



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103703036 B

(45)授权公告日 2017.05.03

(21)申请号 201180072410.1

(22)申请日 2011.07.25

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 103703036 A

(43)申请公布日 2014.04.02

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.01.20

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2011/066794 2011.07.25

(87)PCT国际申请的公布数据
W02013/014733 JA 2013.01.31

(73)专利权人 三井化学株式会社
地址 日本东京都

(72)发明人 冈崎光树

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所
11256

代理人 杨宏军

(51)Int.Cl.
C08F 220/38(2006.01)
B05D 5/00(2006.01)
C08F 220/26(2006.01)
C08F 230/02(2006.01)
C09D 4/00(2006.01)
C09K 3/18(2006.01)

(56)对比文件
EP 0012949 A1,1980.07.09,
CN 101309760 A,2008.11.19,

审查员 马庆

权利要求书12页 说明书48页 附图1页

(54)发明名称

单层膜及包括该单层膜的亲水性材料

(57)摘要

本发明提供一种单层膜及具有该单层膜的层合体,该单层膜具有亲水性,不仅防雾性、防污性、防静电性、防结露性等优异,而且即使膜厚增大透明性也优异,并且有耐擦伤性也优异的倾向。制造包含单体组合物及溶剂的混合物,该单体组合物以特定的摩尔比的范围包含特定的单体和具有2个以上的(甲基)丙烯酰基、不具有磺酸基、羧基及磷酸基的多元单体,该溶剂的溶度参数 σ 在特定的范围内,将该混合物涂布于基材,然后除去至少一部分溶剂,将该单体组合物聚合,从而制成单层膜,该单层膜具有选自磺酸基、羧基及磷酸基中的至少一种阴离子性亲水基团,外表面的阴离子浓度(Sa)和与基材接触的内表面和外表面的中间地点的阴离子浓度(Da)的阴离子浓度比(Sa/Da)在特定的范围内。

1. 一种形成于基材上的单层膜,所述单层膜具有选自磺酸基、羧基及磷酸基中的至少一种阴离子性亲水基团,外表面的阴离子浓度 S_a 和与基材接触的内表面和外表面的中间地点的阴离子浓度 D_a 的阴离子浓度比 S_a/D_a 为1.1以上,

所述单层膜如下所述地获得:

制造包含单体组合物及溶剂的混合物,所述单体组合物包含下述通式(1)表示的单体(I)和具有2个以上的(甲基)丙烯酰基、不具有磺酸基、羧基及磷酸基的多元单体(II),单体(I)/多元单体(II)的摩尔比为1/1000以上且小于1/30,所述溶剂含有溶度参数 σ 为 $9.3(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上的化合物作为沸点最高的化合物,但所述溶度参数 σ 为 $9.3(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上的化合物不是乙醇胺系化合物 $\text{NR}_a\text{R}_b(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$,其中 R_a 及 R_b 分别独立地是氢、碳原子数1~15的烷基或 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 基,

所述溶度参数 σ 根据下述计算式来计算:

(1) 每1mol的蒸发潜热 $H_b = 21 \times (273 + T_b)$, H_b 的单位为 cal/mol , T_b 表示溶剂的沸点, T_b 的单位为 $^\circ\text{C}$;

(2) 25°C 下的每1mol的蒸发潜热 $H_{25} = H_b \times \{1 + 0.175 \times (T_b - 25) / 100\}$, H_{25} 的单位为 cal/mol , T_b 表示溶剂的沸点, T_b 的单位为 $^\circ\text{C}$

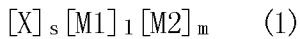
(3) 分子间键能 $E = H_{25} - 596$, E 的单位为 cal/mol ;

(4) 每1ml即每 1cm^3 溶剂的分子间键能 $E_1 = E \times D / M_w$, E_1 的单位为 cal/cm^3 ; D 表示密度, 单位为 g/cm^3 ; M_w 表示溶剂的分子量;

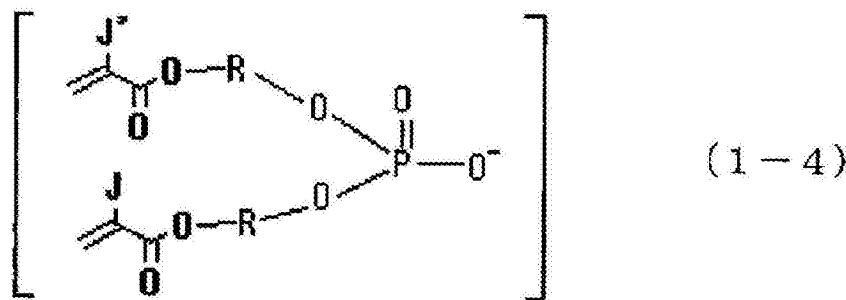
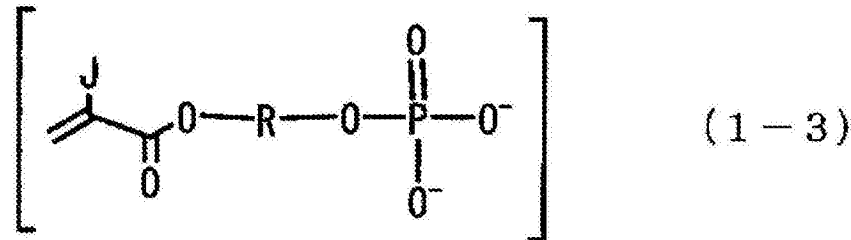
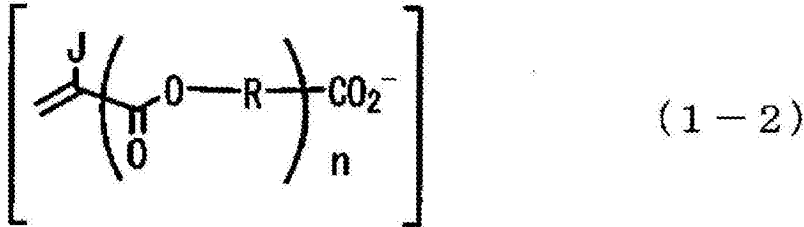
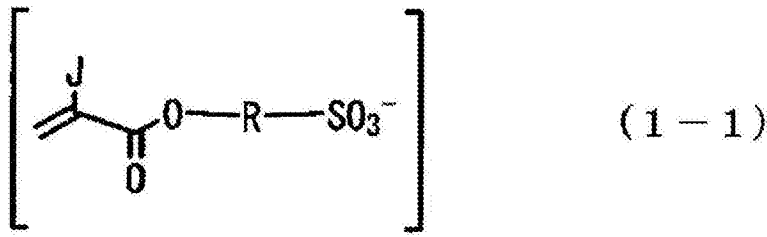
(5) 溶度参数 $\sigma = (E_1)^{1/2}$, 溶度参数 σ 的单位为 $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$;

将所述混合物涂布于基材后,除去至少一部分溶剂,

将包含单体(I)及单体(II)的单体组合物聚合,

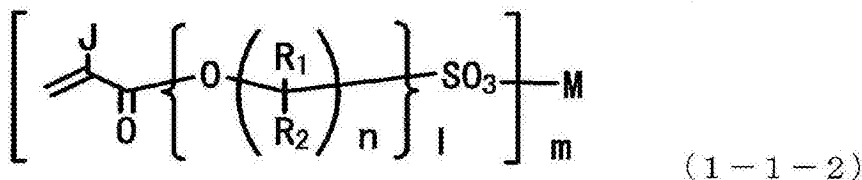
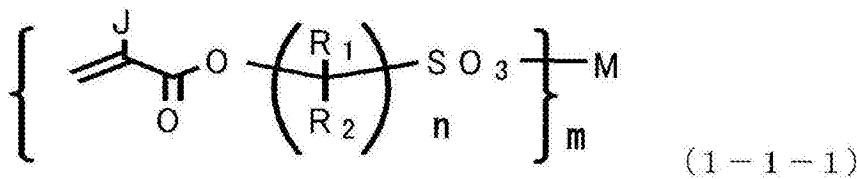


上式(1)中, s 表示1或2, 1 及 m 表示满足 $s = 1 + m \times 2$ 的整数, M1 是选自氢离子、铵离子及碱金属离子中的至少一种1价阳离子, M2 是选自碱土金属离子中的至少一种2价阳离子, X 是选自下述通式(1-1)~(1-4)表示的基团中的至少一种1价阴离子,



上式(1-1)~(1-4)中,J及J'分别独立地是H或CH₃,n表示0或1,R分别独立地是其碳原子可以被选自芳香族基团、脂肪族环状基团、醚基及酯基中的至少一种基团取代的碳原子数1~600的脂肪族烃基。

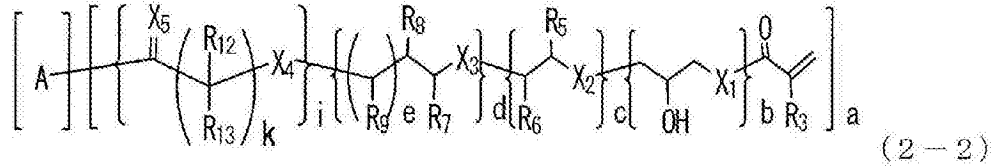
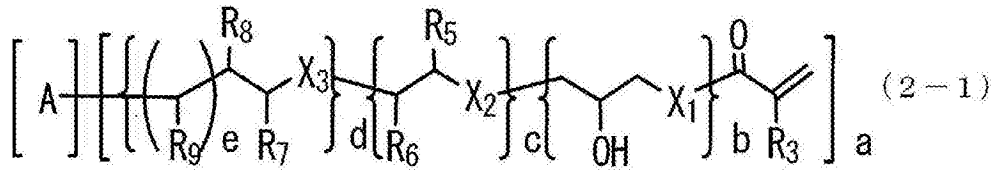
2.如权利要求1所述的单层膜,其中,所述单体(I)是选自下述通式(1-1-1)及通式(1-1-2)表示的化合物中的至少一种单体,



式(1-1-1)及(1-1-2)中,J是H或CH₃,R₁及R₂分别独立地是H、CH₃或C₂H₅,n表示1~20的整数,l表示2~10的整数,M是选自氢离子、铵离子及碱金属离子中的至少一种1价阳离子或选自碱土金属离子中的至少一种2价阳离子,M是1价阳离子的情况下,m为1,M是2价阳离

子的情况下,m为2。

3. 如权利要求1或2所述的单层膜,其中,所述多元单体(II)是选自下述通式(2-1)及通式(2-2)表示的化合物中的至少一种单体,



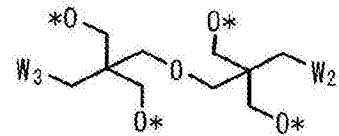
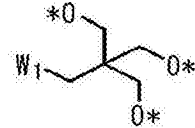
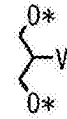
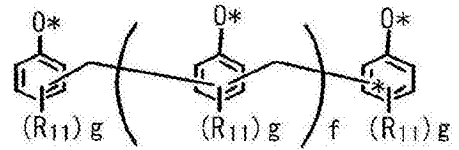
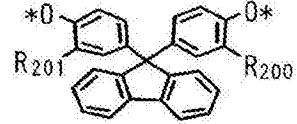
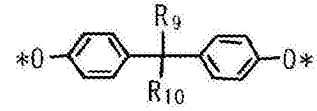
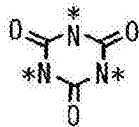
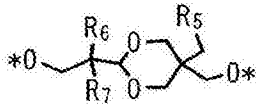
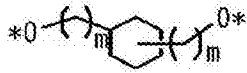
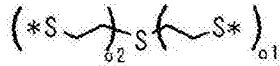
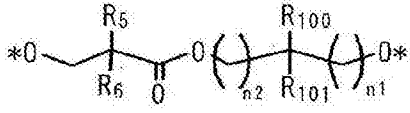
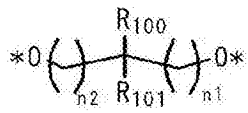
上式(2-1)及(2-2)中,R₃及R₅~R₉分别独立地是H或CH₃,R₁₂及R₁₃分别独立地是H或CH₃,

X₁、X₂、X₃、X₄及X₅分别独立地是O或S,

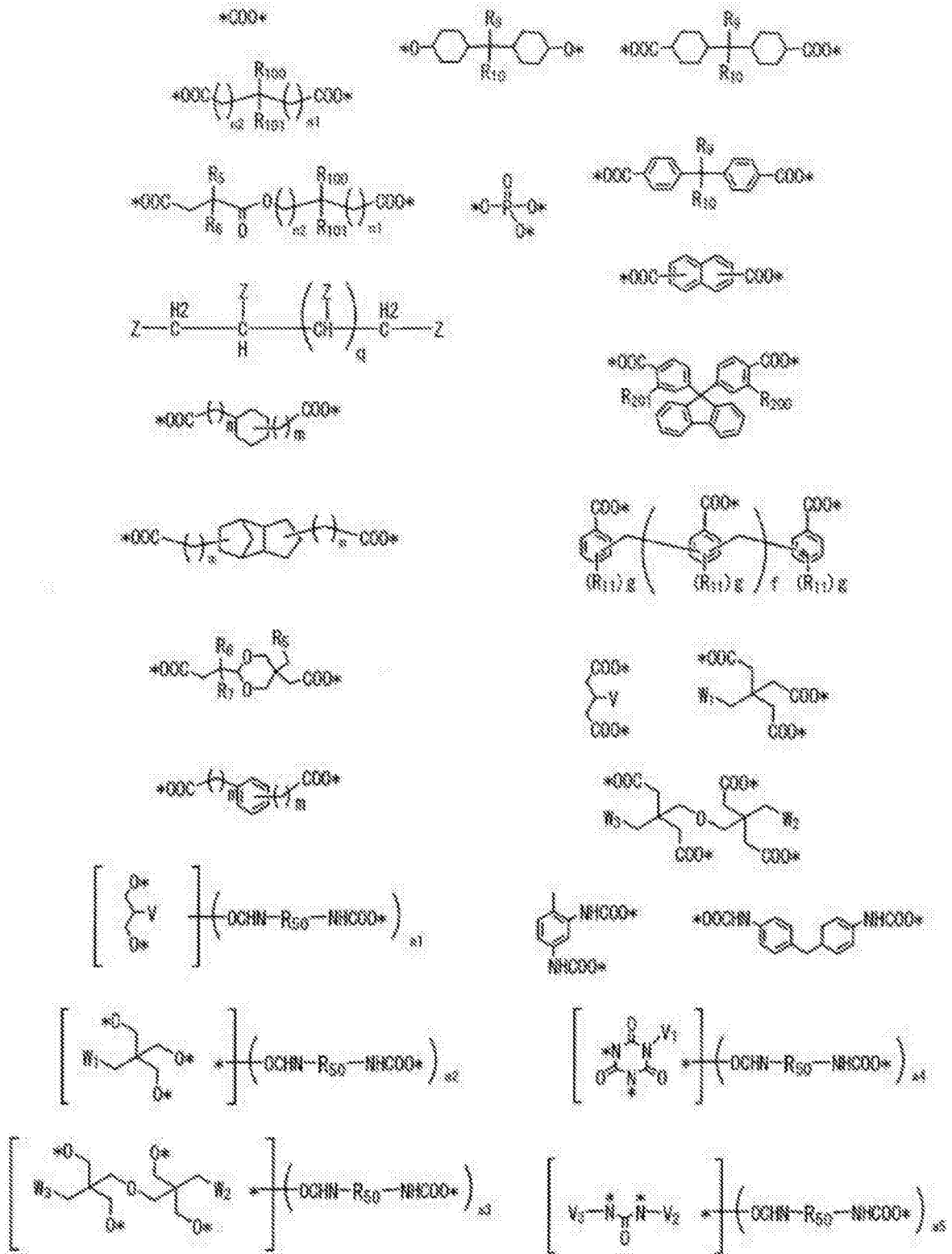
a表示2~30的整数,b表示0~2的整数,c表示0~30的整数,d表示0~20的整数,e表示0~2的整数,i表示1~20的整数,k表示1~10的整数,

A表示选自

O, *S*



或



中的一种,其中,*是化学键,

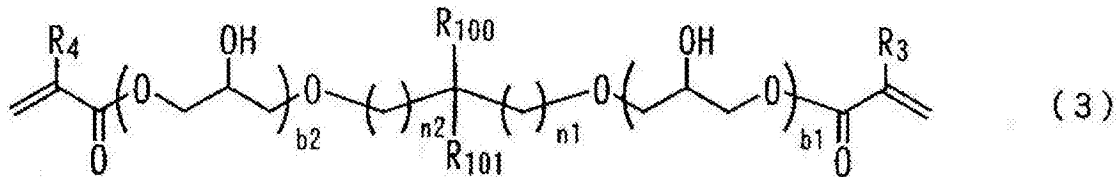
R₁₀及R₁₁分别独立地是H或CH₃, R₁₀₀及R₁₀₁分别独立地是H或碳原子数1~6的烷基, R₂₀₀及R₂₀₁分别独立地是H、CH₃或苯基, R是六亚甲基、异佛尔酮(1-亚甲基-3-亚乙基-3-甲基-5,5-二甲基环己烷)、降冰片烷二亚甲基、二亚环己基甲烷、环己烷二亚甲基或亚二甲苯基, R₅₀是六亚甲基、异佛尔酮(1-亚甲基-3-亚乙基-3-甲基-5,5-二甲基环己烷)、降冰片烷二亚甲基、二亚环己基甲烷、环己烷二亚甲基、甲代亚苯基、二苯甲烷或亚二甲苯

基,

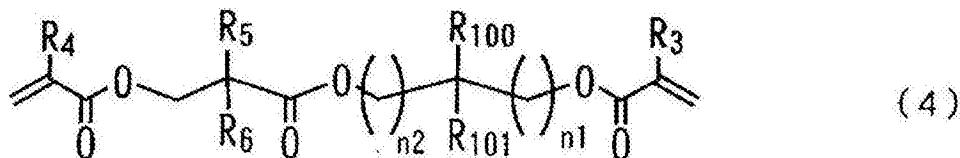
V是OH或具有化学键(*)的氧原子,W1~W3分别独立地是H、CH₃、OH或具有化学键(*)的氧原子,Z是OH、具有化学键(*)的氧原子、COOH或具有化学键(*)的羧基(COO),V1~V3分别独立地是H或化学键(*),

n1及n2分别独立地表示0~8的整数,o1及o2分别独立地表示1~3的整数,f表示1~20的整数,g表示0~3的整数,m表示0或1,q表示1~7的整数,a1表示2~3的整数,a2表示3~4的整数,a3表示4~6的整数,a4表示2~3的整数,a5表示2~4的整数。

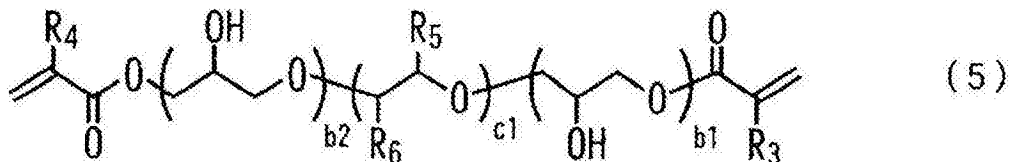
4.如权利要求1或2所述的单层膜,其中,所述多元单体(II)是选自下述通式(3)~(8)、(10)~(23)及(25)~(33)表示的化合物中的至少一种单体,



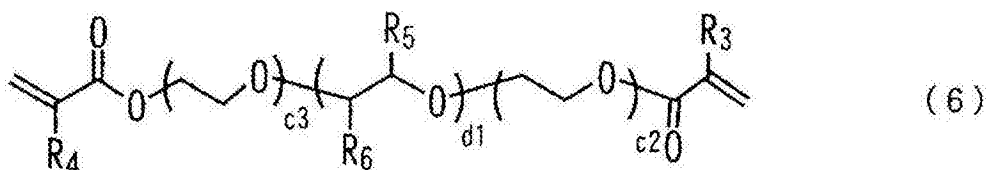
上式(3)中,R₃及R₄分别独立地是H或CH₃,R₁₀₀及R₁₀₁分别独立地是H或碳原子数1~6的烷基,b₁及b₂分别独立地表示0~2的整数,n₁及n₂分别独立地表示0~8的整数,



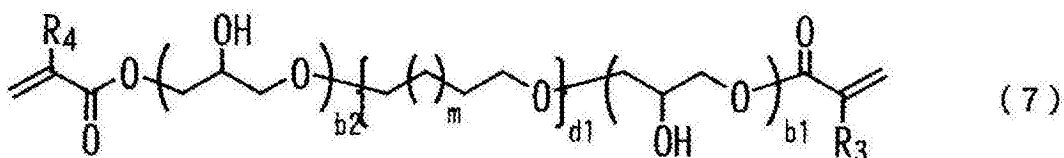
上式(4)中,R₃~R₆分别独立地是H或CH₃,R₁₀₀及R₁₀₁分别独立地是H或碳原子数1~6的烷基,n₁及n₂分别独立地表示0~8的整数,



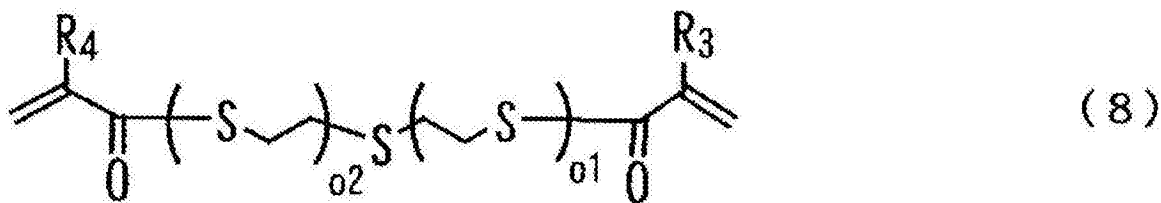
上式(5)中,R₃~R₆分别独立地是H或CH₃,b₁及b₂分别独立地表示0~2的整数,c₁表示2~30的整数,



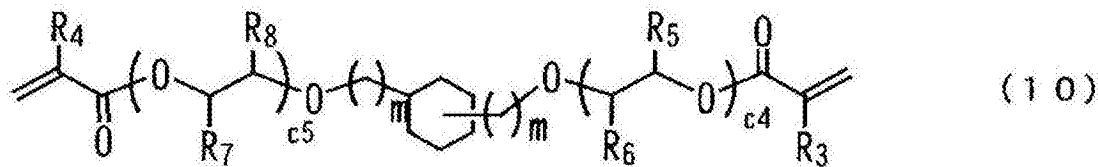
上式(6)中,R₃~R₆分别独立地是H或CH₃,c₂及c₃分别独立地表示1~5的整数,d₁表示2~20的整数,



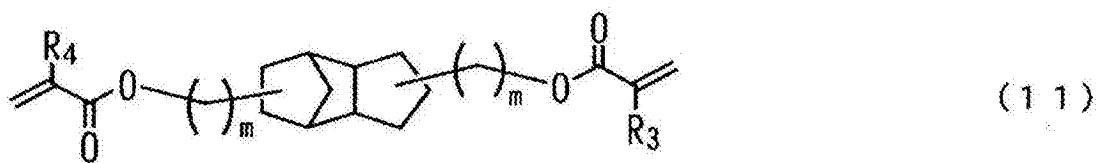
上式(7)中,R₃及R₄分别独立地是H或CH₃,b₁及b₂分别独立地表示0~2的整数,d₁表示2~20的整数,m表示0或1,



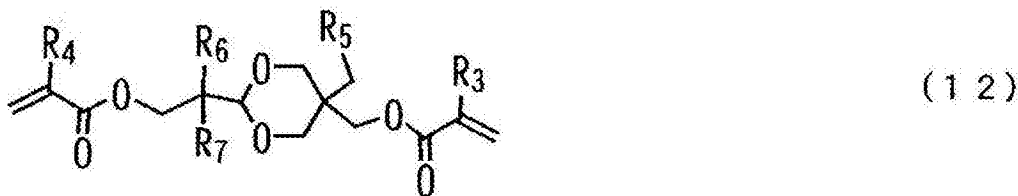
上式(8)中, R₃及R₄分别独立地是H或CH₃, o₁及o₂分别独立地表示1~3的整数,



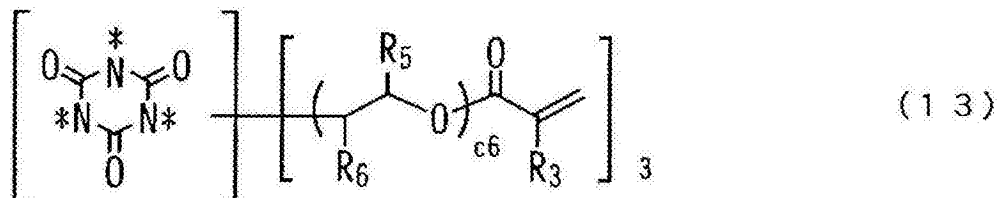
上式(10)中, R₃~R₈分别独立地是H或CH₃, c₄及c₅分别独立地表示0~5的整数, m表示0或1,



