



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I598381 B

(45) 公告日：中華民國 106 (2017) 年 09 月 11 日

(21) 申請案號：102120671

(22) 申請日：中華民國 102 (2013) 年 06 月 11 日

(51) Int. Cl. : C08J5/18 (2006.01)

C08F220/26 (2006.01)

C08F220/38 (2006.01)

B32B27/30 (2006.01)

(30) 優先權：2012/06/12 日本

2012-133074

(71) 申請人：三井化學股份有限公司 (日本) MITSUI CHEMICALS, INC. (JP)

日本

(72) 發明人：岡崎光樹 OKAZAKI, KOJU (JP)

(74) 代理人：賴經臣；宿希成

(56) 參考文獻：

TW 201211073A1

審查人員：陳澄安

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：1 共 54 頁

(54) 名稱

親水性之改質丙烯酸系樹脂膜

MODIFIED ACRYLIC RESIN HAVING HYDROPHILIC PROPERTY

(57) 摘要

本發明係提供一種防霧性、防污性優異、透明性亦優異之親水性之改質丙烯酸系樹脂膜。

本發明之改質丙烯酸系樹脂膜係由具有陰離子性親水基之丙烯酸系樹脂系膜而獲得者，且其係以於 1 分子內具有 1 個以上陰離子性親水基與 1 個以上選自由含有聚合性碳-碳雙鍵之基、胺基、巰基、及羥基所組成之群組中之基的化合物(A)，對表面之陰離子性親水基之濃度高於距離該丙烯酸系樹脂系膜之表面膜厚 1/2 之深度之陰離子性親水基之濃度的丙烯酸系樹脂系膜之該表面進行處理而獲得。

公告本

發明摘要

※ 申請案號：102120671

※ 申請日：102/06/11

【發明名稱】(中文/英文)

親水性之改質丙烯酸系樹脂膜

MODIFIED ACRYLIC RESIN HAVING HYDROPHILIC
PROPERTY

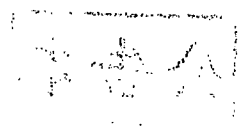
【中文】

本發明係提供一種防霧性、防污性優異、透明性亦優異之親水性之改質丙烯酸系樹脂膜。

本發明之改質丙烯酸系樹脂膜係由具有陰離子性親水基之丙烯酸系樹脂系膜而獲得者，且其係以於 1 分子內具有 1 個以上陰離子性親水基與 1 個以上選自由含有聚合性碳-碳雙鍵之基、胺基、巰基、及羥基所組成之群組中之基的化合物(A)，對表面之陰離子性親水基之濃度高於距離該丙烯酸系樹脂系膜之表面膜厚 1/2 之深度之陰離子性親水基之濃度的丙烯酸系樹脂系膜之該表面進行處理而獲得。

【英文】

※IPC 分類：
 C08J 5/18 (2006.01)
 C08F 220/26 (2006.01)
 C08F 220/38 (2006.01)
 B32B 27/30 (2006.01)



【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

親水性之改質丙烯酸系樹脂膜

MODIFIED ACRYLIC RESIN HAVING HYDROPHILIC
PROPERTY

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種防霧性、防污性優異、透明性亦優異之親水性之改質丙烯酸系樹脂膜、及該改質丙烯酸系樹脂膜積層而成之積層體。

【先前技術】

【0002】 近年來，針對由塑膠等有機材料及玻璃等無機材料所形成之基材之起霧、污垢之改善要求正在提高。

【0003】 作為解決起霧問題之方法，提出有利用包含反應性界面活性劑、丙烯酸系寡聚物之防霧塗料而提高親水性、吸水性的方法(例如，參照非專利文獻 1)。又，作為解決污垢問題之手段，提出有藉由提高材料表面之親水性而使附著於外壁等之外部氣體疏水性物質等污垢利用噴水或降雨而浮起從而去除的方法(例如，參照非專利文獻 2 及 3)。

【0004】 又，提出有如下親水性材料，其係於基材之表面塗佈交聯聚合性單體組合物並控制紫外線照射量而形成不完全聚合之交聯聚合物，繼而塗佈親水性單體並再次照射紫外線，藉此，使親水單體於交聯聚合物之表面嵌段或接枝聚合(專利文獻 1 及專利文獻 2)。

【0005】 然而，上述單純之使親水性單體於基材表面嵌段或接枝聚合之方法中，親水性基僅存在於表面，故而存在耐久性較低而經不

起長時間使用之問題。

【0006】 作為解決上述問題之手段，本發明者等人先前提出一種單層膜，其係特定之陰離子性親水基自膜內部向膜表面傾斜(偏析)，從而使陰離子性親水基以高濃度存在於表面附近(專利文獻 3 及專利文獻 4)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0007】

專利文獻 1：日本專利特開 2001-98007 號公報

專利文獻 2：日本專利特開 2011-229734 號公報

專利文獻 3：國際公開第 2007/064003 號公報

專利文獻 4：國際公開第 2012/014829 號公報

[非專利文獻]

【0008】

非專利文獻 1：東亞合成研究年報，TREND 1999 年 2 月號，39
~44 頁

非專利文獻 2：高分子，44(5)，307 頁

非專利文獻 3：未來材料，2(1)，36-41 頁

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

【0009】 本發明者等人之課題在於提供一種藉由進一步提高前案(專利文獻 3 及專利文獻 4)之親水性並且亦提高耐久性，而亦具有經得起長時間使用之高性能之防霧性、防污性、防結露性等的親水膜、該親水膜積層而成之積層體。

(解決問題之技術手段)

【0010】 本發明者等人為解決上述課題而反覆進行研究，結果發現，若以於 1 分子內具有 1 個以上陰離子性親水基與 1 個以上含有聚合性碳-碳雙鍵之基、胺基、巰基、或羥基之任一者的化合物(A)，對具有陰離子性親水基之丙烯酸系樹脂系膜、且表面之陰離子性親水基之濃度高於距離該丙烯酸系樹脂系膜之表面起膜厚 1/2 之深度之陰離子性親水基之濃度的丙烯酸系樹脂系膜之該表面進行處理，則親水性進一步提高並且亦提高耐久性，以至完成本發明。

● 【0011】 即，本發明係一種改質丙烯酸系樹脂膜，其係以於 1 分子內具有 1 個以上陰離子性親水基、與 1 個以上選自由含有聚合性碳-碳雙鍵之基、胺基、巰基、及羥基所組成之群組中之基的化合物(A)，對具有陰離子性親水基之丙烯酸系樹脂系膜、且表面之陰離子性親水基之濃度高於距離該丙烯酸系樹脂系膜之表面膜厚 1/2 之深度之陰離子性親水基之濃度的丙烯酸系樹脂系膜之該表面進行處理而獲得。

(對照先前技術之功效)

● 【0012】 本發明之親水膜係親水性及耐久性均有所提高，且亦具有經得起長時間使用之高性能之防霧性、防污性、防結露性等。

【圖式簡單說明】

【0013】

圖 1 係用以說明實施例中之試樣製備之圖。

【實施方式】

【0014】 本發明之改質丙烯酸系樹脂膜係由具有陰離子性親水基之丙烯酸系樹脂系膜而獲得者，且其係以於 1 分子內具有 1 個以上陰離子性親水基與 1 個以上選自由含有聚合性碳-碳雙鍵之基、胺基、

巰基、及羥基所組成之群組中之基的化合物(A)，對表面之陰離子性親水基之濃度高於距離該丙烯酸系樹脂系膜之表面膜厚 $1/2$ 之深度之陰離子性親水基之濃度的丙烯酸系樹脂系膜之該表面進行處理而獲得。

【0015】

[表面之陰離子性親水基之濃度高於距離表面膜厚 $1/2$ 之深度之陰離子性親水基之濃度的丙烯酸系樹脂系膜]

本發明中所使用之所謂丙烯酸系樹脂系膜，只要為表面之陰離子性親水基之濃度高於距離表面膜厚 $1/2$ 之深度之陰離子性親水基之濃度者即可。本說明書中有時將其稱為「陰離子性之親水基傾斜而成之膜(傾斜膜)」。作為該等陰離子性親水基傾斜而成之膜，可列舉利用溶劑之蒸發而使陰離子性親水基於表面發生傾斜而成的高親水性之膜(專利文獻 3 及專利文獻 4)，可較佳地使用作為本發明之處理膜。此處所謂陰離子性親水基，係表示選自磺酸基、羧基或磷酸基中之親水性官能基，於該等之中，尤佳為表面之親水性變高之磺酸基。

【0016】 本發明中所使用的表面之陰離子性親水基之濃度高於距離表面膜厚 $1/2$ 之深度之陰離子性親水基之濃度的丙烯酸系樹脂系膜(陰離子性親水基發生傾斜而成之膜)之陰離子性親水基係利用 TOF-SIMS(Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometer，飛行時間型二次離子質譜儀)進行分析。通常以如下方式表示表面之陰離子性親水基之濃度高於距離表面膜厚 $1/2$ 之深度之陰離子性親水基之濃度的情況。即，使用陰離子濃度比(膜表面之陰離子濃度 S_a 相對於距離表面膜厚 $1/2$ 深度之地點之陰離子濃度 D_a 的濃度比) S_a/D_a ，於 S_a/D_a 超過 1.0 之情形時，設為表面之陰離子性親水基之濃度高於距離表面膜厚 $1/2$ 之深度之陰離子性親水基之濃度。有時將上述 S_a/D_a 稱為陰離子性

親水基之傾斜度。

【0017】 於本發明中，經於 1 分子內具有 1 個以上陰離子性親水基與選自由含有聚合性碳-碳雙鍵之基、胺基、巰基、及羥基所組成之群組中之 1 個以上的化合物(A)處理之丙烯酸系樹脂系膜可較佳地使用陰離子性親水基之傾斜度(Sa/Da)為 1.1 以上之丙烯酸系樹脂系之親水性傾斜膜。又，經化合物(A)處理之丙烯酸系樹脂系傾斜膜之表面之親水性較高為佳，若以水接觸角表示，則較佳為 30°以下，更佳為 20°以下，進而較佳為 10°以下。

【0018】 本發明中所使用的表面之陰離子性親水基之濃度高於距離表面膜厚 1/2 之深度之陰離子性親水基之濃度的丙烯酸系樹脂系膜可藉由專利文獻 3 或專利文獻 4 所記載之方法而獲得。例如，可藉由包括如下步驟之製造方法進行製造：製作包含具有 2 個以上(甲基)丙烯酸酯基之多價單體(II)、具有至少 1 個陰離子性親水基與選自由含有聚合性碳-碳雙鍵之基、胺基、巰基、及羥基所組成之群組中之至少 1 個的化合物(A')(但，上述多價單體(II)除外)、以及含有例如溶解度參數 $\sigma(\text{cal}/\text{cm}^3)$ 為 9.3 以上、較佳為 9.5 以上之化合物之溶劑的混合物之步驟；將該混合物塗佈於基材表面之至少一者之步驟；將溶劑之至少一部分自塗佈之混合物中去除之步驟；及使經過上述步驟之混合物聚合之步驟。

【0019】 本發明中所使用之丙烯酸系膜係，陰離子性親水基以高濃度存在於表面及表面附近內部，故而設想：於經親水性之化合物(A)處理之情形時，容易與親水性之化合物(A)溶合，從而於表面無缺損地進行處理而使較多的陰離子性親水基接枝，並且浸透至表面附近之膜內部而容易處理，從而使陰離子性親水基接枝直至膜內部。因此可認為，與以親水性之化合物(A)對其他材料進行處理而成之膜相比，以化

合物(A)對陰離子性親水基發生傾斜而成之膜進行處理而成之膜，表面及表面附近之陰離子性親水基之濃度容易變高，因此親水性更顯著地變高，並且即便表面稍微劣化、分解，亦由於表面附近內部之陰離子性親水基進行表面之支援(backup)故而可抑制親水性之降低(提高耐久性)。又，可認為親水性與透明性等物性之平衡亦良好。又，由化合物(A)所獲得之部分與上述丙烯酸系膜之密接性亦優異。

【0020】

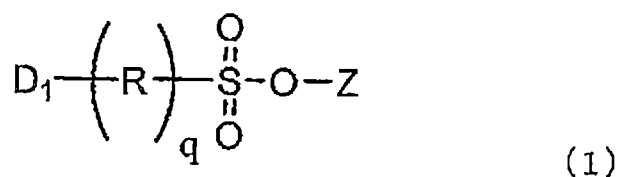
[化合物(A)]

本發明之處理中所使用之化合物係於 1 分子內具有 1 個以上陰離子性親水基與 1 個以上選自由含有聚合性碳-碳雙鍵之基、胺基、巰基、及羥基所組成之群組中之基的化合物(A)。鍵結於化合物(A)之所謂聚合性碳-碳雙鍵，係表示例如選自(甲基)丙烯酸酯氧基、(甲基)丙烯酸酯硫基、(甲基)丙烯酸酯胺基、烯丙基、乙烯基、或異丙烯基中之自由基聚合性之官能基。

【0021】 於該等化合物(A)中，作為相對較佳之化合物，可列舉下述通式所表示之化合物：

通式(1)

【0022】 [化 1]

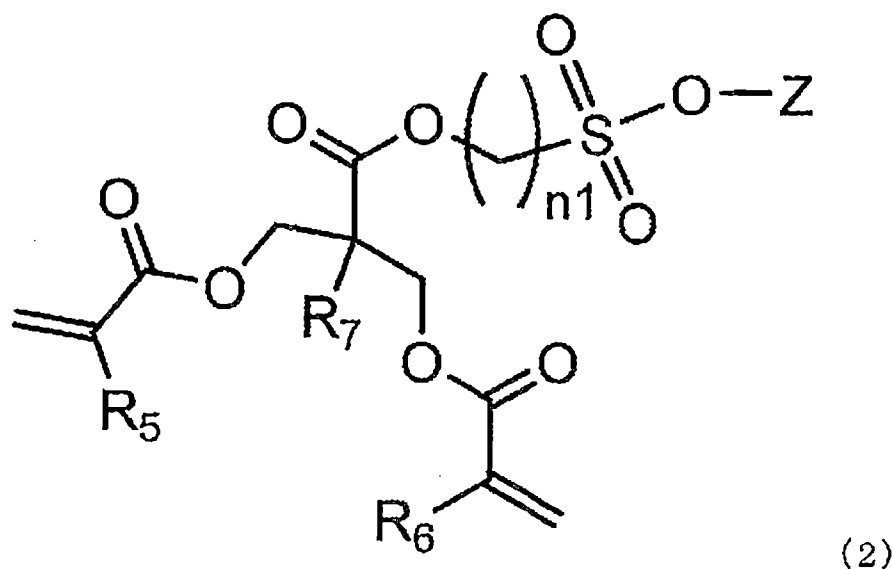


【0023】 (上述式(1)中，D₁表示(甲基)丙烯酸酯氧基(僅 q 為 1 之情形)、(甲基)丙烯酸酯硫基(僅 q 為 1 之情形)、(甲基)丙烯酸酯胺基(僅 q 為 1 之情形)、乙烯基、烯丙基、異丙烯基、苯乙烯基、巰基、胺基、甲基

