

(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
2013年12月19日(19.12.2013)



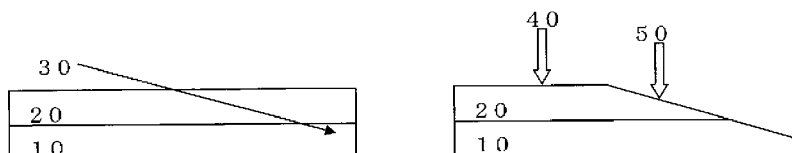
(10) 国際公開番号
WO 2013/187311 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 7/12 (2006.01) C08J 7/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/065722
- (22) 国際出願日: 2013年6月6日(06.06.2013)
- (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 2012-133074 2012年6月12日(12.06.2012) JP
- (71) 出願人: 三井化学株式会社(MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 岡崎 光樹(OKAZAKI, Koju); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 S S I N P A T (SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目1番6号 五反田山崎ビル6階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: MODIFIED HYDROPHILIC ACRYLIC RESIN FILM

(54) 発明の名称: 親水性の変性アクリル樹脂膜

【図1】



(57) Abstract: [Problem] To provide a modified hydrophilic acrylic resin film which has excellent antifogging properties and anti-fouling properties and also excellent transparency. [Solution] A modified acrylic resin film of the present invention is obtained from an acrylic resin-based film having an anionic hydrophilic group, the film being obtained by treating the surface of an acrylic resin-based film with a compound (A) having, per molecule, at least one anionic hydrophilic group and at least one group selected from the group consisting of a group having a polymerizable carbon-carbon double bond, an amino group, a mercapto group and a hydroxyl group, where the concentration of an anionic hydrophilic group on said surface is higher than the anionic hydrophilic group concentration of the half film-thickness depth from the surface of the acrylic resin-based film.

(57) 要約: [課題] 防曇性、防汚性に優れ、透明性にも優れる親水性の変性アクリル樹脂膜を提供すること。 [解決手段] 本発明の変性アクリル樹脂膜は、アニオン性親水基を有するアクリル樹脂系膜から得られる変性アクリル樹脂膜であって、表面におけるアニオン性親水基の濃度が、該アクリル樹脂系膜の表面から膜厚1/2の深さにおけるアニオン性親水基の濃度よりも高いアクリル樹脂系膜の当該表面を、1分子内にアニオン性親水基を1個以上と重合性炭素炭素二重結合を含む基、アミノ基、メルカプト基、及び水酸基からなる群より選ばれる基を1個以上とを有する化合物(A)で処理して得られる。



WO 2013/187311 A1

明 細 書

発明の名称：親水性の変性アクリル樹脂膜

技術分野

[0001] 本発明は、防曇性、防汚性に優れ、透明性にも優れる親水性の変性アクリル樹脂膜および該変性アクリル樹脂膜が積層された積層体に関する。

背景技術

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

[0003] 曇りの問題を解決する方法として、反応性界面活性剤、アクリル系オリゴマーを含む防曇塗料により、親水性、吸水性を向上する方法が提案されている（例えば、非特許文献1参照。）。また、汚れの問題を解決する手段として、材料表面の親水性を向上させることによって、外壁等に付着した外気疎水性物質などの汚れを散水又は降雨により浮き上がらせて除去する方法が提案されている（例えば、非特許文献2及び3参照。）。

[0004] また、基材の表面に架橋重合性モノマー組成物を塗布し紫外線照射量をコントロールして不完全に重合した架橋ポリマーを形成させ、次いで親水性モノマーを塗布し再び紫外線を照射する事により親水モノマーを架橋ポリマーの表面にブロック又はグラフト重合させる親水性材料が提案されている（特許文献1および特許文献2）。

[0005] しかしながら、上記の単純な基材表面に親水性モノマーをブロック又はグラフト重合させる方法は、親水性基が表面にしか存在しないため、耐久性が低く長期間の使用に耐えない問題を抱えていた。

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

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開2001-98007号公報
特許文献2：特開2011-229734号公報
特許文献3：国際公開第2007/064003号公報
特許文献4：国際公開第2012/014829号公報

非特許文献

- [0008] 非特許文献1：東亜合成研究年報、TREN D 1999年 2月号、39～44頁
非特許文献2：高分子、44(5)、307頁
非特許文献3：未来材料、2(1)、36-41頁

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] 本発明者らは、先願（特許文献3および特許文献4）の親水性をさらに高めつつ耐久性も向上させることにより、長期間使用にも耐える高性能の防曇性、防汚性、結露防止性などを有する親水膜、該親水膜が積層された積層体を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

- [0010] 本発明者らは上記課題を解決すべく検討を重ねた結果、アニオン性親水基を有するアクリル樹脂系膜であって、表面におけるアニオン性親水基の濃度が、該アクリル樹脂系膜の表面から膜厚1/2の深さにおけるアニオン性親水基の濃度よりも高いアクリル樹脂系膜の、当該表面を、1分子内に1個以上のアニオン性親水基と1個以上の重合性炭素炭素二重結合を含む基、アミノ基、メルカプト基、または水酸基の何れかを有する化合物（A）で処理すれば、さらに親水性が高くなるとともに耐久性をも向上させられることを見出し本発明に到達した。
- [0011] すなわち、本発明は、アニオン性親水基を有するアクリル樹脂系膜であって、表面におけるアニオン性親水基の濃度が、該アクリル樹脂系膜の表面から膜厚1/2の深さにおけるアニオン性親水基の濃度よりも高いアクリル樹

脂系膜の、当該表面を、1分子内にアニオン性親水基を1個以上と、重合性炭素炭素二重結合を含む基、アミノ基、メルカプト基、及び水酸基からなる群より選ばれる基を1個以上とを有する化合物（A）で処理して得られる変性アクリル樹脂膜である。

発明の効果

[0012] 本発明の親水膜は、親水性とともに耐久性も向上されており、長期間使用にも耐える高性能の防曇性、防汚性、結露防止性などを有する。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]図1は、実施例における試料調製を説明するための図である。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明の変性アクリル樹脂膜は、アニオン性親水基を有するアクリル樹脂系膜から得られる変性アクリル樹脂膜であって、表面におけるアニオン性親水基の濃度が、該アクリル樹脂系膜の表面から膜厚1/2の深さにおけるアニオン性親水基の濃度よりも高いアクリル樹脂系膜の当該表面を、1分子内にアニオン性親水基を1個以上と重合性炭素炭素二重結合を含む基、アミノ基、メルカプト基、及び水酸基からなる群より選ばれる基を1個以上とを有する化合物（A）で処理して得られる。

[0015] [表面におけるアニオン性親水基の濃度が、表面から膜厚1/2の深さにおけるアニオン性親水基の濃度よりも高いアクリル樹脂系膜]

本発明で用いられるアクリル樹脂系膜とは、表面におけるアニオン性親水基の濃度が、表面から膜厚1/2の深さにおけるアニオン性親水基の濃度よりも高いアクリル樹脂系膜であれば良い。本明細書ではこれを「アニオン性の親水基が傾斜した膜（傾斜膜）」ということがある。これらのアニオン性親水基が傾斜した膜としては、溶剤の蒸発を利用して表面にアニオン性親水基を傾斜させた高親水性の膜（特許文献3および特許文献4）が挙げられ、本発明の処理膜として好ましく用いられる。ここでアニオン性親水基とは、スルホン酸基、カルボキシル基またはリン酸基から選ばれる親水性の官能基を表し、これらの中では、表面の親水性が高くなるスルホン酸基が特に好ま

しい。

[0016] 本発明に用いられる、表面におけるアニオン性親水基の濃度が、表面から膜厚 $1/2$ の深さにおけるアニオン性親水基の濃度よりも高いアクリル樹脂系膜（アニオン性親水基が傾斜した膜）のアニオン性親水基は、TOF-SIMSによって分析される。表面におけるアニオン性親水基の濃度が、表面から膜厚 $1/2$ の深さにおけるアニオン性親水基の濃度よりも高いことを通常以下のようにして表す。すなわち、アニオン濃度比（表面から膜厚の $1/2$ の深さの地点のアニオン濃度 D_a に対する膜表面のアニオン濃度 S_a の濃度比） S_a/D_a を用い、 S_a/D_a が 1.0 を超える場合に、表面におけるアニオン性親水基の濃度が、表面から膜厚 $1/2$ の深さにおけるアニオン性親水基の濃度よりも高い、とする。上記 S_a/D_a のことをアニオン性親水基の傾斜度ということがある。

[0017] 本発明において、1分子内にアニオン性親水基を1個以上と重合性炭素炭素二重結合を含む基、アミノ基、メルカプト基、及び水酸基からなる群より選ばれる1個以上とを有する化合物（A）で処理されるアクリル樹脂系膜は、アニオン性親水基の傾斜度（ S_a/D_a ）が 1.1 以上であるアクリル樹脂系の親水性傾斜膜が好ましく用いられる。また化合物（A）で処理されるアクリル樹脂系傾斜膜の表面の親水性は高い方が好ましく、水接触角で表すと 30° 以下が好ましく、 20° 以下であればより好ましく、 10° 以下であればさらに好ましい。

[0018] 本発明に用いられる、表面におけるアニオン性親水基の濃度が、表面から膜厚 $1/2$ の深さにおけるアニオン性親水基の濃度よりも高いアクリル樹脂系膜は、特許文献3または特許文献4に記載の方法により得ることができる。たとえば、2個以上の（メタ）アクリロイル基を有する多価単量体（II）、少なくとも1つのアニオン性親水基と、重合性炭素炭素二重結合を含む基、アミノ基、メルカプト基、及び水酸基からなる群より選ばれる少なくとも1個とを有する化合物（A'）（但し前記多価単量体（II）を除く）と、例えば溶解度パラメータ σ (cal/cm^3) が 9.3 以上、好ましくは $9.$

5以上の化合物を含有する溶剤を含む混合物を作製する工程、その混合物を基材表面の少なくとも一方に塗布する工程、塗布した混合物から溶剤の少なくとも一部を除去する工程、及び上記工程を経た混合物を重合する工程を含む製造方法により製造することができる。

[0019] 本発明に用いられるアクリル系膜は、表面および表面付近内部にアニオン性親水基が高濃度で存在しているため、親水性の化合物（A）で処理した場合に、親水性の化合物（A）と馴染み易く、表面では欠損なく処理が行われて多くのアニオン性親水基がグラフトされるとともに、表面付近の膜内部まで浸透して処理され易く膜内部までアニオン性親水基がグラフトされると想定される。従って、他材料を親水性の化合物（A）で処理した膜に比べて、アニオン性親水基が傾斜した膜を化合物（A）で処理した膜の方が、表面及び表面付近のアニオン性親水基の濃度が高くなり易く、これによってより親水性が飛躍的に高くなるとともに、表面が多少劣化・分解しても、表面付近内部のアニオン性親水基が表面のバックアップをするため親水性の低下が抑えられる（耐久性向上）と考えられる。また親水性と透明性などの物性とのバランスも良いものと考えられる。また化合物（A）から得られた部分と、前記アクリル系膜との密着性にも優れる。

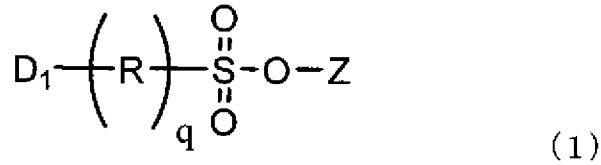
[0020] [化合物（A）]

本発明の処理に用いられる化合物は、1分子内にアニオン性親水基を1個以上と重合性炭素炭素二重結合を含む基、アミノ基、メルカプト基、及び水酸基からなる群より選ばれる基を1個以上とを有する化合物（A）である。化合物（A）に結合される重合性炭素炭素二重結合とは、例えば（メタ）アクリロイルオキシ基、（メタ）アクリロイルチオ基、（メタ）アクリルアミド基、アリル基、ビニル基、またはイソプロペニル基から選ばれるラジカル重合性の官能基を表す。

[0021] これら化合物（A）の中で、比較的により好ましい化合物として、
一般式（1）

[0022]

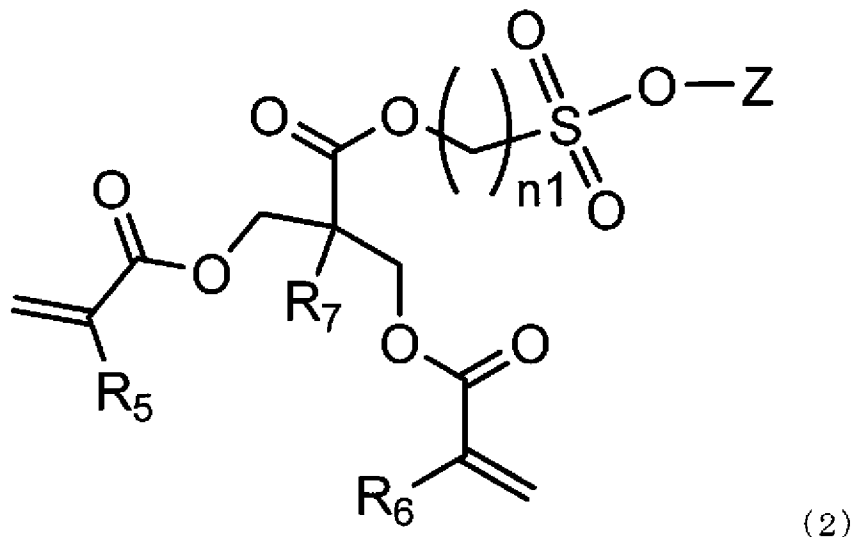
[化1]



[0023] (上記式(1)中、 D_1 は(メタ)アクリロイルオキシ基(q が1の場合のみ)、(メタ)アクリロイルチオ基(q が1の場合のみ)、(メタ)アクリルアミド基(q が1の場合のみ)、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、スチリル基、メルカプト基、アミノ基、メチルアミノ基、またはエチルアミノ基を表し、 Z は、水素イオン、アンモニウムイオン、アミンイオン、アルカリ金属イオン、または1/2原子のアルカリ土類金属イオンを表す。 R は炭素数1~600の2価の脂肪族炭化水素基であって、芳香環、脂肪族環状基、エーテル基、およびエステル基から選ばれる1つ以上の基を含んでも良い。 q は0または1を表す)

または一般式(2)

