

(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
2021年9月16日(16.09.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/182629 A1

(51) 国際特許分類:

B05D 3/02 (2006.01) *E03D 11/02* (2006.01)
B05D 3/06 (2006.01) *C09D 133/14* (2006.01)
B05D 7/00 (2006.01) *C09D 183/04* (2006.01)
B05D 7/24 (2006.01) *C09K 3/00* (2006.01)
C09D 4/00 (2006.01) *C09D 7/63* (2018.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/010195

(22) 国際出願日: 2021年3月12日(12.03.2021)

(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 2020-044430 2020年3月13日(13.03.2020) JP

(71) 出願人: 株式会社 L I X I L (LIXIL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1368535 東京都江東区大島二丁目1番1号 Tokyo (JP). 日本ペイント・オートモーティブコーティングス株式会社(NIPPON PAINT AUTOMOTIVE COATINGS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5731153 大阪府枚方市招提大谷2丁目14番1号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 奥村 承士 (OKUMURA, Yoshihito); 〒1368535 東京都江東区大島二丁目1番1号 株式会社 L I X I L 内 Tokyo (JP). 中島 佑介 (NAKASHIMA, Yusuke); 〒1368535 東京都江東区大島二丁目1番1号 株式会社 L I X I L 内 Tokyo (JP). 吉岡 一輝 (YOSHIOKA, Kazuki); 〒1368535 東京都江東区大島二丁目1番1号 株式会社 L I X I L 内 Tokyo (JP). 中瀬 敬仁 (NAKASE, Takahito); 〒1368535 東京都江東区大島二丁目1番1号 株式会社

L I X I L 内 Tokyo (JP). 佐藤 有亮 (SATO, Yusuke); 〒1368535 東京都江東区大島二丁目1番1号 株式会社 L I X I L 内 Tokyo (JP). 馬野 大嗣 (MANO, Hirotugu); 〒5731153 大阪府枚方市招提大谷2丁目14番1号 日本ペイント・オートモーティブコーティングス株式会社内 Osaka (JP). 竹本 優吾 (TAKEMOTO, Yugo); 〒5731153 大阪府枚方市招提大谷2丁目14番1号 日本ペイント・オートモーティブコーティングス株式会社内 Osaka (JP). 前島 希代江 (MAEJIMA, Kiyoe); 〒5731153 大阪府枚方市招提大谷2丁目14番1号 日本ペイント・オートモーティブコーティングス株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 山尾 憲人, 外 (YAMAO, Norihito et al.); 〒5300017 大阪府大阪市北区角田町8番1号 梅田阪急ビルオフィスタワー 青山特許事務所 Osaka (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: HYDROPHILIZING COATING COMPOSITION AND HYDROPHILIZATION METHOD

(54) 発明の名称: 親水処理塗料組成物および親水化処理方法

(57) Abstract: Provided is a hydrophilizing coating composition that provides resistance to dirt adhesion and has excellent durability of the dirt adhesion-resistance performance. The hydrophilizing coating composition for inorganic base materials that have been surface-treated using a silane coupling agent (S) includes a hydrophilic compound (A) and a hydrophilic compound (B). The hydrophilic compound (A) has at least either a sulfonic acid group or an alkali metal salt of a sulfonic acid group. The hydrophilic compound (B) has a quarternary ammonium cationic group.

(57) 要約: 汚れ付着防止性を付与すると共に、汚れ付着防止性能の耐久性に優れる、親水処理塗料組成物を提供する。シランカップリング剤(S)で表面処理した無機基材用の親水処理塗料組成物あって、親水性化合物(A)および親水性化合物(B)を含み、親水性化合物(A)はスルホン酸基およびスルホン酸基のアルカリ金属塩の少なくとも一方を有する化合物であり、親水性化合物(B)は第四級アンモニウムカチオン性基を有する化合物である、親水処理塗料組成物である。



(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：

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：親水処理塗料組成物および親水化処理方法

技術分野

[0001] 本発明は、親水処理塗料組成物およびこれを用いた親水化処理方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、便器、洗面台など水回りに設置される陶器類などに対して、表面の汚れを洗浄し易くするために種々の表面処理が行われている。

[0003] 表面を洗浄することを目的としたものではないが、ガラス製品に対し、防曇性、防汚性などを付与するために、酸化ケイ素を主として含む物質の表面をシランカップリング剤で処理した後に、その表面に、側鎖または疎水性基の中間にアクリロイル基またはビニル基などの反応性基を有する反応性界面活性剤を反応させる方法および具体的な化合物が提案されている（特開平８－２５９２７０号公報（特許文献１）参照のこと）。

[0004] 特開２０１６－２０４６１号公報（特許文献２）には、無機化合物を含有する表面層を、ラジカル反応性官能基を含有するシランカップリング剤によって処理した後に、前記シランカップリング剤のラジカル反応性官能基に対して反応させる組成物が開示されている。この組成物は、ラジカル反応性官能基およびスルホン酸基のアルカリ金属塩を含有し、分子鎖の端部以外の親水部および分岐鎖を含有しない親水性化合物と、ラジカル重合開始剤と、極性を有する相溶化剤と、を含有する。特開２０１６－２０４６２号公報（特許文献３）には、無機化合物を含有する表面層を、イソシアネート基、エポキシ基、アミノ基、メルカプト基から選ばれる少なくとも一つの反応性官能基を含有するシランカップリング剤によって処理した後に、前記シランカップリング剤の反応性官能基に対して反応させる組成物が開示されている。この組成物は、アミノ基、水酸基、メルカプト基、エポキシ基から選ばれる少なくとも一つであって、前記シランカップリング剤の反応性官能基と反応す

る官能基、および、スルホン酸基またはスルホン酸基のアルカリ金属塩を含有し、分子鎖の端部以外に親水部を含有しない親水性化合物と、極性を有する相溶化剤と、を含有する親水処理塗料組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平8－259270号公報

特許文献2：特開2016－20461号公報

特許文献3：特開2016－20462号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上記特許文献1に記載の化合物は、分岐鎖構造を有するため、親水部が表面に集約されにくい。そのため、その化合物を、便器、洗面台など水による洗浄が頻繁になされる陶器類に用いても、十分な洗浄性を有さないことが懸念される。また、一方で分岐構造を有さない化合物は、親水基の親水性が高いために結晶化しやすい。そのため、この化合物を用いても、陶器類などの表面を均一に親水化处理することが困難である。

[0007] 上記特許文献2、3に記載の親水化处理剤は、酸化ケイ素などの無機化合物が含有される、便器、洗面台などの陶器類に対して用いることによって、カルシウムなどの沈着を防ぐとともに、菌の繁殖や臭気の原因となる油性の汚れも洗浄しやすくなると記載されている。一方で、上記陶器類は一般家庭において洗浄用洗剤を用いて洗浄されることが多く、そして洗浄用洗剤として多種多様な種類の洗剤が市販されている。このような洗剤は、より高い洗浄機能を有する新商品の開発が望まれており、そして実際に様々な新商品が登場している。上記陶器類に用いることができる親水化处理剤は、新たに登場する様々な洗浄用洗剤に対しても、優れた耐久性を有することが必要とされる。

[0008] 本発明は上記従来課題を解決するものであり、その目的とするところは

、例えば陶器類などの被塗物に対して、汚れ付着防止性を付与すると共に、汚れ付着防止性能の耐久性に優れる、親水処理塗料組成物および親水化処理方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 上記課題を解決するため、本発明は下記態様を提供する。

[1]

シランカップリング剤（S）で表面処理した無機基材用の、親水処理塗料組成物あって、

親水性化合物（A）、および

親水性化合物（B）

を含み、

上記親水性化合物（A）は、スルホン酸基およびスルホン酸基のアルカリ金属塩の少なくとも一方を有する化合物であり、

上記親水性化合物（B）は、第四級アンモニウムカチオン性基を有する化合物である、

親水処理塗料組成物。

[2]

