

(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
2016年4月28日(28.04.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/063680 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 2/44 (2006.01) C08F 283/00 (2006.01)
C08F 265/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/077274
- (22) 国際出願日: 2015年9月28日(28.09.2015)
- (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 2014-217092 2014年10月24日(24.10.2014) JP
- (71) 出願人: 日本化学工業株式会社(NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1368515 東京都江東区亀戸9丁目1番地1号 Tokyo (JP). 国立大学法人弘前大学(HIROSAKI UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒0368560 青森県弘前市文京町1番地 Aomori (JP). 互応化学工業株式会社(GOO CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6110043 京都府宇治市伊勢田町井尻5番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 澤田 英夫(SAWADA Hideo); 〒0368560 青森県弘前市文京町1番地 国立大学法人弘前大学内 Aomori (JP). 山田 聖(YAMADA Satoshi); 〒1368515 東京都江東区亀戸9丁目1番地1号 日本化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 浦野 博司(URANO Hiroshi); 〒6110043 京都府宇治市伊勢田町井尻5番地 互応化学工業株式会社内 Kyoto (JP). 前田 浩司(MAEDA Koji); 〒6110043 京

都府宇治市伊勢田町井尻5番地 互応化学工業株式会社内 Kyoto (JP).

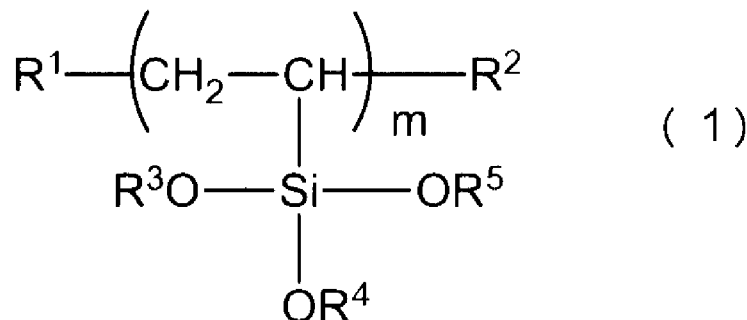
- (74) 代理人: 赤塚 賢次, 外(AKATSUKA Kenji et al.); 〒1010047 東京都千代田区内神田2-3-6 楓ビル2階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, 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), ユーロッパ (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: POLYESTER RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: ポリエステル樹脂組成物



(57) Abstract: A polyester resin composition which is characterized by containing (A) a polyester resin, (B) a (meth)acrylic polymer, (C) a monomer having a (meth)acryloyl group, (D) an organic metal compound, (E) a solvent and (F) at least one fluorine-containing compound selected from among fluoroalkyl group-containing oligomers represented by general formula (1) and hydrolysis products thereof. The present invention is capable of providing a polyester resin composition which has excellent transparency, adhesion properties and antifouling properties. The present invention is also capable of providing a polyester resin composition which has excellent transparency, adhesion properties, antifouling properties, antibacterial properties and antiviral properties.

(57) 要約: ポリエステル樹脂(A)と、(メタ)アクリル重合体(B)と、(メタ)アクリロイル基を有するモノマー(C)と、有機金属化合物(D)と、溶媒(E)と、下記一般式(1)で表されるフルオロアルキル基含有オリゴマー及びその加水分解生成物から選ばれる少なくとも1種の含フッ素化合物(F)と、を含有することを特徴とするポリエステル樹脂組成物。本発明によれば、透明性、密着性及び防汚性に優れたポリエステル樹脂組成物を提供することができる。また、本発明によれば、透明性、密着性、防汚性、抗菌性及び抗ウイルス性に優れたポリエステル樹脂組成物を提供することができる。



WO 2016/063680 A1

明 細 書

発明の名称： ポリエステル樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、自動車部材、電子機器、建材分野等のトップコート材、衣類、繊維等の表面加工材として有用な透明性、密着性及び防汚性に優れたポリエステル樹脂組成物、更には透明性、密着性、防汚性、抗菌性及び抗ウィルス性に優れたポリエステル樹脂組成物に関するものである。

背景技術

[0002] 自動車部材、電子機器、建材分野などの加飾用途において、成形性に優れ、安価であり、軽量であることから、各種合成フィルム、各種合成樹脂シートがトップコート材として使用されている。

[0003] しかし、透明性の低下、指紋付着による非防汚性、剥がれ易い等の密着性などの問題があり、これらの種々の問題を解決するため、フィルムに防汚機能を付与した防汚性フィルムも提案されている（例えば、下記特許文献1及び2参照）。

[0004] 特に、光学製品の部品として使用されている反射防止膜、光学フィルター、光学レンズ、液晶ディスプレイ、CRTディスプレイ、プロジェクションテレビ、プラズマディスプレイ、ELディスプレイ等の光学部材や、壁紙、看板等の表面に付着した汚れは、光学性能や見栄えを低下させる。

[0005] また、近年、タッチパネル方式の種々の電子機器が注目されているが、指先で操作されるタッチパネルの表示画面は一般に、指の脂、指紋その他の汚れが付着して表示画面が見づらくなることが多くある。

[0006] このため、透明で防汚性に優れたフィルムやシート等のトップコート材において、その防汚性のいっそうの向上が要望されている。

[0007] また、これらのフィルムやシートは、一般家庭のごく身近な生活空間で使用され、また、直接人の手に触れるケースも多くあり、これらのフィルムやシート等のトップコート材に抗菌性を付与したものも要望されている。

[0008] また、本出願人らは、先にアルコキシシリル基を有するフルオロアルキル基含有オリゴマーとアルコキシシリル基を有するホウホニウム塩等のイオン液体を、アルコール溶液中でアルコキシシリル基の加水分解反応を行って得られる種々のナノコンポジット粒子を提案している（例えば特許文献3～5参照）。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開2009-216750号公報

特許文献2：特開2011-74105号公報

特許文献3：特開2007-270124号公報

特許文献4：特開2009-209349号公報

特許文献5：特開2010-77383号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] しかしながら、前記ナノコンポジット粒子を樹脂に含有させた場合には、透明性に優れたものが得られ難い。

[0011] 従って、本発明の第1の目的は、透明性、密着性及び防汚性に優れたポリエステル樹脂組成物を提供すること。また、本発明の第2の目的は、透明性、密着性、防汚性、抗菌性及び抗ウイルス性に優れたポリエステル樹脂組成物を提供することにある。

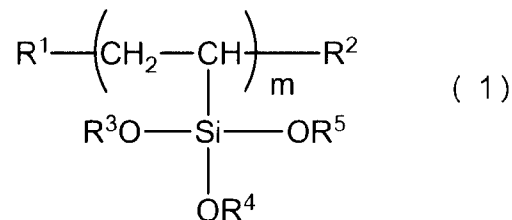
課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、上記課題に鑑み、鋭意研究を重ねた結果、ポリエステル樹脂（A）と、（メタ）アクリル重合体（B）と、（メタ）アクリロイル基を有するモノマー（C）と、有機金属化合物（D）と、溶媒（E）と、を含むポリエステル樹脂組成物に、下記一般式（1）で表されるフルオロアルキル基含有オリゴマー及びその加水分解生成物から選ばれる少なくとも1種の含フッ素化合物（F）を含有させたものが、優れた透明性及び密着性を維持し

たまま、優れた防汚性を有すること、更に、下記一般式（２）で表されるオニウム塩及び該オニウム塩の加水分解生成物から選ばれる少なくとも１種の化合物（Ｇ）を含有させたものが、優れた透明性、密着性及び防汚性を維持しつつ、優れた抗菌性及び抗ウィルス性を有したものになることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0013] すなわち、本発明（１）は、ポリエステル樹脂（Ａ）と、（メタ）アクリル重合体（Ｂ）と、（メタ）アクリロイル基を有するモノマー（Ｃ）と、有機金属化合物（Ｄ）と、溶媒（Ｅ）と、下記一般式（１）で表されるフルオロアルキル基含有オリゴマー及びその加水分解生成物から選ばれる少なくとも１種の含フッ素化合物（Ｆ）と、を含有することを特徴とするポリエステル樹脂組成物を提供するものである。

[0014] [化1]

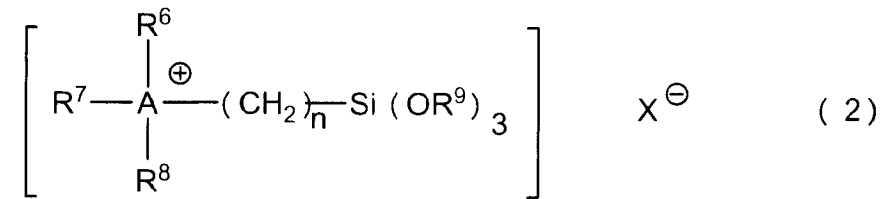


[0015] （式中、 R^1 及び R^2 は、 $-(\text{CF}_2)_p-\text{Y}$ 基、又は $-\text{CF}(\text{CF}_3)-[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_q-\text{OC}_3\text{F}_7$ 基を示し、 R^1 及び R^2 は、同一の基であっても異なる基であってもよく、 R^1 及び R^2 中の Y は水素原子、フッ素原子又は塩素原子を示し、 p 及び q は $0 \sim 10$ の整数である。 R^3 、 R^4 及び R^5 は同一の基であっても異なる基であってもよく、 R^3 、 R^4 及び R^5 は炭素数 $1 \sim 5$ の直鎖状又は分岐状のアルキル基を示す。 m は $2 \sim 3$ の整数である。）

[0016] また、本発明（２）は、更に、下記一般式（２）で表されるオニウム塩及びその加水分解生成物から選ばれる少なくとも１種の化合物（Ｇ）を含有する前記（１）のポリエステル樹脂組成物を提供するものである。

[0017]

[化2]



[0018] (式中、Aはリン原子又は窒素原子を示す。R⁶、R⁷及びR⁸は炭素数1～18の直鎖状又は分岐状のアルキル基を示す。R⁹は炭素数1～5の直鎖状又は分岐状のアルキル基を示す。nは1～8の整数を示す。X⁻はアニオン基を示す。)