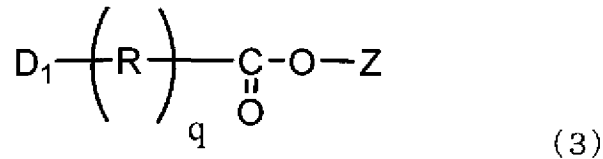
[0024] [化2]



[0025] (上記式(2)中、 R_5 および R_6 は水素原子またはメチル基、 R_7 は水素原子または炭素数1~6のアルキル基を表す。 Z は、水素イオン、アンモニウムイオン、アミンイオン、アルカリ金属イオン、または1/2原子のアルカリ土類金属イオンを表す。 n_1 は1~10の整数を表す。)

または、一般式 (3)

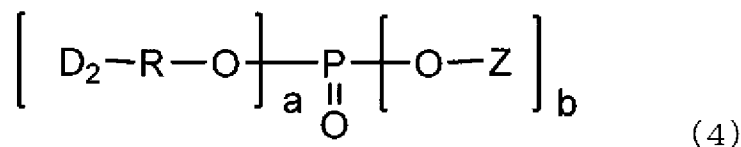
[0026] [化3]



[0027] (上記式 (3) 中、 D_1 は (メタ) アクリロイルオキシ基 (q が1の場合のみ)、(メタ) アクリロイルチオ基 (q が1の場合のみ)、(メタ) アクリルアミド基 (q が1の場合のみ)、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、スチリル基、メルカプト基、アミノ基、メチルアミノ基、またはエチルアミノ基を表し、 Z は、水素イオン、アンモニウムイオン、アミンイオン、アルカリ金属イオン、または1/2原子のアルカリ土類金属イオンを表す。 R は炭素数1~600の2価の脂肪族炭化水素基であって、芳香環、脂肪族環状基、エーテル基、およびエステル基から選ばれる1つ以上の基を含んでも良い。 q は0または1を表す)

または、一般式 (4)

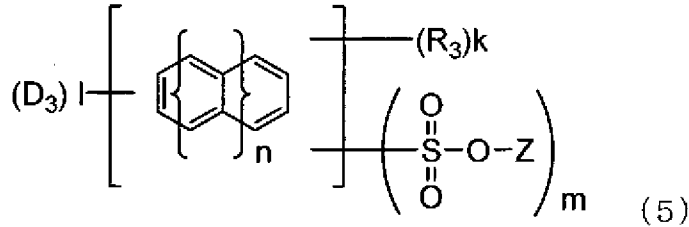
[0028] [化4]



[0029] (上記式 (4) 中、 D_2 は (メタ) アクリロイルオキシ基、(メタ) アクリロイルチオ基、(メタ) アクリルアミド基、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、スチリル基、メルカプト基、アミノ基、メチルアミノ基、またはエチルアミノ基を表し、 Z は、水素イオン、アンモニウムイオン、アミンイオン、アルカリ金属イオン、または1/2原子のアルカリ土類金属イオンを表す。 R は炭素数1~600の2価の脂肪族炭化水素基であって、芳香環、脂肪族環状基、エーテル基、およびエステル基から選ばれる1つ以上の基を含んでも良い。 a および b は1または2の整数を表し、 $a + b = 3$ を満足する。 a が2である場合、 D_2 同士、 R 同士は互いに同一でも異なっても

良い。bが2である場合、Z同士は互いに同一でも異なっても良い。) または、一般式(5)

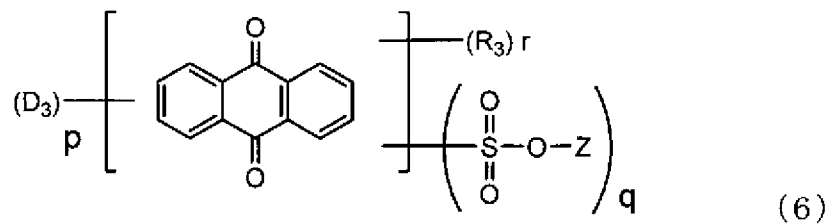
[0030] [化5]



[0031] (上記式(5)中、 D_3 、 R_3 および SO_3Z は上記式中に含まれる環上の炭素に結合する基であり、 D_3 は、それぞれ独立して、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、スチリル基、メルカプト基、アミノ基、メチルアミノ基、エチルアミノ基、または水酸基を表し、Zは、水素イオン、アンモニウムイオン、アミンイオン、アルカリ金属イオン、または1/2原子のアルカリ土類金属イオンを表し、 R_3 は、それぞれ独立して、H、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、またはヨウ素原子を表す。kは0~10の整数、lおよびmは独立して1~11の整数を表す。但し $k+l+m=2\sim 6+2n$ である。nは0~3の整数を表す。lが2以上である場合、 D_3 同士は互いに同一でも異なってもよく、kが2以上である場合、 R_3 同士は互いに同一でも異なっても良く、mが2以上である場合、Z同士は互いに同一でも異なっても良い。但し、一般式(1)で表される化合物は除かれることが望ましい。)

または、一般式(6)

[0032] [化6]



[0033] (上記式(6)中、 D_3 、 R_3 および SO_3Z は上記式中に含まれる環上の炭素に結合する基であり、 D_3 は、それぞれ独立して、ビニル基、アリル基、イソプ

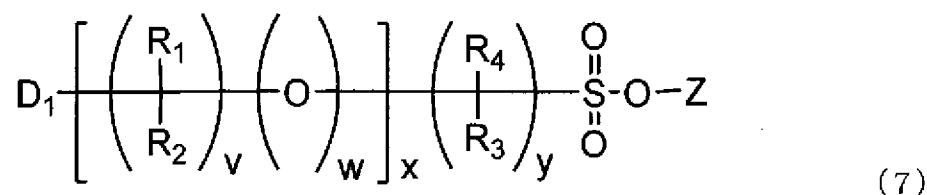
ロペニル基、スチリル基、メルカプト基、アミノ基、メチルアミノ基、エチルアミノ基、または水酸基を表し、Zは、水素イオン、アンモニウムイオン、アミンイオン、アルカリ金属イオン、または1/2原子のアルカリ土類金属イオンを表し、R₃は、それぞれ独立して、H、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、またはヨウ素原子を表す。rは0~6の整数、qおよびpは独立して1~7の整数を表すが、p+q+r=2~8の整数である。pが2以上の場合、D₃同士は互いに同一でも異なっても良く、rが2以上の場合、R₃同士は互いに同一でも異なっても良く、qが2以上の場合、Z同士は互いに同一でも異なっても良い。))

で表わされる化合物が挙げられる。

[0034] なお、上記式(5)中、k、l、m、nについて言い換えると、nは0~3の整数であり、n=0のとき、kは0~4の整数、lおよびmは独立して1~5の整数、ただしk+l+mは2~6の整数であり；n=1のとき、kは0~6の整数、lおよびmは独立して1~7の整数、ただしk+l+mは2~8の整数であり；n=2のとき、kは0~8の整数、lおよびmは独立して1~9の整数、ただしk+l+mは2~10の整数であり；n=3のとき、kは0~10の整数、lおよびmは独立して1~11の整数、ただしk+l+mは2~12の整数である。

[0035] 一般式(1)で表される化合物の中で、より好ましい化合物として、一般式(7)

[0036] [化7]



[0037] (上記式(7)中、D₁は(メタ)アクリロイルオキシ基(xまたはyの何れかが1以上の場合)、(メタ)アクリロイルチオ基(xまたはyの何れかが

1 以上の場合)、(メタ)アクリルアミド基(xまたはyの何れかが1以上の場合)、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、スチリル基、メルカプト基、アミノ基、メチルアミノ基、またはエチルアミノ基を表し、Zは、水素イオン、アンモニウムイオン、アミンイオン、アルカリ金属イオン、または1/2原子のアルカリ土類金属イオンを表す。R₁~R₄は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1~6のアルキル基、または炭素数1~6のアルコキシ基を表す。

vおよびyは、独立して0~10の整数を表し、wは0または1を表す(但し、vまたはyの何れかが0の場合、wも0である。)。xは0~10の整数を表す。vが2以上である場合、R₁同士、R₂同士は互いに同一でも異なっても良く、yが2以上である場合、R₃同士、R₄同士は互いに同一でも異なっても良い。xが2以上である場合、R₁同士、R₂同士は互いに同一でも異なっても良い。)

で表される化合物が挙げられる。

[0038] 一般式(7)で表される化合物の中で、v=w=x=0であり、y=1~10の整数である化合物が好ましく、v=w=x=0であり、y=1~3の整数である化合物がより好ましく用いられる。

[0039] 一般式(7)で表される代表的な化合物としては、例えば、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルスルホン酸ナトリウム、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルスルホン酸、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルスルホン酸リチウム、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルスルホン酸ナトリウム、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルスルホン酸カリウム、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルスルホン酸ルビジウム、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルスルホン酸アンモニウム、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルスルホン酸カルシウム、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルスルホン酸マクネシウム、5-(メタ)アクリロイルオキシ-3-オキサペンチルスルホン酸ナトリウム、2-(メタ)アクリロイルチオエチルスルホン酸ナトリウム、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルー

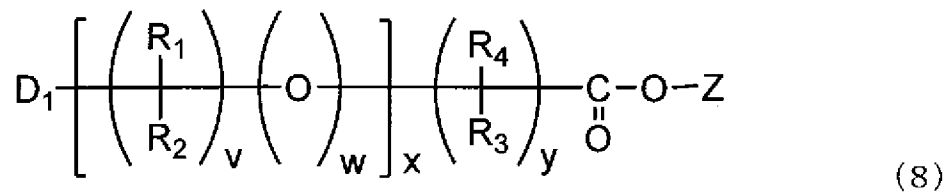
プロパンスルホン酸（（メタ）アクリルアミド-*t*-ブチルスルホン酸）、2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸カリウム（（メタ）アクリルアミド-*t*-ブチルスルホン酸カリウム）、ビニルスルホン酸ナトリウム、アリルスルホン酸カリウム、イソプロペニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、スチレンスルホン酸ナトリウム、2-メルカプトエチルスルホン酸ナトリウム、3-メルカプトプロピルスルホン酸ナトリウム、8-メルカプト-3,6-ジオキサオクチルスルホン酸、アミノメタンスルホン酸、アミノメタンスルホン酸ナトリウム、アミノメタンスルホン酸カリウム、タウリン、タウリンナトリウム塩、タウリンカリウム塩、2-メチルアミノエタンスルホン酸ナトリウム、2-エチルアミノエタンスルホン酸ナトリウムなどが挙げられる。

[0040] 一般式（2）で表される化合物として、例えば、2,2-ビス（（メタ）アクリロイルオキシメチル）酢酸-3-スルホプロピルエステル、2,2-ビス（（メタ）アクリロイルオキシメチル）酢酸-3-スルホプロピルエステルカリウム塩、2,2-ビス（（メタ）アクリロイルオキシメチル）酢酸-3-スルホエチルエステルカリウム塩、2,2-ビス（（メタ）アクリロイルオキシメチル）酢酸-3-スルホブチルエステルカリウム塩、2,2-ビス（（メタ）アクリロイルオキシメチル）酢酸-3-スルホヘキシルエステルカリウム塩、2,2-ビス（（メタ）アクリロイルオキシメチル）酢酸-3-スルホデシルエステルカリウム塩、2,2-ビス（（メタ）アクリロイルオキシメチル）プロピオン酸-2-スルホメチルエステルカリウム塩、2,2-ビス（（メタ）アクリロイルオキシメチル）プロピオン酸-2-スルホエチルエステルナトリウム塩、2,2-ビス（（メタ）アクリロイルオキシメチル）プロピオン酸-3-スルホプロピルエステル、2,2-ビス（（メタ）アクリロイルオキシメチル）プロピオン酸-3-スルホプロピルエステルナトリウム塩、2,2-ビス（（メタ）アクリロイルオキシメチル）プロピオン酸-3-スルホプロピルエステルカリウム塩、2,2-ビス（（メタ）アクリロイルオキシメチル）ブチルカルボン酸-3-スルホプロピル

エステルカリウム塩、2, 2-ビス((メタ)アクリロイルオキシメチル)ヘキシルカルボン酸-3-スルホプロピルエステルカリウム塩などが挙げられる。

[0041] 一般式(3)で表される化合物の中で、より好ましい化合物として、一般式(8)

[0042] [化8]



[0043] (上記式(8)中、 D_1 は(メタ)アクリロイルオキシ基(x または y の何れかが1以上の場合)、(メタ)アクリロイルチオ基(x または y の何れかが1以上の場合)、(メタ)アクリルアミド基(x または y の何れかが1以上の場合)、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、スチリル基、メルカプト基、アミノ基、メチルアミノ基、またはエチルアミノ基を表し、 Z は、水素イオン、アンモニウムイオン、アミンイオン、アルカリ金属イオン、または1/2原子のアルカリ土類金属イオンを表す。 $R_1 \sim R_2$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1~6のアルキル基、または炭素数1~6のアルコキシ基を表す。 v および y は、独立して0~10の整数を表し、 w は0または1を表す(但し、 v または y の何れかが0の場合、 w も0である。) x は0~10の整数を表す。 v が2以上である場合、 R_1 同士、 R_2 同士は互いに同一でも異なっても良く、 y が2以上である場合、 R_3 同士、 R_4 同士は互いに同一でも異なっても良い。 x が2以上である場合、 R_1 同士、 R_2 同士は互いに同一でも異なっても良い。)

で表される化合物が挙げられる。

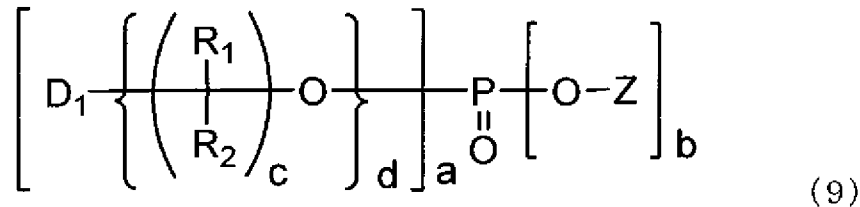
[0044] 一般式(8)で表される化合物の中で、 $v = w = x = 0$ である化合物を、好ましい態様の一例として挙げるができる。

[0045] 一般式(8)で表される代表的な化合物として、例えば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸ナトリウム、(メタ)アクリル酸カリウム、(メ