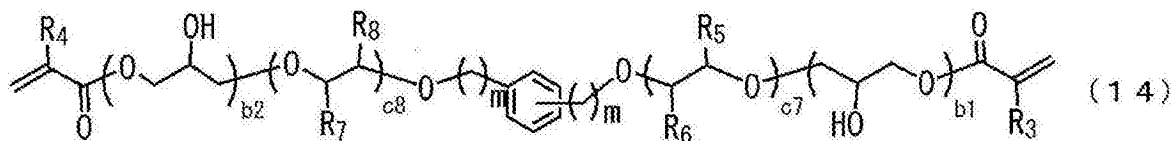
上式(11)中, R₃及R₄分别独立地是H或CH₃, m表示0或1,



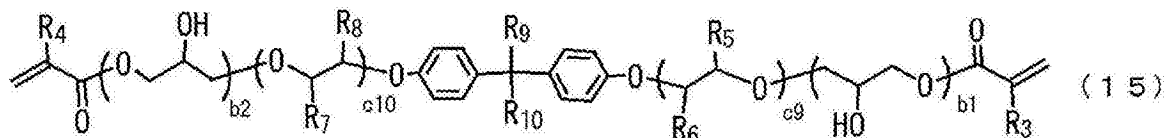
上式(12)中, R₃~R₇分别独立地是H或CH₃,



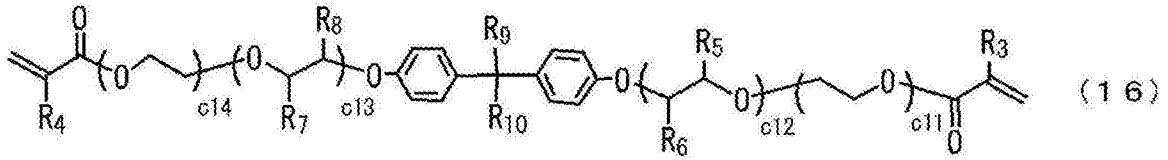
上式(13)中, *是化学键, R₃, R₅及R₆分别独立地是H或CH₃, c₆表示0~3的整数,



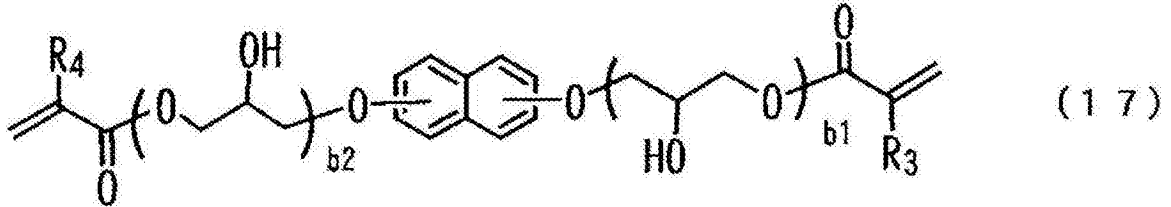
上式(14)中, R₃~R₈分别独立地是H或CH₃, b₁及b₂分别独立地表示0~2的整数, c₇及c₈分别独立地表示0~5的整数, m表示0或1,



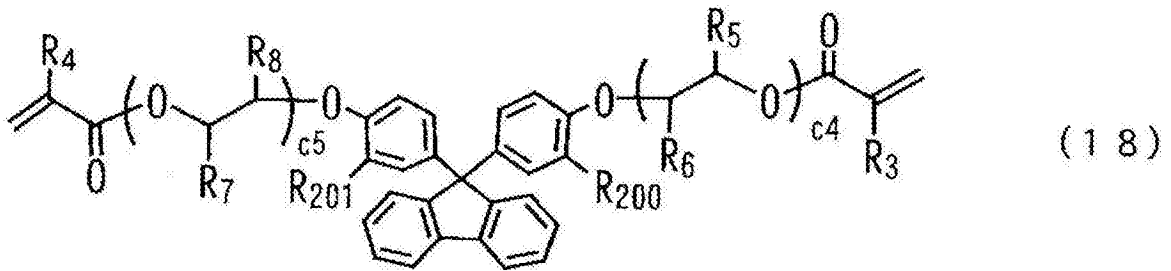
上式(15)中, R₃~R₁₀分别独立地是H或CH₃, b₁及b₂分别独立地表示0~2的整数, c₉及c₁₀分别独立地表示0~30的整数,



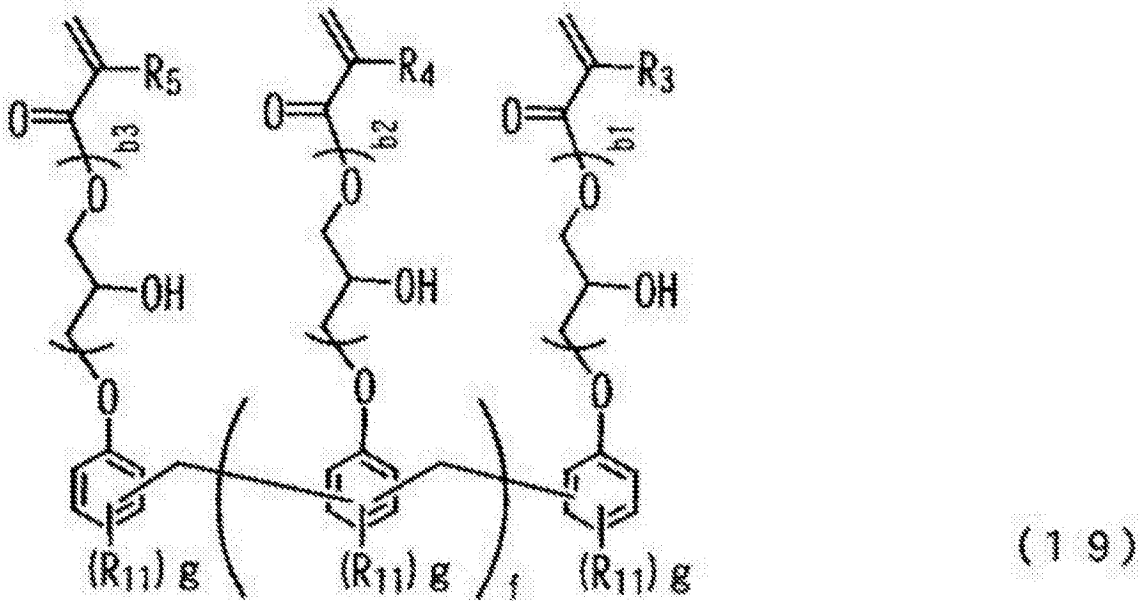
上式(16)中, R₃~R₁₀分别独立地是H或CH₃, c₁₁~c₁₄表示1以上的整数, 并且满足c₁₁+c₁₂+c₁₃+c₁₄=4~30,



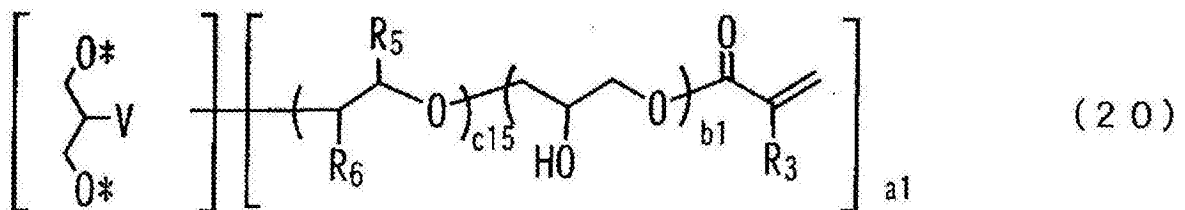
上式(17)中, R₃及R₄分别独立地是H或CH₃, b₁及b₂分别独立地表示0~2的整数,



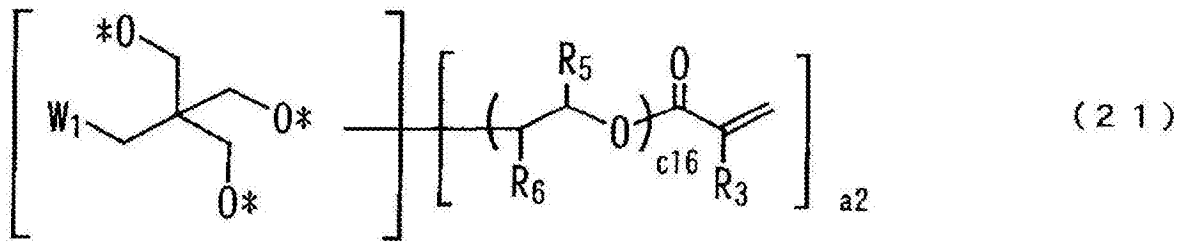
上式(18)中, R₃~R₈分别独立地是H或CH₃, R₂₀₀及R₂₀₁分别独立地是H、CH₃或苯基, c₄及c₅分别独立地表示0~5的整数,



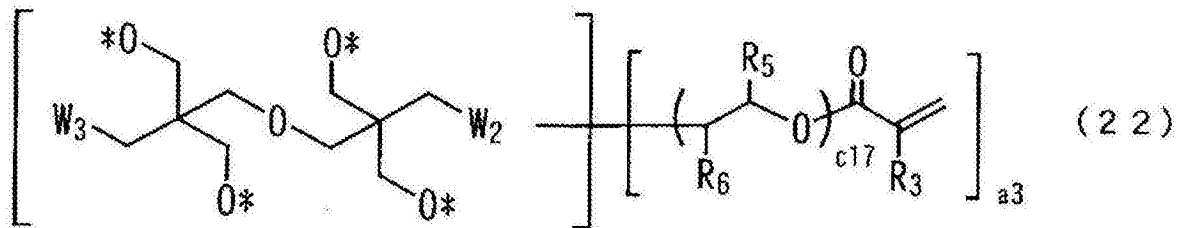
上式(19)中, R₃~R₅及R₁₁分别独立地是H或CH₃, b₁~b₃分别独立地表示0~2的整数, f表示1~20的整数, g表示0~3的整数,



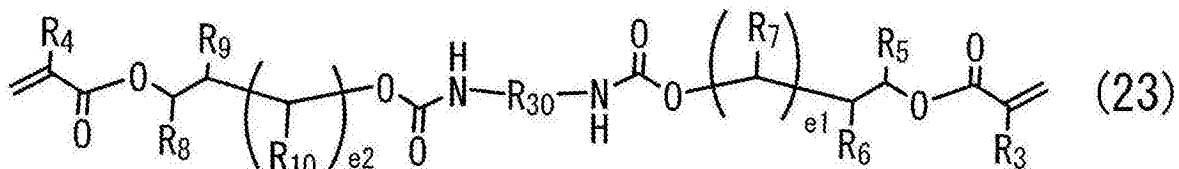
上式(20)中,*是化学键,V是OH或具有化学键(*)的氧原子,R₃、R₅及R₆分别独立地是H或CH₃,a₁表示2或3,b₁表示0~2的整数,c₁₅表示0~20的整数,



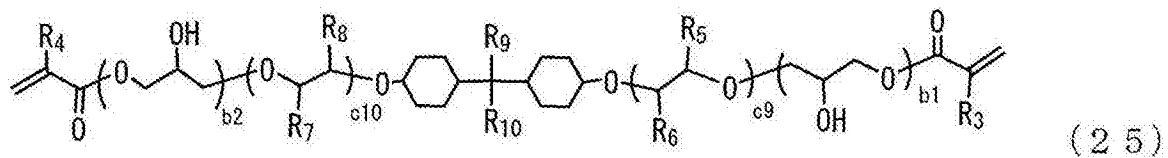
上式(21)中,*是化学键,W₁是H、CH₃、OH或具有化学键(*)的氧原子,R₃、R₅及R₆分别独立地是H或CH₃,a₂表示3或4,c₁₆表示0~20的整数,



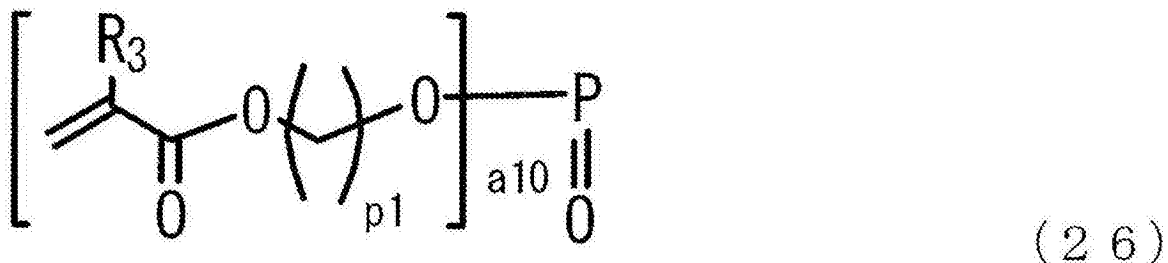
上式(22)中,*是化学键,W₂及W₃分别独立地是H、CH₃、OH或具有化学键(*)的氧原子,R₃、R₅及R₆分别独立地是H或CH₃,a₃表示4~6的整数,c₁₇表示0~3的整数,



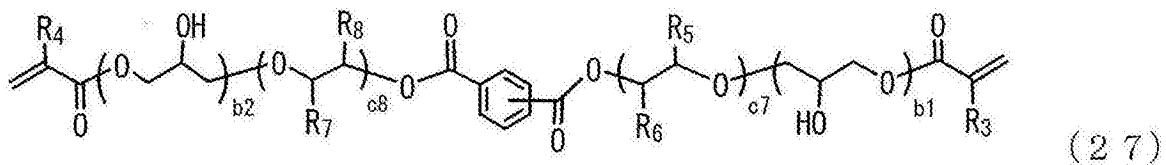
上式(23)中,R₃₀是六亚甲基、异佛尔酮(1-亚甲基-3-亚乙基-3-甲基-5,5-二甲基环己烷)、降冰片烷二亚甲基、二亚环己基甲烷、环己烷二亚甲基或亚二甲苯基,R₃~R₁₀分别独立地是H或CH₃,e₁及e₂分别独立地表示0~2的整数,



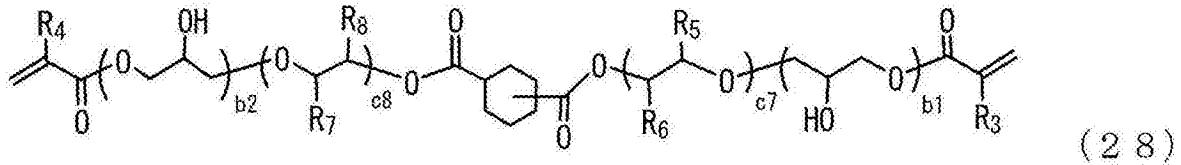
上式(25)中,R₃~R₁₀分别独立地是H或CH₃,b₁及b₂分别独立地表示0~2的整数,c₉及c₁₀分别独立地表示0~5的整数,



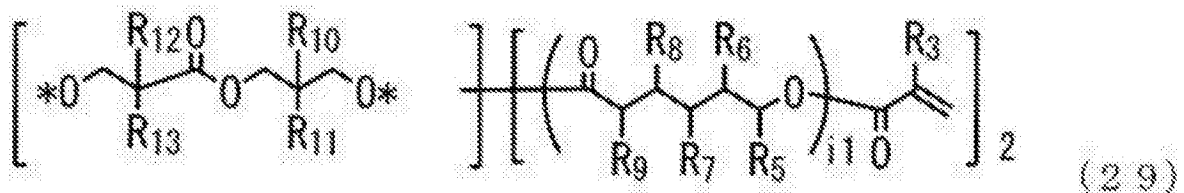
上式(26)中,R₃是H或CH₃,p₁表示1~6的整数,a₁₀表示3,



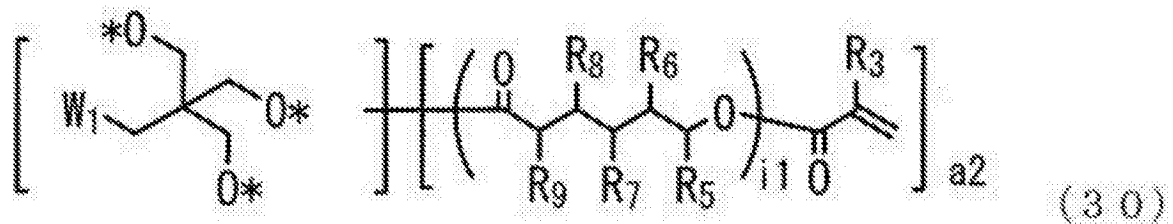
上式(27)中, R₃~R₈分别独立地是H或CH₃, b₁及b₂分别独立地表示0~2的整数, c₇及c₈分别独立地表示0~5的整数,



上式(28)中, R₃~R₈分别独立地是H或CH₃, b₁及b₂分别独立地表示0~2的整数, c₇及c₈分别独立地表示0~5的整数,



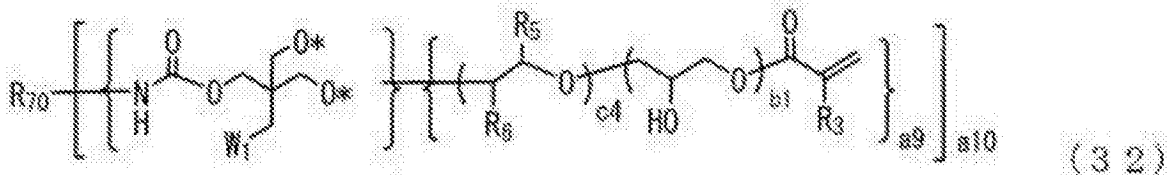
上式(29)中,*是化学键, R₃及R₅~R₁₃分别独立地是H或CH₃, i₁表示0~5的整数,



上式(30)中,*是化学键, R₃及R₅~R₉分别独立地是H或CH₃, W₁是H、CH₃、OH或具有化学键(*)的氧原子, a₂表示3或4, i₁表示0~5的整数,

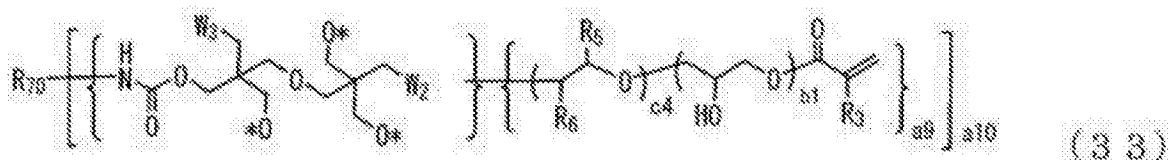


上式(31)中,*是化学键, R₃~R₉分别独立地是H或CH₃, W₂及W₃分别独立地是H、CH₃、OH或具有化学键(*)的氧原子, i₁表示0~5的整数, a₇表示1~6的整数, a₈表示0~5的整数, 并且满足a₇+a₈=4~6,



上式(32)中,*是化学键, R₇₀是甲代亚苯基、六亚甲基、异佛尔酮(1-亚甲基-3-亚乙基-3-甲基-5,5-二甲基环己烷)、降冰片烷二亚甲基、二亚环己基甲烷、环己烷二亚甲基、N,N',N''-三(六亚甲基)异氰脲酸酯、N,N',N''-三(六亚甲基)脲、N,N',N''-四(六亚甲基)脲或亚二甲苯基, R₃、R₅及R₆分别独立地是H或CH₃, W₁是H、CH₃、OH或具有化学键(*)的氧

原子, a₉表示2~3的整数, a₁₀表示2~4的整数, b₁表示0~2的整数, c₄表示0~5的整数,



上式(33)中,*是化学键, R₇₀是甲代亚苯基、六亚甲基、异佛尔酮(1-亚甲基-3-亚乙基-3-甲基-5,5-二甲基环己烷)、降冰片烷二亚甲基、二亚环己基甲烷、环己烷二亚甲基、N,N',N''-三(六亚甲基)异氰脲酸酯、N,N,N'-三(六亚甲基)脲、N,N,N',N'-四(六亚甲基)脲或亚二甲苯基, R₃、R₅及R₆分别独立地是H或CH₃, W₂和W₃是H、CH₃、OH或具有化学键(*)的氧原子, a₉表示3~5的整数, a₁₀表示2~4的整数, b₁表示0~2的整数, c₄表示0~5的整数。

5. 如权利要求1或2所述的单层膜, 其中, 所述单层膜的水接触角为30°以下。
6. 如权利要求1或2所述的单层膜, 其中, 所述单层膜的膜厚为0.5~100μm。
7. 一种防雾材料, 其由权利要求1~6中任一项所述的单层膜构成。
8. 一种防污材料, 其由权利要求1~6中任一项所述的单层膜构成。
9. 一种防静电材料, 其由权利要求1~6中任一项所述的单层膜构成。
10. 一种层合体, 其是通过在基材的至少一面上形成权利要求1~6中任一项所述的单层膜而形成的。
11. 如权利要求10所述的层合体, 其中, 在所述基材的一个表面上形成有单层膜, 在未形成单层膜的基材表面上形成有粘接层。
12. 如权利要求11所述的层合体, 其中, 在所述粘接层的表面上还形成有剥离层。
13. 如权利要求10~12中任一项所述的层合体, 其中, 在所述单层膜的表面上形成有能剥离的被覆材料层。

14. 一种层合体的制造方法, 所述层合体是在基材的至少一个表面上形成有单层膜的层合体, 所述单层膜具有选自磺酸基、羧基及磷酸基中的至少一种阴离子性亲水基团, 外表面的阴离子浓度S_a和与基材接触的内表面和外表面的中间地点的阴离子浓度D_a的阴离子浓度比S_a/D_a为1.1以上, 所述层合体的制造方法包括如下工序:

制造包含单体组合物及溶剂的混合物的工序, 所述单体组合物包含下述通式(1)表示的单体(I)和具有2个以上的(甲基)丙烯酰基、不具有磺酸基、羧基及磷酸基的多元单体(II), 单体(I)/多元单体(II)的摩尔比为1/1000以上且小于1/30, 所述溶剂含有溶度参数σ为9.3(cal/cm³)^{1/2}以上的化合物作为沸点最高的化合物, 但所述溶度参数σ为9.3(cal/cm³)^{1/2}以上的化合物不是乙醇胺系化合物NR_aR_b(CH₂CH₂OH), 其中R_a及R_b分别独立地是氢、碳原子数1~15的烷基或CH₂CH₂OH基,

所述溶度参数σ根据下述计算式来计算:

(1) 每1mol的蒸发潜热H_b=21×(273+T_b), H_b的单位为cal/mol, T_b表示溶剂的沸点, T_b的单位为℃;

(2) 25℃下的每1mol的蒸发潜热H₂₅=H_b×{1+0.175×(T_b-25)/100}, H₂₅的单位为cal/mol, T_b表示溶剂的沸点, T_b的单位为℃

(3) 分子间键能E=H₂₅-596, E的单位为cal/mol;

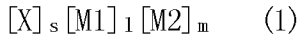
(4) 每1ml即每1cm³溶剂的分子间键能 $E_1 = E \times D / M_w$, E_1 的单位为cal/cm³; D 表示密度, 单位为g/cm³; M_w 表示溶剂的分子量;

(5) 溶度参数 $\sigma = (E_1)^{1/2}$, 溶度参数 σ 的单位为(cal/cm³)^{1/2};

将所述混合物涂布于基材表面的至少一方的工序,

从涂布了的混合物中将溶剂的至少一部分除去的工序, 以及

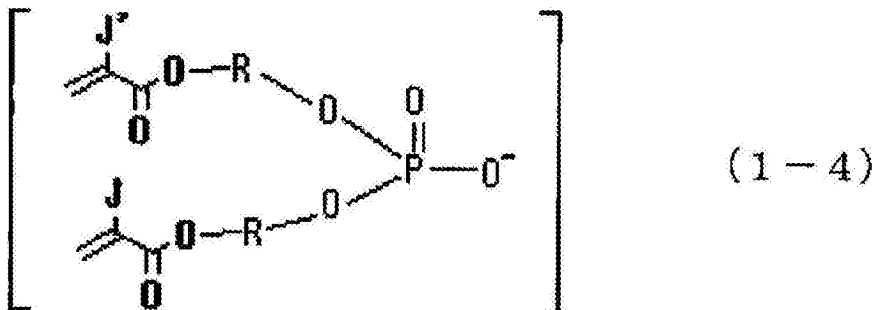
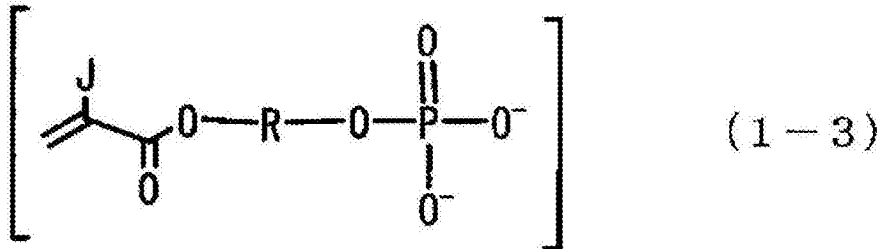
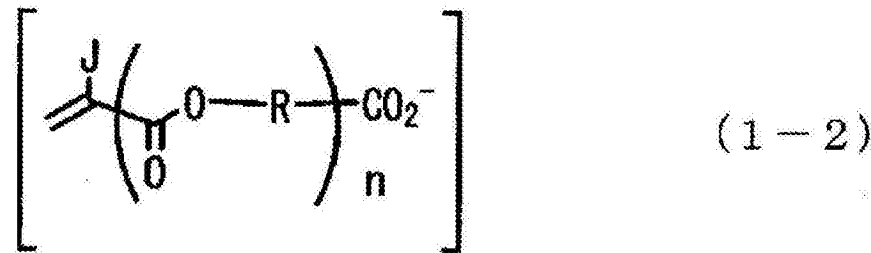
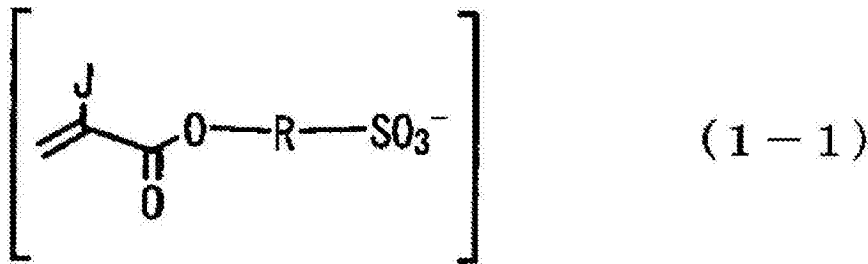
将经过上述工序的混合物中所包含的单体(I)及单体(II)聚合的工序,



