

(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
2010 年 12 月 29 日(29.12.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/150868 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 7/02 (2006.01) C09D 133/00 (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01) C09D 185/00 (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01) C09D 201/00 (2006.01)
C09D 129/04 (2006.01) C09J 7/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/060813
- (22) 国際出願日: 2010 年 6 月 25 日(25.06.2010)
- (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 2009-150485 2009 年 6 月 25 日(25.06.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 きもと (KIMOTO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1600022 東京都新宿区新宿二丁目 1 9 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 井狩 雅文 (IKARI, Masafumi) [JP/JP]; 〒5202313 滋賀県野洲市大篠原 6 番地 株式会社中戸研究所内 Shiga (JP). 森本 政雄 (MORIMOTO, Masao) [JP/JP]; 〒5202313 滋賀県野洲市大篠原 6 番地 株式会社中戸研究所内 Shiga (JP). 原田 正裕 (HARADA, Masahiro) [JP/JP]; 〒3380013 埼玉県さいたま市中央区鈴谷 4 - 6 - 3 5 株式会社きもと 技術開発センター内 Saitama (JP). 堀川 晃 (HORIKAWA, Akira) [JP/JP]; 〒3060213 茨城県古

河市北利根 1 3 株式会社きもと 茨城工場内 Ibaraki (JP).

- (74) 代理人: 特許業務法人 山王坂特許事務所 (Sannozaka Patent Law Firm); 〒2210835 神奈川県横浜市神奈川区鶴屋町 2 丁目 2 6 番地 2 第 4 安田ビル 9 階 Kanagawa (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, 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, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, 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: ANTI-FOGGING SHEET

(54) 発明の名称: 防曇性シート

(57) Abstract: Disclosed is an anti-fogging sheet having a coating film that exhibits excellent water resistance as well as excellent anti-fogging properties. The anti-fogging sheet is constituted by laminating a first layer and a second layer on a substrate, in that order. The first layer is configured from the product obtained by heat-treating a first coating composition, which contains a water-absorbent resin. The second layer is configured from the product obtained by heat-treating a second coating composition, which contains a polyol. The water-absorbent resin preferably contains a polyvinyl alcohol and a polyacrylic acid. The polyol preferably contains polyethylene glycol. The first coating composition and/or the second coating composition preferably contain at least one compound selected from among: metal alkoxides, metal alkoxide hydrolysates, and metal alkoxide hydrolytic polycondensates.

(57) 要約: 防曇性能の他に耐水性にも優れた塗膜を有する防曇性シートを提供する。本発明の防曇性シートは、基材上に第 1 層と第 2 層が順に積層されてなる。第 1 層は、吸水性樹脂を含む第 1 コーティング組成物の加熱処理物で構成されている。第 2 層は、ポリオールを含む第 2 コーティング組成物の加熱処理物で構成されている。吸水性樹脂は、ポリビニルアルコール及びポリアクリル酸類を含むことが好ましい。ポリオールは、ポリエチレングリコールを含むことが好ましい。第 1 コーティング組成物及び前記第 2 コーティング組成物の少なくとも何れかは、金属アルコキシド、金属アルコキシドの加水分解物及び金属アルコキシドの加水分解重縮合物から選ばれる少なくとも 1 つの化合物を含むことが好ましい。

WO 2010/150868 A1

明 細 書

発明の名称 : 防曇性シート

技術分野

[0001] 本発明は、防曇性を発揮する防曇性シートにおいて、特に塗膜の耐水性に優れる防曇性シートに関する。

背景技術

[0002] ガラス、プラスチックなどの基材が曇るのは、表面温度が露点以下に下がったときに空気中の水分が細かな水滴となって付着し、基材表面で光が乱反射するためである。従って、基材表面における水滴の生成を防止することにより、曇りを防ぐことができる。このような防曇方法においては、例えば（A）濡れの調整、（B）吸水性の付与、（C）撥水性の付与、および（D）加熱による温度の調整の4要素が考慮されてきた。

[0003] （A）濡れの調整としては、基材と水滴との接触角を小さくするために、曇り止めスプレー剤などが市販されているが、このようなスプレー剤は界面活性剤などを利用しているため効力の持続性が低い。

[0004] （B）吸水性の付与は、例えば親水性高分子のコーティング膜を形成することにより行われる。効力の持続性は、上記の濡れを調整するための曇り止めスプレー剤と比べて多少長いが、吸水能力以上となると曇り、さらに表面が溶解し始める。

[0005] （C）撥水性の付与は、撥水性化合物を塗布することにより可能である。この方法によれば、特にビニールハウスなどの内側に撥水性化合物を塗布することにより、細かい水滴が相互に接触して大きな水滴となって流れ落ち、そのことによって防曇性を発揮することができる。しかし、場合によっては、かえって細かい水滴が付き、曇りを生じる。

[0006] （D）加熱による温度調整は、コピー機のレンズ、自動車のリアウインドウ、高級鏡台などで防曇効果をあげているが、電源が必要であるため適用範囲が限定される。

- [0007] 上記のような欠点を補うものとして、撥水性の優れた界面活性剤を含む、有機ポリマーからなる防曇性コーティング組成物が提案されている。この組成物においては、界面活性剤の存在下でポリエーテルポリオールによって親水性となった膜が水分を吸収して防曇性を発揮する。親水性となった膜が吸水限界点以上になった場合には、含有されている界面活性剤により、濡れが調整されて透明性を保つように設計されている。しかし、界面活性剤は水に溶けやすく、流出するため、防曇性が著しく低下してしまう。
- [0008] そこで近年、防曇性を発揮しつつ水に不溶性の防曇性塗膜が形成可能な組成物及び当該組成物をプラスチック上に塗布した防曇シートが提案されている（特許文献１）。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献１：特開平 １ １－ ６ １ ０ ２ ９ 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0010] 特許文献 １ 記載の組成物を用いて形成された塗膜は、水に不溶性であるため、その塗膜を形成したプラスチックを光学レンズや眼鏡、車両の窓ガラス等として繰り返し使用しても、防曇性は維持されうる。しかし、例えば高湿度環境下やプラスチックが濡れた状態下において、プラスチック上に形成された塗膜を乾いたウエスや指等により擦ると、当該塗膜はプラスチックから剥がれてしまい、その塗膜に十分な耐水性が発揮されているとはいえなかった。
- [0011] そこで本発明の一側面では、上述した環境下において塗膜が剥がれることのない耐水性にも優れる防曇性シートを提供する。

