH_2O-#3$ 、または炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表すことが好ましい。

[0068] [化22]



上記式 (204) 中、 n_{03} は 0 ~ 3 の整数を表し、 n_{05} は 0 ~ 5 の整数を表し、# 3 は水素原子または式 (200) で表される基に含まれる炭素原子に結合する結合手を表し、 X_3 および X_4 は、独立して、 $-CH_2-$ 、 $-CH(OH)-$ 、 $-CH(-O-#3)-$ 、または $-CO-$ を表し、 n_{03} が 2 以上の場合、 X_3 同士は同一でも異なってもよく、 n_{05} が 2 以上の場合、 X_4 同士は同一でも異なってもよく、上記式 (204) 中のシクロアルキルエーテル環に含まれる炭素-炭素結合の一部は炭素-炭素二重結合であってもよい。ただし、上記式 (200) の n_{220} の数と同数の # 3 が、式 (200) で表される基に含まれる炭素原子に結合する結合手である。

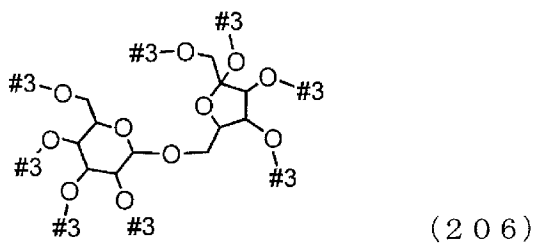
[0069] [化23]



上記式 (205) 中、# 3 は水素原子または式 (200) で表される基に含まれる炭素原子に結合する結合手を表す。ただし、上記式 (200) の n_{220} の数と同数の # 3 が、式 (200) で表される基に含まれる炭素原子に結合する結合手である。

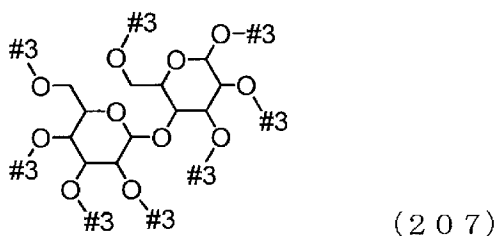
[0070]

[化24]



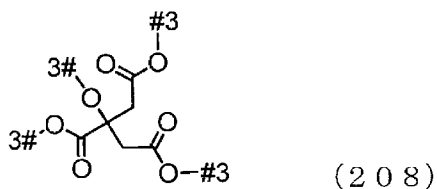
上記式(206)中、#3は水素原子または式(200)で表される基に含まれる炭素原子に結合する結合手を表す。ただし、上記式(200)の n_{220} の数と同数の#3が、式(200)で表される基に含まれる炭素原子に結合する結合手である。

[0071] [化25]



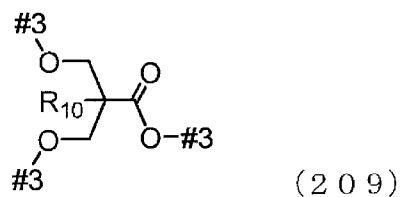
上記式(207)中、#3は水素原子または式(200)で表される基に含まれる炭素原子に結合する結合手を表す。ただし、上記式(200)の n_{220} の数と同数の#3が、式(200)で表される基に含まれる炭素原子に結合する結合手である。

[0072] [化26]



上記式(208)中、#3は水素原子または式(200)で表される基に含まれる炭素原子に結合する結合手を表す。ただし、上記式(200)の n_{220} の数と同数の#3が、式(200)で表される基に含まれる炭素原子に結合する結合手である。

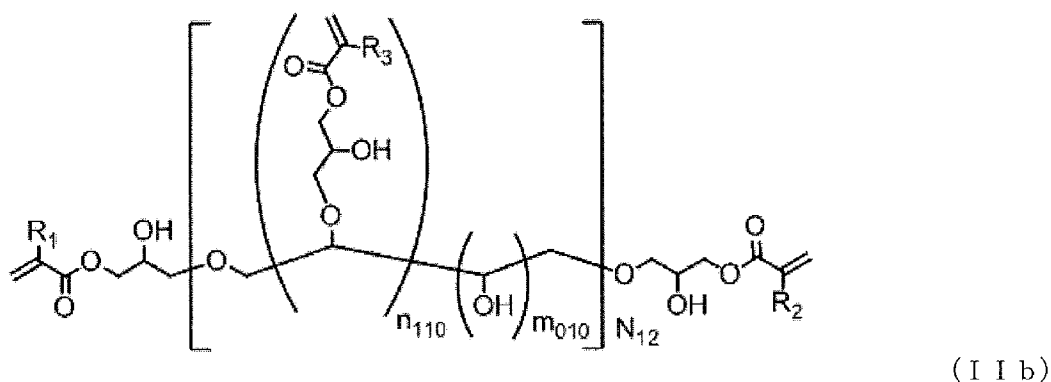
[0073] [化27]



上記式(209)中、 R_{10} は、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基、フェニル基、ベンジル基、水酸基、ヒドロキシメチル基、またはヒドロキシエチル基を表し、#3は水素原子または式(200)で表される基に含まれる炭素原子に結合する結合手を表す。ただし、上記式(200)の n_{220} の数と同数の#3が、式(200)で表される基に含まれる炭素原子に結合する結合手である。

[0074] 上記化合物(11)としては、下記一般式(11b)～(11i)で表される化合物が好ましい。

[0075] [化28]



[0076] 上記式(11b)中、 R_1 、 R_2 、および R_3 は、独立して水素原子またはメチル基を表す。

上記式(11b)中、 m_{010} は0～10の整数を表し、 n_{110} は1～10の整数を表し、 $m_{010} + n_{110} = 1 \sim 10$ を満足する。 m_{010} としては、0～6の整数が好ましく、0～4の整数がより好ましい。 n_{110} としては、1～6の整数が好ましく、1～4の整数がより好ましい。

上記式(11b)中、 N_{12} は1または2を表すが、 N_{12} としては、1が好ま

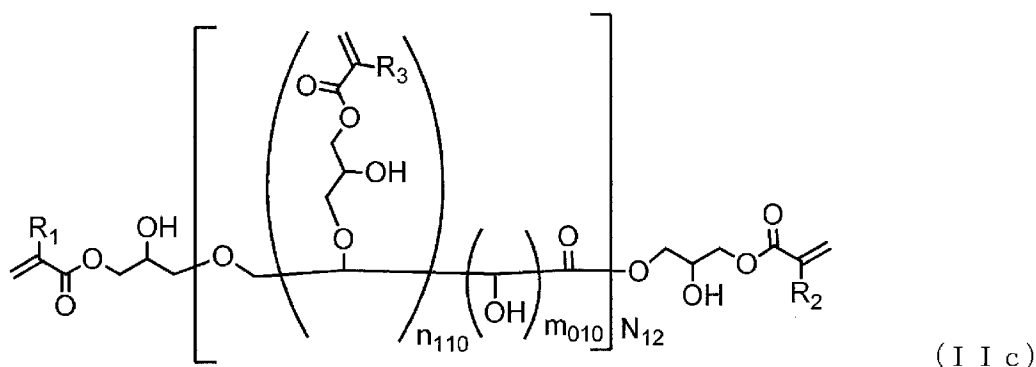
しい。

[0077] 上記一般式 (11b) で表される化合物としては、例えば、

エリスリトールトリ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、エリスリトールテトラ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、キシリトールトリ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、キシリトールテトラ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、キシリトールペンタ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、アラビトールトリ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、アラビトールテトラ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、アラビトールペンタ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、リビトールトリ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、リビトールテトラ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、リビトールペンタ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、ガラクトールトリ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、ガラクトールテトラ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、ガラクトールペンタ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、ガラクトールヘキサ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、マニトールトリ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、マニトールテトラ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、マニトールペンタ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、マニトールヘキサ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、

ソルビトールトリ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、ソルビトールテトラ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、ソルビトールペンタ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、ソルビトールヘキサ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル等が挙げられる。

[0078] [化29]



[0079] 上記式 (I I c) 中、 R_1 、 R_2 、および R_3 は、独立して水素原子またはメチル基を表す。

上記式 (I I c) 中、 m_{010} は0～10の整数を表し、 n_{110} は1～10の整数を表し、 $m_{010} + n_{110} = 1 \sim 10$ を満足する。 m_{010} としては、0～6の整数が好ましく、0～4の整数がより好ましい。 n_{110} としては、1～6の整数が好ましく、1～4の整数がより好ましい。

上記式 (I I c) 中、 N_{12} は1または2を表すが、 N_{12} としては、1が好ましい。

[0080] 上記一般式 (I I c) で表される化合物としては、例えば、グリセリン酸-ジ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル- {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エステル、トレオン酸-ジ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル- {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エステル、トレオン酸-トリ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル- {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシ

シプロピル} エステル、

グルコン酸ージ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル

} エーテル- {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル}

エステル、グルコン酸-トリ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロ

キシプロピル} エーテル- {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキ

シプロピル} エステル、グルコン酸-テトラ {3-(メタ)アクリロイルオキ

シ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル- {3-(メタ)アクリロイルオキシ

-2-ヒドロキシプロピル} エステル、グルコン酸-ペンタ {3-(メタ)ア

クリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル- {3-(メタ)アク

リロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エステル、

グルコヘプタン酸ージ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロ

ピル} エーテル- {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロ

ピル} エステル、グルコヘプタン酸-トリ {3-(メタ)アクリロイルオキシ

-2-ヒドロキシプロピル} エーテル- {3-(メタ)アクリロイルオキシ-

2-ヒドロキシプロピル} エステル、グルコヘプタン酸-テトラ {3-(メタ

)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル- {3-(メタ)ア

クリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エステル、グルコヘプタン酸

-ペンタ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エー

テル- {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エステ

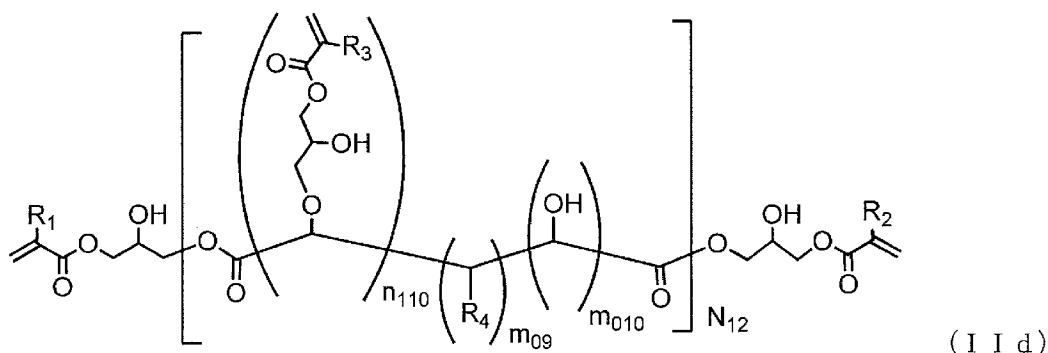
ル、グルコヘプタン酸-ヘキサ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒド

ロキシプロピル} エーテル- {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロ

キシプロピル} エステル等が挙げられる。

[0081]

[化30]



上記式 (I I d) 中、 m_{09} は 0～9 の整数を表し、 m_{010} は 0～10 の整数を表し、 n_{110} は 1～10 の整数を表し、 $m_{09} + m_{010} + n_{110} = 1 \sim 10$ 、且つ $m_{010} + n_{110} = 1 \sim 10$ を満足する。 n_{010} としては、1～6 の整数が好ましく、1～4 の整数がより好ましい。 m_{09} としては、0～6 の整数が好ましく、0～4 の整数がより好ましい。 m_{010} としては、0～6 の整数が好ましく、0～4 の整数がより好ましい。 n_{110} としては、1～6 の整数が好ましく、1～4 の整数がより好ましい。

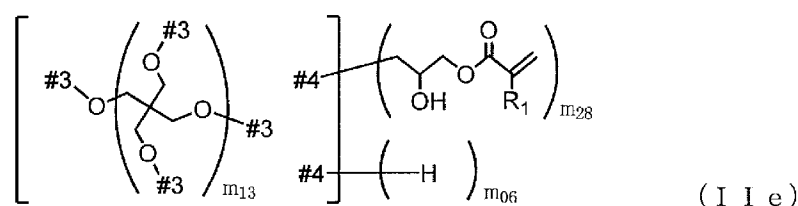
[0082] 上記式 (I I d) 中、 N_{12} は 1 または 2 を表すが、 N_{12} としては、1 が好ましい。

上記式 (I I d) 中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、および R_4 は、独立して水素原子またはメチル基を表すが、 m_{09} が 2 以上の場合には R_4 同士は同一でも異なってもよい。

[0083] 上記一般式 (I I d) で表される化合物としては、例えば、リンゴ酸ーモノ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテルージ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エステル、酒石酸ーモノ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテルージ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エステル、酒石酸ージ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテルージ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エステル、テトラヒドロキシアジピン酸ーモノ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-

ヒドロキシプロピル} エーテルージ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エステル、テトラヒドロキシアジピン酸ージ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテルージ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エステル、テトラヒドロキシアジピン酸-トリ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテルージ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エステル、テトラヒドロキシアジピン酸-テトラ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテルージ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エステル等が挙げられる。

[0084] [化31]



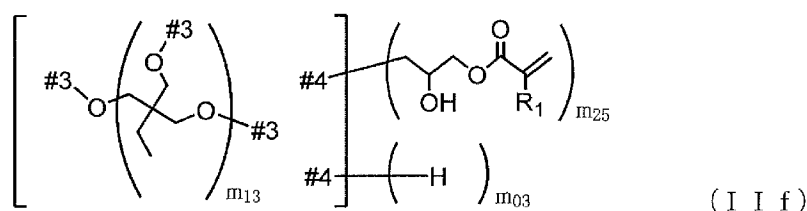
[0085] 上記式 (I I e) 中、 R_1 は水素原子またはメチル基を表し、#3および#4は結合手を表し、#3と#4とが結合する。