上式(1)中, s 表示1或2, 1 及 m 表示满足 $s = 1 + m \times 2$ 的整数,

$M1$ 是选自氢离子、铵离子及碱金属离子中的至少一种1价阳离子, $M2$ 是选自碱土金属离子中的至少一种2价阳离子,

X 是选自下述通式(1-1)~(1-4)表示的基团中的至少一种1价阴离子,



上式(1-1)~(1-4)中, J 及 J' 分别独立地是H或CH₃, n 表示0或1, R 分别独立地是其碳原子可以被选自芳香族基团、脂肪族环状基团、醚基及酯基中的至少一种基团取代的碳原子数1~600的脂肪族烃基。

15. 如权利要求14所述的层合体的制造方法, 其中, 所述单层膜的水接触角为30°以下。

单层膜及包括该单层膜的亲水性材料

技术领域

[0001] 本发明涉及一种防雾性、防污性及防静电性优异、透明性、耐擦伤性也优异的单层膜,具有该单层膜的层合体。

背景技术

[0002] 近年来,对于由塑料等有机材料及玻璃等无机材料形成的基材的起雾、污染的改善要求越来越高。

[0003] 作为解决起雾问题的方法,提出了利用包含反应性表面活性剂、丙烯酸系低聚物的防雾涂料来提高亲水性、吸水性的方法(例如参见非专利文献1)。另外,作为解决污染问题的方法,提出了通过提高材料表面的亲水性、利用洒水或降雨使外壁等上附着的外界气体疏水性物质等污垢上浮来将其除去的方法(例如参见非专利文献2及3)。

[0004] 如上所述,在解决起雾、污染等问题这一点上,可以考虑使用亲水性树脂等亲水性材料的方法。作为亲水性树脂,已知多种例如聚乙烯醇等在分子内具有多个羟基的树脂。

[0005] 作为其它亲水性树脂,例如已知将甲基丙烯酸-3-磺基丙酯·钾盐、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸·钠盐及聚乙二醇二丙烯酸酯聚合而得的树脂(例如参见专利文献1);将甲基丙烯酸-3-磺基丙酯·钠盐及长链氨基甲酸酯二丙烯酸酯聚合而得的树脂(例如参见专利文献2);将丙烯酸-2-磺基乙酯、丙烯酸四氢糠酯、三羟甲基丙烷丙烯酸酯及螺二醇氨基甲酸酯二丙烯酸酯聚合而得的树脂(例如参见专利文献3);由甲基丙烯酸-2-磺基乙酯及/或具有磷酸基的(甲基)丙烯酸酯和环氧树脂得到的树脂(例如参见专利文献4);将甲基丙烯酸羟基乙酯、甲基丙烯酸磺基亚烷基(C₆~C₁₀)酯及亚甲基双丙烯酰胺聚合而得的树脂(例如参见非专利文献4)等。

[0006] 上述专利文献1的亲水性树脂呈透明凝胶状,可以用作生物体粘接剂。上述专利文献2的亲水性树脂的油墨吸收性优异,耐水性高,可以用作无结块的喷墨记录方式中使用的被记录材料。上述专利文献3的亲水性树脂可以将光学信息盘驱动用的金属轮毂和树脂基板牢固地粘接。上述专利文献4的亲水性树脂可以用作机械性能、耐溶剂性、成膜性、粘接性、透明性、耐磨损性优异的导电性固化膜。上述非专利文献4中,可知形成在玻璃上的由微交联的亲水性树脂构成的被膜的亲水性根据用作单体的甲基丙烯酸磺基亚烷基酯的亚烷基链长(C₆~C₁₀)而变化(前进接触角和后退接触角),而且也根据水合时间而变化。

[0007] 然而,上述亲水性树脂的大部分分子间交联度比较低,水溶性高,或即使不呈水溶性也有容易吸收水而成为凝胶状的倾向。另外,因为分子间交联度比较小,所以也存在表面柔软、容易划伤的情况。

[0008] 另外,一部分上述亲水性树脂的亲水性不足,不能说足以用作防雾材料及防污材料。

[0009] 另一方面,专利文献5中提出了一种双层结构的亲水性材料,其通过二次涂布而得,二次涂布是指:在基材的表面涂布交联聚合性单体组合物,控制紫外线照射量,形成不完全聚合的交联聚合物,接着涂布亲水性单体,再次照射紫外线,从而使亲水性单体与交联

聚合物的表面嵌段聚合或接枝聚合。

[0010] 但是,该二次涂布的方法与通过常规的一次涂布而得到单层结构的方法相比更为繁琐,而且成本更高,有时表面的平滑性也受损。

[0011] 作为解决上述问题的方法,本发明人等之前提出了由含羟基的(甲基)丙烯酰胺得到的聚合物(参见专利文献6)。

[0012] 但是,考虑到用作防污被膜或防雾被膜的情况下,其物性还有改善的余地。

[0013] 另外,作为解决上述问题的方法,本发明人等之前提出了在表面以高浓度存在特定的阴离子性亲水基团的单层膜(参见专利文献7)。

[0014] 但是,考虑到用作防污被膜或防雾被膜的情况下,其物性还有改善的余地。

[0015] 专利文献1:日本特表2002-521140号公报

[0016] 专利文献2:日本特开平11-115305号公报

[0017] 专利文献3:日本特开平08-325524号公报

[0018] 专利文献4:日本特公昭53-010636号公报

[0019] 专利文献5:日本特开2001-98007号公报

[0020] 专利文献6:国际公开第2004/058900号

[0021] 专利文献7:国际公开第2007/064003号

[0022] 非专利文献1:东亚合成研究年报,TREND1999年2月号,39~44页

[0023] 非专利文献2:高分子,44(5),307页

[0024] 非专利文献3:未来材料,2(1),36~41页

[0025] 非专利文献4:Journal of Colloid and Interface Science,vol.110(2),468-476(1986年)

发明内容

[0026] 本发明的课题是提供一种单层膜及具有该单层膜的层合体,该单层膜具有亲水性,不仅防雾性、防污性、防静电性、防结露性等优异,而且即使膜厚增大透明性也优异,并且有耐擦伤性也优异的倾向。

[0027] 本发明人等为了解决上述课题进行了反复研究,结果发现,由以特定的配比包含含有特定的单体及特定的多元单体的单体混合物以及特定的溶剂的混合物制成的单层膜具有亲水性,不仅防雾性、防污性、防静电性、防结露性等优异,而且即使膜厚增大透明性也优异,并且有耐擦伤性也优异的倾向,从而完成了本发明。

[0028] 即,本发明的单层膜的特征在于,所述单层膜具有选自磺酸基、羧基及磷酸基中的至少一种阴离子性亲水基团,外表面的阴离子浓度(Sa)和与基材接触的内表面和外表面的中间地点的阴离子浓度(Da)的阴离子浓度比(Sa/Da)为1.1以上,

[0029] 所述单层膜如下所述地获得:

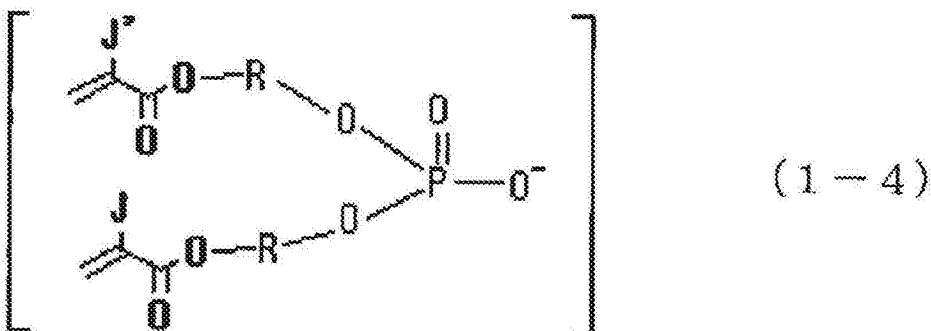
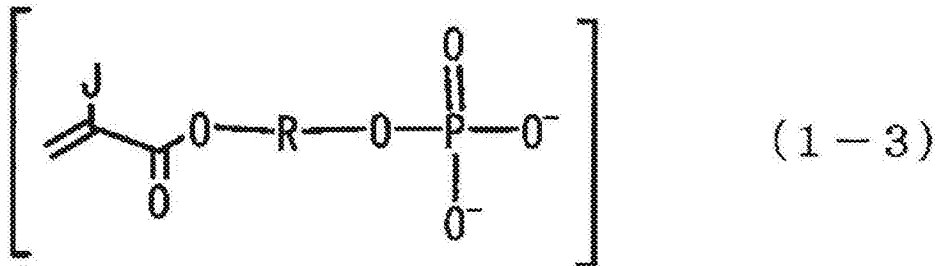
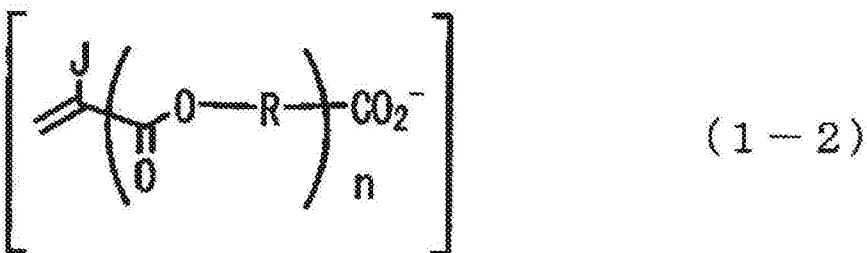
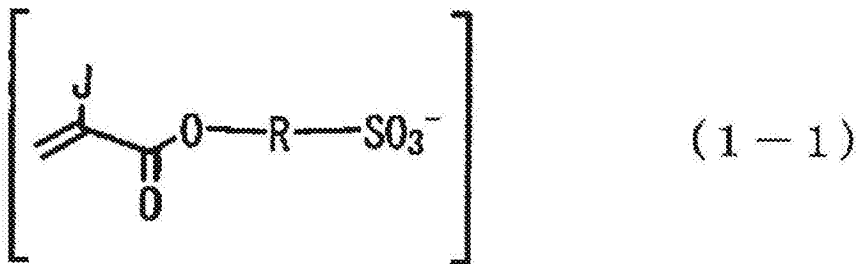
[0030] 制造包含单体组合物及溶剂的混合物,该单体组合物包含下述通式(I)表示的单体(I)和具有2个以上的(甲基)丙烯酰基、不具有磺酸基、羧基及磷酸基的多元单体(II),单体(I)/多元单体(II)的摩尔比为1/1000以上且小于1/30,该溶剂含有溶度参数(solubility parameter) σ 为 $9.3(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上的化合物,

[0031] 将该混合物涂布于基材后,除去至少一部分溶剂,

[0032] 将包含单体(I)及单体(II)的单体组合物聚合。

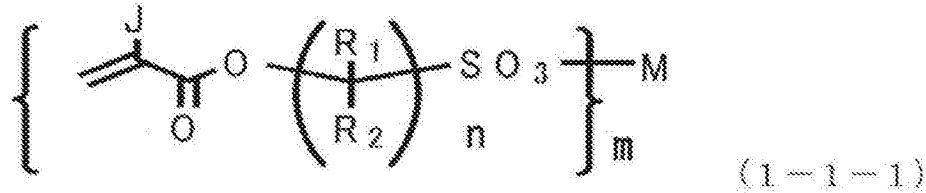


[0034] (上式(1)中,s表示1或2,1及m表示满足 $s=1+m \times 2$ 的整数。M1是选自氢离子、铵离子及碱金属离子中的至少一种1价阳离子,M2是选自碱土金属离子中的至少一种2价阳离子。X是选自下述通式(1-1)~(1-4)表示的基团中的至少一种1价阴离子。

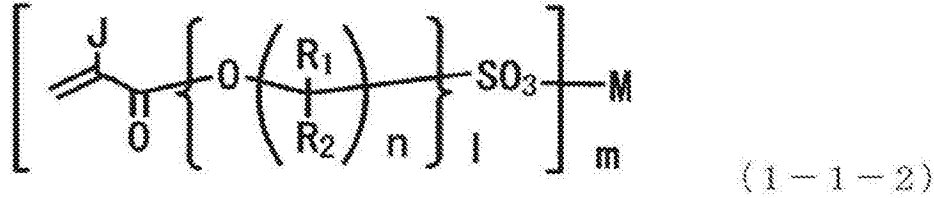


[0037] (上式(1-1)~(1-4)中,J及J'分别独立地是H或CH₃,n表示0或1,R分别独立地是其碳原子可以被选自芳香族基团、脂肪族环状基团、醚基及酯基中的至少一种基团取代的碳原子数1~600的脂肪族烃基。)

[0038] 作为上述单体(I),优选为选自下述通式(1-1-1)及通式(1-1-2)表示的化合物中的至少一种单体。

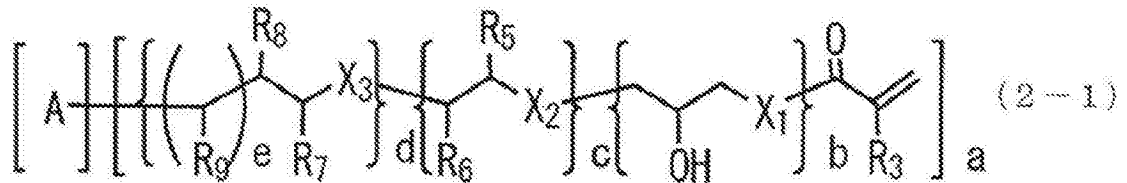


[0039]

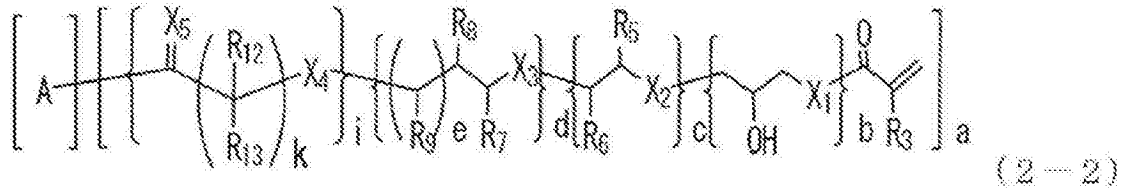


[0040] (式(1-1-1)及(1-1-2)中,J是H或CH₃,R₁及R₂分别独立地是H、CH₃或C₂H₅.n表示1~20的整数,l表示2~10的整数,M是选自氢离子、铵离子及碱金属离子中的至少一种1价阳离子或选自碱土金属离子中的至少一种2价阳离子,M是1价阳离子的情况下,m为1,M是2价阳离子的情况下,m为2.)

[0041] 作为上述多元单体(II),优选为选自下述通式(2-1)及通式(2-2)表示的化合物中的至少一种单体。



[0042]



[0043] (上式(2-1)及(2-2)中,R₃及R₅~R₉分别独立地是H或CH₃,R₁₂及R₁₃分别独立地是H或CH₃,

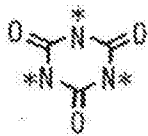
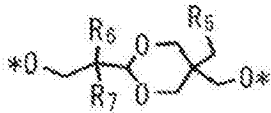
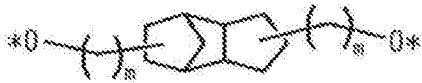
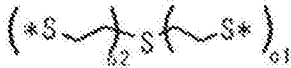
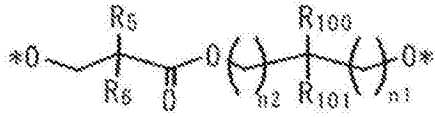
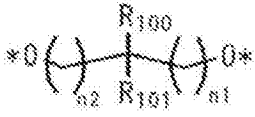
[0044] X₁、X₂、X₃、X₄及X₅分别独立地是O或S,

[0045] a表示2~30的整数,b表示0~2的整数,c表示0~30的整数,d表示0~20的整数,e表示0~2的整数,i表示1~20的整数,k表示1~10的整数,

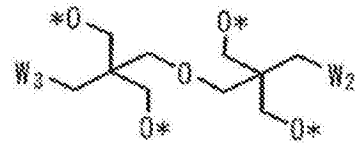
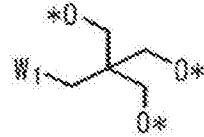
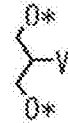
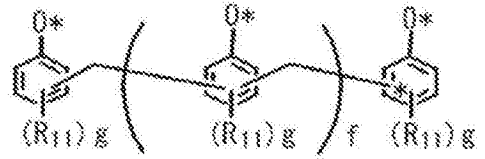
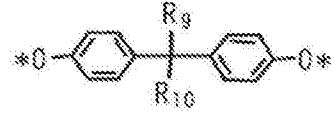
[0046] A表示选自

[0047]

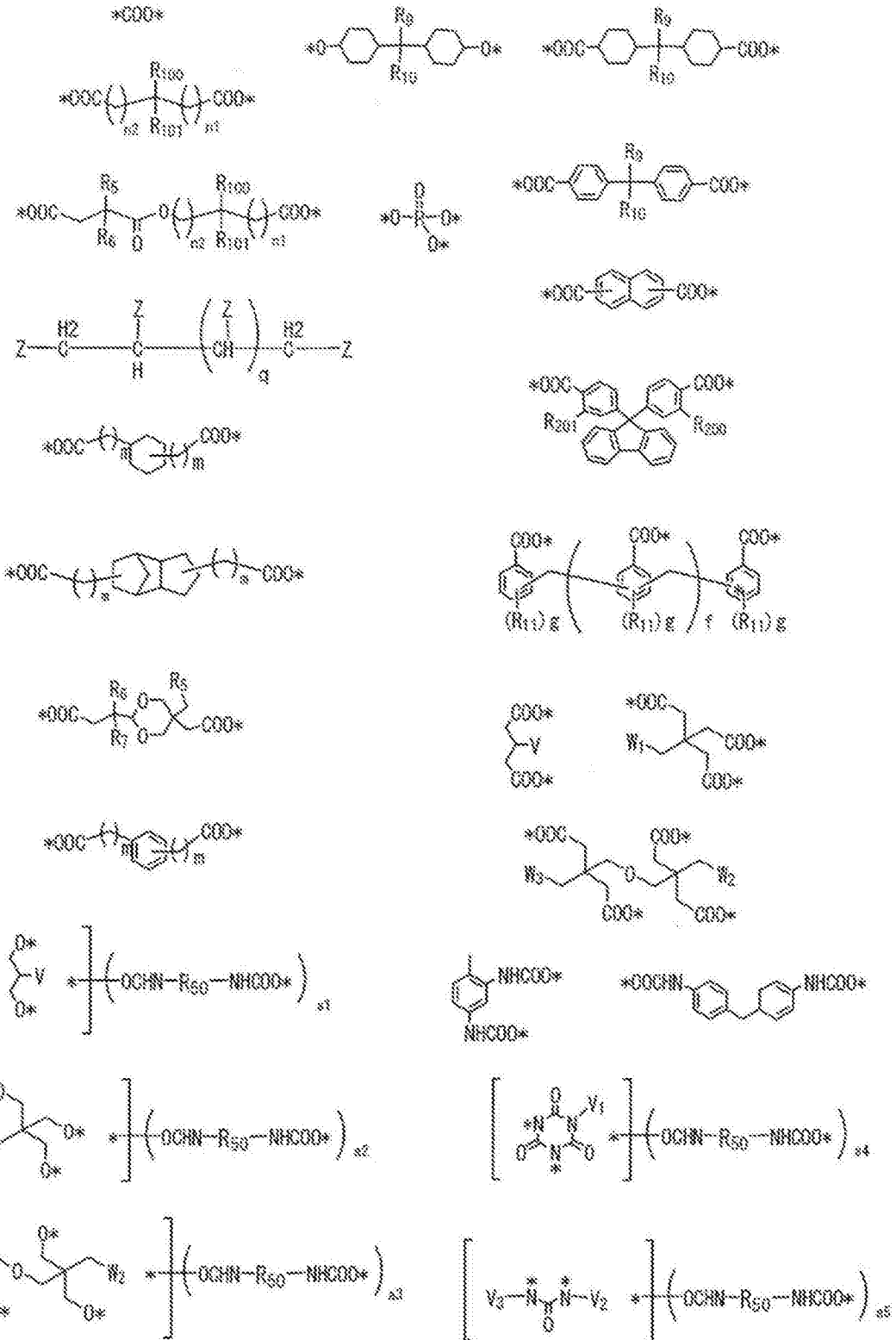
O, *S*



或



[0048]



[0049] 中的一种。其中,*是化学键,

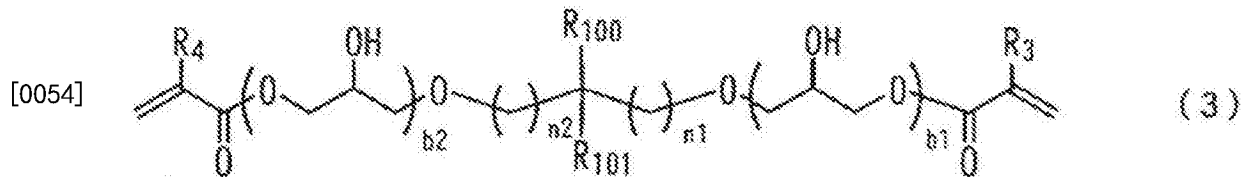
[0050] R₁₀及R₁₁分别独立地是H或CH₃,R₁₀₀及R₁₀₁分别独立地是H或碳原子数1~6的烷基,R₂₀₀及R₂₀₁分别独立地是H、CH₃或苯基,R是六亚甲基、异佛尔酮(1-亚甲基-3-亚乙基-3-甲基-5,5-二甲基环己烷)、降冰片烷二亚甲基、二亚环己基甲烷、环己烷二亚甲基或亚二甲苯基,R₅₀是六亚甲基、异佛尔酮(1-亚甲基-3-亚乙基-3-甲基-5,5-二甲基环己烷)、降冰片烷

二亚甲基、二亚环己基甲烷、环己烷二亚甲基、甲代亚苯基、二苯甲烷或亚二甲苯基，

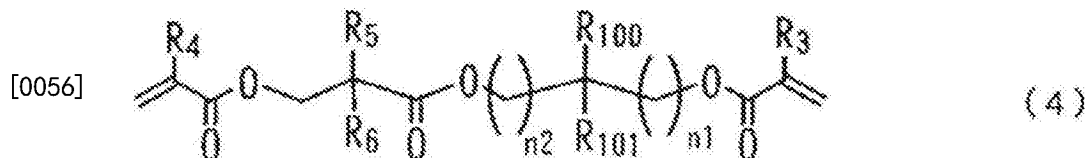
[0051] V是OH或具有化学键(*)的氧原子,W1~W3分别独立地是H、CH₃、OH或具有化学键(*)的氧原子,Z是OH、具有化学键(*)的氧原子、COOH或具有化学键(*)的羧基(COO),V1~V3分别独立地是H或化学键(*)，

[0052] n1及n2分别独立地表示0~8的整数,o1及o2分别独立地表示1~3的整数,f表示1~20的整数,g表示0~3的整数,m表示0或1,q表示1~7的整数,a1表示2~3的整数,a2表示3~4的整数,a3表示4~6的整数,a4表示2~3的整数,a5表示2~4的整数。)

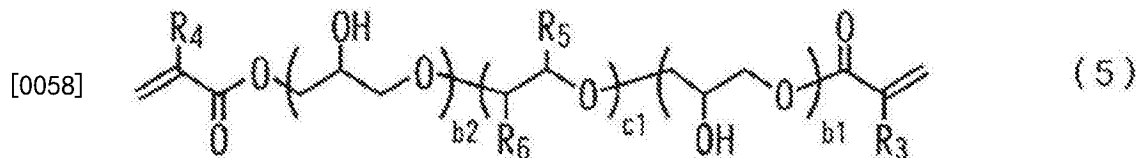
[0053] 作为上述多元单体(II),优选为选自下述通式(3)~(8)及(10)~(33)表示的化合物中的至少一种单体。



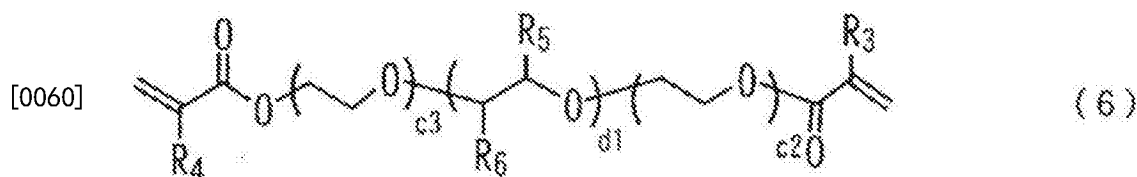
[0055] (上式(3)中,R₃及R₄分别独立地是H或CH₃,R₁₀₀及R₁₀₁分别独立地是H或碳原子数1~6的烷基,b1及b2分别独立地表示0~2的整数,n1及n2分别独立地表示0~8的整数。)