課題を解決するための手段

- [0012] 本発明者は、基材上に防曇性の塗膜を二層積層させてなる積層体構造とし、かつ、その最外層となる塗膜を架橋密度が高いものとするにより、塗

膜の防曇性を発揮しつつ、高湿度環境下や基材が濡れた状態下においても塗膜が剥がれにくくなり、耐水性が向上することを見出し、本発明に至ったものである。

- [0013] 即ち、本発明の防曇性シートは、基材上に第１層と第２層が順に積層されてなり、前記第１層は、吸水性樹脂を含む第１コーティング組成物の加熱処理物で構成されており、前記第２層は、ポリオールを含む第２コーティング組成物の加熱処理物で構成されていることを特徴とするものである。

発明の効果

- [0014] 本発明によれば、防曇性能はもとより、例えば高湿度環境下や基材が濡れた状態下においても塗膜が剥がれることのない、耐水性にも優れる防曇性シートを提供することができる。

発明を実施するための形態

- [0015] 本発明の防曇性シートは、基材上に第１層と第２層が順に積層されてなる。基材上に積層される第１層は、主として吸水性と防曇性を発現させるための層であり、第１コーティング組成物の加熱処理物で構成される。第１層上に積層される第２層は、第１層で発現される防曇性を維持しつつ、さらに耐水性を付与するための層であり、第２コーティング組成物の加熱処理物で構成される。
- [0016] 本発明で用いる第１コーティング組成物は、少なくとも吸水性樹脂を含む。吸水性樹脂は、第１コーティング組成物を加熱処理し塗膜化した際に、第１層に対して吸水性と防曇性を発現させるために用いられる。
- [0017] 吸水性樹脂としては、ポリビニルアルコール（以下「ＰＶＡ」と略記することもある。）、ポリアクリル酸類、ポリビニルピロリドン等が挙げられる。これらの樹脂は、単独でまたは２種以上を混合して用いられる。
- [0018] 本発明では、吸水性樹脂として、ＰＶＡ及びポリアクリル酸類の少なくとも何れかを含めることが好ましい。特に、塗膜化した際に吸水性と防曇性に優れたものとする観点からは、吸水性樹脂として、より好ましくは、ＰＶＡとポリアクリル酸類を混合したものを含める。吸水性樹脂として、ＰＶＡと

ポリアクリル酸類の混合物を用いる場合において、PVAに対するポリアクリル酸類の使用割合（ポリアクリル酸類／PVA）は、重量換算で、好ましくは5／95～40／60、より好ましくは5／95～30／70である。PVAに対するポリアクリル酸類の使用量が増えるにつれて防曇性が低下する傾向があり、少なくなるにつれて塗膜の耐水性が低下する傾向がある。

[0019] PVAとしては、鹼化度が65～89モル%〔即ち、水酸基のモル数×100／（アセチル基のモル数＋水酸基のモル数）〕の不完全鹼化物（「部分鹼化物」とも言うことがある。）が好ましい。さらに好ましくは、鹼化度75～89モル%の不完全鹼化PVAを用いる。鹼化度が高すぎたり低すぎる場合、吸水性と防曇性がバランスよく発現されないこともあり得る。

[0020] PVAの平均重合度は、特に限定されないが、好ましくは300～3500である。重合度が高すぎたり低すぎる場合、吸水性と防曇性がバランスよく発現されないこともあり得る。

[0021] ポリアクリル酸類としては、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸のメチルエステル又はエチルエステル、ポリメタクリル酸のメチルエステル又はエチルエステルなどが挙げられる。ポリアクリル酸のメチルエステル又はエチルエステルや、ポリメタクリル酸のメチルエステル又はエチルエステルとしては、それぞれ、鹼化度が10～30モル%〔即ち、加水分解されたエステル基のモル数×100／（加水分解されたエステル基のモル数＋加水分解されていないエステル基のモル数）〕の不完全鹼化物が好ましい。

[0022] 第1コーティング組成物中の吸水性樹脂の使用量は、固形分換算で、好ましくは20～99.5重量%、より好ましくは50～90重量%である。この範囲で吸水性樹脂を使用することで、吸水性と防曇性の発現バランスがより図られる。

[0023] 吸水性樹脂としてPVAを用いる場合における、第1コーティング組成物中のPVAの使用量は、固形分換算で、好ましくは60～95重量%である。吸水性樹脂としてポリアクリル酸類を用いる場合における、第1コーティ

ング組成物中のポリアクリル酸類の使用量は、固形分換算で、好ましくは5～50重量%である。

[0024] 本発明で用いる第1コーティング組成物は、金属アルコキシド、金属アルコキシドの加水分解物、及び金属アルコキシドの加水分解重縮合物から選ばれる少なくとも1つの化合物（以下「特定化合物」ともいう。）を含むことが好ましい。

[0025] 第1コーティング組成物に、好ましくは特定化合物を含ませることで、その第1コーティング組成物を塗膜化する過程で金属アルコキシドの加水分解物が重縮合反応を生ずる際、これと共存する吸水性樹脂とも反応して、金属アルコキシドに由来する無機部分と吸水性樹脂に由来する親水性基を有する有機部分を持つ複合ポリマーが生成される。この複合ポリマーの親水性基が効果的に配向し、外部からの水分を多く、且つ速やかに吸収することができるものと考えられる。その結果、防曇性に優れ、かつ、防曇性塗膜として要求される、不溶性、耐摩耗性および耐候性も兼ね備えた被膜（第1層）とすることができる。

[0026] なお、金属アルコキシドの加水分解物及び金属アルコキシドの加水分解重縮合物とは、所謂、ゾルーゲル法反応と呼ばれる反応により、金属アルコキシドを溶液中で加水分解・重縮合反応させた溶液を、金属酸化物または金属水酸化物の微粒子が溶解したゾルとし、さらに反応を進めてゲルとすることで得られる加水分解物及び、それに続く加水分解重縮合物をいう。金属アルコキシドの加水分解重縮合物としては、GPC法によるポリスチレン換算の重量平均分子量（ M_w ）が、例えば数百～数万程度の低分子量重縮合物が用いられる。

