

(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
2017年1月19日(19.01.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/010517 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 183/00 (2006.01) C09D 7/12 (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01) C09K 3/18 (2006.01)
C09D 5/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/070700
- (22) 国際出願日: 2016年7月13日(13.07.2016)
- (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 2015-142033 2015年7月16日(16.07.2015) JP
- (71) 出願人: リンテック株式会社(LINTEC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1730001 東京都板橋区本町2 3番2 3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 廣永 麻貴(HIRONAGA, Maki); 〒1730001 東京都板橋区本町2 3番2 3号 リンテック株式会社内 Tokyo (JP). 宮田 壮(MIYATA, Sou); 〒1730001 東京都板橋区本町2 3番2 3号 リンテック株式会社内 Tokyo (JP). 小野 義友(ONO, Yoshitomo); 〒1730001 東京都板橋区本町2 3番2 3号 リンテック株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目2 5番2号
- 虎ノ門E Sビル7階 特許業務法人大谷特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (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: ANTIFOULING COMPOSITION, ANTIFOULING SHEET, AND PROCESS FOR PRODUCING ANTIFOULING SHEET

(54) 発明の名称: 防汚性組成物、防汚性シート、及び防汚性シートの製造方法

(57) Abstract: An antifouling composition which comprises a tetrafunctional silane-based compound having a specific structure as component (A), trifunctional silane-based compounds respectively having different specific structures as component (B) and component (C), and a metal catalyst as component (D) and which satisfies requirement (I): the ratio of the molar amount of component (A) to the molar amount of component (B), (A)/(B) (by mole), is 1.4 or higher and requirement (II): the ratio of the molar amount of component (B) to the total molar amount of component (B) and component (C), (B)/{(B)+(C)} (by mole), is 0.020 or higher; an antifouling sheet including an antifouling layer formed from the antifouling composition; and a process for producing the antifouling sheet.

(57) 要約: (A) 成分として特定構造を有する4官能シラン系化合物、(B) 成分及び(C) 成分としてそれぞれ異なる特定構造を有する3官能シラン系化合物、並びに(D) 成分として金属触媒を含有し、条件(I): (B) 成分のモル量に対する(A) 成分のモル量の比 [(A)/(B)] (モル比) が、1.4 以上、及び条件(II): (B) 成分及び(C) 成分の合計モル量に対する(B) 成分のモル量の比 [(B)/{(B)+(C)}] (モル比) が、0.020 以上を満たす、防汚性組成物、並びに当該防汚性組成物から形成されてなる防汚層を有する防汚性シート、及びその製造方法である。



WO 2017/010517 A1

明 細 書

発明の名称：

防汚性組成物、防汚性シート、及び防汚性シートの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、防汚性組成物、並びに当該防汚性組成物から形成されてなる防汚層を有する防汚性シート及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 一般に、建築用窓ガラス、自動車用窓ガラス、車両、航空機、船舶等の風防ガラス、水槽、船底窓、船底への海中生物付着防止用フィルム、防音壁等の道路用パネル、浴室等に設置された鏡、ガラス容器、ガラス装飾品等の成形品の表面には、水滴、傷、汚れ等の視界を妨げるものが付着しないことが望まれる。

このような成形品の表面に対して、防汚性物質からなる皮膜で被覆することで、若しくは、防汚性シートを貼付することで、撥水性や防汚性を付与することが行われている。

例えば、特許文献1には、無機化合物より形成されてなる下地層と、当該下地層の表面を被覆し、フッ素含有化合物より形成されてなる撥水膜とを有する積層体によって、ガラス等の基材を被覆した撥水膜被覆物品が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2010-285574号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、特許文献1に記載の撥水性被覆物品は、フッ素含有化合物から形成されてなる撥水膜を有するため、環境保護の観点からは好ましくない。

また、防汚性シートは、他の物質との接触によって、防汚層表面が傷付くリスクに曝されている。たとえ、擦り傷等の細かい傷であったとしても、視界を妨げる要因となるだけでなく、防汚層表面に付着した水滴が滑落しにくくなる要因になり得る。また、汚れが付着し易くなったり、付着した汚れが落ちにくくなる要因にもなり得る。そして、その結果、防汚層の防汚性が低下するといった問題がある。そのため、撥水性や防汚性を付与する防汚層には、より表面硬度が高く、より優れた摩擦特性を有する防汚層が要求される。更に、上記防汚層には、層の面状態や硬化性が良好であることも要求される。

[0005] 本発明は、面状態及び硬化性が良好であり、撥水性及び水滑落性が良好であり、かつ高い表面硬度及び低い摩擦係数を有する防汚層の形成材料となり得る防汚性組成物、並びに当該防汚性組成物から形成されてなる防汚層を有する防汚性シート及びその製造方法を提供することを目的とする。

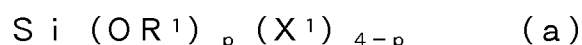
課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、特定構造の4官能シラン系化合物、少なくとも2種の特定構造を有する3官能シラン系化合物、並びに金属触媒を含み、各成分を特定の条件を満たすように含有する防汚性組成物が、上記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、本発明は、下記[1]～[14]を提供する。

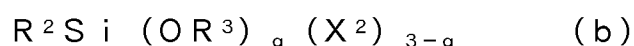
[1] 下記(A)～(D)成分を含有し、かつ下記条件(I)及び(II)を満たす、防汚性組成物。

(A) 成分：下記一般式(a)で表される4官能シラン系化合物



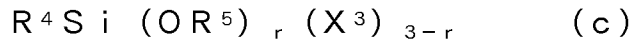
[一般式(a)中、R¹は、炭素数1～6のアルキル基を表し、X¹は、ハロゲン原子を表す。R¹及びX¹が複数存在する場合、複数のR¹及びX¹は、互いに同一でも、異なってもよい。pは0～4の整数を表す。]

(B) 成分：下記一般式(b)で表される3官能シラン系化合物



[一般式 (b) 中、 R^2 は、炭素数6～14のアルキル基を表す。 R^3 は、炭素数1～6のアルキル基を表し、 X^2 は、ハロゲン原子を表す。 R^3 及び X^2 が複数存在する場合、複数の R^3 及び X^2 は、互いに同一でも、異なってもよい。 q は0～3の整数を表す。]

(C) 成分：下記一般式 (c) で表される3官能シラン系化合物



[一般式 (c) 中、 R^4 は、炭素数1～3のアルキル基を表す。 R^5 は、炭素数1～6のアルキル基を表し、 X^3 は、ハロゲン原子を表す。 R^5 及び X^3 が複数存在する場合、複数の R^5 及び X^3 は、互いに同一でも、異なってもよい。 r は0～3の整数を表す。]

(D) 成分：金属触媒

条件 (I) : (B) 成分のモル量に対する (A) 成分のモル量の比 [(A) / (B)] (モル比) が、1.4以上

条件 (II) : (B) 成分及び (C) 成分の合計モル量に対する (B) 成分のモル量の比 [(B) / {(B) + (C)}] (モル比) が、0.020以上

[2] (D) 成分の含有量が、(A) 成分、(B) 成分及び (C) 成分の合計100モル%に対して、0.010モル%以上、50.000モル%以下である、上記 [1] に記載の防汚性組成物。

[3] (D) 成分が、触媒作用発現のために光照射を必要としない金属触媒である、上記 [1] 又は [2] に記載の防汚性組成物。

[4] (D) 成分が、チタン系触媒、ジルコニウム系触媒、パラジウム系触媒、錫系触媒、アルミニウム系触媒、及び亜鉛系触媒からなる群から選ばれる少なくとも1種である、上記 [1] ～ [3] のいずれかに記載の防汚性組成物。

[5] 更に (E) 成分である酸触媒を含み、(E) 成分の含有量が、(A) 成分、(B) 成分及び (C) 成分の合計100モル%に対して、0.010モル%以上、1.000モル%以下である、上記 [1] ～ [4] のいずれかに記載の防汚性組成物。

[6] (E)成分が、塩酸、リン酸、酢酸、ギ酸、硫酸、メタンスルホン酸、臭酸、p-トルエンスルホン酸、及びトリフルオロ酢酸からなる群から選ばれる少なくとも1種である、上記[5]に記載の防汚性組成物。

[7] 前記防汚性組成物中の(A)成分、(B)成分、(C)成分、(D)成分及び(E)成分の合計含有量が、当該防汚性組成物の全量100質量%に対して、50質量%以上、100質量%以下である、上記[5]又は[6]に記載の防汚性組成物。

[8] 上記[1]～[7]のいずれかに記載の防汚性組成物から形成される防汚層を有する、防汚性シート。

[9] 基材上に前記防汚層を有する、上記[8]に記載の防汚性シート。

[10] 前記防汚層が、2枚の剥離材で挟持された構成を有する、上記[8]に記載の防汚性シート。

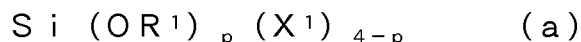
[11] 更に粘着剤層を有する、上記[8]～[10]のいずれかに記載の防汚性シート。

[12] 前記防汚層の厚さが40 μ m以下である、上記[8]～[11]のいずれかに記載の防汚性シート。

[13] 下記工程(1)及び(2)を有する、防汚性シートの製造方法。

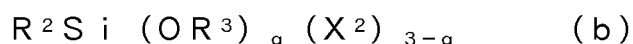
工程(1)：下記(A)～(D)成分を含有し、かつ下記条件(I)及び(II)を満たす、防汚性組成物を調製する工程

(A)成分：下記一般式(a)で表される4官能シラン系化合物



[一般式(a)中、R¹は、炭素数1～6のアルキル基を表し、X¹は、ハロゲン原子を表す。R¹及びX¹が複数存在する場合、複数のR¹及びX¹は、互いに同一でも、異なってもよい。pは0～4の整数を表す。]

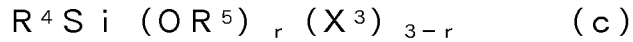
(B)成分：下記一般式(b)で表される3官能シラン系化合物



[一般式(b)中、R²は、炭素数6～14のアルキル基を表す。R³は、炭素数1～6のアルキル基を表し、X²は、ハロゲン原子を表す。R³及びX²が

複数存在する場合、複数の R^3 及び X^2 は、互いに同一でも、異なってもよい。 q は0～3の整数を表す。]