胺基、或乙基胺基，Z 表示氫離子、銨離子、胺離子、鹼金屬離子、或 1/2 原子之鹼土類金屬離子。R 為碳數 1~600 之 2 價脂肪族烴基，亦可包含選自芳香環、脂肪族環狀基、醚基、及酯基中之 1 個以上之基。q 表示 0 或 1)

或通式(2)

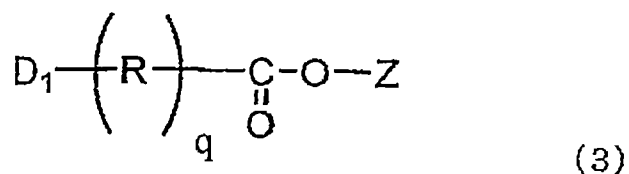
【0024】 [化 2]



【0025】 (上述式(2)中，R₅及 R₆表示氫原子或甲基，R₇表示氫原子或碳數 1~6 之烷基。Z 表示氫離子、銨離子、胺離子、鹼金屬離子、或 1/2 原子之鹼土類金屬離子。n₁表示 1~10 之整數)

或通式(3)

【0026】 [化 3]

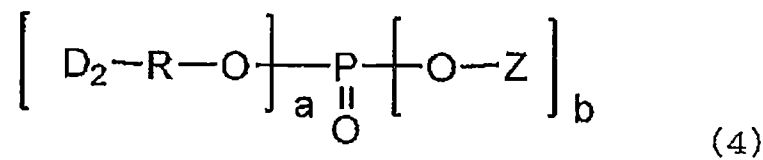


【0027】 (上述式(3)中，D₁表示(甲基)丙烯醯氧基(僅 q 為 1 之情形)、(甲基)丙烯醯硫基(僅 q 為 1 之情形)、(甲基)丙烯醯胺基(僅 q 為 1

之情形)、乙烯基、烯丙基、異丙烯基、苯乙烯基、巰基、胺基、甲基胺基、或乙基胺基，Z 表示氫離子、銨離子、胺離子、鹼金屬離子、或 1/2 原子之鹼土類金屬離子。R 為碳數 1~600 之 2 價脂肪族烴基，亦可包含選自芳香環、脂肪族環狀基、醚基、及酯基中之 1 個以上之基。q 表示 0 或 1)

或通式(4)

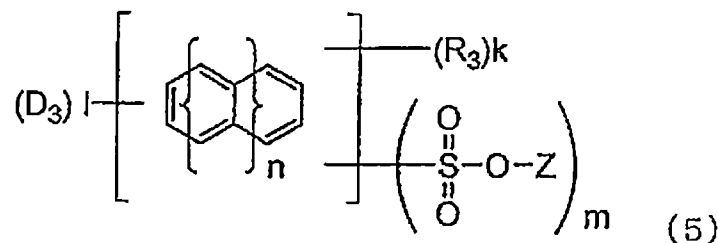
【0028】 [化 4]



【0029】 (上述式(4)中，D₂ 表示(甲基)丙烯醯氧基、(甲基)丙烯醯硫基、(甲基)丙烯醯胺基、乙烯基、烯丙基、異丙烯基、苯乙烯基、巰基、胺基、甲基胺基或乙基胺基，Z 表示氫離子、銨離子、胺離子、鹼金屬離子、或 1/2 原子之鹼土類金屬離子。R 為碳數 1~600 之 2 價脂肪族烴基，亦可包含選自芳香環、脂肪族環狀基、醚基、及酯基中之 1 個以上之基。a 及 b 表示 1 或 2 之整數，且滿足 a+b=3。於 a 為 2 之情形時，D₂ 彼此、R 彼此互相可相同亦可不同。於 b 為 2 之情形時，Z 彼此互相可相同亦可不同)

或通式(5)

【0030】 [化 5]

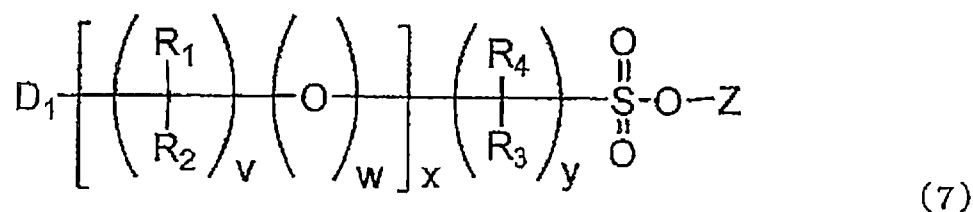


【0031】 (上述式(5)中，D₃、R₃ 及 SO₃Z 為鍵結於上述式中所含

【0034】再者，上述式(5)中，針對 k 、 l 、 m 、 n ，若換言之，則 n 為 $0\sim 3$ 之整數，於 $n=0$ 時， k 為 $0\sim 4$ 之整數， l 及 m 獨立地為 $1\sim 5$ 之整數，但， $k+l+m$ 為 $2\sim 6$ 之整數；於 $n=1$ 時， k 為 $0\sim 6$ 之整數， l 及 m 獨立地為 $1\sim 7$ 之整數，但， $k+l+m$ 為 $2\sim 8$ 之整數；於 $n=2$ 時， k 為 $0\sim 8$ 之整數， l 及 m 獨立地為 $1\sim 9$ 之整數，但， $k+l+m$ 為 $2\sim 10$ 之整數；於 $n=3$ 時， k 為 $0\sim 10$ 之整數， l 及 m 獨立地為 $1\sim 11$ 之整數，但， $k+l+m$ 為 $2\sim 12$ 之整數。

【0035】於通式(1)所表示之化合物中，作為更佳之化合物，可列舉通式(7)所表示之化合物：

【0036】 [化 7]



【0037】(上述式(7)中， D_1 表示(甲基)丙烯醯氧基(x 或 y 之一者為 1 以上之情形)、(甲基)丙烯醯硫基(x 或 y 之一者為 1 以上之情形)、(甲基)丙烯醯胺基(x 或 y 之一者為 1 以上之情形)、乙烯基、烯丙基、異丙烯基、苯乙烯基、巰基、胺基、甲基胺基、或乙基胺基， Z 表示氫離子、銨離子、胺離子、鹼金屬離子、或 $1/2$ 原子之鹼土類金屬離子。 $R_1\sim R_4$ 分別獨立地表示氫原子、碳數 $1\sim 6$ 之烷基、或碳數 $1\sim 6$ 之烷氧基。

v 及 y 獨立地表示 $0\sim 10$ 之整數， w 表示 0 或 1 (但，於 v 或 y 之一者為 0 之情形時， w 亦為 0)。 x 表示 $0\sim 10$ 之整數。於 v 為 2 以上之情形時， R_1 彼此、 R_2 彼此互相可相同亦可不同，於 y 為 2 以上之情形時， R_3 彼此、 R_4 彼此互相可相同亦可不同。於 x 為 2 以上之情形時，

R_1 彼此、 R_2 彼此互相可相同亦可不同)

【0038】 於通式(7)所表示之化合物中，較佳為 $v=w=x=0$ 、 $y=1\sim 10$ 之整數之化合物，可更佳地使用 $v=w=x=0$ 、 $y=1\sim 3$ 之整數之化合物。

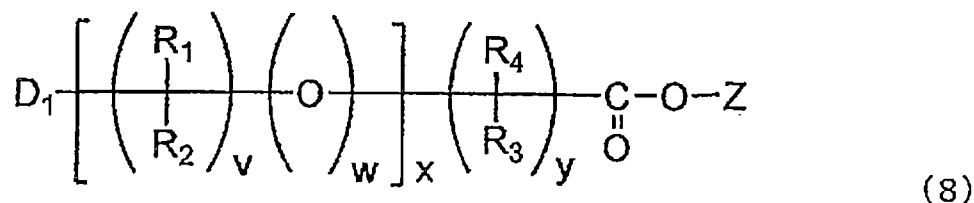
【0039】 作為通式(7)所表示之代表性之化合物，例如可列舉：
 2-(甲基)丙烯醯氧基乙基磺酸鈉、3-(甲基)丙烯醯氧基丙基磺酸、3-(甲基)丙烯醯氧基丙基磺酸鋰、3-(甲基)丙烯醯氧基丙基磺酸鈉、3-(甲基)丙烯醯氧基丙基磺酸鉀、3-(甲基)丙烯醯氧基丙基磺酸銣、3-(甲基)丙烯醯氧基丙基磺酸銻、3-(甲基)丙烯醯氧基丙基磺酸鈣、3-(甲基)丙烯醯氧基丙基磺酸鎂、5-(甲基)丙烯醯氧基-3-氧雜戊基磺酸鈉、2-(甲基)丙烯醯硫基乙基磺酸鈉、2-(甲基)丙烯醯胺基-2-甲基-丙磺酸((甲基)丙烯醯胺基-三級丁基磺酸)、2-(甲基)丙烯醯胺基-2-甲基-丙磺酸鉀((甲基)丙烯醯胺基-三級丁基磺酸鉀)、乙烯基磺酸鈉、烯丙基磺酸鉀、異丙烯基磺酸、苯乙烯磺酸、苯乙烯磺酸鈉、2-巰基乙基磺酸鈉、3-巰基丙基磺酸鈉、8-巰基-3,6-二氧雜辛基磺酸、胺基甲磺酸、胺基甲磺酸鈉、胺基甲磺酸鉀、牛磺酸、牛磺酸鈉鹽、牛磺酸鉀鹽、2-甲基胺基-乙磺酸鈉、2-乙基胺基-乙磺酸鈉等。

【0040】 作為通式(2)所表示之化合物，例如可列舉：2,2-雙((甲基)丙烯醯氧基甲基)乙酸-3-磺丙酯、2,2-雙((甲基)丙烯醯氧基甲基)乙酸-3-磺丙酯鉀鹽、2,2-雙((甲基)丙烯醯氧基甲基)乙酸-3-磺乙酯鉀鹽、2,2-雙((甲基)丙烯醯氧基甲基)乙酸-3-磺丁酯鉀鹽、2,2-雙((甲基)丙烯醯氧基甲基)乙酸-3-磺己酯鉀鹽、2,2-雙((甲基)丙烯醯氧基甲基)乙酸-3-磺癸酯鉀鹽、2,2-雙((甲基)丙烯醯氧基甲基)丙酸-2-磺甲酯鉀鹽、2,2-雙((甲基)丙烯醯氧基甲基)丙酸-2-磺乙酯鈉鹽、2,2-雙((甲基)丙烯醯氧

基甲基)丙酸-3-磺丙酯、2,2-雙((甲基)丙烯醯氧基甲基)丙酸-3-磺丙酯鈉鹽、2,2-雙((甲基)丙烯醯氧基甲基)丙酸-3-磺丙酯鉀鹽、2,2-雙((甲基)丙烯醯氧基甲基)丁基羧酸-3-磺丙酯鉀鹽、2,2-雙((甲基)丙烯醯氧基甲基)己基羧酸-3-磺丙酯鉀鹽等。

【0041】 於通式(3)所表示之化合物中，作為更佳之化合物，可列舉通式(8)所表示之化合物：

【0042】 [化 8]



【0043】 (上述式(8)中， D_1 表示(甲基)丙烯醯氧基(x 或 y 之一者為 1 以上之情形)、(甲基)丙烯醯硫基(x 或 y 之一者為 1 以上之情形)、(甲基)丙烯醯胺基(x 或 y 之一者為 1 以上之情形)、乙烯基、烯丙基、異丙烯基、苯乙烯基、巰基、胺基、甲基胺基、或乙基胺基， Z 表示氫離子、銨離子、胺離子、鹼金屬離子、或 1/2 原子之鹼土類金屬離子。 $R_1 \sim R_4$ 分別獨立地表示氫原子、碳數 1~6 之烷基、或碳數 1~6 之烷氧基。 v 及 y 獨立地表示 0~10 之整數， w 表示 0 或 1(但，於 v 或 y 之一者為 0 之情形時， w 亦為 0)。 x 表示 0~10 之整數。於 v 為 2 以上之情形時， R_1 彼此、 R_2 彼此互相可相同亦可不同，於 y 為 2 以上之情形時， R_3 彼此、 R_4 彼此互相可相同亦可不同。於 x 為 2 以上之情形時， R_1 彼此、 R_2 彼此互相可相同亦可不同)

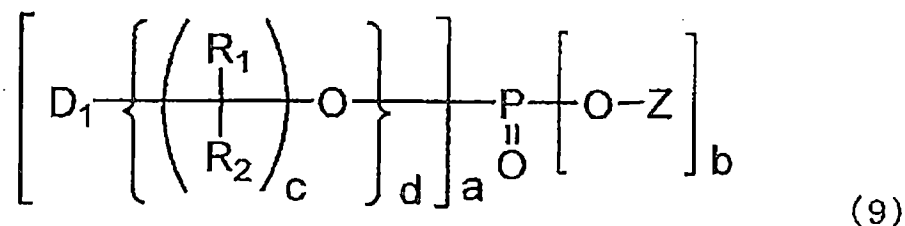
【0044】 於通式(8)所表示之化合物中，作為較佳態樣之一例，可列舉 $v = w = x = 0$ 之化合物。