発明の効果

[0019] 本発明によれば、透明性、密着性及び防汚性に優れたポリエステル樹脂組成物を提供することができる。また、本発明によれば、透明性、密着性、防汚性、抗菌性及び抗ウィルス性に優れたポリエステル樹脂組成物を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]実施例1において、処理する前のポリエステル繊維の電子顕微鏡写真である。

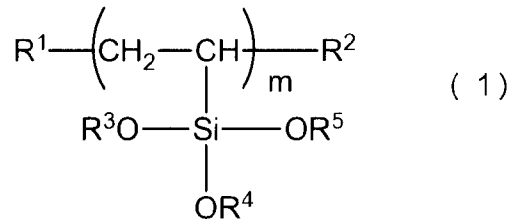
[図2]実施例1において、ポリエステル樹脂組成物試料でスピンコートした後のポリエステル繊維の電子顕微鏡写真である。

発明を実施するための形態

[0021] 本発明のポリエステル樹脂組成物は、ポリエステル樹脂(A)と、(メタ)アクリル重合体(B)と、(メタ)アクリロイル基を有するモノマー(C)と、有機金属化合物(D)と、溶媒(E)と、下記一般式(1)で表されるフルオロアルキル基含有オリゴマー及びその加水分解生成物から選ばれる少なくとも1種の含フッ素化合物(F)と、を含有することを特徴とするポリエステル樹脂組成物である。

[0022]

[化1]



[0023] (式中、 R^1 及び R^2 は、 $-(\text{CF}_2)_p-\text{Y}$ 基、又は $-\text{CF}(\text{CF}_3)-[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_q-\text{OC}_3\text{F}_7$ 基を示し、 R^1 及び R^2 は、同一の基であっても異なる基であってもよく、 R^1 及び R^2 中の Y は水素原子、フッ素原子又は塩素原子を示し、 p 及び q は0～10の整数である。 R^3 、 R^4 及び R^5 は同一の基であっても異なる基であってもよく、 R^3 、 R^4 及び R^5 は炭素数1～5の直鎖状又は分岐状のアルキル基を示す。 m は2～3の整数である。)

[0024] なお、本発明においては、「アクリレート」及び「メタクリレート」の両方又はいずれか一方を指す場合「(メタ)アクリレート」と、「アクリル」及び「メタクリル」の両方又はいずれか一方を指す場合「(メタ)アクリル」と、「アクリロイル」及び「メタクリロイル」の両方又はいずれか一方を指す場合「(メタ)アクリロイル」と、それぞれ記載することがある。

[0025] 本発明のポリエステル樹脂組成物に係るポリエステル樹脂(A)は、エステル形成性官能基を有する化合物からなる反応性原料の重合反応により製造される。エステル形成性官能基とは、カルボキシル基又はヒドロキシル基と反応してエステル結合を形成することができる官能基を指す。エステル形成性官能基には、カルボキシル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基のエステル形成性誘導基及びヒドロキシル基のエステル形成性誘導基が含まれる。カルボキシル基のエステル形成性誘導基とは、カルボキシル基が無水物化、酸クロライド化、ハロゲン化されて誘導されたものであって、ヒドロキシル基と反応してエステル結合を形成する基である。ヒドロキシル基のエステル形成性誘導基とは、ヒドロキシル基がアセテート化されるなどして誘導されたものであって、他のカルボキシル基と反応してエステル結合を形成する基である。特にエステル形成性官能基が、カルボキシル基又はヒドロキシル基で

あることが、ポリエステル樹脂の製造時の反応性が良好となる点で好ましい。

[0026] 反応性原料には、例えば、多価カルボン酸成分とグリコール成分とが含まれる。

[0027] 多価カルボン酸成分は、二価以上の多価カルボン酸と、多価カルボン酸中のカルボキシル基がカルボキシル基から誘導されるエステル形成性誘導基に置換されたエステル形成性誘導体とからなる群から選択される1種又は2種以上である。

[0028] 多価カルボン酸成分としては、例えば、芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸が挙げられる。芳香族ジカルボン酸としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ジフェン酸、ナフタル酸、1,2-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸等が挙げられ、また、脂肪族ジカルボン酸としては、例えば、直鎖、分岐又は脂環式のシュウ酸、マロン酸、コハク酸、マレイン酸、イタコン酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、2,2-ジメチルグルタル酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、1,3-シクロペンタレンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサレンジカルボン酸、ジグリコール酸、チオジプロピオン酸等が挙げられる。

[0029] また、多価カルボン酸成分としては、金属スルホネート基を有するジカルボン酸、三塩基酸無水物、四塩基酸無水物等の三価以上の多価カルボン酸、及びそれらのエステル形成性誘導体等が挙げられる。金属スルホネート基を有するジカルボン酸及びそのエステル形成性誘導体（以下、総称して金属スルホネート基を有するジカルボン酸等という。）としては、例えば、5-スルホイソフタル酸、2-スルホイソフタル酸、4-スルホイソフタル酸、スルホテレフタル酸、4-スルホナフタレン-2,6-ジカルボン酸等のアルカリ金属塩及びそれらのエステル形成性誘導体が挙げられる。また、三価以上の多価カルボン酸及びそのエステル形成性誘導体としては、例えば、ヘミ

メリット酸、トリメリット酸、トリメジン酸、メロファン酸、ピロメリット酸、ベンゼンペンタカルボン酸、メリット酸、シクロプロパン-1, 2, 3-トリカルボン酸、シクロペンタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸、エタンテトラカルボン酸及びそれらのエステル形成性誘導体等が挙げられる。

[0030] 多価カルボン酸成分は、1種単独又は2種以上を組み合わせ使用される。これらの多価カルボン酸成分のうち、テレフタル酸、イソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸等の脂肪族ジカルボン酸は、反応の容易性、得られる樹脂の接着性、耐候性、耐久性等に優れる点で好ましい。特に、多価カルボン酸成分として芳香族ジカルボン酸のみが用いられるか、あるいは芳香族ジカルボン酸が多価カルボン酸成分の主成分であることが好ましい。

[0031] グリコール成分としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ペンタエチレングリコール、ヘキサエチレングリコール、ヘプタエチレングリコール、オクタエチレングリコール等のポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール等のポリプロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、2-エチル-2-ブチル-1, 3-プロパンジオール、2-エチル-2-イソブチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサジオール、1, 2-シクロヘキサジメタノール、1, 3-シクロヘキサジメタノール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、2, 2, 4, 4-テトラメチル-1, 3-シクロブタンジオール、4, 4'-ジヒドロキシビフェノール、4, 4'-メチレンジフェノール、4, 4'-イソプロピリレンジフェノール、1, 5-ジヒドロキシナフタリン、2, 5-ジヒドロキシナフタリン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プ

ロパン（ビスフェノールA）、ビスフェノールS等が挙げられる。グリコール成分は、1種単独又は2種以上を組み合わせ使用される。特に、グリコール成分としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール等のブタンジオール、1,6-ヘキサジオール等のヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ネオペンチルグリコール、ビスフェノールA等のグリコール、それらのヒドロキシル基のアセテート化合物が、反応の容易性、得られる樹脂の耐久性等に優れる点で、好ましい。

[0032] 反応原料に含まれるジカルボン酸成分とジオール成分の量は、ジカルボン酸成分の総モル数に対するジオール成分の総モルの比が、1～2.5の範囲となるように調整されることが好ましい。

[0033] また、反応原料としては、密着性及び反応性が高くなる点で、分子中に水酸基が導入されている化合物が好ましく、そのような化合物としては、例えば、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、ジメチロールブタン酸等が挙げられる。

[0034] 多価カルボン酸成分に、多価カルボン酸のエステル形成性誘導体が含まれ、グリコール成分にグリコールが含まれる場合、ポリエステル樹脂（A）は、多価カルボン酸のエステル形成性誘導体とグリコールとのエステル交換反応である第一段反応と、この第一段反応による反応生成物が重縮合する第二段反応とを経て、製造されてもよい。第一段反応においては、反応系中に反応原料全てが最初から含まれていてもよく、また、一部がエステル重縮合反応時に反応系に添加されてもよい。一括仕込みの場合には、例えば、反応系が窒素ガス等の不活性ガス雰囲気下、常圧条件下で、150～260℃まで徐々に昇温加熱されることでエステル交換反応が進行する。第二段反応は、例えば、6.7hPa（5mmHg）以下の減圧下、160～280℃の温度範囲内で進行する。第一段反応及び第二段反応において、任意の時期に反応系中に触媒として、従来公知のチタン、アンチモン、鉛、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、マンガン、アルカリ金属化合物等が添加されてもよい。

[0035] 本発明のポリエステル樹脂組成物中のポリエステル樹脂（A）の含有量は、適宜選択されるが、好ましくは10～99質量%、特に好ましくは25～90質量%。更に好ましくは30～80質量%である。

[0036] 本発明のポリエステル樹脂組成物に係る（メタ）アクリル重合体（B）は、基材との密着性を良好にする成分であり、（メタ）アクリル構造を有する重合用モノマーのみからなる重合原料を重合させて得られる重合体又は（メタ）アクリル構造を有する重合用モノマーを主とする重合原料を重合させて得られる重合体である。（メタ）アクリル重合体（B）の重合原料となる（メタ）アクリル構造を有するモノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリルアミド系モノマー等が挙げられ、更に具体的には、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、*i*-ブチル（メタ）アクリレート、*t*-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、*n*-デシル（メタ）アクリレート、グリコールジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ヘキサングリコールジ（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸エステル；メトキシエチル（メタ）アクリレート、エトキシエチル（メタ）アクリレート等のアルコキシアルキル（メタ）アクリレート；2-ヒドロキシメチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート；*N*，*N*ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、*N*，*N*ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、*N*，*N*ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、*N*，*N*ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリレート等の窒素含有（メタ）アクリル酸エステル；*N*，*N*ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、*N*，*N*ジエチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、*N*，*N*ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、*N*，*N*ジエ

チルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、Nイソプロピル（メタ）アクリルアミド等の（メタ）アクリルアミド系モノマー；グリシジル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