上記式 (I I e) 中、 m_{13} は1～3の整数を表し、 m_{28} は2～8の整数、好ましくは3～8の整数を表し、 m_{06} は0～6の整数を表すが、 m_{13} が1の場合は $m_{28} + m_{06} = 4$ であり、 m_{13} が2の場合は $m_{28} + m_{06} = 6$ であり、 m_{13} が3の場合は $m_{28} + m_{06} = 8$ である。 m_{13} としては、1～2の整数が好ましく、1がより好ましい。

[0086] 上記一般式 (I I e) で表される化合物としては、例えば、ペンタエリスリトール-トリ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、ペンタエリスリトール-テトラ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、ジペンタエリスリトール-トリ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、ジペンタエリスリトール-テトラ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、ジペンタエリス

リトールーペンタ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、ジペンタエリスリトールーヘキサ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、トリペンタエリスリトールートリ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、トリペンタエリスリトールーテトラ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、トリペンタエリスリトールーペンタ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、トリペンタエリスリトールーヘキサ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、トリペンタエリスリトールーヘプタ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、トリペンタエリスリトールーオクタ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル等が挙げられる。

[0087] [化32]



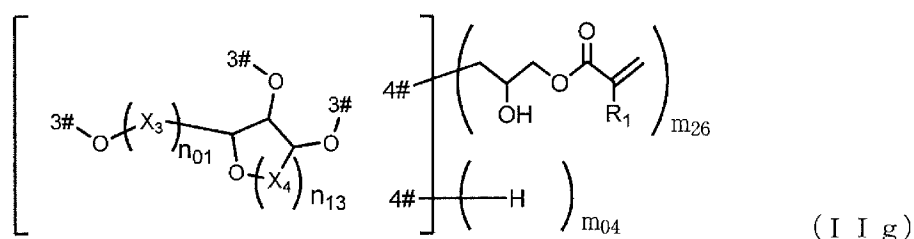
[0088] 上記式 (I I f) 中、 R_1 は水素原子またはメチル基を表し、#3および#4は結合手を表し、#3と#4とが結合する。

上記式 (I I f) 中、 m_{13} は1～3の整数を表し、 m_{25} は2～5、好ましくは3～5の整数を表し、 m_{03} は0～3の整数を表すが、 m_{13} が1の場合は $m_{28} + m_{03} = 3$ であり、 m_{13} が2の場合は $m_{28} + m_{03} = 4$ であり、 m_{13} が3の場合は $m_{28} + m_{03} = 5$ である。 m_{13} としては、1～2の整数が好ましく、1がより好ましい。

[0089] 上記一般式 (I I f) で表される化合物としては、例えば、トリメチロールプロパントリ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、ジトリメチロールプロパントリ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒ

ドロキシプロピル} エーテル、ジトリメチロールプロパン-テトラ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、トリトリメチロールプロパン-トリ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、トリトリメチロールプロパン-テトラ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、トリトリメチロールプロパン-ペンタ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル等が挙げられる。

[0090] [化33]



[0091] 上記式 (I I g) 中、 R_1 は水素原子またはメチル基を表し、# 3 および # 4 は結合手を表し、# 3 と # 4 が結合する。

上記式 (I I g) 中、 X_3 および X_4 は、独立して、 $-CH_2-$ 、 $-CH(OH)-$ 、 $-CH(-O-3\#)-$ 、または $-CO-$ を表し、 n_{13} が2以上の場合、 X_4 同士は同一でも異なってもよい。

[0092] 上記式 (I I g) 中、 m_{26} は2～6の整数、好ましくは3～6の整数を表し、 m_{04} は0～4の整数を表し、 n_{01} は0または1の整数を表し、 n_{13} は1～3の整数を表し、 $m_{04} + m_{26} = 3 + (X_4が-CH(-O-3\#))$ である数)を満足する。

[0093] 上記式 (I I g) 中のシクロアルキルエーテル環に含まれる炭素-炭素結合の一部は炭素-炭素二重結合であってもよい。

上記一般式 (I I g) で表される化合物としては、例えば、リボース-トリ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、リボース-テトラ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、

アスコルビン酸-トリ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、アスコルビン酸-テトラ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、

キシロース-トリ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、キシロース-テトラ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、

ソルビタン-トリ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、ソルビタン-テトラ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、

グルコース-トリ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、グルコース-テトラ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、グルコース-ペンタ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、

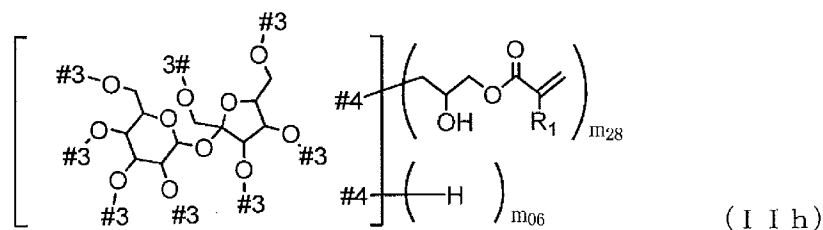
ガラクトース-トリ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、ガラクトース-テトラ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、ガラクトース-ペンタ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、

マンノース-トリ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、マンノース-テトラ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、マンノース-ペンタ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、

(グルコノー1, 5-ラクトン)-トリ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、(グルコノー1, 5-ラクトン)-テトラ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、(グルコノー1, 5-ラクトン)-ペンタ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル等が挙げられる。

[0094]

[化34]

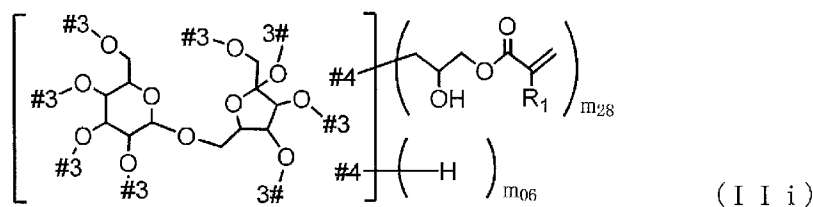


[0095] 上記式 (I I h) 中、 R_1 は水素原子またはメチル基を表し、#3および#4は結合手を表し、#3と#4が結合する。

上記式 (I I e) 中、 m_{28} は2～8の整数、好ましくは3～8の整数を表し、 m_{06} は0～6の整数を表し、 $m_{28} + m_{06} = 8$ を満足する。

上記一般式 (I I h) で表される化合物としては、例えば、ショ糖（別名：スクロース）ートリ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、ショ糖-テトラ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、ショ糖-ペンタ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、ショ糖-ヘキサ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、ショ糖-ヘプタ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、ショ糖-オクタ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル等が挙げられる。

[0096] [化35]

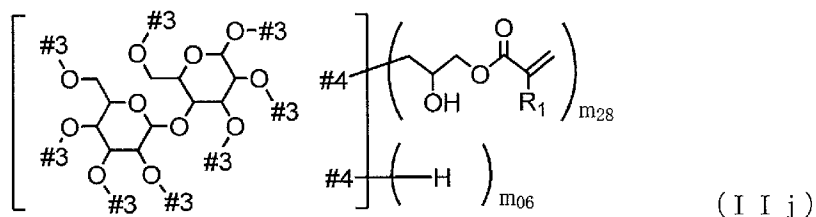


[0097] 上記式 (I I i) 中、 R_1 は水素原子またはメチル基を表し、#3および#4は結合手を表し、#3と#4が結合する。

上記式 (I I i) 中、 m_{28} は2～8の整数、好ましくは3～8の整数を表し、 m_{06} は0～6の整数を表し、 $m_{28} + m_{06} = 8$ を満足する。

上記一般式 (I I i) で表される化合物としては、例えば、パラチノースートリ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、パラチノースーテトラ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、パラチノースーペンタ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、パラチノースーヘキサ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、パラチノースーヘプタ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、パラチノースーオクタ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル等が挙げられる。

[0098] [化36]



[0099] 上記式 (I I j) 中、 R_1 は水素原子またはメチル基を表し、#3および#4は結合手を表し、#3と#4が結合する。

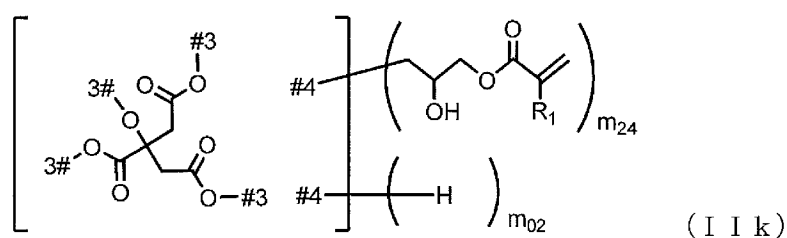
上記式 (I I j) 中、 m_{28} は2～8の整数、好ましくは3～8の整数を表し、 m_{06} は0～6の整数を表し、 $m_{28} + m_{06} = 8$ を満足する。

上記一般式 (I I j) で表される化合物としては、例えば、ラクトースートリ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、ラクトースーテトラ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、ラクトースーペンタ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、ラクトースーヘキサ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、ラクトースーヘプタ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、ラクトースーオクタ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、マルトースートリ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル}

ル} エーテル、マルトースーテトラ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、マルトースーペンタ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、マルトースーヘキサ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、マルトースーヘプタ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、マルトースーオクタ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、

トレハロースートリ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、トレハロースーテトラ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、トレハロースーペンタ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、トレハロースーヘキサ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、トレハロースーヘプタ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル、トレハロースーオクタ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテル等が挙げられる。

[0100] [化37]



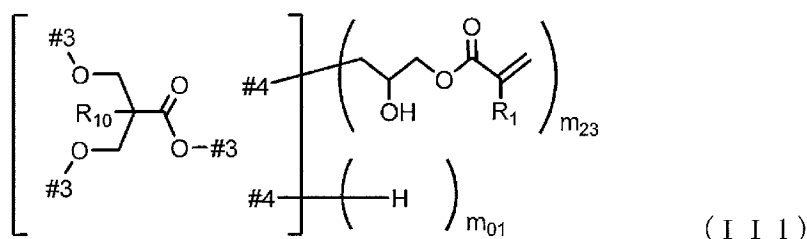
[0101] 上記式 (I I k) 中、 R_1 は水素原子またはメチル基を表し、#3および#4は結合手を表し、#3と#4が結合する。

上記式 (I I k) 中、 m_{24} は2~4の整数、好ましくは3~4の整数を表し、 m_{02} は0~2の整数、好ましくは0または1を表し、 $m_{24} + m_{02} = 4$ を満足する。

上記一般式 (I I k) で表される化合物としては、例えば、クエン酸ートリ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エステル、

クエン酸ーモノ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル}
 } エーテルトリ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル}
 } エステル等が挙げられる。

[0102] [化38]



上記式 (I I I) 中、 R_{10} は、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基、フェニル基、ベンジル基、水酸基、ヒドロキシメチル、またはヒドロキシエチルを表し、 R_1 は水素原子またはメチル基を表し、#3および#4は結合手を表し、#3と#4が結合する。

[0103] 上記式 (I I I) 中、 m_{23} は2～3の整数を表し、 m_{01} は0または1の整数を表し、 $m_{23} + m_{01} = 3$ を満足する。上記 m_{23} および m_{01} としては、 m_{23} が3を表し、 m_{01} が0を表すことが好ましい。

上記一般式 (I I I) で表される化合物としては、例えば、ジメチロール酢酸ージ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテルーモノ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エステル、

ジメチロールプロピオン酸ージ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテルーモノ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エステル、

ジメチロール酪酸ージ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エーテルーモノ {3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル} エステル等が挙げられる。

[0104] 上記一般式 (I I b) ～ (I I I) で表される化合物の中でも、一般式 (I I b) ～ (I I f) で表される化合物が好ましく、一般式 (I I b) およ

び(11e)で表される化合物がより好ましい。

[0105] 上記化合物(11)の分子量は、通常100～30,000、好ましくは200～10,000、より好ましくは300～5,000である。

上記化合物(11)は1種単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよい。

[0106] なお、本発明で単層膜を製造するために用いる組成物には上記化合物(11)が含まれるが、上記化合物(11)の少なくとも一部が反応してオリゴマーの形になって上記組成物に含まれていてもよい。なお、ここでいうオリゴマーとは上記化合物(11)から形成される繰り返し単位を通常2～20含むものである。

[0107] 上記化合物(11)は公知の方法又は公知に準ずる方法により製造できる。また、上記化合物(11)は市販品としても入手できる。

本発明に於いて、従来の架橋重合性化合物(例えば、WO2007/064003号公報、WO2012/014829号公報などに記載の架橋重合性化合物)に対して、親水性化合物(1)の表面へ偏析(傾斜化)を阻害せず溶解性を高められる特定構造の高極性の架橋重合性化合物(11)を見出すことにより、化合物(1)と化合物(11)とを含む組成物を重合して得られた架橋樹脂からなる単層膜について、親水性を維持しつつ透明性を飛躍的に向上させることが可能となった。

[0108] 例えば、従来の技術では親水性と高い透明性を両立させる事が非常に困難であった親水性化合物(1)：一般式(101)と一般式(121)で表される化合物、一般式(101)と一般式(122)で表される化合物、一般式(102)と一般式(121)で表される化合物、一般式(102)と一般式(122)で表される化合物、一般式(103)と一般式(121)で表される化合物、一般式(103)と一般式(122)で表される化合物を用いる場合に於いて、高い効果が得られるようになった。それらの中でも、一般式(101)と一般式(121)で表される化合物、および一般式(101)と一般式(122)で表される化合物を用いる場合においては、よ

り顕著な効果が得られるようになった。

[0109] [その他の成分]

本発明で単層膜を製造するために用いる組成物には、必要に応じて、上記化合物(Ⅰ)および化合物(ⅠⅠ)以外のその他の成分が含まれていてもよい。

[0110] その他の成分としては、例えば、シリカ粒子(V)が挙げられる。上記組成物中にシリカ粒子(V)が含まれることにより、レベリング性を向上させたり、つや消し効果(光沢制御)を付与したりすることができる。

[0111] 上記組成物中、上記シリカ粒子(V)は、通常0.00001~50重量%の範囲、好ましくは0.0001~30重量%の範囲、より好ましくは0.001~20重量%の範囲で含まれる。