(C) 成分：下記一般式(c)で表される3官能シラン系化合物



[一般式(c)中、 R^4 は、炭素数1～3のアルキル基を表す。 R^5 は、炭素数1～6のアルキル基を表し、 X^3 は、ハロゲン原子を表す。 R^5 及び X^3 が複数存在する場合、複数の R^5 及び X^3 は、互いに同一でも、異なってもよい。 r は0～3の整数を表す。]

(D) 成分：金属触媒

条件(I)：(B)成分のモル量に対する(A)成分のモル量の比〔(A)／(B)〕(モル比)が、1.4以上

条件(II)：(B)成分及び(C)成分の合計モル量に対する(B)成分のモル量の比〔(B)／{(B)＋(C)}〕(モル比)が、0.020以上

工程(2)：当該防汚性組成物を基材又は剥離材上に塗布し、乾燥して防汚層を形成する工程

[14] 上記[13]に記載の製造方法により得られる、防汚性シート。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、面状態及び硬化性が良好であり、撥水性及び水滑落性が良好であり、かつ高い表面硬度及び低い摩擦係数を有する防汚層の形成材料となり得る防汚性組成物、並びに当該防汚性組成物から形成されてなる防汚層を有する防汚性シート及びその製造方法を提供し得る。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]本発明の防汚性シートに係る実施態様の一例である基材を有する防汚性シートの断面図である。

[図2]本発明の防汚性シートに係る実施態様の一例である基材を有さない防汚性シートの断面図である。

発明を実施するための形態

[0009] [防汚性組成物]

本発明の防汚性組成物は、(A)成分として一般式(a)で表される4官能シラン系化合物、(B)成分として一般式(b)で表される3官能シラン系化合物、(C)成分として一般式(c)で表される3官能シラン系化合物、並びに(D)成分として金属触媒を、後述する条件(I)及び(II)を満たすように含む。

なお、本発明の防汚性組成物は、更に(E)成分として酸触媒を含むことが好ましく、本発明の効果を損なわない範囲において、(A)～(E)成分以外のその他の添加剤を含有してもよい。

[0010] 本発明の防汚性組成物より形成されてなる防汚層は、面状態及び硬化性が良好であり、撥水性及び水滑落性が良好であり、かつ高い表面硬度及び低い摩擦係数を有するものとなる。

防汚性組成物中のシラン系化合物同士の縮合反応が進行し、重合体となることで防汚層が形成される。本発明者らは、シラン系化合物同士の反応により得られる重合体の構造について、炭素数が比較的多いアルキル基を有する3官能シラン系化合物である(B)成分を用いることで、(B)成分に由来する単位中のアルキル基(一般式(b)中の R^2)の存在が、撥水性の向上に寄与することに着目した。

その一方で、(B)成分に由来の単位が密になると、嵩高いアルキル基の立体障害等によって反応性が低下して、防汚層の硬化性が低下し、表面硬度も低下してしまう傾向にあると推測した。更に、(B)成分のみを用いた場合、硬化時における反応性が低下する。そのため、形成直後の防汚層中に、(A)成分及び(B)成分に由来する未反応のアルコキシ基(一般式(a)中の OR^1 、及び一般式(b)中の OR^3)、並びに前記アルコキシ基が加水分解した未縮合のシラノール基が存在(以下、両者を合わせて単に「未縮合点」ともいう。)し易くなる。長期間の屋外暴露等によって、当該未縮合点が徐々に反応して硬化収縮を起こすことにより、防汚層に歪が発生する。その結果、クラックの発生及び進行が促進されて、防汚層の耐候性が低下してしまうおそれがある。

[0011] そこで、本発明者らは、(B)成分とは異なる炭素数の少ないアルキル基を有する3官能シラン系化合物である(C)成分を併用し、(C)成分に由来する単位中のアルキル基(一般式(c)中の R^4)の占める割合を増やすことで、防汚層の硬化性が向上して、表面硬度が向上することに着目した。

しかし、その一方で、撥水性の向上に寄与するものと考えられる(B)成分に由来する単位が疎になることから、撥水性が低下するものと考えられた。更に、本発明者らにより、(C)成分のみを用いた場合、摩擦係数が増加してしまい摩擦特性に劣るという欠点を確認された。

[0012] 同様に、本発明者らは、(B)成分に由来する単位の間、スペーサーの役割を担う4官能シラン系化合物である(A)成分に由来する単位を導入することにも着目した。

しかし、この場合にも、(A)成分に由来する単位が増加すると、撥水性の向上に寄与するものと考えられる(B)成分に由来する単位が疎になるものと推測された。更に、防汚層表面に存在する水酸基が増加して、防汚層の撥水性も大きく低下してしまう傾向にあるものと推測された。

したがって、単に、(A)～(C)成分を配合しても、通常は、表面硬度、撥水性、摩擦特性のいずれかが犠牲になり、特に、表面硬度と撥水性についてはトレードオフの関係になるものと考えられる。

[0013] しかしながら、驚くべきことに、本発明者らは、以下の要件を満たすことで、良好な撥水性、及び優れた表面硬度を両立し、更には、良好な摩擦特性をも発現する防汚層を形成し得ることを見出した。

すなわち、(B)成分に由来する単位中のアルキル基(一般式(b)中の R^2)及び(C)成分に由来する単位中のアルキル基(一般式(c)中の R^4)について、それぞれ特定の炭素数を選択した。

そして、後述する特定の条件(I)を満たすように(A)成分を導入し、後述する特定の条件(II)を満たすように(B)成分と(C)成分とを併用した。

更に、(D)成分として金属触媒を用いることで、(A)成分、(B)成

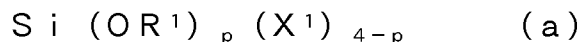
分、及び（C）成分の縮合反応を効果的に進行させた。

その結果、上記各特性を発現する防汚層を形成し得ることを見出し、本発明を完成させたものである。

以下、本発明の防汚性組成物に含まれる各成分について説明する。

[0014] <（A）成分：一般式（a）で表される4官能シラン系化合物>

本発明の防汚性組成物は、（A）成分として下記一般式（a）で表される4官能シラン系化合物を含む。



[一般式（a）中、R¹は、炭素数1～6のアルキル基を表し、X¹は、ハロゲン原子を表す。R¹及びX¹が複数存在する場合、複数のR¹及びX¹は、互いに同一でも、異なってもよい。pは0～4の整数を表す。]

[0015] R¹として選択し得るアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、ネオペンチル基、メチルペンチル基等が挙げられる。これらの中でも、より良好な硬化性を得る観点から、メチル基、エチル基、又はn-プロピル基が好ましく、メチル基又はエチル基がより好ましい。

R¹として選択し得るアルキル基は、直鎖及び分岐鎖のいずれであってもよいが、直鎖であることが好ましい。

[0016] X¹として選択し得るハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子が好ましく、塩素原子がより好ましい。

なお、上記の一般式（a）で表されるシラン系化合物は、単独で又は2種以上を組み合わせて用いてもよい。

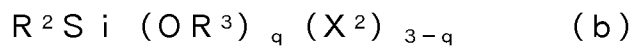
また、（A）成分としては、前記一般式（a）中のpが4であるシラン系化合物を含むことが好ましい。

[0017] 防汚性組成物中の（A）成分の含有量は、防汚性組成物から形成される防汚層の硬化性を向上させる観点、良好な面状態を得る観点、及び、高い表面硬度を得る観点から、（A）成分、（B）成分及び（C）成分の合計100

モル%に対して、好ましくは45.00モル%以上、より好ましくは55.00モル%以上、更に好ましくは65.00モル%以上、より更に好ましくは75.00モル%以上であり、そして、好ましくは98.00モル%以下、より好ましくは96.00モル%以下である。なお、当該含有量は、各成分を配合する時の配合量から算出することもできる。

[0018] < (B) 成分：一般式 (b) で表される3官能シラン系化合物 >

本発明の防汚性組成物は、前記 (A) 成分と共に、(B) 成分として下記一般式 (b) で表される3官能シラン系化合物を含む。



[一般式 (b) 中、 R^2 は、炭素数6~14のアルキル基を表す。 R^3 は、炭素数1~6のアルキル基を表し、 X^2 は、ハロゲン原子を表す。 R^3 及び X^2 が複数存在する場合、複数の R^3 及び X^2 は、互いに同一でも、異なってもよい。 q は0~3の整数を表す。]

[0019] R^2 として選択し得るアルキル基の炭素数は6~14である。

当該アルキル基の炭素数が6未満であると、水滑落角が増加して撥水性が低下する傾向にある。このような観点から、当該アルキル基の炭素数は、好ましくは7以上、より好ましくは8以上、更に好ましくは9以上である。

当該アルキル基の炭素数が14を超えると、防汚性組成物から形成される防汚層の硬化性が劣る。また、当該アルキル基の炭素数が増加するほど、防汚性組成物がゲル化し易く、当該防汚性組成物から形成される防汚層の面状態も悪化する傾向にある。このような観点から、当該アルキル基の炭素数は、好ましくは13以下、より好ましくは12以下、更に好ましくは11以下である。

[0020] R^2 として選択し得るアルキル基としては、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、 n -ノニル基、 n -デシル基、 n -ウンデシル基、 n -ドデシル基、 n -トリデシル基、 n -テトラデシル基、メチルペンチル基、ペンチルヘキシル基、ブチルペンチル基、2-エチルヘキシル基等が挙げられる。

なお、 R^2 として選択し得るアルキル基としては、直鎖又は分岐鎖のいずれであってもよいが、防汚性組成物から形成される防汚層の硬化性及び面状態を向上させる観点から、直鎖であることが好ましい。防汚層の硬化性及び面状態の観点から、 n -ヘキシル基、 n -デシル基、又は n -ドデシル基等が好ましく、また、より良好な撥水性を得る観点からは、 n -デシル基、又は n -ドデシル基が好ましく、防汚層の硬化性及び面状態、表面硬度並びに撥水性を良好なバランスで両立する観点からは、 n -デシル基がより好ましい。

[0021] R^3 として選択し得るアルキル基、及び X^2 として選択し得るハロゲン原子としては、上述の一般式 (a) 中の R^1 として選択し得るアルキル基、 X^1 として選択し得るハロゲン原子と同じものが挙げられる。