タ) アクリロイルオキシエチルカルボン酸、(メタ)アクリロイルオキシエチルカルボン酸ナトリウム塩、(メタ)アクリルアミドエチルカルボン酸、アリルカルボン酸、イソプロペニルカルボン酸、スチリルカルボン酸、チオグリコール酸、チオグリコール酸ナトリウム、3-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプトプロピオン酸ナトリウム、L-アスパラギン酸、L-アスパラギン酸カリウム、D-アスパラギン酸ナトリウム、 β -アラニンナトリウム、L-アルギニンカリウム、グリシンナトリウム、L-グルタミン酸ナトリウム、L-シスチンカリウム、L-セリンカリウム、グリシルグリシンナトリウムなどが挙げられる。

[0046] 一般式(4)で表される化合物の中で、より好ましい化合物として、一般式(9)

[0047] [化9]



[0048] (上記式(9)中、 D_1 は(メタ)アクリロイルオキシ基、(メタ)アクリロイルチオ基、(メタ)アクリルアミド基、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、スチリル基、メルカプト基、アミノ基、メチルアミノ基、またはエチルアミノ基を表し、Zは、水素イオン、アンモニウムイオン、アミンイオン、アルカリ金属イオン、または1/2原子のアルカリ土類金属イオンを表す。 $R_1 \sim R_4$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1~6のアルキル基、または炭素数1~6のアルコキシ基を表す。aおよびbは1または2を表し、 $a + b = 3$ を満足する。cは1~20の整数を表し、dは1~10の整数を表す。cが2以上である場合、 R_1 同士、 R_2 同士は互いに同一でも異なっても良く、dが2以上である場合、 R_1 同士、 R_2 同士は互いに同一でも異なっても良い。aが2である場合、 D_1 同士、 R_1 同士、 R_2 同士は互いに同一でも異なっても良い。bが2である場合、Z同士は互いに同一でも異な

っていても良い。)

で表される化合物が挙げられる。

[0049] 一般式(9)で表される代表的な化合物としては、例えば、(メタ)アクリロイルオキシメチルリン酸ナトリウム、(メタ)アクリロイルオキシエチルリン酸、(メタ)アクリロイルオキシエチルリン酸ナトリウム、ビス{(メタ)アクリロイルオキシエチル}リン酸カリウム、5-(メタ)アクリロイルオキシ-3-オキサペンチルリン酸カリウム、8-(メタ)アクリロイルオキシ-3,6-ジオキサオクチルリン酸ナトリウム、11-(メタ)アクリロイルオキシ-3,6,9-トリオキサウンデシルリン酸カリウム、スチリルオキシエチルリン酸ナトリウム等が挙げられる。

[0050] 一般式(5)で表される化合物としては、例えば、3-アミノベンゼンスルホン酸、4-アミノベンゼンスルホン酸ナトリウム塩、5-アミノトルエン-2-スルホン酸、4-アミノ-3-メトキシベンゼンスルホン酸ナトリウム塩、3-アミノ-4-メトキシベンゼンスルホン酸カリウム塩、7-アミノ-1,3-ナフタレンジスルホン酸モノカリウム塩、8-アミノ-1,3-ナフタレンジスルホン酸モノナトリウム塩、7-アミノ-1,3,6-ナフタレントリスルホン酸ジナトリウム塩、8-アミノ-1,3,6-ナフタレントリスルホン酸トリナトリウム塩、4-ヒドロキシベンゼンスルホン酸ナトリウム塩、4-ヒドロキシ-3-メトキシベンゼンスルホン酸カリウム塩、1,2-ジヒドロキシ-3,5-ベンゼンジスルホン酸ジナトリウム塩、2-ヒドロキシ-6,8-ナフタレンスルホン酸ジカリウム塩、8-ヒドロキシピレン-1,3,6-トリスルホン酸トリナトリウム塩などが挙げられる。これら化合物の中でも、4-アミノベンゼンスルホン酸ナトリウム塩、5-アミノトルエン-2-スルホン酸ナトリウム塩、7-アミノ-1,3-ナフタレンジスルホン酸モノカリウム塩、8-アミノ-1,3,6-ナフタレントリスルホン酸トリナトリウム塩、4-ヒドロキシベンゼンスルホン酸ナトリウム塩が好ましい。

[0051] 上記一般式(6)で表される化合物としては、例えば、1-アミノアント

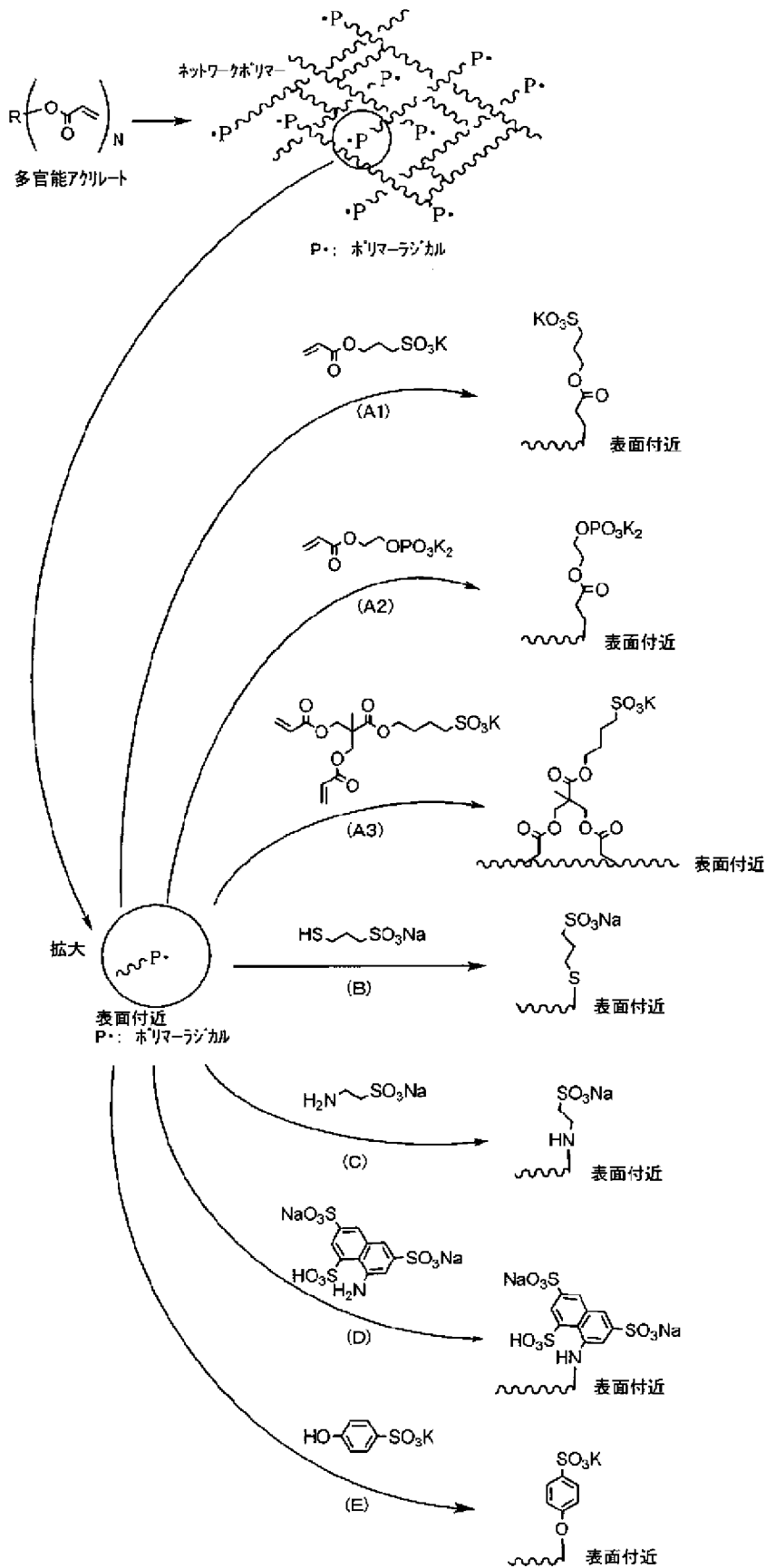
ラキノン-2-スルホン酸ナトリウム、1-アミノアントラキノン-4-スルホン酸ナトリウム、1-アミノアントラキノン-8-スルホン酸ナトリウム、1-アミノ-4-ブロモアントラキノン-2-スルホン酸ナトリウム、1-アミノ-2,4-ジヒドロキシアントラキノン-3-スルホン酸ナトリウムなどが挙げられる。これら化合物の中でも、1-アミノ-4-ブロモアントラキノン-2-スルホン酸ナトリウム、1-アミノ-2,4-ジヒドロキシアントラキノン-3-スルホン酸ナトリウムが好ましい。

[0052] [化合物(A)での処理]

表面におけるアニオン性親水基の濃度が、表面から膜厚1/2の深さにおけるアニオン性親水基の濃度よりも高いアクリル樹脂系膜に、アニオン性親水基を有する化合物(A)を含む溶液を塗布し、放射線照射または加熱することにより、表面に化合物(A)をグラフト反応させることにより、その表面および表面付近内部アニオン性親水基濃度を向上させることにより、親水性をさらに高め防曇性を向上させることができる。化合物(A)の傾斜膜へのグラフト反応について、代表例を以下に掲載する。

[0053]

[化10]



[0054] 本発明に用いられる、表面におけるアニオン性親水基の濃度が、表面から膜厚 $1/2$ の深さにおけるアニオン性親水基の濃度よりも高いアクリル樹脂系膜は、特許文献3または特許文献4に記載の方法により得ることができる。たとえば、2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する多価単量体(II)、少なくとも1つのアニオン性親水基と、重合性炭素炭素二重結合を含む基、アミノ基、メルカプト基、及び水酸基からなる群より選ばれる少なくとも1個とを有する化合物(A') (但し前記多価単量体(II)を除く)と、例えば溶解度パラメータ σ (cal/cm^3) が9.3以上、好ましくは9.5以上の化合物を含有する溶剤を含む混合物を作製する工程、その混合物を基材表面の少なくとも一方に塗布する工程、塗布した混合物から溶剤の少なくとも一部を除去する工程、及び上記工程を経た混合物を重合する工程を含む製造方法により製造することができる。このように、変性アクリル樹脂膜の製造方法は、基材上に前記アクリル樹脂系膜を形成する工程を含むことが好ましい。

[0055] また、本発明に用いられる前記アクリル系膜は、例えば化合物(A')や多官能単量体(II)を含む混合物を1回だけ塗布して、得ることが可能である。このことを指して「単層膜」と呼ぶこともある。本発明では前記アクリル系膜は単層膜であることが好ましい。

[0056] また、上記工程を経て得られた基材とアクリル樹脂系膜との積層体から基材を分離し、得られたアクリル樹脂系膜を親水性フィルムとして、別の基材に貼付したり積層したりしても良い。

[0057] 前記2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する多価単量体(II)において、(メタ)アクリロイル基としては、例えば(メタ)アクリロイルオキシ基、(メタ)アクリロイルチオ基、及び(メタ)アクリルアミド基等が挙げられ、特に(メタ)アクリロイルオキシ基及び(メタ)アクリロイルチオ基が好ましい。多価単量体(II)の中でより好ましい化合物を挙げるならば、例えば、1分子内に1個以上の水酸基と2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物、1分子内に1個以上のエーテル結合若しくはチオエー

テル結合と2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物、(メタ)アクリレート基以外に1分子内に1個以上のエステル結合と2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物、1分子内に1個以上の脂肪族または芳香族の環構造と2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物、1分子内に1個以上のヘテロ環構造と2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物等が挙げられる。

[0058] より詳しくは特許文献3(国際公開第2007/064003号公報、出願人:三井化学株式会社、発明者:岡崎光樹他)の[0057]~[0150]に記載の化合物を挙げることができる。なお、この特許文献3に記載されている上記化合物の好ましい態様は本発明においても同様である。

[0059] また、少なくとも1つのアニオン性親水基と、重合性炭素炭素二重結合を含む基、アミノ基、メルカプト基、及び水酸基からなる群より選ばれる少なくとも1個とを有する化合物(A')としては、後述する化合物(A)と同じ範囲のものを例として挙げることができ、(A)における一般式(1)~(6)と同じ範囲のものを好ましく挙げることができる。

[0060] またアクリル樹脂系膜の製造に当たっては、多価単量体(I I)、化合物(A')、上記溶剤とともに必要に応じて、重合開始剤、重合促進剤、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤(HALS)、触媒、紫外線吸収剤、ラジカル補足剤、内部離型剤、酸化防止剤、重合禁止剤、色素、バインダー、レベリング剤、等の添加剤が含まれていても良い。これら添加剤と多価単量体(I I)、化合物(A')、上記溶剤との合計100重量部に対する、上記溶剤の割合は特に制限は無いが通常1重量部以上99重量部以下であり、好ましくは5重量部以上95重量部以下、更に好ましくは10重量部以上90重量部以下である。この段階で、上記以外に本発明の目的を損なわない範囲で、溶解度パラメータが前記範囲を満たさない溶媒がさらに含まれていても良い。また塗布した混合物から溶剤の少なくとも一部を除去する工程を経て、重合直前の(残存する全溶剤)の(塗布した混合物-除去された溶剤)に対する比は、好ましくは10wt%以下、より好ましくは9wt%以下、

さらにより好ましくは5 wt %以下、特に好ましくは1 wt %以下である。

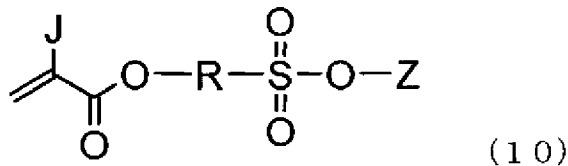
[0061] 通常の場合、例えば上記方法で得たアクリル系膜であれば、表面から膜厚1/2の深さの地点から膜表面方向に向かって、アニオン性親水基の濃度が高くなっていくと考えられる。

[0062] 該傾斜膜に用いられている(A')としては、アニオン性親水基を有する(メタ)アクリレートとは、両親媒性の化合物であるよりもアルコールおよび水などの高極性溶剤のほうに溶け安い親水性化合物であることが好ましい。

(A')としては、25℃のシクロヘキサン：トルエン=5：1(重量比)混合溶媒に対する溶解度が24重量%以下、好ましくは10重量%以下、さらに好ましくは3重量%以下であるものが、前記したいわゆる傾斜度(Sa/Da)が前記範囲内であるものが容易に得られる点から好ましい。