[0112] 上記組成物中には、上記シリカ粒子(VⅠ)以外にも、その他の成分として、例えば、重合開始剤、重合促進剤、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤(HALS)、溶剤、触媒、赤外線吸収剤、ラジカル捕捉剤、内部離型剤、酸化防止剤、重合禁止剤、色素、バインダー、界面活性剤、分散剤、レベリング剤等の添加剤が含まれていてもよい。

[0113] 上記組成物から本発明の単層膜を製造する際には、その組成物を重合させるが、放射線、例えば、紫外線により重合させる場合には、光重合開始剤を混合物に添加する。また、熱により重合させる場合には、熱重合開始剤を添加する。

[0114] 光重合開始剤としては、光ラジカル重合開始剤、光カチオン重合開始剤、および光アニオン重合開始剤等が挙げられるが、これら光重合開始剤の中でも、光ラジカル重合開始剤が好ましい。

[0115] 上記光ラジカル重合開始剤としては、例えば、イルガキュアー127(チバ・スペシャリティール・ケミカルズ社製)、イルガキュアー651(チバ・スペシャリティール・ケミカルズ社製)、イルガキュアー184(チバ・スペシャリティール・ケミカルズ社製)、ダロキュアー1173(チバ・スペシャリティール・ケミカルズ社製)、ベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、イルガキュアー500(チバ・スペシャリティール・ケミカルズ社製)、

イルガキュアー 2959 (チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製)、イルガキュアー 907 (チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製)、イルガキュアー 369 (チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製)、イルガキュアー 1300 (チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製)、イルガキュアー 819 (チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製)、イルガキュアー 1800 (チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製)、ダロキュアー TPO (チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製)、ダロキュアー 4265 (チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製)、イルガキュアー OXE01 (チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製)、イルガキュアー OXE02 (チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製)、エサキュアー KT55 (ランベルティー社製)、エサキュアー ONE (ランベルティー社製)、エサキュアー KIP150 (ランベルティー社製)、エサキュアー KIP100F (ランベルティー社製)、エサキュアー KT37 (ランベルティー社製)、エサキュアー KTO46 (ランベルティー社製)、エサキュアー 1001M (ランベルティー社製)、エサキュアー KIP/EM (ランベルティー社製)、エサキュアー DP250 (ランベルティー社製)、エサキュアー KB1 (ランベルティー社製)、2, 4-ジエチルチオキサントン等が挙げられる。

[0116] これら光重合開始剤の中でも、イルガキュアー 127 (チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製)、イルガキュアー 184 (チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製)、ダロキュアー 1173 (チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製)、イルガキュアー 500 (チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製)、イルガキュアー 819 (チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製)、ダロキュアー TPO (チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製)、エサキュアー ONE (ランベルティー社製)、エサキュアー KIP100F (ランベルティー社製)、エサキュアー KT37 (ランベルティー社製) およびエサキュアー KTO46 (ランベルティー社製) などが好ましい。

[0117] 上記光カチオン重合開始剤としては、例えば、イルガキュアー 250 (チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製)、イルガキュアー 784 (チバ・

スペシャリティー・ケミカルズ社製）、エサキュアー１０６４（ランベルティー社製）、CYRAURE UV１６９９０（ユニオンカーバイト日本社製）、アデカオプトマーＳＰ－１７２（旭電化社製）、アデカオプトマーＳＰ－１７０（旭電化社製）、アデカオプトマーＳＰ－１５２（旭電化社製）、アデカオプトマーＳＰ－１５０（旭電化社製）等が挙げられる。

[0118] 上記熱重合開始剤としては、例えば、メチルイソブチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド等のケトンパーオキサイド類；イソブチリルパーオキサイド、 α -クロロベンゾイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド等のジアシルパーオキサイド類；トリス（ t -ブチルパーオキシ）トリアジン、 t -ヌチルクミルパーオキサイド等のジアルキルパーオキサイド類；２，２-ビス（４，４-ジ- t -ブチルパーオキシシクロヘキシル）プロパン、２，２-ジ（ t -ブチルパーオキシ）ブタン等のパーオキシケタール類； α -クミルパーオキシネオデカノエート、 t -ブチルパーオキシピバレート、２，４，４-トリメチルペンニルパーオキシ-２-エチルヘキサノエート、 t -ブチルパーオキシ-２-エチルヘキサノエート、 t -ブチルパーオキシ-３，５，５-トリメチルヘキサノエート等のアルキルパーエステル類；ジ-３-メトキシブチルパーオキシジカーボネート、ビス（４- t -ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート、 t -ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジエチレングリコールビス（ t -ブチルパーオキシカーボネート）等のパーカーボネート類等が挙げられる。

[0119] 上記光重合開始剤および熱重合開始剤の使用量は、化合物（１）および（１１）の合計に対して、好ましくは０．１～２０重量％の範囲、より好ましくは０．５～１０重量％の範囲、さらに好ましくは１～５重量％の範囲である。

[0120] 上記光重合開始剤を使用する場合には、光重合促進剤を併用してもよい。光重合促進剤としては、例えば、２，２-ビス（２-クロロフェニル）-４

， 5'-テトラフェニル-2'-H-＜1， 2'＞ビイミダゾール、トリス（4-ジメチルアミノフェニル）メタン、4， 4'-ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン、2-エチルアントラキノン、カンファーキノン等が挙げられる。

[0121] 本発明の単層膜を、例えば防汚材料または防曇材料として使用し、長期間外部に曝されても変質しないようにするためには、本発明で単層膜を製造するために用いる組成物に、さらに紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤を添加した耐候処方組成物とすることが望ましい。

[0122] 上記紫外線吸収剤は特に限定はされず、例えば、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、トリアジン系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾエート系紫外線吸収剤、プロパンジオック酸エステル系紫外線吸収剤、オキサニリド系紫外線吸収剤等の種々の紫外線吸収剤を用いることができる。

[0123] 上記紫外線吸収剤としては、例えば、2-（2H-ベンゾトリアゾール-2-イル）-p-クレゾール、2-（2H-ベンゾトリアゾール-2-イル）-4-tert-ブチルフェノール、2-（2H-ベンゾトリアゾール-2-イル）-4， 6-ジ-tert-ブチルフェノール、2-（2H-ベンゾトリアゾール-2-イル）-4， 6-ビス（1-メチル-1-フェニルエチル）フェノール、2-（2H-ベンゾトリアゾール-2-イル）-4-（1， 1， 3， 3-テトラメチルブチル）-6-（1-メチル-1-フェニルエチル）フェノール、2-（2H-ベンゾトリアゾール-2-イル）-4-（3-オン-4-オキサードデシル）-6-tert-ブチルフェノール、2-（5-クロロ（2H）-ベンゾトリアゾール-2-イル）-4-（3-オン-4-オキサードデシル）-6-tert-ブチルフェノール、2-（5-クロロ（2H）-ベンゾトリアゾール-2-イル）-4-メチル-6-tert-ブチルフェノール、2-（2H-ベンゾトリアゾール-2-イル）-4， 6-ジ-tert-ブチルフェノール、2-（5-クロロ（2H）-ベンゾトリアゾール-2-イル）-4， 6-ジ-tert-ブチルフェ

ノール、2-（2H-ベンゾトリアゾール-2-イル）-4-tert-オクチルフェノール、2-（2H-ベンゾトリアゾール-2-イル）-4-メチル6-n-ドデシルフェノール、メチル-3- {3-（2H-ベンゾトリアゾール-2-イル）-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル} プロピオネート／ポリエチレングリコール300の反応性生物等のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤；2-（4-フェノキシ-2-ヒドロキシフェニル）-4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン、2-（2-ヒドロキシ-4-オキサヘキサデシロキシ）-4,6-ジ（2,4-ジメチルフェニル）-1,3,5-トリアジン、2-（2-ヒドロキシ-4-オキサヘプタデシロキシ）-4,6-ジ（2,4-ジメチルフェニル）-1,3,5-トリアジン、2-（2-ヒドロキシ-4-iso-オクチロキシフェニル）-4,6-ジ（2,4-ジメチルフェニル）-1,3,5-トリアジン、商品名チヌビン400（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ株式会社製）、商品名チヌビン405（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ株式会社製）、商品名チヌビン460（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ株式会社製）、商品名チヌビン479（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ株式会社製）等のトリアジン系紫外線吸収剤；2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤；2,4-ジ-tert-ブチルフェニル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート等のベンゾエート系紫外線吸収剤；プロパンジオック酸- {（4-メトキシフェニル）-メチレン}-ジメチルエステル、商品名ホスタビンPR-25（クラリアント・ジャパン株式会社製）、商品名ホスタビンBCAP（クラリアント・ジャパン株式会社製）等のプロパンジオック酸エステル系紫外線吸収剤；2-エチル-2'-エトキシオキサニリド、商品名Sanduvor VSU（クラリアント・ジャパン株式会社製）等のオキサニリド系紫外線吸収剤等が挙げられる。これら紫外線吸収剤の中でもトリアジン系紫外線吸収剤が好ましい傾向にある。

[0124] 上記ヒンダードアミン系光安定剤（Hindered Amin Light

t Stabilizers: 略称HALS) は、通常、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン骨格を有する化合物の総称であり、分子量により、低分子量HALS、中分子量HALS、高分子量HALS及び反応型HALSに大別される。ヒンダードアミン系光安定剤としては、例えば、商品名チヌビン111FDL (チバ・スペシャリティール・ケミカルズ株式会社製)、ビス(1-オクチロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート (商品名チヌビン123 (チバ・スペシャリティール・ケミカルズ株式会社製))、商品名チヌビン144 (チバ・スペシャリティール・ケミカルズ株式会社製)、商品名チヌビン292 (チバ・スペシャリティール・ケミカルズ株式会社製)、商品名チヌビン765 (チバ・スペシャリティール・ケミカルズ株式会社製)、商品名チヌビン770 (チバ・スペシャリティール・ケミカルズ株式会社製)、N, N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン-2, 4-ビス[N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ]-6-クロロ-1, 3, 5-トリアジン縮合物 (商品名CHIMASSORB119FL (チバ・スペシャリティール・ケミカルズ株式会社製))、商品名CHIMASSORB2020FDL (チバ・スペシャリティール・ケミカルズ株式会社製)、コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン重縮合物 (商品名CHIMASSORB622LD (チバ・スペシャリティール・ケミカルズ株式会社製))、ポリ[{6-(1, 1, 3, 3-テトラメチル-ブチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル} { (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ} ヘキサメチレン { (2, 2, 6, 6-テトラメチルラウリル-4-ピペリジル)イミノ}] (商品名CHIMASSORB944FD (チバ・スペシャリティール・ケミカルズ株式会社製))、商品名Sanduvor3050 Liq. (クラリアント・ジャパン株式会社製)、商品名Sanduvor3052 Liq. (クラリアント・ジャパン株式会社製)、商品名Sanduvor3058 Liq. (クラリアント・ジャパン株式会社製)、商品名Sandu

v o r 3 0 5 1 P o w d e r . (ク ラ リ ア ン ト ・ ジ ャ パ ン 株 式 会 社 製) 、 商 品 名 S a n d u v o r 3 0 7 0 P o w d e r . (ク ラ リ ア ン ト ・ ジ ャ パ ン 株 式 会 社 製) 、 商 品 名 V P S a n d u v o r P R - 3 1 (ク ラ リ ア ン ト ・ ジ ャ パ ン 株 式 会 社 製) 、 商 品 名 ホ ス タ ビ ン N 2 0 (ク ラ リ ア ン ト ・ ジ ャ パ ン 株 式 会 社 製) 、 商 品 名 ホ ス タ ビ ン N 2 4 (ク ラ リ ア ン ト ・ ジ ャ パ ン 株 式 会 社 製) 、 商 品 名 ホ ス タ ビ ン N 3 0 (ク ラ リ ア ン ト ・ ジ ャ パ ン 株 式 会 社 製) 、 商 品 名 ホ ス タ ビ ン N 3 2 1 (ク ラ リ ア ン ト ・ ジ ャ パ ン 株 式 会 社 製) 、 商 品 名 ホ ス タ ビ ン P R - 3 1 (ク ラ リ ア ン ト ・ ジ ャ パ ン 株 式 会 社 製) 、 商 品 名 ホ ス タ ビ ン 8 4 5 (ク ラ リ ア ン ト ・ ジ ャ パ ン 株 式 会 社 製) 、 商 品 名 ナ イ ロ ス タ ッ プ S - E E D (ク ラ リ ア ン ト ・ ジ ャ パ ン 株 式 会 社 製) 等 が 挙 げ ら れ る。

[0125] 上記紫外線吸収剤およびヒンダードアミン系光安定剤の添加量は、特に限定はされないが、化合物(Ⅰ)および(ⅠⅠ)の合計に対して、紫外線吸収剤は、通常0.1～20重量%、好ましくは0.5～10重量%であり、ヒンダードアミン系光安定剤は、通常0.1～10重量%、好ましくは0.5～5重量%、より好ましくは1～3重量%の範囲である。紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤の添加量が上記範囲内である場合には、本発明で単層膜を製造するために用いる組成物から得られる単層膜の耐候性改良効果が大きくなる。紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤の添加量が上記範囲未満である場合には、得られる親水性の架橋樹脂、例えば単層膜の耐候性の改良効果が小さくなる傾向にある。一方、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤の添加量が上記範囲を超える場合には、上記組成物の重合が不十分な場合がある。

[0126] 化合物(Ⅰ)および化合物(ⅠⅠ)を含む本発明の単層膜を製造するために用いる組成物には、単層膜作製時の作業性などを考慮すると、溶剤が含まれていてもよい。

上記溶剤としては、表面が親水性の架橋樹脂が得られる限り特に制限はないが、本発明で用いる単量体組成物に含まれる構成成分に対して反応したり、該構成成分と塩を形成したりするなど相互作用の強すぎる溶剤、および沸