【0045】 作為通式(8)所表示之代表性之化合物，例如可列舉：(甲

基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸鈉、(甲基)丙烯酸鉀、(甲基)丙烯醯氧基乙基羧酸、(甲基)丙烯醯氧基乙基羧酸鈉鹽、(甲基)丙烯醯胺基乙基羧酸、烯丙基羧酸、異丙烯基羧酸、苯乙烯基羧酸、硫代乙醇酸、硫代乙醇酸鈉、3-巰基丙酸、3-巰基丙酸鈉、L-天冬胺酸、L-天冬胺酸鉀、D-天冬胺酸鈉、β-丙胺酸鈉、L-精胺酸鉀、甘胺酸鈉、L-麩胺酸鈉、L-胱胺酸鉀、L-絲胺酸鉀、甘胺醯甘胺酸鈉等。

【0046】 於通式(4)所表示之化合物中，作為更佳之化合物，可列舉通式(9)所表示之化合物：

【0047】 [化 9]



【0048】 (上述式(9)中，D₁表示(甲基)丙烯醯氧基、(甲基)丙烯醯硫基、(甲基)丙烯醯胺基、乙烯基、烯丙基、異丙烯基、苯乙烯基、巰基、胺基、甲基胺基、或乙基胺基，Z表示氫離子、銨離子、胺離子、鹼金屬離子、或 1/2 原子之鹼土類金屬離子。R₁~R₂分別獨立地表示氫原子、碳數 1~6 之烷基、或碳數 1~6 之烷氧基。a 及 b 表示 1 或 2，且滿足 a+b=3。c 表示 1~20 之整數，d 表示 1~10 之整數。於 c 為 2 以上之情形時，R₁ 彼此、R₂ 彼此互相可相同亦可不同，於 d 為 2 以上之情形時，R₁ 彼此、R₂ 彼此互相可相同亦可不同。於 a 為 2 之情形時，D₁ 彼此、R₁ 彼此、R₂ 彼此互相可相同亦可不同。於 b 為 2 之情形時，Z 彼此互相可相同亦可不同)

【0049】 作為通式(9)所表示之代表性之化合物，例如可列舉：(甲基)丙烯醯氧基甲基磷酸鈉、(甲基)丙烯醯氧基乙基磷酸、(甲基)丙烯醯氧

基乙基磷酸鈉、雙{(甲基)丙烯醯氧基乙基}磷酸鉀、5-(甲基)丙烯醯氧基-3-氧雜戊基磷酸鉀、8-(甲基)丙烯醯氧基-3,6-二氧雜辛基磷酸鈉、11-(甲基)丙烯醯氧基-3,6,9-三氧雜十一基磷酸鉀、苯乙烯氧基乙基磷酸鈉等。

【0050】 作為通式(5)所表示之化合物，例如可列舉：3-胺基苯磺酸、4-胺基苯磺酸鈉鹽、5-胺基甲苯-2-磺酸鈉鹽、4-胺基-3-甲氧基苯磺酸鈉鹽、3-胺基-4-甲氧基苯磺酸鉀鹽、7-胺基-1,3-萘二磺酸單鉀鹽、8-胺基-1,3-萘二磺酸單鈉鹽、7-胺基-1,3,6-萘三磺酸二鈉鹽、8-胺基-1,3,6-萘三磺酸三鈉鹽、4-羥基苯磺酸鈉鹽、4-羥基-3-甲氧基苯磺酸鉀鹽、1,2-二羥基-3,5-苯二磺酸二鈉鹽、2-羥基-6,8-萘磺酸二鉀鹽、8-羥基萘-1,3,6-三磺酸三鈉鹽等。於該等化合物中，較佳為 4-胺基苯磺酸鈉鹽、5-胺基甲苯-2-磺酸鈉鹽、7-胺基-1,3-萘二磺酸單鉀鹽、8-胺基-1,3,6-萘三磺酸三鈉鹽、4-羥基苯磺酸鈉鹽。

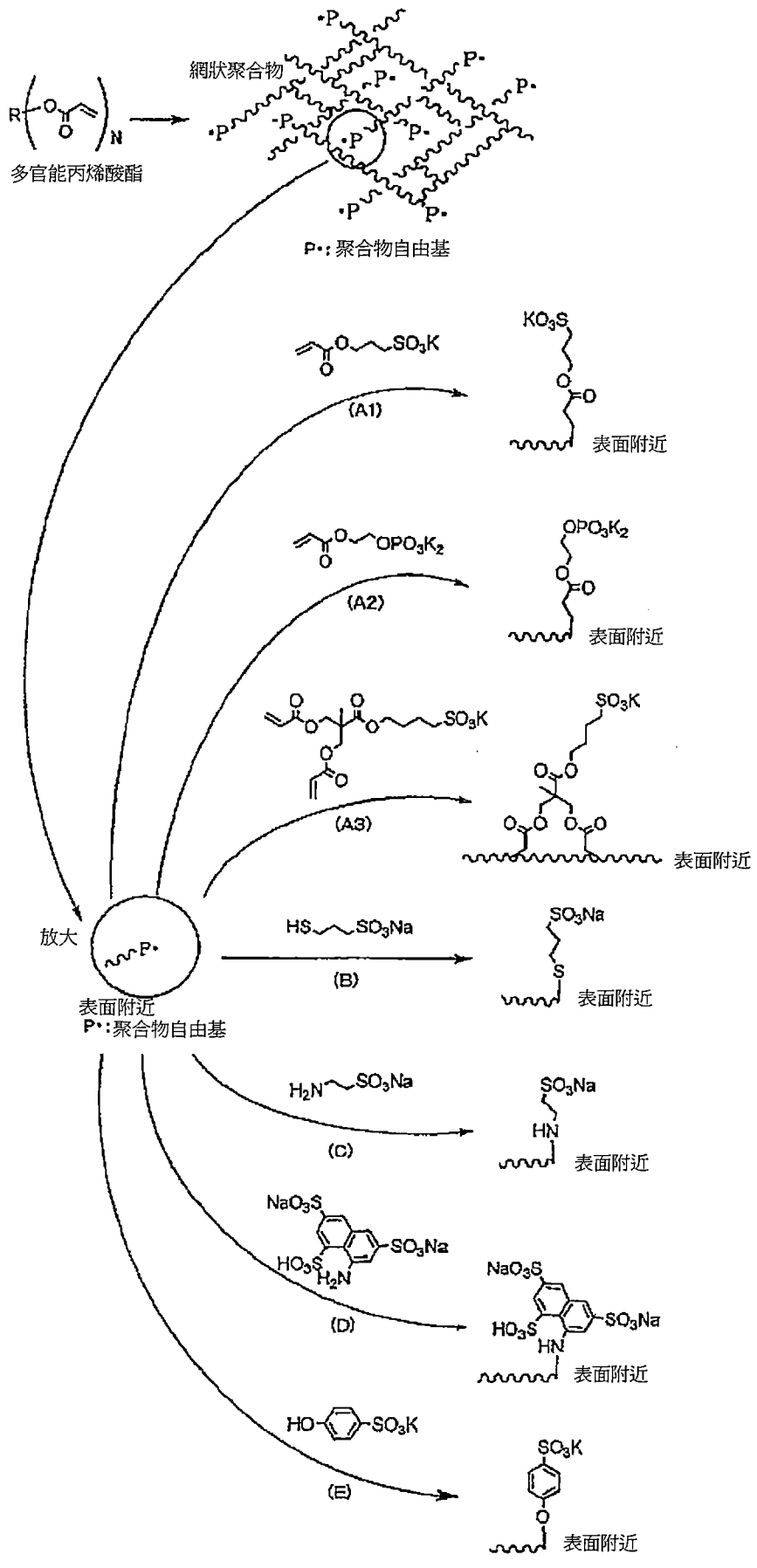
【0051】 作為上述通式(6)所表示之化合物，例如可列舉：1-胺基蒽醌-2-磺酸鈉、1-胺基蒽醌-4-磺酸鈉、1-胺基蒽醌-8-磺酸鈉、1-胺基-4-溴蒽醌-2-磺酸鈉、1-胺基-2,4-二羥基蒽醌-3-磺酸鈉等。於該等化合物中，較佳為 1-胺基-4-溴蒽醌-2-磺酸鈉、1-胺基-2,4-二羥基蒽醌-3-磺酸鈉。

【0052】

[利用化合物(A)之處理]

將包含具有陰離子性親水基之化合物(A)之溶液塗佈於表面之陰離子性親水基之濃度高於距離表面膜厚 $1/2$ 之深度之陰離子性親水基之濃度的丙烯酸系樹脂系膜，並進行放射線照射或加熱，藉此使化合物(A)於表面進行接枝反應，由此提高其表面及表面附近內部陰離子性親水基濃度，由此可進而提高親水性並提高防霧性。關於化合物(A)對傾斜膜之接枝反應，於以下揭示代表例。

【0053】 [化 10]



【0054】 本發明中所使用之表面之陰離子性親水基之濃度高於距離表面膜厚 $1/2$ 之深度之陰離子性親水基之濃度的丙烯酸系樹脂系膜可藉由專利文獻 3 或專利文獻 4 所記載之方法而獲得。例如，可藉由包括如下步驟之製造方法而進行製造：製作包含具有 2 個以上(甲基)丙烯酸基之多價單體(II)、具有至少 1 個陰離子性親水基與選自由含有聚合性碳-碳雙鍵之基、胺基、巰基、及羥基所組成之群組中之至少 1 個的化合物(A')(但，上述多價單體(II)除外)、以及含有例如溶解度參數 $\sigma(\text{cal}/\text{cm}^3)$ 為 9.3 以上、較佳為 9.5 以上之化合物之溶劑的混合物之步驟；將該混合物塗佈於基材表面之至少一者之步驟；將溶劑之至少一部分自塗佈之混合物中去除之步驟；及使經過上述步驟之混合物聚合之步驟。如此，改質丙烯酸系樹脂膜之製造方法較佳為包括於基材上形成上述丙烯酸系樹脂系膜之步驟。

【0055】 又，本發明中所使用之上述丙烯酸系膜係將例如包含化合物(A')或多官能單體(II)之混合物僅塗佈 1 次而可獲得。亦有將此稱為「單層膜」之情況。本發明中，上述丙烯酸系膜較佳為單層膜。

【0056】 又，亦可自經過上述步驟所獲得之基材與丙烯酸系樹脂系膜之積層體將基材分離，將所獲得之丙烯酸系樹脂系膜作為親水性薄膜而貼附或積層於其他基材上。

【0057】 於上述具有 2 個以上(甲基)丙烯酸基之多價單體(II)中，作為(甲基)丙烯酸基，例如可列舉(甲基)丙烯酸氧基、(甲基)丙烯酸硫基、及(甲基)丙烯酸胺基等，尤佳為(甲基)丙烯酸氧基及(甲基)丙烯酸硫基。若於多價單體(II)中列舉更佳之化合物，則例如可列舉：於 1 分子內具有 1 個以上羥基與 2 個以上(甲基)丙烯酸基之化合物、於 1 分子內具有 1 個以上醚鍵或硫醚鍵與 2 個以上(甲基)丙烯酸基之化合物、除

(甲基)丙烯酸酯基以外於 1 分子內具有 1 個以上酯鍵與 2 個以上(甲基)丙烯酸醯基之化合物、於 1 分子內具有 1 個以上脂肪族或芳香族之環結構與 2 個以上(甲基)丙烯酸醯基之化合物、於 1 分子內具有 1 個以上雜環結構與 2 個以上(甲基)丙烯酸醯基之化合物等。

【0058】 更詳細而言，可列舉：專利文獻 3(國際公開第 2007/064003 號公報，申請人：三井化學股份有限公司，發明者：岡崎光樹等人)之[0057]~[0150]所記載之化合物。再者，該專利文獻 3 所記載之上述化合物之較佳態樣於本發明中亦相同。

【0059】 又，作為具有至少 1 個陰離子性親水基、與選自由含有聚合性碳-碳雙鍵之基、胺基、巰基、及羥基所組成之群組中之至少 1 個的化合物(A')，可列舉下述與化合物(A)相同範圍者為例，可較佳地列舉與(A)中之通式(1)~(6)相同範圍者。

【0060】 又，製造丙烯酸系樹脂系膜時，除多價單體(II)、化合物(A')、上述溶劑以外，視需要亦可包含聚合起始劑、聚合促進劑、紫外線吸收劑、受阻胺系光安定劑(HALS)、觸媒、自由基捕獲劑、內部脫模劑、抗氧化劑、聚合抑制劑、色素、黏合劑、均染劑等添加劑。上述溶劑相對於該等添加劑與多價單體(II)、化合物(A')、上述溶劑之合計 100 重量份的比例並無特別限制，通常為 1 重量份以上且 99 重量份以下，較佳為 5 重量份以上且 95 重量份以下，進而較佳為 10 重量份以上且 90 重量份以下。於該階段，除上述以外，亦可於無損本發明之目的之範圍內進而包含溶解度參數未滿足上述範圍之溶劑。又，經過將溶劑之至少一部分自塗佈之混合物中去除之步驟、且即將聚合前之(殘留之總溶劑)相對於(塗佈之混合物－去除之溶劑)的比較佳為 10 wt%以下，更佳為 9 wt%以下，進而更佳為 5 wt%以下，尤佳為 1 wt%

以下。

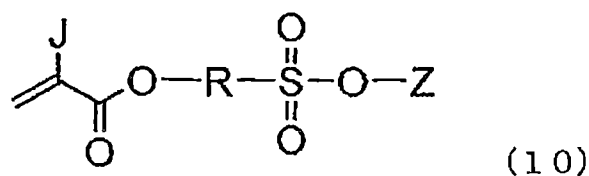
【0061】 通常情況下，只要為例如由上述方法所得之丙烯酸系膜，則可認為自距離表面膜厚 1/2 深度之地點起朝向膜表面方向，陰離子性親水基之濃度變高。