なお、上記の一般式 (b) で表される3官能シラン系化合物は、単独で又は2種以上を組み合わせて用いてもよい。

また、(B)成分としては、前記一般式 (b) 中の q が3である3官能シラン系化合物を含むことが好ましい。

[0022] 防汚性組成物中の(B)成分の含有量は、(A)成分、(B)成分及び(C)成分の合計100モル%に対して、好ましくは0.30モル%以上、より好ましくは0.40モル%以上、更に好ましくは0.50モル%以上、より更に好ましくは0.80モル%以上である。また、防汚性組成物から形成される防汚層の面状態を良好とする観点、硬化性を向上させる観点、及び、高い表面硬度を得る観点から、好ましくは36.00モル%以下、より好ましくは33.00モル%以下、更に好ましくは26.00モル%以下、より更に好ましくは24.00モル%以下、より更に好ましくは19.00モル%以下である。なお、当該含有量は、各成分を配合する時の配合量から算出することもできる。

[0023] (条件(1)について)

本発明の防汚性組成物は、前記(A)成分及び(B)成分の関係において、下記条件(1)を満たす防汚性組成物である。

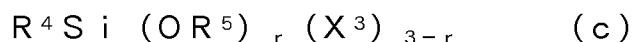
条件 (1) : (B) 成分のモル量に対する (A) 成分のモル量の比 [(A) / (B)] (モル比) が、1.4 以上

当該 [(A) / (B)] (モル比) が、1.4 未満であると、防汚性組成物から形成される防汚層の硬化性、表面硬度が劣る。このような観点から、当該 [(A) / (B)] (モル比) は、好ましくは 1.5 以上、より好ましくは 1.9 以上、更に好ましくは 2.1 以上、より更に好ましくは 2.5 以上、より更に好ましくは 5.0 以上である。

また、当該 [(A) / (B)] (モル比) は、300.0 以下であることが好ましい。当該 [(A) / (B)] (モル比) が 300.0 以下であることで、(B) 成分中の R² で表されるアルキル基の存在割合が極端に減少することなく、防汚性組成物から形成される防汚層が、より良好な撥水性を有する。このような観点から、当該 [(A) / (B)] (モル比) は、より好ましくは 200.0 以下、更に好ましくは 150.0 以下、より更に好ましくは 100.0 以下、より更に好ましくは 90.0 以下である。

[0024] < (C) 成分 : 一般式 (c) で表される 3 官能シラン系化合物 >

本発明の防汚性組成物は、前記 (A) 成分及び (B) 成分と共に、(C) 成分として下記一般式 (c) で表される 3 官能シラン系化合物を含む。



[一般式 (c) 中、R⁴ は、炭素数 1~3 のアルキル基を表す。R⁵ は、炭素数 1~6 のアルキル基を表し、X³ は、ハロゲン原子を表す。R⁵ 及び X³ が複数存在する場合、複数の R⁵ 及び X³ は、互いに同一でも、異なってもよい。r は 0~3 の整数を表す。]

[0025] R⁴ として選択し得るアルキル基の炭素数は 1~3 である。

当該アルキル基の炭素数が 4 を超えると、防汚性組成物から形成される防汚層の硬化性が劣り、表面硬度も低下する傾向にある。

R⁴ として選択し得るアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、又はイソプロピル基が挙げられ、より良好な水滑落性を得る観点から、メチル基、又はエチル基が好ましく、また、より高い表面硬度及び低い

摩擦係数を得る観点から、メチル基がより好ましい。

[0026] R^5 として選択し得るアルキル基、及び X^3 として選択し得るハロゲン原子としては、上述の一般式(a)中の R^1 として選択し得るアルキル基、 X^1 として選択し得るハロゲン原子と同じものが挙げられる。

なお、上記の一般式(c)で表される3官能シラン系化合物は、単独で又は2種以上を組み合わせて用いてもよい。

また、(C)成分としては、前記一般式(c)中の r が3である3官能シラン系化合物を含むことが好ましい。

[0027] 防汚性組成物中の(C)成分の含有量は、防汚性組成物から形成される防汚層の硬化性を向上させる観点、良好な面状態を得る観点、及び、高い表面硬度を得る観点から、(A)成分、(B)成分及び(C)成分の合計100モル%に対して、好ましくは0.50モル%以上、より好ましくは0.80モル%以上、更に好ましくは1.00モル%以上、より更に好ましくは1.30モル%以上であり、そして、好ましくは40.00モル%以下、より好ましくは38.00モル%以下である。なお、当該含有量は、各成分を配合する時の配合量から算出することもできる。

[0028] 本発明の防汚性組成物は、前記(A)成分及び(C)成分の関係において、(C)成分のモル量に対する(A)成分のモル量の比〔(A) / (C)〕(モル比)は、特に制限はなく、1.0以上であることが好ましい。また、当該〔(A) / (C)〕(モル比)は、70.0以下であることが好ましい。

[0029] (条件(II)について)

本発明の防汚性組成物は、前記(B)成分及び(C)成分との関係において、下記条件(II)を満たす防汚性組成物である。

条件(II) : (B)成分及び(C)成分の合計モル量に対する(B)成分のモル量の比〔(B) / {(B) + (C)}〕(モル比)が、0.020以上

当該〔(B) / {(B) + (C)}〕(モル比)が、0.020未満であ

ると、防汚性組成物から形成される防汚層の静摩擦係数及び動摩擦係数が高くなり、摩擦特性に劣る。また、(B)成分中の R^2 で表されるアルキル基の存在割合が極端に減少することで、防汚性組成物から形成される防汚層の水接触角が低下して、撥水性に劣る。このような観点から、当該 $[(B) / \{(B) + (C)\}]$ (モル比)は、好ましくは0.025以上、より好ましくは0.035以上、更に好ましくは0.045以上、より更に好ましくは0.050以上である。

当該 $[(B) / \{(B) + (C)\}]$ (モル比)の上限は、特に制限はなく、当該 $[(B) / \{(B) + (C)\}]$ (モル比)は、好ましくは0.995以下、より好ましくは0.990以下、更に好ましくは0.980以下、より更に好ましくは0.950以下である。

[0030] なお、本発明の防汚性組成物は、3官能シラン系化合物として(B)成分と(C)成分とを上記条件(1)及び条件(11)を満たすように含むことで、防汚性組成物から形成される防汚層の高い表面硬度と低い摩擦係数とを両立することができる。また、(C)成分を含むことで、防汚性組成物から形成される防汚層の耐候性向上が期待できる。

[0031] また、本発明の防汚性組成物は、(A)成分、(B)成分及び(C)成分の関係において、(B)成分及び(C)成分の合計モル量に対する(A)成分のモル量の比 $[(A) / \{(B) + (C)\}]$ (モル比)が、好ましくは0.50以上、より好ましくは0.90以上である。また、当該 $[(A) / \{(B) + (C)\}]$ (モル比)は、好ましくは25.00以下、より好ましくは20.00以下である。

[0032] <(D)成分：金属触媒>

本発明の防汚性組成物は、(A)～(C)成分と共に、更に(D)成分として金属触媒を含む。当該金属触媒を含まない場合、(A)成分、(B)成分及び(C)成分の縮合反応を効果的に促進させることができず、防汚性組成物から形成される防汚層の硬化性を十分に向上させることができない。

また、(D)成分を含まない防汚性組成物の場合、比較的低温下(130

℃以下) の場合には、十分に硬化反応を進行させることができない。そのため、例えば、塩化ビニル樹脂等の耐熱性が低い基材上に、当該防汚性組成物から形成される防汚層を形成したい場合、基材の熱収縮を抑え得るほどの低温下において防汚層を形成しようとする、防汚層の硬化性が不十分となる虞がある。逆に、硬化反応を十分に進行させるため、比較的高温下(130℃越え)で硬化させようとした場合、基材が熱収縮を生じてしまう虞がある。

[0033] 当該金属触媒としては、触媒作用発現のために光照射を必要としない金属触媒であることが好ましい。

なお、本明細書において、当該「触媒作用発現のために光照射を必要としない金属触媒」とは、前記(A)成分、(B)成分及び(C)成分との縮合反応に対する触媒作用を発現するために光照射を必要としない金属触媒のことを指す。例えば、酸化チタン(TiO_2)や酸化亜鉛(ZnO)等の、光照射により電子と正孔を生成することで酸化反応及び還元反応を引き起こすといった、触媒作用発現のために光照射が必要とされる、一般に光触媒と呼ばれるものは除かれる。

なお、防汚層が上記「触媒作用発現のために光照射を必要としない金属触媒」を含有する場合には、光触媒を用いた場合に生じる虞がある不具合を回避できる。当該、光触媒を用いた場合に生じる虞がある不具合とは、例えば、光触媒自体が固形物であることに起因して防汚層の表面粗さが大きくなることによる撥水性の低下や、光触媒の親水性付与効果による撥水性の低下、並びにシラン化合物の重合体の加水分解を促進することによる防汚層の耐久性の低下といった問題が挙げられる。

[0034] 当該金属触媒としては、チタン系触媒、ジルコニウム系触媒、パラジウム系触媒、錫系触媒、アルミニウム系触媒、及び亜鉛系触媒からなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

[0035] 上記チタン系触媒としては、チタン原子を含有する光触媒以外の化合物であることが好ましく、例えば、チタンアルコキシド、チタンキレート、チタ

ンアシレート等が挙げられ、チタンの水酸化物、酢酸塩、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、又は塩化物等であってもよい。

チタンアルコキシドとしては、例えば、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラノルマルブトキシド、チタンブトキシドダイマー、チタンテトラ-2-エチルヘキソキシド等が挙げられる。

チタンキレートとしては、例えば、チタンジイソプロポキシビス（アセチルアセトネート）、チタンテトラアセチルアセトネート等のチタンアセチルアセトネート；チタンジイソプロポキシビス（エチルアセトアセテート）等のチタンエチルアセトアセテート；チタンジイソプロポキシビス（トリエタノールアミネート）等のチタントリエタノールアミネート；チタンテトラオクチレングリコネート、チタンジオクチロキシビス（オクチレングリコネート）、チタンジ-2-エチルヘキソキシビス（2-エチル-3-ヒドロキシヘキソキシド）等のチタンオクチレングリコネート；チタンラクテート、チタンラクテートアンモニウム塩等が挙げられる。