[0027] 金属アルコキシドとしては、例えば、次式（I）で示される化合物を含む。

[0028] $M(OR)_n(X)_{a-n} \cdots$ (I)

[0029] 式（I）中、Mは、Si、Al、Ti、Zr、Ca、Fe、V、Sn、Li、Be、BおよびPから選択される原子である。Rはアルキル基である。

Xはアルキル基、官能基を有するアルキル基、またはハロゲンである。aはMの原子価である。nは1からaまでの整数である。式(I)の化合物のうち汎用されるのは、 $n = a$ 、つまりMにアルコキシ基のみが結合した化合物である。

[0030] 上記MがSiの場合には、上記aは4であり、このようなアルコキシドは、 $Si(OR^1)_4$ で表される。ここで R^1 は、好ましくは炭素数1~4のアルキル基（以下、低級アルキル基という）である。このようなアルコキシシラン（ケイ素アルコキシド）としては、 $Si(OC_1H_3)_4$ のテトラメトキシシラン（又はメチルシリケート）、 $Si(OC_2H_5)_4$ のテトラエトキシシラン（又はエチルシリケート）などが挙げられる。金属アルコキシド中のアルコキシシランの使用量は、好ましくは50~100重量%である。

[0031] 上記MがAlの場合には、上記aは3であり、このようなアルコキシドは、 $Al(OR^2)_3$ で表される。ここで R^2 は、好ましくは低級アルキル基である。このようなアルミニウムアルコキシドとしては、 $Al(OC_1H_3)_3$ 、 $Al(OC_2H_5)_3$ 、 $Al(O-n-C_3H_7)_3$ 、 $Al(O-isoo-C_3H_7)_3$ 、 $Al(OC_4H_9)_3$ などが挙げられる。上記アルミニウムアルコキシドは、単独でまたは2種以上を混合して用いてもよい。このようなアルミニウムアルコキシドは、通常、上記アルコキシシランと混合して用いられる。アルミニウムアルコキシドを用いることによって、得られる防曇性塗膜の透光性や耐熱性が向上する。金属アルコキシド中のアルミニウムアルコキシドの使用量は、アルコキシシラン100重量部に対して、好ましくは1~10重量部の範囲である。

[0032] 上記MがTiの場合には、上記aは4であり、このようなアルコキシドは、 $Ti(OR^3)_4$ で表される。ここで R^3 は、好ましくは低級アルキル基である。このようなチタニウムアルコキシドとしては、 $Ti(OC_1H_3)_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4$ 、 $Ti(O-n-C_3H_7)_4$ 、 $Ti(O-isoo-C_3H_7)_4$ 、 $Ti(OC_4H_9)_4$ などが挙げられる。上記チタニウムアルコキシドは、単独でまた2種以上を混合して用いてもよい。こ

のようなチタニウムアルコキシドは、通常、上記アルコキシシランと混合して用いられる。チタニウムアルコキシドを用いることによって、得られる防曇性塗膜の耐紫外線性は向上し、基材の耐熱性も著しく向上する。金属アルコキシド中のチタニウムアルコキシドの使用量は、アルコキシシラン100重量部に対して、好ましくは0.1～3重量部の範囲である。

[0033] 上記MがZrの場合には、上記aは4であり、このようなアルコキシドは、 $Zr(OR^4)_4$ で表される。ここで R^4 は、好ましくは低級アルキル基である。このようなジルコニウムアルコキシドとしては、 $Zr(OCH_3)_4$ 、 $Zr(OC_2H_5)_4$ 、 $Zr(O-is-C_3H_7)_4$ 、 $Zr(O-t-C_4H_9)_4$ 、 $Zr(O-n-C_4H_9)_4$ などが挙げられる。上記ジルコニウムアルコキシドは、単独でまたは2種以上を混合して用いてもよい。このようなジルコニウムアルコキシドは、通常、上記アルコキシシランと混合して用いられる。ジルコニウムアルコキシドを用いることによって、得られる防曇性塗膜の靱性や耐熱性が向上する。金属アルコキシド中のジルコニウムアルコキシドの使用量は、アルコキシシラン100重量部に対して、好ましくは0.5～5重量部の範囲である。

[0034] 上記以外のアルコキシドとしては、例えば、 $Ca(OC_2H_5)_2$ 、 $Fe(OC_2H_5)_3$ 、 $V(O-is-C_3H_7)_4$ 、 $Sn(O-t-C_4H_9)_4$ 、 $Li(OC_2H_5)$ 、 $Be(OC_3H_5)_2$ 、 $B(OC_2H_5)_3$ 、 $P(OC_2H_5)_2$ 、 $P(OCH_3)_3$ などが挙げられる。

[0035] 式(I)で示されるアルコキシドのうち $n=a-1$ 以下の場合、つまりMにアルコキシド以外の基Xが結合している化合物としては、例えばXがCl、Brのようなハロゲンである化合物がある。Xがハロゲンである化合物には、後述のように、アルコキシ基と同様に加水分解されてOH基を生じ重縮合反応が起こる。Xはまた、アルキル基や官能基を有するアルキル基であり得、このアルキル基の炭素数は通常1～15である。このような基は、加水分解されずに得られるポリマー中に有機部分として残留する。上記官能基としては、カルボキシル基、カルボニル基、アミノ基、ビニル基、エポキシ基

などがある。このような基は、後述のように防曇性を高める上で好適である。

[0036] Xを有する式(I)の化合物としては、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメトキシシランなどが挙げられる。

[0037] 第1コーティング組成物中に特定化合物を含める場合における、第1コーティング組成物中の特定化合物の使用量は、固形分換算で、好ましくは0.5～50重量%である。

[0038] 本発明で用いる第1コーティング組成物は、基材への密着の観点から、シランカップリング剤を含むことが好ましい。シランカップリング剤としては、ビニルシラン、メタクリルシラン、アミノシラン、エポキシシランが挙げられる。この中でも特に、エポキシ基を有するシランカップリング剤を用いることが好ましい。エポキシ基を有するシランカップリング剤としては、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランが好ましい。第1コーティング組成物中にシランカップリング剤を含める場合における、第1コーティング組成物中のシランカップリング剤の使用量は、固形分換算で、好ましくは0.2～10重量%である。