[0063] これらアニオン性親水基を有する化合物(A')として好ましく用いられる化合物としては、例えば、一般式(10)

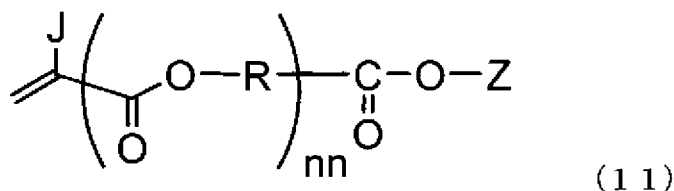
[0064] [化11]



[0065] (一般式(10)中、Jは水素原子またはメチル基を表す。Rは炭素数1～600の2価の脂肪族炭化水素基であって、芳香環、脂肪族環状基、エーテル基、およびエステル基から選ばれる1つ以上の基を含んでも良い。Zは、水素イオン、アンモニウムイオン、アミンイオン、アルカリ金属イオン、または1/2原子のアルカリ土類金属イオンを表す。)

で表される化合物、または一般式(11)

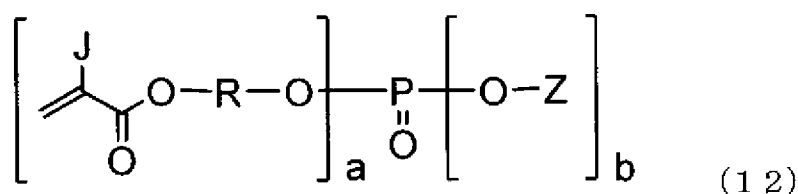
[0066] [化12]



[0067] (一般式(11)中、Jは水素原子またはメチル基を表す。Rは炭素数1～600の2価の脂肪族炭化水素基であって、芳香環、脂肪族環状基、エーテル基、およびエステル基から選ばれる1つ以上の基を含んでも良い。Zは、水素イオン、アンモニウムイオン、アミンイオン、アルカリ金属イオン、または1/2原子のアルカリ土類金属イオンを表す。nnは0または1を表す。)

で表される化合物、または一般式(12)

[0068] [化13]



[0069] (一般式(12)中、Jは水素原子またはメチル基を表す。Rは炭素数1～600の2価の脂肪族炭化水素基であって、芳香環、脂肪族環状基、エーテル基、およびエステル基から選ばれる1つ以上の基を含んでも良い。Zは、水素イオン、アンモニウムイオン、アミンイオン、アルカリ金属イオン、または1/2原子のアルカリ土類金属イオンを表す。a、bはそれぞれ1または2を表し、a+b=3である。aが2の場合は、J同士、R同士は互いに同一でも異なっても良く、bが2である場合は、Z同士は互いに同一でも異なっても良い。)

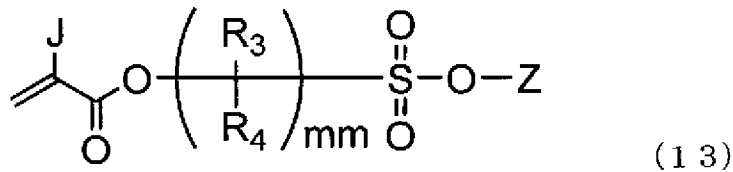
で表される化合物などが挙げられる。

[0070] 上記の一般式(10)～(12)で表される化合物の中では、一般式(10)で表される化合物が比較的に好ましい。

[0071] さらに、一般式(10)で表される化合物の中でも、より好ましい化合物としては、例えば、一般式(13)

[0072]

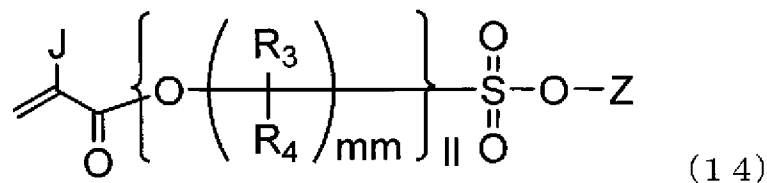
[化14]



[0073] (一般式(13)中、Jは水素原子またはメチル基を表す。R₃およびR₄は、独立して、水素原子、メチル基、エチル基を表す。Zは、水素イオン、アンモニウムイオン、アミンイオン、アルカリ金属イオン、または1/2原子のアルカリ土類金属イオンを表す。mmは1~20の整数を表す。mmが2以上の場合、R₃同士、R₄同士は互いに同一でも異なっても良い。mmが例えば1~10、特に1~3である化合物は、好ましい態様の一つである。)

で表される化合物、または一般式(14)

[0074] [化15]



[0075] (一般式(14)中、Jは水素原子またはメチル基を表す。R₃およびR₄は、独立して、水素原子、メチル基、エチル基を表す。Zは、水素イオン、アンモニウムイオン、アミンイオン、アルカリ金属イオン、または1/2原子のアルカリ土類金属イオンを表す。mmは1~20の整数を表し、||は2~10を表す。mmが2以上の場合、R₃同士、R₄同士は互いに同一でも異なっても良い。)

で表される化合物が挙げられる。

[0076] また、本発明に用いられる前記アクリル系膜(傾斜膜)の製造において、重合は、例えば照射線放射等により行うことができる。

[0077] また本発明で必要に応じて用いられる基材としては、例えば、ガラス、シリカ、金属、金属酸化物等の無基材料からなる基材、ポリメチルメタクリレ

ート、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、塩化ビニル樹脂、シリコン樹脂、紙、パルプ等の有基材料からなる基材、及びこれらの無機材料あるいは有基材料からなる基材の表面に塗装が施された、塗料硬化物層を有する基材等が挙げられる。

[0078] また、これら基材表面は必要に応じて、基材表面を活性化することを目的に、コロナ処理、オゾン処理、酸素ガスもしくは窒素ガス等を用いた低温プラズマ処理、グロー放電処理、化学薬品等による酸化処理、火炎処理等の物理的または化学的処理を施すこともできる。またこれら処理に替えてあるいはこれら処理に加えてプライマー処理、アンダーコート処理、アンカーコート処理を施してもよい。

[0079] 上記プライマー処理、アンダーコート処理、アンカーコート処理に用いるコート剤としては、例えば、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリウレタン系樹脂、エポキシ樹脂、フェノール系樹脂、(メタ)アクリル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリエチレンおよびポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂またはその共重合体ないし変性樹脂、セルロース系樹脂等の樹脂をビヒクルの主成分とするコート剤を用いることができる。上記コート剤としては、溶剤型コート剤、水性型コート剤のいずれであってもよい。

[0080] これらコート剤の中でも、変性ポリオレフィン系コート剤、エチルビニルアルコール系コート剤、ポリエチレンイミン系コート剤、ポリブタジエン系コート剤、ポリウレタン系コート剤；
ポリエステル系ポリウレタンエマルジョンコート剤、ポリ塩化ビニルエマルジョンコート剤、ウレタンアクリルエマルジョンコート剤、シリコンアクリルエマルジョンコート剤、酢酸ビニルアクリルエマルジョンコート剤、アクリルエマルジョンコート剤；
スチレン-ブタジエン共重合体ラテックスコート剤、アクリルニトリル-ブタジエン共重合体ラテックスコート剤、メチルメタアクリレート-ブタジエン共重合体ラテックスコート剤、クロロプレンラテックスコート剤、ポリブ

タジェンラテックスのゴム系ラテックスコート剤、ポリアクリル酸エステルラテックスコート剤、ポリ塩化ビニリデンラテックスコート剤、ポリブタジエンラテックスコート剤、あるいはこれらラテックスコート剤に含まれる樹脂のカルボン酸変性物ラテックスもしくはディスパージョンからなるコート剤が好ましい。

[0081] これらコート剤は、例えば、グラビアコート法、リバーロールコート法、ナイフコート法、キスコート法などにより塗布することができ、基材への塗布量は、乾燥状態で、通常 $0.05\text{ g/m}^2\sim 5\text{ g/m}^2$ である。

[0082] これらコート剤の中では、ポリウレタン系コート剤がより好ましい。ポリウレタン系のコート剤は、そのコート剤に含まれる樹脂の主鎖あるいは側鎖にウレタン結合を有するものである。ポリウレタン系コート剤は、例えば、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、またはアクリルポリオールなどのポリオールとイソシアネート化合物とを反応させて得られるポリウレタンを含むコート剤である。

[0083] これらポリウレタン系コート剤の中でも、縮合系ポリエステルポリオール、ラクトン系ポリエステルポリオールなどのポリエステルポリオールとトリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート等のイソシアネート化合物とを混合して得られるポリウレタン系コート剤が、密着性に優れているため好ましい。

[0084] ポリオール化合物とイソシアネート化合物とを混合する方法は、特に限定されない。また配合比も特に制限されないが、イソシアネート化合物が少なすぎると硬化不良を引き起こす場合があるためポリオール化合物のOH基とイソシアネート化合物のNCO基が当量換算で $2/1\sim 1/40$ の範囲であることが好適である。

[0085] 本発明における基材では、上記表面活性化処理された基材面を含んでもよい。

[0086] 本発明で用いるアクリル系膜は、通常表面の一方が、表面におけるアニオン性親水基の濃度が、表面から膜厚 $1/2$ の深さにおけるアニオン性親水基

の濃度よりも高い。基材を使用した場合には、通常、基材と反対側の表面が、アニオン性親水基の濃度が、表面から膜厚 $1/2$ の深さにおけるアニオン性親水基の濃度よりも高い。いいかえると、通常、アクリル樹脂系膜は、基材と接している側と反対側の表面におけるアニオン性親水基の濃度が、該アクリル樹脂系膜の表面から膜厚 $1/2$ の深さにおけるアニオン性親水基の濃度よりも高い。

[0087] また本発明の S_a/D_a は、 1.2 以上が好ましく、 1.3 以上がより好ましい。上限に制限は無く、通常は 20 以下である。また本発明においてアクリル系膜の S_a/D_a は、化合物 (A) による処理を行う前の値である。後述するように重合を完結しない状態で化合物 (A) による処理を行う場合は、 S_a/D_a は当該重合を完結しない状態での値である。

[0088] 本発明の処理は、通常、上記傾斜膜表面に、化合物 (A)、溶剤、および必要に応じて界面活性剤 (レベリング剤) が加えられた溶液を塗布し、溶剤乾燥後、放射線照射または加熱してグラフト化反応を行い、最後にグラフト反応に関与しなかった化合物 (A) を洗浄などにより除去することによって行われる。前記溶液の塗布に際しては、予め前記アクリル系膜 (傾斜膜) に、放射線等を照射してラジカルを発生させてから前記溶液を塗布してもよく、前記アクリル系膜の製造時に、重合を完結させない状態にしておき、次に前記溶液を塗布しても良い。重合を完結させない状態とするには、例えば放射線量を、完全に硬化させる場合よりも適宜少なく抑えることで達成できる。

[0089] 通常、(メタ)アクリル樹脂の重合度は残存(メタ)アクリル基の量から計算され、残存(メタ)アクリル基はIRにより $>C=C$ ピーク (808 cm^{-1}) を分析することにより定量可能である。

[0090] 一般的に、(メタ)アクリル樹脂の重合度が凡そ $10\text{ mol}\%$ 以下の著しく低い状態の膜では、グラフト処理の際に処理されるアクリル樹脂系膜が壊れてしまったり、グラフト処理液により膜表面および膜表面付近内部に傾斜したアニオン性親水基を有する親水性の(メタ)アクリレート (A') が溶出

する場合がありますが好ましくない傾向にある。逆に、通常の放射線重合と同程度に重合を行い、重合度が例えば60%を超えて高くなった状態の膜では、表面および表面付近内部のポリマーラジカル濃度が低下することによりグラフト化率が低下する（グラフト量の低下）傾向にあり、好ましくない。

[0091] 従って、グラフト処理が行われるアクリル樹脂系傾斜膜の（メタ）アクリル基重合度は、凡そ3～60mol%が好ましく、20～60mol%であればより好ましく、35～55mol%であればさらに好ましい。

[0092] 本発明で用いられる溶剤としては、溶解性の面から極性の高い溶剤が好ましく、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール（IPA）、*n*-プロパノール、*n*-ブタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル（EGM）、1,2-プロピレングリコールモノメチルエーテル（EGM）等のアルコール、アセトニトリル、*N,N*-ジメチルホルムアミド（DMF）等の含窒素溶剤、ジメチルスルホキシド（DMSO）、スルホラン等の含硫黄溶剤、水、及びそれらの混合溶剤などが挙げられる。これらの中では、溶解性が比較的に高いアルコール、水、およびこれらの混合溶剤が好ましく用いられる。さらに安全性の面も考慮すると、エタノール、水、およびこれらの混合溶剤がより好ましい。

[0093] 溶剤に溶解される化合物（A）の濃度は、選択した溶剤により異なるが、凡そ0.001wt%～飽和溶解度である。好ましくは0.01～50wt%が好ましく、0.01～20wt%がより好ましく、0.1～10wt%であればさらに好ましい。

[0094] 必要に応じて用いられる界面活性剤（レベリング剤）は、主に塗液のハジキを防止する目的で添加される。例えば、アルキルカルボン酸およびそのアルカリ金属またはアルカリ土類金属塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルカルボン酸およびそのアルカリ金属またはアルカリ土類金属塩などのカルボン酸塩類、アルキルベンゼンスルホン酸およびそのアルカリ金属またはアルカリ土類金属塩、アルキルナフタレンスルホン酸およびそのアルカリ金属またはアルカリ土類金属塩、アルキルナフタレンスルホン酸のアルカリ金属

またはアルカリ土類金属塩ホルマリン重縮合物、メラミンスルホン酸のアルカリ金属またはアルカリ土類金属塩ホルマリン重縮合物、ジアルキルスルホコハク酸エステルおよびそのアルカリ金属またはアルカリ土類金属塩、 α -オレフィンスルホン酸およびそのアルカリ金属またはアルカリ土類金属塩、N-アシルスルホン酸およびそのアルカリ金属またはアルカリ土類金属塩などのスルホン酸塩類、硫酸化油、アルキル硫酸のアルカリ金属またはアルカリ土類金属塩、アルキルエーテル硫酸のアルカリ金属またはアルカリ土類金属塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸のアルカリ金属またはアルカリ土類金属塩、アルキルアミド硫酸のアルカリ金属またはアルカリ土類金属塩などの硫酸エステル塩類、アルキルリン酸およびそのアルカリ金属またはアルカリ土類金属塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸およびそのアルカリ金属またはアルカリ土類金属塩、アルキルアリアルエーテルリン酸およびそのアルカリ金属またはアルカリ土類金属塩などのリン酸エステル塩類、脂肪族アミン塩、4級アンモニウム塩、塩化ベンザルコニウム、塩化ベンゼトニウム、ピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩などの陰イオン界面活性剤類、カルボキシベタイン、アミノカルボン酸塩、イミダゾリニウムベタイン、レシチン、アルキルアミノオキサイドなどの両性界面活性剤類、