チタンアシレートとしては、例えば、ポリヒドロキシチタンステアレート等が挙げられる。

[0036] 上記ジルコニウム系触媒としては、ジルコニウム原子を含有する光触媒以外の化合物であることが好ましく、例えば、ジルコニウムアルコキシド、ジルコニウムキレート、ジルコニウムアシレート等が挙げられ、ジルコニウムの水酸化物、酢酸塩、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、又は塩化物等であってもよい。

ジルコニウムアルコキシドとしては、例えば、ジルコニウムテトラノルマルプロポキシド、ジルコニウムテトラノルマルブトキシド等が挙げられる。

ジルコニウムキレートとしては、例えば、ジルコニウムトリブトキシモノアセチルアセトネート、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート等のジルコニウムアセチルアセトネート；ジルコニウムジブトキシビス（エチルアセトアセテート）等のジルコニウムエチルアセトアセテート；塩化ジルコニル化合物、ジルコニウムラクテートアンモニウム塩等が挙げられる。

ジルコニウムアシレートとしては、例えば、オクチル酸ジルコニウム化合物、ステアリン酸ジルコニウム等が挙げられる。

[0037] 上記パラジウム系触媒としては、パラジウム原子を含有する光触媒以外の化合物であることが好ましく、例えば、パラジウム、塩化パラジウム、水酸化パラジウム、パラジウム炭素触媒（Pd/C）等が挙げられる。

[0038] 上記錫系触媒としては、錫原子を含有する光触媒以外の化合物であることが好ましく、例えば、スタナスオクトエート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫メルカプタイド、ジブチル錫ジチオカルボキシレート、ジブチル錫ジマレエート、ジオクチル錫メルカプタイド、ジオクチル錫チオカルボキシレート等の有機錫化合物、又は無機錫化合物が挙げられる。

[0039] 上記アルミニウム系触媒としては、アルミニウム原子を含有する光触媒以外の化合物であることが好ましく、例えば、アルミニウムのアセトアセテート錯体、又はアルミニウムのアセチルアセトネート錯体等が挙げられる。

アルミニウムのアセトアセテート錯体としては、例えば、ジイソプロポキシアルミニウムモノオレイルアセトアセテート、モノイソプロポキシアルミニウムビスオレイルアセトアセテート、モノイソプロポキシアルミニウムモノオレエートモノエチルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムモノラウリルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムモノステアリルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムモノイソステアリルアセトアセテート、モノイソプロポキシアルミニウムモノ-N-ラウロイル-β-アラネートモノラウリルアセトアセテート、アルミニウムトリスアセチルアセトネート等が挙げられる。

アルミニウムのアセチルアセトネート錯体としては、例えば、モノアセチルアセトネートアルミニウムビス（イソブチルアセトアセテート）キレート、モノアセチルアセトネートアルミニウムビス（2-エチルヘキシルアセトアセテート）キレート、モノアセチルアセトネートアルミニウムビス（ドデシルアセトアセテート）キレート、モノアセチルアセトネートアルミニウム

ビス（オレイルアセトアセテート）キレート等が挙げられる。

[0040] 上記亜鉛系触媒としては、亜鉛原子を含有する光触媒以外の化合物であることが好ましく、例えば、亜鉛－クロム酸化物、亜鉛－アルミニウム酸化物、亜鉛－アルミニウム－クロム酸化物、亜鉛－クロム－マンガン酸化物、亜鉛－鉄酸化物、亜鉛－鉄－アルミニウム酸化物等が挙げられる。

[0041] なお、上記金属触媒としては、単独で又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

また、シラン系化合物同士の縮合反応を効果的に促進させ、防汚性組成物から形成される防汚層の硬化性を向上させる観点、及び、比較的低温下（130℃以下）でも硬化反応を進行させ得る防汚性組成物とする観点から、少なくとも上記チタン系触媒を含有していることが好ましい。

当該チタン系触媒としては、チタンキレートが好ましく、チタンエチルアセトアセテート、チタンアセチルアセトネート又はチタンオクチレングリコネートがより好ましく、チタンエチルアセトアセテートが更に好ましく、チタンジイソプロポキシビス（エチルアセトアセテート）がより更に好ましい。

[0042] 防汚性組成物中の（D）成分の含有量は、防汚性組成物から形成される防汚層の硬化性を向上させる観点、及び、比較的低温下（130℃以下）でも硬化反応を進行させ得る防汚性組成物とする観点から、（A）成分、（B）成分及び（C）成分の合計100モル%に対して、好ましくは0.010モル%以上、より好ましくは0.100モル%以上、更に好ましくは0.150モル%以上、より更に好ましくは0.300モル%以上、より更に好ましくは0.500モル%以上、より更に好ましくは1.000モル%以上である。そして、当該含有量は、好ましくは50.000モル%以下、より好ましくは30.000モル%以下、更に好ましくは20.000モル%以下、より更に好ましくは10.000モル%以下、より更に好ましくは6.000モル%以下、より更に好ましくは3.000モル%以下である。

なお、当該含有量は、各成分を配合する時の配合量から算出することもで

きる。

[0043] <(E)成分：酸触媒>

本発明の防汚性組成物は、防汚性組成物から形成される防汚層の硬化性をより向上させる観点から、更に(E)成分として酸触媒を含むことが好ましい。

防汚性組成物中に酸触媒を含有することで、(A)成分、(B)成分及び(C)成分が有する反応性官能基の加水分解が促進される。その結果、シラン系化合物同士の縮重合反応がより促進され、硬化性に優れた防汚層を形成することができる。

上記酸触媒としては、(A)成分、(B)成分及び(C)成分の反応性官能基の加水分解を促進させる作用を有する成分であれば特に制限はない。例えば、防汚性組成物から形成される防汚層の硬化性をより向上させる観点から、塩酸、リン酸、酢酸、ギ酸、硫酸、メタンスルホン酸、臭酸、p-トルエンスルホン酸、及びトリフルオロ酢酸からなる群より選ばれる1種以上を含むことが好ましく、塩酸を含むことがより好ましい。

なお、上記酸触媒としては、単独で又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0044] 防汚性組成物中の(E)成分の含有量は、防汚性組成物から形成される防汚層の硬化性をより向上させる観点から、(A)成分、(B)成分及び(C)成分の合計100モル%に対して、好ましくは0.010モル%以上、より好ましくは0.030モル%以上、更に好ましくは0.050モル%以上、より更に好ましくは0.060モル%以上である。そして、当該含有量は、好ましくは1.000モル%以下、より好ましくは0.500モル%以下、更に好ましくは0.100モル%以下、より更に好ましくは0.075モル%以下である。なお、当該含有量は、各成分を配合する時の配合量から算出することもできる。

[0045] <その他の添加剤>

防汚性組成物には、上述の(A)～(E)成分以外に、本発明の効果を損

なわない範囲において、その他の添加剤を含有していてもよい。

その他の添加剤としては、例えば、樹脂成分、硬化剤、老化防止剤、光安定剤、難燃剤、導電剤、帯電防止剤、可塑剤等が挙げられる。

これらの添加剤のそれぞれの含有量は、防汚性組成物の全量に対して、好ましくは0～20質量%、より好ましくは0～10質量%、更に好ましくは0～5質量%、より更に好ましくは0～2質量%である。

[0046] なお、防汚性組成物中の（A）成分、（B）成分、（C）成分、及び（D）成分の合計含有量は、当該防汚性組成物の全量（固形分100質量%）に対して、好ましくは50質量%以上、より好ましくは65質量%以上、更に好ましくは80質量%以上、より更に好ましくは90質量%以上、より更に好ましくは95質量%以上、より更に好ましくは99質量%以上であり、そして、好ましくは100質量%以下である。なお、当該含有量は、各成分を配合する時の配合量から算出することもできる。

[0047] なお、防汚性組成物中の（A）成分、（B）成分、（C）成分、（D）成分及び（E）成分の合計含有量は、当該防汚性組成物の全量（固形分100質量%）に対して、好ましくは50質量%以上、より好ましくは65質量%以上、更に好ましくは80質量%以上、より更に好ましくは90質量%以上、より更に好ましくは95質量%以上、より更に好ましくは99質量%以上であり、そして、好ましくは100質量%以下である。また、当該含有量は、より好ましくは100質量%である。なお、当該含有量は、各成分を配合する時の配合量から算出することもできる。

[0048] <防汚性組成物の被塗布体>

本発明の防汚性組成物を塗布する対象物としては、防汚性が必要となる物であれば、特に制限はないが、ガラス、金属、合金、半導体、ゴム、布、プラスチック、セラミックス、木材、紙、繊維等に対して好適に用いることができ、ガラス、金属に対してより好適に用いることができる。また、金属酸化膜や樹脂塗装面に対しても好適に用いることができる。

当該防汚性組成物を被塗布体に塗布する場合、有機溶媒に溶かして、溶液

の形態とし、公知の塗布方法で塗布することが好ましい。

当該有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソプロピルアルコール、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸エチル、酢酸ブチル、トルエン、ミネラルスピリット等が挙げられる。

前記防汚性組成物を被塗布体に塗布する方法としては、特に制限はないが、例えば、スピンコート法、スプレーコート法、バーコート法、ナイフコート法、ロールナイフコート法、ロールコート法、ブレードコート法、ダイコート法、グラビアコート法等が挙げられる。

[0049] [防汚性シート]

本発明の防汚性シートは、上述の本発明の防汚性組成物から形成されてなる防汚層を有するものであれば、特に制限はない。

<防汚性シートの構成>

図1は、本発明の防汚性シートに係る実施態様の一例である、基材を有する防汚性シートの断面図である。

基材を有する防汚性シートとしては、例えば、図1(a)に示すような、基材12上に、防汚層11を有する防汚性シート1aが挙げられる。

また、図1(b)に示すような、基材12の防汚層11を有する面とは反対側の面上に、更に粘着剤層13及び剥離材14を設けた防汚性シート1bとしてもよい。

なお、この防汚性シート1a、1bの防汚層11上には、保存時の防汚層の保護のために、更に剥離材を設けてもよい。

[0050] 図2は、本発明の防汚性シートに係る実施態様の一例である、基材を有しない防汚性シートの断面図である。

基材を有しない防汚性シートとしては、例えば、図2(a)に示すような、防汚層11が2枚の剥離材14、14'で挟持された構成を有する防汚性シート2aが挙げられる。

また、図2(b)に示すような、図2(a)に示す構成において、更に、

防汚層 1 1 と剥離材 1 4' との間に粘着剤層 1 3 を設けた防汚性シート 2 b としてもよい。

[0051] <防汚層>

本発明の防汚性シートが有する防汚層は、上述の本発明の防汚性組成物から形成されてなる。

当該防汚層の厚さとしては、好ましくは $0.001\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.005\mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $0.01\mu\text{m}$ 以上、より更に好ましくは $0.05\mu\text{m}$ 以上、より更に好ましくは $0.10\mu\text{m}$ 以上である。また、当該厚さは、好ましくは $40\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $25\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $15\mu\text{m}$ 以下、より更に好ましくは $5.0\mu\text{m}$ 以下、より更に好ましくは $1.0\mu\text{m}$ 以下、より更に好ましくは $0.80\mu\text{m}$ 以下である。