[0039] 第1コーティング組成物に上述した特定化合物を含有させる場合、さらに触媒を含有させることが好ましい。触媒としては、酸触媒が挙げられる。酸触媒は金属アルコキシドの加水分解反応に用いられる。従って、予め金属アルコキシドがある程度加水分解されて、重縮合し、OH基を有するポリマー（比較的低分子量のオリゴマーであり得る）となる。

[0040] 酸触媒としては、塩酸、硫酸、硝酸などの鉱酸などが用いられる。鉱酸の無水物（例えば塩化水素ガス）も用いられ得る。この他に有機酸やその無水物も利用され得る。有機酸やその無水物としては、例えば、酒石酸、フタル酸、マレイン酸、ドデシルコハク酸、ヘキサヒドロフタル酸、メチルナジック酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ジクロロコハク

酸、クロレンジック酸、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水ドデシルコハク酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルナジック酸、無水ピロメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、無水ジクロロコハク酸、無水クロレンジック酸などが挙げられる。第1コーティング組成物中に酸触媒を含める場合における、酸触媒の使用量は、金属アルコキシド100重量部に対して、好ましくは0.01~0.5重量部、さらに好ましくは0.015~0.3重量部である。

[0041] さらに、ポリアクリル酸エステルの鹼化部分に由来する有機酸が上記アルコキシド、好ましくはアルコキシドおよびγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランの加水分解・重縮合反応の触媒として作用する。

[0042] 本発明で用いる第1コーティング組成物は、上述したように、吸水性樹脂（PVA、ポリアクリル酸類など）を含み、好ましくはさらに特定化合物を含み、さらにまた触媒（特定化合物に含まれる金属アルコキシドの加水分解物の重縮合反応を促進させるもの）を含む反応溶液で構成される。ここで、特定化合物を構成する金属アルコキシド、金属アルコキシドの加水分解物および該加水分解物の重合縮合物から選ばれる少なくとも1つの化合物とは、次の4つの場合を含む。

[0043] (1) 反応溶液を調合するのに用いるのが、金属アルコキシドであり、その加水分解反応は反応溶液の調合後に生じさせるもの。

(2) 反応溶液を調合するのに用いるのが、既に加水分解反応処理が行われた金属アルコキシドの加水分解物であるもの。

(3) 反応溶液を調合するのに用いるのが、金属アルコキシドの加水分解物が既に一部重縮合した低分子量重縮合物であるもの。

(4) 反応溶液を調合するのに用いるのが、金属アルコキシド、その加水分解物およびその加水分解物の低分子量重縮合物の2種以上であるもの。

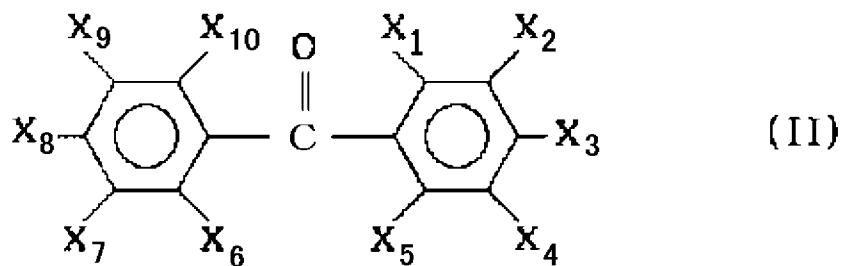
[0044] 本発明で用いる第1コーティング組成物は、さらに硬化剤を含むことが好ましい。硬化剤としては、イソシアネート系硬化剤、エポキシ系硬化剤、カルボジイミド系硬化剤、メラミン系硬化剤等が挙げられる。

- [0045] イソシアネート系硬化剤としては、イソシアネートモノマーを重合若しくは共重合させたポリイソシアネートが主なものとして挙げられ、特に制限されることなく使用することができる。イソシアネートモノマーとしては、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1, 3-若しくは1, 4-ジイソシアネートシクロヘキサン、m-若しくはp-テトラメチルキシレンジイソシアネート、1, 4-テトラメチレンジイソシアネート、1, 12-ドデカメチレンジイソシアネートなどが挙げられる。
- [0046] また、常温では全く反応せずにある温度以上に加熱すると架橋反応を起こすような一液型硬化反応となるイソシアネートを用いることもできる。このようなイソシアネートとしては、触媒や官能基をブロック化した手法が用いられたブロックイソシアネート等を用いることができる。
- [0047] ここでブロックイソシアネートとは、上述したポリイソシアネートをマスク剤でマスク化したものであり、常温では全く反応せず硬化反応を進行させることはなく、マスク剤が解離する温度以上に加熱すると活性なイソシアネート基が再生されて十分な架橋反応を起こすものである。
- [0048] エポキシ系硬化剤としては、エチレングリコールグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテルが挙げられる。カルボジイミド系硬化剤としては、ジシクロヘキシルカルボジイミド、ジイソプロピルカルボジイミド、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩が挙げられる。メラミン系硬化剤としては、完全アルキルエーテル化メラミン樹脂、メチロール基型メラミン樹脂、一部にイミノ基を有するイミノ基型メラミン樹脂などが挙げられる。
- [0049] 第1コーティング組成物中に硬化剤を含める場合における、第1コーティング組成物中の硬化剤の使用量は、固形分換算で、好ましくは0.5~20重量%である。
- [0050] 本発明で用いる第1コーティング組成物は、さらにケイフッ化水素酸を含

むことが好ましい。第1コーティング組成物中にケイフツ化水素酸を含める場合における、第1コーティング組成物中のケイフツ化水素酸の使用量は、好ましくは0.2～10重量%である。

[0051] 本発明で用いる第1コーティング組成物は、ベンゾフェノン系化合物を含むこともできる。特開平11-50009号公報において、防曇性塗膜の耐候性の向上を図るべく、紫外線吸収剤およびラジカル捕捉剤として作用するベンゾフェノン系化合物を添加することが提案されているが、このベンゾフェノン系化合物の添加も本発明において有効であることが認められた。このベンゾフェノン系化合物は次式(II)に示される。