ポリオキシエチレンアルキルおよびアリアルエーテル、ポリオキシプロピレンアルキルおよびアリアルエーテル、多価アルコールエステルのポリオキシエチレンアルキルおよびアリアルエーテル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、脂肪族アルカノールアミド、ポリオキシエチレン脂肪族アミドなどの非イオン界面活性剤、DIC社製メガファック、三菱マテリアル電子化成社製エフトップ、旭硝子社製サーフロン、ネオス社製フタージェント、ダイキン工業社製ユニダイン、住友スリーエム社製フローラード、ディポン社製ゾニールなどのフッ素系界面活性剤、共栄社化学製アクアレン8020、アクアレンHS-01、アクアレンSB-630、ポリフロ-KL-100、ポリフロ-KL-800、ポリフロ-WS-30などのシリコン系界面活

性剤などが挙げられる。これらの中ではシリコン系界面活性剤が比較的に好ましい。

[0095] 必要に応じて添加される界面活性剤の添加量は、化合物（A）と溶剤の合計量に対して、凡そ0.0001～20wt%、好ましくは0.001～10wt%、さらに好ましくは0.01～5wt%の範囲である。

[0096] 化合物（A）が含まれる本発明の処理液は、化合物（A）、溶剤、および界面活性剤（レベリング剤）の他に、例えば、UV重合開始剤、ラジカル（熱）重合開始剤、UV吸収剤、HASLS、フィラーなどの様々な有機化合物並びに無機化合物を本発明の目的を損なわない範囲で含んでもよい。

[0097] 化合物（A）が含まれる本発明の処理液を塗布する方法としては、例えば、デップコート法、かけ流しコート法、スプレーコート法、バーコート法、グラビアコート法、リバースロールコート法、ナイフコート法、キスコート法、スピコート法など様々な方法が挙げられ、形状などに応じて適宜選択される。

[0098] 塗布後の溶剤乾燥は、自然乾燥、エアガン、扇風機、ドライヤー、またはオーブンなど様々な方法が可能であるが、オーブンが好ましく用いられる傾向にある。オーブンを用いた場合の乾燥条件は凡そ30～120℃の範囲で例えば1分～10時間である。但し溶剤乾燥は必須ではなく、例えば、溶剤乾燥とグラフト化反応を同時に行ってもよいし、溶剤乾燥なしでグラフト化反応を行ってもよい。

[0099] アクリル樹脂系傾斜膜に化合物（A）を放射線照射によりグラフトする場合、電子線または200～400nmの範囲のUV（紫外線）が好ましく用いられ、凡そ100～5000mJ/cm²の照射エネルギー量でグラフト化される。

[0100] グラフト化反応を熱で行う場合、凡そ30～250℃の範囲で0.1～24時間加熱して行われる。

[0101] グラフト反応後に行われる処理膜（アクリル樹脂変性膜）の洗浄は、グラフト反応に関与しなかった化合物（A）を処理膜（アクリル樹脂変性膜）か

ら除く目的で行われ、水またはアルコールなどの高極性溶剤が好ましく用いられる。

[0102] 本発明のアクリル樹脂系傾斜膜を化合物（A）でグラフト処理することによって、アクリル樹脂系傾斜膜の親水性をさらに向上させ防曇性を向上させることができる。水接触角で表現すると凡そ $1\sim 30^\circ$ の範囲で小さくする（親水化向上）ことができ、化合物（A）で処理された変性アクリル樹脂膜の表面の水接触角は、通常 10° 以下、好ましい場合は 5° 以下、より好ましい場合は 4° 以下となる。一般的に、非常に曇り易い脱衣場の化粧鏡などの曇り止めには、少なくとも水接触角 5° 以下の超親水化により水滴の生成を抑え（水薄膜化）、且つその状態を長時間維持しなければならない。

[0103] アニオン性親水基が傾斜したアクリル樹脂系親水性膜を化合物（A）でグラフト処理する本発明の親水化処理により、水膜の形成が容易になり、且つその状態を比較的長く保持できるため、高い防曇性が要求される防曇材料、防曇被膜（防曇コートとも言う）に有用である。また、本発明の変性アクリル系樹脂膜は、帯電防止性能も高いと考えられる。さらに耐擦傷性にも優れる傾向にあると考えられる。

[0104] 本発明により得られる高親水性の変性アクリル樹脂膜は、PET、PC、PMMA、およびガラスなどの様々な基材に積層可能で、例えば該皮膜が積層された親水フィルムを防曇フィルムなどとして、ガラス、脱衣場、浴室などの鏡、ディスプレイ、テレビなどの表示画面、看板、広告、案内板などの表示板、鉄道、道路などの標識、建物の外壁及び内壁、窓ガラス等に容易に貼付することができる。

[0105] 本発明により得られる変性アクリル樹脂膜は親水性に優れているため、防曇材料、防汚材料、結露防止材料、水滴防止材料、帯電防止材料などとしても有用である。例えば、ボディー、ホイール、外装材料、及び内装材料などの自動車、船舶、航空機に代表される輸送機器材料；外壁材料、内壁材料、床材料、家具材料、浴室材料、洗面化粧台材料、換気扇などのキッチン用資材材料、トイレ用資材材料、配管内面および外面などの建築材料及び住宅資材

；高速道路などに設置される遮音板などの建設材料；衣服、布及び繊維などの衣料材料；窓、鏡、光学フィルム、光ディスク、眼鏡、コンタクトレンズ、ゴーグル、反射フィルム、及び反射板などの光学材料；ランプ及びライトなどの照明材料；冷却フィンなどの産業資材；電化製品材料、配線材料、タッチパネルフラットパネルなどのディスプレイ材料、及びフォトレジストなどの電気・電子材料；インクジェット記録版、印刷・印字用プライマーなどの印刷基材；化粧品容器などの日用品材料；及びデンチャー等の歯科材料などの用途に用いることができる。

[0106] 以上より、本発明は以下に関する。

[1]

アニオン性親水基を有するアクリル樹脂系膜から得られる変性アクリル樹脂膜であって、表面におけるアニオン性親水基の濃度が、該アクリル樹脂系膜の表面から膜厚 1 / 2 の深さにおけるアニオン性親水基の濃度よりも高いアクリル樹脂系膜の当該表面を、1 分子内にアニオン性親水基を 1 個以上と重合性炭素炭素二重結合を含む基、アミノ基、メルカプト基、及び水酸基からなる群より選ばれる基を 1 個以上とを有する化合物 (A) で処理して得られる変性アクリル樹脂膜。

[2]

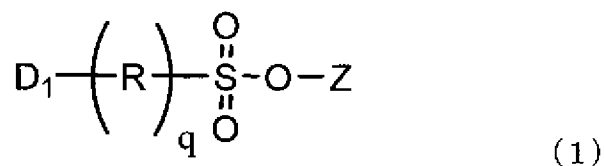
前記処理がグラフト処理である [1] 記載の変性アクリル樹脂膜。

[3]

化合物 (A) が、一般式 (1) ~ (6) で表される化合物から選ばれる 1 種以上である [1] または [2] に記載の変性アクリル樹脂膜；

一般式 (1)

[0107] [化16]

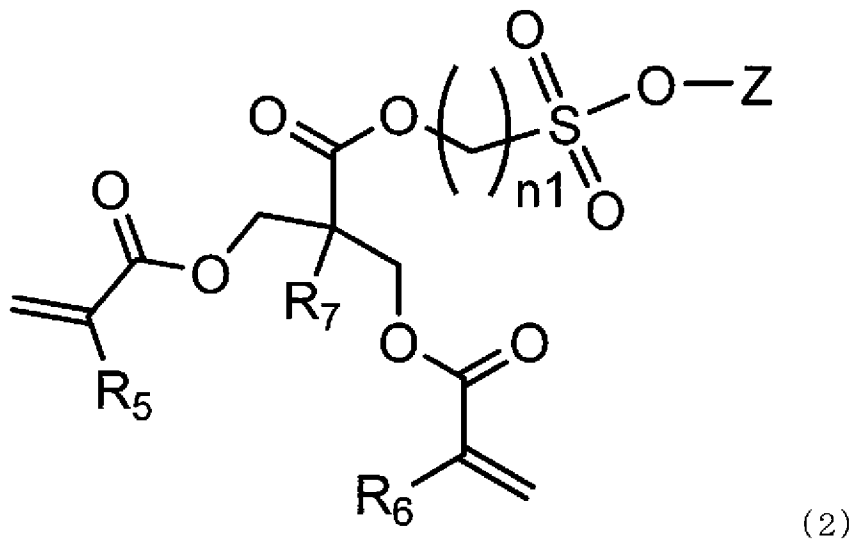


[0108] (上記式 (1) 中、D 1 は (メタ) アクリロイルオキシ基 (q が 1 の場合の

み)、(メタ)アクリロイルチオ基(qが1の場合のみ)、(メタ)アクリルアミド基(qが1の場合のみ)、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、スチリル基、メルカプト基、アミノ基、メチルアミノ基、またはエチルアミノ基を表し、Zは、水素イオン、アンモニウムイオン、アミンイオン、アルカリ金属イオン、または1/2原子のアルカリ土類金属イオンを表す。Rは炭素数1~600の2価の脂肪族炭化水素基であって、芳香環、脂肪族環状基、エーテル基、およびエステル基から選ばれる1つ以上の基を含んでも良い。qは0または1を表す。)、

一般式(2)

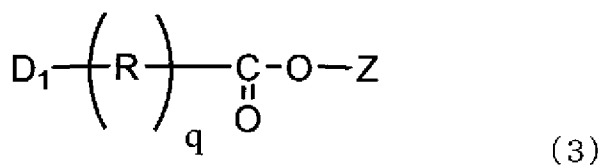
[0109] [化17]



[0110] (上記式(2)中、R₅およびR₆は水素原子またはメチル基、R₇は水素原子または炭素数1~6のアルキル基を表す。Zは、水素イオン、アンモニウムイオン、アミンイオン、アルカリ金属イオン、または1/2原子のアルカリ土類金属イオンを表す。n₁は1~10の整数を表す。)、

一般式(3)

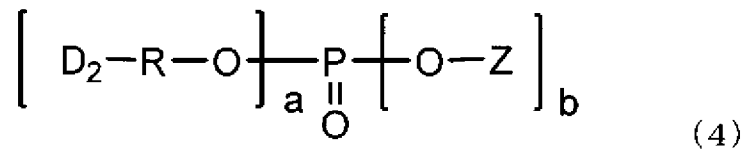
[0111] [化18]



[0112] (上記式(3)中、D₁は(メタ)アクリロイルオキシ基(qが1の場合のみ)、(メタ)アクリロイルチオ基(qが1の場合のみ)、(メタ)アクリルアミド基(qが1の場合のみ)、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、スチリル基、メルカプト基、アミノ基、メチルアミノ基、またはエチルアミノ基を表し、Zは、水素イオン、アンモニウムイオン、アミンイオン、アルカリ金属イオン、または1/2原子のアルカリ土類金属イオンを表す。Rは炭素数1~600の2価の脂肪族炭化水素基であって、芳香環、脂肪族環状基、エーテル基、およびエステル基から選ばれる1つ以上の基を含んでも良い。qは0または1を表す。)

一般式(4)

[0113] [化19]

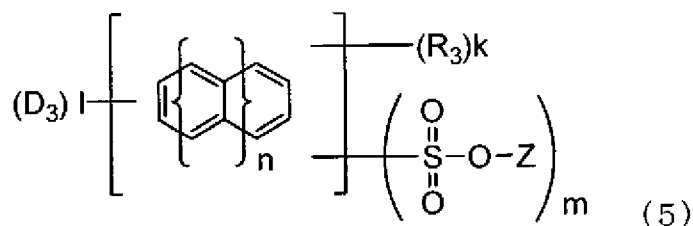


[0114] (上記式(4)中、D₂は(メタ)アクリロイルオキシ基、(メタ)アクリロイルチオ基、(メタ)アクリルアミド基、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、スチリル基、メルカプト基、アミノ基、メチルアミノ基、またはエチルアミノ基を表し、Zは、水素イオン、アンモニウムイオン、アミンイオン、アルカリ金属イオン、または1/2原子のアルカリ土類金属イオンを表す。Rは炭素数1~600の2価の脂肪族炭化水素基であって、芳香環、脂肪族環状基、エーテル基、およびエステル基から選ばれる1つ以上の基を含んでも良い。aおよびbは1または2の整数を表し、a+b=3を満足する。aが2である場合、D₂同士、R同士は互いに同一でも異なっても良い。bが2である場合、Z同士は互いに同一でも異なっても良い。)

一般式(5)

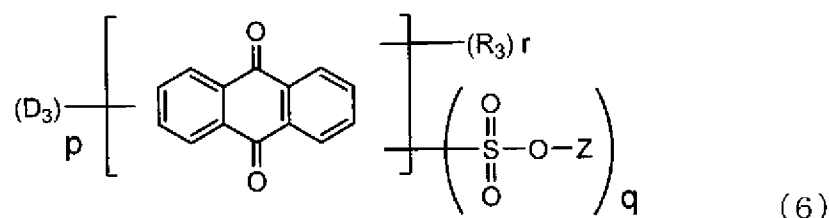
[0115]

[化20]



[0116] (上記式(5)中、 D_3 、 R_3 および SO_3Z は上記式中に含まれる環上の炭素に結合する基であり、 D_3 は、それぞれ独立して、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、スチリル基、メルカプト基、アミノ基、メチルアミノ基、エチルアミノ基、または水酸基を表し、 Z は、水素イオン、アンモニウムイオン、アミンイオン、アルカリ金属イオン、または1/2原子のアルカリ土類金属イオンを表し、 R_3 は、それぞれ独立して、H、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、またはヨウ素原子を表す。 k は0~10の整数、 l および m は独立して1~11の整数を表す。但し $k+l+m=2\sim 6+2n$ である。 n は0~3の整数を表す。 l が2以上である場合、 D_3 同士は互いに同一でも異なってもよく、 k が2以上である場合、 R_3 同士は互いに同一でも異なっても良く、 m が2以上である場合、 Z 同士は互いに同一でも異なっても良い。))、
一般式(6)