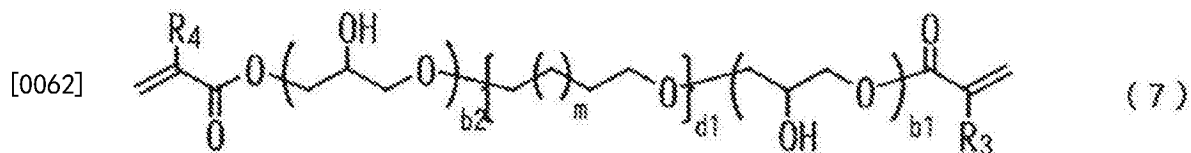
[0057] (上式(4)中,R₃~R₆分别独立地是H或CH₃,R₁₀₀及R₁₀₁分别独立地是H或碳原子数1~6的烷基,n1及n2分别独立地表示0~8的整数。)



[0059] (上式(5)中,R₃~R₆分别独立地是H或CH₃,b1及b2分别独立地表示0~2的整数,c1表示2~30的整数。)

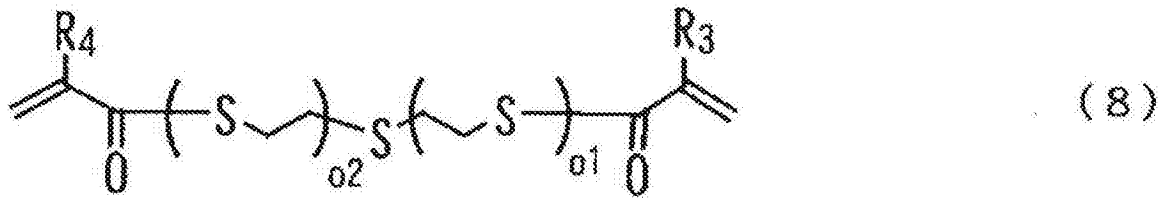


[0061] (上式(6)中,R₃~R₆分别独立地是H或CH₃,c2及c3分别独立地表示1~5的整数,d1表示2~20的整数。)

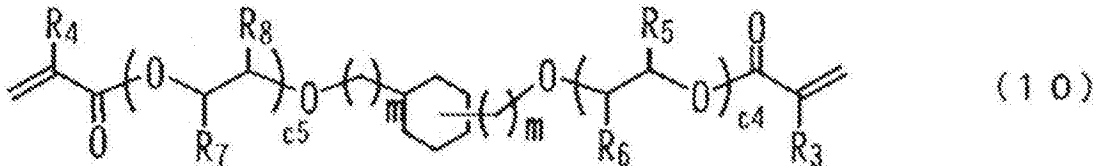


[0063] (上式(7)中,R₃及R₄分别独立地是H或CH₃,b1及b2分别独立地表示0~2的整数,d1表示2~20的整数,m表示0或1。)

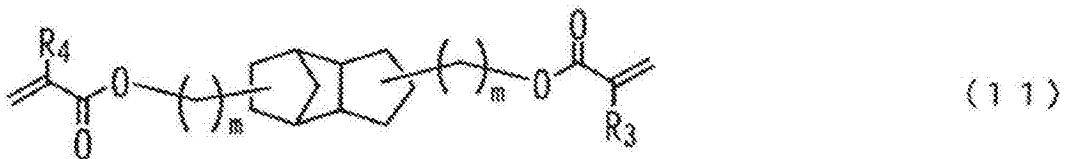
[0064]

[0065] (上式(8)中,R₃及R₄分别独立地是H或CH₃,o₁及o₂分别独立地表示1~3的整数。)

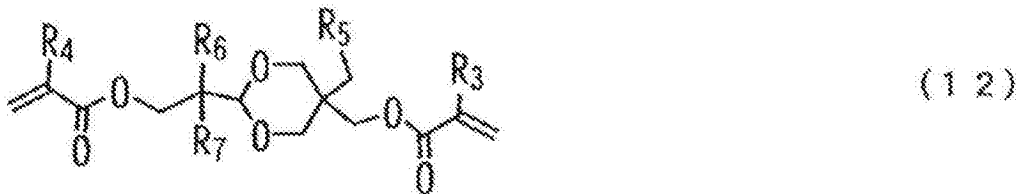
[0066]

[0067] (上式(10)中,R₃~R₈分别独立地是H或CH₃,c₄及c₅分别独立地表示0~5的整数,m表示0或1。)

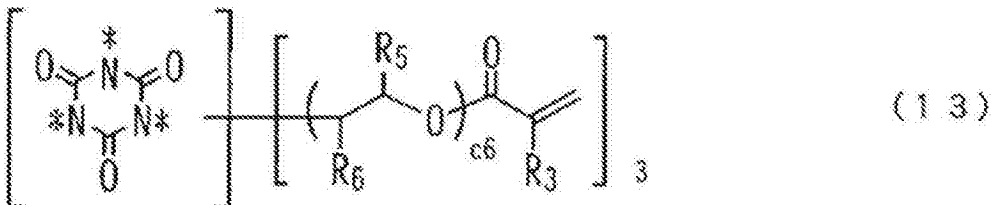
[0068]

[0069] (上式(11)中,R₃及R₄分别独立地是H或CH₃,m表示0或1。)

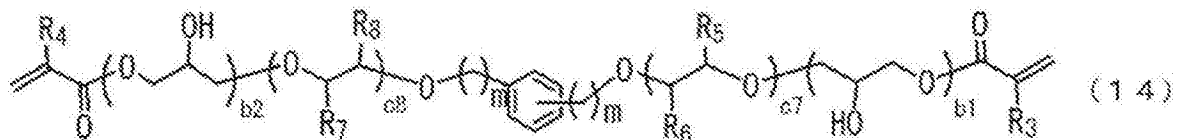
[0070]

[0071] (上式(12)中,R₃~R₇分别独立地是H或CH₃。)

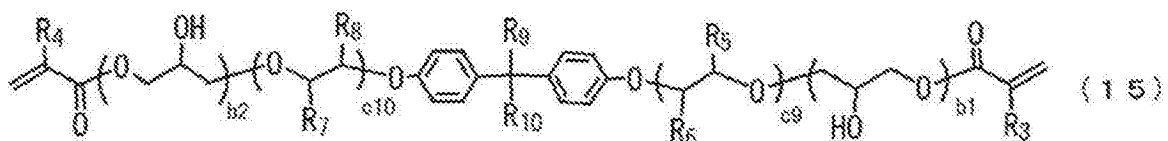
[0072]

[0073] (上式(13)中,*是化学键,R₃、R₅及R₆分别独立地是H或CH₃,c₆表示0~3的整数。)

[0074]

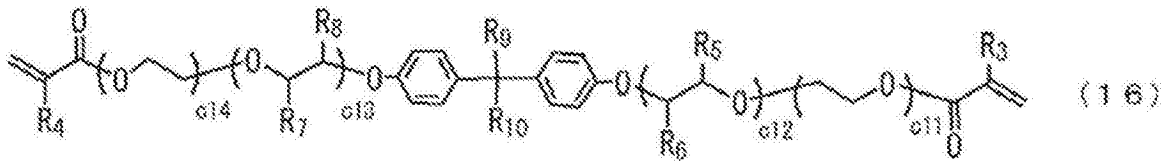
[0075] (上式(14)中,R₃~R₈分别独立地是H或CH₃,b₁及b₂分别独立地表示0~2的整数,c₇及c₈分别独立地表示0~5的整数,m表示0或1。)

[0076]

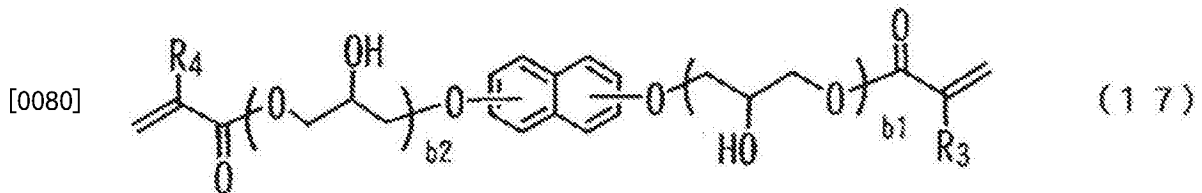
[0077] (上式(15)中,R₃~R₁₀分别独立地是H或CH₃,b₁及b₂分别独立地表示0~2的整数,

c9及c10分别独立地表示0~30的整数。)

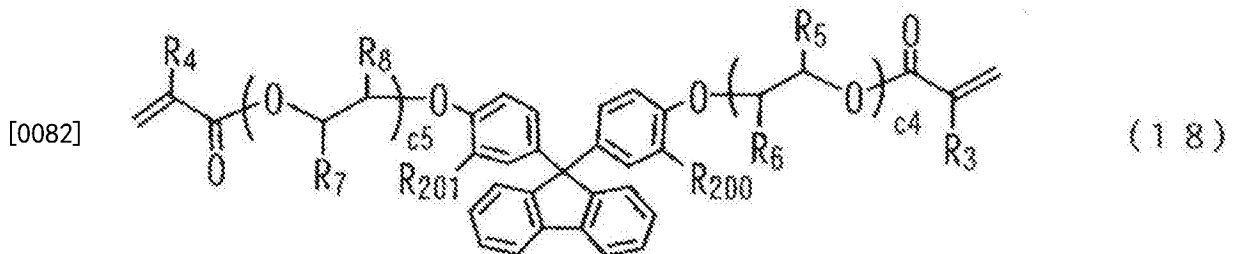
[0078]



[0079] (上式(16)中, R₃~R₁₀分别独立地是H或CH₃, c₁₁~c₁₄表示1以上的整数, 并且满足 c₁₁+c₁₂+c₁₃+c₁₄=4~30。)

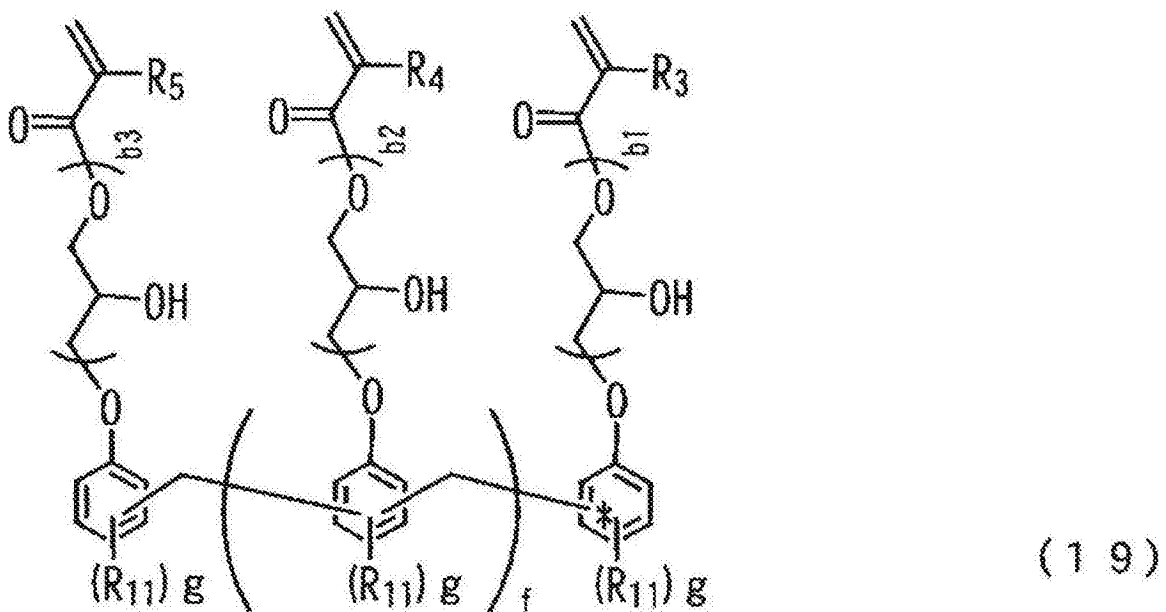


[0081] (上式(17)中, R₃及R₄分别独立地是H或CH₃, b₁及b₂分别独立地表示0~2的整数。)



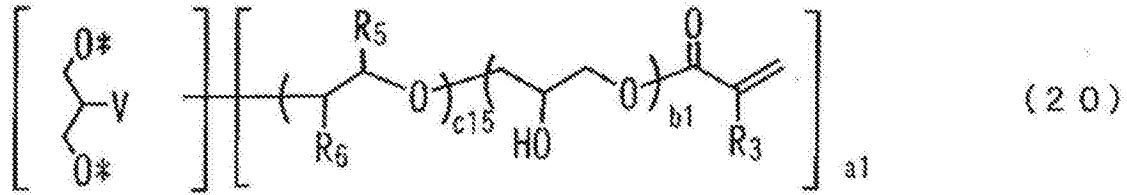
[0083] (上式(18)中, R₃~R₈分别独立地是H或CH₃, R₂₀₀及R₂₀₁分别独立地是H、CH₃或苯基, c₄及c₅分别独立地表示0~5的整数。)

[0084]



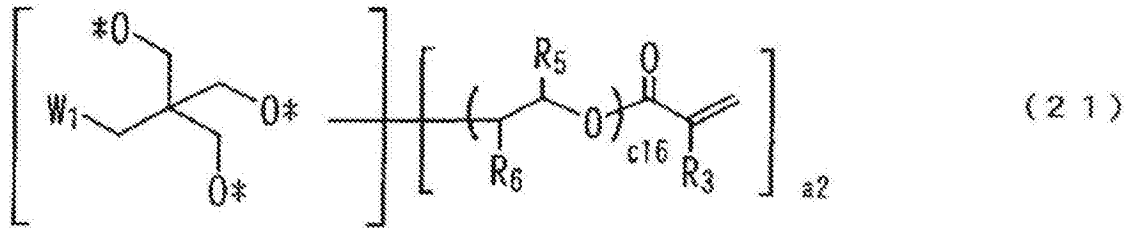
[0085] (上式(19)中, R₃~R₅及R₁₁分别独立地是H或CH₃, b₁~b₃分别独立地表示0~2的整数, f表示1~20的整数。)

[0086]



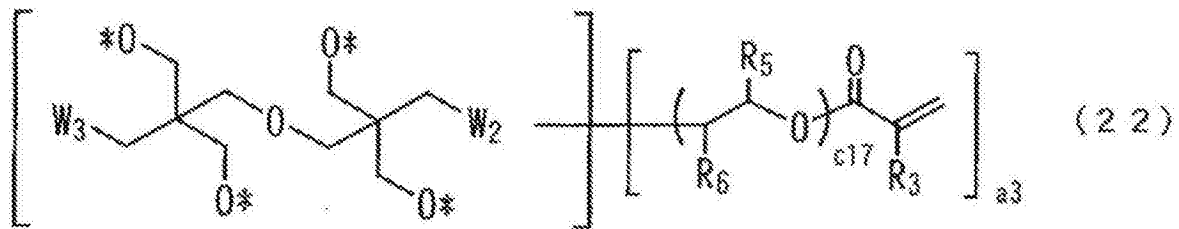
[0087] (上式(20)中,*是化学键,V是OH或具有化学键(*)的氧原子,R₃、R₅及R₆分别独立地是H或CH₃,a₁表示2或3,b₁表示0~2的整数,c₁₅表示0~20的整数。)

[0088]



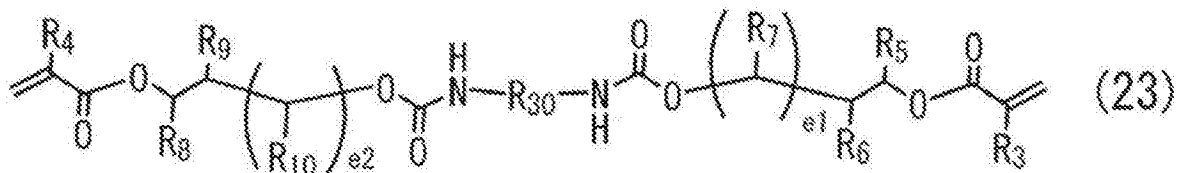
[0089] (上式(21)中,*是化学键,W₁是H、CH₃、OH或具有化学键(*)的氧原子,R₃、R₅及R₆分别独立地是H或CH₃,a₂表示3或4,c₁₆表示0~20的整数。)

[0090]

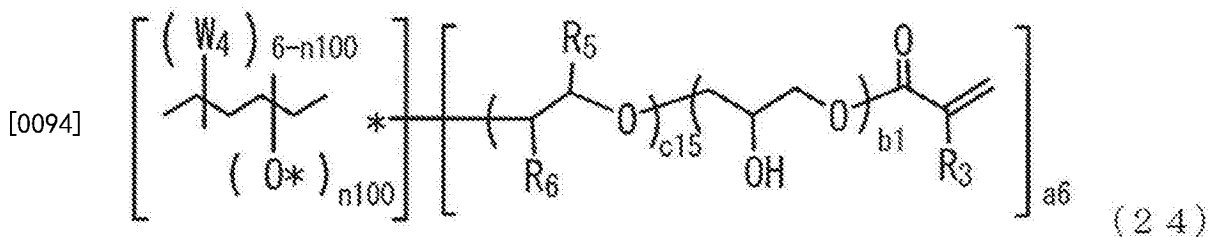


[0091] (上式(22)中,*是化学键,W₂及W₃分别独立地是H、CH₃、OH或具有化学键(*)的氧原子,R₃、R₅及R₆分别独立地是H或CH₃,a₃表示4~6的整数,c₁₇表示0~3的整数。)

[0092]

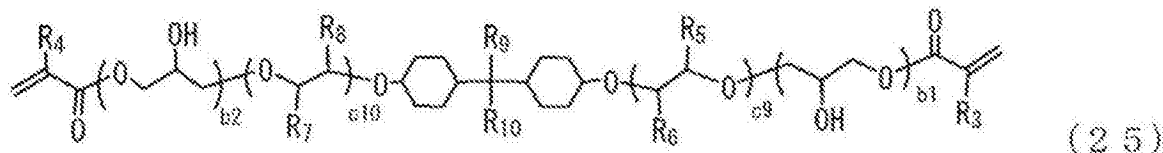


[0093] (上式(23)中,R₃₀是六亚甲基、异佛尔酮(1-亚甲基-3-亚乙基-3-甲基-5,5-二甲基环己烷)、降冰片烷二亚甲基、二亚环己基甲烷、环己烷二亚甲基或亚二甲苯基,R₃~R₁₀分别独立地是H或CH₃,e₁及e₂分别独立地表示0~2的整数。)



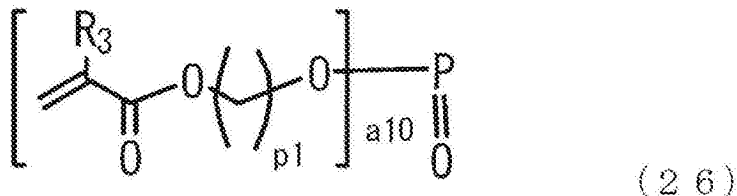
[0095] (上式(24)中,R₃、R₅及R₆分别独立地是H或CH₃,b₁表示0~2的整数,c₁₅表示0~20的整数,n₁₀₀表示1~6的整数。)

[0096]



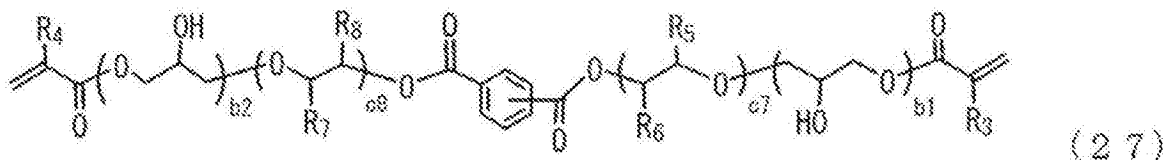
[0097] (上式(25)中, $R_3 \sim R_{10}$ 分别独立地是H或 CH_3 , b_1 及 b_2 分别独立地表示0~2的整数, c_9 及 c_{10} 分别独立地表示0~5的整数。)

[0098]



[0099] (上式(26)中, R_3 是H或 CH_3 , p_1 表示1~6的整数, a_{10} 表示3。)

[0100]



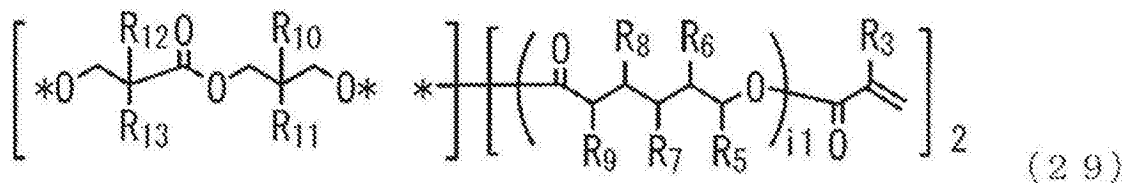
[0101] (上式(27)中, $R_3 \sim R_8$ 分别独立地是H或 CH_3 , b_1 及 b_2 分别独立地表示0~2的整数, c_7 及 c_8 分别独立地表示0~5的整数。)

[0102]



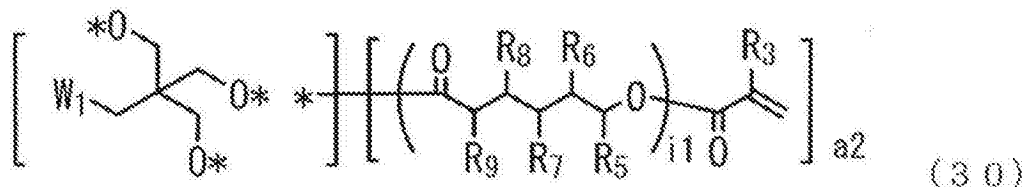
[0103] (上式(28)中, $R_3 \sim R_8$ 分别独立地是H或 CH_3 , b_1 及 b_2 分别独立地表示0~2的整数, c_7 及 c_8 分别独立地表示0~5的整数。)

[0104]

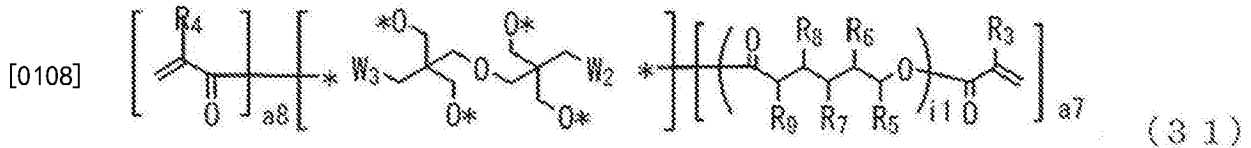


[0105] (上式(29)中, R_3 及 $R_5 \sim R_{13}$ 分别独立地是H或 CH_3 , i_1 表示0~5的整数。)

[0106]

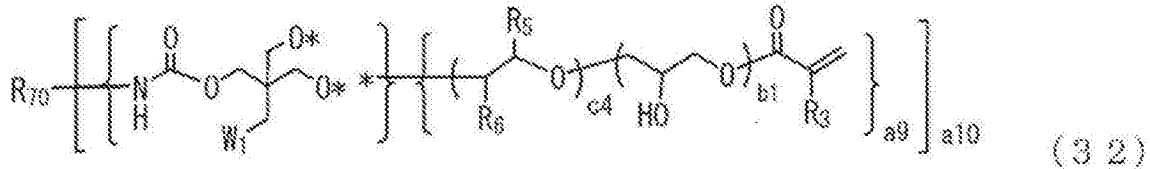


[0107] (上式(30)中, R_3 及 $R_5 \sim R_9$ 分别独立地是H或 CH_3 , W_1 是H、 CH_3 、OH或具有化学键(*)的氧原子, a_2 表示3或4, i_1 表示0~5的整数。)



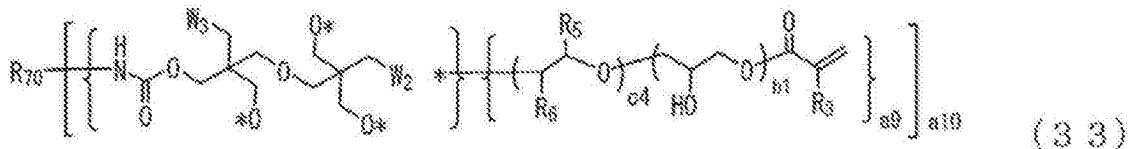
[0109] (上式(31)中, $R_3 \sim R_9$ 分别独立地是H或 CH_3 , W_2 及 W_3 分别独立地是H、 CH_3 、OH或具有化学键(*)的氧原子, a_7 表示1~6的整数, a_8 表示0~5的整数, 并且满足 $a_7 + a_8 = 2 \sim 6$ 。)

[0110]



[0111] (上式(32)中, R_{70} 是甲代亚苯基、二苯甲烷、六亚甲基、异佛尔酮(1-亚甲基-3-亚乙基-3-甲基-5,5-二甲基环己烷)、降冰片烷二亚甲基、二亚环己基甲烷、环己烷二亚甲基、N, N', N''-三(六亚甲基)异氰脲酸酯、N, N, N'-三(六亚甲基)脲、N, N, N', N''-四(六亚甲基)脲或亚二甲苯基, R_3 、 R_5 及 R_6 分别独立地是H或 CH_3 , W_1 是H、 CH_3 、OH或具有化学键(*)的氧原子, a_9 表示1~4的整数, a_{10} 表示2~4的整数, b_1 表示0~2的整数, c_4 表示0~5的整数。)