[0037] （メタ）アクリル重合体（B）は、（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリルアミド、更に具体的には、アルコキシアルキル（メタ）アクリレート、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、窒素含有（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリルアミド、グリシジル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル構造を有する重合用モノマーの1種のための重合体であっても、2種以上の（メタ）アクリル構造を有する重合用モノマーの共重合体であっても、1種又は2種以上の（メタ）アクリル構造を有する重合用モノマーとエチレン性不飽和モノマーの共重合体であってもよい。

[0038] （メタ）アクリル構造を有する重合用モノマーとの共重合に用いられるエチレン性不飽和モノマーとしては、イタコン酸等のカルボン酸含有エチレン性不飽和モノマー、（メタ）アクリロニトリル等の官能基を有するエチレン性不飽和モノマー、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、スチレン、 α メチルスチレン、アリルアミン、エチレンジイミン等が挙げられる。

[0039] （メタ）アクリル重合体（B）は、1種であっても2種以上の組み合わせであってもよい。

[0040] （メタ）アクリル重合体（B）としては、重合原料であるモノマーの一部又は全部が、窒素を含有するモノマーである重合原料を重合させて得られる重合体であることが好ましい。窒素を含有する（メタ）アクリル重合体（B）用のモノマーとしては、N，Nジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，Nジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，Nジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、N，Nジエチルアミノプロピル（メタ）アクリレート等の窒素含有（メタ）アクリル酸エステル、N，Nジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、N，Nジエチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、N，Nジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、N，Nジエチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、Nイソプロピル

(メタ) アクリルアミド等の (メタ) アクリルアミド、アリルアミン、エチレンイミンが挙げられる。これらのうち、N, Nジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、N, Nジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート、N, Nジメチルアミノプロピル (メタ) アクリレート、N, Nジエチルアミノプロピル (メタ) アクリレート、Nイソプロピル (メタ) アクリルアミドが好ましい。

[0041] 窒素を含有する (メタ) アクリル重合体 (B) 用のモノマーの使用量は、特に制限されないが、(メタ) アクリル重合体 (B) の重合原料の全量に対する窒素を含有する (メタ) アクリル重合体 (B) 用のモノマーの質量割合で、0.5～100質量%、好ましくは1～60質量%である。

[0042] 重合原料であるモノマーを重合して、(メタ) アクリル重合体 (B) を得る重合方法は、特に限定されず、溶液重合、懸濁重合、乳化重合等の公知の方法が適宜用いられる。有機溶剤を用いた溶液重合の場合を例にとって、具体的に説明すると、(メタ) アクリル重合体の重合溶媒としては、適宜の有機溶剤が使用可能であり、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、i-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、i-ブチルアルコール等のアルコール類；セロソルブアセテート、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、n-ブチルセロソルブ、i-ブチルセロソルブ、n-プロピルセロソルブ等のセロソルブ類；プロピレングリコールn-ブチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールフェニルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールエーテル類；トルエン、酢酸エチル、酢酸ブチル、アセトン、メチルエチルケトン、芳香族系（石油留分）溶剤、フタル酸エステル系可塑剤、アルキルリン酸エステル等が挙げられるが、(メタ) アクリル重合体が溶解または、分散可能な溶剤であれば、これらの溶剤に制限されるものではない。反応の容易性を考慮すれば、重合溶媒としては、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、i-プロピルアルコール、アセトン、メチルエチ

ルケトン、トルエン、酢酸エチルが好ましい。

[0043] 本発明のポリエステル樹脂組成物中の（メタ）アクリル重合体（B）の含有量は、適宜選択されるが、多くの場合、ポリエステル樹脂（A）100質量部に対し、好ましくは0.1～250質量部、特に好ましくは0.5～200質量部、更に好ましくは1～150質量部である。

[0044] 本発明のポリエステル樹脂組成物に係る（メタ）アクリロイル基を有するモノマー（C）は、（メタ）アクリル重合体（B）との相乗効果で基材との接着性及び密着性をより向上させる成分である。（メタ）アクリロイル基を有するモノマー（C）は、加熱又は活性エネルギー線の照射により、重合するモノマーである。そして、（メタ）アクリロイル基を有するモノマー（C）としては、活性エネルギー線硬化性のモノマーが好ましい。（メタ）アクリロイル基を有するモノマー（C）に係る（メタ）アクリロイル基を有する活性エネルギー線硬化性モノマーとしては、例えば、エチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等のアルコールに（メタ）アクリル酸をエステル化させたもの；フタル酸、マレイン酸、イソシアヌル酸等のアリールアルコールをエステル化させたもの；フタル酸、マレイン酸、イソシアヌル酸等にグリシジル（メタ）アクリレートをエステル化させたものなどが挙げられる。（メタ）アクリロイル基を有するモノマー（C）は、1種であっても2種以上の組み合わせであってもよい。

[0045] 本発明のポリエステル樹脂組成物中の（メタ）アクリロイル基を有するモノマー（C）の含有量は、適宜選択されるが、ポリエステル樹脂（A）100質量部に対して、好ましくは0.1～40質量部、特に好ましくは0.5～30質量部、更に好ましくは1～20質量部である。

[0046] 本発明のポリエステル樹脂組成物に係る有機金属化合物（D）は、本発明のポリエステル樹脂組成物中でのポリエステル樹脂（A）と（メタ）アクリル樹脂（B）との相溶性を高める成分である。そのため、本発明のポリエ

テル樹脂組成物が有機金属化合物（D）を含有することにより、本発明のポリエステル樹脂組成物で、ポリエステル樹脂（A）と（メタ）アクリル重合体（B）の均一分散が可能になる。

[0047] 有機金属化合物（D）としては、金属アルコキシド、金属アシレート、金属キレート等が挙げられ、ジルコニウム、チタン、アルミニウム、ケイ素等の金属原子を有するものが好ましい。有機金属化合物（D）としては、例えば、ジルコニウムテトラノルマルプロポキシド、ジルコニウムテトラノルマルブトキシド、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート、ジルコニウムトリブトキシモノアセチルアセトネート、ジルコニウムモノブトキシアセチルアセトネートビス（エチルアセトネート）、ジルコニウムジブトキシビス（エチルアセトネート）、ジルコニウムトリブトキシモノステアレート、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラノルマルブトキシド、チタンブトキシドダイマー、チタンテトラー2－エチルヘキソキシド、チタンジイソプロポキシビス（アセチルアセトネート）、チタンテトラアセチルアセトネート、チタンジオクチロキシビス（オクチレングリコレート）、チタンジイソプロポキシビス（エチルアセトアセテート）、アルミニウムアセチルアセトネート、モノメチルトリイソシアネートシラン、テトライソシアネートシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、3，3，3－トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン等が挙げられる。有機金属化合物（D）は、1種であっても2種以上の組み合わせであってもよい。

[0048] 本発明のポリエステル樹脂組成物中の有機金属化合物（D）の含有量は、適宜選択されるが、ポリエステル樹脂（A）100質量部に対し、好ましくは1～60質量部、特に好ましくは3～50質量部、更に好ましくは5～4

0質量部である。

[0049] 本発明のポリエステル樹脂組成物に係る溶媒（E）は、ポリエステル樹脂（A）及び（メタ）アクリル重合体（B）を溶解でき、且つ、その他の成分を溶解又は均一分散できるものであれば、特に制限されず、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、*i*-プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*i*-ブチルアルコール等のアルコール類；セロソルブアセテート、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、*n*-ブチルセロソルブ、*i*-ブチルセロソルブ、*n*-プロピルセロソルブ等のセロソルブ類；プロピレングリコール*n*-ブチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールフェニルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールエーテル類；トルエン、酢酸エチル、酢酸ブチル、アセトン、メチルエチルケトン、芳香族系（石油留分）溶剤、フタル酸エステル系可塑剤、アルキルリン酸エステル等が挙げられ、これらは1種であっても2種以上の組み合わせであってもよい。また、溶媒（E）は、（メタ）アクリル重合体（B）の製造に使用された反応溶媒であってもよい。つまり、溶媒（E）を、（メタ）アクリル重合体（B）の製造用の反応溶媒として使用し、得られる反応液、すなわち、溶媒（E）に（メタ）アクリル重合体（B）が溶解している溶液に、その他の成分を混合して、本発明のポリエステル樹脂組成物を製造することができる。

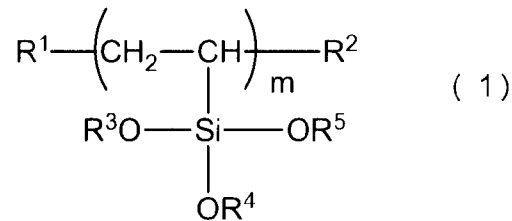
[0050] 本発明のポリエステル樹脂組成物中の溶媒（E）の含有量は、適宜選択され、好ましくは10～99質量%、特に好ましくは20～95質量%である。

[0051] 本発明のポリエステル樹脂組成物に係る一般式（1）で表されるフルオロアルキル基含有オリゴマー及びその加水分解生成物から選ばれる少なくとも1種の含フッ素化合物（F）は、ポリエステル樹脂組成物に、優れた透明性及び接着性を維持しつつ、優れた防汚性を付与する成分である。

[0052] 本発明のポリエステル樹脂組成物に係るフルオロアルキル基含有オリゴマ

ーは下記一般式（１）で表される。

[0053] [化1]



[0054] （式中、 R^1 及び R^2 は、 $-(\text{CF}_2)_p-\text{Y}$ 基、又は $-\text{CF}(\text{CF}_3)-[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_q-\text{OC}_3\text{F}_7$ 基を示し、 R^1 及び R^2 は、同一の基であっても異なる基であってもよく、 R^1 及び R^2 中の Y は水素原子、フッ素原子又は塩素原子を示し、 p 及び q は $0 \sim 10$ の整数である。 R^3 、 R^4 及び R^5 は同一の基であっても異なる基であってもよく、 R^3 、 R^4 及び R^5 は炭素数 $1 \sim 5$ の直鎖状又は分岐状のアルキル基を示す。 m は $2 \sim 3$ の整数である。）