無機基材用の、親水処理塗料組成物であって、

シランカップリング剤（S）、

親水性化合物（A）、および

親水性化合物（B）

を含み、

上記親水性化合物（A）は、スルホン酸基およびスルホン酸基のアルカリ金属塩の少なくとも一方を有する化合物であり、

上記親水性化合物（B）は、第四級アンモニウムカチオン性基を有する化合物である、

親水処理塗料組成物。

[3]

上記シランカップリング剤（S）は、ラジカル反応性官能基（ R_S ）を有し、

上記親水性化合物（A）はラジカル反応性官能基（ R_A ）を有し、および
上記親水性化合物（B）はラジカル反応性官能基（ R_B ）を有し、
更に、上記組成物は、ラジカル重合開始剤を含む、

[1] または [2] に記載の親水処理塗料組成物。

[4]

上記シランカップリング剤（S）は、1つの縮合型の反応性官能基（ R_{S2} ）を有する単官能基型のシランカップリング剤であり、

上記親水性化合物（A）は、縮合型の反応性官能基（ R_{A2} ）を有し、
上記親水性化合物（B）は、縮合型の反応性官能基（ R_{B2} ）を有する、

[1] または [2] に記載の親水処理塗料組成物。

[5]

上記親水性化合物のラジカル反応性官能基（ R_A ）および（ R_B ）の少なくとも1つが、アクリルアミド基、アクリロイル基、メタクリロイル基、アリル基、ビニル基、スチリル基およびメルカプト基から選択される少なくとも一種である、[1]～[3]のいずれか1つに記載の親水処理塗料組成物。

[6]

上記親水性化合物（A）は、分子鎖の端部以外に親水部を有さない、[1]～[5]のいずれか1つに記載の親水処理塗料組成物。

[7]

上記親水性化合物（B）は、分子鎖の端部以外に親水部を有さない、[1]～[6]のいずれか1つに記載の親水処理塗料組成物。

[8]

上記親水性化合物（A）の数平均分子量が、70～500であり、
上記親水性化合物（B）の数平均分子量が、70～500である、

[1]～[7]のいずれか1つに記載の親水処理塗料組成物。

[9]

上記親水性化合物（A）のラジカル反応性官能基（ R_A ）とスルホン酸基との間に存在する炭素数の平均値を（ n_1 ）とし、

上記親水性化合物（B）のラジカル反応性官能基（ R_B ）と第四級アンモニウムカチオン性官能基との間に存在する炭素数の平均値を（ n_2 ）とし、
上記（ n_1 ）と上記（ n_2 ）が、

$$(n_2) > (n_1)$$

の関係を有する、[3]、[5]～[8]のいずれか1つに記載の親水処理塗料組成物。

[10]

上記親水性化合物（A）における、上記縮合型の反応性官能基（ R_{A2} ）と、スルホン酸基との間に存在する炭素数の平均値を（ n_{12} ）とし、

上記親水性化合物（B）における、上記縮合型の反応性官能基（ R_{B2} ）と、第四級アンモニウムカチオン性官能基との間に存在する炭素数の平均値を（ n_{22} ）とし、

上記（ n_{12} ）と上記（ n_{22} ）が、

$$(n_{22}) > (n_{12})$$

の関係を有する、[4]、[6]～[8]のいずれか1つに記載の親水処理塗料組成物。

[11]

[1]～[10]のいずれか1つに記載の親水処理塗料組成物における、上記親水性化合物（A）と、上記親水性化合物（B）とが、互いに分けて収納された、

親水処理塗料組成物セット。

[12]

無機基材の表面を、シランカップリング剤（S）で表面処理する工程と、

上記シランカップリング剤（S）で処理した無機基材に、[1]、[3]～[11]のいずれか1つに記載の親水処理塗料組成物を塗布し、

光または熱により、上記シランカップリング剤（S）と、

上記親水性化合物（A）および上記親水性化合物（B）の少なくとも1つと、を反応させる工程と、を含む、無機基材の親水化処理方法。

[13]

[2]～[11]のいずれか1つに記載の親水処理塗料組成物に光または熱を施し、

上記シランカップリング剤（S）と、上記親水性化合物（A）および上記親水性化合物（B）の少なくとも1つと、を反応させることを含み、

上記反応後の上記親水処理塗料組成物を、無機基材の表面に塗装することを含む、

無機基材の親水化処理方法。

[14]

無機基材の表面に、[2]～[11]のいずれか1つに記載の親水処理塗料組成物を塗布し、

光照射または加熱により、上記シランカップリング剤（S）と、上記親水性化合物（A）および上記親水性化合物（B）の少なくとも1つとを反応させることを含み、

無機基材の親水化処理方法。

[15]

上記シランカップリング剤（S）と、上記親水性化合物（A）および上記親水性化合物（B）の少なくとも1つとを、光照射により反応させることを含み、[12]～[14]のいずれか1つに記載の、無機基材の親水化処理方法。

[16]

上記無機基材が衛生陶器である、[1]～[10]のいずれか1つに記載の親水化処理方法。

発明の効果

[0010] 上記親水処理塗料組成物を用いることによって、酸化ケイ素などの無機化合物が含有される、便器、洗面台などの水回りに設置される陶器類などに対

して、カルシウムなどの沈着を効果的に防ぐことができる。上記親水処理塗料組成物はさらに、このような汚れ付着防止性能の耐久性に優れる利点がある。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、上記親水処理塗料組成物、親水処理塗料組成物セットおよび親水処理方法について説明する。

[0012] 本明細書における親水処理塗料組成物は、下記第1態様および第2態様の
大別することができる。

第1態様

シランカップリング剤（S）で表面処理した無機基材用の、親水処理塗料組成物あって、

親水性化合物（A）、および

親水性化合物（B）

を含み、

上記親水性化合物（A）は、スルホン酸基およびスルホン酸基のアルカリ金属塩の少なくとも一方を有する化合物であり、

上記親水性化合物（B）は、第四級アンモニウムカチオン性基を有する化合物である。

第2態様

無機基材用の、親水処理塗料組成物であって、

シランカップリング剤（S）、

親水性化合物（A）、および

親水性化合物（B）

を含み、

上記親水性化合物（A）は、スルホン酸基およびスルホン酸基のアルカリ金属塩の少なくとも一方を有する化合物であり、

上記親水性化合物（B）は、第四級アンモニウムカチオン性基を有する化合物である。

[0013] 上記第1態様および第2態様いずれも、上記シランカップリング剤(S)、親水性化合物(A)および親水性化合物(B)が用いられる。以下、各成分について記載する。

[0014] シランカップリング剤(S)

上記親水処理塗料組成物において用いられるシランカップリング剤(S)は、分子中に反応性シリル基および有機官能基の両方を有する化合物である。反応性シリル基として、加水分解によりシラノール基を生成する基が挙げられる。反応性シリル基の具体例として、例えば、トリアルコキシシリル基(アルコキシ基に含まれる炭素数は1~7が好ましい)、ジアルコキシアルキル基(アルコキシ基に含まれる炭素数は1~7が好ましく、アルキル基に含まれる炭素数は1~7が好ましい)が挙げられ、より具体的には、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリプロポキシシリル基、トリス(2-メトキシエトキシ)シリル基、ジメトキシアルキルシリル基、ジエトキシアルキルシリル基、ジプロポキシアルキルシリル基、ビス(2-メトキシエトキシ)アルキルシリル基(上記アルキル基は、炭素数1~7の直鎖状または分枝状アルキル基であってよい)などが挙げられる。

[0015] 上記有機官能基の1例として、ラジカル反応性官能基(R_s)が挙げられる。ラジカル反応性官能基(R_s)として、例えば、アクリルアミド基、アクリロイル基、メタクリロイル基、アリル基、ビニル基、スチリル基、メルカプト基などが挙げられる。これらの有機官能基は、1種のみを含んでもよく、2種またはそれ以上を含んでもよい。

[0016] 上記有機官能基の他の1例として、縮合型の反応性官能基(R_{s2})が挙げられる。縮合型の反応性官能基(R_{s2})として、例えば、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基、エポキシ基、ウレイド基、イソシアネート基、イソシアヌレート基などが挙げられる。これらの有機官能基は、1種のみを含んでもよく、2種またはそれ以上を含んでもよい。