[0112]



[0113] (上式(33)中, R_{70} 是甲代亚苯基、二苯甲烷、六亚甲基、异佛尔酮(1-亚甲基-3-亚乙基-3-甲基-5,5-二甲基环己烷)、降冰片烷二亚甲基、二亚环己基甲烷、环己烷二亚甲基、N, N', N''-三(六亚甲基)异氰脲酸酯、N, N, N'-三(六亚甲基)脲、N, N, N', N''-四(六亚甲基)脲或亚二甲苯基, R_3 、 R_5 及 R_6 分别独立地是H或 CH_3 , W_2 及 W_3 是H、 CH_3 、OH或具有化学键(*)的氧原子, a_9 表示1~4的整数, a_{10} 表示2~4的整数, b_1 表示0~2的整数, c_4 表示0~5的整数。)

[0114] 上述单层膜的水接触角优选为 30° 以下。

[0115] 上述单层膜的膜厚通常在 $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ 的范围内。

[0116] 上述单层膜可以用作防雾材料、防污材料或防静电材料等。

[0117] 本发明的层合体的特征在于, 是通过在基材的至少一面上形成上述单层膜而形成的。

[0118] 上述层合体可以在上述基材的一个表面上形成有单层膜, 在未形成单层膜的基材表面上形成有粘接层。另外, 在上述粘接层的表面上还可以形成有剥离层。

[0119] 上述层合体中, 可以在上述单层膜的表面上形成有能剥离的被覆材料层。

[0120] 本发明的层合体的制造方法的特征在于, 所述层合体的制造方法制造如下层合体, 所述层合体是在基材的至少一个表面上形成有单层膜的层合体, 所述单层膜具有选自磺酸基、羧基及磷酸基中的至少一种阴离子性亲水基团, 外表面的阴离子浓度(S_a)和与基材接触的内表面和外表面的中间地点的阴离子浓度(D_a)的阴离子浓度比(S_a/D_a)为1.1以上, 所述层合体的制造方法包括如下工序:

[0121] 制造包含单体组合物及溶剂的混合物的工序, 该单体组合物包含下述通式(1)表

示的单体 (I) 和具有2个以上的(甲基)丙烯酸基、不具有磺酸基、羧基及磷酸基的多元单体 (II), 单体 (I) /多元单体 (II) 的摩尔比为1/1000以上且小于1/30, 该溶剂含有溶度参数 σ 为 $9.3(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上的化合物,

[0122] 将该混合物涂布于基材表面的至少一方的工序,

[0123] 从涂布的混合物中将溶剂的至少一部分除去的工序, 以及

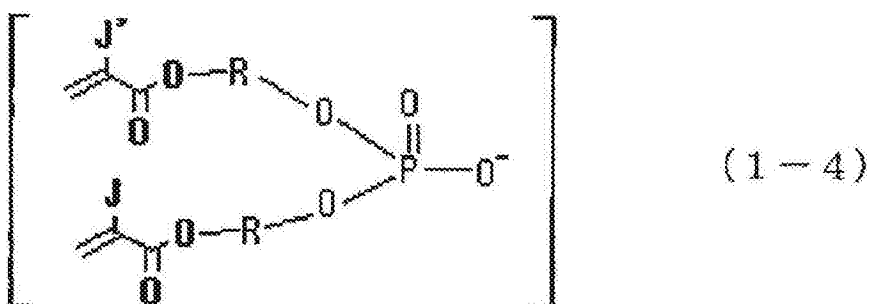
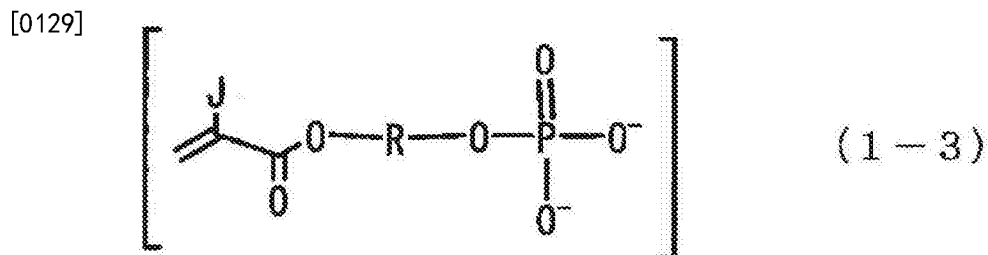
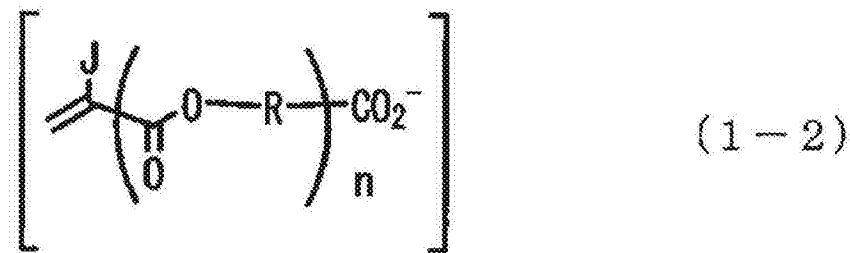
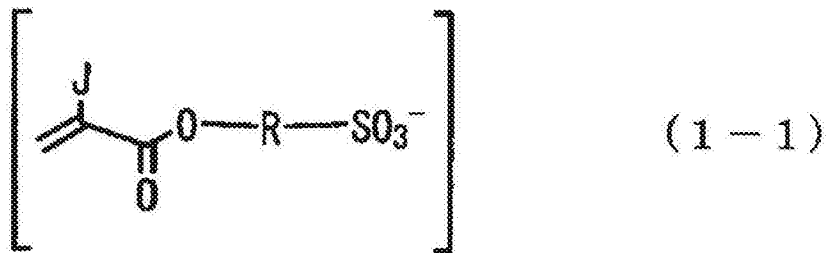
[0124] 将经过上述工序的混合物中所包含的单体 (I) 及单体 (II) 聚合的工序。

[0125] $[X]_s [M1]_1 [M2]_m$ (1)

[0126] (上式 (1) 中, s 表示1或2, 1及 m 表示满足 $s=1+m \times 2$ 的整数。

[0127] M1是选自氢离子、铵离子及碱金属离子中的至少一种1价阳离子, M2是选自碱土金属离子中的至少一种2价阳离子。

[0128] X是选自下述通式 (1-1) ~ (1-4) 表示的基团中的至少一种1价阴离子。



[0130] (上式 (1-1) ~ (1-4) 中, J及J' 分别独立地是H或CH₃, n表示0或1, R分别独立地是其碳原子可以被选自芳香族基团、脂肪族环状基团、醚基及酯基中的至少一种基团取代的碳原子数1~600的脂肪族烃基。))

[0131] 通过上述层合体的制造方法,能制造具有水接触角优选为 30° 以下的单层膜的层合体。

[0132] 本发明的单层膜及具有该单层膜的层合体具有亲水性,不仅防雾性、防污性、防静电性、防结露性等优异,而且即使单层膜的膜厚增大透明性也优异,并且有耐擦伤性也优异的倾向。

附图说明

[0133] [图1]是表示制备用于测定阴离子浓度比的试样的方法的简图。

具体实施方式

[0134] 本发明的单层膜通过将特定的单体组合物聚合来获得。

[0135] 上述单体组合物中包含下述通式(1)表示的单体(I)。

[0136] $[X]_s [M1]_1 [M2]_m$ (1)

[0137] 上式(1)中,s表示1或2,1及m表示满足 $s=1+m \times 2$ 的整数。

[0138] M1是选自氢离子、铵离子及碱金属离子中的至少一种1价阳离子。

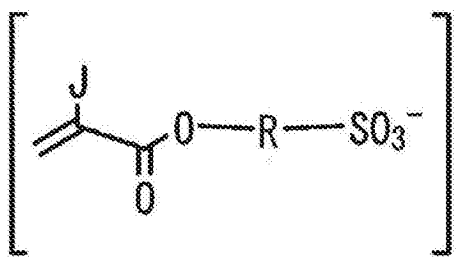
[0139] 需要说明的是,本发明中所说的铵离子是由氢离子与氨、伯胺、仲胺或叔胺键合而成的阳离子。作为上述铵离子,从亲水性的观点来看,优选由氢离子与氨及碳原子数少的胺键合而成的阳离子,更优选由氢离子与氨键合而形成的铵离子、甲基铵。

[0140] 作为上述碱金属,可例举例如锂、钠、钾、铷等。

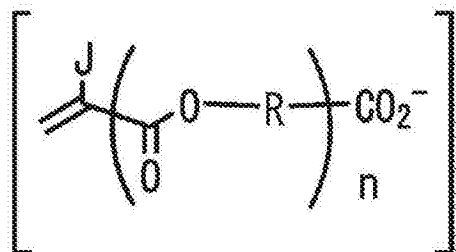
[0141] 上述M1中,优选碱金属离子,更优选钠离子、钾离子及铷离子。

[0142] M2是选自碱土金属离子中的至少一种2价阳离子。

[0143] X是选自下述通式(1-1)~(1-4)表示的基团中的至少一种1价阴离子。

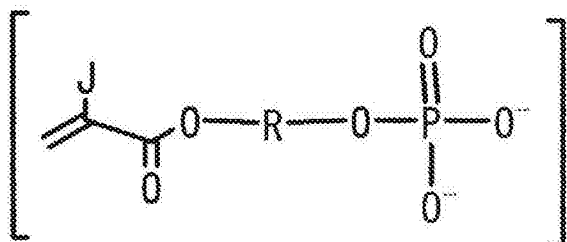


(1-1)

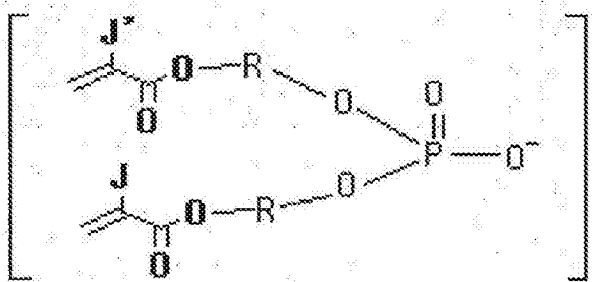


(1-2)

[0144]



(1-3)



(1-4)

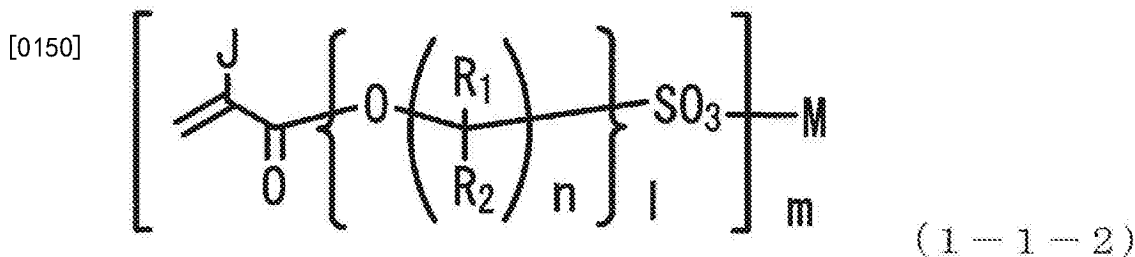
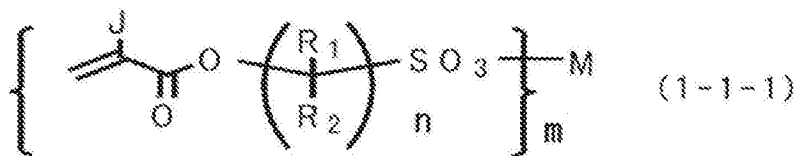
[0145] 上述通式(1-1)~(1-4)中,J及J'分别独立地是H或CH₃。n表示0或1。

[0146] R分别独立地是其碳原子可以被选自芳香族基团、脂肪族环状基团、醚基及酯基中的至少一种基团取代的碳原子数1~600的脂肪族烃基。作为上述R,优选其碳原子可以被选自芳香族基团、脂肪族环状基团、醚基及酯基中的至少一种基团取代的碳原子数2~100的脂肪族烃基,更优选其碳原子可以被选自芳香族基团、脂肪族环状基团、醚基及酯基中的至少一种基团取代的碳原子数2~20的脂肪族烃基。

[0147] 上述单体(I)中,优选m=0的单体。

[0148] 上述X的式量通常为50~18,000,优选为100~1,000,更优选为170~500。

[0149] 上述单体(I)中,优选下述通式(1-1-1)及通式(1-1-2)表示的单体。



[0151] 上式(1-1-1)及(1-1-2)中,J是H或CH₃。

[0152] R₁及R₂分别独立地是H、CH₃或C₂H₅。这些R₁及R₂中,从合成的难易程度来看优选H。

[0153] n表示1~20的整数,从合成的难易程度来看,优选2~10的整数,更优选2~4的整数。

[0154] l表示2~10的整数,优选2~6的整数,更优选2~4的整数。

[0155] M是选自氢离子、铵离子及碱金属离子中的至少一种1价阳离子,或者是选自碱土金属离子中的至少一种2价阳离子。

[0156] 另外,M是1价阳离子的情况下,m为1,M是2价阳离子的情况下,m为2。

[0157] 上述铵离子是由氢离子与氨、伯胺、仲胺或叔胺键合而成的阳离子。作为上述铵离子,从亲水性的观点来看,优选由氢离子与氨及碳原子数少的胺键合而成的阳离子,更优选由氢离子与氨键合而形成的铵离子、甲基铵。

[0158] 作为上述碱金属,可例举例如锂、钠、钾、铷等。作为上述碱土金属,可例举铍、镁、钙、锶等。

[0159] 这些M中,优选1价阳离子,更优选碱金属离子,进一步优选钠离子、钾离子及铷离子。

[0160] 这些式(1-1-1)及(1-1-2)表示的单体中,优选(甲基)丙烯酸-2-磺酰基乙酯、(甲基)丙烯酸-3-磺酰基丙酯及这些化合物的碱金属盐。

[0161] 上述单体(I)的分子量通常为168~18,000,优选为180~1,000,更优选为200~500。

[0162] 上述单体(I)既可以一种单独使用,也可以两种以上混合使用。

[0163] 需要说明的是,本发明的单体组合物中包含上述单体(I),但上述单体组合物中也可以包含上述单体(I)的至少一部分发生反应而形成的低聚物的形态。需要说明的是,这里所说的低聚物是指通常包含2~20个由上述单体(I)形成的重复单元的物质。

[0164] 上述单体(I)可以通过公知的方法或以公知为基准的方法来制造,例如可以通过日本特公昭49-36214号公报、日本特公昭51-9732号公报、日本特开昭63284157号公报或美国专利第3024221号说明书中记载的方法来制造。

[0165] 例如,上式(1-1-1)表示的单体可以通过在碱金属碳酸盐的存在下使(甲基)丙烯酸和丙磺酸内酯反应来制造,上式(1-1-2)表示的单体可以通过如下步骤来制造:将多元醇的一部分羟基用卤化氢卤化,接着使取代的卤素与碱金属磺酸盐反应,合成具有羟基的碱金属磺酸盐化合物,最后使该羟基与(甲基)丙烯酰卤或(甲基)丙烯酸反应。

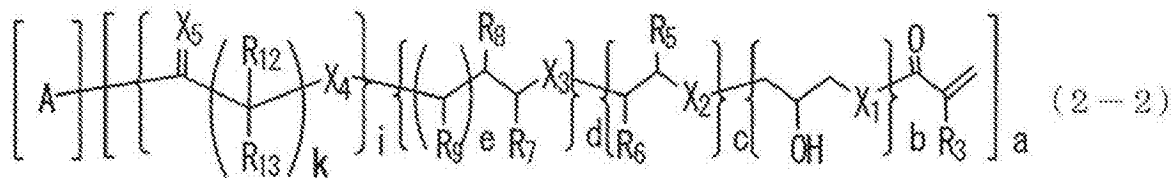
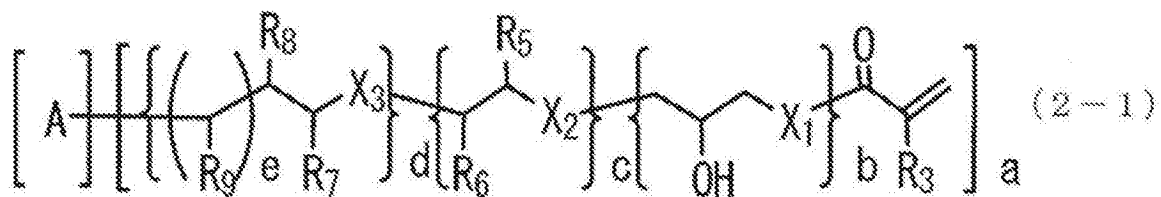
[0166] 上述单体组合物中还包含具有2个以上的(甲基)丙烯酰基、不具有磺酸基、羧基及磷酸基的多元单体(II)。

[0167] 对于该多元单体(II)中所包含的(甲基)丙烯酰基的形态无特别限制,(甲基)丙烯酰基例如以(甲基)丙烯酰氧基、(甲基)丙烯酰硫基或(甲基)丙烯酰胺基等形态包含在多元单体(II)中,优选以(甲基)丙烯酰氧基或(甲基)丙烯酰硫基的形态含有。

[0168] 作为上述多元单体(II),可例举例如具有1个以上的羟基和2个以上的(甲基)丙烯酰基的化合物、具有1个以上的醚键或硫醚键和2个以上的(甲基)丙烯酰基的化合物、具有1个以上的酯键和2个以上的(甲基)丙烯酰基的化合物、具有1个以上的脂肪族环结构或芳香族环结构和2个以上的(甲基)丙烯酰基的化合物、具有1个以上的杂环结构和2个以上的(甲基)丙烯酰基的化合物等。

[0169] 这些多元单体(II)中,优选下述通式(2-1)及(2-2)表示的单体。

[0170]

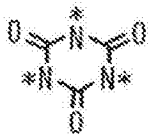
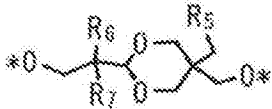
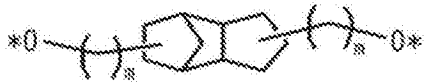
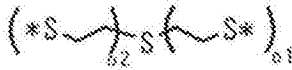
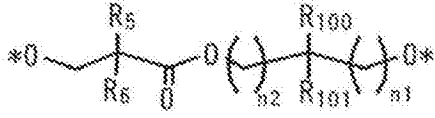
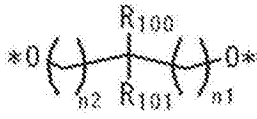


[0171] 上式(2-1)及(2-2)中, R_3 及 $R_5 \sim R_9$ 分别独立地是H或 CH_3 , R_{12} 及 R_{13} 分别独立地是H或 CH_3 , X_1, X_2, X_3, X_4 及 X_5 分别独立地是O或S。 a 表示2~30的整数, b 表示0~2的整数, c 表示0~30的整数, d 表示0~20的整数, e 表示0~2的整数。 i 表示1~20的整数,优选1~10、更优选1~5、进一步优选1~3的整数。 k 表示1~10的整数,更优选2~8、进一步优选2~6的整数。

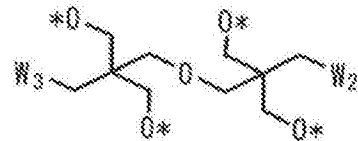
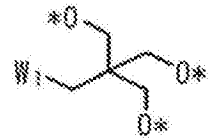
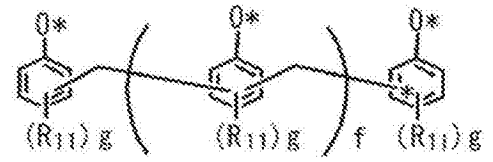
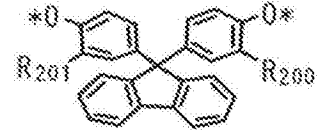
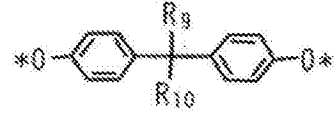
[0172] A表示选自

[0173]

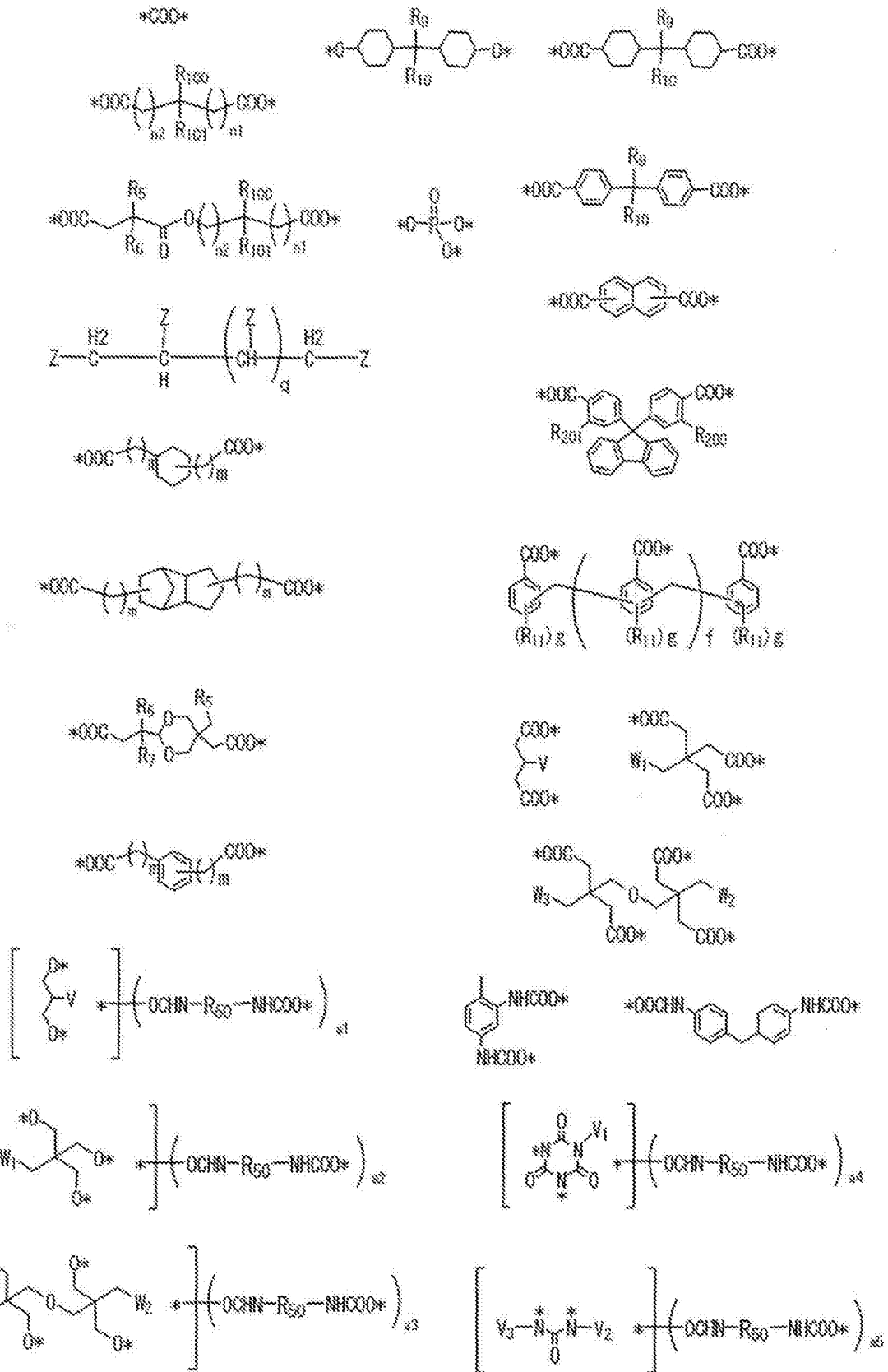
O, *S*



或



[0174]



[0175] 中的一种。

[0176] 其中,*是化学键。

[0177] R₁₀及R₁₁分别独立地是H或CH₃,R₁₀₀及R₁₀₁分别独立地是H或碳原子数1~6的烷基,

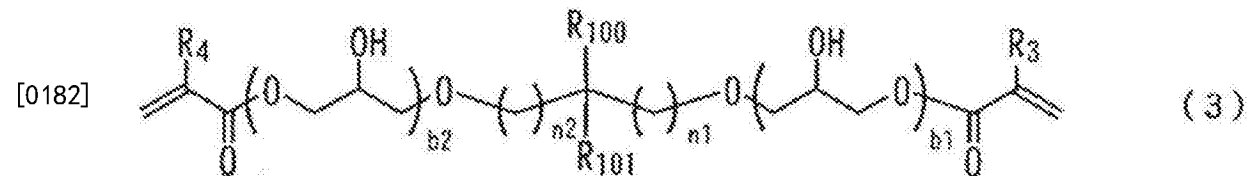
R₂₀₀及R₂₀₁分别独立地是H、CH₃或苯基。R是六亚甲基、异佛尔酮(1-亚甲基-3-亚乙基-3-甲基-5,5-二甲基环己烷)、降冰片烷二亚甲基、二亚环己基甲烷、环己烷二亚甲基或亚二甲苯基, R₅₀是六亚甲基、异佛尔酮(1-亚甲基-3-亚乙基-3-甲基-5,5-二甲基环己烷)、降冰片烷二亚甲基、二亚环己基甲烷、环己烷二亚甲基、甲代亚苯基、二苯甲烷或亚二甲苯基。