【0062】 作為該傾斜膜所使用之(A')，所謂具有陰離子性親水基之(甲基)丙烯酸酯，與其為兩親媒性之化合物相比，較佳為其為容易溶於醇及水等高極性溶劑之親水性化合物。作為(A')，就可容易獲得上述所謂之傾斜度(Sa/Da)為上述範圍內者而言，較佳為相對於 25°C 之環己烷：甲苯=5：1(重量比)混合溶劑的溶解度為 24 重量%以下、較佳為 10 重量%以下、進而較佳為 3 重量%以下者。

【0063】 作為可較佳地使用作為該等具有陰離子性親水基之化合物(A')之化合物，例如，可列舉如下通式所表示之化合物：

通式(10)

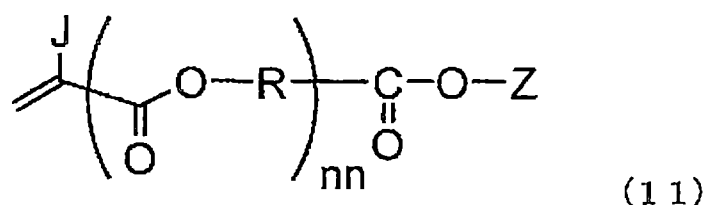
【0064】 [化 11]



【0065】 (通式(10)中，J 表示氫原子或甲基。R 為碳數 1~600 之 2 價脂肪族烴基，亦可包含選自芳香環、脂肪族環狀基、醚基、及酯基中之 1 個以上之基。Z 表示氫離子、銨離子、胺離子、鹼金屬離子、或 1/2 原子之鹼土類金屬離子)

或通式(11)

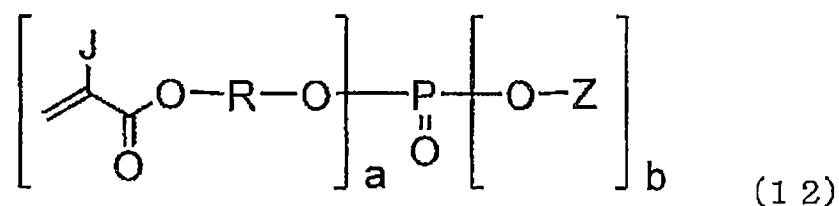
【0066】 [化 12]



【0067】 (通式(11)中，J 表示氫原子或甲基。R 為碳數 1~600 之 2 價脂肪族烴基，亦可包含選自芳香環、脂肪族環狀基、醚基及酯基中之 1 個以上之基。Z 表示氫離子、銨離子、胺離子、鹼金屬離子、或 1/2 原子之鹼土類金屬離子。nn 表示 0 或 1)

或通式(12)

【0068】 [化 13]



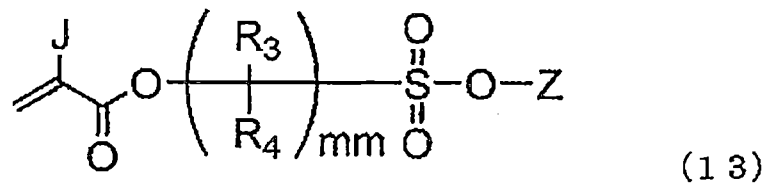
【0069】 (通式(12)中，J 表示氫原子或甲基。R 為碳數 1~600 之 2 價脂肪族烴基，亦可包含選自芳香環、脂肪族環狀基、醚基、及酯基中之 1 個以上之基。Z 表示氫離子、銨離子、胺離子、鹼金屬離子、或 1/2 原子之鹼土類金屬離子。a、b 分別表示 1 或 2，且 a+b=3。於 a 為 2 之情形時，J 彼此、R 彼此互相可相同亦可不同，於 b 為 2 之情形時，Z 彼此互相可相同亦可不同)

【0070】 於上述通式(10)~(12)所表示之化合物中，相對較佳為通式(10)所表示之化合物。

【0071】 進而，於通式(10)所表示之化合物中，作為更佳之化合物，例如，可列舉下述通式所表示之化合物：

通式(13)

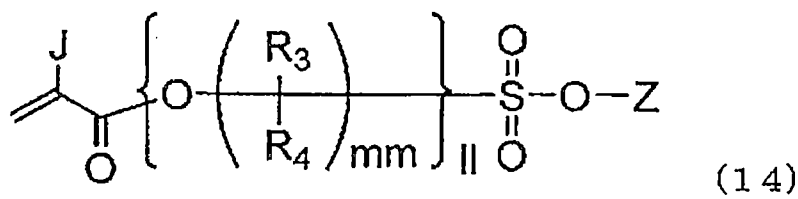
【0072】 [化 14]



【0073】 (通式(13)中，J 表示氫原子或甲基。R₃ 及 R₄ 獨立地表示氫原子、甲基、乙基。Z 表示氫離子、銨離子、胺離子、鹼金屬離子、或 1/2 原子之鹼土類金屬離子。mm 表示 1~20 之整數。於 mm 為 2 以上之情形時，R₃ 彼此、R₄ 彼此互相可相同亦可不同。mm 例如為 1~10、尤其為 1~3 之化合物為較佳之態樣之一)

或通式(14)

【0074】 [化 15]



【0075】 (通式(14)中，J 表示氫原子或甲基。R₃ 及 R₄ 獨立地表示氫原子、甲基、乙基。Z 表示氫離子、銨離子、胺離子、鹼金屬離子、或 1/2 原子之鹼土類金屬離子。mm 表示 1~20 之整數，II 表示 2~10。於 mm 為 2 以上之情形時，R₃ 彼此、R₄ 彼此互相可相同亦可不同)

【0076】 又，於本發明中所使用之上述丙烯酸系膜(傾斜膜)之製造中，聚合例如可藉由照射放射線等而進行。

【0077】 又，作為本發明中視需要所使用之基材，例如可列舉：由玻璃、二氧化矽、金屬、金屬氧化物等無機材料而成之基材；由聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯、聚對苯二甲酸乙二酯、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚胺基甲酸乙酯樹脂、環氧樹脂、氯乙烯樹脂、聚矽氧樹脂、紙、紙漿等有機材料而成之基材；及對由該等無機材料或有機材

料而成之基材之表面實施塗裝而具有塗料硬化物層之基材等。

【0078】 又，該等基材表面視需要亦可為了使基材表面活化而實施電暈處理、臭氧處理、使用氧氣或氮氣等之低溫電漿處理、輝光放電處理、利用化學藥品等之氧化處理、火焰處理等物理或化學處理。又，亦可代替該等處理或者除該等處理以外實施底塗(primer)處理、底漆塗佈(undercoat)處理、增黏塗佈(anchor coat)處理。

【0079】 作為上述底塗處理、底漆塗佈處理、增黏塗佈處理中使用之塗佈劑，例如可使用：以聚酯系樹脂、聚醯胺系樹脂、聚胺基甲酸乙酯系樹脂、環氧樹脂、酚系樹脂、(甲基)丙烯酸系樹脂、聚乙酸乙酯系樹脂、聚乙烯及聚丙烯等聚烯烴系樹脂或其共聚合體或改質樹脂、纖維素系樹脂等樹脂作為賦形劑之主成分的塗佈劑。作為上述塗佈劑，溶劑型塗佈劑、水性型塗佈劑之任一者均可。

【0080】 於該等塗佈劑中，較佳為：改質聚烯烴系塗佈劑、乙基乙烯醇系塗佈劑、聚乙烯亞胺系塗佈劑、聚丁二烯系塗佈劑、聚胺基甲酸乙酯系塗佈劑；

聚酯系聚胺基甲酸乙酯乳化液塗佈劑、聚氯乙烯乳化液塗佈劑、胺基甲酸乙酯丙烯酸系乳化液塗佈劑、矽丙烯酸系乳化液塗佈劑、乙酸乙烯酯丙烯酸系乳化液塗佈劑、丙烯酸系乳化液塗佈劑；

苯乙烯-丁二烯共聚合體乳膠塗佈劑、丙烯腈-丁二烯共聚合體乳膠塗佈劑、甲基丙烯酸甲酯-丁二烯共聚合體乳膠塗佈劑、氯丁二烯乳膠塗佈劑、聚丁二烯乳膠之橡膠系乳膠塗佈劑、聚丙烯酸酯乳膠塗佈劑、聚偏二氯乙烯乳膠塗佈劑、聚丁二烯乳膠塗佈劑、或者由該等乳膠塗佈劑中所含之樹脂之羧酸改質物乳膠或分散液而成的塗佈劑。

【0081】 該等塗佈劑例如可藉由凹版塗佈法、逆輥塗佈法、刮刀

塗佈法、接觸塗佈法等進行塗佈，對基材之塗佈量於乾燥狀態下通常為 $0.05 \text{ g/m}^2 \sim 5 \text{ g/m}^2$ 。

【0082】 於該等塗佈劑中，更佳為聚胺基甲酸乙酯系塗佈劑。聚胺基甲酸乙酯系之塗佈劑係於該塗佈劑中所含之樹脂之主鏈或側鏈上具有胺基甲酸乙酯鍵者。聚胺基甲酸乙酯系塗佈劑係例如為使聚酯多元醇、聚醚多元醇、或丙烯酸系多元醇等多元醇與異氰酸酯化合物反應所獲得之包含聚胺基甲酸乙酯之塗佈劑。

【0083】 於該等聚胺基甲酸乙酯系塗佈劑中，將縮合系聚酯多元醇、內酯系聚酯多元醇等聚酯多元醇與甲苯二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、二甲苯二異氰酸酯等異氰酸酯化合物混合所獲得之聚胺基甲酸乙酯系塗佈劑密接性優異，故而較佳。

【0084】 將多元醇化合物與異氰酸酯化合物混合之方法並無特別限定。又，調配比亦無特別限制，但若異氰酸酯化合物過少則有發生硬化不良之情形，故而較佳為多元醇化合物之 OH 基與異氰酸酯化合物之 NCO 基以當量換算計為 $2/1 \sim 1/40$ 之範圍。

【0085】 本發明中之基材亦可包含經上述表面活化處理之基材面。

【0086】 本發明中使用之丙烯酸系膜係通常表面之一者中，表面之陰離子性親水基之濃度高於距離表面膜厚 $1/2$ 之深度之陰離子性親水基之濃度。於使用基材之情形時，通常與基材相反側之表面中，陰離子性親水基之濃度高於距離表面膜厚 $1/2$ 之深度之陰離子性親水基之濃度。換言之，通常，丙烯酸系樹脂系膜係與接觸基材之側相反側之表面之陰離子性親水基的濃度高於距離該丙烯酸系樹脂系膜之表面膜厚 $1/2$ 之深度之陰離子性親水基之濃度。

【0087】 又，本發明之 Sa/Da 較佳為 1.2 以上，更佳為 1.3 以上。上限並無限制，通常為 20 以下。又，於本發明中，丙烯酸系膜之 Sa/Da 為進行化合物(A)之處理之前的值。於如下所述般在未完成聚合之狀態下進行化合物(A)之處理之情形時，Sa/Da 為未完成該聚合之狀態下之值。

【0088】 本發明之處理通常藉由如下方式進行：將添加有化合物(A)、溶劑、及視需要之界面活性劑(均染劑)之溶液塗佈於上述傾斜膜表面，並於溶劑乾燥後進行放射線照射或加熱而進行接枝化反應，最後利用洗淨等去除未參與接枝反應之化合物(A)。於塗佈上述溶液時，可預先對上述丙烯酸系膜(傾斜膜)照射放射線等而產生自由基而後塗佈上述溶液，於製造上述丙烯酸系膜時，可設為未完成聚合之狀態並繼而塗佈上述溶液。設為未完成聚合之狀態係例如藉由將放射線量抑制為適當少於完全硬化之情形而可達成。

【0089】 通常，(甲基)丙烯酸系樹脂之聚合度係根據殘留(甲基)丙烯酸基之量而計算，且殘留(甲基)丙烯酸基藉由利用 IR(Infrared Spectrometry, 紅外光譜)分析 >C=CH_2 波峰(808 cm^{-1})而可定量。

【0090】 通常，於(甲基)丙烯酸系樹脂之聚合度大致為 10 mol% 以下而明顯較低之狀態的膜中，有於接枝處理時進行處理之丙烯酸系樹脂系膜破碎、或者具有於膜表面及膜表面附近內部傾斜之陰離子性親水基的親水性之(甲基)丙烯酸酯(A')因接枝處理液而溶出的情形，有欠佳之傾向。反之，於與通常之放射線聚合相同程度地進行聚合、聚合度例如超過 60 mol% 而變高之狀態的膜中，有因表面及表面附近內部之聚合物自由基濃度降低而接枝化率降低(接枝量之降低)之傾向，為欠佳。

【0091】 因此，進行接枝處理之丙烯酸系樹脂系傾斜膜之(甲基)丙烯酸基聚合度較佳為大致 3~60 mol%，更佳為 20~60 mol%，進而較佳為 35~55 mol%。

【0092】 作為本發明中所使用之溶劑，就溶解性方面而言較佳為極性較高之溶劑，例如可列舉：甲醇、乙醇、異丙醇(IPA)、正丙醇、正丁醇、乙二醇單甲醚(EGM)、1,2-丙二醇單甲醚(PGM)等醇；乙腈、N,N-二甲基甲醯胺(DMF)等含氮溶劑；二甲基亞砜(DMSO)、環丁砜等含硫溶劑；水；及該等之混合溶劑等。於該等之中，可較佳地使用溶解性相對較高之醇、水、及該等之混合溶劑。若進而亦考慮安全性方面，則更佳為乙醇、水、及該等之混合溶劑。

【0093】 溶解於溶劑中之化合物(A)之濃度根據所選擇之溶劑而不同，大致為 0.001 wt%~飽和溶解度。較佳為 0.01~50 wt%，更佳為 0.01~20 wt%，進而較佳為 0.1~10 wt%。