[0017] 上記シランカップリング剤(S)の具体例として、
ビニルトリエトキシシラン、

ビニルトリメトキシシラン、
ビニルトリス（２－メトキシエトキシ）シラン、
ビニルメチルジメトキシシラン、
p－スチリルトリメトキシシラン、
p－スチルルトリエトキシシラン、
3－メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、
3－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、
3－メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、
3－メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、
3－アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、
2－（3，4－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、
3－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、
3－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、
3－グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、
3－グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、
3－メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、
3－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、
3－メルカプトプロピルトリエトキシシラン、
3－オクタノイルチオー１－プロピルトリエトキシシラン、
3－アミノプロピルトリエトキシシラン、
3－アミノプロピルトリメトキシシラン、
N－（2－アミノエチル）－3－アミノプロピルトリメトキシシラン、
N－（2－アミノエチル）－3－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、
3－（N－フェニル）アミノプロピルトリメトキシシラン、
3－トリエトキシシリル－N－（1，3－ジメチルブチリデン）プロピル
アミン、
N－（ビニルベンジル）－2－アミノエチル－3－アミノプロピルトリメト
キシシラン、

3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、
3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、
3-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、
トリス-（トリメトキシシリルプロピル）イソシアヌレート、
などが挙げられる。

[0018] 上記シランカップリング剤（S）は、1種を単独で用いてもよく、2種またはそれ以上を併用してもよい。

[0019] シランカップリング剤（S）の1例として、シランカップリング剤（S）が2またはそれ以上のラジカル反応性官能基（R_s）を有する態様が挙げられる。この態様では、シランカップリング剤（S）の少なくとも1つのラジカル反応性官能基（R_s）と親水性化合物（A）とが結合性を有し、更に、シランカップリング剤（S）の少なくとも他の1つのラジカル反応性官能基（R_s）と親水性化合物（B）とが結合性を有することとなる。これにより、例えば市販の洗剤などに含まれることがある4級アンモニウム塩などの塩基性洗浄成分が、親水性化合物（A）が有するスルホン酸類とイオン結合することを効果的に防ぐことができ、汚れ付着防止性能の耐久性がより優れることとなるなどの利点がある。

[0020] 上記シランカップリング剤（S）として市販品を用いることもできる。市販品として、例えば信越化学工業社、モメンティブ社、東亜合成社、旭化成社などから入手することができる各種シランカップリング剤を用いることができる。

[0021] 上記シランカップリング剤（S）を用いると、無機表面を有する基材である無機基材の表面に、反応性シリル基の加水分解により生成したシラノール基が結合反応すると考えられる。

[0022] 上記第1態様において、用いられるシランカップリング剤（S）の量は、親水性化合物の合計量100質量部に対して、0.1質量部以上10質量部以下が好ましく、1質量部以上5質量部以下がより好ましい。

上記第2態様において、親水処理塗料組成物中に含まれるシランカップリ

ング剤（S）の量は、親水性化合物の合計量100質量部に対して、0.1質量部以上10質量部以下が好ましく、0.2質量部以上7質量部以下がより好ましい。ここで「親水性化合物の合計量」は、親水性化合物として親水性化合物（A）および親水性化合物（B）が含まれる場合は、親水性化合物（A）および親水性化合物（B）の合計量を意味する。

[0023] 上記第1態様、第2態様において、シランカップリング剤（S）と併せて、触媒を用いてもよい。触媒としては、酸性触媒（例えば、塩酸水溶液、硫酸水溶液、硝酸水溶液、リン酸水溶液、蟻酸、酢酸、プロピオン酸などのカルボン酸を有する化合物の水溶液など）、および、塩基性触媒（例えば、アンモニア水溶液、モルホリン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、ピペラジン、ヒドロキシエチルピペラジン、2-メチルピペラジン、トランス2,5-ジメチルピペラジン、シス2,6-ジメチルピペラジン、トリエチルアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、N-(β -アミノエチル)エタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-n-ブチルエタノールアミン、N-n-ブチルジエタノールアミン、N-t-ブチルエタノールアミン、N-t-ブチルジエタノールアミン、N-(β -アミノエチル)イソプロパノールアミン、N,N-ジエチルイソプロパノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液など）が挙げられる。

[0024] 親水性化合物（A）

上記親水性化合物（A）は、スルホン酸基およびスルホン酸基のアルカリ金属塩の少なくとも一方（以下「スルホン酸基類」と略記することもある。）を有する化合物である。親水処理塗料組成物が親水性化合物（A）を含むことによって、無機基材に対してスルホン酸基および／またはその塩を導入することができ、これにより親水性の機能が発揮されることとなる。

[0025] 上記親水性化合物（A）は、上記スルホン酸基に加えて、シランカップリング剤（S）と反応する官能基を有するのが好ましい。ここで、上記シラン

カップリング剤（S）がラジカル反応性官能基（ R_s ）を有する場合は、親水性化合物（A）はラジカル反応性官能基（ R_A ）を有するのが好ましい。ラジカル反応性官能基（ R_A ）の例として、アクリルアミド基、アクリロイル基、メタクリロイル基、アリル基、ビニル基、スチリル基、メルカプト基などが挙げられる。これらのラジカル反応性官能基は、1種のみを含んでもよく、2種またはそれ以上を含んでもよい。

[0026] また、上記シランカップリング剤（S）が縮合型の反応性官能基（ R_{S2} ）を有する場合は、親水性化合物（A）は縮合型の反応性官能基（ R_{A2} ）を有するのが好ましい。縮合型の反応性官能基（ R_{A2} ）の例として、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基、エポキシ基、ウレイド基、イソシアネート基、イソシアヌレート基などが挙げられる。これらの縮合型の反応性官能基は、1種のみを含んでもよく、2種またはそれ以上を含んでもよい。

[0027] 上記親水性化合物（A）は、分子鎖の端部以外に親水部を有さないのが好ましい。親水性化合物（A）における「親水部」とは、親水性化合物（A）が有するスルホン酸基類、およびその他の親水性基を意味する。親水性化合物（A）がこのような構造を有することにより、親水性化合物（A）の親水基を無機基材側ではない塗膜表面に集約させることができる。そのため、例えば衛生陶器などのように、水による洗浄が頻繁になされる部材類に対して、十分な洗浄性および洗浄耐久性を付与することができる利点がある。

[0028] 上記親水性化合物（A）の具体例として、
ビニルスルホン酸ナトリウム、
ビニルスルホン酸、
N-tert-ブチルアクリルアミドスルホン酸リチウム、
N-tert-ブチルアクリルアミドスルホン酸ナトリウム、
N-tert-ブチルアクリルアミドスルホン酸カリウム、
2-ナトリウムスルホエチルメタクリレート、
アリルスルホン酸ナトリウム、
p-スチレンスルホン酸ナトリウム、

スルホン酸ナトリウム含有ウレタンアクリレート、
N-tert-ブチルアクリルアミドスルホン酸、
などが挙げられる。上記親水性化合物（A）は、1種を単独で用いてもよく、2種またはそれ以上を併用してもよい。上記親水性化合物（A）に対して、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物水溶液を加えて中和させ、スルホン酸塩を形成してもよい。

[0029] 親水性化合物（A）として市販品を用いてもよい。市販品として、例えば、東亜合成株式会社のATBS（登録商標）-Na、旭化成ファインケム株式会社のN-SVS-25、日本乳化剤株式会社のアントックスMS-2N、東ソー有機化学株式会社のスピノマー（登録商標）NaSSなどが挙げられる。親水性化合物（A）はまた、通常用いられる手法により調製してもよい。例えばスルホン酸ナトリウム含有ウレタンアクリレートなどは、当業者に通常用いられる手法により調製することができる。

[0030] 上記親水性化合物（A）は、数平均分子量が70以上500以下が好ましい。数平均分子量が上記範囲内であることによって、親水性をより良好に付与することができる利点がある。