[0178] V是OH或具有化学键(*)的氧原子, W₁~W₃分别独立地是H、CH₃、OH或具有化学键(*)的氧原子, Z表示OH、具有化学键(*)的氧原子、COOH或具有化学键(*)的羧基(COO), V₁~V₃分别独立地是H或化学键(*)。

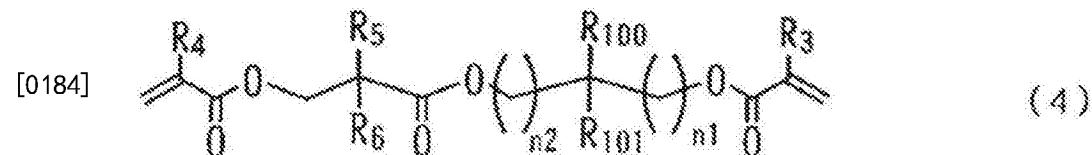
[0179] n₁及n₂分别独立地表示0~8的整数, o₁及o₂分别独立地表示1~3的整数, f表示1~20的整数, g表示0~3的整数, m表示0或1, q表示1~7的整数, 优选1~5的整数, 更优选1~3的整数。a₁表示2~3的整数, 优选为3。a₂表示3~4的整数, 优选为3。a₃表示4~6的整数, 优选为5或6。a₄表示2~3的整数, 优选为3。a₅表示2~4的整数, 优选为3或4。

[0180] 上述通式(2-1)~(2-2)表示的多元单体可以通过公知的方法或以公知为基准的方法来制造。另外, 可以作为市售品获得。

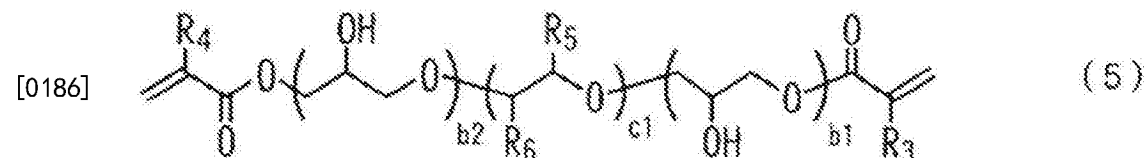
[0181] 上式(2-1)及通式(2-2)表示的多元单体中, 优选下述通式(3)~(8)及(10)~(33)表示的多元单体。



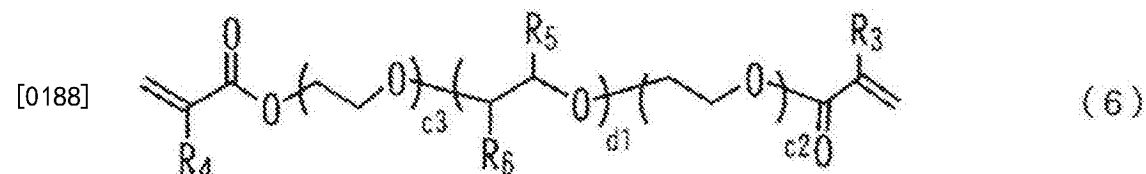
[0183] 上式(3)中, R₃及R₄分别独立地是H或CH₃, R₁₀₀及R₁₀₁分别独立地是H或碳原子数1~6的烷基, b₁及b₂分别独立地表示0~2的整数, n₁及n₂分别独立地表示0~8的整数。



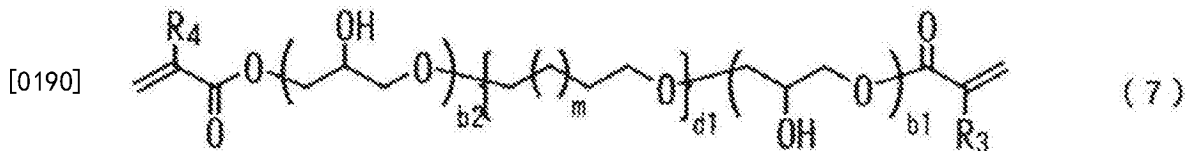
[0185] 上式(4)中, R₃~R₆分别独立地是H或CH₃, R₁₀₀及R₁₀₁分别独立地是H或碳原子数1~6的烷基, n₁及n₂分别独立地表示0~8的整数。



[0187] 上式(5)中, R₃~R₆分别独立地是H或CH₃, b₁及b₂分别独立地表示0~2的整数, c₁表示2~30的整数。

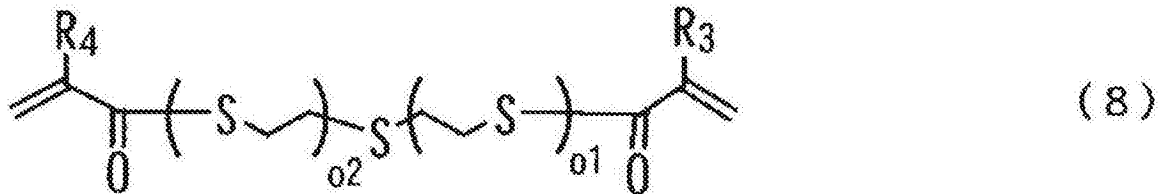


[0189] 上式(6)中, R₃~R₆分别独立地是H或CH₃, c₂及c₃分别独立地表示1~5的整数, d₁表示2~20的整数。



[0191] 上式(7)中, R₃及R₄分别独立地是H或CH₃, b₁及b₂分别独立地表示0~2的整数, d₁表示2~20的整数, m表示0或1。

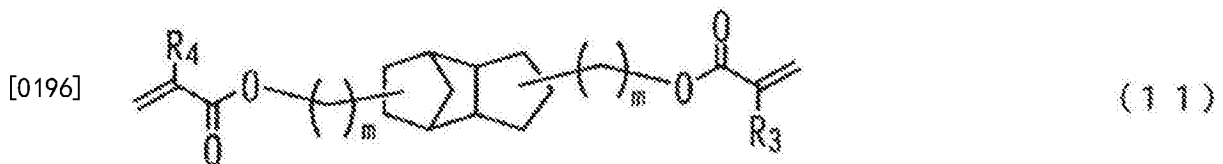
[0192]



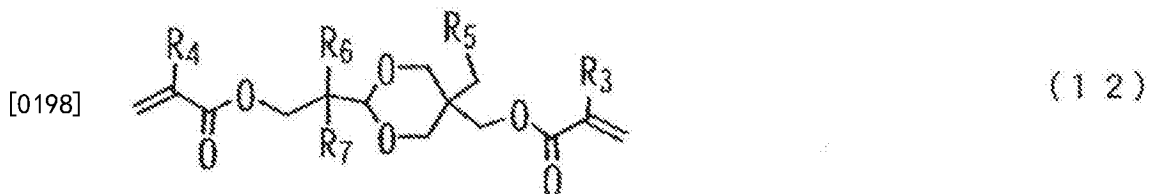
[0193] 上式(8)中, R₃及R₄分别独立地是H或CH₃, o₁及o₂分别独立地表示1~3的整数。



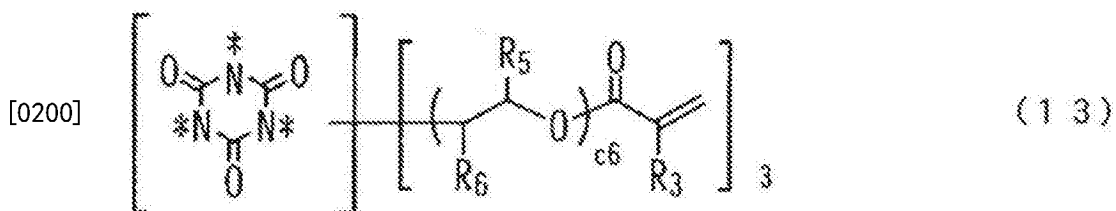
[0195] 上式(10)中, R₃~R₈分别独立地是H或CH₃, c₄及c₅分别独立地表示0~5的整数, m表示0或1。



[0197] 上式(11)中, R₃及R₄分别独立地是H或CH₃, m表示0或1。



[0199] 上式(12)中, R₃~R₇分别独立地是H或CH₃。



[0201] 上式(13)中, *是化学键, R₃、R₅及R₆分别独立地是H或CH₃, c₆表示0~3的整数。

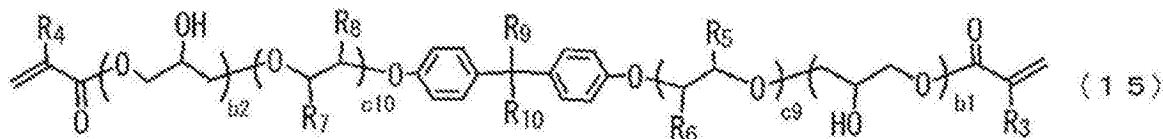
[0202]



[0203] 上式(14)中, R₃~R₈分别独立地是H或CH₃, b₁及b₂分别独立地表示0~2的整数, c₇

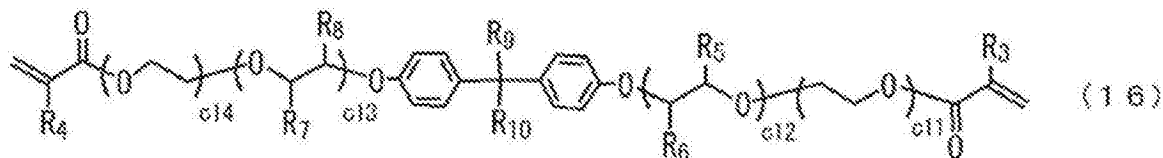
及c8分别独立地表示0~5的整数,m表示0或1。

[0204]



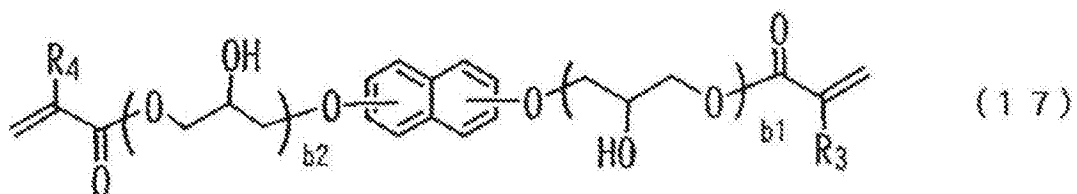
[0205] 上式(15)中,R₃~R₁₀分别独立地是H或CH₃,b1及b2分别独立地表示0~2的整数,c₉及c₁₀分别独立地表示0~30的整数。

[0206]



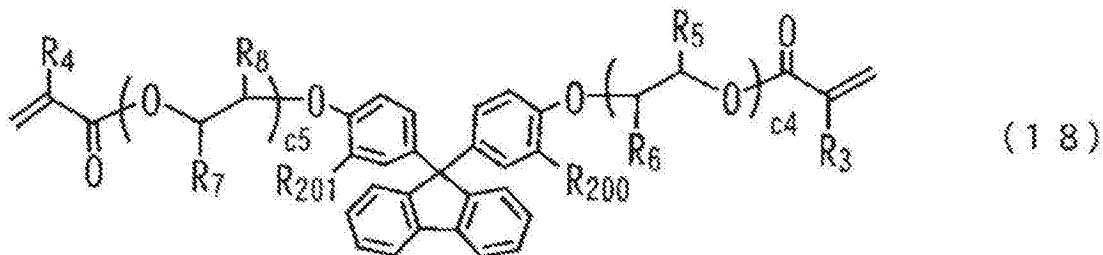
[0207] 上式(16)中,R₃~R₁₀分别独立地是H或CH₃,c₁₁~c₁₄表示1以上的整数,并且满足c₁₁+c₁₂+c₁₃+c₁₄=4~30。

[0208]



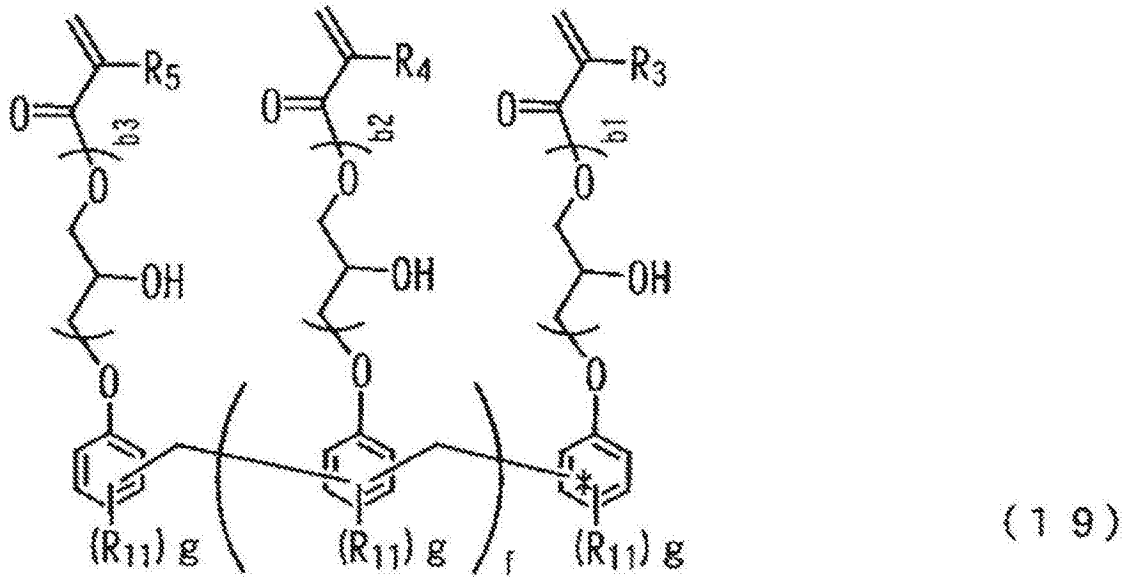
[0209] 上式(17)中,R₃及R₄分别独立地是H或CH₃,b1及b2分别独立地表示0~2的整数。

[0210]

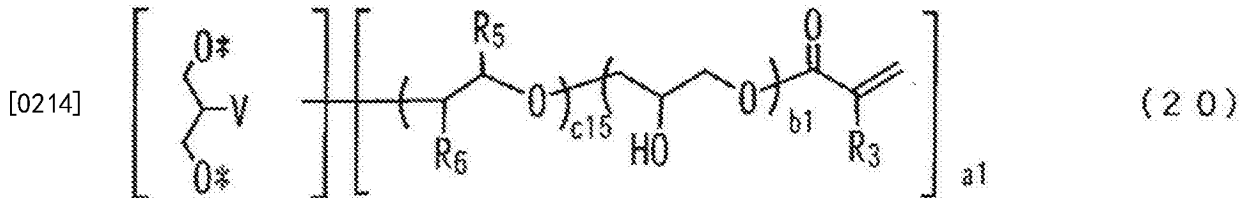


[0211] 上式(18)中,R₃~R₈分别独立地是H或CH₃,R₂₀₀及R₂₀₁分别独立地是H、CH₃或苯基,c₄及c₅分别独立地表示0~5的整数。

[0212]

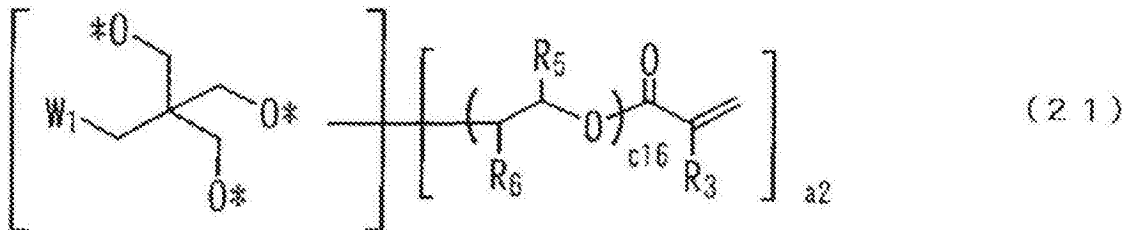


[0213] 上式(19)中, $R_3 \sim R_5$ 及 R_{11} 分别独立地是H或 CH_3 , $b_1 \sim b_3$ 分别独立地表示0~2的整数, f 表示1~20的整数。



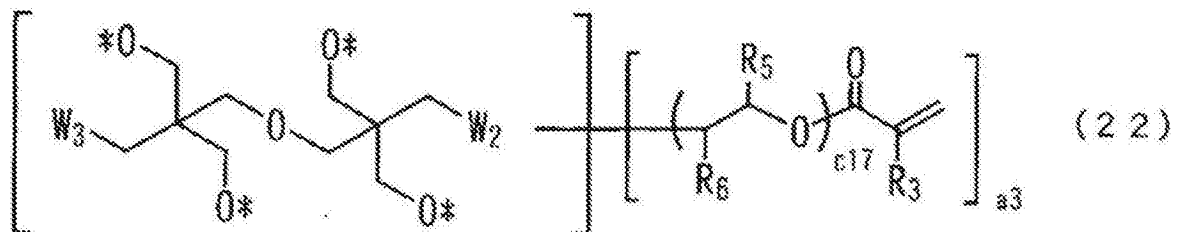
[0215] 上式(20)中, *是化学键, V 是OH或具有化学键(*)的氧原子, R_3 、 R_5 及 R_6 分别独立地是H或 CH_3 , a_1 表示2或3, b_1 表示0~2的整数, c_{15} 表示0~20的整数。

[0216]



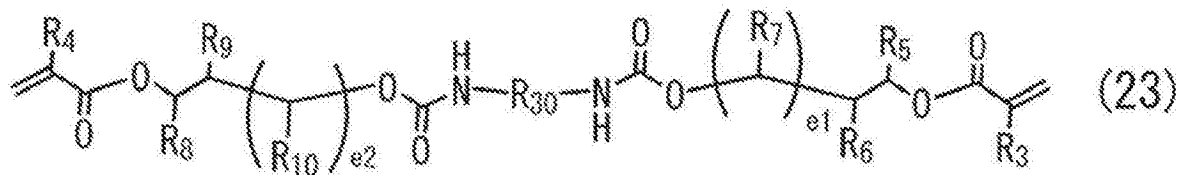
[0217] 上式(21)中, *是化学键, W_1 是H、 CH_3 、OH或具有化学键(*)的氧原子, R_3 、 R_5 及 R_6 分别独立地是H或 CH_3 , a_2 表示3或4, c_{16} 表示0~20的整数。

[0218]

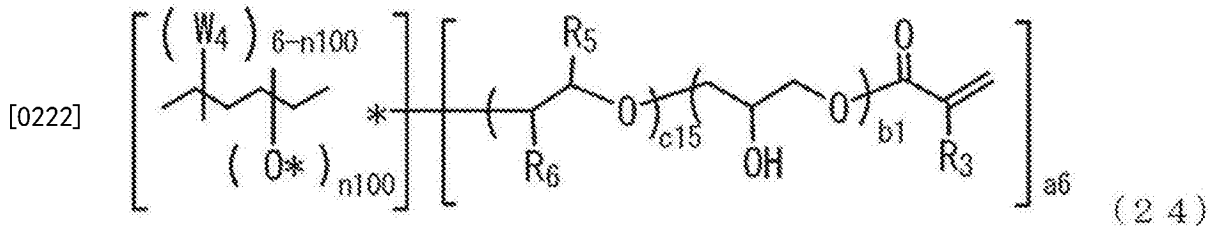


[0219] 上式(22)中, *是化学键, W_2 及 W_3 分别独立地是H、 CH_3 、OH或具有化学键(*)的氧原子, R_3 、 R_5 及 R_6 分别独立地是H或 CH_3 , a_3 表示4~6的整数, c_{17} 表示0~3的整数。

[0220]

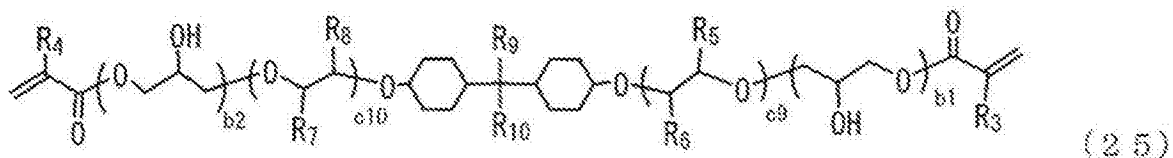


[0221] 上式(23)中,R是六亚甲基、异佛尔酮(1-亚甲基-3-亚乙基-3-甲基-5,5-二甲基环己烷)、降冰片烷二亚甲基、二亚环己基甲烷、环己烷二亚甲基或亚二甲苯基,R₃~R₁₀分别独立地是H或CH₃,e₁及e₂分别独立地表示0~2的整数。

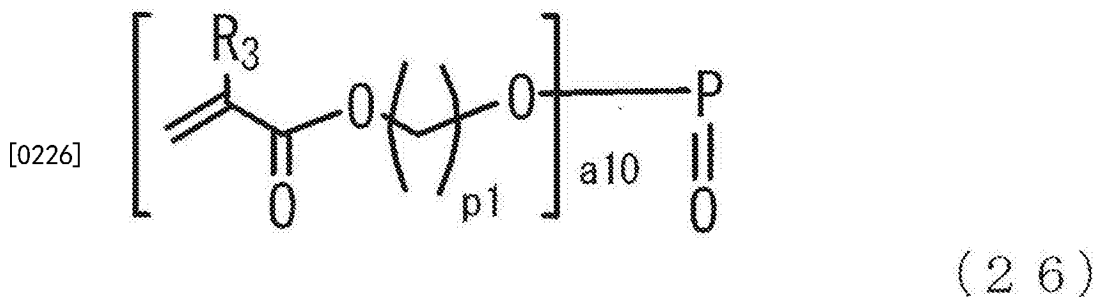


[0223] 上式(24)中,R₃、R₅及R₆分别独立地是H或CH₃,b₁表示0~2的整数,c₁₅表示0~20的整数,n₁₀₀表示1~6的整数。

[0224]

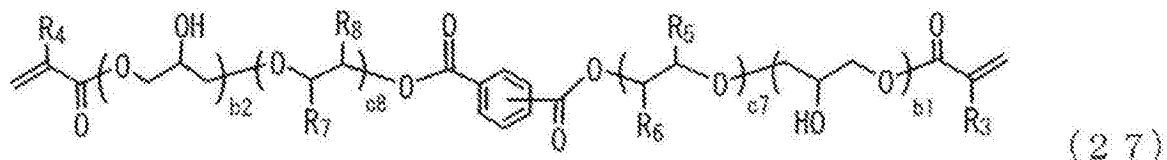


[0225] 上式(25)中,R₃~R₁₀分别独立地是H或CH₃,b₁及b₂分别独立地表示0~2的整数,c₉及c₁₀分别独立地表示0~5的整数。



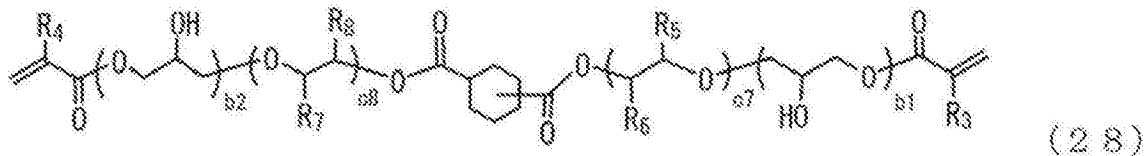
[0227] 上式(26)中,R₃是H或CH₃,p₁表示1~6的整数,a₁₀表示3。

[0228]

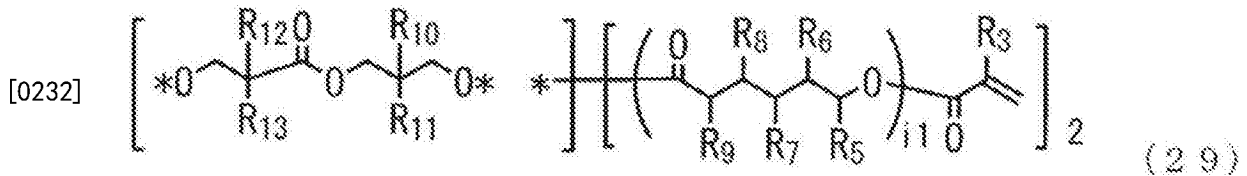


[0229] 上式(27)中,R₃~R₈分别独立地是H或CH₃,b₁及b₂分别独立地表示0~2的整数,c₇及c₈分别独立地表示0~5的整数。

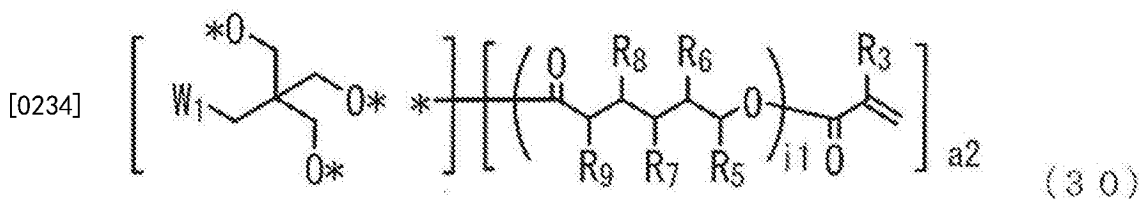
[0230]