点が高すぎる溶剤、例えば沸点が200℃を超える溶剤は好ましくない。例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N-(2-エチルヘキシル)エタノールアミン、N-ブチルジエタノールアミン、N-ヘキシルジエタノールアミン、N-ラウリルジエタノールアミン、N-セチルジエタノールアミンなどのヒドロキシエチルアミノ構造を有するエタノールアミン系化合物〔NR^aR^b(CH₂CH₂OH) : R^aおよびR^bは独立して、水素、炭素数1〜15のアルキル基、またはCH₂CH₂OH基である。〕は、化合物(1)に含まれる親水基と相互作用、例えばスルホン酸基に代表されるアニオン性親水基とは塩または塩に近い形を形成しやすく、また蒸発しにくいいため、塗布した混合物から溶剤を除去しようとしても、外気に接する表面へ移動しにくく内部に残留する傾向にある。したがって、化合物(1)に含まれる親水基が、塗布物の外気に接する表面への傾斜(集中化)起こりにくい傾向にある。そのため、上記エタノールアミン系化合物は溶剤としては望ましくない。

[0127] 本発明においては上述のような溶剤を除き、化合物(1)および化合物(11)の溶解性などを考慮して、適切な溶媒を使用できる。しかもその溶媒として、従来の組成物で使用する溶媒と比較して、より多くの種類の溶媒が使用できる。例えば、従来の組成物の一例(WO2007/064003号公報, WO2012/014829号公報など)において、その組成物に比較的多くの溶剤を含む状態(低固形分)で使用する場合、低極性の溶剤のみを大量に使用すると、親水性化合物(本願化合物(1)に相当)または架橋重合性化合物(本願化合物(11)に相当)が分離して、均一な溶液(組成物)が作製できない場合があり、均一でない溶液をそのまま基材に塗布すると、透明性が低く不均一な塗布物(例えば、塗膜)しか得られず、例えば、透明性がある程度必要とされる用途などでは使用できない場合があった。

[0128] 一方、本発明では、水酸基を3つ以上と、重合性炭素-炭素二重結合を有する官能基を2つ以上とを有する特定の化合物(11)を組成物中に含ませることにより、組成物中での化合物(1)の溶解性が向上し、比較的極性の低

い溶剤でも使用可能となり、また溶剤の使用量をより少なくすることも可能となった。

[0129] 上記溶剤の溶解パラメーター（S P 値） σ （ cal/cm^3 ）^{1/2}としては、
8.4（ cal/cm^3 ）^{1/2}以上が好ましく、9.0（ cal/cm^3 ）^{1/2}以上
がより好ましく、9.3（ cal/cm^3 ）^{1/2}以上がさらに好ましく、9.5
（ cal/cm^3 ）^{1/2}以上がよりさらに好ましい。

[0130] 好適な溶剤としては、例えば、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（IPA）、1-ブタノール、イソブタノール、1-
ペンタノール（1-アミルアルコール）、イソペンタノール、2-ペンタノール、
3-ペンタノール、シクロヘキサノール、1-メトキシ-2-プロパノール（メトキシプロパノール）、
2-メトキシ-1-プロパノール、2-
メトキシ-1-エタノール（メトキシエタノール）、2-イソプロポキシ-
1-エタノール、アセトニトリル、および水等が挙げられる。

[0131] これら溶剤の中でも、メタノール、エタノール、1-プロパノール、1-
ブタノール、1-ペンタノール（1-アミルアルコール）などの、S P 値で
9.0（ cal/cm^3 ）^{1/2}以上の1級アルコール、および1-メトキシ-2-
プロパノール（メトキシプロパノール）、2-メトキシ-1-エタノール
（メトキシエタノール）、2-イソプロポキシ-1-エタノール等のS P 値
で9.0（ cal/cm^3 ）^{1/2}以上のアルコキシアアルコールがより好ましい。

[0132] ここでいう溶解パラメーター（S P 値）は以下に示す簡易計算法によって
容易に計算することができる。

溶解パラメーター σ の計算式

1) 1 mol 当たりの蒸発潜熱

$H_b = 21 \times (273 + T_b)$ （単位： cal/mol ）， T_b ：沸点（
°C）

2) 25°Cでの1 mol 当たりの蒸発潜熱

$H_{25} = H_b \times \{1 + 0.175 \times (T_b - 25) / 100\}$ （単位： cal/mol ）， T_b ：沸点（°C）

3) 分子間結合エネルギー $E = H25 - 596$ (単位: cal/mol)

4) 溶剤 1 ml (cm³) 当たりの分子間結合エネルギー

$E1 = E \times D / Mw$ (単位: cal/cm³), D : 密度 (g/cm³), Mw : 分子量

5) 溶解パラメーター (SP 値) $\sigma = (E1)^{1/2}$ (単位: (cal/cm³)^{1/2})

本発明の組成物に含まれる溶剤の量は、本発明により得られる親水性架橋樹脂、例えば単層膜の物性、経済性等を考慮して適宜決定できる。

[0133] 溶剤の使用量は、上記組成物に含有される固形分（化合物（I）、化合物（II）、ならびに必要に応じて含まれるシリカ（IV）および上記添加剤の合計量）の濃度（固形分／（固形分＋溶剤）×100）で、通常1重量%以上、好ましくは10～90重量%、より好ましくは20～80重量%、さらに好ましくは30～70重量%の範囲である。

[0134] 上記組成物には、必要に応じて、上記添加剤以外の添加剤を添加してもよい。例えば、界面活性剤を添加することにより、親水基が表面に偏在（傾斜化）した親水性架橋樹脂が得られるようになるため、これらの架橋樹脂からなる高い親水性と透明性を有する単層膜およびその単層膜が積層された高親水性の積層体が従来よりも容易に幅広い材料で得られるようになる。

[0135] 例えば、得られる親水性架橋樹脂の機械的強度および熱的強度を向上したり、光応答性および殺菌性等を付与する目的等で、本発明の組成物中に酸化チタン、その他の金属および金属酸化物等を添加することもでき、得られる親水性架橋樹脂の屈折率を高くする目的等で、硫黄原子を有する化合物を添加することもでき、殺菌性、抗菌性を付与する目的等で、銀、リチウム等の金属塩、ヨウ素及びヨードニウム塩等を上記組成物に添加することができる。これら添加剤の添加量は、その目的に応じて適宜設定できるが、化合物（I）および化合物（II）の合計に対して、通常0.01～200重量%の範囲、好ましくは0.1～100重量%の範囲である。

[0136] 本発明の組成物が上記溶剤を含む場合には、基材等に組成物を塗布後、後述する重合を行う前に、加熱等により溶剤を充分除去することが好ましい。上記組成物からの溶剤の除去が不十分な場合、化合物（１）に由来する親水基（アニオン性親水基、カチオン性親水基、および水酸基から選ばれる少なくとも一つの親水基）が、塗布物の外気に接する表面への移動がより少なくなるため、得られる親水性架橋樹脂の親水性等がより小さくなる傾向にある。また、塗布物の外気に接する表面に上記親水基が移動した場合であっても、上記組成物中に溶媒が残存すると、外気に接する表面に存在する大気（疎水性）との反発する相互作用が働き、塗布物の内部へその親水基がより移動しやすくなる傾向にある。そのため、得られる親水性架橋樹脂、例えば単層膜の親水基の外気に接する表面への傾斜が不十分になる場合があり、また親水性が低下する場合があり、さらに基材との密着性も低下する傾向にある。したがって、上記組成物中の重合直前の残存溶剤はより少ない方が好ましい傾向にあり、通常１０重量％以下、好ましくは５重量％以下、より好ましくは３重量％以下、さらに好ましくは１重量％以下である。

[0137] 溶剤除去の際の温度は適時決められるが、通常室温～２００℃の範囲、好ましくは３０～１５０℃の範囲、さらに好ましくは４０～１２０℃の範囲である。

上記組成物からの溶剤除去のための時間は適時決定すればよいが、生産性を考慮した場合、短時間の方が好ましい傾向にある。例えば、通常３０分以下、好ましくは１０分以下、好ましくは５分以下、より好ましくは３分以下、さらに好ましくは２分以下の時間で溶剤除去すればよい。溶剤除去の際の雰囲気は大気でも窒素等の不活性ガスでも構わないが、雰囲気の湿度が低い方が得られる親水性架橋樹脂（例えば単層膜）の外観が悪化（ゆず肌、透明性低下など）しないなど好ましい傾向にある。具体的には、雰囲気の湿度は８０％以下が好ましく、６５％以下がより好ましく、５５％以下がさらに好ましい。

[0138] 風を伴い溶剤を除去する場合の風速は、好ましくは３０ｍ／秒以下、より

好ましくは0.1～30m/秒の範囲、さらに好ましくは0.2～20m/秒の範囲、特に好ましくは0.3～10m/秒の範囲である。

[0139] 溶剤除去の際の圧力は特に限定されず、常圧または減圧が比較的に好ましいが、微加圧であってもよい。

本発明の上記組成物を基材等に塗布して重合することにより、本発明の親水性架橋樹脂、例えば単層膜が得られる。上記重合方法には特に制限はなく、例えば、熱または放射線を用いて、あるいは両者を併用して重合することができる。

[0140] 上記重合は大気下で行うこともできるが、窒素等の不活性ガス雰囲気下で行った場合は重合時間を短縮できる点で好ましい。

熱を用いて重合する場合、通常、上記組成物に有機過氧化物等の熱ラジカル発生剤を加え室温から300℃以下の範囲で加熱する。

[0141] 放射線を用いて重合する場合、放射線としては波長領域が0.0001～800nm範囲のエネルギー線を用いることができる。上記放射線は、 α 線、 β 線、 γ 線、X線、電子線、紫外線、可視光等に分類されており、上記混合物の組成に応じて適宜選択して使用できる。これら放射線の中でも紫外線が好ましく、紫外線の出力ピークは、好ましくは200～450nmの範囲、より好ましくは230～445nmの範囲、さらに好ましくは240～430nmの範囲、特に好ましくは250～400nmの範囲である。上記出力ピークの範囲の紫外線を用いた場合には、重合時の黄変及び熱変形等の不具合が少なく、且つ紫外線吸収剤を添加した場合も比較的短時間で重合を完結できる。

[0142] また、上記組成物中に紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系安定剤が添加されている場合には、出力ピークが250～280nmまたは370～430nmの範囲の紫外線を用いることが好ましい。

[0143] 放射線により上記組成物の重合を行う場合には、酸素による重合阻害を回避する目的で、上記組成物を基材等に塗布して、必要に応じて乾燥を行った後、該塗布層を被覆材（フィルム等）で被覆し放射線を照射して重合しても

よい。被覆材で該塗布層を被覆する際には、該塗布層と被覆材との間に空気（酸素）を含まないように密着することが望ましい。酸素を遮断することにより、例えば、（光）重合開始剤量および放射線照射量を減らせる場合がある。

[0144] 上記被覆材としては、酸素が遮断される材料であれば如何なる材料および形態でも構わないが、操作性の面からフィルムが好ましく、それらフィルム中でも放射線重合が容易な透明フィルムが好ましい。フィルムの厚さは通常 $3 \sim 200 \mu\text{m}$ の範囲であり、それらの中でも $5 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましく、 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ であればさらに好ましい。

[0145] 上記被覆材として好ましく用いられるフィルムの材質としては、例えば、ポリビニルアルコール（PVA）、エチレン・ビニルアルコール共重合体等のビニルアルコール系重合体、ポリアクリルアミド、ポリイソプロピルアクリルアミド、ポリアクリロニトリル、ポリカーボネート（PC）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリスチレン（PS）、二軸延伸ポリプロピレン（OPP）が挙げられる。

[0146] なお、装置は高価だが、 $0.01 \sim 0.002 \text{ nm}$ の範囲の電子線を放射線として用いると、短時間で重合が完結できるため好ましい。

このようにして得られた本発明の親水性架橋樹脂からなる単層膜では、アニオン性親水基の表面濃度（ S_a ）と、これら親水基の単層膜の膜厚 $1/2$ 地点における深部濃度（ D_a ）の傾斜度（アニオン濃度比）（ S_a/D_a ）が通常 1.1 以上であり、好ましくは 1.2 以上、より好ましくは 1.3 以上であり、さらに好ましくは 1.5 以上である。

[0147] 本発明の単層膜は、通常、基材の少なくとも片面上に設けられ上記親水基を有する被膜として設けられている。そしてこの単層膜中では、上記親水基が、基材側の膜深部から表面まで分布し、特に単層膜が外気と接する最表面に多く分布するように濃度差（傾斜度（親水基濃度比）（ S_a/D_a ））を有している。

[0148] これは、上記組成物を基材等に塗布して、熱、放射線等により重合すると

、アニオン性親水基、カチオン性親水基、および水酸基から選ばれる少なくとも1種の親水基が外気に接する表面に自己集合した後、架橋樹脂からなる単層膜が形成されるためであると考えられる。

[0149] このように、本発明の架橋樹脂からなる単層膜は、その表面に上記親水基が高濃度で存在するので、防曇性、防汚性またはセルフクリーニング性、帯電防止性または埃付着防止性等に優れる。

[0150] 上記傾斜度（親水基濃度比）は、所定の単層膜サンプルを斜めに切断し、単層膜の外気に接していた表面と、単層膜の膜厚1/2地点とにおける、アニオン性親水基（例えば、スルホン酸基、カルボキシル基、リン酸基など）の濃度を、飛行時間型2次イオン質量分析装置（TOF-SIMS）を用いてフラグメントイオン強度としてそれぞれ測定して、その値（相対強度）から求める。

[0151] 本発明の架橋樹脂からなる単層膜の水接触角は通常50°以下であり、好ましくは30°以下であり、より好ましくは20°以下、さらに好ましくは10°以下である。

水接触角が上記数値以下の単層膜は、親水性が高く、水となじみ（濡れ）やすく親水性材料として優れる。そのため、例えば、防曇材料、防曇被膜（以下、防曇コートとも言う）、防汚材料、防汚被膜またはセルフクリーニングコート、並びに帯電防止材、帯電防止被膜またはほこり付着防止コート等に有用である。たとえば、防曇コートとして用いた場合には、膜表面に水滴が広がり水膜を形成させることができるため防曇効果に優れ、またセルフクリーニングコートとして用いると水が汚れとコーティング面の間に入り込み汚れを浮かせて除去することができるため防汚効果に優れている。さらに親水性の単層膜は、水が広がることにより蒸発面積が拡大し、蒸発速度が向上して乾燥が早くなる。