[0031] 親水性化合物（B）

上記親水性化合物（B）は、第四級アンモニウムカチオン性基を有する化合物である。上記親水処理塗料組成物が、親水性化合物（A）に加えて親水性化合物（B）を含むことによって、良好な汚れ付着防止性、および、汚れ付着防止性能の良好な耐久性を得ることができる利点がある。特定の理論に拘束されるものではないが、親水性化合物（A）に加えて親水性化合物（B）が含まれることによって、例えば市販の洗剤などに含まれることがある四級アンモニウム塩などの塩基性洗浄成分が、親水性化合物（A）が有するスルホン酸類とイオン結合することを効果的に防ぐことができ、これにより、汚れ付着防止性能の耐久性が良好となると考えられる。

[0032] 上記親水性化合物（B）は、第四級アンモニウムカチオン性基に加えて、シランカップリング剤（S）と反応する官能基を有するのが好ましい。ここ

で、上記シランカップリング剤（S）がラジカル反応性官能基（ R_s ）を有する場合は、親水性化合物（B）はラジカル反応性官能基（ R_B ）を有するのが好ましい。ラジカル反応性官能基（ R_B ）の例として、アクリルアミド基、アクリロイル基、メタクリロイル基、アリル基、ビニル基、スチリル基、メルカプト基などが挙げられる。これらのラジカル反応性官能基は、1種のみを含んでもよく、2種またはそれ以上を含んでもよい。

[0033] また、上記シランカップリング剤（S）が縮合型の反応性官能基（ R_{s2} ）を有する場合は、親水性化合物（B）は縮合型の反応性官能基（ R_{B2} ）を有するのが好ましい。縮合型の反応性官能基（ R_{B2} ）の例として、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基、エポキシ基、ウレイド基、イソシアネート基、イソシアヌレート基などが挙げられる。これらの縮合型の反応性官能基は、1種のみを含んでもよく、2種またはそれ以上を含んでもよい。

[0034] 上記親水性化合物（B）は、分子鎖の端部以外に親水部を有さないのが好ましい。親水性化合物（B）における「親水部」とは、親水性化合物（B）が有する第四級アンモニウムカチオン性基、およびその他の親水性基を意味する。親水性化合物（B）がこのような構造を有することにより、親水性化合物（B）の親水基を無機基材側ではない塗膜表面に集約させることができる。これにより、例えば衛生陶器などのように、水による洗浄が頻繁になされる部材類に対して、十分な洗浄性および洗浄耐久性を付与することができる利点がある。

[0035] 上記親水性化合物（B）の具体例として、
（3－アクリルアミドプロピル）トリメチルアンモニウムクロリド、
（3－アクリルアミドプロピル）トリメチルアンモニウムブロマイド、
[3－（メタクリロイルアミノ）プロピル] トリメチルアンモニウムクロリド、
2－（アクリロイルオキシ）－N，N，N－トリメチルエタンアミニウム・クロリド、
2－（メタクリロイルオキシ）エチルトリメチルアンモニウムクロリド、

などが挙げられる。上記親水性化合物（B）は、1種を単独で用いてもよく、2種またはそれ以上を併用してもよい。

[0036] 親水性化合物（B）として市販品を用いてもよい。親水性化合物（B）はまた、通常用いられる手法により調製してもよい。

[0037] 上記親水性化合物（B）は、数平均分子量が70以上500以下が好ましい。数平均分子量が上記範囲内であることによって、親水性をより良好に付与することができる利点がある。

[0038] 上記親水処理塗料組成物中に含まれる親水性化合物（A）および親水性化合物（B）の量の比率は、（A）：（B）＝15：85～85：15が好ましく、30：70～70：30がより好ましく、40：60～60：40がさらに好ましい。比率（A）：（B）が上記範囲内であることによって、汚れ付着防止性能の良好な耐久性を得ることができる利点がある。

[0039] 上記親水性化合物（A）および親水性化合物（B）がラジカル反応性官能基を有する場合において、上記親水性化合物（A）のラジカル反応性官能基（ R_A ）とスルホン酸基との間に存在する炭素数の平均値を（ n_1 ）とし、上記親水性化合物（B）のラジカル反応性官能基（ R_B ）と第四級アンモニウムカチオン性官能基との間に存在する炭素数の平均値を（ n_2 ）としたとき、上記（ n_1 ）と上記（ n_2 ）とが、
$$(n_2) > (n_1)$$

の関係の有するのが好ましい。

上記炭素数の平均値（ n_1 ）、炭素数の平均値（ n_2 ）が、（ n_2 ）＞（ n_1 ）の関係の有する場合は、親水処理塗料組成物を無機基材に塗布し、反応させた後において、親水性化合物（B）が有する第四級アンモニウムカチオン性官能基が、親水性化合物（A）が有するスルホン酸類と比較して、より表面側に存在する割合が高くなると考えられる。これにより、汚れ付着防止性能のより良好な耐久性を達成することが可能となると考えられる。上記炭素数の平均値（ n_1 ）および炭素数の平均値（ n_2 ）の差は、1以上であるのがより好ましく、2以上であるのがさらに好ましい。

[0040] 同様に、上記親水性化合物（A）および親水性化合物（B）が縮合型の反応性官能基を有する場合においては、上記親水性化合物（A）の縮合型の反応性官能基（ R_{A2} ）とスルホン酸基との間に存在する炭素数の平均値を（ n_{12} ）とし、上記親水性化合物（B）の縮合型の反応性官能基（ R_{B2} ）と第四級アンモニウムカチオン性官能基との間に存在する炭素数の平均値を（ n_{22} ）としたとき、

上記（ n_{12} ）と上記（ n_{22} ）とが、

$$(n_{22}) > (n_{12})$$

の関係を有するのが好ましい。上記炭素数の平均値（ n_{12} ）および炭素数の平均値（ n_{22} ）の差は、1以上であるのがより好ましく、2以上であるのがさらに好ましい。

[0041] 親水処理塗料組成物の他の態様において、例えば、

上記親水性化合物（A）および親水性化合物（B）は、いずれも、共重性を有し、これらの化合物は、交互共重合体、ランダム共重合体およびブロック共重合体からなる群から選択される少なくとも1種の直鎖状ポリマーを形成する化合物であり、かつ、

上記親水性化合物（A）および親水性化合物（B）の少なくとも一方が、更に、シランカップリング剤との結合性を有する、親水処理塗料組成物である態様が挙げられる。このような態様においても、無機化合物を含む表面層を有する無機基材に対して、良好な汚れ付着防止性を付与することができる利点がある。

[0042] 親水性化合物（C）

上記親水処理塗料組成物は、必要に応じて親水性化合物（C）を含んでもよい。親水性化合物（C）は、ノニオン性基を有する親水性化合物である。但し、ノニオン性基を有する親水性化合物であっても、上記親水性化合物（A）または（B）に該当する化合物は、親水性化合物（C）とはみなさない。

[0043] ラジカル重合開始剤

上記シランカップリング剤（S）、親水性化合物（A）および親水性化合物（B）がラジカル反応性官能基を有する場合は、上記親水処理塗料組成物はさらにラジカル重合開始剤を含むのが好ましい。ラジカル重合開始剤は、光または熱により分解し、ラジカルを発生させる化合物である。ラジカル重合開始剤には、光により分解する光ラジカル重合開始剤と、熱により分解する熱ラジカル重合開始剤に分類される。ラジカル重合開始剤は、水溶性であることが好ましい。

[0044] 光ラジカル重合開始剤としては、ベンゾフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンとベンゾフェノンの混合物、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、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-1-プロパン-1-オン、オキシフェニル酢酸、2-[2-オキソ-2-フェニルアセトキシエトキシ]エチルエステルとオキシフェニル酢酸、2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチルエステルの混合物、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルフォスフィンオキサイドなどが好ましい。必要に応じて、上記光ラジカル重合開始剤に、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル（日本化薬株式会社製カヤキュアEPA）等の増感剤などを添加することもできる。これらの市販品として、IGM RESINS社のOmni rad（登録商標）184、Omni rad（登録商標）500、Omni rad（登録商標）2959、DAROCURE（登録商標）1173、Omni rad（登録商標）127、Omni rad（登録商標）754、Omni rad（登録商標）819DWなどを使用することができる。

[0045] 熱ラジカル重合開始剤としては、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジヒドロライド、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジサルフェイトジハイドレー

ト、2, 2'-アゾビス [2 - (2-イミダゾリン-2-イル) プロパン]、2, 2'-アゾビス (プロパン-2-カルボアミジン) 二塩酸塩、2, 2'-アゾビス [N - (2-カルボキシエチル) - 2-メチルプロピオンアミジン] n-ハイドレート、2, 2'-アゾビス [2-メチル-N - (2-ヒドロキシエチル) プロピオンアミド]、4, 4'-アゾビス (4-シアノペンタノイックアシッド) などのアゾ系化合物、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウムなどの過硫酸塩、過酸化水素、クミルパーネオデカノエート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデノエート、t-ヘキシルパーオキシネオデノエート、t-ブチルパーオキシネオデノエート、t-ヘキシルパーオキシピヴァレート、t-ブチルパーオキシピヴァレートなどの過酸化物などが好ましい。また、必要に応じて、上記熱ラジカル重合開始剤に、水などを添加することもできる。これらの市販品として、和光純薬工業株式会社のVA-044、VA-046B、VA-061、V-50、VA-057、VA-086、V-501、日油株式会社のパークミルND-50E、パーオクタND-50E、パーヘキシルND-50E、パーブチルND-50E、パーヘキシルPV-50E、パーブチルPV-40E、各社試薬を使用することができる。

[0046] ラジカル重合開始剤の配合量は、上記親水性化合物の合計量（固形分質量）100質量部に対して1質量部以上75質量部以下が好ましく、5質量部以上60質量部以下がさらに好ましい。

[0047] その他の成分

上記親水処理塗料組成物は、必要に怖じて溶媒を含んでもよい。溶媒を含むことによって、親水性化合物を良好に溶解または分散させることができる利点がある。好ましい溶媒として、例えば、水、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-プロピルアルコールなどが挙げられる。これらの溶媒は、上記各親水性化合物の種類および含有量などに応じて適宜選択することができる。

[0048] 上記親水処理塗料組成物は、上記成分に加えて、必要に応じた添加剤を含

んでもよい。添加剤として、例えば、表面調整剤、相溶化剤、レベリング剤、可塑剤、消泡剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、粘性制御剤などが挙げられる。これらの添加剤は1種のみを含んでもよく、2種またはそれ以上を含んでもよい。

[0049] 添加剤として用いることができる相溶化剤として、例えば、尿素、メラミン、アクリロイルモルホリン、ジメチルアクリルアミド、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、イソプロピルアクリルアミド、ジエチルアクリルアミド、ヒドロキシエチルアクリルアミドなどのアミド化合物、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、N，N-ジメチルホルムアミドなどの非プロトン性極性溶媒、エチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、エリトリトール、エリスリトール、ジペンタエリスリトールなどの多価アルコール、トリオース、テトロース、ペントース、ヘキソース、セドヘプルロース、グルコース、マルトース、スクロース（ショ糖）、ラクトース、セロビオース、ラフィノース、アカルボース、オリゴ糖、シクロデキストリン、デキストリン、デンプンなどの糖類、カルボキシメチルセルロースナトリウム、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸ナトリウム、変性ウレアなどの極性を有する樹脂、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、硫酸水素ナトリウム、硫酸ナトリウムなどの無機塩類などが挙げられる。相溶化剤の含有量は、親水性化合物の合計量100質量部に対して10質量部以上100質量部以下が好ましい。

[0050] 上記親水性化合物の固形分濃度は、0.1質量%以上60質量%以下が好ましい。固形分濃度が上記範囲内であることによって、良好な汚れ付着防止性などを得ることができる利点がある。

[0051] 上記親水処理塗料組成物の他の態様として、例えば、親水性化合物（A）と親水性化合物（B）とが互いに分けて収納された、親水処理塗料組成物セットである態様が挙げられる。他にも、上記第2態様において、シランカップリング剤（S）、親水性化合物（A）、親水性化合物（B）が互いに分けて収納された、親水処理塗料組成物セットである態様が挙げられる。これら

の態様は、各成分の保存安定性および反応性に応じて適宜選択することができる。

[0052] 無機基材の親水化処理方法

本明細書は、上記親水処理塗料組成物を用いた無機基材の親水化処理を提供する。親水化処理方法として、下記の2態様が挙げられる。

親水化処理方法の第1態様

上記第1態様の親水処理塗料組成物を用いる、親水化処理方法であって、
無機基材の表面を、シランカップリング剤（S）で表面処理し、

上記シランカップリング剤（S）で処理した無機基材に、上記第1態様の
親水処理塗料組成物を塗布し、

光または熱により、上記シランカップリング剤（S）と、親水性化合物（
A）および親水性化合物（B）の少なくとも1つとを反応させること、
を含む、無機基材の親水化処理方法。

親水化処理方法の第2態様（1）

上記第2態様の親水処理塗料組成物に光または熱を施し、

シランカップリング剤（S）と、上記親水性化合物（A）および親水性化
合物（B）の少なくとも1つとを反応させることを含み、

上記反応後の前記親水処理塗料組成物を、無機基材の表面に塗装すること
を含む、

無機基材の親水化処理方法。

親水化処理方法の第2態様（2）

無機基材の表面に、上記第2態様の親水処理塗料組成物を塗布し、

光照射または加熱により、シランカップリング剤（S）と、親水性化合物
（A）および親水性化合物（B）の少なくとも1つとを反応させることを含
む、

無機基材の親水化処理方法。

[0053] 上記いずれの親水化処理方法において、親水処理塗料組成物を用いた親水
化処理方法を行う対象（被塗物）は、無機基材である。本明細書において「

無機基材」とは、無機化合物を含む表面層を有する基材（無機表面を有する基材）を意味する。無機化合物を含む表面層として例えば、ガラス、金属および金属酸化物、ガラス以外の二酸化ケイ素などが挙げられる。無機基材の具体例として、例えば、衛生陶器、タイル、ほうろう、ガラス、サイディング材、サッシ、壁、鏡、浴槽などの住宅等関連部材が挙げられる。上記親水化処理方法における好適な被塗物の一例として、衛生陶器が挙げられる。衛生陶器は、便器、洗面器、手洗器などの水回りの住宅設備機器であってその大部分またはその一部が陶器から構成される部材である。このような衛生陶器は一般に、粘土、陶石、長石などの原料から構成された素地（例えば素焼き陶器など）に、釉薬を釉掛けし焼成することによって、その表面にガラス質の層が形成された部材である。

[0054] 上記親水化処理方法の第1態様においては、無機基材の表面に対してシランカップリング剤（S）を塗布することによって、無機基材の表面がシランカップリング剤（S）で表面処理される。より具体的には、無機基材が有する無機表面に対して、反応性シリル基の加水分解により生成したシラノール基が結合反応する。

[0055] 次いで、上記シランカップリング剤（S）で処理した無機基材に、上記第1態様の親水処理塗料組成物を塗布する。そして、親水処理塗料組成物を塗布した後に、光または熱により、上記シランカップリング剤（S）と、親水性化合物（A）および親水性化合物（B）の少なくとも1つとを反応させる。例えば、上記シランカップリング剤（S）、親水性化合物（A）および親水性化合物（B）がラジカル反応性官能基を有する場合は、光を照射するまたは加熱することによって、シランカップリング剤（S）、親水性化合物（A）および親水性化合物（B）が有するラジカル反応性官能基をラジカル反応させることができる。また、上記シランカップリング剤（S）、親水性化合物（A）および親水性化合物（B）が縮合型の反応性官能基を有する場合は、加熱することによって、シランカップリング剤（S）、親水性化合物（A）および親水性化合物（B）が有する縮合型反応性官能基を縮合反応させ

ることができる。

[0056] 上記反応によって、無機基材の表面を親水化処理することができる。上記親水処理塗料組成物を用いる親水化処理において、親水処理塗料組成物が親水性化合物（A）および親水性化合物（B）の両方を含むことによって、良好な汚れ付着防止性が得られると共に、良好な汚れ付着防止性能耐久性も得ることができる利点がある。