[0117] [化21]



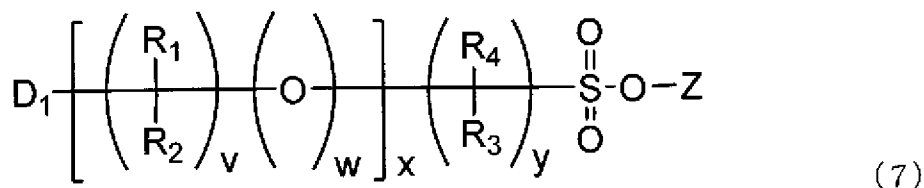
[0118] (上記式(6)中、 D_3 、 R_3 および SO_3Z は上記式中に含まれる環上の炭素に結合する基であり、 D_3 は、それぞれ独立して、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、スチリル基、メルカプト基、アミノ基、メチルアミノ基、エチルアミノ基、または水酸基を表し、 Z は、水素イオン、アンモニウムイオン、アミンイオン、アルカリ金属イオン、または1/2原子のアルカリ土類金

属イオンを表し、 R_3 は、それぞれ独立して、H、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、またはヨウ素原子を表す。 r は0～6の整数、 q および p は独立して1～7の整数を表すが、 $p + q + r = 2 \sim 8$ の整数である。 p が2以上の場合、 D_3 同士は互いに同一でも異なっても良く、 r が2以上の場合、 R_3 同士は互いに同一でも異なっても良く、 q が2以上の場合、 Z 同士は互いに同一でも異なっても良い。))

[4]

一般式(1)で表される化合物が、一般式(7)

[0119] [化22]



[0120] (上記式(7)中、 D_1 は(メタ)アクリロイルオキシ基(x または y の何れかが1以上の場合)、(メタ)アクリロイルチオ基(x または y の何れかが1以上の場合)、(メタ)アクリルアミド基(x または y の何れかが1以上の場合)、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、スチリル基、メルカプト基、アミノ基、メチルアミノ基、またはエチルアミノ基を表し、 Z は、水素イオン、アンモニウムイオン、アミンイオン、アルカリ金属イオン、または1/2原子のアルカリ土類金属イオンを表す。 $R_1 \sim R_4$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、または炭素数1～6のアルコキシ基を表す。 v および y は、独立して0～10の整数を表し、 w は0または1を表す(但し、 v または y の何れかが0の場合、 w も0である。)。 x は0～10の整数を表す。 v が2以上である場合、 R_1 同士、 R_2 同士は互いに同一でも異なっても良く、 y が2以上である場合、 R_3 同士、 R_4 同士は互いに同一でも異なっても良い。 x が2以上である場合、 R_1 同士、 R_2 同士は互いに同一でも異なっても良い。)

で表される化合物である [3] 記載の変性アクリル樹脂膜。

[5]

基材と、[1]～[4]のいずれかに記載の変性アクリル樹脂膜との積層体。

[6]

アニオン性親水基を有するアクリル樹脂系膜であって、表面におけるアニオン性親水基の濃度が、該アクリル樹脂系膜の表面から膜厚 1 / 2 の深さにおけるアニオン性親水基の濃度よりも高いアクリル樹脂系膜の、当該表面を、1分子内にアニオン性親水基を1個以上と重合性炭素炭素二重結合を含む基、アミノ基、メルカプト基、及び水酸基からなる群より選ばれる基を1個以上とを有する化合物(A)で処理することを特徴とする、変性アクリル樹脂膜の製造方法。

[7]

基材上に前記アクリル樹脂系膜を形成する工程を含む [6] 記載の変性アクリル樹脂膜の製造方法。

[8]

前記アクリル樹脂系膜は、基材と接している側と反対側の表面におけるアニオン性親水基の濃度が、該アクリル樹脂系膜の表面から膜厚 1 / 2 の深さにおけるアニオン性親水基の濃度よりも高いものである [7] 記載の変性アクリル樹脂膜の製造方法。

[0121] [実施例]

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

[0122] なお、本発明において被膜の物性評価は、下記のようにして行った。

[0123] <アクリル樹脂系膜(グラフトされる樹脂膜)の重合度の測定>

アクリル樹脂系コーティング液を基材に塗布して溶剤乾燥し、UV照射前後の 808 cm^{-1} の >C=C H_2 ピーク強度 (ベースライン法) を測定し、以下の計算式により重合度を算出した。

[0124] 重合度 (m o l %) = (UV照射前のピーク強度 - UV照射後のピーク強度) / UV照射前のピーク強度 × 100

<アニオン及びカチオン濃度比の測定>

図1に示す試料調製の通りサンプルを斜めに切断し、飛行時間型2次イオン質量分析装置(TOF-SIMS)を用いて、上記外表面のアニオン濃度(Sa)と上記中間地点とのアニオン濃度(Da)とを測定し、その値から外気に接する膜の外表面と膜の内表面と外表面との中間地点のアニオン濃度比(Sa/Da)を求めた。

(分析装置と測定条件)

TOF-SIMS; ION・TOF社製 TOF-SIMS5

1次イオン; Bi₃₂⁺ (加速電圧25kV)

測定面積; 400 μm²

測定には帯電補正用中和銃を使用

(試料調製等)

図1に示す通りに、基材10の表面にコート層20が設けられたサンプルを切削方向30に向かって、精密斜め切削を行った後、10×10mm²程度の大きさに切り出し、測定面にメッシュを当て、サンプルホルダーに固定し、外気と接するコート層表面40および膜の内部であるコート層内部50(膜厚1/2の地点、基材10に接するコート層の内表面)で飛行時間型2次イオン質量分析装置(TOF-SIMS)を用いてアニオン濃度を測定した。

(評価)

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

[0125] Sa/Da (アニオン濃度比, 傾斜度) = コート層表面40でのアニオン濃度 / コート層20の膜厚1/2の地点でのアニオン濃度

<水接触角の測定>

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

[0126] <ヘーズの測定>

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

[0127] <密着性の評価>

基盤目剥離試験により評価した。

[0128] <防汚性の評価>

ゼブラ（株）製の油性マーカー「マッキー極細」（黒，品番M0-120-MC-BK）でマークし、その上に水滴を垂らして30秒間放置し、ティッシュペーパーでふき取る。マークがふき取れた場合を○、ふき取れずに残った場合を×とした。

[0129] <呼気防曇性の評価>

呼気により曇らなかった場合を○、曇った場合を×とした。

[0130] <AF A-1による防曇性の評価>

防曇性評価装置（協和界面科学，防曇性評価装置「AF A-1」）を用い測定を行った。尚、評価は測定中に防曇指数が全て2以下を維持した場合を○、防曇指数が1回でも2を超えた場合を×とした。

AF A-1の測定条件

水蒸気温度： 35℃

測定室温度： 16℃

測定方法： 1回／3秒の間隔で防曇指数を測定，0～15秒まではスタート時の状態を保持→15秒～1分15秒は35℃蒸気を連続吹きつけ→1分15秒～2分15秒は蒸気を停止して強制乾燥

〔製造例1〕アニオン性親水基を有するコーティング表面（親水性膜）の製造

（コーティング溶液1の調製）

表1の配合比に従い、固形分65wt%の均一なコーティング液1を調製した。

[0131]

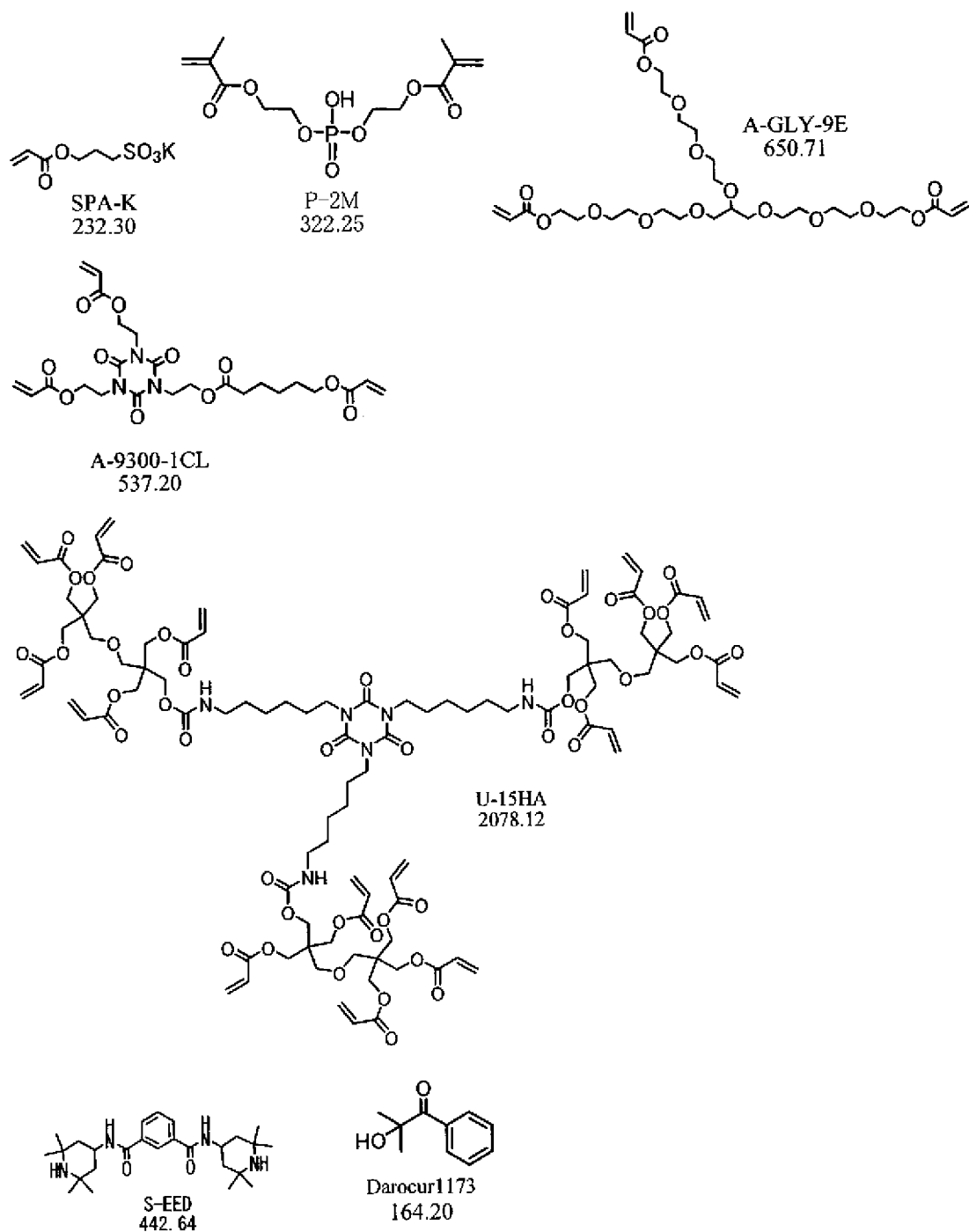
[表1]

表1 コーティング液1

品名	配合量(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%
メタノール	12.00	33.7%
アセトン	3.00	8.4%
S-EED	0.02	0.1%
Darocur 1173	0.60	1.7%
	35.60	100.0%
固形分 (wt%) =		57%

[0132]

[化23]



[0133] <シクロヘキサン：トルエン＝5：1（重量比）に対する溶解度測定>

シクロヘキサン8.3gとトルエン1.7gの混合溶液10.0gに、本発明の傾斜膜を形成する親水性化合物SPA-K：3-スルホプロピルアクリレートカリウム塩1.0gを添加して25℃で1時間攪拌し、0.45μmのメンブランフィルターで濾過した。

[0134] 得られた濾液を蒸発皿に入れて、150℃で2時間加熱乾燥し、室温まで冷却後、残渣の重量を測定した。

[0135] 最後に、以下の計算式によりシクロヘキサン：トルエン＝5：1（重量比）に対する溶解度を求めた。

[0136] 溶解度（wt%）＝残渣量（g）／{10.0（g）＋残渣量（g）} × 100

結果、溶解度は<1wt%であった。

（表面におけるアニオン性親水基の濃度が、表面から膜厚1／2の深さ（以下「深部」ということがある）におけるアニオン性親水基の濃度よりも高い（いわゆる傾斜膜）の形成）

コーティング溶液1を基材となるポリカーボネート製シート（以下PC板と略す。）に、室温（26℃－20％RH）でバーコーター#6で塗布して1分間静置（乾燥）し、UVコンベアー（フュージョンUVシステムズ・ジャパン株式会社、無電極放電ランプ Hバルブ、出力50％、コンベアー速度30m／分）を1回通過させて（積算光量90mJ／cm²）、PC板上に膜厚約5μmの傾斜膜を形成させた。このコーティング膜のアクリル基重合度は50mol％で、その他に物性測定およびTOF-SIMSによる分析を行った。結果を表2に示す。

[0137] [表2]

表2 製造例1のコーティング膜の分析結果

膜表面のスルホン酸基相対強度 Sa (%)	
SO ³⁻ (m/z 80)	4.6%
膜中央部のスルホン酸基相対強度 Sb (%)	
SO ³⁻ (m/z 80)	2.3%
膜のスルホン酸基の偏析度 (傾斜度)	
膜表面SO ³⁻ ／膜中央SO ³⁻	2.0

[0138] [実施例1]

先ず、製造例1で得られた膜表面をグラフト処理するための処理液を表3に従い調製した。

[0139] [表3]

表3 グラフト処理液

品名	配合量 (g)
アニオン性親水基を有する化合物： SPA-K	5.00
水	50.00
EGM： エチレングリコールモノメチルエーテル	50.00
界面活性剤： 共栄社化学製 ポリフローKL100	0.15
計	105.15
固形分NV (wt%) =	5.0%

[0140] 得られたグラフト処理液を製造例1のコーティング膜表面にバーコーター#20で塗布し、40～50℃の温風乾燥機で2～3分間乾燥した後、UVコンベアー（フュージョンUVシステムズ・ジャパン株式会社、無電極放電ランプ Hバルブ、出力100%、コンベアー速度6m/分）を1回通過させて（積算光量900mJ/cm²）、コーティング膜表面のグラフト処理を行うとともに完全に膜を硬化させた。最後に得られた塗膜表面をポリウレタン製のスポンジで軽くこすりながら流水洗浄し、温風乾燥機で乾燥した後、室温まで冷却して被膜を完成させた。結果を表6に示す。