【0094】 視需要所使用之界面活性劑(均染劑)係主要為了防止塗液之收縮而添加。例如可列舉：烷基羧酸及其鹼金屬或鹼土類金屬鹽、聚氧乙烯烷基醚羧酸及其鹼金屬或鹼土類金屬鹽等羧酸鹽類；烷基苯磺酸及其鹼金屬或鹼土類金屬鹽、烷基萘磺酸及其鹼金屬或鹼土類金屬鹽、烷基萘磺酸之鹼金屬或鹼土類金屬鹽福馬林聚縮合物、三聚氰胺磺酸之鹼金屬或鹼土類金屬鹽福馬林聚縮合物、磺基琥珀酸二烷基酯及其鹼金屬或鹼土類金屬鹽、 α -烯烴磺酸及其鹼金屬或鹼土類金屬鹽、N-醯磺酸及其鹼金屬或鹼土類金屬鹽等磺酸鹽類；硫酸化油、烷基硫酸之鹼金屬或鹼土類金屬鹽、烷基醚硫酸之鹼金屬或鹼土類金屬鹽、聚氧乙烯烷基醚硫酸之鹼金屬或鹼土類金屬鹽、烷基醯胺硫酸之鹼金屬或鹼土類金屬鹽等硫酸酯鹽類；烷基磷酸及其鹼金屬或鹼土類

金屬鹽、聚氧乙烯烷基醚磷酸及其鹼金屬或鹼土類金屬鹽、烷基芳基醚磷酸及其鹼金屬或鹼土類金屬鹽等磷酸酯鹽類；脂肪族胺鹽、四級銨鹽、氯化苄烷銨、苄索氯銨、吡錠鹽、咪唑啉鹽等陰離子界面活性劑類；羧基甜菜鹼、胺基羧酸鹽、咪唑啉甜菜鹼、卵磷脂、烷基氧化胺等兩性界面活性劑類；

聚氧乙烯烷基及芳基醚、聚氧丙烯烷基及芳基醚、多元醇酯之聚氧乙烯烷基及芳基醚、聚乙二醇脂肪酸酯、脂肪族烷醇醯胺、聚氧乙烯脂肪族醯胺等非離子界面活性劑；DIC 公司製造之 Megafac、Mitsubishi Materials Electronic Chemicals 公司製造之 Eftop、旭硝子公司製造之 Surfion、Neos 公司製造之 Ftergent、Daikin 工業公司製造之 Unidyne、Sumitomo 3M 公司製造之 Fluorad、DuPont 公司製造之 Zonyl 等氟系界面活性劑；共榮社化學製造之 Aqualen 8020、Aqualen HS-01、Aqualen SB-630、Polyflow KL-100、Polyflow KL-800、Polyflow WS-30 等矽系界面活性劑等。於該等之中相對較佳為矽系界面活性劑。

【0095】 視需要所添加之界面活性劑之添加量係相對於化合物(A)與溶劑之合計量大致為 0.0001~20 wt%，較佳為 0.001~10 wt%，進而較佳為 0.01~5 wt%之範圍。

【0096】 包含化合物(A)之本發明之處理液中，除化合物(A)、溶劑、及界面活性劑(均染劑)以外，例如，亦可於無損本發明之目的之範圍內包含 UV 聚合起始劑、自由基(熱)聚合起始劑、UV 吸收劑、HASLS、填料等各種各樣之有機化合物以及無機化合物。

【0097】 作為將包含化合物(A)之本發明之處理液進行塗佈之方法，例如可列舉浸塗法、流延塗佈法、噴塗法、棒式塗佈法、凹版塗佈法、逆輥塗佈法、刮刀塗佈法、接觸塗佈法、旋轉塗佈法等各種各

樣之方法，根據形狀等而適當選擇。

【0098】 塗佈後之溶劑乾燥可利用自然乾燥、氣槍、風扇、乾燥機、或烘箱等各種各樣之方法，但有較佳地使用烘箱之傾向。使用烘箱時之乾燥條件為大致 30~120°C 之範圍且例如 1 分鐘~10 小時。但溶劑乾燥並非必須，例如，可同時進行溶劑乾燥與接枝化反應，亦可無溶劑乾燥而進行接枝化反應。

【0099】 於利用放射線照射使化合物(A)接枝於丙烯酸系樹脂系傾斜膜之情形時，可較佳地使用電子束或 200~400 nm 範圍之 UV(紫外線)，且以大致 100~5000 mJ/cm² 之照射能量進行接枝化。

【0100】 於以熱進行接枝化反應之情形時，大致於 30~250°C 之範圍內加熱 0.1~24 小時而進行。

【0101】 接枝反應後進行之處理膜(丙烯酸系樹脂改質膜)之洗淨係為了將未參與接枝反應之化合物(A)自處理膜(丙烯酸系樹脂改質膜)中去除而進行，可較佳地使用水或醇等高極性溶劑。

【0102】 藉由以化合物(A)對本發明之丙烯酸系樹脂系傾斜膜進行接枝處理，可進而提高丙烯酸系樹脂系傾斜膜之親水性且提高防霧性。若以水接觸角表示，則可於大致 1~30° 之範圍內縮小(提高親水化)，經化合物(A)處理之改質丙烯酸系樹脂膜之表面之水接觸角通常為 10° 以下，較佳之情形時為 5° 以下，更佳之情形時為 4° 以下。通常，為防止非常容易起霧之更衣場之化妝鏡等起霧，必須藉由至少水接觸角 5° 以下之超親水化來抑制水滴之生成(水薄膜化)，且長時間地維持該狀態。

【0103】 藉由以化合物(A)對陰離子性親水基傾斜而成之丙烯酸系樹脂系親水性膜進行接枝處理的本發明之親水化處理，容易形成水

膜，且可相對較長地保持該狀態，故而對要求較高防霧性之防霧材料、防霧覆膜(亦稱為防霧塗層)有用。又，可認為本發明之改質丙烯酸系樹脂膜之抗靜電性能亦較高。進而可認為有耐擦傷性亦優異之傾向。

【0104】 藉由本發明所獲得之高親水性之改質丙烯酸系樹脂膜可積層於 PET、PC、PMMA、及玻璃等各種各樣之基材上，例如可將積層有該覆膜之親水薄膜作為防霧薄膜等而容易地貼附於玻璃、更衣場、浴室等之鏡子、顯示器、電視等之顯示畫面、看板、廣告、引導板等之顯示板、鐵路、道路等之標誌、建築物之外壁及內壁、窗玻璃等。

【0105】 藉由本發明所獲得之改質丙烯酸系樹脂膜之親水性優異，故而作為防霧材料、防污材料、防結露材料、防水滴材料、抗靜電材料等亦有用。例如，可用於如下用途：本體、輪、外飾材料、及內飾材料等汽車、船舶、飛機所代表之輸送機器材料；外壁材料、內壁材料、地板材料、傢俱材料、浴室材料、盥洗化妝台材料、排風扇等廚房用材料、洗手間用材料、配管內面及外面等建築材料及住宅材料；設置於高速道路等之隔音板等建設材料；衣服、布及纖維等衣料材料；窗、鏡、光學薄膜、光碟、眼鏡、隱形眼鏡、護目鏡、反射薄膜、及反射板等光學材料；油燈及電燈等照明材料；散熱片等工業材料；電器材料、配線材料、觸控面板平板等顯示器材料、及光阻等電氣/電子材料；噴墨記錄版、印刷/印字用底塗等印刷基材；化妝品容器等日用品材料；及假牙等齒科材料等。

【0106】 根據以上內容，本發明係關於以下者。

[1]

一種改質丙烯酸系樹脂膜，其係由具有陰離子性親水基之丙烯酸

系樹脂系膜而獲得者，且其係以於 1 分子內具有 1 個以上陰離子性親水基與 1 個以上選自由含有聚合性碳-碳雙鍵之基、胺基、巰基、及羥基所組成之群組中之基的化合物(A)，對表面之陰離子性親水基之濃度高於距離該丙烯酸系樹脂系膜之表面膜厚 1/2 之深度之陰離子性親水基之濃度的丙烯酸系樹脂系膜之該表面進行處理而獲得。

[2]

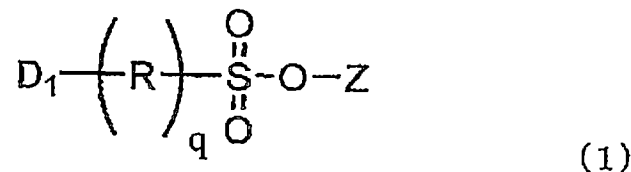
如[1]之改質丙烯酸系樹脂膜，其中，上述處理為接枝處理。

[3]

如[1]或[2]之改質丙烯酸系樹脂膜，其中，化合物(A)為選自通式(1)~(6)所表示之化合物中之 1 種以上：

通式(1)

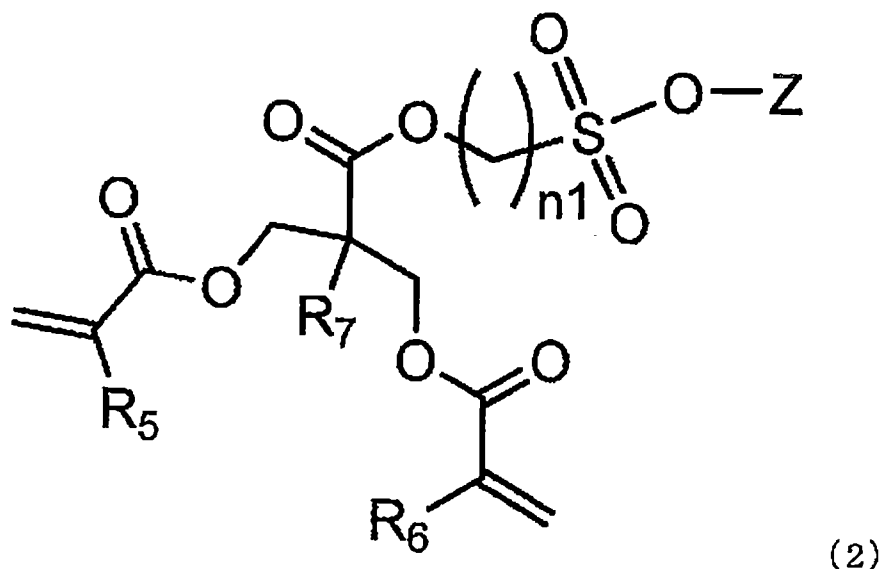
【0107】 [化 16]



【0108】 (上述式(1)中，D₁表示(甲基)丙烯醯氧基(僅 q 為 1 之情形)、(甲基)丙烯醯硫基(僅 q 為 1 之情形)、(甲基)丙烯醯胺基(僅 q 為 1 之情形)、乙烯基、烯丙基、異丙烯基、苯乙烯基、巰基、胺基、甲基胺基、或乙基胺基，Z 表示氫離子、銨離子、胺離子、鹼金屬離子、或 1/2 原子之鹼土類金屬離子；R 為碳數 1~600 之 2 價脂肪族烴基，亦可包含選自芳香環、脂肪族環狀基、醚基、及酯基中之 1 個以上之基；q 表示 0 或 1)

通式(2)

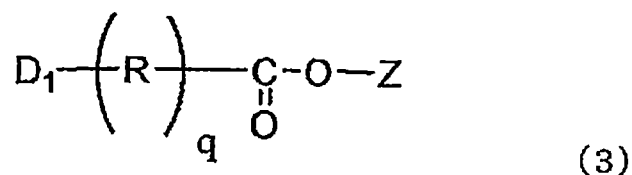
【0109】 [化 17]



【0110】 (上述式(2)中， R_5 及 R_6 表示氫原子或甲基， R_7 表示氫原子或碳數 1~6 之烷基； Z 表示氫離子、銨離子、胺離子、鹼金屬離子、或 1/2 原子之鹼土類金屬離子； n_1 表示 1~10 之整數)

通式(3)

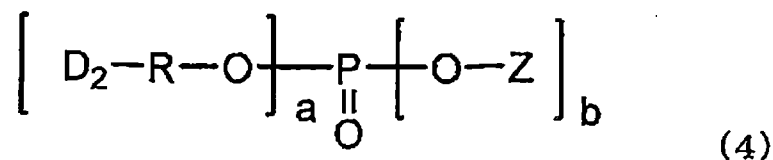
【0111】 [化 18]



【0112】 (上述式(3)中， D_1 表示(甲基)丙烯醯氧基(僅 q 為 1 之情形)、(甲基)丙烯醯硫基(僅 q 為 1 之情形)、(甲基)丙烯醯胺基(僅 q 為 1 之情形)、乙烯基、烯丙基、異丙烯基、苯乙烯基、巰基、胺基、甲基胺基、或乙基胺基， Z 表示氫離子、銨離子、胺離子、鹼金屬離子、或 1/2 原子之鹼土類金屬離子； R 為碳數 1~600 之 2 價脂肪族烴基，亦可包含選自芳香環、脂肪族環狀基、醚基、及酯基中之 1 個以上之基； q 表示 0 或 1)

通式(4)

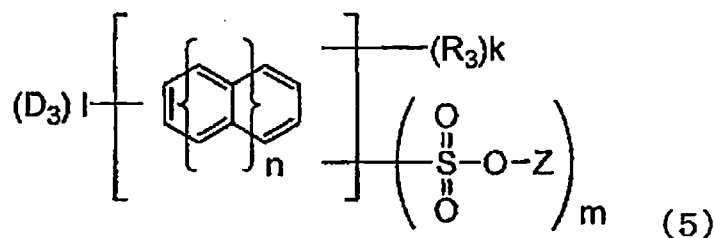
【0113】 [化 19]



【0114】 (上述式(4)中， D_2 表示(甲基)丙烯醯氧基、(甲基)丙烯醯硫基、(甲基)丙烯醯胺基、乙烯基、烯丙基、異丙烯基、苯乙烯基、巰基、胺基、甲基胺基、或乙基胺基， Z 表示氫離子、銨離子、胺離子、鹼金屬離子、或 $1/2$ 原子之鹼土類金屬離子； R 為碳數 $1 \sim 600$ 之 2 價脂肪族烴基，亦可包含選自芳香環、脂肪族環狀基、醚基、及酯基中之 1 個以上之基； a 及 b 表示 1 或 2 之整數，且滿足 $a+b=3$ ；於 a 為 2 之情形時， D_2 彼此、 R 彼此互相可相同亦可不同；於 b 為 2 之情形時， Z 彼此互相可相同亦可不同)

通式(5)

【0115】 [化 20]