[0231] 上式(28)中, $R_3 \sim R_8$ 分别独立地是H或 CH_3 , b_1 及 b_2 分别独立地表示0~2的整数, c_7 及 c_8 分别独立地表示0~5的整数。

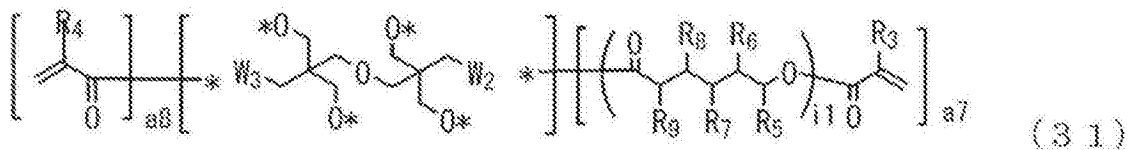


[0233] 上式(29)中, R_3 及 $R_5 \sim R_{13}$ 分别独立地是H或 CH_3 , i_1 表示0~5的整数。



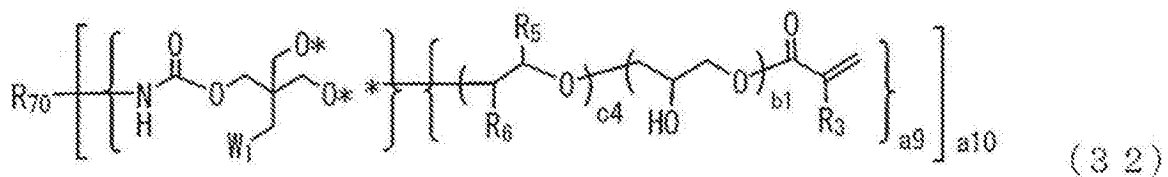
[0235] 上式(30)中, R_3 及 $R_5 \sim R_9$ 分别独立地是H或 CH_3 , W_1 是H、 CH_3 、OH或具有化学键(*)的氧原子, a_2 表示3或4, i_1 表示0~5的整数。

[0236]



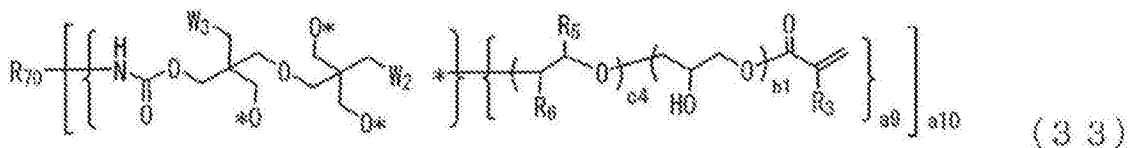
[0237] 上式(31)中, $R_3 \sim R_9$ 分别独立地是H或 CH_3 , W_2 及 W_3 分别独立地是H、 CH_3 、OH或具有化学键(*)的氧原子, a_7 表示1~6的整数, a_8 表示0~5的整数, 并且满足 $a_7 + a_8 = 2 \sim 6$ 。

[0238]



[0239] 上式(32)中, R_{70} 是甲代亚苯基、二苯甲烷、六亚甲基、异佛尔酮(1-亚甲基-3-亚乙基-3-甲基-5,5-二甲基环己烷)、降冰片烷二亚甲基、二亚环己基甲烷、环己烷二亚甲基、 N, N', N'' -三(六亚甲基)异氰脲酸酯、 N, N, N' -三(六亚甲基)脲、 N, N, N', N'' -四(六亚甲基)脲或亚二甲苯基, R_3, R_5 及 R_6 分别独立地是H或 CH_3 , W_1 是H、 CH_3 、OH或具有化学键(*)的氧原子, a_9 表示1~4的整数, a_{10} 表示2~4的整数, b_1 表示0~2的整数, c_4 表示0~5的整数。

[0240]



[0241] 上式(33)中, R_{70} 是甲代亚苯基、二苯甲烷、六亚甲基、异佛尔酮(1-亚甲基-3-亚乙

基-3-甲基-5,5-二甲基环己烷)、降冰片烷二亚甲基、二亚环己基甲烷、环己烷二亚甲基、N, N', N''-三(六亚甲基)异氰脲酸酯、N, N, N'-三(六亚甲基)脲、N, N, N', N''-四(六亚甲基)脲或亚二甲苯基, R₃、R₅及R₆分别独立地是H或CH₃, W₁是H、CH₃、OH或具有化学键(*)的氧原子, a₉表示1~4的整数, a₁₀表示2~4的整数, b₁表示0~2的整数, c₄表示0~5的整数。

[0242] 作为上述通式(3)表示的多元单体(II), 可例举例如乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1, 2-丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1, 3-丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1, 4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1, 6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1, 9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、1, 10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、2-甲基-1, 8-辛二醇二(甲基)丙烯酸酯、2-丁基-2-乙基-1, 3-丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1, 2-双{3-(甲基)丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基}乙烷、1, 2-双{3-(甲基)丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基}丙烷、1, 3-双{3-(甲基)丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基}丙烷、1, 4-双{3-(甲基)丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基}丁烷、1, 6-双{3-(甲基)丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基}己烷等。

[0243] 作为上述通式(4)表示的多元单体(II), 可例举例如羟基特戊酸新戊二醇酯二(甲基)丙烯酸酯等。

[0244] 作为上述通式(5)表示的多元单体(II), 可例举例如聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1, 2-聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1, 3-聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1, 4-聚丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇双{3-(甲基)丙烯酰氧基-2-羟基丙基}醚、1, 2-聚丙二醇双{3-(甲基)丙烯酰氧基-2-羟基丙基}醚等。

[0245] 作为上述通式(6)表示的多元单体(II), 可例举例如1, 2-聚丙二醇双{(甲基)丙烯酰基聚(氧乙烯)}醚等。

[0246] 作为上述通式(7)表示的多元单体(II), 可例举例如1, 3-聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1, 4-聚丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1, 4-聚丁二醇双{3-(甲基)丙烯酰氧基-2-羟基丙基}醚等。

[0247] 作为上述通式(8)表示的多元单体(II), 可例举例如双{2-(甲基)丙烯酰硫基乙基}硫醚、双{5-(甲基)丙烯酰硫基-3-硫杂戊基}硫醚等。

[0248] 作为上述通式(10)表示的多元单体(II), 可例举例如环己二醇二(甲基)丙烯酸酯、双{(甲基)丙烯酰氧基甲基}环己烷、双{7-(甲基)丙烯酰氧基-2, 5-二氧杂庚基}环己烷、双{(甲基)丙烯酰氧基聚(乙烯氧基)甲基}环己烷等。

[0249] 作为上述通式(11)表示的多元单体(II), 可例举例如三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯等。

[0250] 作为上述通式(12)表示的多元单体(II), 可例举例如2-丙烯酸{2-(1, 1-二甲基-2-((1-氧代-2-丙烯基)氧基)乙基)-5-乙基-1, 3-二噁烷-5-基}甲酯(日本化药公司制, 商品名“KAYARAD R-604”)等。

[0251] 作为上述通式(13)表示的多元单体(II), 可例举例如N, N', N''-三{2-(甲基)丙烯酰氧基乙基}异氰脲酸酯等。

[0252] 作为上述通式(14)表示的多元单体(II), 可例举例如苯二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、双{7-(甲基)丙烯酰氧基-2, 5-二氧杂庚基}苯、双{(甲基)丙烯酰氧基聚(乙烯氧基)甲基}苯等。

[0253] 作为上述通式(15)表示的多元单体(II), 可例举例如双酚A二(甲基)丙烯酸酯、双

{(甲基)丙烯酰氧基乙基}双酚A、双{(甲基)丙烯酰氧基丙基}双酚A、双{(甲基)丙烯酰基聚(氧乙烯)}双酚A、双{(甲基)丙烯酰基聚(氧-1,2-丙烯)}双酚A、双{3-(甲基)丙烯酰氧基-2-羟基丙基}双酚A、双{3-(甲基)丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基乙基}双酚A、双{3-(甲基)丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基丙基}双酚A、双{3-(甲基)丙烯酰氧基-2-羟基丙基聚(氧乙烯)}双酚A、双{3-(甲基)丙烯酰氧基-2-羟基丙基聚(氧-1,2-丙烯)}双酚A等。

[0254] 作为上述通式(16)表示的多元单体(II),可例举例如双{(甲基)丙烯酰氧基乙氧基丙基}双酚A、双{(甲基)丙烯酰基聚(氧乙烯)聚(氧-1,2-丙烯)}双酚A等。

[0255] 作为上述通式(17)表示的多元单体(II),可例举例如萘二醇二(甲基)丙烯酸酯、双{3-(甲基)丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基}萘等。

[0256] 作为上述通式(18)表示的多元单体(II),可例举例如9,9-芴二醇二(甲基)丙烯酸酯、9,9-双{4-(2-(甲基)丙烯酰氧基乙氧基)}芴、9,9-双{3-苯基-4-(甲基)丙烯酰氧基聚(乙烯氧基)}芴等。

[0257] 作为上述通式(19)表示的多元单体(II),可例举例如苯酚线型酚醛树脂型环氧(甲基)丙烯酸酯(新中村化学制,商品名“NK oligo EA-6320,EA-7120,EA-7420”)等。

[0258] 作为上述通式(20)表示的多元单体(II),可例举例如甘油-1,3-二(甲基)丙烯酸酯、1-丙烯酰氧基-2-羟基-3-甲基丙烯酰氧基丙烷、2,6,10-三羟基-4,8-二氧杂十一烷-1,11-二(甲基)丙烯酸酯、1,2,3-三{3-(甲基)丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基}丙烷、1,2,3-三{2-(甲基)丙烯酰氧基乙氧基}丙烷、1,2,3-三{2-(甲基)丙烯酰氧基丙氧基}丙烷、1,2,3-三{(甲基)丙烯酰氧基聚(乙烯氧基)}丙烷、1,2,3-三{(甲基)丙烯酰氧基聚(1,2-丙烯氧基)}丙烷等。

[0259] 作为上述通式(21)表示的多元单体(II),可例举例如三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三{(甲基)丙烯酰氧基乙氧基}醚、三羟甲基丙烷三{2-(甲基)丙烯酰氧基丙氧基}醚、三羟甲基丙烷三{(甲基)丙烯酰氧基聚(乙烯氧基)}醚、三羟甲基丙烷三{(甲基)丙烯酰氧基聚(1,2-丙烯氧基)}醚、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四{(甲基)丙烯酰氧基乙氧基}醚、季戊四醇四{2-(甲基)丙烯酰氧基丙氧基}醚、季戊四醇四{(甲基)丙烯酰氧基聚(乙烯氧基)}醚、季戊四醇四{(甲基)丙烯酰氧基聚(1,2-丙烯氧基)}醚等。

[0260] 作为上述通式(22)表示的多元单体(II),可例举例如二三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、二三羟甲基丙烷四{(甲基)丙烯酰氧基乙氧基}醚、二三羟甲基丙烷四{2-(甲基)丙烯酰氧基丙氧基}醚、二三羟甲基丙烷四{(甲基)丙烯酰氧基聚(乙烯氧基)}醚、二三羟甲基丙烷四{(甲基)丙烯酰氧基聚(1,2-丙烯氧基)}醚、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六{(甲基)丙烯酰氧基乙氧基}醚、二季戊四醇六{2-(甲基)丙烯酰氧基丙氧基}醚、二季戊四醇六{(甲基)丙烯酰氧基聚(乙烯氧基)}醚、二季戊四醇六{(甲基)丙烯酰氧基聚(1,2-丙烯氧基)}醚等。

[0261] 作为上述通式(23)表示的多元单体(II),可例举例如(甲基)丙烯酸-2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸-2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸-3-羟基丙酯或(甲基)丙烯酸-4-羟基丁酯等(甲基)丙烯酸羟烷基酯与六亚甲基二异氰酸酯的反应产物,(甲基)丙烯酸羟烷基酯与异佛尔酮二异氰酸酯的反应产物,(甲基)丙烯酸羟烷基酯与双(异氰酸甲酯基)降冰片烷的反应产物,(甲基)丙烯酸羟烷基酯与双(4-异氰酸环己酯基)甲烷的反应产物,(甲基)丙烯酸羟烷

基酯与1,3-双(异氰酸甲酯基)环己烷的反应产物,(甲基)丙烯酸羟烷基酯与间苯二甲撑二异氰酸酯的反应产物等。

[0262] 上述单体组合物中所包含的单体(I)和多元单体(II)的摩尔比单体(I)/多元单体(II)为1/1000以上且小于1/30。通过使单体(I)和多元单体(II)的摩尔比在上述范围内,即使在所得的单层膜的膜厚增大的情况下,也能得到透明性优异、而且耐擦伤性也优异的单层膜。

[0263] 本发明的单体(I)和多元单体(II)的摩尔比单体(I)/多元单体(II)为1/1000以上且小于1/30,优选为1/500以上且小于1/31,更优选为1/300以上且小于1/32。

[0264] 一般来说,作为涂膜的透明性的指标,常采用雾度值,在光学用途等需要高透明性的用途中,通常雾度值需小于1%。

[0265] 另一方面,专利文献7中记载的单层膜作为防污被膜、防雾被膜等是优异的材料,但存在雾度值达到1%以上的情况、不足以应对更高的耐擦伤性的要求的情况。如果单体(I)和多元单体(II)的摩尔比在上述范围内,则有能得到雾度值小于1%、透明性优异的单层膜的倾向。另外,还有能得到与专利文献7相比耐擦伤性优异的单层膜的倾向。

[0266] 上述单体组合物中,在不损害本发明的效果的范围内,可以包含除单体(I)及单体(II)以外的其它单体(III)。

[0267] 作为上述其它单体(III),可例举例如(甲基)丙烯酸等除单体(I)以外的含有羧基或羧酸盐基的单体;(甲基)丙烯酸羟基乙酯、(甲基)丙烯酸羟基丙酯、(甲基)丙烯酸羟基丁酯等(甲基)丙烯酸羟烷基酯;(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯等单(甲基)丙烯酸烷基酯;(甲基)丙烯酸-N,N-二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸-N,N-二甲基氨基乙酯盐酸盐等含有氨基或铵盐基的单体;乙烯基磺酸钠、苯乙烯磺酸钠、苯乙烯磺酸钾、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸钾等除单体(I)以外的含有磺酸基或磺酸盐基的单体;

[0268] (甲基)丙烯酸烯丙酯、二乙二醇双(烯丙基碳酸酯)、邻苯二甲酸二烯丙酯、二乙烯基苯、二乙烯基砜、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、3-异丙烯基- α,α -二甲基苄基异氰酸酯、(甲基)丙烯酰异氰酸酯、(甲基)丙烯酰氧基乙基异氰酸酯、苯二甲撑二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、双(异氰酸甲酯基)降冰片烷、异佛尔酮二异氰酸酯、1,3-双(异氰酸甲酯基)环己烷、双(4-异氰酸环己酯基)甲烷等。

[0269] 另外,欲增大单层膜的折射率的值的情况下,作为上述单体(III),可以使用2,5-双(丙烯酰硫基甲基)-1,4-二噻烷、1,8-双(丙烯酰硫基)-5-丙烯酰硫基甲基-3,6-二硫杂辛烷、2,5-双(丙烯酰硫基甲基)-1,4-二噻烷、1,11-双(丙烯酰硫基)-4,8-双(丙烯酰硫基甲基)-3,6,9-三硫杂十一烷等具有硫原子的单体。

[0270] 上述单体(III)在单体组合物中的含量只要不损害本发明的效果即可,无特别限制,以相对于单体(I)及单体(II)的总和100摩尔%通常为100摩尔%以下、优选为49摩尔%以下、更优选为40摩尔%以下的量使用。通过以这样的含量包含在单体组合物中,能调整柔软性、韧性、折射率等物性。

[0271] 本发明中,将上述单体组合物与溶剂混合,该溶剂含有溶度参数 σ 为 $9.3(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上的化合物。

[0272] 溶度参数 $\sigma((\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2})$ 可以根据以下(1)~(4)的值来计算。

[0273] (1) 每1mol的蒸发潜热 $H_b = 21 \times (273 + T_b)$ (单位: cal/mol), T_b : 溶剂的沸点(°C)

[0274] (2) 25°C下的每1mol的蒸发潜热 $H_{25} = H_b \times \{1 + 0.175 \times (T_b - 25) / 100\}$ (单位: cal/mol), T_b : 溶剂的沸点(°C)

[0275] (3) 分子间键能 $E = H_{25} - 596$ (单位: cal/mol)

[0276] (4) 每1ml (cm^3) 溶剂的分子间键能 $E_1 = E \times D / M_w$ (单位: cal/ cm^3), D : 密度(g/cm^3), M_w : 溶剂的分子量

[0277] (5) 溶度参数 $\sigma = (E_1)^{1/2}$ (单位: $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$)

[0278] 通过与单体组合物的混合物中包含含有该溶度参数 σ ($(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$) 为9.3以上的化合物的溶剂, 与来源于单体(I)的阴离子性亲水基团具有一定的相互作用, 因此将该混合物涂布于基材、从该混合物中除去溶剂时, 阴离子性亲水基团(单体(I))和溶剂一起移动至涂布的混合物的与外界气体接触的表面, 阴离子性亲水基团被浓缩在该表面上, 形成阴离子性亲水基团集中在本发明中得到的单层膜外表面上的结构(梯度结构)。

[0279] 另一方面, 如果溶度参数 σ ($(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$) 小于9.3, 则上述相互作用变弱, 因此无法充分形成上述梯度结构。从更容易形成该梯度结构的观点来看, 上述溶度参数 σ ($(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$) 优选为9.5以上。

[0280] 另外, 在更容易形成上述梯度结构这一点上, 上述溶剂中优选沸点为30~170°C的溶剂、更优选沸点为50~140°C的溶剂, 进一步优选沸点为60~125°C的溶剂。需要说明的是, 上述溶剂是包含两种以上化合物的混合溶剂的情况下, 只要这些混合溶剂的最高沸点在上述范围内即可。

[0281] 作为能用作上述溶剂的、溶度参数 σ ($(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$) 为9.3以上且沸点为30~170°C的化合物, 可例举例如甲醇、乙醇、2-甲氧基乙醇、环己醇、1-丙醇、IPA(异丙醇)、2-乙氧基乙醇、1-丁醇、异丁醇、1-甲氧基-2-丙醇、2-丁醇、1-戊醇、2-甲基-1-丁醇、异戊醇(3-甲基-1-丁醇)等醇;

[0282] 环己酮、2-甲基环己酮、丙酮等酮;

[0283] 甲酸、乙酸、丙酸等羧酸;

[0284] 乙酸甲酯等羧酸酯;

[0285] 二噁烷、苯甲醚、THF(四氢呋喃)等醚;

[0286] DMF(N,N'-二甲基甲酰胺)、DMAC(N,N'-二甲基乙酰胺)等酰胺;

[0287] 乙腈等腈; 及

[0288] 水等。

[0289] 这些化合物中优选醇, 醇中有优选甲醇、乙醇、1-丙醇、2-甲氧基乙醇、2-乙氧基乙醇、1-丁醇、1-戊醇、2-甲基-1-丁醇、异戊醇(3-甲基-1-丁醇)等伯醇的倾向。

[0290] 溶剂中所包含的溶度参数 σ ($(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$) 为9.3以上的上述化合物既可以单独使用, 也可以混合使用。

[0291] 另外, 上述溶剂是包含两种以上的化合物的混合溶剂的情况下, 只要至少其中一种满足上述溶度参数的条件即可。其原因在于, 溶剂中所包含的其中一种化合物的溶度参数满足上述条件的情况下, 来源于单体(I)的阴离子性亲水基团与其中一种化合物具有一定的相互作用, 所以将该混合物涂布于基材、从该混合物中除去溶剂时, 阴离子性亲水基团(单体(I))仍会和其中一种化合物一起移动至涂布的混合物的与外界气体接触的表面, 其

结果是,阴离子性亲水基团被浓缩在表面上。

[0292] 上述溶剂为包含两种以上的化合物的混合溶剂的情况下,有沸点最高的化合物容易对梯度结构的形成造成影响。因此,混合溶剂中所包含的沸点最高的化合物的溶度参数 σ ($(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$) 优选为9.3以上。

[0293] 另外,上述溶剂为包含两种以上的化合物的混合溶剂的情况下,溶度参数 σ ($(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$) 满足上述条件的化合物:除此以外的化合物的重量比优选为99.9:0.1~1:99,更优选为99:1~10:90,进一步优选为98:2~30:70的范围。

[0294] 但是,溶剂中所包含的溶度参数 σ ($(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$) 为9.3以上的化合物中,乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N-乙基乙醇胺、N-(2-乙基己基)乙醇胺、N-丁基二乙醇胺、N-己基二乙醇胺、N-月桂基二乙醇胺、N-鲸蜡基二乙醇胺等具有羟乙基氨基结构的乙醇胺系化合物($\text{NR}_a\text{R}_b(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$): R_a 及 R_b 分别独立地是氢、碳原子数1~15的烷基或 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 基)不理想。上述乙醇胺系化合物与来源于单体(I)的阴离子性亲水基团的相互作用过强,因此乙醇胺系化合物和阴离子性亲水基团形成犹如一个分子的状态(典型的是盐),使阴离子性亲水基团的表观分子量增大。该分子量的增大会使在介质中的移动速度降低,因此涂布于基材上、从与单体组合物的混合物中除去溶剂时,阴离子性亲水基团难以移动至与外界气体接触的表面。另外,即使假设阴离子性亲水基团和乙醇胺系化合物一起移动至与外界气体接触的表面,因为与乙醇胺系化合物相互作用的阴离子的表观分子量增大,所以与未与乙醇胺系化合物相互作用的阴离子相比,每单位表面积阴离子浓度必然会降低,其结果是,也难以被浓缩在表面上。进而,除了上述强相互作用以外,由于乙醇胺系化合物的沸点较高(约170℃以上),难以蒸发,因此即使是游离的乙醇胺系化合物,也难以发生向表面的移动,容易残留在内部。因此,分子量更大的通过乙醇胺系化合物与阴离子的相互作用而生成的物质有更加难以向表面移动的倾向。即,如果使用含有上述乙醇胺系化合物的溶剂,则阴离子向与外界气体接触的表面移动受到抑制,容易残存在与单体组合物的混合物中(单层膜内部),因此有难以形成阴离子性亲水基团集中在本发明中得到的单层膜外表面上的结构(梯度结构)的倾向,有所得的单层膜的亲水性等降低的倾向。

[0295] 进而,如果使用这些乙醇胺系化合物作为溶剂,则有时会引起不希望的副反应,即引起单体(I)及多元单体(II)等中所包含的酯键的分解(水解、醇解及乙醇胺系化合物的伯氨基或仲氨基导致的直接分解等),或者乙醇胺系化合物的伯氨基或仲氨基与单体(I)及多元单体(II)中所包含的(甲基)丙烯酰基直接反应(迈克尔加成),发生单体混合物的聚合不良、单层膜的交联密度降低等。

[0296] 包含上述单体组合物和溶度参数 σ 为9.3 ($(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$) 以上的溶剂的混合物中可以根据需要包含聚合引发剂。

[0297] 例如,利用放射线、例如紫外线在基材上使上述混合物中所包含的单体组合物聚合的情况下,包含上述单体组合物和溶度参数 σ 为9.3 ($(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$) 以上的溶剂的混合物中可以包含光自由基聚合引发剂、光阳离子聚合引发剂及光阴离子聚合引发剂等光聚合引发剂。

[0298] 作为上述光自由基聚合引发剂,可例举例如二苯甲酮、4-苯基二苯甲酮、2,4-二乙基噻吨酮、IRGACURE 651(Ciba Specialty Chemicals公司制)、IRGACURE 184(Ciba Specialty Chemicals公司制)、DAROCUR 1173(Ciba Specialty Chemicals公司制)、

IRGACURE 500 (Ciba Specialty Chemicals公司制)、IRGACURE 2959 (Ciba Specialty Chemicals公司制)、IRGACURE 127 (Ciba Specialty Chemicals公司制)、IRGACURE 907 (Ciba Specialty Chemicals公司制)、IRGACURE 369 (Ciba Specialty Chemicals公司制)、IRGACURE 1300 (Ciba Specialty Chemicals公司制)、IRGACURE 819 (Ciba Specialty Chemicals公司制)、IRGACURE 1800 (Ciba Specialty Chemicals公司制)、DAROCUR TPO (Ciba Specialty Chemicals公司制)、DAROCUR 4265 (Ciba Specialty Chemicals公司制)、IRGACURE OXE01 (Ciba Specialty Chemicals公司制)、IRGACURE OXE02 (Ciba Specialty Chemicals公司制)、ESACURE KT55 (Lamberti公司制)、ESACURE KIP150 (Lamberti公司制)、ESACURE KIP100F (Lamberti公司制)、ESACURE KT37 (Lamberti公司制)、ESACURE KT046 (Lamberti公司制)、ESACURE 1001M (Lamberti公司制)、ESACURE KIP/EM (Lamberti公司制)、ESACURE DP250 (Lamberti公司制) 及ESACURE KB1 (Lamberti公司制) 等。这些光自由基聚合引发剂中,优选IRGACURE 184 (Ciba Specialty Chemicals公司制)、DAROCUR 1173 (Ciba Specialty Chemicals公司制)、IRGACURE 500 (Ciba Specialty Chemicals公司制)、IRGACURE 819 (Ciba Specialty Chemicals公司制)、DAROCUR TPO (Ciba Specialty Chemicals公司制)、ESACURE KIP100F (Lamberti公司制)、ESACURE KT37 (Lamberti公司制) 及ESACURE KT046 (Lamberti公司制)。