[0152] また、本発明の単層膜は親水性基を高濃度で表面に偏析（集中化）させているため、偏析させていない従来の親水性の被膜に比べて帯電防止性に優れ、帯電防止材、帯電防止被膜、ほこり付着防止コート等としても有用である。

。

[0153] 上記水接触角が 30° 以下、好ましくは 20° 以下、より好ましくは 10° 以下である場合は、本発明の架橋樹脂からなる単層膜は、防曇材料、防汚材料、速乾性材料、帯電防止材料として特に好ましく用いられる。なお、上記水接触角は通常 0° 以上である。

[0154] 本発明の親水性の架橋樹脂、典型的には単層膜（共重合体）の膜厚は、用途により適宜決め得るが、通常 $0.0001\sim500\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.05\sim500\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.1\sim300\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.5\sim100\mu\text{m}$ 、さらにより好ましくは $1\sim50\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $2\sim30\mu\text{m}$ の範囲である。

[0155] 本発明の親水性架橋樹脂、例えば単層膜の形成方法には特に制限はないが、例えば、上記組成物を基材表面に塗布した後、必要に応じて乾燥した後、重合させることによって形成することができる。

[0156] 上記基材としては、例えば、ガラス、シリカ、金属、金属酸化物等の無基材料からなる基材、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリアセチルセルロース（TAC）、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体（ABS）、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、塩化ビニル樹脂、シリコーン樹脂、紙、パルプ等の有機材料からなる基材、不飽和ポリエステル樹脂と炭酸カルシウムなどの充填材とガラス繊維などを複合したSMCおよびBMCなどの有機無機基材、並びにこれらの無機材料、有機材料、さらには有機無機複合材料からなる基材の表面に塗装が施された、塗料硬化物層を有する基材等が挙げられる。

[0157] また、これら基材表面は必要に応じて、基材表面を活性化することを目的に、コロナ処理、オゾン処理、酸素ガスもしくは窒素ガス等を用いた低温プラズマ処理、グロー放電処理、化学薬品等による酸化処理、火炎処理等の物理的または化学的処理を施すこともできる。またこれら処理に替えてあるいはこれら処理に加えてプライマー処理、アンダーコート処理、アンカーコー

ト処理を施してもよい。

[0158] 上記プライマー処理、アンダーコート処理、アンカーコート処理に用いるコート剤としては、例えば、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリウレタン系樹脂、エポキシ樹脂、フェノール系樹脂、（メタ）アクリル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリエチレンおよびポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂またはその共重合体ないし変性樹脂、セルロース系樹脂等の樹脂をビヒクルの主成分とするコート剤を用いることができる。上記コート剤としては、溶剤型コート剤、水性型コート剤のいずれであってもよい。

[0159] これらコート剤の中でも、変性ポリオレフィン系コート剤、エチルビニルアルコール系コート剤、ポリエチレンイミン系コート剤、ポリブタジエン系コート剤、ポリウレタン系コート剤；

ポリエステル系ポリウレタンエマルジョンコート剤、ポリ塩化ビニルエマルジョンコート剤、レタンアクリルエマルジョンコート剤、シリコンアクリルエマルジョンコート剤、酢酸ビニルアクリルエマルジョンコート剤、アクリルエマルジョンコート剤；

スチレンーブタジエン共重合体ラテックスコート剤、アクリルニトリルーブタジエン共重合体ラテックスコート剤、メチルメタクリレートーブタジエン共重合体ラテックスコート剤、クロロプレンラテックスコート剤、ポリブタジエンラテックスのゴム系ラテックスコート剤、ポリアクリル酸エステルラテックスコート剤、ポリ塩化ビニリデンラテックスコート剤、ポリブタジエンラテックスコート剤、あるいはこれらラテックスコート剤に含まれる樹脂のカルボン酸変性物ラテックスもしくはディスパージョンからなるコート剤が好ましい。

[0160] これらコート剤は、例えば、グラビアコート法、リバースロールコート法、ナイフコート法、キスコート法などにより塗布することができ、基材への塗布量は、乾燥状態で、通常 $0.05 \text{ g/m}^2 \sim 10 \text{ g/m}^2$ である。

[0161] これらコート剤の中では、ポリウレタン系コート剤がより好ましい。ポリウレタン系のコート剤は、そのコート剤に含まれる樹脂の主鎖あるいは側鎖

にウレタン結合を有するものである。ポリウレタン系コート剤は、例えば、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、またはアクリルポリオールなどのポリオールとイソシアネート化合物とを反応させて得られるポリウレタンを含むコート剤である。

[0162] これらポリウレタン系コート剤の中でも、縮合系ポリエステルポリオール、ラクトン系ポリエステルポリオールなどのポリエステルポリオールとトリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート等のイソシアネート化合物とを混合して得られるポリウレタン系コート剤が、密着性に優れているため好ましい。

[0163] ポリオール化合物とイソシアネート化合物とを混合する方法は、特に限定されない。また配合比も特に制限されないが、イソシアネート化合物が少なすぎると硬化不良を引き起こす場合があるためポリオール化合物のOH基とイソシアネート化合物のNCO基が当量換算で2/1～1/40の範囲であることが好適である。

[0164] 本発明における基材では、上記表面活性化処理された基材面を含んでもよい。

このようにして基材表面を本発明の架橋樹脂からなる単層膜を形成したものは、基材と単層膜とを含む積層体として用いることができる。例えば、上記単層膜が防曇被膜、防汚被膜、速乾性被膜、または帯電防止被膜である場合には、防曇被膜、防汚被膜、速乾性被膜または帯電防止被膜で基材が被覆された積層体が得られる。

[0165] また、基材がフィルムの場合には、例えば、本発明の単層膜を形成しない面に、後述の粘着層を設けることもできるし、さらに粘着層の表面に剥離フィルムを設けることもできる。基材フィルムの他の片面に粘着層を積層しておくと、本発明の単層膜を有する積層フィルムを防曇フィルムおよび防汚フィルムとして、ガラス、浴室等の鏡、ディスプレイ、テレビ等の表示材料表面、看板、広告、案内板等の案内板、鉄道、道路等の標識、建物の外壁、窓ガラス等に容易に貼付できる。

[0166] 粘着層に用いる粘着剤は特に制限はなく、公知の粘着剤を用いることができる。粘着剤としては、例えば、アクリル系粘着剤、ゴム系粘着剤、ビニルエーテルポリマー系粘着剤、およびシリコン粘着剤等が挙げられる。粘着層の厚さは通常2～50 μm の範囲、好ましくは5～30 μm の範囲である。

[0167] また、本発明の単層膜および該単層膜を積層した積層体では、単層膜の外気に接する表面を被覆材で被覆しておいてもよい。被覆材により被覆された単層膜および該単層膜を有する積層体では、輸送、保管、陳列等する際に、単層膜が傷ついたり、汚れたりするのを防ぐことができる。

[0168] 上記被覆材としては、放射線により重合して基材等の上に本発明の単層膜を形成させる際に塗膜に密着させていた前述の被覆材をそのまま上記被覆材として用いることもできる。

[0169] 上記被覆材として好ましく用いられるフィルムの材質としては、例えば、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリアセチルセルロース（TAC）、エチレン・ビニルアルコール共重合体等のビニルアルコール系重合体、ポリアクリルアミド、ポリイソプロピルアクリルアミド、ポリアクリロニトリル、ポリカーボネート（PC）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリアクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体（ABS）、ポリスチレン（PS）、二軸延伸ポリプロピレン（OPP）が挙げられる。

[0170] また、上記化合物（I）および化合物（II）を含む組成物を種々の形状の鋳型内で重合させることにより、種々の形状を有する架橋樹脂、例えば単層膜、成形体などを得ることもできる。

[0171] 本発明で得られる親水性の架橋樹脂、例えば単層膜および該単層膜を含む積層体は、防曇材料、防汚材料、速乾燥性材料、帯電防止材料等として好適に使用できる。

上記架橋樹脂、例えば単層膜および積層体は、例えば、車両及び車両材料、船舶及び船舶材料、航空機及び航空基材料、建築物及び建築材料、車両、

船舶、航空機及び建築物等の窓、鏡、外壁、外装、ボディー、ホイール、内壁、内装、床、家具及び家具材料、配管および配線などの用役類およびその材料、衣服および布などの繊維製品、洗面台、浴室、化粧室、換気扇、およびキッチンなどの住宅設備およびその材料、洗濯機、食器乾燥機、冷蔵庫、電子レンジ、オーブン、およびシェーバーなどの電化製品及びその材料、ディスプレイ及びその材料、光学フィルム、光ディスク、光学レンズ、眼鏡レンズ、コンタクトレンズ、ゴーグル等の光学物品、入れ歯およびデンチャー等の歯科材料、ランプ及びライト等の照明物品及びその材料、冷却フィン等の熱交換機部品およびその材料、フォトレジスト及びインクジェット記録版等の記録印刷材料、化粧品容器及びその材料、反射フィルム、反射板等の反射材料、高速道路等に設置される遮音板、ディスプレイ材料、印刷または印字用プライマー、その他プライマー、フラットパネル、タッチパネル、シート、速乾性、フィルム、テープ、透明樹脂、及びガラス等の透明材料に被覆して、親水性、防曇性、および防汚性を付与することができる。さらに結露防止性を付与したり、帯電防止性を付与したりすることもできる。

実施例

[0172] 以下、実施例等により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明がこれら実施例のみに限定されるものではない。

なお、本発明において被膜の物性評価は、下記のようにして行った。

[0173] <親水基濃度比の測定>

図1に示す試料調製の通りサンプルを斜めに切断し、飛行時間型2次イオン質量分析装置(TOF-SIMS)を用いて、親水基であるスルホン酸基、カルボキシル基、リン酸基、4級アンモニウム基、および水酸基を有する親水性化合物のフラグメントイオンについて、その親水性化合物に由来する外表面のフラグメントイオン濃度(Sa)と上記中間地点とのフラグメントイオン濃度(Da)とを測定し、その値から外気に接する膜の外表面と膜の内表面と外表面との中間地点の親水性化合物に由来する親水基の濃度の比、すなわち親水基濃度の傾斜度(Sa/Da)を求めた。

(分析装置と測定条件)

TOF-SIMS; ION・TOF社製 TOF-SIMS 5

1次イオン; Bi_3^{2+} (加速電圧 25 kV)

測定面積; $400 \mu\text{m}^2$

測定には帯電補正用中和銃を使用

[0174] (試料調製等)

図1に示す通りに、基材10の表面にコート層20が設けられたサンプルを切削方向30に向かって、精密斜め切削を行った後、 $10 \times 10 \text{ mm}^2$ 程度の大きさに切り出し、測定面にメッシュを当て、サンプルホルダーに固定し、外気と接するコート層表面40および膜の内部であるコート層内部50(膜厚1/2の地点、基材10に接するコート層の内表面)で飛行時間型2次イオン質量分析装置(TOF-SIMS)を用いて親水基濃度を測定した。

[0175] (評価)

評価は以下の計算式で行った。尚、各測定点のイオン濃度は、相対強度(トータル検出イオンに対する)を用いた。

S_a / D_a (親水基濃度比, 傾斜度) = コート層表面40での親水基濃度 / コート層20の膜厚1/2の地点での親水基濃度

[0176] <水接触角の測定>

協和界面科学社製の水接触角測定装置CA-V型を用いて、1サンプルについて3箇所測定し、これらの値の平均値を水接触角の値とした。

[0177] <ヘーズの測定>

日本電色工業社製のヘーズメーターNDH2000を用いて、1サンプルについて4箇所測定し、これらの値の平均値をヘーズの値とした。

[0178] <密着性の評価>

JIS K5400 基盤目剥離試験 に準じて評価を行った。

[0179] <防汚性の評価>

ゼブラ(株)製の油性マーカー「マッキー極細」(黒, 品番MO-120-MC-BK)でマークし、その上に水滴を垂らして30秒間放置し、ティッシュペーパー

でふき取る。拭き取る前にマークが水で浮き上がり容易に拭き取れた場合を◎、残らずふき取れた場合を○、一部マークが残った場合を△、ふき取れなかった場合を×とした。

[0180] <呼気防曇性の評価>

呼気により曇らなかった場合を○、曇った場合を×とした。

[0181] [実施例 1]

(調製例 1 : 10 wt % 化合物 (I) の調製)

スチレンスルホン酸ナトリウム (以下 STS-Na と略す) 10 g、水 30 g、および 1-メトキシ-2-プロパノール (以下 PGM と略す) 60 g を、ホモミキサー (プライミクス株式会社, ロボミックス (登録商標) S-model) を用いて 15000 rpm で 3 分間かき混ぜ、固形分 10 wt % の STS-Na 混合液を調製した。

[0182] (コーティング組成物 1 の調製)

下記表 1 に従い、固形分 39 wt % のコーティング組成物 1 を作製した。

[0183] [表 1]

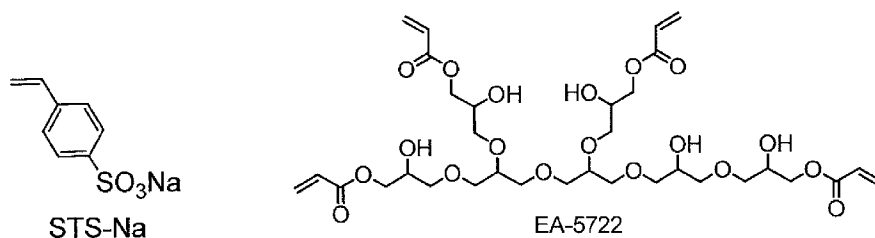
【表 1】

コーティング用組成物 1

品 名	配合量 (g)	濃度 (wt%)	備考
10% STS-Na	70.0	24.7%	調製例 1, 化合物 (I)
EA-5722	100.0	35.3%	化合物 (II)
ダクティル 1173 (BASF)	3.0	1.1%	重合開始剤
PGM : 1-メトキシ-2-プロパノール	110.0	38.9%	溶剤
合計	283.0	100.0%	
固形分 (wt%) =		39%	