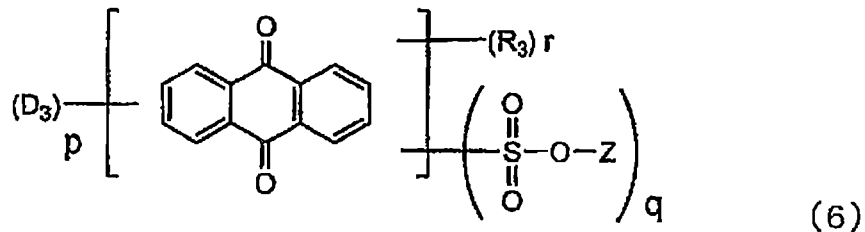


【0116】 (上述式(5)中， D_3 、 R_3 及 SO_3Z 為鍵結於上述式中所含之環上之碳上之基， D_3 分別獨立地表示乙烯基、烯丙基、異丙烯基、苯乙烯基、巰基、胺基、甲基胺基、乙基胺基、或烴基， Z 表示氫離子、銨離子、胺離子、鹼金屬離子、或 $1/2$ 原子之鹼土類金屬離子， R_3 分別獨立地表示 H 、甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、氟原子、氯原子、溴原子、或碘原子； k 表示 $0 \sim 10$ 之整數， l 及 m 獨立地表示 $1 \sim 11$ 之整數；但， $k+l+m=2 \sim 6+2n$ ； n 表示 $0 \sim 3$ 之整數；於 l 為 2 以上之情形時， D_3 彼此互相可相同亦可不同，於 k 為 2 以上之情形時，

R_3 彼此互相可相同亦可不同，於 m 為 2 以上之情形時， Z 彼此互相可相同亦可不同)

通式(6)

【0117】 [化 21]

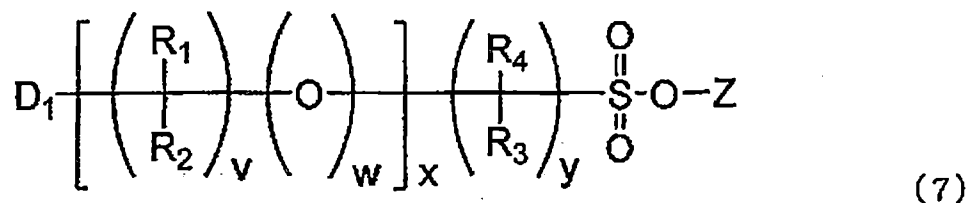


【0118】 (上述式(6)中， D_3 、 R_3 及 SO_3Z 為鍵結於上述式中所含之環上之碳上之基， D_3 分別獨立地表示乙烯基、烯丙基、異丙烯基、苯乙烯基、巰基、胺基、甲基胺基、乙基胺基、或羥基， Z 表示氫離子、銨離子、胺離子、鹼金屬離子、或 $1/2$ 原子之鹼土類金屬離子， R_3 分別獨立地表示 H、甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、氟原子、氯原子、溴原子、或碘原子； r 表示 0~6 之整數， q 及 p 獨立地表示 1~7 之整數，且 $p+q+r=2\sim 8$ 之整數；於 p 為 2 以上之情形時， D_3 彼此互相可相同亦可不同，於 r 為 2 以上之情形時， R_3 彼此互相可相同亦可不同，於 q 為 2 以上之情形時， Z 彼此互相可相同亦可不同)。

[4]

如[3]之改質丙烯酸系樹脂膜，其中，通式(1)所表示之化合物為通式(7)所表示者，

【0119】 [化 22]



【0120】 (上述式(7)中， D_1 表示(甲基)丙烯酸鹽氧基(x 或 y 之任一

者為 1 以上之情形)、(甲基)丙烯酸鹼硫基(x 或 y 之任一者為 1 以上之情形)、(甲基)丙烯酸鹼胺基(x 或 y 之任一者為 1 以上之情形)、乙烯基、烯丙基、異丙烯基、苯乙烯基、巰基、胺基、甲基胺基、或乙基胺基，Z 表示氫離子、銨離子、胺離子、鹼金屬離子、或 1/2 原子之鹼土類金屬離子； $R_1 \sim R_4$ 分別獨立地表示氫原子、碳數 1~6 之烷基、或碳數 1~6 之烷氧基；v 及 y 獨立地表示 0~10 之整數，w 表示 0 或 1(但，於 v 或 y 之任一者為 0 之情形時，w 亦為 0)；x 表示 0~10 之整數；於 v 為 2 以上之情形時， R_1 彼此、 R_2 彼此互相可相同亦可不同，於 y 為 2 以上之情形時， R_3 彼此、 R_4 彼此互相可相同亦可不同；於 x 為 2 以上之情形時， R_1 彼此、 R_2 彼此互相可相同亦可不同)。

[5]

一種積層體，其係基材、與[1]至[4]中任一項之改質丙烯酸系樹脂膜之積層體。

[6]

一種改質丙烯酸系樹脂膜之製造方法，該改質丙烯酸系樹脂膜係具有陰離子性親水基之丙烯酸系樹脂系膜，該製造方法之特徵在於：以於 1 分子內具有 1 個以上陰離子性親水基與 1 個以上選自由含有聚合性碳-碳雙鍵之基、胺基、巰基、及羥基所組成之群組中之基的化合物(A)，對表面之陰離子性親水基之濃度高於距離該丙烯酸系樹脂系膜之表面膜厚 1/2 之深度之陰離子性親水基之濃度的丙烯酸系樹脂系膜之該表面進行處理。

[7]

如[6]之改質丙烯酸系樹脂膜之製造方法，其包括於基材上形成上述丙烯酸系樹脂系膜之步驟。

[8]

如[7]之改質丙烯酸系樹脂膜之製造方法，其中，上述丙烯酸系樹脂系膜為與基材接觸之側相反側之表面之陰離子性親水基的濃度高於距離該丙烯酸系樹脂系膜之表面膜厚 $1/2$ 之深度之陰離子性親水基之濃度者。

【0121】

[實施例]

以下，藉由實施例等進而詳細地說明本發明，但本發明並不僅限定於該等實施例。

【0122】 再者，於本發明中，覆膜之物性評價係以下述方式進行。

【0123】

<丙烯酸系樹脂系膜(接枝之樹脂膜)之聚合度之測定>

將丙烯酸系樹脂系塗佈液塗佈於基材上進行溶劑乾燥，測定 UV 照射前後之 808 cm^{-1} 之 >C=CH_2 波峰強度(基線法)，並藉由以下計算式算出聚合度。

【0124】 聚合度(mol%) = (UV 照射前之波峰強度 - UV 照射後之波峰強度) / UV 照射前之波峰強度 $\times 100$

<陰離子及陽離子濃度比之測定>

如圖 1 所示之試樣製備，將樣品斜向切斷，使用飛行時間型二次離子質譜儀(TOF-SIMS)測定上述外表面之陰離子濃度(Sa)與上述中間地點之陰離子濃度(Da)，從該值求出與外部氣體接觸之膜之外表面、及膜之內表面與外表面之中間地點的陰離子濃度比(Sa/Da)。

(分析裝置與測定條件)

TOF-SIMS：ION·TOF 公司製造之 TOF-SIMS5

一次離子： Bi_{32}^+ (加速電壓 25 kV)

測定面積：400 μm^2

測定中使用靜電修正用中和槍

(試樣製備等)

如圖 1 所示，將於基材 10 之表面設置有塗層 20 之樣品朝向切削方向 30 進行精密斜向切削後，切成 $10 \times 10 \text{ mm}^2$ 左右之大小，將篩網抵於測定面並固定於樣品支架，對與外部氣體接觸之塗層表面 40 及膜之內部即塗層內部 50(膜厚 1/2 之地點，與基材 10 接觸之塗層之內表面) 使用飛行時間型二次離子質譜儀(TOF-SIMS)測定陰離子濃度。

(評價)

評價係以如下之計算式進行。再者，各測定點之離子濃度係使用相對強度(相對於檢測之總離子)。

【0125】 Sa/Da (陰離子濃度比，傾斜度) = 塗層表面 40 之陰離子濃度 / 塗層 20 之膜厚 1/2 之地點之陰離子濃度

< 水接觸角之測定 >

使用協和界面科學公司製造之水接觸角測定裝置 CA-V 型，對 1 個樣品測定 3 處，以該等值之平均值作為水接觸角之值。

【0126】

< 霧度之測定 >

使用日本電色工業公司製造之霧度計 NDH2000，對 1 個樣品測定 4 處，以該等值之平均值作為霧度之值。

【0127】

< 密接性之評價 >

藉由柵格剝離試驗進行評價。

【0128】

<防污性之評價>

以 Zebra(股)製造之油性記號筆「Mckee 極細」(黑, 品號 MO-120-MC-BK)做記號, 於其上滴下水滴並放置 30 秒, 以面紙(tissue paper)擦拭。將記號被拭去之情形記作○, 將未被拭去而殘留之情形記作×。

【0129】

<呼氣防霧性之評價>

將未因呼氣而起霧之情形記作○, 將起霧之情形記作×。

【0130】

<利用 AFA-1 之防霧性之評價>

使用防霧性評價裝置(協和界面科學, 防霧性評價裝置「AFA-1」)進行測定。再者, 評價係將測定中防霧指數全部維持 2 以下之情形記作○, 將防霧指數即便 1 次亦超過 2 之情形記作×。

AFA-1 之測定條件

水蒸氣溫度: 35°C

測定室溫度: 16°C

測定方法: 以 1 次/3 秒之間隔測定防霧指數, 0~15 秒保持開始時之狀態→15 秒~1 分 15 秒連續吹附 35°C 蒸氣→1 分 15 秒~2 分 15 秒停止蒸氣並進行強制乾燥

[製造例 1]具有陰離子性水基之塗層表面(親水性膜)之製造
(塗佈溶液 1 之製備)

根據表 1 之調配比, 製備固形份 58 wt%之均勻塗佈液 1。

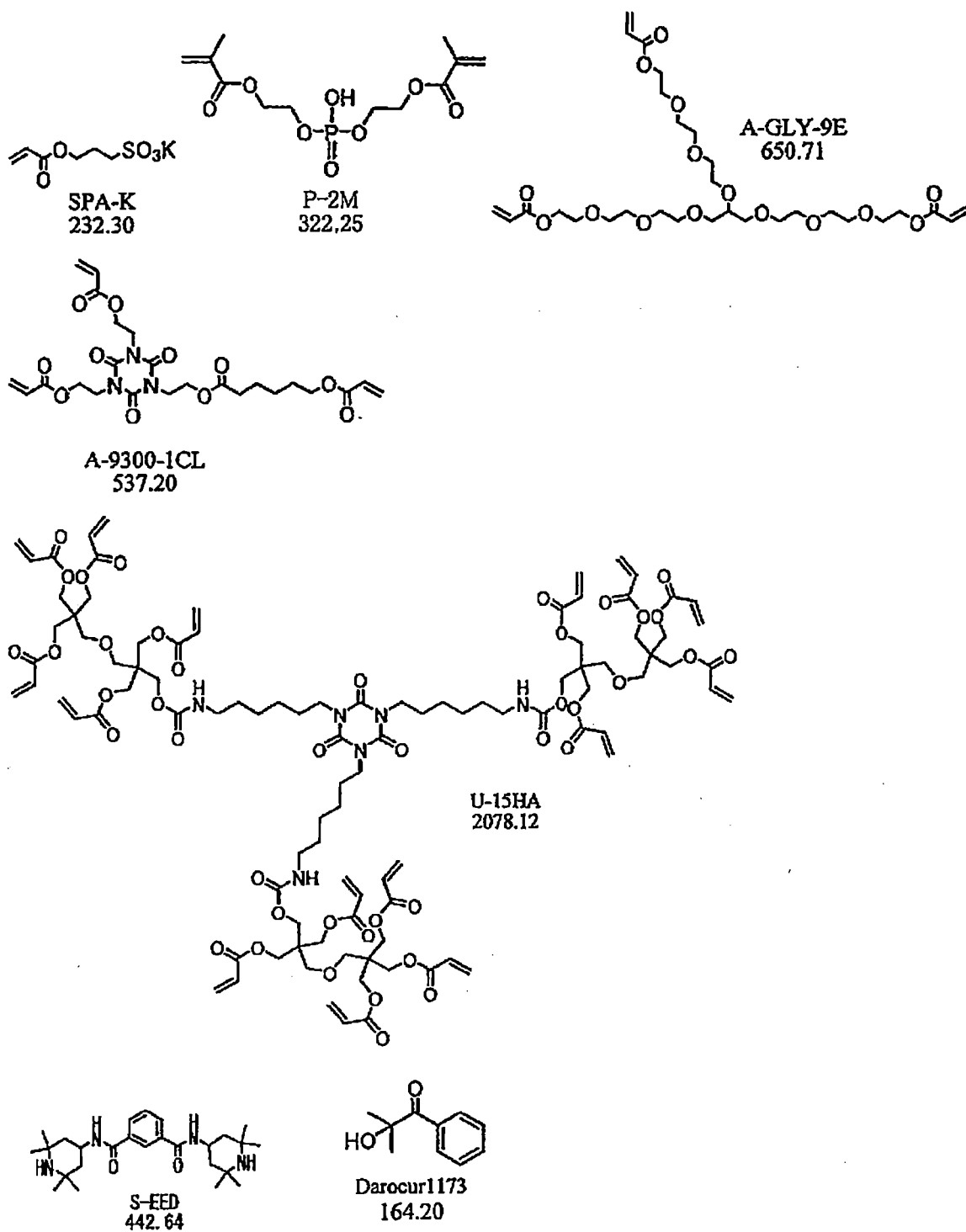
【0131】 [表 1]

表 1 塗佈液 1

品名	調配量(g)	濃度(wt%)
SPA-K	0.35	1.0%
P-2M	0.09	0.2%
A-GLY-9E	5.86	16.5%
A9300-1CL	0.98	2.8%
U-15HA	12.70	35.7%
甲醇	12.00	33.7%
丙酮	3.00	8.4%
S-EED	0.02	0.1%
Darocur 1173	0.60	1.7%
	35.60	100.0%

固形份(wt%)= 58%

【0132】 [化 23]