[0052] 上記防汚層の表面硬度は、好ましくは 0.8GPa 以上、より好ましくは 1.0GPa 以上、更に好ましくは 1.3GPa 以上、より更に好ましくは 1.5GPa 以上、より更に好ましくは 2.0GPa 以上、より更に好ましくは 2.5GPa 以上、より更に好ましくは 2.8GPa 以上である。また、当該表面硬度は、好ましくは 40GPa 以下、より好ましくは 30GPa 以下である。

また、上記防汚層の水接触角は、好ましくは 70° 以上、より好ましくは 80° 以上、更に好ましくは 95° 以上、より更に好ましくは 100° 以上である。また、当該水接触角は、好ましくは 179° 以下、より好ましくは 170° 以下、更に好ましくは 160° 以下である。

また、上記防汚層の水滑落角は、好ましくは 25° 以下、より好ましくは 20° 以下である。また、当該水滑落角は、好ましくは 0.001° 以上、より好ましくは 0.002° 以上である。

[0053] また、上記防汚層の静摩擦係数は、好ましくは 0.33 以下、より好ましくは 0.30 以下、更に好ましくは 0.25 以下、より更に好ましくは 0.20 以下である。また、当該静摩擦係数は、好ましくは 0.01 以上、より

好ましくは0.05以上である。

また、上記防汚層の動摩擦係数は、好ましくは0.34以下、より好ましくは0.32以下、更に好ましくは0.26以下、より更に好ましくは0.23以下である。また、当該動摩擦係数は、好ましくは0.01以上、より好ましくは0.05以上である。

なお、上記の厚さ、表面硬度、水接触角、水滑落角、静摩擦係数、及び動摩擦係数は、それぞれ後述する実施例に記載の方法により測定することができる。

[0054] <基材>

本発明の防汚性シートの一態様で用いる基材としては、例えば、紙基材、樹脂フィルム、樹脂シート、紙基材を樹脂でラミネートした基材、ガラスシート、金属箔、金属シート等が挙げられ、防汚性シートの用途に応じて適宜選択することができる。

紙基材を構成する紙としては、例えば、薄葉紙、中質紙、上質紙、含浸紙、コート紙、アート紙、硫酸紙、グラシン紙等が挙げられる。

樹脂フィルム又は樹脂シートを構成する樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体等、エチレン-メタクリル酸共重合体のビニル系樹脂；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等のポリエステル系樹脂；ポリスチレン；アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体；三酢酸セルロース；ポリカーボネート；ポリウレタン、アクリル変性ポリウレタン等のウレタン系樹脂等が挙げられる。

[0055] 紙基材を樹脂でラミネートした基材としては、上記の紙基材を、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂でラミネートしたラミネート紙等が挙げられる。

これらの基材の中でも、樹脂フィルム又は樹脂シートが好ましく、ポリエステル系樹脂からなる樹脂フィルム又は樹脂シートがより好ましく、ポリエ

チレンテレフタレート（PET）からなる樹脂フィルム又は樹脂シートが更に好ましい。

金属箔又は金属シートとしては、特に制限はないが、例えば、アルミニウム、ニッケル、ステンレス、銅、チタン、若しくはタングステン等の各種金属からなる金属箔又は金属シートが挙げられる。

[0056] 本発明の防汚性シートの一態様で用いる基材として、防汚層又は後述する耐候層との密着性を向上させる観点から、上述の基材の表面上にプライマー層を設けたプライマー層付き基材を用いてもよい。

プライマー層を構成する成分としては、例えば、ポリエステル系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリエステルウレタン系樹脂、アクリル系樹脂等が挙げられ、これらの樹脂は、単独で又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

また、本発明の防汚性シートの一態様で用いる基材として、上述の基材の表面上又はプライマー層付き基材の表面上に、更に高分子紫外線吸収剤からなる耐候層を設けた耐候層付き基材（耐候層と基材との間にプライマー層を有していてもよい）を用いてもよい。当該高分子紫外線吸収剤としては、紫外線吸収骨格がポリマー構造内に共有結合している構造を有するものであり、重量平均分子量が5,000以上のものが好ましく、より好ましくは10,000以上である。

[0057] また、本発明の防汚性シートの一態様で用いる基材が樹脂フィルム又は樹脂シートである場合、防汚層との密着性を向上させる観点から、必要に応じて、これら樹脂フィルム又は樹脂シートの表面に対して、酸化法や凹凸化法等の表面処理を施してもよい。

酸化法としては、特に限定されず、例えば、コロナ放電処理法、プラズマ処理法、クロム酸酸化（湿式）、火炎処理、熱風処理、オゾン・紫外線照射処理等が挙げられる。

また、凹凸化法としては、特に限定されず、例えば、サンドブラスト法、溶剤処理法等が挙げられる。

これらの表面処理は、基材の種類に応じて適宜選定されるが、防汚層との

密着性向上の観点、及び操作性の観点から、コロナ放電処理法が好ましい。

また、前述した各種基材の表面に金属を蒸着させた金属蒸着フィルム又は金属蒸着シートを用いてもよい。当該金属としては、特に制限はないが、例えば、アルミニウム、ニッケル、鉄、銅、金、銀、クロム等の各種金属及びそれらの炭化物、酸化物又は窒化物等が挙げられる。

[0058] 基材の厚さは、防汚性シートの用途に応じて適宜設定されるが、取扱性及び経済性の観点から、好ましくは10～250 μm 、より好ましくは15～200 μm 、更に好ましくは20～150 μm である。

なお、本発明で用いる基材には、更に、上述の高分子紫外線吸収剤以外の紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、帯電防止剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、着色剤等が含有されていてもよい。

[0059] <剥離材>

本発明の防汚性シートの一態様で用いる剥離材としては、両面剥離処理をされた剥離シートや、片面剥離処理をされた剥離シート等が用いられ、剥離材用の基材上に剥離剤を塗布したもの等が挙げられる。

剥離材用の基材としては、例えば、本発明の防汚性シートの一態様が有する基材として使用し得る、紙基材、樹脂フィルム、樹脂シート、紙基材を樹脂でラミネートした基材等が挙げられる。

剥離剤としては、例えば、シリコン系樹脂、オレフィン系樹脂、イソプレン系樹脂、ブタジエン系樹脂等のゴム系エラストマー、長鎖アルキル系樹脂、アルキド系樹脂、フッ素系樹脂等が挙げられる。

剥離材の厚さは、特に制限はなく、好ましくは10～200 μm 、より好ましくは25～150 μm である。

なお、前記防汚層が2枚の剥離材で挟持された構成を有する場合、当該2枚の剥離材は、互いに同一でも異なってもよい。

[0060] <粘着剤層>

本発明の防汚性シートが粘着剤層を有する場合、当該粘着剤層を構成する粘着剤としては、防汚性シートの用途に応じて適宜選択することができる。

具体的な粘着剤としては、例えば、アクリル系粘着剤、ウレタン系粘着剤、シリコン系粘着剤、ゴム系粘着剤、ポリエステル系粘着剤、紫外線等のエネルギー線により硬化する硬化型粘着剤等が挙げられる。

これらの粘着剤は、単独で又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

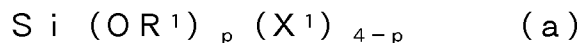
粘着剤層の厚さは、特に制限はなく、好ましくは1～100 μm、より好ましくは5～80 μmである。

[0061] [防汚性シートの製造方法]

本発明の防汚性シートの製造方法は、下記工程(1)及び(2)を有する。

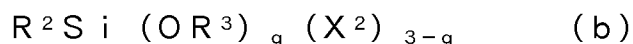
工程(1)：下記(A)～(D)成分を含有し、かつ下記条件(I)及び(II)を満たす、防汚性組成物を調製する工程

(A)成分：下記一般式(a)で表される4官能シラン系化合物



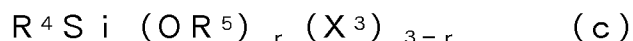
[一般式(a)中、R¹は、炭素数1～6のアルキル基を表し、X¹は、ハロゲン原子を表す。R¹及びX¹が複数存在する場合、複数のR¹及びX¹は、互いに同一でも、異なってもよい。pは0～4の整数を表す。]

(B)成分：下記一般式(b)で表される3官能シラン系化合物



[一般式(b)中、R²は、炭素数6～14のアルキル基を表す。R³は、炭素数1～6のアルキル基を表し、X²は、ハロゲン原子を表す。R³及びX²が複数存在する場合、複数のR³及びX²は、互いに同一でも、異なってもよい。qは0～3の整数を表す。]

(C)成分：下記一般式(c)で表される3官能シラン系化合物



[一般式(c)中、R⁴は、炭素数1～3のアルキル基を表す。R⁵は、炭素数1～6のアルキル基を表し、X³は、ハロゲン原子を表す。R⁵及びX³が複数存在する場合、複数のR⁵及びX³は、互いに同一でも、異なってもよい。rは0～3の整数を表す。]

(D) 成分：金属触媒

条件 (I) : (B) 成分のモル量に対する (A) 成分のモル量の比 $[(A) / (B)]$ (モル比) が、1.4 以上

条件 (II) : (B) 成分及び (C) 成分の合計モル量に対する (B) 成分のモル量の比 $[(B) / \{(B) + (C)\}]$ (モル比) が、0.020 以上

工程 (2) : 当該防汚性組成物を基材又は剥離材上に塗布し、乾燥して防汚層を形成する工程

[0062] なお、本発明の防汚性組成物を塗布する場合、有機溶媒に溶かして、溶液の形態として、基材又は剥離材上に公知の塗布方法で塗布することが好ましい。

当該有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソプロピルアルコール、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、トルエン等が挙げられる。