[0057] 上記親水化処理方法の第2態様（1）においては、第2態様の親水処理塗料組成物、すなわちシランカップリング剤（S）、親水性化合物（A）および親水性化合物（B）を少なくとも含む親水処理塗料組成物、に対して、光または熱を施すことによって、シランカップリング剤（S）と、上記親水性化合物（A）および親水性化合物（B）の少なくとも1つとが反応することとなる。この反応は、上記シランカップリング剤（S）、親水性化合物（A）および親水性化合物（B）がラジカル反応性官能基を有する場合は、光を照射するまたは加熱することによって、シランカップリング剤（S）、親水性化合物（A）および親水性化合物（B）が有するラジカル反応性官能基をラジカル反応させることができる。また、上記シランカップリング剤（S）、親水性化合物（A）および親水性化合物（B）が縮合型の反応性官能基を有する場合は、加熱することによって、シランカップリング剤（S）、親水性化合物（A）および親水性化合物（B）が有する縮合型反応性官能基を縮合反応させることができる。

[0058] 上記反応した組成物を、無機基材が有する無機表面に塗布することによって、シランカップリング剤（S）が有する反応性シリル基の加水分解により生成したシラノール基が、無機基材が有する無機表面に対して反応し、これにより無機基材の表面を親水化処理することができる。

[0059] 上記親水化処理方法の第2態様（2）においては、第2態様の親水処理塗料組成物、すなわちシランカップリング剤（S）、親水性化合物（A）および親水性化合物（B）を少なくとも含む親水処理塗料組成物を、無機基材が有する無機表面に塗布した後、光または熱を施す。ここで、シランカップリ

ング剤（S）におけるラジカル反応性官能基と、上記親水性化合物（A）および親水性化合物（B）が有するラジカル反応性官能基の少なくとも1つとが反応するか、または、シランカップリング剤（S）における縮合型反応性官能基と、上記親水性化合物（A）および親水性化合物（B）が有する縮合型反応性官能基の少なくとも1つとが反応する。その一方で、シランカップリング剤（S）が有する反応性シリル基の加水分解により生成したシラノール基が、無機基材が有する無機表面に対して反応し、反応性シリル基の加水分解により生成したシラノール基が結合反応する。これにより無機基材の表面を親水化処理することができる。

[0060] 上記シランカップリング剤（S）と、親水性化合物（A）および親水性化合物（B）との反応において、親水性化合物（A）および親水性化合物（B）のうち何れか一方を優先的に反応させ、その後に、他の一方を反応させる態様であってもよい。親水性化合物（A）および親水性化合物（B）の反応順序を制御する方法として、例えば、親水性化合物（A）および親水性化合物（B）の何れか一方として、反応性がより高い化合物を用いる方法などが挙げられる。

[0061] 上記光照射として、活性エネルギー線を照射する態様が挙げられる。より具体的には、例えば高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、紫外線LEDランプなどを用いて、活性エネルギー線、より好ましくは例えば波長220～450nmの範囲の紫外線を照射すればよい。上記加熱条件としては、例えば、通常用いられる加熱炉、熱風乾燥機またはIRヒーターなどを用いた加熱、赤外線熱照射装置などを用いた熱照射、などが挙げられる。加熱条件においては、例えば加熱温度は80℃以上150℃以下であってもよい。

実施例

[0062] 以下の実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。実施例中、「部」および「%」は、ことわりのない限り、質量基準による。

[0063] 合成例 1 スルホン酸ナトリウム含有ウレタンアクリレートの合成

アミノエチルスルホン酸 4.5 質量部、水酸化ナトリウム 14.8 質量部、イオン交換水 40 質量部を、20～25℃の室温で反応させた。

得られた反応物 42.5 質量部を 5～10℃の温度に保ち、これに、1-メトキシ-2-プロパノール 33 質量部に 2-イソシアナトエチルアクリレート（昭和電工株式会社製カレンズ A O I（登録商標））24.5 質量部を混合溶解した溶液を 5 分かけて滴下した。続いて、4 時間攪拌した。赤外吸収スペクトルにて、イソシアネート基に由来する吸収が認められず反応が終了したことを確認し、スルホン酸ナトリウム含有ウレタンアクリレートを得た。

[0064] 実施例 1-1

親水処理塗料組成物の調製

イオン交換水 27.5 重量部および尿素 10 重量部を混合して尿素が溶解するまで攪拌した。次いで、これに、ビニルスルホン酸ナトリウム 30 質量部、（3-アクリルアミドプロピル）トリメチルアンモニウムクロリド 70 質量部、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパノン 50 質量部、イソプロピルアルコール 100 質量部を加え、透明な均一溶液となるまで攪拌し、親水処理塗料組成物を調製した。

[0065] 親水化処理

シランカップリング剤（S）である 3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 1 部および 1-メトキシ-2-プロパノール 98 質量部を室温で攪拌混合した。次いで、これに 3%塩酸水溶液 1 質量部を加えて、さらに 30 分間攪拌し、加水分解を行った。

酸化ケイ素を表面に有する陶器に得られた溶液を塗布し、電気オーブンをういて 60℃で 30 分間乾燥させ、次いで室温で 30 分間放置した。

続いて、上記で調製した親水処理塗料組成物を塗布した。その後、高圧水銀ランプを用いて積算光量が 1000 mJ/cm²のエネルギーとなる紫外線照射を行うことにより、親水化処理を行った。

[0066] 実施例 1-2~1-42 および比較例 1-1~1-16

実施例 1-2~1-42 および比較例 1-1~1-16 では、シランカップリング剤 (S) の種類および量、そして、親水性化合物 (A)、(B)、重合開始剤の種類および量などを、下記表 1 または 2 に従い変更したこと以外は、実施例 1-1 と同様にして、親水処理塗料組成物を調製し、親水化処理を行った。

[0067] 実施例 2-1

親水処理塗料組成物の調製

イオン交換水 27.5 重量部および尿素 10 重量部を混合して尿素が溶解するまで攪拌した。その後、これに、ビニルスルホン酸ナトリウム 30 質量部、(3-アクリルアミドプロピル)トリメチルアンモニウムクロリド 70 質量部、過硫酸カリウム 5 質量部、イソプロピルアルコール 100 質量部を加え、透明な均一溶液となるまで攪拌し、親水処理塗料組成物を調製した。

[0068] 親水化処理

シランカップリング剤 (S) である 3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 1 部および 1-メトキシ-2-プロパノール 98 質量部を室温で攪拌混合した。その後、これに 3% 塩酸水溶液 1 質量部を加えて、さらに 30 分間攪拌し、加水分解を行った。

酸化ケイ素を表面に有する陶器に得られた溶液を塗布し、電気オーブンをういて 60℃ で 30 分間乾燥させ、次いで室温で 30 分間放置した。

次いで、上記で調製した親水処理塗料組成物を塗布し、その後、電気オーブンをういて加熱を行うことにより、親水化処理を行った。

[0069] 実施例 2-2~2-32 および比較例 2-1~2-15

実施例 2-2~2-32 および比較例 2-1~2-15 では、シランカップリング剤 (S) の種類、および、親水性化合物 (A)、(B)、重合開始剤の種類および量などを、下記表に従い変更したこと以外は、実施例 2-1 と同様にして、親水処理塗料組成物を調製し、親水化処理を行った。

[0070] 上記実施例および比較例において行った親水化処理について、下記評価を

行った。評価結果を下記表に示す。

[0071] 耐久性評価

親水化処理の耐久性を評価する基準として、J I S R 3 2 5 7「基板ガラス表面のぬれ性試験方法」（試験方法の種類として、静滴法を採用）に準じて、表面の水滴の接触角を用いた。

具体的には、水滴の接触角の測定について、協和界面科学株式会社製のD M o - 7 0 1を用い、蒸留水4 μ Lを塗膜に滴下して6 0秒後の接触角を測定した。表面に物理的または化学的処理を行うことによって物理的または化学的変化が起こった場合、水滴の接触角が変化することを利用したものである。

親水化処理後の被塗物塗面に対して、何も処理を行わないものを「初期」とした。

親水化処理後の被塗物塗面に対して、カチオン性界面活性剤であるサンポール（商品名）1 m Lを滴下した後、水で洗浄した塗膜に対する評価を、「耐洗剤性（カチオン）」とした。