[0184]

[化39]



[0185] (基材へのコーティング、UV照射)

ポリカーボネート板（大きさ：100mm×100mm，タキロン株式会社製，以下PC板と略す。）に、上記コーティング用組成物1をバーコーター#07で塗布し、55℃の温風乾燥機で3分間乾燥後、UV照射（無電極放電ランプ，Hバルブ 240W/cm，照射距離70mm，コンベアー速度10m/分（照度170mW/cm²，積算光量130mJ/cm²，ウシオU I T-150にて測定））して、PC板上に3μmの親水性表面を有する架橋樹脂からなる単層膜を形成させた。その後、膜表面を流水洗浄し、エアガンで乾燥して評価用サンプルとした。上述の物性評価に記載される方法にしたがって、サンプルの評価を行った。得られた単層膜のスルホン酸基傾斜度（Sa/Da）は2.3であった。その他の評価結果を表2に掲載する。

[0186] [実施例2～5，参考例1，比較例1～5]

STS-Naの添加量と、化合物(11)の種類を下記表2に記載されるところに変更する以外は、実施例1と同様に、コーティング用組成物の調製、基材へのコーティング、UV照射によるPC板上への単層膜の形成、膜表面の流水洗浄および乾燥を行い、評価用サンプルを得た。上述の物性評価に記載される方法にしたがって、サンプルの評価を行った。評価結果を表2に掲載する。

[0187]

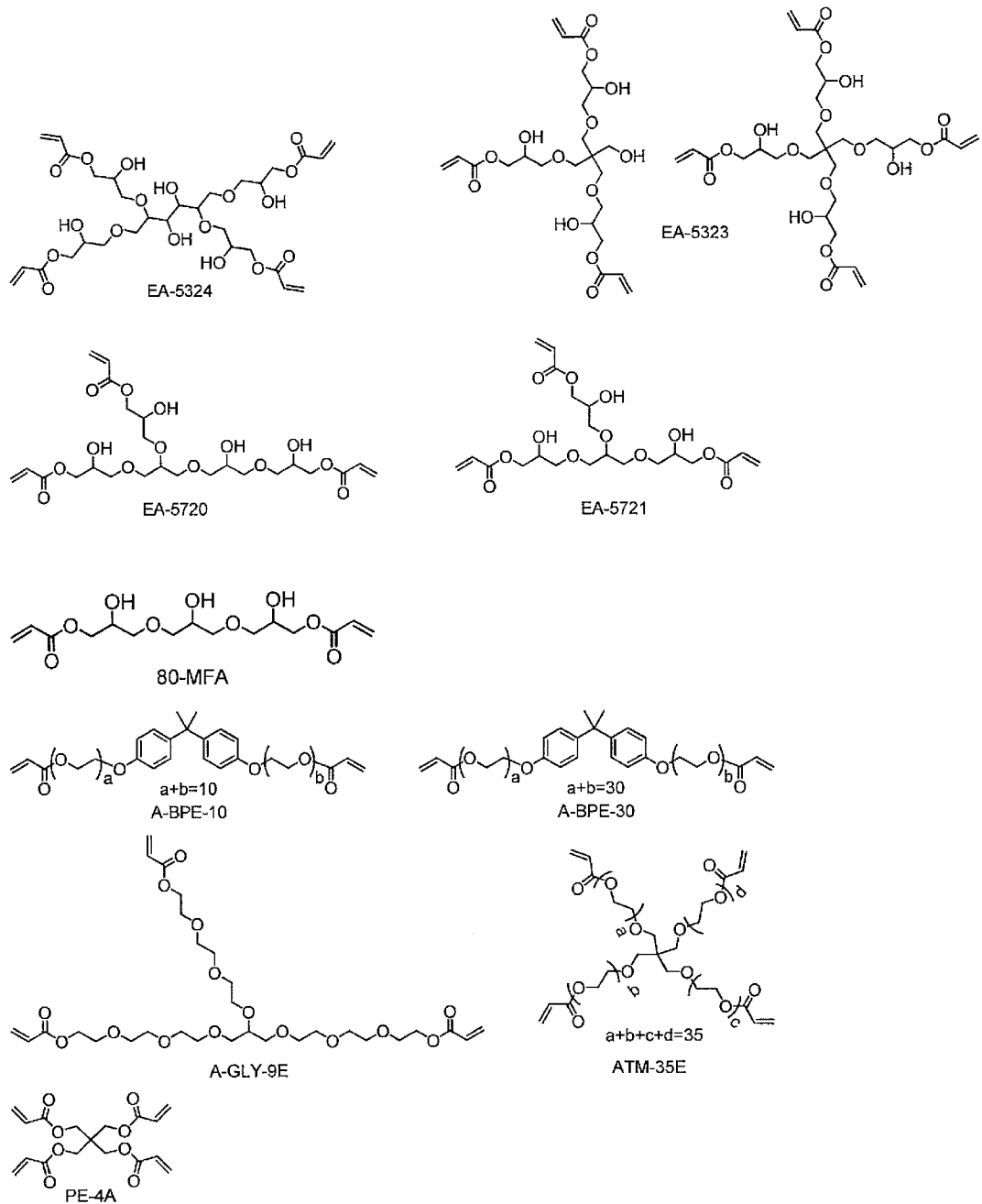
[表2]

表 2

	化合物 (I)	化合物 (I I)		外観	水接触		ヘーズ (%)	備考
		化合物 (I I)	または化合物 (I I) 以外の架橋モノマー		角 (°)	角 (°)		
実施例 1	STS-Na	7.0g	EA-5722	100g	透明	17	1.1	
実施例 2	STS-Na	7.0g	EA-5324	100g	透明	26	0.1	
実施例 3	STS-Na	6.0g	EA-5323	100g	透明	22	1.7	
実施例 4	STS-Na	5.0g	EA-5720	100g	透明	28	0.8	
実施例 5	STS-Na	5.0g	EA-5721	100g	透明	25	3.4	
参考例 1	STS-Na	5.0g	80-MFA	100g	白化	25	17	透明低下
比較例 1	STS-Na	5.0g	A-BPE-10	100g	白化	67	20	親水・透明低下
比較例 2	STS-Na	5.0g	A-BPE-30	100g	白化	49	13	親水・透明低下
比較例 3	STS-Na	5.0g	A-GLY-9E	100g	白化	59	27	親水・透明低下
比較例 4	STS-Na	5.0g	ATM-35E	100g	白化	48	10	親水・透明低下
比較例 5	STS-Na	5.0g	PE-4A	100g	白化	42	41	親水・透明低下

[0188]

[化40]



[0189] [実施例 6 ～ 8, 参考例 2]

STS-Na の添加量を下記表 3 に記載されるとおりに変更し、下記表 3 に記載されるとおりに化合物(11)の種類(実施例 6 ～ 8)を変更または、化合物(11)を化合物(11)以外の架橋モノマーに変更(参考例 2)する以外は、実施例 1 と同様にコーティング用組成物の調製、基材へのコーティング、UV 照射による PC 板上への単層膜の形成、膜表面の流水洗浄およ

び乾燥を行い、評価用サンプルを得た。上述の物性評価に記載される方法にしたがって、サンプルの評価を行った。評価結果を表 3 に掲載する。

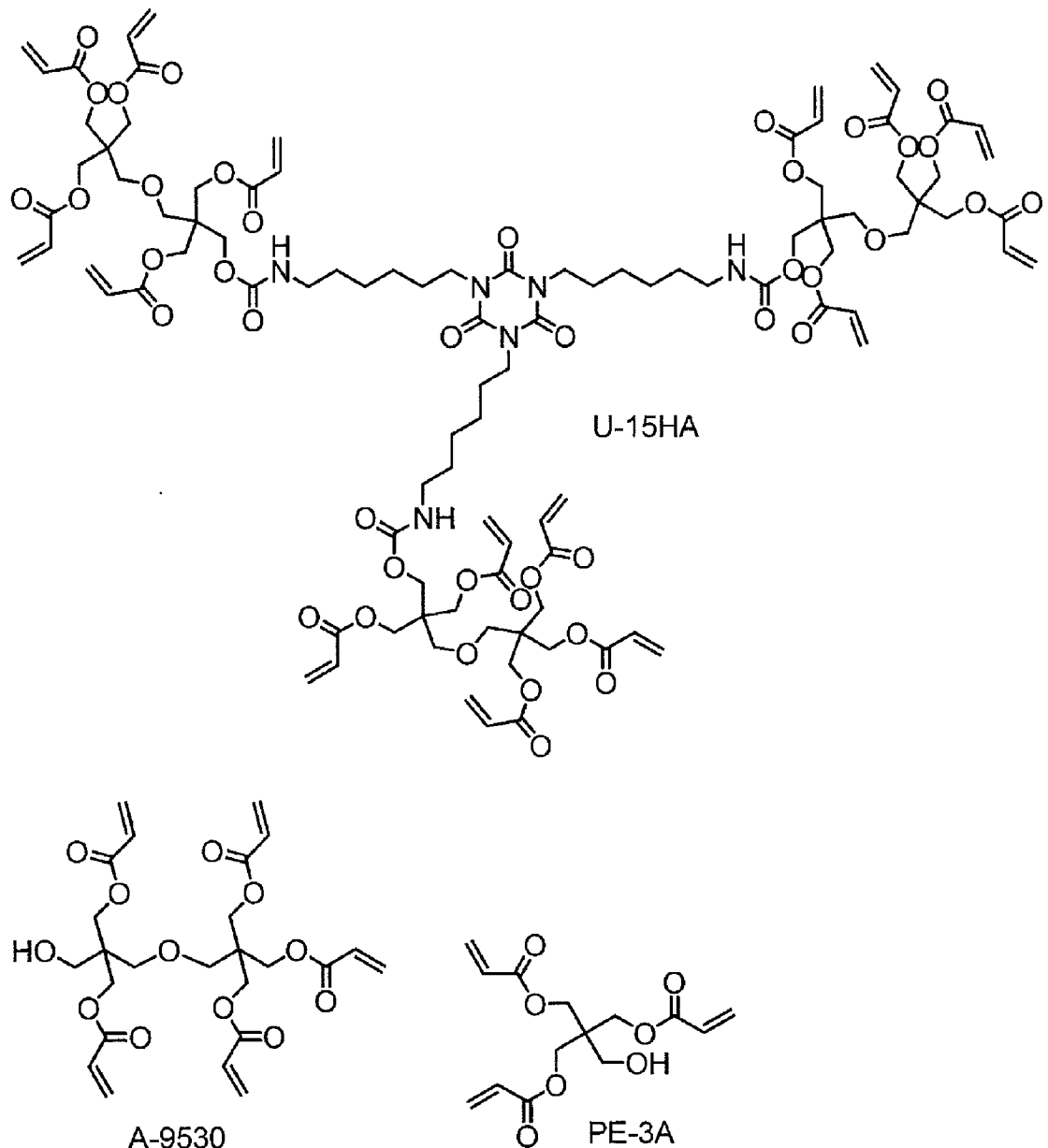
[0190]

[表3]

表 3

	化合物 (I)	化合物 (II) または化合物 (III) 以外の架橋モノマー	外観	水接触 角 (°)	ヘーズ (%)	備考
実施例 6	STS-Na 1.0g	EA-5721 25g	透明	7	0.9	
		U-15HA 75g				
実施例 7	STS-Na 0.9g	EA-5721 25g	透明	8	1.1	
		A-9530 75g				
実施例 8	STS-Na 2.8g	EA-5721 50g	透明	8	2.9	
		A-9530 50g				
参考例 2	STS-Na 1.0g	80MFA 65g	白化	30	34	親水・透明低 下
		PE-3A 35g				

[化41]



[0192] [実施例 9 ～ 13, 参考例 3, 比較例 6 ～ 12]

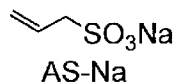
下記表 4 に記載されるとおりに、化合物 (I) の種類を STS-Na からアリルスルホン酸ナトリウム (以下 AS-Na と略す。) に変更するとともにその添加量も変更し、化合物 (II) の種類を下記表 4 に記載されるとおりに変更する以外は、実施例 1 と同様にコーティング用組成物の調製、基材へのコーティング、UV 照射による PC 板上への単層膜の形成、膜表面の流水洗浄および乾燥を行い、評価用サンプルを得た。上述の物性評価に記載され

る方法にしたがって、サンプルの評価を行った。評価結果を表4に掲載する。

[0193] [表4]

化合物 (I)		化合物 (I I) または化合物 (I I) 以外の架橋モノマー	外観	水接触 角 (°)	ヘーズ (%)	備考		
実施例 9	AS-Na	8.5g	EA-5722	100g	透明	21	0.3	
実施例 10	AS-Na	5.0g	EA-5720	100g	透明	21	0.6	
実施例 11	AS-Na	5.0g	EA-5721	100g	透明	33	0.7	
参考例 3	AS-Na	5.0g	80-MFA	100g	透明	26	0.6	
実施例 12	AS-Na	2.0g	EA-5721 U-15HA	50g 50g	透明	18	0.7	
実施例 13	AS-Na	2.0g	EA-5721 A-9530	50g 50g	透明	18	2.9	
比較例 6	AS-Na	5.0g	A-BPE-10	100g	白化	47	5.4	親水・透明低下
比較例 7	AS-Na	5.0g	A-BPE-30	100g	白化	32	7.2	透明低下
比較例 8	AS-Na	5.0g	A-GLY-9E	100g	白化	47	8.5	親水・透明低下
比較例 9	AS-Na	5.0g	ATM-35E	100g	白化	38	6.7	親水・透明低下
比較例 10	AS-Na	5.0g	U-15HA	100g	白化	14	20	透明低下
比較例 11	AS-Na	5.0g	A-9530	100g	白化	5	24	透明低下
比較例 12	AS-Na	5.0g	PE-4A	100g	白化	7	16	透明低下

[0194] [化42]



[0195] [比較例 13]