[0055] 一般式（１）中の R^3 、 R^4 及び R^5 で示される炭素数 $1 \sim 5$ の直鎖状又は分岐状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等が挙げられる。

[0056] 一般式（１）で表されるフルオロアルキル基含有オリゴマーは、例えば、トリメトキシビニルシラン等のトリアルコキシビニルシランを過酸化フルオロアルカノイルと反応させることにより製造される（例えば、特開 $2002-338691$ 号公報、特開 $2010-77383$ 号公報参照）。

[0057] 本発明のポリエステル樹脂組成物に係る一般式（１）で表されるフルオロアルキル基含有オリゴマーの加水分解生成物は、一般式（１）で表されるフルオロアルキル基含有オリゴマーが加水分解されることにより生成する生成物であるが、一般式（１）で表されるフルオロアルキル基含有オリゴマーの加水分解方法としては、特に制限されず、アルカリや酸の触媒を用いる方法であっても、無触媒で行う方法であってもよい。加水分解に用いられるアルカリ触媒としては、例えば、アンモニア水、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリが挙げられる。また、加水分解に用いられる酸触媒としては、例えば、塩酸

、酢酸など酸が挙げられる。

[0058] 本発明のポリエステル樹脂組成物が、一般式（１）で表されるフルオロアルキル基含有オリゴマーの加水分解生成物を含有する場合、一般式（１）で表されるフルオロアルキル基含有オリゴマーは、そのみが存在する状態で加水分解されてもよいし、あるいは、他の成分が存在する状態で加水分解されてもよい。具体的には、例えば、（i）まず、一般式（１）で表されるフルオロアルキル基含有オリゴマーのみが溶媒（E）に溶解されている溶液を調製し、次いで、その溶液中で一般式（１）で表されるフルオロアルキル基含有オリゴマーの加水分解を行い、次いで、得られる加水分解溶液と、他の成分とを混合して、ポリエステル樹脂組成物を製造すること、（ii）まず、一般式（１）で表されるフルオロアルキル基含有オリゴマーと共に、ポリエステル樹脂（A）が溶媒（E）に溶解されている溶液を調製し、次いで、その溶液中で一般式（１）で表されるフルオロアルキル基含有オリゴマーの加水分解を行い、次いで、得られる加水分解溶液と、他の成分とを混合して、ポリエステル樹脂組成物を製造すること等が挙げられる。これらのうち、上記方法（ii）のように、ポリエステル樹脂（A）が存在する溶液中で、一般式（１）で表されるフルオロアルキル基含有オリゴマーの加水分解を行うことが好ましい。

[0059] 本発明のポリエステル樹脂組成物中の一般式（１）で表されるフルオロアルキル基含有オリゴマー及びその加水分解生成物から選ばれる少なくとも１種の含フッ素化合物（F）の含有量は、適宜選択されるが、好ましくは０．１～１０質量％、特に好ましくは０．５～５質量％である。なお、本発明のポリエステル樹脂組成物が、一般式（１）で表されるフルオロアルキル基含有オリゴマーと、その加水分解生成物の両方を含有する場合は、上記含有量は、両方の合計含有量である。また、一般式（１）で表されるフルオロアルキル基含有オリゴマーの加水分解生成物の含有量は、加水分解される前の一般式（１）で表されるフルオロアルキル基含有オリゴマーであるとした場合の加水分解される前の一般式（１）で表されるフルオロアルキル基含有オリ

ゴマーの含有量とする。つまり、一般式（１）で表されるフルオロアルキル基含有オリゴマーの加水分解生成物の含有量は、加水分解される前の一般式（１）で表されるフルオロアルキル基含有オリゴマーに換算した換算値である。

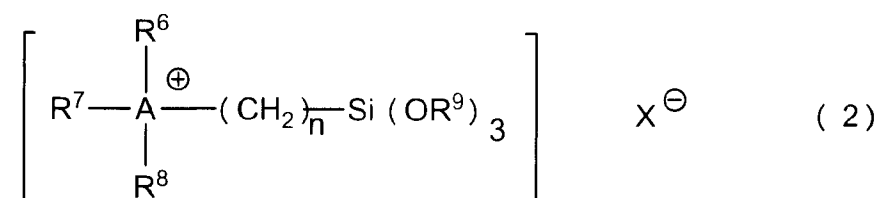
[0060] 本発明のポリエステル樹脂組成物は、更に、一般式（２）で表されるオニウム塩及びその加水分解生成物から選ばれる少なくとも１種の化合物（Ｇ）を含有することができる。そして、本発明のポリエステル樹脂組成物が、更に、一般式（２）で表されるオニウム塩及びその加水分解生成物から選ばれる少なくとも１種の化合物（Ｇ）を含有することにより、優れた透明性、接着性及び防汚性を維持しつつ、優れた抗菌性及び抗ウィルス性を有する。

[0061] 本発明のポリエステル樹脂組成物に係る一般式（２）で表されるオニウム塩及びその加水分解生成物から選ばれる化合物（Ｇ）は、ポリエステル樹脂組成物に、優れた透明性、接着性及び防汚性を維持しつつ、優れた抗菌性及び抗ウィルス性を付与する成分である。

[0062] 本発明のポリエステル樹脂組成物により抗菌効果がある菌としては、例えば、大腸菌、枯草菌、黄色ブドウ状球菌、緑膿菌などが挙げられる。また、本発明のポリエステル樹脂組成物により抗ウィルス効果があるウィルスとしては、Ａ型インフルエンザウィルス（ヒト、トリ、豚）、Ｂ型インフルエンザウィルス、パラインフルエンザウィルス、Ａ～Ｅ型の肝炎ウィルス、はしかウィルス、ヘルペスウィルス、ムンプスウィルス、狂犬病ウィルス等のエンベロープを持つウィルス、ノロウィルス等の非エンベロープウィルスが挙げられる。

[0063] 本発明のポリエステル樹脂組成物に係るオニウム塩は下記一般式（２）で表される。

[0064] [化2]



[0065] (式中、Aはリン原子又は窒素原子を示す。R⁶、R⁷及びR⁸は炭素数1～18の直鎖状又は分岐状のアルキル基を示す。R⁹は炭素数1～5の直鎖状又は分岐状のアルキル基を示す。nは1～8の整数を示す。X⁻はアニオン基を示す。)

[0066] 一般式(2)中のR⁶、R⁷及びR⁸は、炭素数1～18の直鎖状又は分岐状のアルキル基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、オクチル基、ドデシル基、オクタデシル等が挙げられる。R⁶、R⁷及びR⁸はそれぞれが同一の基でも異なる基であってもよい。また、一般式(2)中のR⁹は、炭素数1～5の直鎖状又は分岐状のアルキル基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基が挙げられ、この中で、特にメチル基が好ましい。また、一般式(2)中のnは1～8の整数、好ましくは3である。また、一般式(2)中のX⁻はアニオン基を示す。X⁻のアニオン基としては、ベンゾトリアゾールイオン、フッ素イオン、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、BF₄⁻、PF₆⁻、N(SO₂CF₃)₂⁻、PO₂(OMe)₃⁻、PS₂(OEt)₂⁻、(CO₂Me)₂PhSO₃⁻等のアニオン基が挙げられ、この中で、塩素イオンが好ましい。

[0067] 本発明のポリエステル樹脂組成物に係る一般式(2)で表されるオニウム塩及びその加水分解生成物から選ばれる化合物(G)は、ホスホニウム塩が、アンモニウム塩に比べて、抗ウィルス活性が一層向上する観点から好ましい。

[0068] 本発明のポリエステル樹脂組成物に係る一般式(2)で表されるオニウム塩の加水分解生成物は、一般式(2)で表されるオニウム塩が加水分解されることにより生成する生成物であるが、一般式(2)で表されるオニウム塩の加水分解方法としては、特に制限されず、アルカリや酸の触媒を用いる方法であっても、無触媒で行う方法であってもよい。加水分解に用いられるアルカリ触媒としては、例えば、アンモニア水、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカ

りが挙げられる。加水分解に用いられる酸触媒としては、塩酸、酢酸などの酸が挙げられる。

[0069] 本発明のポリエステル樹脂組成物が、一般式(2)で表されるオニウム塩の加水分解生成物を含有する場合、一般式(2)で表されるオニウム塩は、そのみが存在する状態で加水分解されてもよいし、あるいは、他の成分が存在する状態で加水分解されてもよい。具体的には、例えば、(i i i) 先ず、一般式(2)で表されるオニウム塩のみが溶媒(E)に溶解されている溶液を調製し、次いで、その溶液中で一般式(2)で表されるオニウム塩の加水分解を行い、次いで、得られる加水分解溶液と、他の成分とを混合して、ポリエステル樹脂組成物を製造すること、(i v) 先ず、一般式(2)で表されるオニウム塩と共に、ポリエステル樹脂(A)及び一般式(1)で表されるフルオロアルキル基含有オリゴマーが溶媒(E)に溶解されている溶液を調製し、次いで、その溶液中で一般式(1)で表されるフルオロアルキル基含有オリゴマーと共に、一般式(2)で表されるオニウム塩の加水分解を行い、次いで、得られる加水分解溶液と、他の成分とを混合して、ポリエステル樹脂組成物を製造すること等が挙げられる。これらのうち、上記方法(i v)のように、ポリエステル樹脂(A)及び一般式(1)で表されるフルオロアルキル基含有オリゴマーが存在する溶液中で、一般式(2)で表されるオニウム塩の加水分解を行うことが好ましい。

[0070] 本発明のポリエステル樹脂組成物中の一般式(2)で表されるオニウム塩及びその加水分解生成物から選ばれる少なくとも1種の化合物(G)の含有量は、適宜選択されるが、好ましくは0.1～50質量%、特に好ましくは0.5～30質量%である。なお、本発明のポリエステル樹脂組成物が、一般式(2)で表されるオニウム塩と、その加水分解生成物の両方を含有する場合は、上記含有量は、両方の合計含有量である。また、一般式(2)で表されるオニウム塩の加水分解生成物の含有量は、加水分解される前の一般式(2)で表されるオニウム塩であるとした場合の加水分解される前の一般式(2)で表されるオニウム塩の含有量とする。つまり、一般式(2)で表さ