塗布方法としては、例えば、スピンコート法、スプレーコート法、バーコート法、ナイフコート法、ロールナイフコート法、ロールコート法、ブレードコート法、ダイコート法、グラビアコート法等が挙げられる。

[0063] 塗膜を形成した後、当該塗膜の乾燥温度及び乾燥時間については、特に制限はなく、適宜設定することができる。

なお、本発明の防汚性組成物は、130℃以下と比較的低温下でも硬化反応を進行させることができ、塩化ビニル等の耐熱性の低い基材を用いた場合に、当該基材の熱収縮を抑制することができる。

そのため、上記観点、及び生産性の観点から、当該乾燥温度としては、好ましくは10～130℃、より好ましくは20～120℃、更に好ましくは40～110℃、より更に好ましくは50～95℃である。

なお、形成した防汚層上に、保存時の防汚層の表面の保護のために、更に剥離材を積層してもよい。

更に、形成した防汚層上に、別の剥離材上に形成した粘着剤層を貼り合わせることで、図1(b)の防汚性シート1bや図2(b)の防汚性シート2

bのような、粘着剤層付きの防汚性シートを製造することもできる。

実施例

[0064] 実施例 1～21、比較例 1～5

(1) 防汚性組成物の調製

表 1 及び表 2 に示す種類及び配合比（有効成分比、モル％）で（A）成分、（B）成分及び（C）成分を配合し、エタノールを加えて希釈し、有効成分濃度 1.8 M の溶液を得た。当該溶液に表 1 及び表 2 に示す配合比（有効成分比、モル％）で、更に（E）成分である塩酸を配合して 1 分間攪拌した。攪拌後、当該溶液を 15 分間静置した。

次いで、表 1 及び表 2 に示す配合比（有効成分比、モル％）で（D）成分であるチタンジイソプロポキシビス（エチルアセトアセテート）を配合して、防汚性組成物の溶液を調製した。

(2) 防汚性シートの作製

基材として、片面にプライマー層が設けられたポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム（東洋紡株式会社製、製品名「コスモシャイン A-4100」、厚さ 50 μm ）を用いた。

当該プライマー層付き基材のプライマー層上に、マイヤーバーを用いて、上記のとおり調製した防汚性組成物の溶液を塗布して塗膜を形成した。

次いで、当該塗膜を 80 $^{\circ}\text{C}$ で 2 分間乾燥し、表 3 に示す厚さの防汚層を有する防汚性シートを作製した。

[0065] 各実施例及び各比較例での防汚性組成物の調製に際し使用した、表 1 及び表 2 に記載の各成分の詳細は以下のとおりである。

<（A）成分：一般式（a）で表される 4 官能シラン系化合物>

・「TEOS」：テトラエトキシシラン、前記一般式（a）中、 $p=4$ 、 R^1 = エチル基（炭素数：2）である 4 官能シラン系化合物。

<（B）成分：一般式（b）で表される 3 官能シラン系化合物>

・「ヘキシルトリメトキシシラン」：前記一般式（b）中の $q=3$ 、 $R^2=n$ -ヘキシル基（炭素数：6）、 R^3 = メチル基（炭素数：1）である 3 官能シ

ラン系化合物。

・「デシルトリメトキシシラン」：前記一般式（b）中の $q=3$ 、 $R^2=n$ －デシル基（炭素数：10）、 R^3 =メチル基（炭素数：1）である3官能シラン系化合物。

・「ドデシルトリメトキシシラン」：前記一般式（b）中の $q=3$ 、 $R^2=n$ －ドデシル基（炭素数：12）、 R^3 =メチル基（炭素数：1）である3官能シラン系化合物。

・「ヘキサデシルトリメトキシシラン」：前記一般式（b）中の $q=3$ 、 $R^2=n$ －ヘキサデシル基（炭素数：16）、 R^3 =メチル基（炭素数：1）である3官能シラン系化合物。

・「オクタデシルトリメトキシシラン」：前記一般式（b）中の $q=3$ 、 $R^2=n$ －オクタデシル基（炭素数：18）、 R^3 =メチル基（炭素数：1）である3官能シラン系化合物。

[0066] <（C）成分：一般式（c）で表される3官能シラン系化合物>

・「メチルトリメトキシシラン」：前記一般式（c）中の $r=3$ 、 R^4 =メチル基（炭素数：1）、 R^5 =メチル基（炭素数：1）である3官能シラン系化合物。

・「エチルトリメトキシシラン」：前記一般式（c）中の $r=3$ 、 R^4 =エチル基（炭素数：2）、 R^5 =メチル基（炭素数：1）である3官能シラン系化合物。

・「プロピルトリメトキシシラン」：前記一般式（c）中の $r=3$ 、 $R^4=n$ －プロピル基（炭素数：3）、 R^5 =メチル基（炭素数：1）である3官能シラン系化合物。

<（D）成分：金属系触媒>

・「チタン系触媒」：チタンジイソプロポキシビス（エチルアセトアセテート）〔マツモトファインケミカル株式会社製、製品名「オルガチックス TC-750」〕。

<（E）成分：酸触媒>

- ・「塩酸」：0.01M塩酸。

[0067] 各実施例及び各比較例で調製した表1及び表2に示す防汚性組成物から形成してなる防汚層の特性について、以下の方法に基づき評価した。その結果を表3に示す。

[0068] <防汚層の厚さ>

防汚層の厚さは、J. A. Woollam社製の分光エリプソメーター（製品名「M-2000」）にて測定した。

[0069] <防汚層の面状態>

各実施例及び各比較例で作製した防汚性シートの防汚層の表面を目視で観察し、以下の基準により、防汚層の面状態を評価した。

- A：透明であった。
- B：僅かに曇りが確認された。
- C：曇りが生じて透明ではなくなった。

なお、防汚層の面状態の評価が「C」であったものについては、使用に耐え得るものではないため、下記に示す防汚層の硬化性評価以外の評価は行っていない。

[0070] <防汚層の硬化性>

各実施例及び各比較例で作製した防汚性シートの防汚層の表面を、指で20回擦った後の防汚層を目視で観察し、以下の基準により、防汚層の硬化性を評価した。

- ・ A：指で擦る前と比べて変化は見られなかった。
- ・ B：少し白く変色したが、許容できる程度である。
- ・ C：白く変色した。
- ・ D：防汚性組成物からなる塗膜が硬化せずに、防汚層が形成できなかった。

なお、防汚層の硬化性の評価が「C」又は「D」であったものについては、使用に耐え得るものではないため、以下に示す各評価は行っていない。

[0071] <防汚層の水接触角>

防汚層の水接触角は、協和界面科学株式会社製の全自動接触角測定装置（製品名「DM-701」）を用いて、各実施例及び各比較例で作製した防汚性シートの防汚層表面について、水2 μ Lに対する接触角として測定した。

[0072] <防汚層の水滑落角>

各実施例及び各比較例で作製した防汚性シートを、水張りにて傾斜角0°にした試料台（ガラス板）上に載置した。次いで、純水14 μ Lを上記防汚性シートの防汚層表面に滴下して液滴を形成させた後、上記試料台を傾斜させた際に、液滴の後退角が動いた際の試料台の傾斜角を水滑落角とした。

[0073] <防汚層の表面硬度>

MTS社製ナノインデント（製品名「Nano Indenter SA2」）を用いて、各実施例及び各比較例で作製した防汚性シートの防汚層の表層から（垂直方向に基材に向かって）45nmの深さにおける硬度Modulusを測定した。

当該硬度Modulusの値を表面硬度とした。

[0074] <防汚層の摩擦係数>

JIS K7312に準拠し、株式会社エー・アンド・デイ製の万能引張試験機テンシロンを用いて試験を行った。一辺が63.5mmの正方形で平滑な金属版（200g）の重りに各実施例及び各比較例で作製した防汚性シートから作製したサンプルを貼付し、東レ株式会社製のポリエチレンテレフタレートフィルム（製品名「ルミラー T-60」、厚み50 μ m）に対する静摩擦係数及び動摩擦係数を測定した。

[0075]

[表1]

防汚性組成物の組成														
	(A)成分		(B)成分				(C)成分				(A)成分、(B)成分、(C)成分の比 [mol比]		(D)成分	(E)成分
	種類	配合比 [mol %] *1	種類	式(b)中の R ² の 炭素数	配合比 [mol %] *1	種類	式(c)中の R ¹ の 炭素数	配合比 [mol %] *1	条件(I): (A)/(B)	条件(II): (B)/ {(B)+(C)}	(A)/(C) [(A)/(C)]	(A)/ {(B)+(C)}	配合比 [mol %] *1	配合比 [mol %] *1
実施例1	TEOS	80.0	テシルトリメトキシシラン	10	15.00	メチルトリメトキシシラン	1	5.00	5.3	0.750	16.0	4.00	2.000	0.067
実施例2	TEOS	80.0	ヘキシルトリメトキシシラン	6	15.00	メチルトリメトキシシラン	1	5.00	5.3	0.750	16.0	4.00	2.000	0.067
実施例3	TEOS	80.0	ドデシルトリメトキシシラン	12	15.00	メチルトリメトキシシラン	1	5.00	5.3	0.750	16.0	4.00	2.000	0.067
実施例4	TEOS	80.0	デシルトリメトキシシラン	10	15.00	エチルトリメトキシシラン	2	5.00	5.3	0.750	16.0	4.00	2.000	0.067
実施例5	TEOS	80.0	デシルトリメトキシシラン	10	15.00	プロピルトリメトキシシラン	3	5.00	5.3	0.750	16.0	4.00	2.000	0.067
実施例6	TEOS	80.0	デシルトリメトキシシラン	10	0.60	メチルトリメトキシシラン	1	19.40	133.3	0.030	4.1	4.00	2.000	0.067
実施例7	TEOS	80.0	デシルトリメトキシシラン	10	1.00	メチルトリメトキシシラン	1	19.00	80.0	0.050	4.2	4.00	2.000	0.067
実施例8	TEOS	80.0	デシルトリメトキシシラン	10	2.00	メチルトリメトキシシラン	1	18.00	40.0	0.100	4.4	4.00	2.000	0.067
実施例9	TEOS	80.0	デシルトリメトキシシラン	10	3.00	メチルトリメトキシシラン	1	17.00	26.7	0.150	4.7	4.00	2.000	0.067
実施例10	TEOS	94.1	デシルトリメトキシシラン	10	4.41	メチルトリメトキシシラン	1	1.47	21.3	0.750	64.0	16.00	2.000	0.067
実施例11	TEOS	80.0	デシルトリメトキシシラン	10	4.00	メチルトリメトキシシラン	1	16.00	20.0	0.200	5.0	4.00	2.000	0.067
実施例12	TEOS	80.0	デシルトリメトキシシラン	10	5.00	メチルトリメトキシシラン	1	15.00	16.0	0.250	5.3	4.00	2.000	0.067
実施例13	TEOS	88.9	デシルトリメトキシシラン	10	8.33	メチルトリメトキシシラン	1	2.78	10.7	0.750	32.0	8.00	2.000	0.067
実施例14	TEOS	80.0	デシルトリメトキシシラン	10	10.00	メチルトリメトキシシラン	1	10.00	8.0	0.500	8.0	4.00	2.000	0.067
実施例15	TEOS	60.0	デシルトリメトキシシラン	10	10.00	メチルトリメトキシシラン	1	30.00	6.0	0.250	2.0	1.50	2.000	0.067
実施例16	TEOS	50.0	デシルトリメトキシシラン	10	12.50	メチルトリメトキシシラン	1	37.50	4.0	0.250	1.3	1.00	2.000	0.067
実施例17	TEOS	60.0	デシルトリメトキシシラン	10	20.00	メチルトリメトキシシラン	1	20.00	3.0	0.500	3.0	1.50	2.000	0.067
実施例18	TEOS	66.7	デシルトリメトキシシラン	10	25.00	メチルトリメトキシシラン	1	8.33	2.7	0.750	8.0	2.00	2.000	0.067
実施例19	TEOS	66.7	デシルトリメトキシシラン	10	30.00	メチルトリメトキシシラン	1	3.33	2.2	0.900	20.0	2.00	2.000	0.067
実施例20	TEOS	60.0	デシルトリメトキシシラン	10	30.00	メチルトリメトキシシラン	1	10.00	2.0	0.750	6.0	1.50	2.000	0.067
実施例21	TEOS	50.0	デシルトリメトキシシラン	10	25.00	メチルトリメトキシシラン	1	25.00	2.0	0.500	2.0	1.00	2.000	0.067