先行技術（特開 2005-187576 実施例 2）追試

（比較組成物 30 の調製）

下記表 5 の配合比に従い、固形分 50 wt % の均一な比較組成物 30 を調製した。

[0196] [表5]

表 5 比較組成物 30 （固形分 50 %）

品名	配合 (g)	濃度 (wt%)	備考
AA：アクリル酸	15.0	8.1%	化応物（I）
P-1A：アクリロイルオキシ-2-エチルフォスフェート	5.0	2.7%	化応物（I）
ペンタエリスリトールテトラアクリレート	70.0	37.6%	化応物（I I）以外の 架橋モノマー
40wt%-水酸化ナトリウム水	なし	0.0%	P-1Aのナトリウム塩化剤
30%-イソブタノールシリカゲル（日産化学）	10.0	5.4%	充填剤
IPA：イソブタノール	43.0	23.1%	溶剤
酢酸ブチル	43.0	23.1%	溶剤
計	186.0	100.0%	

[0197] （基材へのコーティング、UV照射）

上記比較組成物 30 に、重合開始剤としてイルガキュアー 184（チバ・ジャパン株式会社）2 g を混合して得たコーティング溶液を、ポリメタクリル酸メチル板（大きさ：100 mm×100 mm，日東樹脂工業製，以下 PMMA 板と略す。）にバーコーター #06 で塗布し、100℃で5分間乾燥させた後、UV照射（フュージョンUVシステムズ，無電極Hバルブ240 W/cm，照度650 mW/cm²，積算光量130 mJ/cm²，ウシオ U I T - 150 測定値）することにより、PMMA 板上に膜厚 4 μm の単層膜を形成させた。次いで、膜表面を流水洗浄し、50℃温風乾燥機で乾燥

して、まず水洗後の膜として、上述の物性評価に記載される方法にしたがってサンプルの評価を行った。さらにその水洗後の膜を 10 wt % 水酸化ナトリウム溶液に 5 分間浸漬し、膜表面を流水洗浄し、50℃温風乾燥機で乾燥してアルカリ浸漬膜として、同様の評価を行った。評価結果を下記表 6 に掲載する。得られた単層膜は、水洗後の膜およびアルカリ浸漬膜のいずれも親水性は低く、透明性も低かった。

[0198] [表6]

表 6 単層膜の評価

	水洗後の膜	アルカリ浸漬膜 (膜形成後にナトリウム塩化)
外観	白化	白化
水接触角 (°)	68	51
ヘーズ (%)	7	14
膜表面の*カルボキシル基強度 S _a	4.8E-02	3.9E-02
膜中央部の*カルボキシル基強度 D _a	5.3E-02	4.6E-02
膜底部の*カルボキシル基強度	5.4E-02	4.2E-02
カルボキシル基濃度比 (傾斜度 S _a /D _a)	0.91	0.85
膜表面の**リン酸基強度 S _a	2.1E-02	2.2E-02
膜中央部の**リン酸基強度 D _a	2.2E-02	2.5E-02
膜底部の**リン酸基強度	2.1E-02	2.4E-02
リン酸基濃度比 (傾斜度 S _a /D _a)	0.95	0.88

* $C_3H_3O_2^-$ ($m/z = 71$) の相対強度 (対トータルイオン)

** $C_2H_4PO_4^-$ ($m/z = 123$) の相対強度 (対トータルイオン)

尚、カルボキシル基強度およびリン酸基強度の分析は以下の方法により行なった。

分析方法： サンプルを膜厚方向に精密斜め切削し、切削面を TOF-SIMS にて分析した。

分析機器： ION・TOF 社製 TOF-SIMS

一次イオン： Bi_3^{2+}

加速電圧： 25 kV

[0199] [比較例 14]

先行技術（特開 2005-187576 実施例 5）追試

[0200] （比較組成物 31 の調製）

下記表 7 の配合比に従い、激しく攪拌混合して固形分 50 wt % の均一な比較組成物 31 を調製しようとしたが、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸（ATBS）が溶解せず分離白濁していた。

[0201] [表 7]

表 7 比較組成物 31（固形分 50 wt %）

品名	配合 (g)	濃度 (wt%)
PE-4A：ペンタエリスリトールテトラアクリレート	50.0	26.9%
AA：アクリル酸	35.0	18.8%
ATBS：アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸	5.0	2.7%
30%-メタノールシリカゲル（日産化学）	10.0	5.4%
イソプロパノール	86.0	46.2%
計	186.0	100.0%

[0202] （基材へのコーティング、UV 照射）

上記の白濁した比較組成物 31 に、熱重合開始剤としてパーブチルオキシピバレート（パーブチル PV、日本油脂製） 3 g を添加して再度激しく混合攪拌したが、不均一なままのコーティング液であった。

[0203] そこで、分離白濁したままの上記コーティング液を、PMMA 板にバーコーター #06 で強制的に塗布し、100℃で 5 分間乾燥させた後、さらに 60℃で 8 時間、100℃で 5 時間加熱して、PMMA 板上に膜厚 4 μm の単層膜を形成させた。得られた単層膜は、予想通り ATBS 由来の成分が分離したまま残存して白濁しており、親水性も低く、簡単に爪で傷が入る程度の柔らかい膜であり、単層膜として使用に耐えない物であった。

念のため、比較例 13 と同様にして、水洗後の膜およびアルカリ浸漬膜の評価を行った。評価結果を表 8 に掲載する。

[0204]

[表8]

表8 コーティング試験結果

	水洗後の膜	アルカリ浸漬後 (膜形成後にナトリウム塩化)
外観	白濁	白濁
水接触角 (°)	53	50
ヘーズ (%)	45	80
膜表面の*カルボキシル基強度 S_a	—	2.5E-02
膜中央部の*カルボキシル基強度 D_a	—	3.2E-02
膜底部の*カルボキシル基強度	—	3.1E-02
カルボキシル基濃度比 (傾斜度 S_a/D_a)		0.78
膜表面の**スルホン酸基強度 S_a	—	1.1E-03
膜中央部の**スルホン酸基強度 D_a	—	2.6E-03
膜底部の**スルホン酸基強度	—	2.9E-03
スルホン酸基濃度比 (傾斜度 S_a/D_a)		0.42

* $C_3H_3O_2^-$ ($m/z = 71$) の相対強度 (対トータルイオン)

** SO_3^- ($m/z = 80$) の相対強度 (対トータルイオン)

[0205] 尚、カルボキシル基強度およびスルホン酸基強度の分析は以下の方法により行なった。

分析方法： サンプルを膜厚方向に精密斜め切削し、切削面をTOF-SIMSにて分析した。

分析機器： ION・TOF社製 TOF-SIMS

一次イオン： Bi_3^{2+}

加速電圧： 25 kV

[0206] [比較例15]

先行技術 (特開昭55-90516 実施例1) 追試

[0207] (コーティング用組成物の調製)

下記表9の配合比に従い、激しく攪拌混合して固形分36wt%の均一な比較コーティング用組成物32を調製した。

[0208]

[表9]

表9 比較コーティング用組成物32（固形分36wt%）

No.	名称	仕込み量 (g)
1	ジペンタエリスリトールペンタアクリレート	19.7
2	ポリエチレングリコールジメタクリレート （繰返し構造単位「エチレンオキシド」の繰返し数=23）	3.3
3	テトラヒドロフルリルアクリレート	3.3
4	N-ラウリルジエタノールアミン	2.6
5	メタクリロイルオキシエチルヘキスフェート	3.3
6	スルホエチルメタクリレート	2.0
7	N,N-ジメチルホルムアミド	6.6
8	イソプロパノール	46.0
9	トルエン	13.2
10	ベンゾインエチルエーテル	1.5
11	過酸化ベンゾイル	0.7
合計		102.2

[0209] （基材へのコーティング、UV照射）

PMMA板に、上記比較コーティング用組成物32をバーコーター#8で塗布した後、室温で10分間放置後、UV照射（フュージョンUVシステムズ・ジャパン製、無電極放電ランプ・Dバルブ、コンベアー速度5m/分、照度670mW/cm²、積算光量450mJ/cm²、ウシオUILT-150にて測定）することにより、PMMA板上に膜厚3.5μmの単層膜を形成させた。

[0210] 得られた単層膜表面は、液体がブリードアウトしてべたついていたため、表面を流水洗浄し、エアガンで乾燥した後、上述の物性評価に記載される方法にしたがって、サンプルの評価を行った。評価結果を表10に掲載する。

[0211]

[表10]

表 10 コーティング試験結果

	比較例 15
外観	薄白化
水接触角	58
ヘーズ	2.4
基盤目剥離	0/100
防汚性	×
防曇性	×
膜表面の*スルホン酸基強度	2.8E-02
膜中央部の*スルホン酸基強度	6.2E-02
膜底部の*スルホン酸基強度	7.6E-02
スルホン酸濃度比（表面/膜中央）	0.5
膜表面の**リン酸基強度	6.0E-03
膜中央部の**リン酸基強度	2.0E-02
膜底部の**リン酸基強度	2.2E-02
リン酸濃度比（表面/膜中央）	0.3

* SO_3^- ($m/z = 80$) の相対強度（対トータルイオン）

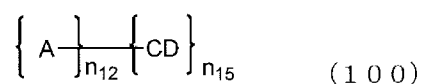
** $\text{C}_2\text{H}_4\text{PO}_4^-$ ($m/z = 123$) の相対強度（対トータルイオン）

請求の範囲

[請求項1] アニオン性親水基と、重合性炭素－炭素二重結合を有する官能基とを有する化合物（Ⅰ）、および水酸基を3つ以上と、重合性炭素－炭素二重結合を有する官能基を3つ以上とを有する化合物（ⅠⅠ）を含む組成物を重合することにより得られる架橋樹脂からなる単層膜であり、
該単層膜のアニオン性親水基の表面濃度（S a）と該単層膜の膜厚1／2地点における該親水基の深部濃度（D a）の傾斜度（S a／D a）が1．1以上である単層膜。

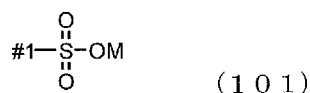
[請求項2] 上記化合物（Ⅰ）が下記一般式（100）で表される化合物である請求項1に記載の単層膜。

[化1]



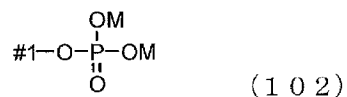
（上記式（100）中、Aは重合性炭素－炭素二重結合を有する官能基を1～5個有する炭素数2～100の有機基を表し、CDは、下記一般式（101）～（106）で表される基から選ばれる少なくとも1つの親水基を含む基を表し、 n_{12} はCDに結合するAの数であり、1または2を表し、 n_{15} はAに結合するCDの数であり、1～5の整数を表す。）

[化2]



（上記式（101）中、Mは水素原子、アルカリ金属、1／2原子のアルカリ土類金属、またはアンモニウムイオンを表し、#1は式（100）のAに含まれる炭素原子に結合する結合手を表す。）

[化3]



(上記式(102)中、Mは水素原子、アルカリ金属、1／2原子のアルカリ土類金属、またはアンモニウムイオンを表し、#1は式(100)のAに含まれる炭素原子に結合する結合手を表す。)

[化4]



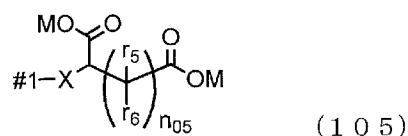
(上記式(103)中、Mは水素原子、アルカリ金属、1／2原子のアルカリ土類金属、またはアンモニウムイオンを表し、#1は式(100)のAに含まれる炭素原子に結合する結合手を表す。)

[化5]



(上記式(104)中、Mは水素原子、アルカリ金属、1／2原子のアルカリ土類金属、アンモニウムイオン、およびアミンイオンを表し、#1は式(100)のAに含まれる炭素原子に結合する結合手を表す。)

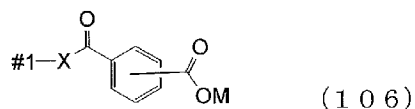
[化6]



(上記式(105)中、 r_5 および r_6 は、独立して水素原子、メチル基、エチル基、または水酸基を表し、 n_{05} は0～5の整数を表し、Xは、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、または $-\text{NCH}_3-$ を表し、Mは水素原子、アルカリ金属、1／2原子のアルカリ土類金属、またはアン

モニウムイオンを表し、# 1 は式 (100) の A に含まれる炭素原子に結合する結合手を表す。)

[化7]

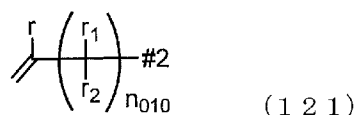


(上記式 (106) 中、X は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、または $-NCH_3-$ を表し、M は水素原子、アルカリ金属、1/2 原子のアルカリ土類金属、またはアンモニウムイオンを表し、# 1 は式 (100) の A に含まれる炭素原子に結合する結合手を表す。)

[請求項3]

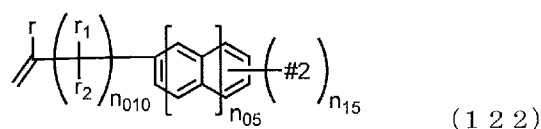
上記一般式 (100) 中の A が、下記一般式 (121) ~ (125) から選ばれる少なくとも 1 つの重合性炭素-炭素二重結合を有する官能基である請求項 2 に記載の単層膜。

[化8]



(上記式 (121) 中、r は水素原子またはメチル基を表し、 r_1 および r_2 は、独立して、水素原子、メチル基、エチル基、または水酸基を表し、 n_{010} は 0 ~ 10 の整数を表し、# 2 は上記一般式 (101) ~ (106) で表される基から選ばれる少なくとも 1 つの基に含まれる # 1 に結合する結合手を表す。)

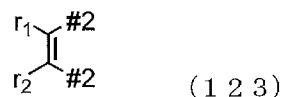
[化9]



(上記式 (122) 中、r は水素原子またはメチル基を表し、 r_1 および r_2 は、独立して、水素原子、メチル基、エチル基、または水酸基を表し、 n_{010} は 0 ~ 10 の整数を表し、 n_{05} は 0 ~ 5 の整数を表し