[0052] [化1]



[0053] 式(II)中、X1～X10は水素、ヒドロキシル基、スルホン酸基、カルボキシル基、アシル基、エステル基、エーテル基、炭化水素基、炭素数1～6のアルコキシル基、アミノ基、ヒドロキシルアルキル基およびヒドロキシルアルコキシル基から選ばれる基であって同一でも異なるものでもよい。但し、X1～X10の少なくとも1つはヒドロキシル基およびスルホン酸基から選ばれる基である。

[0054] 第1コーティング組成物中にベンゾフェノン系化合物を含める場合における、第1コーティング組成物中のベンゾフェノン系化合物の使用量は、例えば0.1～5.0重量%である。

[0055] 本発明で用いる第1コーティング組成物は、通常は塗工液の形態で実現される。例えば、上述した吸水性樹脂（必要に応じてさらに特定化合物など）を、有機溶媒に溶解または分散させることで、塗工液を調製することができる。

る。好ましく用いられる有機溶媒としては、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、N-メチルピロリドンなどの水との相溶性のある溶媒が挙げられる。さらに好ましくは、この有機溶媒は水と共に用いられる。第1コーティング組成物中の有機溶媒の使用量は、好ましくは0～60重量%である。なお、有機溶媒の使用量が0（ゼロ）の場合を含むのは、有機溶媒を使用することなしに、塗工液の形態を取れる場合もあるからである。

[0056] 本発明で用いる第1コーティング組成物の主な組成は、吸水性樹脂の存在下でゾルーゲル反応を生じさせて得られるものであるから、金属アルコキシドの加水分解物のOH基が脱プロトン化し、その結果、重縮合反応が生じて得られる重縮合物や、重縮合物が有するOH基に吸水性樹脂が架橋反応して得られる、前述の複合ポリマーや、金属アルコキシドの加水分解物と吸水性樹脂との反応物や、上記重縮合物、加水分解物および吸水性樹脂の三者の反応物などが考えられる。

[0057] 本発明で用いる第2コーティング組成物は、少なくともポリオールを含む。ポリオールは、第2コーティング組成物を加熱処理し塗膜化した際に、第1層で発現される防曇性を維持しつつ、さらに耐水性を付与するために用いられる。

[0058] ポリオールとしては、ポリエステル、アクリル、部分アセタール化ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドンが挙げられる。これらは、単独でまたは2種以上を混合して用いてもよい。特に防曇性を維持する観点からは、ポリエチレングリコールを用いることが好ましい。第2コーティング組成物中のポリオールの使用量は、固形分換算で、好ましくは10～80重量%、より好ましくは30～80重量%である。

[0059] 本発明で用いる第2コーティング組成物は、第1コーティング組成物と同様の特定化合物を含むことが好ましい。第2コーティング組成物中の特定化合物の使用量は、固形分換算で、好ましくは0.5～50重量%である。

本発明で用いる第2コーティング組成物は、第1コーティング組成物と同

様のシランカップリング剤を含むことが好ましい。第2コーティング組成物中のシランカップリング剤の使用量は、第1コーティング組成物における場合と同じである。

[0060] 本発明で用いる第2コーティング組成物は、さらに第1コーティング組成物と同様の硬化剤を含むことが好ましい。第2コーティング組成物中の硬化剤の使用量は、固形分換算で、好ましくは10～80重量%、より好ましくは30～60重量%である。

第2コーティング組成物に特定化合物を含有させる場合、第1コーティング組成物と同様の触媒を含めてもよい。この場合、使用量は、第1コーティング組成物における場合と同様とする。

本発明で用いる第2コーティング組成物は、第1コーティング組成物と同様に、ケイフッ化水素酸を含むことが好ましい。第2コーティング組成物中のケイフッ化水素酸の使用量は、第1コーティング組成物における場合と同じである。

[0061] 本発明で用いる第2コーティング組成物は、第1コーティング組成物と同様に、ベンゾフェノン系化合物を含むこともできる。第2コーティング組成物中のベンゾフェノン系化合物の使用量は、第1コーティング組成物における場合と同じである。

[0062] 本発明で用いる第2コーティング組成物も、第1コーティング組成物の場合と同様、通常は塗工液の形態で実現される。例えば、上述したポリオール（必要に応じてさらに特定化合物など）を、有機溶媒に溶解または分散させることで、塗工液を調製することができる。好ましく用いられる有機溶媒としては、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、N-メチルピロリドン、ジアセトンアルコールなどの水との相溶性のある溶媒が挙げられる。第2コーティング組成物中の有機溶媒の使用量は、好ましくは50～90重量%である。

[0063] 第1層上に形成される第2層は、塗膜の架橋密度が高い。このため、第1層で発現される防曇性を維持しつつ、さらに耐水性を付与することができる

。具体的には、高湿度環境下や基材が濡れた状態下において、塗膜（第1層及び第2層）が乾いたウエスや指等により擦られても、塗膜が剥がれることなく耐水性に優れたものとなる。

[0064] 基材としては、主にガラス又はプラスチックフィルムが挙げられる。ガラスとしては、例えばケイ酸塩ガラス、リン酸塩ガラス、ホウ酸塩ガラス等の酸化ガラスを板ガラス化したものを使用することができる。特にケイ酸ガラス、ケイ酸アルカリガラス、ソーダ石灰ガラス、カリ石灰ガラス、鉛ガラス、バリウムガラス、ホウケイ酸ガラス等のケイ酸塩ガラスを板ガラス化したものが好ましい。プラスチックフィルムとしては、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、トリアセチルセルロース、アクリル、ポリ塩化ビニル、ノルボルネン化合物等が使用できる。特に、延伸加工、特に二軸延伸されたポリエチレンテレフタレートフィルムが機械的強度、寸法安定性に優れているために好適に使用される。

[0065] 本発明では、基材として、易接着処理が施されたものを用いることが好ましい。表面に易接着処理が施された基材を用いることで、これを施さないものと比較して、第1層や後述する粘着層との密着性の向上を図ることができる。易接着処理としては、各種表面処理（例えばプラズマ処理、コロナ処理、ケミカル・アクチベーション処理、酸化炎処理、遠紫外線照射処理など）の他、下引き易接着層の形成などが挙げられる。基材の厚みは、12～188 μm であることが好ましい。