れるオニウム塩の加水分解生成物の含有量は、加水分解される前の一般式（２）で表されるオニウム塩の含有量に換算した換算値である。

[0071] 本発明のポリエステル樹脂組成物の製造方法は、特に制限されず、溶媒（Ｅ）に、ポリエステル樹脂（Ａ）、（メタ）アクリル重合体（Ｂ）、（メタ）アクリロイル基を有するモノマー（Ｃ）、有機金属化合物（Ｄ）、含フッ素化合物（Ｆ）及び化合物（Ｇ）を混合する順序や方法は、適宜選択される。

[0072] 本発明に係るポリエステル樹脂組成物は、ポリエステル樹脂（Ａ）、溶媒（Ｅ）及び含フッ素化合物（Ｆ）を含有するＡ液、又はポリエステル樹脂（Ａ）、溶媒（Ｅ）、含フッ素化合物（Ｆ）及び化合物（Ｇ）を含有するＡ液と、（メタ）アクリル重合体（Ｂ）、（メタ）アクリロイル基を有するモノマー（Ｃ）、有機金属化合物（Ｄ）及び溶媒（Ｅ）を含有するＢ液と、を混合して、得られたものであることが、ポリエステル樹脂組成物の安定性が高くなる点で好ましい。

[0073] Ａ液中のポリエステル樹脂（Ａ）、含フッ素重合体（Ｆ）及び必要により混合される化合物（Ｇ）の総含有量（Ａ＋Ｆ＋Ｇ）は、４０～１００質量％、好ましくは６０～１００質量％であることが、Ａ液の作業性に優れる点で好ましい。また、Ｂ液中の（メタ）アクリル重合体（Ｂ）、（メタ）アクリロイル基を有するモノマー（Ｃ）及び有機金属化合物（Ｄ）の総含有量（Ｂ＋Ｃ＋Ｄ）は、２～４０質量％、好ましくは５～２０質量％であることが、Ｂ液の作業性に優れる点で好ましい。

[0074] Ａ液としては、ポリエステル樹脂（Ａ）、溶媒（Ｅ）及び一般式（１）で表されるフルオロアルキル基含有オリゴマーを含有する液中で、一般式（１）で表されるフルオロアルキル基含有オリゴマーを加水分解して得られたものであることが好ましい。また、Ａ液としては、ポリエステル樹脂（Ａ）、溶媒（Ｅ）、一般式（１）で表されるフルオロアルキル基含有オリゴマー及び一般式（２）で表されるオニウム塩を含有する液中で、一般式（１）で表されるフルオロアルキル基含有オリゴマー及び一般式（２）で表されるオニ

ウム塩を加水分解して得られたものであることが好ましい。

[0075] A液に対するB液の混合量は、質量比（B液／A液）で0.1～2.5、好ましくは1.0～2.0である。

[0076] 一般式（1）で表わされるフルオロアルキル基含有オリゴマー及び一般式（2）で表わされるオニウム塩は、加水分解可能な部位としてトリアルコキシシリル基を有している。そのため、前記一般式（1）で表わされるフルオロアルキル基含有オリゴマーを加水分解することにより、フルオロアルキル基含有オリゴマーの反応残基同士がシロキサン結合で結ばれて三次元ネットワークを形成し、その一方で、フルオロアルキル基含有オリゴマーの反応残基と、ポリエステル樹脂（A）とが化学結合又は分子間水素結合を形成し、フルオロアルキル基含有オリゴマーの反応残基がポリエステル樹脂（A）中に固定化される。また、一般式（1）で表わされるフルオロアルキル基含有オリゴマー及び一般式（2）で表されるオニウム塩の加水分解を同一溶液中で同時に行うことにより、フルオロアルキル基含有オリゴマーの反応残基とオニウム塩の反応残基がシロキサン結合で結ばれて三次元ネットワークを形成し、その一方で、フルオロアルキル基含有オリゴマーの反応残基及びオニウム塩の反応残基と、ポリエステル樹脂（A）とが化学結合又は分子間水素結合を形成し、フルオロアルキル基含有オリゴマーの反応残基及びオニウム塩の反応残基がポリエステル樹脂（A）中に固定化される。そして、本発明のポリエステル樹脂組成物が、フルオロアルキル基含有オリゴマー又はフルオロアルキル基含有オリゴマーとオニウム塩の反応残基が固定化されたポリエステル樹脂（A）を含有する場合には、そのようなポリエステル樹脂組成物を用いて形成された硬化物は、防汚性及び必要により付与される抗菌性、抗ウィルス性を、長期に亘って持続させることができる。特に、本発明のポリエステル樹脂組成物が、フルオロアルキル基含有オリゴマーとオニウム塩の反応残基が固定化されたポリエステル樹脂（A）を含有する場合には、フルオロアルキル基含有オリゴマーの反応残基の作用で、オニウム塩の反応残基を硬化物の表面に、より選択的に存在させることができるので、効率的に

抗菌、抗ウイルス作用を発現させることができる。

[0077] ポリエステル樹脂（A）に、フルオロアルキル基含有オリゴマー又はオニウム塩の反応残基を固定化する具体的な方法としては、ポリエルテル樹脂（A）及び溶媒（E）を含有する液に、一般式（1）で表されるフルオロアルキル基含有オリゴマー又は一般式（1）で表されるフルオロアルキル基含有オリゴマーと一般式（2）で表されるオニウム塩とを混合しておき、次いで、必要によりアンモニア水を添加して、トリアルコキシシリル基の加水分解を行う方法が挙げられ、得られる加水分解液と他の成分を混合して、本発明のポリエステル樹脂組成物を製造することができる。このとき、アンモニア水の添加量は、25質量%のアンモニア水で換算したときの添加量で、フルオロアルキル基含有オリゴマー及びオニウム塩の合計1g当たり、1～30ml、好ましくは5～15mlである。また、加水分解を行うときの反応温度は、－5～50℃、好ましくは0～30℃であり、反応時間は0.1～5時間である。

[0078] 本発明に係るポリエステル樹脂組成物は、必要に応じて、増感剤、光重合開始剤、レベリング剤、ワックス、消泡剤、離型剤、耐摩剤等の添加剤を、本発明の効果を損なわない範囲で含有することができる。

[0079] 本発明のポリエステル樹脂組成物の使用方法であるが、先ず、含浸法、カーテンコート法、グラビアコート法、ワイヤーバー法、スプレーコート法、リバースコート法、ダイコート法等により、基材の表面に本発明のポリエステル樹脂組成物を塗布し、次いで、乾燥して溶媒（E）を除去し、基材の表面に不揮発成分からなる膜を成膜する。次いで、成膜された膜を加熱するか、成膜された膜に活性エネルギー線を照射するか、又は成膜された膜を加熱しつつ膜に不活性エネルギー線を照射することにより、成膜された膜を硬化させて、基材の表面に硬化物を形成させる。

[0080] 成膜された膜を活性エネルギー線で硬化するときに、活性エネルギー線として紫外線が用いられる場合は、紫外線照射により反応を促進させるために、本発明のポリエステル樹脂組成物は、光重合開始剤を含有することが好ま

しい。光重合開始剤としては、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、ベンゾインブチルエーテル、2-アリルベンゾイン、2-クロルベンゾイン等のベンゾイン系、ベンゾフェノン、p-メチルベンゾフェノン、p-クロルベンゾフェノン、p-クロルベンゾフェノン等のベンゾフェノン系、ジエトキシアセトフェノン、ヒドロキシアセトフェノン（1-ヒドロキシーシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシー-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン等）、 α -アミノアセトフェノン等のアセトフェノン系、2-メチルチオキサノン、2-イソプロピルチオキサノン、2-クロロチオキサノン等のチオキサノン系、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系、アントラキノン、2-クロルアントラキノン、フェナントレン等のキノン系が挙げられる。各種光重合開始剤は、1種又は2種以上の組み合わせで用いられる。

[0081] 本発明のポリエステル樹脂組成物が、光重合開始剤を含有する場合、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、2-ジメチルアミノエチルベンゾエート、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレートN-メチルジエタノールアミン等の増感剤を含有することが、紫外線の感受性を高めることができる点で、好ましい。

[0082] 本発明のポリエステル樹脂組成物が、光重合開始剤を含有する場合、光重合開始剤の含有量は、適宜選択されるが、好ましくは（メタ）アクロイル基を有するモノマー（C）の合計量100質量部に対して0.5～30質量部である。

[0083] 活性エネルギー線としては、本発明のポリエステル樹脂組成物の組成物に応じて、ラジカル活性種を発生させて重合反応を誘起するものであれば、特に制限されず、紫外線を照射する場合の光源としては、例えば、低圧ないし高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、キセノンランプ、無電極放電ランプ、カーボンアーク灯等が挙げられる。電子線を照射させる場合には、様々な照射装置が使用され、例えば、走査型、エレクトロカーテン型等が挙げられる。

- [0084] 本発明の硬化物は、本発明のポリエステル樹脂組成物を加熱し又は活性エネルギー線を照射することにより得られる硬化物である。本発明の硬化物は、基材の表面に形成されている。
- [0085] 基材の材質としては、特に制限はないが、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート、ポリエステル、紙、ポリカーボネート、アクリル樹脂等が挙げられる。また、基材の形状は、特に制限されず、フィル状、シート状、フィルター状、繊維状であってもよい。また、基材は、不定型のものであってもよい。
- [0086] 本発明の硬化物は、含浸法、カーテンコート法、グラビアコート法、ワイヤーバー法、スプレーコート法、リバースコート法、ダイコート法等により、基材の表面に本発明のポリエステル樹脂組成物を塗布し、次いで、乾燥して溶媒（E）を除去して、基材の表面に本発明のポリエステル樹脂組成物の不揮発分からなる膜を成膜し、次いで、本発明のポリエステル樹脂組成物中の不揮発分からなる膜を加熱し、又は本発明のポリエステル樹脂組成物中の不揮発分に活性エネルギー線を照射することにより、本発明のポリエステル樹脂組成物中の不揮発分を硬化させて得られる。なお、本発明のポリエステル樹脂組成物中の不揮発分とは、本発明のポリエステル樹脂組成物を乾燥することにより、本発明のポリエステル樹脂組成物中から溶媒（E）が除去されて残った成分を指す。
- [0087] 本発明のポリエステル樹脂組成物が、フルオロアルキル基含有オリゴマー又はフルオロアルキル基含有オリゴマーとオニウム塩の反応残基が固定化されたポリエステル樹脂（A）を含有する場合に、そのようなポリエステル樹脂組成物を用いて形成させた硬化物では、一般式（1）で表されるフルオロアルキル基含有オリゴマーの反応残基及び一般式（2）で表わされるオニウム塩の反応残基がコロナのように、硬化物の表面から放射状に伸びた形状となる。そのため、フルオロアルキル基オリゴマー及びオニウム塩が少ない含有量である場合でも、優れた透明性及び密着性を維持しつつ、効果的に優れた防汚性、更には、優れた抗菌性、抗ウィルス性を硬化物に付与することが