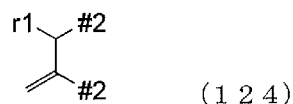
、 n_{15} は1～5の整数を表し、#2は上記一般式(101)～(106)で表される基から選ばれる少なくとも1つの基に含まれる#1に結合する結合手を表す。)

[化10]



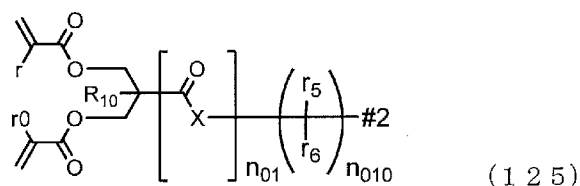
(上記式(123)中、 r_1 および r_2 は、独立して、水素原子、メチル基、エチル基、または水酸基を表し、#2は上記一般式(101)～(106)で表される基から選ばれる少なくとも1つの基に含まれる#1に結合する結合手を表す。)

[化11]



(上記式(124)中、 r_1 は、水素原子、メチル基、エチル基、または水酸基を表し、#2は上記一般式(101)～(106)で表される基から選ばれる少なくとも1つの基に含まれる#1に結合する結合手を表す。)

[化12]

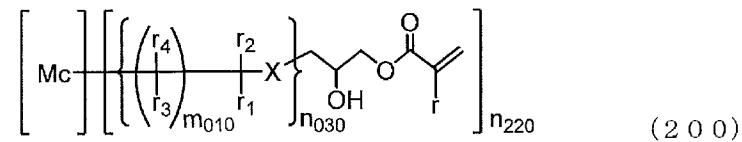


(上記式(125)中、Xは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、または $-NCH_3-$ を表し、 r および r_0 は、独立して、水素原子またはメチル基を表し、 r_5 および r_6 は、独立して、水素原子、メチル基、エチル基、または水酸基を表し、 R_{10} は、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基、フェニル基、ベンジ

ル基、水酸基、ヒドロキシメチル、またはヒドロキシエチルを表し、 n_{01} は0または1を表し、 n_{010} は1～10の整数を表す。#2は上記一般式(101)～(106)で表される基から選ばれる少なくとも1つの基に含まれる#1に結合する結合手を表す。)

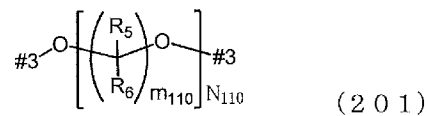
[請求項4] 上記化合物(11)が下記一般式(200)で表される化合物である請求項1に記載の単層膜。

[化13]



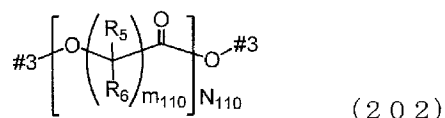
(上記式(200)中、Mcは下記一般式(201)～(209)で表される基から選ばれる少なくとも1つの基を表し、Xは、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、または $-\text{NCH}_3-$ を表し、rは水素原子またはメチル基を表し、 $r_1 \sim r_4$ は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基、エチル基、または水酸基を表し、 m_{010} は0～10の整数を表し、 n_{030} は0～30の整数、 n_{220} は3～20の整数を表す。)

[化14]



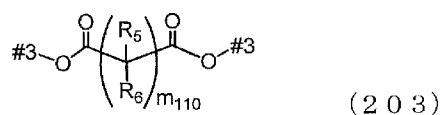
(上記式(201)中、 m_{110} は1～10の整数を表し、 N_{110} は1～10の整数を表し、#3は水素原子または式(200)で表される基に含まれる炭素原子に結合する結合手を表し、 R_5 は $-\text{O}-\#3$ または $-\text{CH}_2\text{O}-\#3$ を表し、 R_6 は水素原子、水酸基、 $-\text{O}-\#3$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-\#3$ 、または炭素数1～4のアルキル基を表し、 m_{110} が2以上の場合は、 R_5 同士および R_6 同士は同一でも異なってもよく、 m_{110} が2以上の場合#3同士は同一でも異なってもよい。ただし、上記式(200)の n_{220} の数と同数の#3が、式(200)で表される基に含まれる炭素原子に結合する結合手である。)

[化15]



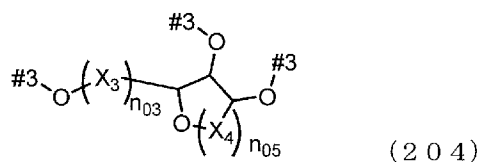
(上記式(202)中、 m_{110} は1～10の整数を表し、 N_{110} は1～10の整数を表し、 $\#3$ は水素原子または式(200)で表される基に含まれる炭素原子に結合する結合手を表し、 R_5 は $-\text{O}-\#3$ または $-\text{CH}_2\text{O}-\#3$ を表し、 R_6 は水素原子、水酸基、 $-\text{O}-\#3$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-\#3$ 、または炭素数1～4のアルキル基を表し、 m_{110} が2以上の場合は、 R_5 同士および R_6 同士は同一でも異なってもよく、 m_{110} が2以上の場合 $\#3$ 同士は同一でも異なってもよい。ただし、上記式(200)の n_{220} の数と同数の $\#3$ が、式(200)で表される基に含まれる炭素原子に結合する結合手である。)

[化16]



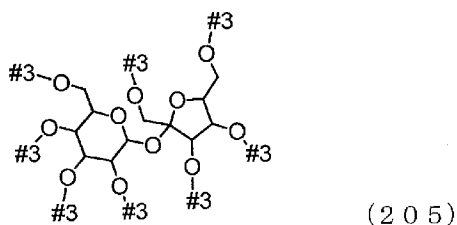
(上記式(203)中、 m_{110} は1～10の整数を表し、 $\#3$ は水素原子または式(200)で表される基に含まれる炭素原子に結合する結合手を表し、 R_5 は $-\text{O}-\#3$ または $-\text{CH}_2\text{O}-\#3$ を表し、 R_6 は水素原子、水酸基、 $-\text{O}-\#3$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-\#3$ 、または炭素数1～4のアルキル基を表し、 m_{110} が2以上の場合は、 R_5 同士および R_6 同士は同一でも異なってもよく、 m_{110} が2以上の場合 $\#3$ 同士は同一でも異なってもよい。ただし、上記式(200)の n_{220} の数と同数の $\#3$ が、式(200)で表される基に含まれる炭素原子に結合する結合手である。)

[化17]



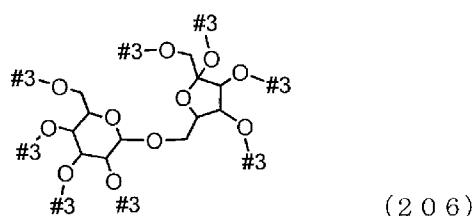
(上記式(204)中、 n_{03} は0～3の整数を表し、 n_{05} は0～5の整数を表し、#3は水素原子または式(200)で表される基に含まれる炭素原子に結合する結合手を表し、 X_3 および X_4 は、独立して、 $-CH_2-$ 、 $-CH(OH)-$ 、 $-CH(-O-#3)-$ 、または $-CO-$ を表し、 n_{03} が2以上の場合、 X_3 同士は同一でも異なってもよく、 n_{05} が2以上の場合、 X_4 同士は同一でも異なってもよく、上記式(204)中のシクロアルキルエーテル環に含まれる炭素-炭素結合の一部は炭素-炭素二重結合であってもよい。ただし、上記式(200)の n_{220} の数と同数の#3が、式(200)で表される基に含まれる炭素原子に結合する結合手である。)

[化18]



(上記式(205)中、#3は水素原子または式(200)で表される基に含まれる炭素原子に結合する結合手を表す。ただし、上記式(200)の n_{220} の数と同数の#3が、式(200)で表される基に含まれる炭素原子に結合する結合手である。)

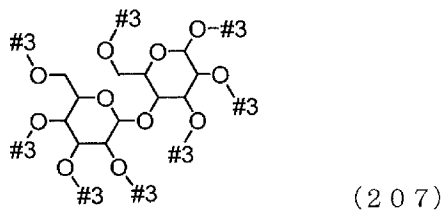
[化19]



(上記式(206)中、#3は水素原子または式(200)で表される基に含まれる炭素原子に結合する結合手を表す。ただし、上記式(200)の n_{220} の数と同数の#3が、式(200)で表される基に含

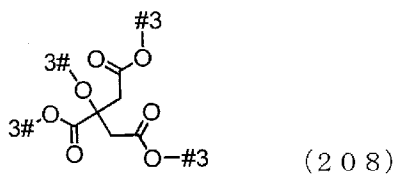
まれる炭素原子に結合する結合手である。)

[化20]



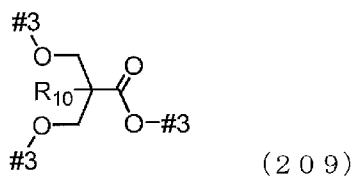
(上記式(207)中、#3は水素原子または式(200)で表される基に含まれる炭素原子に結合する結合手を表す。ただし、上記式(200)の n_{220} の数と同数の#3が、式(200)で表される基に含まれる炭素原子に結合する結合手である。)

[化21]



(上記式(208)中、#3は水素原子または式(200)で表される基に含まれる炭素原子に結合する結合手を表す。ただし、上記式(200)の n_{220} の数と同数の#3が、式(200)で表される基に含まれる炭素原子に結合する結合手である。)

[化22]

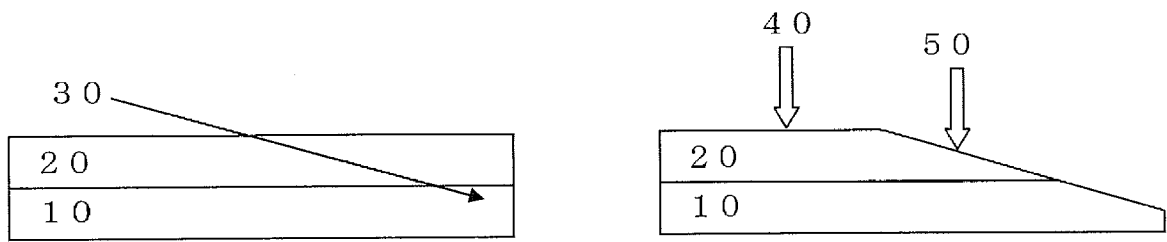


(上記式(209)中、 R_{10} は、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基、フェニル基、ベンジル基、水酸基、ヒドロキシメチル基、またはヒドロキシエチル基を表し、#3は水素原子または式(200)で表される基に含まれる炭素原子に結合する結合手を表す。ただし、上記式(200)の n_{220} の数と同

数の#3が、式(200)で表される基に含まれる炭素原子に結合する結合手である。)

[請求項5] 請求項1～4のいずれかに記載の単層膜を少なくとも1層有する積層体。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/063615

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D157/00(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, C08F212/14(2006.01)i,
C08F220/26(2006.01)i, C09D5/16(2006.01)i, C09D133/04(2006.01)i,
C09D133/24(2006.01)i, C09D157/06(2006.01)i, C09D157/10(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)

C09D157/00, B32B27/30, C08F212/14, C08F220/26, C09D5/16, C09D133/04,
C09D133/24, C09D157/06, C09D157/10

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	1996-2015
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.
A	WO 2012/014829 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 02 February 2012 (02.02.2012), entire text; all drawings & US 2013/0156959 A1 & EP 2599799 A1 & CN 103025766 A & KR 10-2013-0036059 A & TW 201211073 A	1-5
A	WO 2007/064003 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 07 June 2007 (07.06.2007), entire text; all drawings & JP 5638184 B & US 2009/0191373 A1 & EP 1955782 A1 & CN 101309760 A & KR 10-1015722 B1 & TW 00I330588 B	1-5

☒ 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
05 August 2015 (05.08.15)

Date of mailing of the international search report
18 August 2015 (18.08.15)

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/JP2015/063615

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 55-090516 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 09 July 1980 (09.07.1980), entire text & US 4274933 A & US 4351881 A & EP 12949 A1 & DE 2964180 D & MX 152228 A & AU 5365279 A & CA 1143085 A & AU 531278 B	1-5
A	JP 2005-187576 A (Seed Co., Ltd.), 14 July 2005 (14.07.2005), entire text (Family: none)	1-5
A	WO 2013/187311 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 19 December 2013 (19.12.2013), entire text; all drawings & US 2015/0126682 A1 & EP 2860215 A1 & CN 104364302 A & KR 10-2015-0021083 A & TW 201404810 A	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09D157/00(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, C08F212/14(2006.01)i, C08F220/26(2006.01)i, C09D5/16(2006.01)i, C09D133/04(2006.01)i, C09D133/24(2006.01)i, C09D157/06(2006.01)i, C09D157/10(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. C09D157/00, B32B27/30, C08F212/14, C08F220/26, C09D5/16, C09D133/04, C09D133/24, C09D157/06, C09D157/10

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 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
A	WO 2012/014829 A1（三井化学株式会社）2012.02.02, 全文, 全図 & US 2013/0156959 A1 & EP 2599799 A1 & CN 103025766 A & KR 10-2013-0036059 A & TW 201211073 A	1-5
A	WO 2007/064003 A1（三井化学株式会社）2007.06.07, 全文, 全図 & JP 5638184 B & US 2009/0191373 A1 & EP 1955782 A1 & CN 101309760 A & KR 10-1015722 B1 & TW 00I330588 B	1-5
A	JP 55-090516 A（三菱レイヨン株式会社）1980.07.09, 全文 & US	1-5

☒ 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 5 . 0 8 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 8 . 0 8 . 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）

吉田 邦久

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

4 Z

4 7 5 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
	4274933 A & US 4351881 A & EP 12949 A1 & DE 2964180 D & MX 152228 A & AU 5365279 A & CA 1143085 A & AU 531278 B	
A	JP 2005-187576 A (株式会社シード) 2005.07.14, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	WO 2013/187311 A1 (三井化学株式会社) 2013.12.19, 全文, 全図 & US 2015/0126682 A1 & EP 2860215 A1 & CN 104364302 A & KR 10-2015-0021083 A & TW 201404810 A	1-5