下引き易接着層のバインダー成分としては、アクリル系、ポリエステル系、シリコーン系、ウレタン系、スチレン系、セルロース系、ビニル系、エポキシ系、ブチラール系、アミノ系、ゴム系等が挙げられる。これらの中でも基材や第1層との接着性や作業性の観点から、ポリエステル系が特に好ましく用いられる。

下引き易接着層の厚みは、基材や第1層との接着性や作業性の観点から、0.05～3 μm が好ましく、0.5～2 μm がより好ましい。

- [0066] 本発明の防曇性シートは、基材の第1層が形成されている面とは反対面に、粘着層が形成されていてもよい。粘着層に用いられる粘着剤としては、一般に使用されるアクリル系、シリコン系、ウレタン系、ゴム系などの合成樹脂系粘着剤が用いられ、取り扱い性等の観点からアクリル系粘着剤を用いることが好ましい。このようなアクリル系粘着剤の主成分である粘着性ポリマーとしては、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソオクチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸プロピルなどのアルキル基の炭素数が1~10の（メタ）アクリル酸アルキルエステルと、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、アクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシエチルなどの官能基含有不飽和単量体とを主成分として含む単量体混合物を共重合させてなるものが好ましく用いられる。これら粘着層中には、上記粘着性ポリマー成分のほか、本発明の効果を阻害しない範囲であれば、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、硬化剤、可塑剤、粘着付与成分などの種々の添加剤を含ませることができる。
- [0067] 粘着層の厚みは、特に限定されるものではなく、基材の材料に応じた厚みを適宜選択すればよく、具体的には0.5 μm ~50 μm 、好適には5~30 μm とすることが好ましい。
- [0068] 本発明の防曇性シートは、例えば、以下のようにして製造される。まず、本発明で用いる第1コーティング組成物の各成分を混合し、透明の第1塗工液（本発明では第1コーティング組成物と同義）を準備する。また、本発明で用いる第2コーティング組成物の各成分を混合し、透明の第2塗工液（本発明では第2コーティング組成物と同義）を準備する。次に、第1塗工液を基材の少なくとも片面に塗布し、これを好ましくは80℃以上の温度、さらに好ましくは80~150℃の範囲内で加熱乾燥させる（加熱処理）。これにより基材上に第1層が形成される。必要に応じて、塗工液を数回重ねて塗工した後、加熱処理を行ってもよい。
- [0069] 次に、第2塗工液を、基材上に形成された第1層の上に塗布し、これを好ましくは60℃以上の温度、さらに好ましくは60~150℃の範囲内で加

熱乾燥させる（加熱処理）。これにより第1層上に第2層が形成される。必要に応じて、塗工液を数回重ねて塗工した後、加熱処理を行ってもよい。

[0070] なお、本発明の防曇性シートが粘着層を備える場合、粘着層を構成する材料を適当な溶媒によって溶解または分散して調整した粘着層用塗布液を準備する。次に、基材の、第1層が形成される面とは反対面に、準備した粘着層用塗布液を、従来公知のコーティング方法で塗布、乾燥し、必要により硬化させて粘着層を形成する。

[0071] 本発明の防曇性シートにおいて、第1層の厚み（ T_1 ）と第2層の厚み（ T_2 ）の合計は、光学レンズなどに用いる場合には、 $0.01 \sim 1.0 \mu m$ が好ましい。窓ガラスなどに塗布する場合には、 $1.0 \sim 10.0 \mu m$ が好ましい。第1層と第2層の合計厚み（ $T_1 + T_2$ ）は、各コーティング組成物を塗工液の形態で厚く塗布することにより、あるいは数回重ねて塗布することにより、適宜、調節し得る。このようにして得られる防曇性の物品は、基材の表面に防曇性および結露防止性を与える。形成された塗膜（第1層＋第2層）は、水および有機溶剤に不溶であり、且つ高い表面硬度を有する。

[0072] 本発明では、第1コーティング組成物を基材に塗工し、加熱乾燥（加熱処理）を行うと、上記重縮合反応および架橋反応が進行し、三次元構造を有する複合ポリマーが形成される。形成される複合ポリマーは、無機部分と有機部分とを有する。すなわち、このポリマーは無機部分である不溶性骨格を有しているため、このポリマーにより形成される防曇性の塗膜は、水および有機溶剤に不溶であり、高い表面硬度を有する。さらに、このポリマーは、有機部分である吸水性樹脂（ポリアクリル酸エステルやPVA等）に由来する親水部分を有しているため、このポリマーにより形成される塗膜は、その表面部分に当該親水部分が存在し、その部分に水分が吸着する。さらに、上記式（I）のX基の末端にカルボキシル基、カルボニル基、アミノ基、ビニル基、エポキシ基などを有する場合には、さらにその基にも水分が吸着する。

[0073] ただし、防曇性シートが、基材上に第1コーティング組成物の加熱処理物で構成される第1層のみを形成したものであると、塗膜を構成する有機物の

硬化反応・架橋反応が未だ不十分なため、高湿度環境下や、基材が濡れた状態下において、塗膜（第１層）を乾いたウエスや指等で擦ると、有機物が容易に移動し、塗膜が剥がれてしまうこととなる。

これに対し、本発明の防曇性シートは、上述した第１層上に、さらに第２コーティング組成物の加熱処理物で構成される第２層を備える。この第２層は、塗膜の架橋密度の高い。このため、第１層で発現される防曇性を維持しつつ、さらに耐水性を付与することができる。具体的には、高湿度環境下や基材が濡れた状態下において、塗膜（第１層及び第２層）が乾いたウエスや指等により擦られても、塗膜が剥がれることなく耐水性に優れたものとなる。

実施例

[0074] 以下、本発明を実施例に基づいて説明する。なお、「部」、「%」は特に示さない限り、重量基準とする。

[0075] [実施例１]