できる。

[0088] 本発明のポリエステル樹脂組成物は、自動車部材、電子機器、建材分野等のトップコート材、衣類、繊維等の表面加工材の形成用に、好適に用いられる。

[0089] 本発明の構造体は、基材と、その表面に形成されている本発明の硬化物と、からなる。

[0090] 以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例

[0091] <フルオロアルキル基含有オリゴマー (F)>

フルオロアルキル基含有オリゴマー (F) (以下、「VM」ということがある) として下記表 1 のものを使用した。

[0092] [表1]

一般式 (1)	m	2~3
	R ¹	CF (CF ₃) OC ₃ F ₇
	R ²	CF (CF ₃) OC ₃ F ₇
	R ³	CH ₃
	R ⁴	CH ₃
	R ⁵	CH ₃
分子量		950

[0093] <オニウム塩 (G)>

オニウム塩として下記表 2 のものを使用した。

[0094] [表2]

試料		TBSP-Cl	ODTSA-Cl
一般式 (2)	A	P	N
	R ⁶	n-ブチル	n-オクタデシル
	R ⁷	n-ブチル	メチル
	R ⁸	n-ブチル	メチル
	R ⁹	メチル	メチル
	n	3	3
	X ⁻	Cl ⁻	Cl ⁻

[0095] <A' 液の調製>

下記表 3 に示す反応原料組成に従って、ポリエステル樹脂の製造のための

各種反応原料を準備した。

次に、攪拌機、窒素ガス導入口、温度計、精留塔、冷却コンデンサーを備える容量1000mlの反応容器を準備し、それぞれ、下記表3に示す反応原料を反応器に調製した。これらを常圧、窒素雰囲気中で攪拌混合しながら200℃に昇温した後、4時間かけて反応温度を260℃にまで徐々に昇温することで、エステル交換反応を完了させた。次に、この溶液を260℃の温度下で徐々に減圧し、260℃、0.67hPa（0.5mmHg）の条件下で2時間保持することで重縮合反応を進行させ、ポリエステル樹脂を得た。

次いで、得られたポリエステル樹脂100部、酢酸エチル270部を、容器内に入れ、これらを攪拌しながら80～95℃の温度下に2時間保持することで、ポリエステル樹脂含有量27質量%のA'液を得た。

[0096] [表3]

	A' 液 (モル%)			
	a 1	b 1	c 1	d 1
〈ジカルボン酸成分〉 ¹⁾				
テレフタル酸ジメチル	75	77	69	95
イソフタル酸ジメチル	20	20	25	—
アジピン酸	5	—	—	—
セバシン酸	—	3	5	5
5-スルホイソフタル酸 ジメチルナトリウム	—	—	1	—
〈ジオール成分〉 ²⁾				
エチレングリコール	50	50	55	43
ジエチレングリコール	—	5	10	—
1,4-ブタンジオール	10	—	10	15
1,6-ヘキサジオール	—	5	—	—
プロピレングリコール	—	30	—	10
ネオペンチルグリコール	30	—	10	30
トリメチロールプロパン	10	10	15	2
COOH/OH モル比	1/2	1/1.8	1/1.9	1/2.3

1) 全ジカルボン酸成分に対する各ジカルボン酸成分のモル%

2) 全ジオール成分に対する各ジオール成分のモル%

[0097] <B液の調製>

表4に示す重合原料組成に従って、(メタ)アクリル共重合体(B)の製

造のための各種（メタ）アクリル重合体（B）の重合原料（重合体原料モノマー）を準備した。

次に、攪拌機、窒素ガス導入口、温度計、還流コンデンサーを備える容量 1000 ml の反応容器を準備し、それぞれ、下記表 4 に示す重合体原料モノマーを合計 200 部、重合溶剤として、酢酸エチル 380 部、トルエン 10 部、MEK 10 部及び、重合開始剤として 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルを 4 部加え、窒素ガス気流中、80℃で 6 時間重合せしめ、透明で粘稠性を有する（メタ）アクリル重合体（B）の樹脂溶液を得た。

得られた（メタ）アクリル重合体（B）の樹脂溶液に、表 4 に示す（メタ）アクリロイル基を有するモノマー（C）（モノマー（C））と、有機金属化合物（D）と、を添加し、更に酢酸エチルを加えて、（メタ）アクリル重合体（B）、（メタ）アクリロイル基を有するモノマー（C）及び有機金属化合物（D）の合計の含有量（B+C+D）が 13 質量%の B 液を得た。

[0098] [表4]

	B 液 (質量部)			
	a 2	b 2	c 2	d 2
<重合体原料モノマー> ¹⁾				
2-エチルヘキシルメタクリレート	44	-	36	35
シクロヘキシルメタクリレート	-	40	-	-
n-ブチルメタクリレート	60	-	60	75
t-ブチルメタクリレート	-	25	-	38
メチルメタクリレート	36	12	24	22
n-ブチルアクリレート	-	23	-	-
N,N'-ジメチルアミノエチルメタクリレート	60	-	-	25
N,N'-ジメチルアミノエチルアクリレート	-	100	-	-
N-イソプロピルアクリルアミド	-	-	80	5
<モノマー (C)> ²⁾				
トリプロパレングリコールジアクリレート	100	70	-	-
トリメチロールプロパントリアクリレート	50	60	100	-
ジトリメチロールプロパントテトラアクリレート	-	-	-	90
<有機金属化合物 (D)>				
チタンテトライソプロピルキレート	220	200	-	-
チタンジイソプロピルキレート (アセチルアセトネート)	-	-	520	-
ジルコニウムテトラノルマルブトキレート	-	180	-	200
ジルコニウムトリブトキシモノアセチルアセトネート	-	-	-	350

1) （メタ）アクリル体重合（B）の重合原料となるモノマー

2) (メタ) アクリロイル基を有するモノマー (C)

[0099] (実施例 1)

フルオロアルキル基含有オリゴマーを表 5 の配合となるようにそれぞれ個別に A' 液に添加し、次いで、25 質量%アンモニア水を表 5 の配合量となるように添加し室温 (25℃) で 5 分間攪拌を行って A 液を調製した。次いで、この A 液に B 液を添加し 3 分間攪拌してポリエステル樹脂組成物試料を調製した。

[0100] (実施例 2)

アンモニア水を添加しない以外は、実施例 1 と同様にしてポリエステル樹脂組成物試料を調製した。

[0101] [表5]

	実施例 1	実施例 2
〈A液〉		
A' 液の種類	a 1	a 1
VMの添加量 (mg)	20	20
25質量%NH ₃ (ml)	0.1	—
A液の混合量 (g) ¹⁾	1	1
〈B液〉		
B液の種類	a 2	a 2
B液の混合量 (g) ²⁾	1	1

1) B 液と混合する A 液の量

2) A 液と混合する B 液の量

[0102] <PET フィルムへの評価>

上記で得られたポリエステル樹脂組成物試料を PET フィルム (縦 1.8 cm × 横 1.8 cm) にスピンコートし、室温で乾燥、次いで 120℃ で加熱して熱硬化させて膜厚 105 μm のフィルム試料を調製した。

このフィルムの表面のドデカンと水の接触角、フィルム試料の濁度及び密着性を評価した。その結果を表 6 に示した。また、無処理のものをblank とし、表 6 に併記した。

接触角については、協和界面科学製の Drop Master. 300 を使用して、接触角を測定した。また、濁度については、500 nm での光の透過率を測定し、

VM無添加のフィルム試料（ブランク）をリファレンスとし、フィルム試料の吸光度を測定した。この値が小さいほど透明であることを示す。

密着性については、J I S K 5 6 0 0－5－6に従って、フィルム試料に25マスの切り込みを入れ、その上から粘着テープをしっかりと貼り付けた後、5分以内にテープを剥がし、薄膜の剥がれを目視で確認することで、密着性の評価を行った。評価基準は、以下のとおりである。

○：升目25個当たり20個以上残った。

×：升目25個当たり20個未満残った。

[0103] [表6]

	実施例 1	実施例 2	ブランク
接触角 (°)			
ドデカン	49	47	0
水	62	69	59
濁度	0.043	0.004	0
密着性	○	○	—

[0104] <PET 繊維への評価>

実施例 1 で調製したポリエステル樹脂組成物試料をPET布にスピンコート法とディップ法でコートし、乾燥後、室温で乾燥、次いで、120℃で加熱して熱硬化させて繊維試料を調製した。繊維の表面のドデカンと水の接触角を上記と同様に測定し、その結果を表7に示した。

また、処理前と、スピンコート法により処理した繊維試料（熱硬化後）の電子顕微鏡写真を図1及び図2にそれぞれ示した。

[0105] [表7]

	実施例 1	
	ディップ法	スピンコート法
接触角 (°)		
ドデカン	46	48
水	88	106

[0106] (実施例 3～5 及び比較例 1～2)

A' 液にフルオロアルキル基含有オリゴマー、オニウム塩、テトラエチルシリケート (TEOS) を表8の配合になるようにそれぞれ個別にA' 液に

添加し、次いで、25質量%アンモニア水を表8の配合となるように添加し室温（25℃）で5分間攪拌を行ってA液を調製した。次いで、このA液にB液を添加し3分間攪拌してポリエステル樹脂組成物試料を調製した。