[0141] [比較例1]

グラフト処理液の塗布を行わずに、実施例1と同様に試験を行った。結果を表6に示す。

[0142] [比較例2] 表面におけるアニオン性親水基の濃度が、表面から膜厚1/2の深さ（以下「深部」ということがある）におけるアニオン性親水基の濃度よりも高くない（傾斜していない）膜へのグラフト処理試験1
参考： 特開2001-98007号公報， 川村理化学研究所
（使用化合物の説明）

「M-114」：ノニルフェノキシポリエチレングリコール（ $n=8$ ）アクリレート（東亜合成化学株式会社製の「M-114」、HLB値：11.25）

「V-4263」：平均分子量約2000の3官能ウレタンアクリレートオリゴマー（大日本インキ化学工業株式会社製の「ユニディックV-4263」）

「HDDA」：1,6-ヘキサジオールジアクリレート（第一工業製薬株式会社製の「ニューフロンティアHDDA」）

「MR200」：2-メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート（大八化学工業社製の「MR200」）

「PMNE10」：ポリエチレングリコールモノ-4-ノニルフェニルエーテル（ $n'=10$ ）（東京化成工業株式会社製の「ポリエチレングリコールモノ-4-ノニルフェニルエーテル（ $n'=10$ ）」）

「Irg. 184」：1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（チバガイギー社製の「イルガキュアー184」）

（コーティング液の調製）

架橋重合性化合物として「V-4263」20部および「HDDA」20部、重合性化合物として「M114」60部、ならびに光重合開始剤として「Irg. 184」5部を混合してコーティング液を調製した。

（グラフト処理液の調製）

「PMNE10」5部、親水性化合物として「MR200」5部、および水90部からなる溶液を調製し、親水性層形成材料とした。

（グラフト処理用コーティング膜の作製）

上記コーティング液を、厚さ2mmのPC板にバーコーターで塗布し、実施例1の紫外線照射装置で200mJ/cm²（積算光量）紫外線を照射し、PC板上に塗膜を得た。

[0143] この塗膜のアクリル基重合度は60mol%であった。

（グラフト処理）

次に、この塗膜が積層されたPC板を上記で調製されたグラフト処理液中に1分間投入し、引き上げた後、再度上記の紫外線を1500mJ/cm²（積算光量）照射し、塗膜を完全に硬化させた。

[0144] 得られた塗膜を流水で洗浄し、温風乾燥機で乾燥させて、室温まで冷却して被膜を完成させた。結果を表6に掲載する。

[0145] [比較例3] 表面におけるアニオン性親水基の濃度が、表面から膜厚1/2の深さ（以下「深部」ということがある）におけるアニオン性親水基の濃度よりも高くない（傾斜していない）膜へのグラフト処理試験2

参考： 特開2011-229734号公報， 積水ホームテクノ

（コーティング液の調整）

下表4に従い、コーティング液を調製した。

[0146] [表4]

表4 コーティング液の組成

No.	種別		配合 (g)	濃度 (wt%)
1	オリゴマー	新中村化学工業製 U-15HA	8.0	24.4%
2	モノマー	ペンタエリスリトールトリアクリレート	2.0	6.1%
3	光重合開始剤 (イソキア-127)	2-ヒドロキシ-1-[4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル)-ベンジル]フェニル]-2-メチルプロパン-1-オン	0.4	1.2%
4	溶剤-1	メチルエチルケトン	18.0	54.9%
5	溶剤-2	酢酸エチル	1.3	4.0%
6	溶剤-3	トルエン	3.1	9.5%

計 32.8 100.0%

固形分= 32%

[0147] (コーティング膜の作製)

上記の下塗り用コーティング液をスプレーガンで、設定乾燥膜厚が12μm (as dry) になるように基材PC板上に塗布し、室温で3分間放置

後、80℃温風乾燥機に3分間設置して乾燥し、実施例1と同様にUV照射（ランプ出力50%、コンベア速度30m/分、積算光量90mJ/cm²）、PC上コーティング膜を得た。

この膜アクリル基重合度は50mol%であった。

（グラフト処理液の調製）

下記表5に従いグラフト処理液を調製した。

[0148] [表5]

表5

No.	種別		配合 (g)	濃度 (wt%)
1	親水モノマー	東亜合成社製 ATBS : 2-アクリルアミ ド-2-メチルプロパンスルホン酸	10.0	21.6%
2	アルカリ	炭酸ナトリウム	2.6	5.6%
3	溶剤-1	イオン交換水	12.6	27.2%
4	溶剤-2	エタノール	22.6	48.8%
		計	46.3	100.0%
		固形分		24%

[0149] (グラフト処理)

PC上に作製されたコーティング膜表面に、表5のグラフト処理液で実施例1と同様に処理し、被膜を完成させた。結果を表6に掲載する。

[0150]

[表6]

表 6

No.	外観	水接	ヘーズ	密着性	防汚性	防曇性		備考
		接触角 (°)	(%)			呼気	AFA-1	
実施例 1	透明	3	0.2	100/100	○	○	○	傾斜+グラフト
比較例 1	透明	5	0.2	100/100	○	○	×	傾斜のみ
比較例 2	透明	44	0.5	0/100	×	×	×	グラフトのみ
比較例 3	薄白化	34	2.3	0/100	×	×	×	グラフトのみ

[0151] [参考例 1] コーティング液 1 からアニオン性親水モノマーを除いて行った試験

表 1 のコーティング溶液 1 の代わりに表 7 のコーティング溶液 2 を用いて実施例 1 と同様に試験を行った（グラフト処理前の膜のアクリル基重合度は 50 mol%であった。）。

[0152] PC上に形成されたグラフト処理膜を有する積層体について、90℃の熱水に浸漬して耐熱水性の評価を行った。実施例 1 および比較例 1 の積層体の結果とあわせて表 8 に掲載する。

[0153]

[表7]

表7 コーティング液2

品名	配合量 (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%
メノール	12.00	34.1%
アセトン	3.00	8.5%
S-EED	0.02	0.1%
Darocur 1173	0.60	1.7%
	35.16	100.0%
固形分 (wt%) =		57%

[0154] 実施例1、比較例1および参考例1で得られた膜について、90°の熱水に1日、4日、9日または14日浸漬して水接触角およびヘーズを測定した結果を表8に示す。

[0155]

[表8]

表8 90°C熱水 浸漬試験

種別	90°C熱水 浸漬期間					備考
	0日	1日	4日	9日	14日	
実施例1	3	4	4	4	4	傾斜+グラフト
	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3	
比較例1	5	5	7	8	11	傾斜のみ
	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3	
参考例1	5	5	8	22	30	グラフトのみ
	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3	

上段：水接触角

下段：ヘーズ

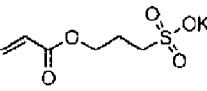
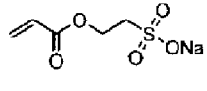
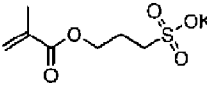
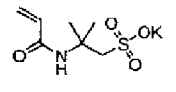
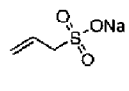
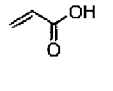
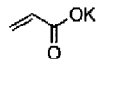
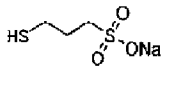
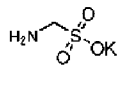
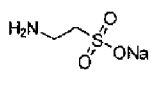
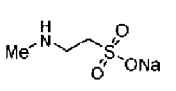
[0156] [実施例2～17]

表3のグラフト処理液を構成するアニオン性親水基を有する化合物（グラフト化合物）を変更して、実施例1と同様に試験した。結果を表9に掲載する。

[0157]

[表9-1]

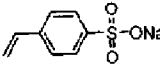
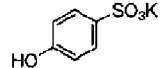
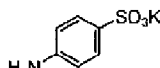
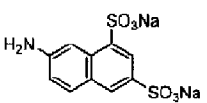
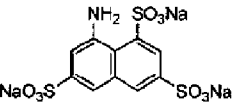
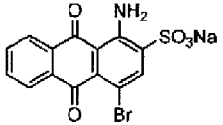
表9 傾斜（表面へアニオン集中）表面へのグラフト処理試験

No.	グラフト化合物	外観	水接	ヘーズ	密着性	防汚性	防曇性	
			接触角 (°)	(%)			呼気	AFA-I
実施例 1		透明	3	0.2	100/100	○	○	○
実施例 2		透明	3	0.2	100/100	○	○	○
実施例 3		透明	4	0.2	100/100	○	○	○
実施例 4		透明	4	0.2	100/100	○	○	○
実施例 5		透明	4	0.2	100/100	○	○	○
実施例 6		透明	4	0.2	100/100	○	○	○
実施例 7		透明	4	0.2	100/100	○	○	○
実施例 8		透明	4	0.2	100/100	○	○	○
実施例 9		透明	3	0.2	100/100	○	○	○
実施例 10		透明	3	0.2	100/100	○	○	○
実施例 11		透明	4	0.2	100/100	○	○	○

[0158]

[表9-2]

表9 傾斜（表面へアニオン集中）表面へのグラフト処理試験（つづき）

No.	グラフト化合物	外観	水接	ヘーズ	密着性	防汚性	防曇性	呼気	AFA-1
			触角	(°)					
実施例 12		透明	4	0.2	100/100	○	○	○	
実施例 13		透明	4	0.2	100/100	○	○	○	
実施例 14		透明	4	0.2	100/100	○	○	○	
実施例 15		透明	4	0.3	100/100	○	○	○	
実施例 16		透明	3	0.3	100/100	○	○	○	
実施例 17		透明	4	0.3	100/100	○	○	○	

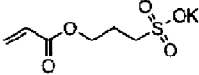
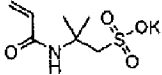
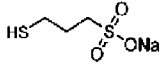
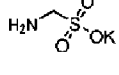
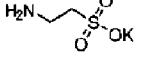
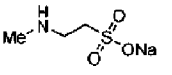
[0159] [参考例1～6]

表3のグラフト処理液を構成するアニオン性親水基を有する化合物（グラフト化合物）を変更して、参考例1と同様に試験した。結果を表10に掲載する。

[0160]

[表10]

表10 単純なアクリル樹脂（傾斜していない）表面へのグラフト処理試験

No.	グラフト化合物	外観	水接	ヘーズ	密着性	防汚性		防曇性
			接触角 (°)	(%)		呼吸	AFA-1	
参考例1		透明	5	0.2	92/100	○	○	×
参考例2		透明	30	1.2	69/100	×	×	×
参考例3		透明	13	0.3	0/100	○	×	×
参考例4		透明	47	0.2	94/100	×	×	×
参考例5		透明	43	0.2	80/100	×	×	×
参考例6		透明	36	0.2	65/100	×	×	×

符号の説明

- [0161] 10 : 基材
 20 : コート層
 30 : 切削方向
 40 : コート層表面
 50 : コート層内部

請求の範囲

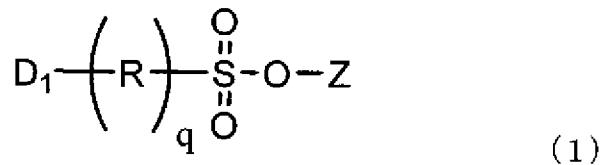
[請求項1] アニオン性親水基を有するアクリル樹脂系膜から得られる変性アクリル樹脂膜であって、表面におけるアニオン性親水基の濃度が、該アクリル樹脂系膜の表面から膜厚 1 / 2 の深さにおけるアニオン性親水基の濃度よりも高いアクリル樹脂系膜の当該表面を、1 分子内にアニオン性親水基を 1 個以上と重合性炭素炭素二重結合を含む基、アミノ基、メルカプト基、及び水酸基からなる群より選ばれる基を 1 個以上とを有する化合物 (A) で処理して得られる変性アクリル樹脂膜。

[請求項2] 前記処理がグラフト処理である請求項 1 記載の変性アクリル樹脂膜。

[請求項3] 化合物 (A) が、一般式 (1) ~ (6) で表される化合物から選ばれる 1 種以上である請求項 1 または 2 に記載の変性アクリル樹脂膜；

一般式 (1)

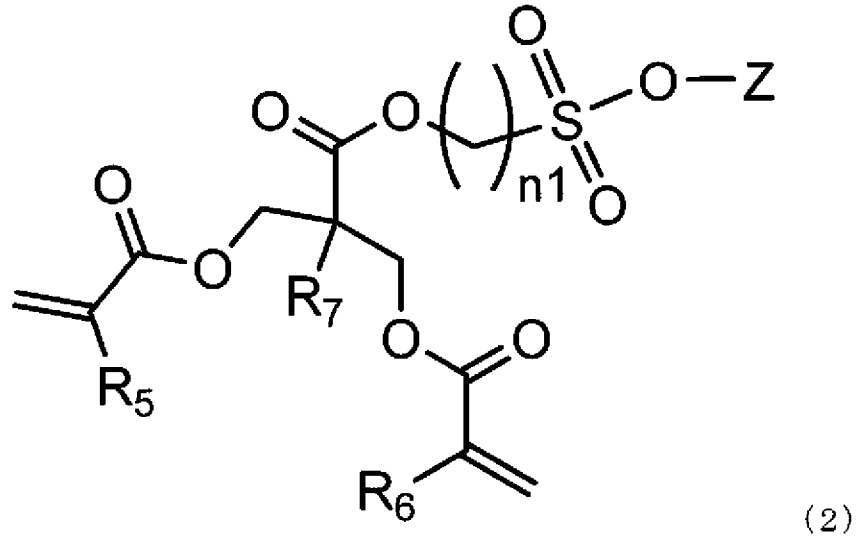
[化1]



(上記式 (1) 中、D₁は (メタ) アクリロイルオキシ基 (q が 1 の場合のみ)、(メタ) アクリロイルチオ基 (q が 1 の場合のみ)、(メタ) アクリルアミド基 (q が 1 の場合のみ)、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、スチリル基、メルカプト基、アミノ基、メチルアミノ基、またはエチルアミノ基を表し、Z は、水素イオン、アンモニウムイオン、アミンイオン、アルカリ金属イオン、または 1 / 2 原子のアルカリ土類金属イオンを表す。R は炭素数 1 ~ 600 の 2 価の脂肪族炭化水素基であって、芳香環、脂肪族環状基、エーテル基、およびエステル基から選ばれる 1 つ以上の基を含んでも良い。q は 0 または 1 を表す。)、