まず、第１コーティング組成物と第２コーティング組成物を調製した。

[0076] <実施例１の第１コーティング組成物>

・メチルシリケート（MS－５６：三菱化学社）	５．０部
・シランカップリング剤 （SH６０４０：東レ・ダウコーニング社）	０．３部
・部分鹼化PVA（キシダ化学社） （固形分１００％、鹼化度８７～８９モル％、平均重合度３５００）	５．０部
・ポリアクリル酸（AC－１０Ｈ：日本純薬社） （固形分１００％）	５．０部
・メタノール	４０．０部
・H ₂ O	４４．５部

[0077] <実施例１の第２コーティング組成物>

・メチルシリケート（MS－５６：三菱化学社）	５．０部
・シランカップリング剤	０．３部

(SH6040 : 東レ・ダウコーニング社)

・ポリエチレングリコール (キシダ化学社) 30.0部

・イソシアネート系硬化剤 20.0部

(MF-K60X : 旭化成ケミカルズ社)

・ジアセトンアルコール 30.0部

・t-ブタノール 14.7部

[0078] 次に、調製した第1コーティング組成物を、基材として厚み100 μ mのプラスチックフィルム (ルミラーT60 : 東レ社) ヘディップコート装置にて50mm/minの速度で引き上げ塗布した。その後、150℃で10分間加熱・乾燥 (加熱処理) を行った。その結果、基材上に、厚みが3 μ mで、均一且つ無色透明な第1層が形成された。

[0079] 次に、形成した第1層上に、前記組成の第2コーティング組成物をディップコート装置にて30mm/minの速度で引き上げ塗布した。その後、100~120℃の乾燥炉で15分間乾燥 (加熱処理) を行った。その結果、第1層上に、厚みが約5 μ mの透明な第2層が形成され、本実施例のシートサンプルを得た。

[0080] [実施例2]

第2コーティング組成物の「MS-56」の量を3.0部とし、「ポリエチレングリコール」の量を35.0部とし、「MF-K60X」の量を15.0部とし、「ジアセトンアルコール」の量を32.0部とした以外は、実施例1と同じ条件で、基材上に第1層 (厚み3 μ m) が形成され、第1層上に第2層 (厚み約5 μ m) が形成された、本実施例のシートサンプルを得た。

[0081] [比較例1]

下記のコーティング組成物に示す成分 (各々、重量部) に従って、まず、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランと、アルミニウムイソプロポキシド加水分解液と、ケイフッ化水素酸の0.47%メタノール溶液 (溶液の%は重量%、以下同じ) を混合させた第1の溶液を調製した。

次に、ポリアクリル酸メチルエステル 20 モル% 鹼化物の、2.5% の水-メタノール溶液に、PVA の 10% 水溶液を加え、常温（25℃）で 10 分間攪拌して第 2 の溶液を調製した。その後、第 2 の溶液に第 1 の溶液を加え、常温で 15 分間攪拌して、コーティング組成物（塗布液）を調製した。得られた塗布液は、無色透明であった。

[0082] なお、ポリアクリル酸メチルエステル 20 モル% 鹼化物は、次のようにして調製した。まず、ポリアクリル酸（平均分子量：150,000）の 25% 水溶液にメタノールを加え、常温で 30 分間攪拌してポリアクリル酸メチルエステルを生成させる。その後、ポリアクリル酸メチルエステルを含む溶液に水酸化ナトリウム（苛性ソーダ）を、20% 鹼化となるように加え、さらに 30 分間攪拌して鹼化させる。

また、アルミニウムイソプロポキシド加水分解液は、エタノール中で、アルミニウムイソプロポキシドを酸触媒により加水分解させることにより調製した。

[0083] <比較例 1 のコーティング組成物>

- ・ポリアクリル酸メチルエステル 20 モル% 鹼化物 59.50 部
（2.5% の水-メタノール溶液）
- ・PVA の 10% 水溶液 37.50 部
（PVA の鹼化度：約 82 モル%、PVA の平均重合度：2000）
- ・ γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 0.14 部
- ・アルミニウムイソプロポキシド加水分解液 0.28 部
（Al の含有量：Al₂O₃ 換算で 5%）
- ・ケイフッ化水素酸の 0.47% メタノール溶液 2.58 部

[0084] 次に、得られた塗布液を、実施例 1 と同様の基材ヘディップコート装置にて 50 mm/min の速度で引き上げ塗布した。その後、150℃で 10 分間加熱・乾燥を行った。その結果、基材上に、厚みが 3 μ m で、均一且つ無色透明な塗膜が形成され、本比較例のシートサンプルを得た。

[0085] [比較例 2]

第2層を形成しなかった以外は、実施例1と同様に、基材上に第1層（厚み3 μ m）を形成し、得られた2層構造のシートを本比較例のシートサンプルとした。

[0086] [比較例3]

第1層を形成しなかった以外は、実施例1と同様に、基材上に第2層（厚み3 μ m）を形成し、得られた2層構造のシートを本比較例のシートサンプルとした。

[0087] 各例で得られたシートサンプルに対して、下記の評価を行なった。

[0088] (1) 防曇性の評価

すべてのシートサンプルを冷蔵庫（約0℃）に5分間収納し、その後、25℃、81%RHの雰囲気下に放置した。実施例1、2及び比較例1、2の各サンプルに形成された塗膜表面には、曇りがまったく発生していなかった。一方、比較例3のサンプルに形成された塗膜表面には、曇りが発生していた。

[0089] (2) 低温下における防曇性の評価

実施例2のシートサンプルを冷凍庫（約-25℃）に60分間放置し、その後、冷凍庫から取り出し、10秒経過後のシートサンプルの塗膜表面を観察した。その結果、塗膜表面には、曇りは発生していなかった。

[0090] (3) 防曇持続性の評価

(1)の評価により曇りが発生していなかったシートサンプル（実施例1、2及び比較例1、2）に対し、更に、40℃、95%RHの恒温恒湿条件下で、一週間放置した。その後、各サンプルに形成された塗膜表面を観察した。その結果、いずれのサンプルにも曇りは発生しておらず、防曇性は低下していなかった。

[0091] (4) 耐水性の評価

すべてのシートサンプルの塗膜が形成された面に対し、約60℃の湯気を5分間当てた。その後、塗膜が形成された面を乾いたウエスで3回擦り、塗膜表面を目視にて観察した。実施例1、2及び比較例3のサンプルについて