[0107] 上記で得られたポリエステル樹脂組成物試料をPETフィルム（縦1.8cm×横1.8cm）にスピンコートし、室温で乾燥、次いで、120℃で加熱して熱硬化させてフィルム試料を調製した。

実施例1と同様にしてこのフィルムの表面のドデカンと水の接触角、フィルム試料の濁度及び密着性を測定し、その結果を表9に示した。また、無処理のものをブランクとし、表9に併記した。

[0108] [表8]

	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2
＜A液＞					
A'液の種類	b 1	b 1	b 1	b 1	b 1
VMの添加量 (mg)	20	20	20	-	-
TBSP-Cl (mg)	-	54	-	10	-
ODTSA-Cl (mg)	-	-	54	-	10
TEOS (ml)	-	-	-	0.05	0.05
25質量%NH ₃ (ml)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
A液の混合量 (g) ¹⁾	1	1	1	1	1
＜B液＞					
B液の種類	b 2	b 2	b 2	b 2	b 2
B液の混合量 (g) ²⁾	1	1	1	1	1

1) B液と混合するA液の量

2) A液と混合するB液の量

[0109] [表9]

	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	ブランク
接触角 (°)						
ドデカン	49	49	37	17	25	0
水	62	65	55	39	37	59
濁度	0.043	0.089	0.044	0.145	0.384	0
密着性	○	○	○	○	○	-

[0110] (抗菌活性試験)

グラム陰性菌の代表として、大腸菌；エシエリア・コリ (E s c h e r i

chia coli NBRC3972)、グラム陰性菌の代表として、黄色ぶどう球菌;スタフィロコッカス・オーレウス (Staphylococcus aureus subsp. aureus NBRC12732) を用い、実施例4、実施例5で得られたフィルム試料について抗菌性試験を行った。

フィルム試料から50mm×50mmの大きさの正方形の試験片を作成した。滅菌シャーレに試験片を入れ、エシエリア・コリが 2.3×10^4 個/ml、スタフィロコッカス・オーレウスが 2.2×10^4 個/mlの試験菌液0.5mlを各試験片表面に接種させた。

その上にふたをして25℃、24時間培養後に、各試験片をブイヨン培地10mlでよく洗い出し、NA培地に37℃、24時間培養後、この培地の生菌数を測定し、コロニー数(cfu/ml)で表示した。その結果を表10に示した。また、無処理のものも同様にして抗菌試験を行い、これをブランクとした。

[0111] [表10]

	実施例4	実施例5	ブランク
黄色ぶどう球菌 (cfu/ml)	<2.5	<2.5	5.3×10^4
大腸菌 (cfu/ml)	<2.5	14	1.1×10^8

[0112] (抗インフルエンザウィルスに関する評価)

フィルム試料から50mm×50mmの大きさの正方形の試験片を作成した。

深型シャーレ内にろ紙を敷き、少量の滅菌水を加えた。ろ紙の上に5mm程度のガラス製の台を置き、その上に前記の試験片を置いた。この上に予め馴化しておき濃度も明らかになっているインフルエンザウィルス代替ウィルスのQBファージ(NBRC20012)溶液を0.1ml滴下し、材料表面とファージを接触させるためにポリエチレンフィルム(KOYUYO、40mm×40mm)を被せた。このシャーレにガラス板で蓋をした。同様の測定用セットをファージ数の測定予定回数の数だけ用意し、25℃の暗所に

4時間静置した。

次いで、J I S R 1706に基づき、宿主大腸菌（NBRC106373）を用いて、バクテリオファージ感染価を評価し、下記計算式（1）のハイブリッド光触媒抗ウィルス加工材料の暗所での効果の計算式に基づき抗ウィルス活性を V_D として評価した。その結果を表11に示す。また、実施例4及び実施例5において、VM、TBSP-CI、ODTSA-CI及び25質量%NH₃を添加しないで硬化させて得られたものについて同様に抗ウィルス試験を行い、これをブランク1とし、その結果を表11に併記した。

なお、 V_D の値が大きいほど抗ウィルス活性が高いことを示す。

$$V_D = \log (B_D / C_D) \quad (1)$$

V_D ：抗ウィルス加工材料の暗所効果

B_D ：抗ウィルス加工していない試験片を4時間暗所に保存した後の3試験片のバクテリオファージ感染価の平均値（pfu）

C_D ：抗ウィルス加工した試験片を4時間暗所に保存した後の3試験片のバクテリオファージ感染価の平均値（pfu）

[0113] [表11]

	B_D (pfu)	C_D (pfu)	V_D (pfu)
実施例4	1.7×10^6	2.6×10^3	2.8
実施例5	1.7×10^6	3.1×10^4	1.7
ブランク1	1.7×10^6	1.7×10^6	0

[0114] （抗ノロウィルスに関する評価）

QBファージ（NBRC20012）の代りに、ノロウィルス代替のφ6ファージ（NBRC105899）を用い、宿主大腸菌（NBRC106373）に代えて宿主緑膿菌（NBRC105640）を用いた以外は、実施例1及び比較例1と同様に、抗ウィルス活性を V_D として評価した。その結果を表12に示す。また、実施例4及び実施例5において、VM、TBSP-CI、ODTSA-CI及び25質量%NH₃を添加しないで硬化させて得られたものについて同様に抗ウィルス試験を行い、これをブランク2とし、その結果を表12に併記した。

[0115] [表12]

	B _D (pfu)	C _D (pfu)	V _D (pfu)
実施例 4	1.5×10 ⁶	3.0×10 ¹	4.7
実施例 5	1.5×10 ⁶	2.6×10 ⁵	0.8
ブランク 2	1.5×10 ⁶	1.5×10 ⁶	0

[0116] (実施例 6～7)

A' 液にフルオロアルキル基含有オリゴマー、オニウム塩を表 1 3 の配合になるようにそれぞれ個別に A' 液に添加し、次いで、25 質量%アンモニア水を表 1 3 の配合となるように添加し室温 (25℃) で5分間攪拌を行ってA液を調製した。次いで、このA液にB液を添加し3分間攪拌してポリエステル樹脂組成物試料を調製した。

[0117] [表13]

	実施例 6	実施例 7
〈A液〉		
A' 液の種類	c 1	d 1
VMの添加量 (mg)	20	20
TBSP-Cl (mg)	10	-
ODTSA-Cl (mg)	-	10
25質量%NH ₃ (ml)	0.5	0.5
A液の混合量 (g) ¹⁾	1	1
〈B液〉		
B液の種類	c 2	d 2
B液の混合量 (g) ²⁾	1	1

1) B液と混合するA液の量

2) A液と混合するB液の量

[0118] 上記で得られたポリエステル樹脂組成物試料をPETフィルム (縦1.8cm×横1.8cm) にスピンコートし、室温で乾燥、次いで、120℃で熱硬化させてフィルム試料を調製した。

実施例 1 と同様にしてこのフィルムの表面のドデカンと水の接触角、濁度及び密着性を測定し、その結果を表 1 4 に示した。また、無処理のものをブランクとし、表 1 4 に併記した。

[0119]

[表14]

	実施例 6	実施例 7	ブランク
接触角 (°)			
ドデカン	47	40	0
水	65	67	59
濁度	0.237	0.205	0
密着性	○	○	—

[0120] 実施例 6 及び 7 中の VM を用いなかった場合の比較例については、実施していないが、実施例 6 及び 7 は、ドデカン及び水での接触角の値が、実施例 1 と同程度であることから、実施例 6 及び 7 も、実施例 1 と同様な効果を奏しており、実施例 6 及び 7 中の VM を用いなかった場合には、それらの濁度は、実施例 6 及び 7 よりも悪くなると推測される。

[0121] (実施例 8)

A 液に 2.5 質量% NH_3 を添加しないこと以外は、実施例 4 と同様にしてポリエステル樹脂組成物試料を調製した。

次いで、上記で得られたポリエステル樹脂組成物試料を PET フィルム (縦 1.8 cm × 横 1.8 cm) にスピンコートし、室温で乾燥、次いで 120 °C で加熱して熱硬化させてフィルム試料を調製した。

実施例 1 と同様にしてフィルムの表面のドデカンと水の接触角、フィルム試料の濁度及び密着性を測定し、その結果を表 15 に示した。また、無処理のものをブランクとし、表 15 に併記した。

[0122] [表15]

	実施例 8	ブランク
接触角 (°)		
ドデカン	40	0
水	69	59
濁度	0.004	0
密着性	○	—

[0123] (抗菌・抗ウイルス試験)

上記で得られたフィルム試料について、抗菌試験及び抗ウイルス試験を実施例 4 及び実施例 5 と同様に実施した。また、VM 及び TBSP-CI がポ

リエステル中に化学的に固定化されているか確認するため、前記のフィルム試料をエタノールで洗浄したものについても抗菌試験及び抗ウイルス試験を行った。その結果を表 16 及び表 17 にそれぞれ示した。

なお、エタノールでの洗浄は、フィルム試料を 99%エタノールに 5 分間浸漬することにより行い、1 日室温で乾燥したものを洗浄後のフィルム試料とした。

[0124] [表16]

抗菌試験結果			
	実施例 8		ブランク
	洗浄なし	洗浄あり	
黄色ぶどう球菌 (cfu/ml)	<2.5	<2.5	5.3×10^4
大腸菌 (cfu/ml)	2.9	2.5	1.1×10^8

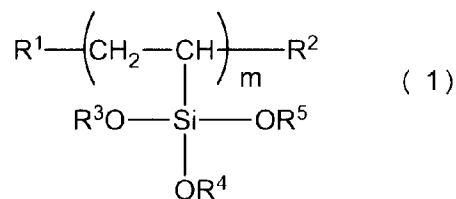
[0125] [表17]

抗インフルエンザウイルス試験				
		B _D (pfu)	C _D (pfu)	V _D (pfu)
実施例 8	洗浄なし	1.7×10^6	5.0×10^2	3.5
	洗浄あり	1.7×10^6	5.0×10^3	2.5
ブランク 1		1.7×10^6	1.7×10^6	0
抗ノロウイルス試験				
		B _D (pfu)	C _D (pfu)	V _D (pfu)
実施例 8	洗浄なし	1.5×10^6	2.2×10^2	3.8
	洗浄あり	1.5×10^6	1.2×10^3	3.1
ブランク 2		1.5×10^6	1.5×10^6	0