一般式 (2)

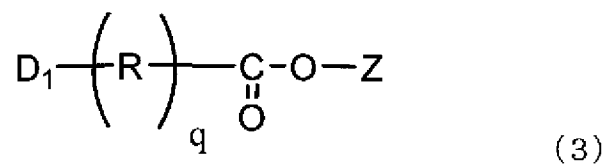
[化2]



(上記式 (2) 中、 R_5 および R_6 は水素原子またはメチル基、 R_7 は水素原子または炭素数 1～6 のアルキル基を表す。Z は、水素イオン、アンモニウムイオン、アミンイオン、アルカリ金属イオン、または 1/2 原子のアルカリ土類金属イオンを表す。 n_1 は 1～10 の整数を表す。)、

一般式 (3)

[化3]

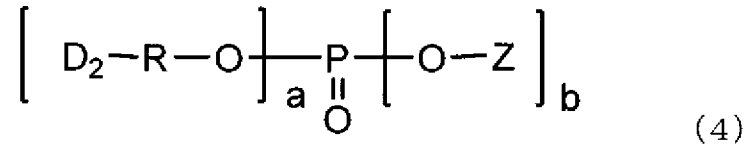


(上記式 (3) 中、 D_1 は (メタ) アクリロイルオキシ基 (q が 1 の場合のみ)、(メタ) アクリロイルチオ基 (q が 1 の場合のみ)、(メタ) アクリルアミド基 (q が 1 の場合のみ)、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、スチリル基、メルカプト基、アミノ基、メチルアミノ基、またはエチルアミノ基を表し、Z は、水素イオン、アンモニウムイオン、アミンイオン、アルカリ金属イオン、または 1/2 原子のアルカリ土類金属イオンを表す。R は炭素数 1～600 の 2 価の

脂肪族炭化水素基であって、芳香環、脂肪族環状基、エーテル基、およびエステル基から選ばれる1つ以上の基を含んでも良い。qは0または1を表す。）、

一般式（4）

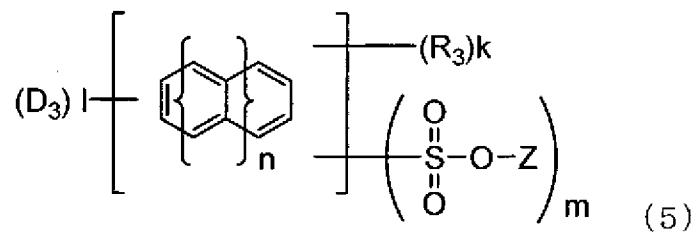
[化4]



（上記式（4）中、D₂は（メタ）アクリロイルオキシ基、（メタ）アクリロイルチオ基、（メタ）アクリルアミド基、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、スチリル基、メルカプト基、アミノ基、メチルアミノ基、またはエチルアミノ基を表し、Zは、水素イオン、アンモニウムイオン、アミンイオン、アルカリ金属イオン、または1/2原子のアルカリ土類金属イオンを表す。Rは炭素数1～600の2価の脂肪族炭化水素基であって、芳香環、脂肪族環状基、エーテル基、およびエステル基から選ばれる1つ以上の基を含んでも良い。aおよびbは1または2の整数を表し、a + b = 3を満足する。aが2である場合、D₂同士、R同士は互いに同一でも異なっても良い。bが2である場合、Z同士は互いに同一でも異なっても良い。）、

一般式（5）

[化5]



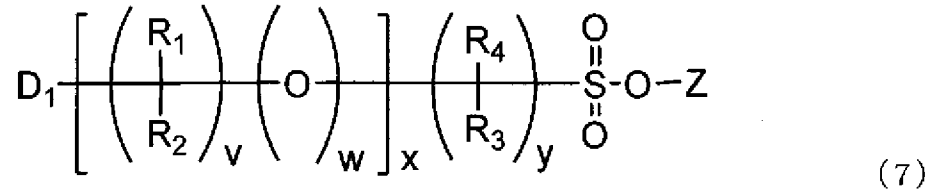
（上記式（5）中、D₃、R₃およびSO₃Zは上記式中に含まれる環上の炭素に結合する基であり、D₃は、それぞれ独立して、ビニル基、

でも異なっても良く、 r が2以上の場合、 R_3 同士は互いに同一でも異なっても良く、 q が2以上の場合、 Z 同士は互いに同一でも異なっても良い。))

[請求項4]

一般式(1)で表される化合物が、一般式(7)

[化7]



(上記式(7)中、 D_1 は(メタ)アクリロイルオキシ基(x または y の何れかが1以上の場合)、(メタ)アクリロイルチオ基(x または y の何れかが1以上の場合)、(メタ)アクリルアミド基(x または y の何れかが1以上の場合)、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、スチリル基、メルカプト基、アミノ基、メチルアミノ基、またはエチルアミノ基を表し、 Z は、水素イオン、アンモニウムイオン、アミンイオン、アルカリ金属イオン、または1/2原子のアルカリ土類金属イオンを表す。 $R_1 \sim R_4$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1~6のアルキル基、または炭素数1~6のアルコキシ基を表す。 v および y は、独立して0~10の整数を表し、 w は0または1を表す(但し、 v または y の何れかが0の場合、 w も0である。)。 x は0~10の整数を表す。 v が2以上である場合、 R_1 同士、 R_2 同士は互いに同一でも異なっても良く、 y が2以上である場合、 R_3 同士、 R_4 同士は互いに同一でも異なっても良い。 x が2以上である場合、 R_1 同士、 R_2 同士は互いに同一でも異なっても良い。)

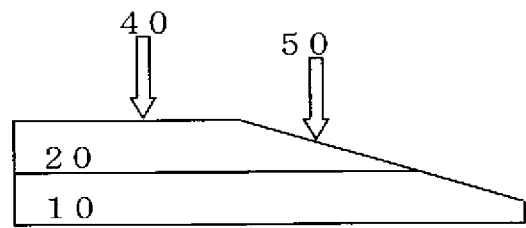
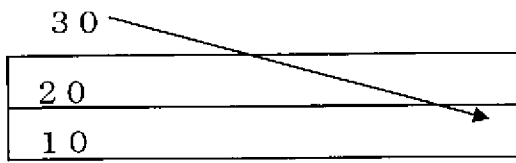
で表される化合物である請求項3記載の変性アクリル樹脂膜。

[請求項5]

基材と、請求項1~4のいずれかに記載の変性アクリル樹脂膜との積層体。

- [請求項6] アニオン性親水基を有するアクリル樹脂系膜であって、表面におけるアニオン性親水基の濃度が、該アクリル樹脂系膜の表面から膜厚 $1/2$ の深さにおけるアニオン性親水基の濃度よりも高いアクリル樹脂系膜の、当該表面を、1分子内にアニオン性親水基を1個以上と重合性炭素炭素二重結合を含む基、アミノ基、メルカプト基、及び水酸基からなる群より選ばれる基を1個以上とを有する化合物（A）で処理することを特徴とする、変性アクリル樹脂膜の製造方法。
- [請求項7] 基材上に前記アクリル樹脂系膜を形成する工程を含む請求項6記載の変性アクリル樹脂膜の製造方法。
- [請求項8] 前記アクリル樹脂系膜は、基材と接している側と反対側の表面におけるアニオン性親水基の濃度が、該アクリル樹脂系膜の表面から膜厚 $1/2$ の深さにおけるアニオン性親水基の濃度よりも高いものである請求項7記載の変性アクリル樹脂膜の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/065722

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08J7/12(2006.01) i, C08J7/16(2006.01) i</i></p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>											
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <i>C08J5/00-5/02, C08J5/12-5/22, C08J7/00-7/02, C08J7/12-7/18</i></p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched <i>Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2013</i> <i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013</i></p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>											
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">Category*</th> <th style="width:70%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width:20%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td align="center">Y</td> <td> <p>WO 2012/014829 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 02 February 2012 (02.02.2012), claims 1, 4, 6, 7; paragraphs [0001], [0066] to [0068], [0100] to [0110], [0163] to [0165], [0193] & US 2013/0156959 A1 & EP 2599799 A & CN 103025766 A & KR 10-2013-0036059 A</p> </td> <td align="center">1-8</td> </tr> <tr> <td align="center">Y</td> <td> <p>JP 2001-098007 A (Kawamura Institute of Chemical Research), 10 April 2001 (10.04.2001), claims 1, 2, 8, 9; paragraphs [0025], [0034], [0049], [0052] to [0055] (Family: none)</p> </td> <td align="center">1-8</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	Y	<p>WO 2012/014829 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 02 February 2012 (02.02.2012), claims 1, 4, 6, 7; paragraphs [0001], [0066] to [0068], [0100] to [0110], [0163] to [0165], [0193] & US 2013/0156959 A1 & EP 2599799 A & CN 103025766 A & KR 10-2013-0036059 A</p>	1-8	Y	<p>JP 2001-098007 A (Kawamura Institute of Chemical Research), 10 April 2001 (10.04.2001), claims 1, 2, 8, 9; paragraphs [0025], [0034], [0049], [0052] to [0055] (Family: none)</p>	1-8
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.									
Y	<p>WO 2012/014829 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 02 February 2012 (02.02.2012), claims 1, 4, 6, 7; paragraphs [0001], [0066] to [0068], [0100] to [0110], [0163] to [0165], [0193] & US 2013/0156959 A1 & EP 2599799 A & CN 103025766 A & KR 10-2013-0036059 A</p>	1-8									
Y	<p>JP 2001-098007 A (Kawamura Institute of Chemical Research), 10 April 2001 (10.04.2001), claims 1, 2, 8, 9; paragraphs [0025], [0034], [0049], [0052] to [0055] (Family: none)</p>	1-8									
<p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>											
<p>* Special categories of cited documents:</p> <table style="width:100%;"> <tr> <td style="width:50%;"> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width:50%;"> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>							
<p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>										
<p>Date of the actual completion of the international search 03 September, 2013 (03.09.13)</p>		<p>Date of mailing of the international search report 17 September, 2013 (17.09.13)</p>									
<p>Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office</p>		<p>Authorized officer</p>									
<p>Facsimile No.</p>		<p>Telephone No.</p>									

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/065722

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 05-186620 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 27 July 1993 (27.07.1993), claims 1, 2; examples (Family: none)	1-3, 5-8
Y	WO 2007/064003 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 07 June 2007 (07.06.2007), claims 1, 4, 5; paragraphs [0040] to [0043], [0054] & US 2009/0191373 A1 & EP 1955782 A1 & CN 101309760 A & KR 10-2008-0075540 A	3, 4
Y	JP 2009-073923 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 09 April 2009 (09.04.2009), claims (Family: none)	3
Y	JP 2008-185530 A (AI Bio-chips Co., Ltd.), 14 August 2008 (14.08.2008), paragraph [0039] (Family: none)	3
Y	JP 2011-219512 A (Menicon Co., Ltd.), 04 November 2011 (04.11.2011), paragraphs [0076], [0079], [0161] (Family: none)	3
A	JP 10-101827 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 21 April 1998 (21.04.1998), claims (Family: none)	1-8
A	JP 10-053658 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 24 February 1998 (24.02.1998), claim 1; paragraphs [0042] to [0045] & US 5889073 A	1-8
A	JP 04-175349 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 23 June 1992 (23.06.1992), claims & US 5503897 A & EP 429009 A2	1-8
A	JP 2000-319406 A (Kawamura Institute of Chemical Research), 21 November 2000 (21.11.2000), claim 1; paragraphs [0010], [0027] (Family: none)	1-8
A	WO 2009/099210 A1 (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 13 August 2009 (13.08.2009), claims 1, 2; paragraphs [0041], [0044] (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08J7/12(2006.01)i, C08J7/16(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 (IPC)) Int.Cl. C08J5/00-5/02, C08J5/12-5/22, C08J7/00-7/02, C08J7/12-7/18		
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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2013年 日本国実用新案登録公報 1996-2013年 日本国登録実用新案公報 1994-2013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
Y	WO 2012/014829 A1 (三井化学株式会社) 2012.02.02 請求項 1, 4, 6, 7, 【0001】, 【0066】 - 【0068】, 【0100】 - 【0110】, 【0163】 - 【0165】, 【0193】 & US 2013/0156959 A1 & EP 2599799 A & CN 103025766 A & KR 10-2013-0036059 A	1-8
Y	JP 2001-098007 A (財団法人川村理化学研究所) 2001.04.10 請求項 1, 2, 8, 9, 【0025】, 【0034】, 【0049】, 【0052】 - 【0055】 (ファミリーなし)	1-8
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 03.09.2013	国際調査報告の発送日 17.09.2013	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/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) 岸 進 電話番号 03-3581-1101 内線 3474	4S 3549

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
Y	JP 05-186620 A (三菱レイヨン株式会社) 1993.07.27 請求項 1, 2, 実施例 (ファミリーなし)	1-3, 5-8
Y	WO 2007/064003 A1 (三井化学株式会社) 2007.06.07 請求の範囲 1, 4, 5, 【0040】 - 【0043】, 【0054】 & US 2009/0191373 A1 & EP 1955782 A1 & CN 101309760 A & KR 10-2008-0075540 A	3, 4
Y	JP 2009-073923 A (三井化学株式会社) 2009.04.09 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	3
Y	JP 2008-185530 A (株式会社A I バイオチップス) 2008.08.14 【0039】 (ファミリーなし)	3
Y	JP 2011-219512 A (株式会社メニコン) 2011.11.04 【0076】, 【0079】, 【0161】 (ファミリーなし)	3
A	JP 10-101827 A (積水化学工業株式会社) 1998.04.21 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 10-053658 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1998.02.24 請求項 1, 【0042】 - 【0045】 & US 5889073 A	1-8
A	JP 04-175349 A (三菱レイヨン株式会社) 1992.06.23 特許請求の範囲 & US 5503897 A & EP 429009 A2	1-8
A	JP 2000-319406 A (財団法人川村理化学研究所) 2000.11.21 請求項 1, 【0010】, 【0027】 (ファミリーなし)	1-8
A	WO 2009/099210 A1 (三菱レイヨン株式会社) 2009.08.13 請求の範囲 1, 2, 【0041】, 【0044】 (ファミリーなし)	1-8