親水化処理後の被塗物塗面に対して、ノニオン性界面活性剤であるバスマジックリン（商品名）1 m Lを滴下した後、水で洗浄した塗膜に対する評価を、「耐洗剤性（ノニオン）」とした。

親水化処理後の被塗物塗面に対して、アニオン性界面活性剤であるママレモン（商品名）1 m Lを滴下した後、水で洗浄した塗膜に対する評価を、「耐洗剤性（アニオン）」とした。

それぞれの塗膜に対する、水滴の接触角を測定し、以下の基準により評価を行った。評価において○、△を良好、×を不良と判断した。

○：水滴の接触角が1 0°より大きく2 0°以下であるもの

△：水滴の接触角が2 0°より大きく4 0°以下であるもの

×：水滴の接触角が4 0°より大きいもの

[0072] ミネラル除去性評価（無機物に対する洗浄性評価）

親水化処理後の被塗物の塗面に対して、1 5 0 μ Lの水を滴下し、4 0℃

で24時間乾燥させて白色の水滴斑を作成した。その後、20～25℃の水
中において3Mスコッチブライト^(商標)抗菌ウレタンスポンジS-21KSを
用いて、500gf荷重を掛けて20往復し、残存する水滴斑を目視で観察
し、以下の基準により評価を行った。下記基準において、○および△を合格
とし、×を不良と判断した。

○：20往復後の状態で、水滴斑が視認されない

△：20往復後の状態で、若干水滴斑が視認される

×：20往復後の状態で、水滴斑がはっきりと視認される

[0073]

[表1]

[illegible]

[0074] [表2]

			比較例1-														
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
	シランカップリン グ剤(S)	3-メタクリロキシプロピル トリメトキシシラン		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		3-アクリロキシプロピル トリメトキシシラン															
	親水性化合物 (A)	ビニルスルホン酸ナトリウ ム	50	100													
		ビニルスルホン酸			100												
		N-tert-ブチルアクリルアミ ドスルホン酸ナトリウム				100											
		N-tert-ブチルアクリルアミ ドスルホン酸カリウム					100										
		2-ナトリウムスルホエチ ルメタクリレート						100									
		アリルスルホン酸ナトリウ ム							100								
		p-スチレンスルホン酸ナ トリウム									100						
		スルホン酸ナトリウム含有 ウレタンアクリレート(*1)										100					
		N-tert-ブチルアクリルアミ ドスルホン酸											100				
	親水性化合物 (B)	(3-アクリルアミドプロピ ル)トリメチルアンモニウム クロリド	50											100			
		(3-アクリルアミドプロピ ル)トリメチルアンモニウム ブロマイド													100		
		[3-(メタクリロイルアミノ) プロピル]トリメチルアンモ ニウムクロリド														100	
		2-(アクリロイルオキシ)- N, N, N'-トリメチルエタン アミニウムクロリド															100
		2-(メタクリロイルオキシ) エチルトリメチルアンモニ ウムクロリド															
	重合開始剤	2-ヒドロキシ-2-メチル -1-フェニルプロパノン	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
		1-ヒドロキシシクロヘキシ ルフェニルケトン/ベンゾ フェノン															
		1-[4-(2-ヒドロキシエ トキシル)-フェニル]-2- ヒドロキシメチルプロパ ノン															
		過硫酸カリウム															
評価	耐久性	初期	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		耐洗剤性(カチオン)	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	○	○	○	○
		耐洗剤性(ノニオン)	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		耐洗剤性(アニオン)	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×
		ミネラル除去性	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×

[0075]

[表3]

[illegible]

[0076] [表4]

			比較例2-														
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
	シランカップリング剤(S)	3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン															
	親水性化合物(A)	ビニルスルホン酸ナトリウム	50	100													
		ビニルスルホン酸			100												
		N-tert-ブチルアクリルアミドスルホン酸ナトリウム				100											
		N-tert-ブチルアクリルアミドスルホン酸カリウム					100										
		2-ナトリウムスルホエチルメタクリレート						100									
		アリルスルホン酸ナトリウム							100								
		p-スチレンスルホン酸ナトリウム								100							
		スルホン酸ナトリウム含有ウレタンアクリレート(*1)									100						
		N-tert-ブチルアクリルアミドスルホン酸										100					
	親水性化合物(B)	(3-アクリルアミドプロピル)トリメチルアンモニウムクロリド	50										100				
		(3-アクリルアミドプロピル)トリメチルアンモニウムプロマイド												100			
		[3-(メタクリロイルアミノ)プロピル]トリメチルアンモニウムクロリド													100		
		2-(アクリロイルオキシ)-N, N, N-トリメチルエタンアミニウムクロリド														100	
		2-(メタクリロイルオキシ)エチルトリメチルアンモニウムクロリド															100
		2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパノン															
	重合開始剤	1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン/ベンゾフェノン															
		1-[4-(2-ヒドロキシエトキシル)-フェニル]-2-ヒドロキシメチルプロパ															
		過硫酸カリウム	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
		初期	x	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
評価	耐久性	耐洗剤性(カチオン)	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	○	○	○	○	○
		耐洗剤性(ノニオン)	x	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		耐洗剤性(アニオン)	x	○	○	○	○	○	○	○	○	○	x	x	x	x	x
	ミネラル除去性		x	○	○	○	○	○	○	○	○	○	x	x	x	x	x

[0077] 実施例の親水処理組成物を用いる場合はいずれも、良好な耐久性およびミネラル除去が得られることが確認された。

比較例1-1、2-1は、シランカップリング剤(S)が用いられない例である。これらの例では、耐久性およびミネラル除去性の両方が劣ることが確認された。

上記以外の比較例はいずれも、親水性化合物(A)、(B)のうち、いずれか一方のみが用いられた例である。これらの例では、カチオン耐洗剤性、アニオン耐洗剤性およびミネラル除去性評価の中で、少なくとも1つが劣る

ことが確認された。

産業上の利用可能性

[0078] 本開示は、汚れ付着防止性を付与すると共に、汚れ付着防止性能の耐久性に優れる、親水処理塗料組成物および親水化処理方法を提供する。

[0079] 本願は、2020年3月13日付けで日本国にて出願された特願2020-044430に基づく優先権を主張し、その記載内容の全てが、参照することにより本明細書に援用される。

請求の範囲

- [請求項1] シランカップリング剤（S）で表面処理した無機基材用の、親水処理塗料組成物あって、
親水性化合物（A）、および
親水性化合物（B）
を含み、
前記親水性化合物（A）は、スルホン酸基およびスルホン酸基のアルカリ金属塩の少なくとも一方を有する化合物であり、
前記親水性化合物（B）は、第四級アンモニウムカチオン性基を有する化合物である、
親水処理塗料組成物。
- [請求項2] 無機基材用の、親水処理塗料組成物であって、
シランカップリング剤（S）、
親水性化合物（A）、および
親水性化合物（B）
を含み、
前記親水性化合物（A）は、スルホン酸基およびスルホン酸基のアルカリ金属塩の少なくとも一方を有する化合物であり、
前記親水性化合物（B）は、第四級アンモニウムカチオン性基を有する化合物である、
親水処理塗料組成物。
- [請求項3] 前記シランカップリング剤（S）は、ラジカル反応性官能基（ R_s ）を有し、
前記親水性化合物（A）はラジカル反応性官能基（ R_A ）を有し、および
前記親水性化合物（B）はラジカル反応性官能基（ R_B ）を有し、
更に、前記組成物は、ラジカル重合開始剤を含む、
請求項1または2に記載の親水処理塗料組成物。