【0133】

<對於環己烷：甲苯＝5：1(重量比)之溶解度測定>

於環己烷 8.3 g 與甲苯 1.7 g 之混合溶液 10.0 g 中，添加形成本發明之傾斜膜之親水性化合物 SPA-K：3-磺丙基丙烯酸酯鉀鹽 1.0 g，並於 25°C 下攪拌 1 小時，以 0.45 μm 之薄膜過濾器進行過濾。

【0134】 將所獲得之濾液投入至蒸發皿中，於 150°C 下加熱乾燥 2 小時，於冷卻至室溫後測定殘渣之重量。

【0135】 最後，藉由以下計算式求出對於環己烷：甲苯 = 5：1(重量比)之溶解度。

$$\text{【0136】 溶解度(wt\%) = 殘渣量(g) / \{10.0(g) + 殘渣量(g)\} \times 100}$$

結果，溶解度 < 1 wt%。

(表面之陰離子性親水基之濃度高於距離表面膜厚 1/2 之深度(以下，有時稱為「深部」)之陰離子性親水基之濃度的(所謂之傾斜膜)形成)

於室溫(26°C -20%RH)下利用棒式塗佈機#6 將塗佈溶液 1 塗佈於成為基材之聚碳酸酯製片材(以下簡稱為 PC 板)上並靜置(乾燥)1 分鐘，使之通過 UV 輸送機(Fusion UV Systems Japan 股份有限公司，無電極放電燈 H Bulb，輸出 50%，輸送機速度 30 m/分鐘)1 次(累積光量 90 mJ/cm²)，於 PC 板上形成膜厚約 5 μm 之傾斜膜。該塗膜之丙烯酸基聚合度為 50 mol%，此外進行物性測定及 TOF-SIMS 之分析。將結果示於表 2。

【0137】 [表 2]

表 2 製造例 1 之塗膜之分析結果

膜表面之磺酸基相對強度 Sa(%)	
SO ³⁻ (m/z 80)	4.6%
膜中央部之磺酸基相對強度 Sb(%)	
SO ³⁻ (m/z 80)	2.3%
膜之磺酸基之偏析度(傾斜度)	
膜表面 SO ³⁻ /膜中央 SO ³⁻	2.0

【0138】

[實施例 1]

首先，根據表 3，製備用以對製造例 1 中所獲得之膜表面進行接枝處理的處理液。

【0139】 [表 3]

表 3 接枝處理液

品名	調配量(g)
具有陰離子性親水基之化合物：SPA-K	5.00
水	50.00
EGM：乙二醇單甲醚	50.00
界面活性劑：共榮社化學製造之 Polyflow-KL 100	0.15
合計	105.15
固形份 NV(wt%)=	5.0%

【0140】 利用棒式塗佈機#20 將所獲得之接枝處理液塗佈於製造例 1 之塗膜表面，以 40~50°C 之溫風乾燥機乾燥 2~3 分鐘後，使之通過 UV 輸送機(Fusion UV Systems Japan 股份有限公司，無電極放電燈 H Bulb，輸出 100%，輸送機速度 6 m/分鐘)1 次(累積光量 900 mJ/cm²)，進行塗膜表面之接枝處理並且使膜完全硬化。最後將所獲得之塗膜表面一邊以聚胺基甲酸乙酯製之海綿輕輕擦拭一邊進行流水洗淨，以溫風乾燥機進行乾燥後，冷卻至室溫而完成覆膜。將結果示於表 6。

【0141】

[比較例 1]

不進行接枝處理液之塗佈，而與實施例 1 同樣地進行試驗。將結果示於表 6。

【0142】

[比較例 2]

對表面之陰離子性親水基之濃度不高於距離表面膜厚 1/2 之深度(以下，有時稱為「深部」)之陰離子性親水基之濃度的(未傾斜之)膜之接枝處理試驗 1

參考：日本專利特開 2001-98007 號公報，川村理化學研究所
(使用化合物之說明)

「M-114」：壬基苯氧基聚乙二醇($n=8$)丙烯酸酯(東亞合成化學股份有限公司製造之「M-114」, HLB 值：11.25)

「V-4263」：平均分子量約 2000 之 3 官能丙烯酸胺基甲酸乙酯寡聚合物(大日本油墨化學工業股份有限公司製造之「Unidic V-4263」)

「HDDA」：1,6-己二醇二丙烯酸酯(第一工業製藥股份有限公司製造之「New Frontier HDDA」)

「MR200」：2-甲基丙烯酸醯氧基乙基酸式磷酸酯(大八化學工業公司製造之「MR200」)

「PMNE10」：聚乙二醇單-4-壬基苯醯($n'=10$)(東京化成工業股份有限公司製造之「聚乙二醇單-4-壬基苯醯($n'=10$)」)

「Irg.184」：1-羥基環己基苯基酮(Ciba-Geigy 公司製造之「Irgacure 184」)

(塗佈液之製備)

將作為交聯聚合性化合物之「V-4263」20 份及「HDDA」20 份、
作為聚合性化合物之「M114」60 份、以及作為光聚合起始劑之「Irg.184」
5 份混合，製備塗佈液。

(接枝處理液之製備)

製備由「PMNE10」5 份、作為親水性化合物之「MR200」5 份、
及水 90 份而成之溶液，製成親水性層形成材料。

(接枝處理用塗膜之製作)

利用棒式塗佈機將上述塗佈液塗佈於厚度 2 mm 之 PC 板上，以實施例 1 之紫外線照射裝置照射 200 mJ/cm²(累積光量)紫外線，而於 PC

板上獲得塗膜。

【0143】 該塗膜之丙烯酸基聚合度為 60 mol%。

(接枝處理)

其次，將積層有該塗膜之 PC 板投入至上述中製備而成之接枝處理液中 1 分鐘，於提起後再次照射上述紫外線 1500 mJ/cm²(累積光量)，使塗膜完全硬化。

【0144】 將所獲得之塗膜以流水洗淨並以溫風乾燥機使之乾燥，冷卻至室溫而完成覆膜。將結果揭示於表 6 中。

【0145】

[比較例 3]

對表面之陰離子性親水基之濃度不高於距離表面膜厚 1/2 之深度(以下，有時稱為「深部」)之陰離子性親水基之濃度的(未傾斜之)膜之接枝處理試驗 2

參考：日本專利特開 2011-229734 號公報，Sekisui-Hometechno (塗佈液之製備)

根據下表 4，製備塗佈液。

【0146】 [表 4]

表 4 塗佈液之組成

No.	類別		調配 (g)	濃度 (wt%)
1	寡聚物	新中村化學工業製造之 U-15HA	8.0	24.4%
2	單體	季戊四醇三丙烯酸酯	2.0	6.1%
3	光聚合起始劑 (Irgacure 127)	2-羥基-1-{4-[4-(2-羥基-2-甲基-丙醯基)- 苄基]苯基}-2-甲基-丙烷-1-酮	0.4	1.2%
4	溶劑-1	甲基乙基酮	18.0	54.9%
5	溶劑-2	乙酸乙酯	1.3	4.0%
6	溶劑-3	甲苯	3.1	9.5%
		合計	32.8	100.0%
		固形份 =	32%	

【0147】

(塗膜之製作)

以設定乾燥膜厚成為 12 μm (乾燥)之方式，利用噴槍將上述底塗用塗佈液塗佈於基材 PC 板上，於室溫下放置 3 分鐘後，設置於 80°C 溫風乾燥機中 3 分鐘進行乾燥，與實施例 1 同樣地進行 UV 照射(燈輸出 50%，輸送機速度 30 m/分鐘，累積光量 90 mJ/cm^2)，於 PC 板上獲得塗膜。

該膜丙烯酸基聚合度為 50 mol%。

(接枝處理液之製備)

根據下述表 5 製備接枝處理液。

【0148】 [表 5]

表 5

No.	類別		調配 (g)	濃度 (wt%)
1	親水單體	東亞合成公司製造之 ATBS : 2-丙烯醯胺-2-甲基丙磺酸	10.0	21.6%
2	鹼	碳酸鈉	2.6	5.6%
3	溶劑-1	離子交換水	12.6	27.2%
4	溶劑-2	乙醇	22.6	48.8%
	合計		46.3	100.0%
	固形份 =			24%

【0149】

(接枝處理)

以表 5 之接枝處理液對 PC 板上製作之塗膜表面與實施例 1 同樣地進行處理，完成覆膜。將結果揭示於表 6 中。

【0150】 [表 6]

表 6

No.	外觀	水接觸角 (°)	霧度 (%)	密接性	防污性	防霧性 呼氣 AFA-1	備註
實施例 1	透明	3	0.2	100/100	○	○ ○	傾斜+接枝
比較例 1	透明	5	0.2	100/100	○	○ ×	僅傾斜
比較例 2	透明	44	0.5	0/100	×	× ×	僅接枝
比較例 3	薄白化	34	2.3	0/100	×	× ×	僅接枝

【0151】

[參考例 1]將陰離子性親水單體自塗佈液 1 中去除而進行之試驗

使用表 7 之塗佈液 2 代替表 1 之塗佈液 1，與實施例 1 同樣地進行試驗(接枝處理前之膜之丙烯酸基聚合度為 50 mol%)。

【0152】 關於具有形成於 PC 板上之接枝處理膜之積層體，浸漬於 90°C 之熱水中進行耐熱水性之評價。將實施例 1 及比較例 1 之積層體之結果一併揭示於表 8 中。

【0153】 [表 7]

表 7 塗佈液 2

品名	調配量 (g)	濃度 (wt%)
SPA-K	-	0.0%
P-2M	-	0.0%
A-GLY-9E	5.86	16.7%
A9300-1CL	0.98	2.8%
U-15HA	12.70	36.1%
甲醇	12.00	34.1%
丙酮	3.00	8.5%
S-EED	0.02	0.1%
Darocur 1173	0.60	1.7%
	35.16	100.0%
固形份(wt%)=		57%

【0154】 關於實施例 1、比較例 1 及參考例 1 中所獲得之膜，於 90°C 之熱水中浸漬 1 天、4 天、9 天或 14 天，將測定水接觸角及霧度之

結果示於表 8。

【0155】 [表 8]

表 8 90°C 熱水 浸漬試驗

類別	90°C 熱水 浸漬時間					備註
	0 天	1 天	4 天	9 天	14 天	
實施例 1	3	4	4	4	4	傾斜+接枝
	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3	
比較例 1	5	5	7	8	11	僅傾斜
	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3	
參考例 1	5	5	8	22	30	僅接枝
	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3	

上段：水接觸角

下段：霧度

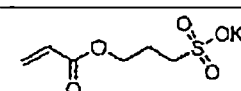
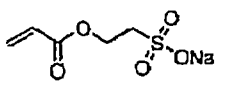
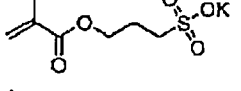
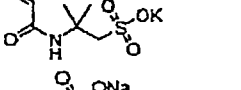
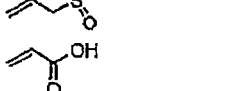
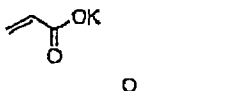
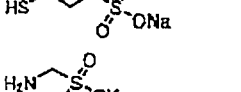
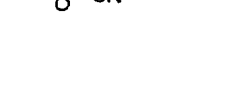

【0156】

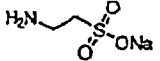
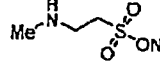
[實施例 2~17]

變更構成表 3 之接枝處理液之具有陰離子性親水基之化合物(接枝化合物)，與實施例 1 同樣地進行試驗。將結果揭示於表 9 中。

【0157】 [表 9-1]

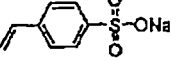
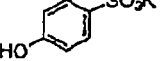
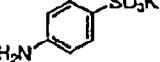
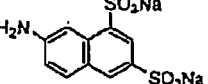
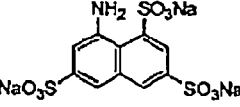
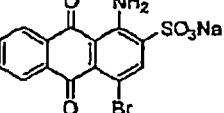
表 9 對傾斜(陰離子向表面集中)表面之接枝處理試驗

No.	接枝化合物	外觀	水接觸角 (°)	霧度 (%)	密接性	防污性	防霧性 呼氣 AFA-1
實施例 1		透明	3	0.2	100/100	○	○ ○
實施例 2		透明	3	0.2	100/100	○	○ ○
實施例 3		透明	4	0.2	100/100	○	○ ○
實施例 4		透明	4	0.2	100/100	○	○ ○
實施例 5		透明	4	0.2	100/100	○	○ ○
實施例 6		透明	4	0.2	100/100	○	○ ○
實施例 7		透明	4	0.2	100/100	○	○ ○
實施例 8		透明	4	0.2	100/100	○	○ ○
實施例 9		透明	3	0.2	100/100	○	○ ○

實施例 10		透明 3	0.2	100/100	○	○	○
實施例 11		透明 4	0.2	100/100	○	○	○

【0158】 [表 9-2]

表 9 對傾斜(陰離子向表面集中)表面之接枝處理試驗(續)

No.	接枝化合物	外觀	水接觸角 (°)	霧度 (%)	密接性	防污性	防霧性 呼氣 AFA-1
實施例 12		透明	4	0.2	100/100	○	○ ○
實施例 13		透明	4	0.2	100/100	○	○ ○
實施例 14		透明	4	0.2	100/100	○	○ ○
實施例 15		透明	4	0.3	100/100	○	○ ○
實施例 16		透明	3	0.3	100/100	○	○ ○
實施例 17		透明	4	0.3	100/100	○	○ ○

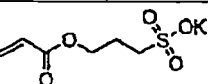
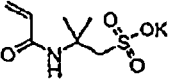
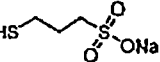
【0159】

[參考例 2~6]

變更構成表 3 之接枝處理液之具有陰離子性親水基之化合物(接枝化合物)，與參考例 1 同樣地進行試驗。將結果揭示於表 10 中。

【0160】 [表 10]

表 10 對單純之丙烯酸系樹脂(未傾斜)表面之接枝處理試驗

No.	接枝化合物	外觀	水接觸角 (°)	霧度 (%)	密接性	防污性	防霧性 呼氣 AFA-1
參考例 1		透明	5	0.2	92/100	○	○ ×
參考例 2		透明	30	1.2	69/100	×	× ×
參考例 3		透明	13	0.3	0/100	○	× ×