*1:(A)+(B)+(C)成分100モル%に対する配合比

表1

[0076] [表2]

表2

防汚性組成物の組成												
(A)成分		(B)成分			(C)成分			(A)成分、(B)成分、(C)成分の比 [mol比]			(D)成分	(E)成分
種類	配合比 [mol %] *1	種類	式(b)中の R ² の 炭素数	配合比 [mol %] *1	種類	式(c)中の R ¹ の 炭素数	配合比 [mol %] *1	条件(I): (A)/(B)	条件(II): (B)/(B)+(C)	(A)/(B)+(C)	配合比 [mol %] *1	配合比 [mol %] *1
比較例1	TEOS 80.0	ヘキサデシルトリメトキシシラン *2	16	15.00	メチルトリメトキシシラン	1	5.00	5.3	0.750	4.00	2.000	0.067
比較例2	TEOS 80.0	オクタデシルトリメトキシシラン *2	18	15.00	メチルトリメトキシシラン	1	5.00	5.3	0.750	4.00	2.000	0.067
比較例3	TEOS 50.0	デシルトリメトキシシラン	10	37.50	メチルトリメトキシシラン	1	12.50	1.3	0.750	1.00	2.000	0.067
比較例4	TEOS 80.0	デシルトリメトキシシラン	10	0.20	メチルトリメトキシシラン	1	19.80	400.0	0.010	4.00	2.000	0.067
比較例5	TEOS 80.0	デシルトリメトキシシラン	10	0.02	メチルトリメトキシシラン	1	19.98	4000.0	0.001	4.00	2.000	0.067

*1: (A)+(B)+(C)成分100mol%に対する配合比

*2: (B)成分範囲外の3官能シラン系化合物

[0077] [表3]

表3

	防汚性シート(防汚層)の評価結果							
	防汚層の 厚さ [μ m]	防汚層の 面状態	防汚層の 硬化性	水接触角 [$^{\circ}$]	水滑落角 [$^{\circ}$]	表面硬度 [GPa]	摩擦係数	
							静摩擦	動摩擦
実施例1	0.55	A	A	109.2	7.8	3.7	0.13	0.13
実施例2	0.42	A	A	100.2	9.5	3.9	0.20	0.17
実施例3	0.54	A	A	109.9	5.8	3.0	0.13	0.12
実施例4	0.52	A	A	107.7	7.8	3.1	0.16	0.15
実施例5	0.53	A	A	106.2	9.1	3.2	0.15	0.14
実施例6	0.37	A	A	83.5	23.3	5.9	0.29	0.31
実施例7	0.40	A	A	98.5	7.4	5.6	0.18	0.17
実施例8	0.39	A	A	102.0	6.8	5.5	0.15	0.15
実施例9	0.37	A	A	104.2	6.2	4.9	0.15	0.15
実施例10	0.40	A	A	104.7	4.9	6.7	0.21	0.25
実施例11	0.34	A	A	101.8	8.4	5.1	0.16	0.15
実施例12	0.45	A	A	107.1	9.6	5.2	0.13	0.14
実施例13	0.47	A	A	103.9	6.6	5.1	0.15	0.18
実施例14	0.50	A	A	107.9	12.2	4.3	0.14	0.15
実施例15	0.42	A	A	98.6	7.7	3.3	0.18	0.16
実施例16	0.55	A	A	99.0	8.3	2.6	0.21	0.20
実施例17	0.56	A	A	105.5	10.7	1.6	0.18	0.18
実施例18	0.68	A	A	107.0	7.3	2.3	0.18	0.21
実施例19	0.69	A	A	108.2	10.2	1.1	0.15	0.15
実施例20	0.67	A	B	105.4	14.4	0.9	0.18	0.20
実施例21	0.71	A	B	102.9	8.7	1.4	0.22	0.20
比較例1	n.d. *3	C	D	n.d. *3	n.d. *3	n.d. *3	n.d. *3	n.d. *3
比較例2	n.d. *3	C	D	n.d. *3	n.d. *3	n.d. *3	n.d. *3	n.d. *3
比較例3	0.82	A	B	102.9	20.1	0.7	0.25	0.27
比較例4	0.38	A	A	67.4	23.6	5.5	0.36	0.35
比較例5	0.38	A	A	55.6	27.7	5.7	0.35	0.37

*3: 防汚層の面状態が「C」又は硬化性が「D」のため未評価

[0078] 表1及び表3より、実施例1～19の防汚性組成物から形成した防汚層は、面状態及び硬化性が良好であった。そして、水接触角は大きく、水滑落角は小さく、撥水性及び水滑落性にも優れていることが確認された。また、表面硬度が高く、摩擦係数も低く、いずれの特性も良好であった。

また、実施例 20 及び 21 の防汚性組成物から形成した防汚層は、硬化性が他の実施例と比べて劣るものの、実使用上、許容できる程度であった。なお、防汚層の面状態は良好であった。また、水接触角は大きく、水滑落角は小さく、撥水性及び水滑落性にも優れていることが確認された。また、表面硬度も許容できる程度であり、摩擦係数も低く良好であった。

[0079] 一方、表 2 及び表 3 より、比較例 1 及び 2 の防汚性組成物から形成した防汚層は、(B) 成分を表す前記一般式 (b) 中の R^2 で表されるアルキル基の炭素数が、14 を越えていることから、面状態及び硬化性が劣る結果となった。そのため、これらの防汚層を有する防汚性シートは、使用に耐え得るものではないと判断し、面状態及び硬化性に関する評価以外については評価を行っていない。

また、比較例 3 の防汚性組成物から形成した防汚層は、条件 (I) を満たしていないことから、表面硬度が著しく劣る結果となった。また、比較例 4 及び 5 の防汚性組成物から形成した防汚層は、条件 (II) を満たしていないことから、摩擦係数が高く、摩擦特性が劣る結果となった。

産業上の利用可能性

[0080] 本発明の防汚性組成物から形成されてなる防汚層は、面状態及び硬化性が良好であり、撥水性及び水滑落性が良好であり、かつ高い表面硬度及び低い摩擦係数を有する。

そのため、当該防汚層を有する本発明の防汚性シートは、例えば、建築用窓ガラス、自動車用窓ガラス、車両、航空機、船舶等の風防ガラス、水槽、船底窓、船底への海中生物付着防止用フィルム、防音壁等の道路用パネル、浴室等に設置された鏡、ガラス容器、ガラス装飾品等の成形品の表面に、水滴や、傷、汚れ等の視界を妨げるものの付着を防止するための防汚性シートとして好適である。そして、自動車用窓ガラス、車両、航空機、船舶等の風防ガラス等の水滴や着雪した雪を効率良く滑落させ得る撥水性及び水滑落性と、優れた表面硬度と摩擦特性により傷の付着低減とが要求される環境下で用いられる用途に用いられる場合に、より好適である。

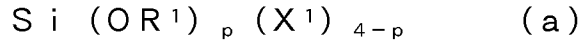
符号の説明

- [0081] 1 a、1 b、2 a、2 b 防汚性シート
- 1 1 防汚層
- 1 2 基材
- 1 3 粘着剤層
- 1 4、1 4' 剥離材

請求の範囲

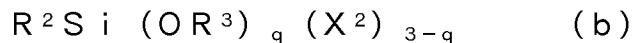
[請求項1] 下記 (A) ~ (D) 成分を含有し、かつ下記条件 (I) 及び (II) を満たす、防汚性組成物。

(A) 成分：下記一般式 (a) で表される 4 官能シラン系化合物



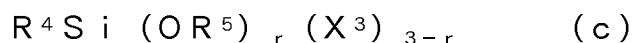
[一般式 (a) 中、 R^1 は、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表し、 X^1 は、ハロゲン原子を表す。 R^1 及び X^1 が複数存在する場合、複数の R^1 及び X^1 は、互いに同一でも、異なってもよい。 p は 0 ~ 4 の整数を表す。]

(B) 成分：下記一般式 (b) で表される 3 官能シラン系化合物



[一般式 (b) 中、 R^2 は、炭素数 6 ~ 14 のアルキル基を表す。 R^3 は、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表し、 X^2 は、ハロゲン原子を表す。 R^3 及び X^2 が複数存在する場合、複数の R^3 及び X^2 は、互いに同一でも、異なってもよい。 q は 0 ~ 3 の整数を表す。]