請求の範囲

[請求項1] ポリエステル樹脂（A）と、（メタ）アクリル重合体（B）と、（メタ）アクリロイル基を有するモノマー（C）と、有機金属化合物（D）と、溶媒（E）と、下記一般式（1）で表されるフルオロアルキル基含有オリゴマー及びその加水分解生成物から選ばれる少なくとも1種の含フッ素化合物（F）と、を含有することを特徴とするポリエステル樹脂組成物。

[化1]



（式中、 R^1 及び R^2 は、 $-(\text{CF}_2)_p-\text{Y}$ 基、又は $-\text{CF}(\text{CF}_3)-[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_q-\text{OC}_3\text{F}_7$ 基を示し、 R^1 及び R^2 は、同一の基であっても異なる基であってもよく、 R^1 及び R^2 中の Y は水素原子、フッ素原子又は塩素原子を示し、 p 及び q は0～10の整数である。 R^3 、 R^4 及び R^5 は同一の基であっても異なる基であってもよく、 R^3 、 R^4 及び R^5 は炭素数1～5の直鎖状又は分岐状のアルキル基を示す。 m は2～3の整数である。）

[請求項2] 前記（メタ）アクリル重合体（B）が、窒素を含有する（メタ）アクリル重合体（B）用モノマーを重合して得られる（メタ）アクリル重合体であることを特徴とする請求項1記載のポリエステル樹脂組成物。

[請求項3] 前記（メタ）アクリロイル基を有するモノマー（C）が、（メタ）アクリロイル基を有する活性エネルギー線硬化性モノマーであることを特徴とする請求項1又は2記載のポリエステル樹脂組成物。

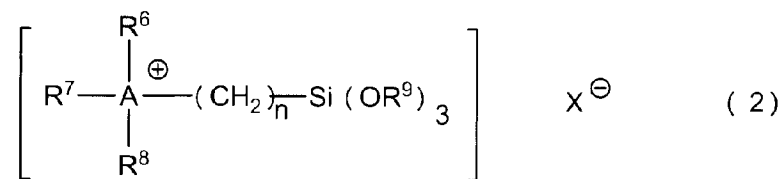
[請求項4] 前記有機金属化合物（D）が、金属アルコキシド、金属アシレート及び金属キレートから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とす

る請求項 1 乃至 3 の何れか 1 項に記載のポリエステル樹脂組成物。

[請求項5] 前記含フッ素化合物 (F) の含有量が、0.1～10質量%であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 の何れか 1 項に記載のポリエステル樹脂組成物。

[請求項6] 更に、下記一般式 (2) で表されるオニウム塩及びその加水分解生成物から選ばれる少なくとも 1 種の化合物 (G) を含有することを特徴とする請求項 1 乃至 5 の何れか一項に記載のポリエステル樹脂組成物。

[化2]



(式中、A はリン原子又は窒素原子を示す。R⁶、R⁷及びR⁸は炭素数 1～18 の直鎖状又は分岐状のアルキル基を示す。R⁹は炭素数 1～5 の直鎖状又は分岐状のアルキル基を示す。n は 1～8 の整数を示す。X⁻はアニオン基を示す。)

[請求項7] 前記化合物 (G) の含有量が、0.1～50質量%であることを特徴とする請求項 6 記載のポリエステル樹脂組成物。

[請求項8] 前記ポリエステル樹脂 (A)、前記溶媒 (E) 及び前記含フッ素化合物 (F) を含有する A 液と、前記 (メタ) アクリル重合体 (B)、前記 (メタ) アクロイル基を有するモノマー (C)、前記有機金属化合物 (D) 及び前記溶媒 (E) を含有する B 液と、を混合して得られたものであることを特徴とする請求項 1 乃至 7 の何れか一項に記載のポリエステル樹脂組成物。

[請求項9] 前記 A 液が、更に、前記化合物 (G) を含有することを特徴とする請求項 8 記載のポリエステル樹脂組成物。

[請求項10] 前記 A 液が、前記ポリエステル樹脂 (A) 及び前記溶媒 (E) を含

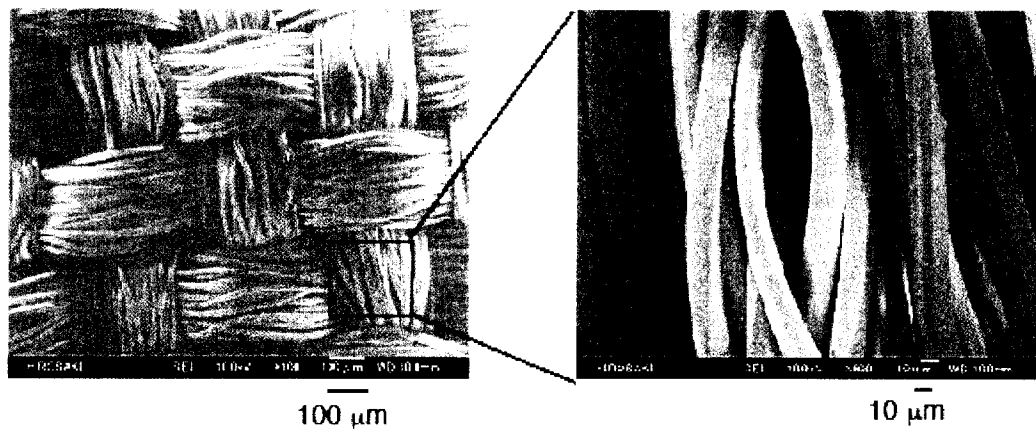
有する液中で、前記含フッ素化合物（F）の加水分解を行い得られたものであることを特徴とする請求項 8 記載のポリエステル樹脂組成物。

[請求項 11] 前記 A 液が、前記ポリエーテル樹脂（A）及び前記溶媒（E）を含有する液中で、前記含フッ素化合物（F）及び前記化合物（G）の加水分解を行い得られたものであることを特徴とする請求項 9 記載のポリエステル樹脂組成物。

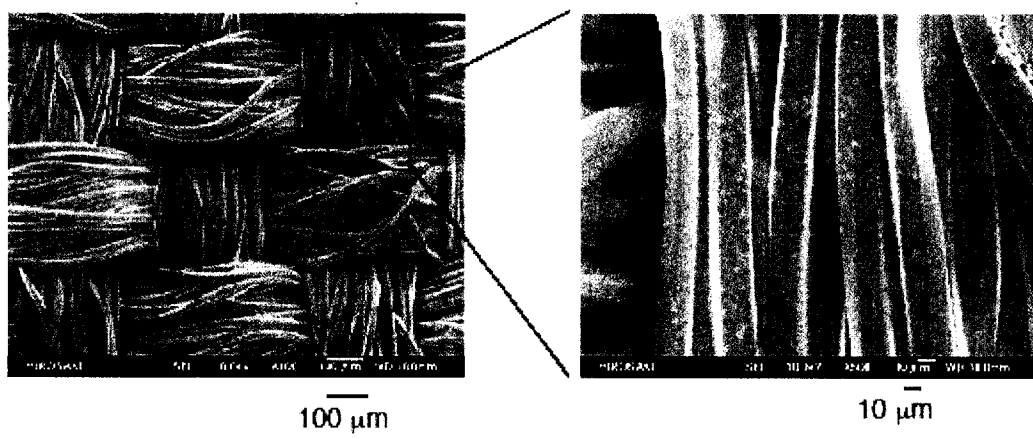
[請求項 12] 請求項 1 乃至 11 の何れか 1 項記載のポリエステル樹脂組成物を、加熱又は活性エネルギー線を照射することにより硬化させて得られる硬化物。

[請求項 13] 請求項 12 記載の硬化物を表面に有する構造体。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/077274

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F2/44(2006.01)i, C08F265/00(2006.01)i, C08F283/00(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F2/00-283/14, C09D1/00-201/10, C08G77/00-77/62

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)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 05-025457 A (NOF Corp.), 02 February 1993 (02.02.1993), claim 1 (Family: none)	1-13
A	JP 2010-235943 A (The Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.), 21 October 2010 (21.10.2010), claims 1 to 7; paragraphs [0050] to [0052] (Family: none)	1-13
A	JP 2014-008607 A (Daicel Corp.), 20 January 2014 (20.01.2014), claims 1 to 19 (Family: none)	1-13

☒ 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
14 December 2015 (14.12.15)

Date of mailing of the international search report
28 December 2015 (28.12.15)

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/JP2015/077274

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 2001-316604 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 16 November 2001 (16.11.2001), claims 1 to 12 (Family: none)	1-13
A	JP 2003-034761 A (Nippon ARC Co., Ltd.), 07 February 2003 (07.02.2003), claims 1 to 11 (Family: none)	1-13
A	JP 2008-257041 A (Lintec Corp.), 23 October 2008 (23.10.2008), claims 1 to 6 (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F2/44(2006.01)i, C08F265/00(2006.01)i, C08F283/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F2/00-283/14, C09D1/00-201/10, C08G77/00-77/62

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）

CAplus/REGISTRY (STN)

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	JP 05-025457 A（日本油脂株式会社）1993.02.02, 請求項1（ファミリーなし）	1-13
A	JP 2010-235943 A（日本化学工業株式会社）2010.10.21, 請求項1-7、[0050]-[0052]（ファミリーなし）	1-13
A	JP 2014-008607 A（株式会社ダイセル）2014.01.20, 請求項1-19（ファミリーなし）	1-13

☒ 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

1 4 . 1 2 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 8 . 1 2 . 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100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

井津 健太郎

4 J

4 1 6 4

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2001-316604 A (凸版印刷株式会社) 2001. 11. 16, 請求項 1 - 1 2 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2003-034761 A (日本エーアールシー株式会社) 2003. 02. 07, 請 求項 1 - 1 1 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2008-257041 A (リンテック株式会社) 2008. 10. 23, 請求項 1 - 6 (ファミリーなし)	1-13