參考例 4		透明	47	0.2	94/100	×	×	×
參考例 5		透明	43	0.2	80/100	×	×	×
參考例 6		透明	36	0.2	65/100	×	×	×

【符號說明】

【0161】

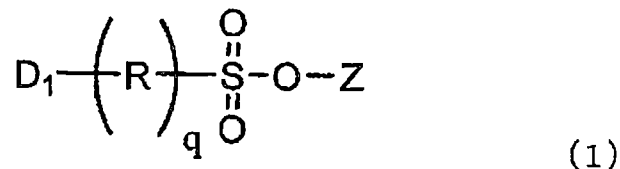
10	基材
20	塗層
30	切削方向
40	塗層表面
50	塗層內部

申請專利範圍

1. 一種改質丙烯酸系樹脂膜，其係由具有陰離子性親水基之丙烯酸系樹脂系膜而獲得者，其係以於 1 分子內具有 1 個以上陰離子性親水基與 1 個以上選自由含有聚合性碳-碳雙鍵之基、胺基、巰基、及羥基所組成之群組中之基的化合物(A)，對表面之陰離子性親水基之濃度高於距離該丙烯酸系樹脂系膜之表面膜厚 1/2 之深度之陰離子性親水基之濃度的丙烯酸系樹脂系膜之該表面進行接枝處理而獲得；且該改質丙烯酸系樹脂膜之表面係具有陰離子性親水基。
2. 如申請專利範圍第 1 項之改質丙烯酸系樹脂膜，其中，化合物(A)為選自通式(1)~(6)所表示之化合物中之 1 種以上：

通式(1)

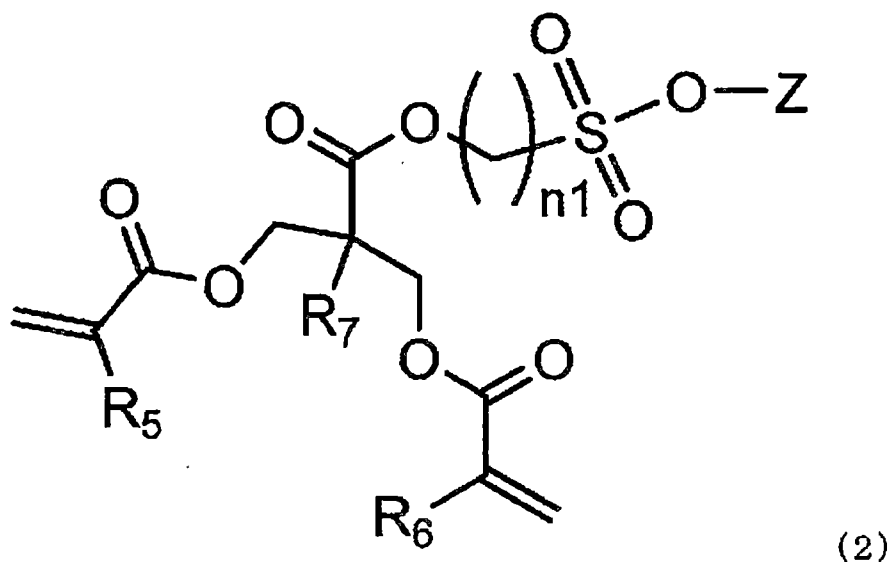
[化 1]



(上述式(1)中，D₁表示(甲基)丙烯醯氧基(僅 q 為 1 之情形)、(甲基)丙烯醯硫基(僅 q 為 1 之情形)、(甲基)丙烯醯胺基(僅 q 為 1 之情形)、乙烯基、烯丙基、異丙烯基、苯乙烯基、巰基、胺基、甲基胺基、或乙基胺基，Z 表示氫離子、銨離子、胺離子、鹼金屬離子、或 1/2 原子之鹼土類金屬離子；R 為碳數 1~600 之 2 價脂肪族烴基，亦可包含選自芳香環、脂肪族環狀基、醚基、及酯基中之 1 個以上之基；q 表示 0 或 1)

通式(2)

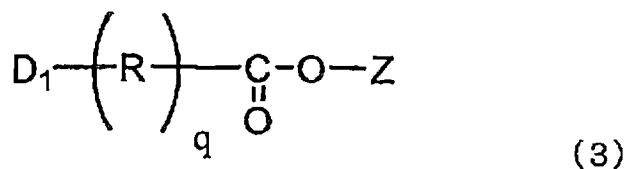
[化 2]



(上述式(2)中， R_5 及 R_6 表示氫原子或甲基， R_7 表示氫原子或碳數 1~6 之烷基； Z 表示氫離子、銨離子、胺離子、鹼金屬離子、或 1/2 原子之鹼土類金屬離子； n_1 表示 1~10 之整數)

通式(3)

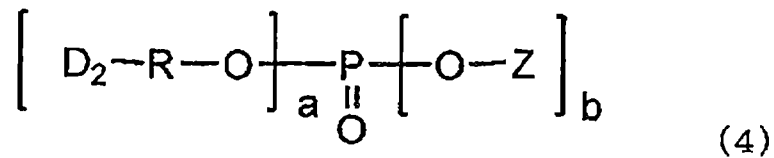
[化 3]



(上述式(3)中， D_1 表示(甲基)丙烯酸酯氧基(僅 q 為 1 之情形)、(甲基)丙烯酸酯硫基(僅 q 為 1 之情形)、(甲基)丙烯酸酯胺基(僅 q 為 1 之情形)、乙烯基、烯丙基、異丙烯基、苯乙烯基、巰基、胺基、甲基胺基、或乙基胺基， Z 表示氫離子、銨離子、胺離子、鹼金屬離子、或 1/2 原子之鹼土類金屬離子； R 為碳數 1~600 之 2 價脂肪族烴基，亦可包含選自芳香環、脂肪族環狀基、醚基、及酯基中之 1 個以上之基； q 表示 0 或 1)

通式(4)

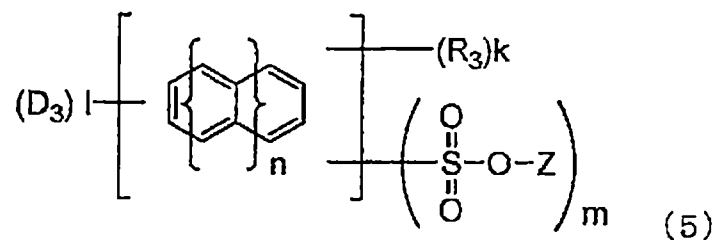
[化 4]



(上述式(4)中， D_2 表示(甲基)丙烯醯氧基、(甲基)丙烯醯硫基、(甲基)丙烯醯胺基、乙烯基、烯丙基、異丙烯基、苯乙烯基、巰基、胺基、甲基胺基、或乙基胺基， Z 表示氫離子、銨離子、胺離子、鹼金屬離子、或 1/2 原子之鹼土類金屬離子； R 為碳數 1~600 之 2 價脂肪族烴基，亦可包含選自芳香環、脂肪族環狀基、醚基、及酯基中之 1 個以上之基； a 及 b 表示 1 或 2 之整數，且滿足 $a+b=3$ ；於 a 為 2 之情形時， D_2 彼此、 R 彼此互相可相同亦可不同；於 b 為 2 之情形時， Z 彼此互相可相同亦可不同)

通式(5)

[化 5]

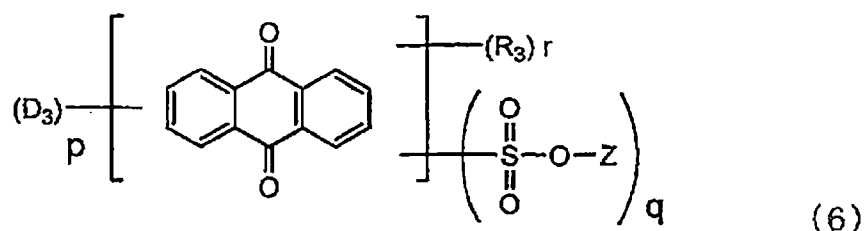


(上述式(5)中， D_3 、 R_3 及 SO_3Z 為鍵結於上述式中所含之環上之碳上之基， D_3 分別獨立地表示乙烯基、烯丙基、異丙烯基、苯乙烯基、巰基、胺基、甲基胺基、乙基胺基、或烴基， Z 表示氫離子、銨離子、胺離子、鹼金屬離子、或 1/2 原子之鹼土類金屬離子， R_3 分別獨立地表示 H、甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、氟原子、氯原子、溴原子、或碘原子； k 表示 0~10 之整數， l 及 m 獨立地表示 1~11 之整數；但， $k+l+m=2\sim 6+2n$ ； n 表示 0~3 之整數；於 l 為 2 以上之情形時， D_3 彼此互相可相同亦可不同，於 k 為 2 以上之情形

時， R_3 彼此互相可相同亦可不同，於 m 為 2 以上之情形時， Z 彼此互相可相同亦可不同)

通式(6)

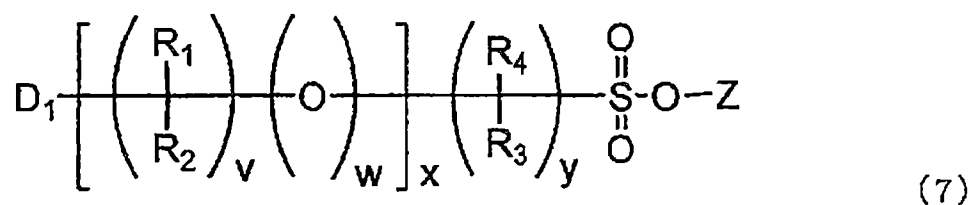
[化 6]



(上述式(6)中， D_3 、 R_3 及 SO_3Z 為鍵結於上述式中所含之環上之碳上之基， D_3 分別獨立地表示乙烯基、烯丙基、異丙烯基、苯乙烯基、巰基、胺基、甲基胺基、乙基胺基、或羥基， Z 表示氫離子、銨離子、胺離子、鹼金屬離子、或 1/2 原子之鹼土類金屬離子， R_3 分別獨立地表示 H、甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、氟原子、氯原子、溴原子、或碘原子； r 表示 0~6 之整數， q 及 p 獨立地表示 1~7 之整數，且 $p+q+r=2\sim 8$ 之整數；於 p 為 2 以上之情形時， D_3 彼此互相可相同亦可不同，於 r 為 2 以上之情形時， R_3 彼此互相可相同亦可不同，於 q 為 2 以上之情形時， Z 彼此互相可相同亦可不同)。

3. 如申請專利範圍第 2 項之改質丙烯酸系樹脂膜，其中，通式(1)所表示之化合物為通式(7)所表示者，

[化 7]



(上述式(7)中， D_1 表示(甲基)丙烯酸醯氧基(x 或 y 之任一者為 1 以上之情形)、(甲基)丙烯酸醯硫基(x 或 y 之任一者為 1 以上之情形)、(甲基)

丙烯醯胺基(x 或 y 之任一者為 1 以上之情形)、乙烯基、烯丙基、異丙烯基、苯乙烯基、巯基、胺基、甲基胺基、或乙基胺基，Z 表示氫離子、銨離子、胺離子、鹼金屬離子、或 1/2 原子之鹼土類金屬離子； $R_1 \sim R_4$ 分別獨立地表示氫原子、碳數 1~6 之烷基、或碳數 1~6 之烷氧基；v 及 y 獨立地表示 0~10 之整數，w 表示 0 或 1(但，於 v 或 y 之任一者為 0 之情形時，w 亦為 0)；x 表示 0~10 之整數；於 v 為 2 以上之情形時， R_1 彼此、 R_2 彼此互相可相同亦可不同，於 y 為 2 以上之情形時， R_3 彼此、 R_4 彼此互相可相同亦可不同；於 x 為 2 以上之情形時， R_1 彼此、 R_2 彼此互相可相同亦可不同)。

4. 一種積層體，其係基材、與申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之改質丙烯酸系樹脂膜之積層體。
5. 一種改質丙烯酸系樹脂膜之製造方法，該改質丙烯酸系樹脂膜係具有陰離子性親水基之丙烯酸系樹脂系膜，該製造方法之特徵在於：以於 1 分子內具有 1 個以上陰離子性親水基與 1 個以上選自由含有聚合性碳-碳雙鍵之基、胺基、巯基、及羥基所組成之群組中之基的化合物(A)，對表面之陰離子性親水基之濃度高於距離該丙烯酸系樹脂系膜之表面膜厚 1/2 之深度之陰離子性親水基之濃度的丙烯酸系樹脂系膜之該表面進行接枝處理。
6. 如申請專利範圍第 5 項之改質丙烯酸系樹脂膜之製造方法，其包括於基材上形成上述丙烯酸系樹脂系膜之步驟。
7. 如申請專利範圍第 6 項之改質丙烯酸系樹脂膜之製造方法，其中，上述丙烯酸系樹脂系膜係與基材接觸之側相反側之表面之陰離子性親水基的濃度高於距離該丙烯酸系樹脂系膜之表面膜厚 1/2 之深度之陰離子性親水基之濃度者。

圖式

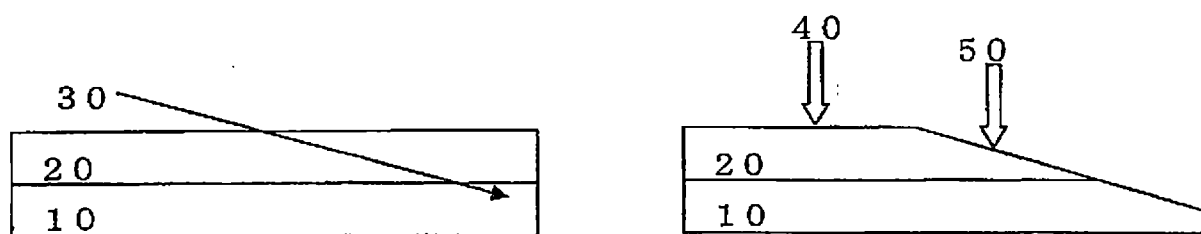


圖1