- [請求項4] 前記シランカップリング剤（S）は、1つの縮合型の反応性官能基（ R_{S2} ）を有する単官能基型のシランカップリング剤であり、
前記親水性化合物（A）は、縮合型の反応性官能基（ R_{A2} ）を有し、
前記親水性化合物（B）は、縮合型の反応性官能基（ R_{B2} ）を有する、
請求項1または2に記載の親水処理塗料組成物。
- [請求項5] 前記親水性化合物のラジカル反応性官能基（ R_A ）および（ R_B ）の少なくとも1つが、アクリルアミド基、アクリロイル基、メタクリロイル基、アリル基、ビニル基、スチリル基およびメルカプト基から選択される少なくとも一種である、請求項1～3のいずれか1項に記載の親水処理塗料組成物。
- [請求項6] 前記親水性化合物（A）は、分子鎖の端部以外に親水部を有さない、請求項1～5のいずれか1項に記載の親水処理塗料組成物。
- [請求項7] 前記親水性化合物（B）は、分子鎖の端部以外に親水部を有さない、請求項1～6のいずれか1項に記載の親水処理塗料組成物。
- [請求項8] 前記親水性化合物（A）の数平均分子量が、70～500であり、
前記親水性化合物（B）の数平均分子量が、70～500である、
請求項1～7のいずれか1項に記載の親水処理塗料組成物。
- [請求項9] 前記親水性化合物（A）のラジカル反応性官能基（ R_A ）とスルホン酸基との間に存在する炭素数の平均値を（ n_1 ）とし、
前記親水性化合物（B）のラジカル反応性官能基（ R_B ）と第四級アンモニウムカチオン性官能基との間に存在する炭素数の平均値を（ n_2 ）とし、
前記（ n_1 ）と前記（ n_2 ）が、
 $(n_2) > (n_1)$
の関係を有する、請求項3、5～8のいずれか1項に記載の親水処理塗料組成物。

[請求項10] 前記親水性化合物（A）における、前記縮合型の反応性官能基（ R_{A2} ）と、スルホン酸基との間に存在する炭素数の平均値を（ n_{12} ）とし、

前記親水性化合物（B）における、前記縮合型の反応性官能基（ R_{B2} ）と、第四級アンモニウムカチオン性官能基との間に存在する炭素数の平均値を（ n_{22} ）とし、

前記（ n_{12} ）と前記（ n_{22} ）が、

$$(n_{22}) > (n_{12})$$

の関係を有する、請求項4、6～8のいずれか1項に記載の親水処理塗料組成物。

[請求項11] 請求項1～10のいずれか1項に記載の親水処理塗料組成物における、前記親水性化合物（A）と、前記親水性化合物（B）とが、互いに分けて収納された、
親水処理塗料組成物セット。

[請求項12] 無機基材の表面を、シランカップリング剤（S）で表面処理する工程と、

前記シランカップリング剤（S）で処理した無機基材に、請求項1、3～11のいずれか1項に記載の親水処理塗料組成物を塗布し、

光または熱により、前記シランカップリング剤（S）と、
前記親水性化合物（A）および前記親水性化合物（B）の少なくとも1つと、を反応させる工程と、を含む、無機基材の親水化処理方法。

[請求項13] 請求項2～11のいずれか1項に記載の親水処理塗料組成物に光または熱を施し、

前記シランカップリング剤（S）と、前記親水性化合物（A）および前記親水性化合物（B）の少なくとも1つと、を反応させることを含み、

前記反応後の前記親水処理塗料組成物を、無機基材の表面に塗装することを含み、

無機基材の親水化処理方法。

[請求項14] 無機基材の表面に、請求項2～11のいずれか1項に記載の親水処理塗料組成物を塗布し、

光照射または加熱により、前記シランカップリング剤（S）と、前記親水性化合物（A）および前記親水性化合物（B）の少なくとも1つとを反応させることを含む、

無機基材の親水化処理方法。

[請求項15] 前記シランカップリング剤（S）と、前記親水性化合物（A）および前記親水性化合物（B）の少なくとも1つとを、光照射により反応させることを含む、請求項12～14のいずれか1項に記載の、無機基材の親水化処理方法。

[請求項16] 前記無機基材が衛生陶器である、請求項1～10のいずれか1項に記載の親水化処理方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/010195

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B05D3/02(2006.01)i, B05D3/06(2006.01)i, B05D7/00(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, C09D4/00(2006.01)i, E03D11/02(2006.01)i, C09D133/14(2006.01)i, C09D183/04(2006.01)i, C09K3/00(2006.01)i, C09D7/63(2018.01)i
FI:C09D4/00, C09D7/63, B05D7/00C, B05D3/06Z, B05D3/02Z, B05D7/24303E, B05D7/24303A, E03D11/02Z, C09D183/04, C09K3/00R, C09D133/14
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)

Int.Cl. B05D3/02, B05D3/06, B05D7/00, B05D7/24, C09D4/00, E03D11/02, C09D133/14, C09D183/04, C09K3/00, C09D7/63

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
Caplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 08-027290 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 30 January 1996 (1996-01-30), claims, examples, etc.	1-16
A	WO 2016/010100 A1 (LIXIL CORP.) 21 January 2016 (2016-01-21), claims, examples, etc.	1-16
A	JP 2014-111745 A (TOTO LTD.) 19 June 2014 (2014-06-19), claims, examples, etc.	1-16

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 May 2021

Date of mailing of the international search report
25 May 2021

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
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/010195

JP 08-027290 A	30 January 1996	(Family: none)
WO 2016/010100 A1	21 January 2016	US 2017/0174901 A1 claims, examples EP 3173446 A1 CN 106459614 A KR 10-2017-0042590 A
JP 2014-111745 A	19 June 2014	(Family: none)

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B05D 3/02(2006.01)i; B05D 3/06(2006.01)i; B05D 7/00(2006.01)i; B05D 7/24(2006.01)i; C09D 4/00(2006.01)i; E03D 11/02(2006.01)i; C09D 133/14(2006.01)i; C09D 183/04(2006.01)i; C09K 3/00(2006.01)i; C09D 7/63(2018.01)i FI: C09D4/00; C09D7/63; B05D7/00 C; B05D3/06 Z; B05D3/02 Z; B05D7/24 303E; B05D7/24 303A; E03D11/02 Z; C09D183/04; C09K3/00 R; C09D133/14														
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）） B05D3/02; B05D3/06; B05D7/00; B05D7/24; C09D4/00; E03D11/02; C09D133/14; C09D183/04; C09K3/00; C09D7/63 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2021年</td> </tr> </table> 国際調査で使用了電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2021年	日本国実用新案登録公報	1996-2021年	日本国登録実用新案公報	1994-2021年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2021年													
日本国実用新案登録公報	1996-2021年													
日本国登録実用新案公報	1994-2021年													
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP 08-027290 A（積水化学工業株式会社）30.01.1996（1996-01-30） 特許請求の範囲，実施例等</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2016/010100 A1（株式会社LIXIL）21.01.2016（2016-01-21） 請求の範囲，実施例等</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2014-111745 A（TOTO株式会社）19.06.2014（2014-06-19） 特許請求の範囲，実施例等</td> <td>1-16</td> </tr> </tbody> </table>			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 08-027290 A（積水化学工業株式会社）30.01.1996（1996-01-30） 特許請求の範囲，実施例等	1-16	A	WO 2016/010100 A1（株式会社LIXIL）21.01.2016（2016-01-21） 請求の範囲，実施例等	1-16	A	JP 2014-111745 A（TOTO株式会社）19.06.2014（2014-06-19） 特許請求の範囲，実施例等	1-16
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 08-027290 A（積水化学工業株式会社）30.01.1996（1996-01-30） 特許請求の範囲，実施例等	1-16												
A	WO 2016/010100 A1（株式会社LIXIL）21.01.2016（2016-01-21） 請求の範囲，実施例等	1-16												
A	JP 2014-111745 A（TOTO株式会社）19.06.2014（2014-06-19） 特許請求の範囲，実施例等	1-16												
☐ 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、一般的な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抵触するものではなく、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 14.05.2021		国際調査報告の発送日 25.05.2021												
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 井上 恵理 4Z 4767 電話番号 03-3581-1101 内線 3483												

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/010195

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	08-027290	A	30.01.1996	(ファミリーなし)	
WO	2016/010100	A1	21.01.2016	US 2017/0174901	A1
				CLAIMS, EXAMPLES	
				EP 3173446	A1
				CN 106459614	A
				KR 10-2017-0042590	A
JP	2014-111745	A	19.06.2014	(ファミリーなし)	