(C) 成分：下記一般式 (c) で表される 3 官能シラン系化合物



[一般式 (c) 中、 R^4 は、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を表す。 R^5 は、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表し、 X^3 は、ハロゲン原子を表す。 R^5 及び X^3 が複数存在する場合、複数の R^5 及び X^3 は、互いに同一でも、異なってもよい。 r は 0 ~ 3 の整数を表す。]

(D) 成分：金属触媒

条件 (I) : (B) 成分のモル量に対する (A) 成分のモル量の比 [(A) / (B)] (モル比) が、1.4 以上

条件 (II) : (B) 成分及び (C) 成分の合計モル量に対する (B) 成分のモル量の比 [(B) / {(B) + (C)}] (モル比) が、0.020 以上

[請求項2] (D) 成分の含有量が、(A) 成分、(B) 成分及び (C) 成分の

合計100モル%に対して、0.010モル%以上、50.000モル%以下である、請求項1に記載の防汚性組成物。

[請求項3] (D)成分が、触媒作用発現のために光照射を必要としない金属触媒である、請求項1又は2に記載の防汚性組成物。

[請求項4] (D)成分が、チタン系触媒、ジルコニウム系触媒、パラジウム系触媒、錫系触媒、アルミニウム系触媒、及び亜鉛系触媒からなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項1～3のいずれか1項に記載の防汚性組成物。

[請求項5] 更に(E)成分である酸触媒を含み、(E)成分の含有量が、(A)成分、(B)成分及び(C)成分の合計100モル%に対して、0.010モル%以上、1.000モル%以下である、請求項1～4のいずれか1項に記載の防汚性組成物。

[請求項6] (E)成分が、塩酸、リン酸、酢酸、ギ酸、硫酸、メタンスルホン酸、臭酸、p-トルエンスルホン酸、及びトリフルオロ酢酸からなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項5に記載の防汚性組成物。

[請求項7] 前記防汚性組成物中の(A)成分、(B)成分、(C)成分、(D)成分及び(E)成分の合計含有量が、当該防汚性組成物の全量100質量%に対して、50質量%以上、100質量%以下である、請求項5又は6に記載の防汚性組成物。

[請求項8] 請求項1～7のいずれか1項に記載の防汚性組成物から形成される防汚層を有する、防汚性シート。

[請求項9] 基材上に前記防汚層を有する、請求項8に記載の防汚性シート。

[請求項10] 前記防汚層が、2枚の剥離材で挟持された構成を有する、請求項8に記載の防汚性シート。

[請求項11] 更に粘着剤層を有する、請求項8～10のいずれか1項に記載の防汚性シート。

[請求項12] 前記防汚層の厚さが40 μ m以下である、請求項8～11のいずれ

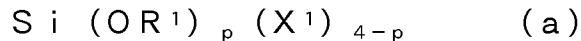
か1項に記載の防汚性シート。

[請求項13]

下記工程(1)及び(2)を有する、防汚性シートの製造方法。

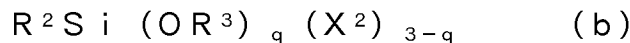
工程(1)：下記(A)～(D)成分を含有し、かつ下記条件(I)及び(II)を満たす、防汚性組成物を調製する工程

(A)成分：下記一般式(a)で表される4官能シラン系化合物



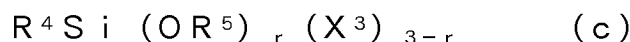
[一般式(a)中、 R^1 は、炭素数1～6のアルキル基を表し、 X^1 は、ハロゲン原子を表す。 R^1 及び X^1 が複数存在する場合、複数の R^1 及び X^1 は、互いに同一でも、異なってもよい。 p は0～4の整数を表す。]

(B)成分：下記一般式(b)で表される3官能シラン系化合物



[一般式(b)中、 R^2 は、炭素数6～14のアルキル基を表す。 R^3 は、炭素数1～6のアルキル基を表し、 X^2 は、ハロゲン原子を表す。 R^3 及び X^2 が複数存在する場合、複数の R^3 及び X^2 は、互いに同一でも、異なってもよい。 q は0～3の整数を表す。]

(C)成分：下記一般式(c)で表される3官能シラン系化合物



[一般式(c)中、 R^4 は、炭素数1～3のアルキル基を表す。 R^5 は、炭素数1～6のアルキル基を表し、 X^3 は、ハロゲン原子を表す。 R^5 及び X^3 が複数存在する場合、複数の R^5 及び X^3 は、互いに同一でも、異なってもよい。 r は0～3の整数を表す。]

(D)成分：金属触媒

条件(I)：(B)成分のモル量に対する(A)成分のモル量の比〔

(A) / (B)〕(モル比)が、1.4以上

条件(II)：(B)成分及び(C)成分の合計モル量に対する(B)

成分のモル量の比〔(B) / {(B) + (C)}〕(モル比)が、0

.020以上

工程（２）：当該防汚性組成物を基材又は剥離材上に塗布し、乾燥して防汚層を形成する工程

[請求項14] 請求項 1 3 に記載の製造方法により得られる、防汚性シート。

[図1]

図1(a)

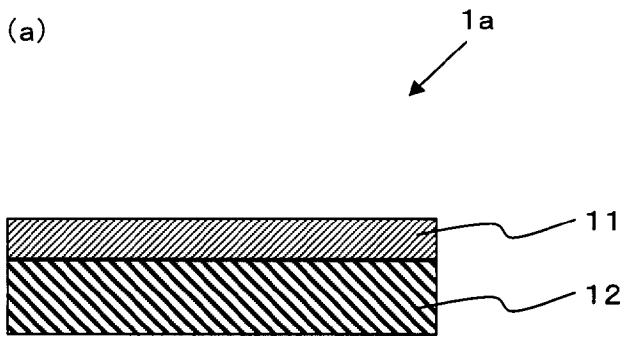
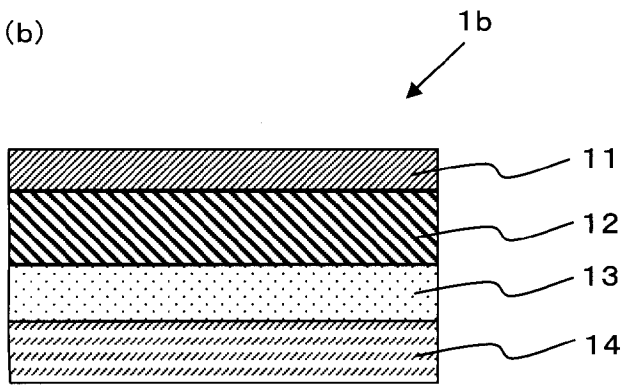


図1(b)



[図2]

図2(a)

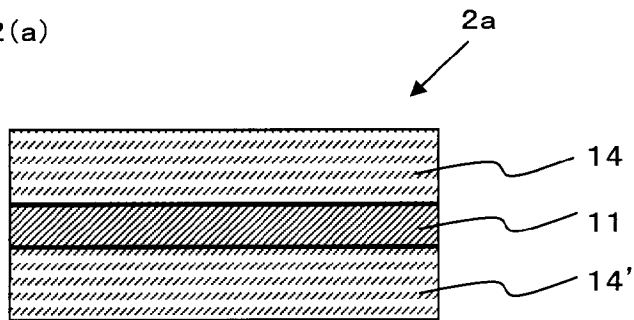
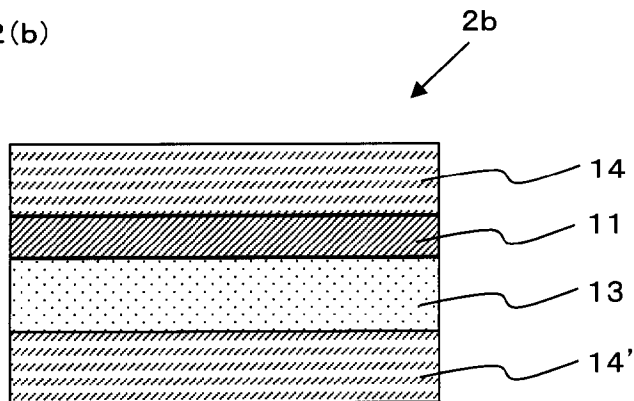


図2(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/070700

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C09D183/00(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, C09D5/16(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09K3/18(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)
C09D183/00, B32B27/00, C09D5/16, C09D7/12, C09K3/18

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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 2008-255192 A (Central Glass Co., Ltd.), 23 October 2008 (23.10.2008), claims; examples (Family: none)	1-14
A	WO 2014/136275 A1 (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 12 September 2014 (12.09.2014), claims; examples & US 2016/0032146 A1 claims; examples	1-14
A	JP 2010-248468 A (Panasonic Electric Works Co., Ltd.), 04 November 2010 (04.11.2010), claims; examples (Family: none)	1-14

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 22 August 2016 (22.08.16)	Date of mailing of the international search report 30 August 2016 (30.08.16)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/070700

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 2011-132486 A (Panasonic Electric Works Co., Ltd.), 07 July 2011 (07.07.2011), claims; examples (Family: none)	1-14
A	JP 2010-163584 A (Kyushu Hightech Co., Ltd.), 29 July 2010 (29.07.2010), claims; examples (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09D183/00(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, C09D5/16(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09K3/18(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. C09D183/00, B32B27/00, C09D5/16, C09D7/12, C09K3/18

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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 2008-255192 A (セントラル硝子株式会社) 2008.10.23, 【特許請求の範囲】、実施例 (ファミリーなし)	1-14
A	WO 2014/136275 A1 (独立行政法人産業技術総合研究所) 2014.09.12, 請求の範囲、実施例 & US 2016/0032146 A1, claims, examples	1-14

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

22.08.2016

国際調査報告の発送日

30.08.2016

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)

西澤 龍彦

4V

6288

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2010-248468 A (パナソニック電工株式会社) 2010. 11. 04, 【特許請求の範囲】、実施例 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2011-132486 A (パナソニック電工株式会社) 2011. 07. 07, 【特許請求の範囲】、実施例 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2010-163584 A (株式会社九州ハイテック) 2010. 07. 29, 【特許請求の範囲】、実施例 (ファミリーなし)	1-14