は、塗膜が剥がれてはいなかった。一方、比較例 1, 2 のサンプルについては、塗膜が剥がれてしまっていた。

[0092] (5) 塗膜の耐摩擦性の評価

すべてのシートサンプルの塗膜が形成された面に対し、スチールウールを用いて 500 g の荷重を掛けながら 10 往復擦り、塗膜が形成された面（塗膜表面）の傷付き度合いを目視にて評価した。実施例 1, 2 及び比較例 3 のサンプルの塗膜表面には、目視にて確認できる傷が存在しなかった。一方、比較例 1, 2 のサンプルの塗膜表面には、目視にて確認できる傷が無数に存在していた。

[0093] (6) まとめ

防曇性については、比較例 3 に対し、実施例 1, 2 及び比較例 1, 2 のシートサンプルが優れていた。これら 4 つのサンプルは、いずれも防曇持続性に優れていた。実施例 2 のシートサンプルは、低温下における防曇性に優れていた。

耐水性については、比較例 1, 2 に対し、実施例 1, 2 及び比較例 3 のシートサンプルが優れていた。塗膜の耐摩擦性についても同様に、実施例 1, 2 及び比較例 3 のシートサンプルが優れていた。

以上より、実施例 1, 2 のシートサンプルのみが、(2) の評価を除くすべての性能を持ち合わせていることが確認できた。特に実施例 2 のシートサンプルは、低温下においても防曇性に優れていることが確認できた。

請求の範囲

- [請求項1] 基材上に第1層と第2層が順に積層されてなる防曇性シートであって、
- 前記第1層は、吸水性樹脂を含む第1コーティング組成物の加熱処理物で構成されており、前記第2層は、ポリオールを含む第2コーティング組成物の加熱処理物で構成されていることを特徴とする防曇性シート。
- [請求項2] 請求項1記載の防曇性シートにおいて、
- 前記吸水性樹脂は、ポリビニルアルコール及びポリアクリル酸類の少なくとも何れかを含むことを特徴とする防曇性シート。
- [請求項3] 請求項1又は2記載の防曇性シートにおいて、
- 前記第1コーティング組成物中の前記吸水性樹脂の使用量は、固形分換算で、20～99.5重量%であることを特徴とする防曇性シート。
- [請求項4] 請求項1～3の何れか一項記載の防曇性シートにおいて、
- 前記第1コーティング組成物及び前記第2コーティング組成物の少なくとも何れかが、金属アルコキシド、金属アルコキシドの加水分解物及び金属アルコキシドの加水分解重縮合物から選ばれる少なくとも1つの化合物を含むことを特徴とする防曇性シート。
- [請求項5] 請求項4記載の防曇性シートにおいて、
- 前記第1コーティング組成物及び前記第2コーティング組成物の少なくとも何れかが、硬化剤を含むことを特徴とする防曇性シート。
- [請求項6] 請求項1～5の何れか一項記載の防曇性シートにおいて、
- 前記ポリオールは、ポリエチレングリコールを含むことを特徴とする防曇性シート。
- [請求項7] 請求項1～6の何れか一項記載の防曇性シートにおいて、
- 前記第2コーティング組成物中の前記ポリオールの使用量は、固形分換算で、10～80重量%であることを特徴とする防曇性シート。

- [請求項8] 請求項 1 ～ 7 の何れか一項記載の防曇性シートにおいて、
 前記基材は、少なくとも前記第 1 層が積層される面に易接着処理が
 施されていることを特徴とする防曇性シート。
- [請求項9] 請求項 1 ～ 8 の何れか一項記載の防曇性シートにおいて、
 前記基材の、前記第 1 層が積層されている面とは反対面に、粘着層
 が積層されていることを特徴とする防曇性シート。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/060813

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B7/02(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D129/04
(2006.01)i, C09D133/00(2006.01)i, C09D185/00(2006.01)i, C09D201/00
(2006.01)i, C09J7/02(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)

B32B7/02, B32B27/30, C09D7/12, C09D129/04, C09D133/00, C09D185/00,
C09D201/00, C09J7/02

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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	JP 9-174750 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 08 July 1997 (08.07.1997), claims; paragraphs [0007] to [0009], [0011], [0015] & EP 770658 A3 & DE 69620338 D & CA 2188913 A & ES 2173236 T & CN 1158881 A & CA 2188913 A1	1-9
A	JP 11-109105 A (Canon Inc.), 23 April 1999 (23.04.1999), claims; paragraphs [0010], [0013], [0027] & US 6394613 B1 & EP 896229 A2 & DE 69829612 D & DE 69829612 T & TW 401515 B & CN 1214299 A	1-9

☒ 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
21 September, 2010 (21.09.10)

Date of mailing of the international search report
05 October, 2010 (05.10.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/060813

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 2005-278560 A (Mitsubishi Chemical MKV Co.), 13 October 2005 (13.10.2005), claims; paragraphs [0012] to [0014], [0019] to [0022] (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B32B7/02(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D129/04(2006.01)i, C09D133/00(2006.01)i, C09D185/00(2006.01)i, C09D201/00(2006.01)i, C09J7/02(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. B32B7/02, B32B27/30, C09D7/12, C09D129/04, C09D133/00, C09D185/00, C09D201/00, C09J7/02

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 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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	JP 9-174750 A（住友化学工業株式会社）1997.07.08, 特許請求の範囲、【0007】-【0009】、【0011】、【0015】 & EP 770658 A3 & DE 69620338 D & CA 2188913 A & ES 2173236 T & CN 1158881 A & CA 2188913 A1	1 - 9
A	JP 11-109105 A（キャノン株式会社）1999.04.23, 特許請求の範囲、【0010】、【0013】、【0027】 & US 6394613 B1 & EP 896229 A2 & DE 69829612 D & DE 69829612 T & TW 401515 B & CN 1214299 A	1 - 9
A	JP 2005-278560 A（三菱化学エムケーブイ株式会社）2005.10.13, 特	1 - 9

☒ 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

2 1 . 0 9 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

0 5 . 1 0 . 2 0 1 0

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）

鴨野 研一

4 S

7 1 4 8

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

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
	許請求の範囲、【0012】－【0014】、【0019】－【0022】 (ファミリーなし)	