[0299] 作为上述光阳离子聚合引发剂,可例举例如IRGACURE 250 (Ciba Specialty Chemicals公司制)、IRGACURE 784 (Ciba Specialty Chemicals公司制)、ESACURE 1064 (Lamberti公司制)、CYRAURE UVI6990 (Union Carbide日本公司制)、ADEKA OPTOMER SP-172 (旭电化公司制)、ADEKA OPTOMER SP-170 (旭电化公司制)、ADEKA OPTOMER SP-152 (旭电化公司制) 及ADEKA OPTOMER SP-150 (旭电化公司制) 等。

[0300] 上述光聚合引发剂中,优选光自由基聚合引发剂。

[0301] 上述光聚合引发剂的用量相对于单体组合中所包含的单体(I)、多元单体(II)及根据需要包含的单体(III)的总和100重量份优选为0.1~20重量份,更优选为0.5~10重量份,进一步优选为1~5重量份的范围。

[0302] 除了上述光聚合引发剂以外,上述混合物中还可以包含光聚合促进剂。

[0303] 作为上述光聚合促进剂,可例举例如2,2-双(2-氯苯基)-4,5'-四苯基-2'H-<1,2'>联咪唑、三(4-二甲氨基苯基)甲烷、4,4'-双(二甲氨基)二苯甲酮、2-乙基蒽醌及樟脑醌等。

[0304] 另外,包含上述单体组合物和溶度参数 σ 为 $9.3(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上的溶剂的混合物中可以包含紫外线吸收剂、受阻胺系光稳定剂(HALS)。

[0305] 在想要将本发明的单层膜用作即使长期暴露在外部也不会变质的防污材料、防雾材料等的情况下,可以在上述混合物中添加紫外线吸收剂、受阻胺系光稳定剂(HALS)来提高所得的单层膜的耐气候性。

[0306] 作为上述紫外线吸收剂,可以使用苯并三唑系紫外线吸收剂、三嗪系紫外线吸收剂、二苯甲酮系紫外线吸收剂、苯甲酸酯系紫外线吸收剂、丙二酸酯系紫外线吸收剂及N,N'-草酰二苯胺系紫外线吸收剂等各种常规的紫外线吸收剂。

[0307] 作为上述紫外线吸收剂,可例举例如2-(2H-苯并三唑-2-基)对甲酚、2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-叔丁基苯酚、2-(2H-苯并三唑-2-基)-4,6-二叔丁基苯酚、2-(2H-苯并三唑-

2-基)-4,6-双(1-甲基-1-苯基乙基)苯酚、2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-6-(1-甲基-1-苯基乙基)苯酚、2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-(3-酮-4-氧杂十二烷基)-6-叔丁基苯酚、2-[5-氯(2H)-苯并三唑-2-基]-4-(3-酮-4-氧杂十二烷基)-6-叔丁基苯酚、2-[5-氯(2H)-苯并三唑-2-基]-4-甲基-6-叔丁基苯酚、2-(2H-苯并三唑-2-基)-4,6-二叔戊基苯酚、2-[5-氯(2H)-苯并三唑-2-基]-4,6-二叔丁基苯酚、2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-叔辛基苯酚、2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-甲基-6-正十二烷基苯酚、3-[3-(2H-苯并三唑-2-基)-5-叔丁基-4-羟基苯基]丙酸甲酯/聚乙二醇300的反应产物等苯并三唑系紫外线吸收剂;

[0308] 2-(4-苯氧基-2-羟基苯基)-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-氧杂十六烷氧基)-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-氧杂十七烷氧基)-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-异辛氧基苯基)-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、商品名TINUVIN 400(Ciba Specialty Chemicals株式会社制)、商品名TINUVIN 405(Ciba Specialty Chemicals株式会社制)、商品名TINUVIN 460(Ciba Specialty Chemicals株式会社制)、商品名TINUVIN 479(Ciba Specialty Chemicals株式会社制)等三嗪系紫外线吸收剂;

[0309] 2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮等二苯甲酮系紫外线吸收剂;

[0310] 2,4-二叔丁基苯基-3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸酯等苯甲酸酯系紫外线吸收剂; 及

[0311] 丙二酸{(4-甲氧基苯基)亚甲基}二甲酯、商品名HOSTAVIN PR-25(Clariant Japan株式会社制)、商品名HOSTAVIN B-CAP(Clariant Japan株式会社制)等丙二酸酯系紫外线吸收剂;

[0312] 2-乙基-2'-乙氧基-N,N'-草酰二苯胺、商品名Sanduvor VSU(Clariant Japan株式会社制)等N,N'-草酰二苯胺系紫外线吸收剂等。

[0313] 这些紫外线吸收剂中,有优选三嗪系紫外线吸收剂的倾向。

[0314] 上述紫外线吸收剂的用量相对于单体组合中所包含的单体(I)、多元单体(II)及根据需要包含的单体(III)的总和100重量份通常为0.1~20重量份,优选为0.5~10重量份的范围。

[0315] 紫外线吸收剂的用量少于上述下限值的情况下,有所得的单层膜的耐气候性的改善效果变小的倾向。另外,紫外线吸收剂的用量多于上述上限值的情况下,有时聚合不充分。

[0316] 上述受阻胺系光稳定剂(Hindered Amin Light Stabilizers:HALS)是一般缩写为HALS、通常具有2,2,6,6-四甲基哌啶骨架的化合物的总称,根据分子量大致分为低分子量HALS、中分子量HALS、高分子量HALS及反应型HALS。

[0317] 作为上述HALS,可例举例如商品名TINUVIN 111FDL(Ciba Specialty Chemicals株式会社制)、双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯(商品名TINUVIN 123(Ciba Specialty Chemicals株式会社制))、商品名TINUVIN 144(Ciba Specialty Chemicals株式会社制)、商品名TINUVIN 292(Ciba Specialty Chemicals株式会社制)、商品名TINUVIN 765(Ciba Specialty Chemicals株式会社制)、商品名TINUVIN 770(Ciba Specialty Chemicals株式会社制)、N,N'-双(3-氨基丙基)乙二胺-2,4-双[N-丁基-N-(1,

2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)氨基]-6-氯-1,3,5-三嗪缩合物(商品名CHIMASSORB119FL(Ciba Specialty Chemicals株式会社制)、商品名CHIMASSORB2020FDL(Ciba Specialty Chemicals株式会社制)、琥珀酸二甲酯-1-(2-羟基乙基)-4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶缩聚物(商品名CHIMASSORB622LD(Ciba Specialty Chemicals株式会社制)、聚[6-(1,1,3,3-四甲基丁基)氨基-1,3,5-三嗪-2,4-二基]{(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基}六亚甲基{(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基}](商品名CHIMASSORB944FD(Ciba Specialty Chemicals株式会社制)、商品名Sanduvor3050 Liq.(Clariant Japan株式会社制)、商品名Sanduvor3052 Liq.(Clariant Japan株式会社制)、商品名Sanduvor3058 Liq.(Clariant Japan株式会社制)、商品名Sanduvor3051Powder.(Clariant Japan株式会社制)、商品名Sanduvor3070Powder.(Clariant Japan株式会社制)、商品名VP Sanduvor PR-31(Clariant Japan株式会社制)、商品名HOSTAVIN N20(Clariant Japan株式会社制)、商品名HOSTAVIN N24(Clariant Japan株式会社制)、商品名HOSTAVIN N30(Clariant Japan株式会社制)、商品名HOSTAVIN N321(Clariant Japan株式会社制)、商品名HOSTAVIN PR-31(Clariant Japan株式会社制)、商品名HOSTAVIN 845(Clariant Japan株式会社制)及商品名Nylostab S-EED(Clariant Japan株式会社制)等。

[0318] 上述HALS的用量相对于单体组合物中所包含的单体(I)、多元单体(II)及根据需要包含的单体(III)的总和100重量份通常为0.1~10重量份,优选为0.5~5重量份,更优选为1~3重量份的范围。

[0319] HALS的用量少于上述下限值的情况下,有所得的单层膜的耐气候性的改善效果变小的倾向。另外,HALS的用量多于上述上限值的情况下,有时聚合不充分。

[0320] 另外,包含上述单体组合物和含有溶度参数 σ 为 $9.3(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上的化合物的溶剂的混合物中,还可以进一步根据需要包含红外线吸收剂、自由基捕获剂、抗氧化剂、阻聚剂、色素、粘合剂、内部脱模剂、均化剂、催化剂、各种金属氧化物、金属、金属盐、碘及碘鎓盐等其它添加剂。

[0321] 出于提高机械强度或热稳定性等、或赋予光响应性或杀菌性等目的等,可以添加二氧化硅、氧化钛等金属或金属氧化物等。进而,出于赋予杀菌性或抗菌性等目的,还可以添加银盐、锂盐等金属盐、碘或碘鎓盐等。

[0322] 这些其它添加剂的添加量可以根据其目的来适当设定,相对于单体组合物中所包含的单体(I)、多元单体(II)及根据需要包含的单体(III)的总和100重量份通常为0.01~200重量份,优选为0.1~100重量份的范围。

[0323] 本发明中,制造上述单体组合物和含有溶度参数 σ 为 $9.3(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上的化合物的溶剂的混合物,将其涂布于基材上。

[0324] 作为成为上述基材的材料,可例举例如二氧化硅、金属、金属氧化物等结晶性或非晶性等的无机材料,聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氨酯树脂、环氧树脂、氯乙烯树脂、有机硅树脂等聚合物材料、纸、纸浆等有机材料、以及以玻璃填料和聚对苯二甲酸乙二醇酯的混合物为代表的无机材料和有机材料的混合材料等。

[0325] 作为成为本发明的基材的材料,可例举上述材料,但本发明中使用的基材也可以是在由无机材料、有机材料等构成的基材的表面上涂布有涂料等的基材。

[0326] 另外,上述基材的表面可以根据需要实施物理或化学处理、底漆处理等表面处理。该表面处理例如出于为了改善基材与单层膜的粘接性(密合性)而使基材的表面活化等目的而进行。

[0327] 作为物理或化学处理,可例举例如电晕处理、臭氧处理、使用氧气或氮气等的低温等离子体处理、辉光放电处理、用化学药品等进行的氧化处理等。

[0328] 底漆处理通过将被称为所谓的底漆涂布剂(primer coating agent)、底涂剂(undercoating agent)或锚涂剂(anchor coating agent)等的涂布剂涂布于基材表面上并干燥来进行。

[0329] 作为上述涂布剂,可例举以例如聚酯、聚酰胺、聚氨酯、环氧树脂、酚醛系树脂、(甲基)丙烯酸系树脂、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯及聚丙烯等聚烯烃、改性聚烯烃、纤维素系树脂等聚合物作为载体的主成分的聚合物组合物。

[0330] 作为上述涂布剂,可例举例如将上述聚合物溶解于溶剂而得到的溶剂型涂布剂、将上述聚合物分散于水等水性溶剂而得到的胶乳型或分散型的水性型涂布剂。

[0331] 作为上述水性型涂布剂中所包含的聚合物,可例举聚烯烃、聚乙烯醇、聚乙烯亚胺、聚丁二烯、聚氨酯丙烯酸树脂及聚酯系聚氨酯等聚氨酯、聚氯乙烯、硅丙树脂、乙酸乙烯酯丙烯酸树脂、丙烯酸树脂、苯乙烯-丁二烯共聚物、丙烯腈-丁二烯共聚物、甲基丙烯酸甲酯-丁二烯共聚物、氯丁二烯橡胶、聚丁二烯等橡胶、聚丙烯酸酯、聚偏二氯乙烯及将这些树脂用羧酸等改性而得的聚合物等。

[0332] 这些涂布剂中,优选包含聚氨酯的涂布剂。作为聚氨酯,可以在聚合物的主链或侧链中的任一个上具有氨基甲酸酯键,例如可以使用使聚酯多元醇、聚醚多元醇或丙烯酸多元醇等多元醇与异氰酸酯化合物反应而得的聚氨酯。

[0333] 另外,作为包含上述聚氨酯的涂布剂,也可以使用将包含多元醇的溶液和包含异氰酸酯化合物的溶液当场混合后进行涂布的二液型的涂布剂。该二液型的涂布剂的情况下,只要在基材上形成底漆,包含多元醇的溶液和包含异氰酸酯化合物的溶液的混合方法就无特别限制。另外,只要在基材上形成底漆,多元醇和异氰酸酯化合物的配比也就无特别限制,(多元醇中所包含的OH基)/(异氰酸酯化合物中所包含的NCO基)的值以当量换算通常在2/1~1/40的范围内。

[0334] 这些包含聚氨酯的涂布剂中,在基材与单层膜的密合性优异、剥离强度高这一点上,优选包含使用缩合系聚酯多元醇、内酯系聚酯多元醇等聚酯多元醇作为多元醇、使用甲苯二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、苯二甲撑二异氰酸酯等作为异氰酸酯化合物的聚氨酯的涂布剂。

[0335] 作为将上述涂布剂涂布于基材的方法,可例举例如凹版涂布法、逆辊涂布法、刮刀涂布法、吻合涂布法(kiss coat method)等。涂布剂的涂布量在干燥状态下通常为 $0.01\text{g}/\text{m}^2\sim 10\text{g}/\text{m}^2$,优选为 $0.05\text{g}/\text{m}^2\sim 5\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0336] 然后,从涂布于基材上的上述混合物中除去至少一部分溶剂。

[0337] 如果从上述混合物中除去溶剂进行不充分,则所得的单层膜的阴离子的梯度不充分,因此亲水性有时会降低,另外,有单层膜与基材的密合性也降低的倾向。因此,即将在基材上将单体组合物聚合前的上述混合物中所包含的溶剂的残存量通常少于约20重量%,优选少于10重量%,更优选少于5重量%,进一步优选少于2重量%,最优选少于1重量%。

[0338] 从上述混合物中除去溶剂的方法无特别限制,可例举例如在室温下静置、使溶剂从混合物中自然蒸发而除去的方法,进行加热来从上述混合物中除去溶剂的方法,在室温下静置、利用风从上述混合物中除去溶剂的方法,进行减压来从上述混合物中除去溶剂的方法,进行减压及加热来从上述混合物中除去溶剂的方法,以及利用加热及风来从上述混合物中除去溶剂的方法等。

[0339] 这些方法中,优选利用加热及风来从上述混合物中除去溶剂的方法,所述方法以利用热风从涂布于基材上的上述混合物中除去溶剂的方法、及一边对涂布有上述混合物的基材加热、一边进一步利用热风从上述混合物中除去溶剂的方法等为代表。

[0340] 伴随加热来除去溶剂时的加热温度通常为室温以上200℃以下,优选为30℃以上150℃以下,更优选为40℃以上100℃以下的范围。

[0341] 进行溶剂除去的气氛既可以是大气,也可以是氮气等惰性气体。但是,气氛的湿度越低越好。气氛的湿度优选为70%以下,更优选为60%以下,进一步优选为55%以下。

[0342] 伴随加热来除去溶剂的情况下,如果施加风,则蒸发速度加快,能实现溶剂的残存量的降低、干燥时间的缩短、干燥温度的降低等,而且有除去溶剂时的从基材的膜剥离(密合性降低)、裂纹(膜开裂)等受到抑制的倾向。

[0343] 施加风时的风速优选在0.1m/秒~30m/秒的范围内,更优选在0.1m/秒~10m/秒的范围内,进一步优选在0.2m/秒~5m/秒的范围内。如果风速大于上述上限值,则有难以得到均匀的涂布面的倾向。另一方面,小于上述下限值时,有施加风时的效果不足的倾向。

[0344] 进行溶剂除去时的压力无特别限制,比较优选在常压或减压下进行溶剂除去。需要说明的是,溶剂除去可以在微加压下进行。

[0345] 溶剂除去所用的时间也可以从优选的溶剂残存量的观点等出发来适当设定,考虑到生产率的情况下,有时间越短越好的倾向,例如用5分钟以下、典型的是用3分钟以下、更典型的是用2分钟以下的时间进行溶剂除去。

[0346] 如上所述涂布于基材上、除去至少一部分溶剂后,将包含单体(I)及单体(II)的单体组合物聚合。单体组合物的聚合方法没有限制,通常可以利用热或放射线或者利用热及放射线这两者来使单体组合物聚合。聚合可以在大气下进行,从缩短聚合时间的观点等来看,优选在氮气等惰性气体气氛下进行。

[0347] 利用热进行聚合的情况下,可以在单体组合物中根据需要加入有机过氧化物等热自由基产生剂,在通常为室温以上300℃以下的范围内加热,从而进行聚合。

[0348] 利用放射线进行聚合的情况下,作为放射线,可以使用波长范围通常为0.0001~800nm范围的能量射线。作为这样的放射线,可例举例如 α 射线、 β 射线、 γ 射线、X射线、电子射线、紫外线、可见光等。这些放射线可以根据上述单体组合物的组成、以及根据需要使用的光聚合引发剂、光聚合促进剂来适当选择使用。

[0349] 这些放射线中,优选波长范围为200~450nm的紫外线。

[0350] 在包含单体组合物和含有溶解度参数 σ 为 $9.3(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上的化合物的溶剂的混合物中添加紫外线吸收剂或HALS后、利用放射线将单体组合物聚合、从而制造本发明的单层膜的情况下,优选使用在240~270nm或370~430nm的范围内具有输出峰的放射线灯。

[0351] 另外,虽然装置昂贵,但如果利用在0.01~0.002nm的范围内具有输出峰的电子射线来进行聚合,则能在短时间内完成聚合,同样优选。

[0352] 另外,为了避免氧阻碍聚合,在进行上述混合物在基材上的涂布、溶剂的至少一部分的除去后,可以将该混合物的涂布层用膜等被覆材料被覆后再进行聚合。用被覆材料将涂布层被覆时,理想的是密合,以使涂布层和被覆材料之间不含空气(氧)。通过不含空气、特别是氧,有时能在利用放射线进行聚合时减少放射线照射量,另外,在使用光聚合引发剂等聚合引发剂进行聚合的情况下,能减少聚合引发剂量。

[0353] 作为上述被覆材料,只要能阻隔氧就没有特别限制,能以各种形态使用各种材料,从操作性方面来看优选膜,利用放射线进行聚合的情况下,优选不阻碍聚合的放射线透射率高的透明性膜。

[0354] 作为上述被覆材料的材料,可例举例如聚乙烯醇(PVA)及乙烯-乙烯醇共聚物等乙烯醇系聚合物、聚丙烯酰胺、聚异丙基丙烯酰胺、聚丙烯腈、聚碳酸酯(PC)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚苯乙烯(PS)、双轴拉伸聚丙烯(OPP)等。

[0355] 上述被覆材料、典型的是膜的厚度通常为3~200 μm ,优选为5~100 μm ,更优选为10~50 μm 的范围。

[0356] 需要说明的是,本发明的单层膜及至少在基材的一个面上形成了该单层膜的层合体可以预先制成直接被覆有上述被覆材料的状态。如果预先在单层膜上形成被覆材料,则可以防止运输、保存、陈列单层膜或层合体等时的单层膜的损伤、污染。

[0357] 如上所述得到的本发明的形成于基材上的单层膜具有选自磺酸基(SO_3^-)、羧基(CO_2^-)及磷酸基(PO_4^-)中的至少一种阴离子性亲水基团,外表面的阴离子浓度(S_a)和与基材接触的内表面和外表面的中间地点的阴离子浓度(D_a)的阴离子浓度比(S_a/D_a)为1.1以上。

[0358] 这里,与基材接触的内表面和外表面的中间地点是指在单层膜的膜厚方向上观察时、与基材接触的内表面部分和与外界气体接触的外表面部分的1/2的地点。

[0359] 上述阴离子浓度比如下求得:将设置于基材上的单层膜倾斜地切割,用飞行时间型二次离子质谱装置(TOF-SIMS)来测定单层膜的与外界气体接触的外表面的阴离子浓度与内表面和外表面的中间地点的阴离子浓度,由此求出。

[0360] 这样的本发明的单层膜中,单层膜中的上述阴离子在从基材侧的内表面部分到与外界气体接触的外表面部分以具有浓度差的方式分布,具有在与外界气体接触的外表面部分分布有最多的阴离子这样的阴离子浓度差。推测在膜厚方向上产生这样的阴离子的浓度差的原因在于,在单层膜形成的过程中,亲水性的上述阴离子在与外界气体接触的表面上自聚集。对于本发明的单层膜,因为如上所述在该单层膜的外表面上以高浓度存在高亲水性基团的阴离子,所以防雾性、防污性或自清洁性、防静电性、防尘埃附着性等优异。

[0361] 上述阴离子浓度比(S_a/D_a)优选为1.2以上,更优选为1.3以上。阴离子浓度比在上述值以上的情况下,有防雾性、防污性或自清洁性、防静电性、防尘埃附着性等更加优异的倾向。需要说明的是,阴离子浓度比(S_a/D_a)通常为20.0左右以下。

[0362] 本发明的单层膜的水接触角通常为 30° 以下,优选为 20° 以下,更优选为 10° 以下。水接触角在上述上限值以下的单层膜的亲水性高,容易与水亲和(浸润),作为亲水性材料优异。因此,例如在防雾材料、防雾被膜(以下也称为防雾涂层)、防污材料、防污被膜或自清洁涂层、防静电材料、快干性材料或快干性涂层及防静电被膜或防尘埃附着涂层等中有用。

[0363] 例如,如果用作防雾涂层,则水滴能够在膜表面扩散而形成水膜,因此防雾效果优

异,另外,如果用作自清洁涂层,则水能进入到污垢和涂布面之间,使污垢上浮来将其除去,因此防污效果优异。

[0364] 另外,本发明的具有阴离子性亲水基团的单层膜与现有的具有非离子性亲水基团的被膜相比,防静电性优异,在防静电材料及防静电被膜或防尘埃附着涂层等中也有用。

[0365] 上述单层膜的厚度可以根据用途适当设定,通常为 $0.1\sim 100\mu\text{m}$,优选为 $0.5\sim 20\mu\text{m}$,更优选为 $1\sim 10\mu\text{m}$ 的范围。

[0366] 本发明的单层膜通过对上述基材的形状进行设计等,可以制成各种形态的单层膜。

[0367] 本发明的单层膜也可以与其基材成为一体,以层合体的形式使用。该本发明的层合体可以通过在基材的至少一个面上用上述方法形成单层膜来制造。

[0368] 在上述层合体的未形成单层膜的基材的另一面上可以设置粘接层。

[0369] 如上所述设置有粘接层的层合体例如可以作为防雾膜及防污膜等容易地粘贴于玻璃、浴室等的镜子、显示器、电视机等的显示材料表面、招牌、广告、指示板等指示板、铁路、道路等的标识、建筑物的外壁及内壁、窗玻璃等。

[0370] 粘接层可以通过在未形成单层膜的基材的另一面上涂布粘接剂、进而根据需要除去溶剂而形成于基材上。该粘接剂可以无特别限制地使用。作为上述粘接剂,可例举例如丙烯酸系粘接剂、橡胶系粘接剂、乙烯基醚聚合物系粘接剂及硅氧烷粘接剂等。粘接层的厚度通常为 $2\sim 50\mu\text{m}$,优选为 $5\sim 30\mu\text{m}$ 的范围。

[0371] 需要说明的是,还可以进一步在上述粘接层上设置剥离层。

[0372] 另外,本发明的层合体中,还可以进一步在上述单层膜的表面设置能剥离的被覆材料层。

[0373] 本发明的层合体通过对基材的形状进行设计等,可以制成各种形态的层合体。例如,本发明的单层膜及层合体能以膜、片、带等形态使用。需要说明的是,本发明的单层膜也可以用作底漆层。

[0374] 本发明的单层膜及层合体的亲水性优异,作为防雾材料、防污材料、防静电材料等有用。例如,在由透明树脂、玻璃等透明材料构成的基材上层合本发明的单层膜而得的层合体可以用作透明性、亲水性、防雾性、防污性、以及防静电性、快干性、防结露性优异的层合体。

[0375] 因此,本发明的单层膜及层合体可以用于主体、轮子、外部装饰材料及内部装饰材料等以汽车、船舶、航空器为代表的运输机械用材料;外壁材料、内壁材料、地板材料、家具材料、浴室用材料、洗手间用材料、换气扇等厨房用器材、厕所用器材、配管用材料等建筑材料及住宅器材;高速道路等处设置的隔音板等建设用材料;衣服、布及纤维等衣料用材料;窗材料、镜子、光学膜、光盘、眼镜、隐形眼镜、护目镜、反射膜及反射板等光学材料;灯具用材料及灯光用材料等照明用材料;冷却片等工业器材;电化制品用材料、配线用材料、触摸屏平板等显示器用材料及光致抗蚀剂等电气·电子材料;喷墨记录版、印刷·印字用底漆等印刷材料;化妆品容器等日用品用材料等用途。

[0376] 实施例

[0377] 以下,通过实施例等对本发明进行更详细的说明,但本发明并不只是局限于这些实施例。

- [0378] 需要说明的是,本发明中,被膜的物性评价如下所述进行。
- [0379] <水接触角的测定>
- [0380] 使用协和界面科学公司制的水接触角测定装置CA-V型,对于一个样品测定3处,将这些值的平均值作为水接触角的值。
- [0381] <雾度的测定>
- [0382] 使用日本电色工业公司制的雾度计NDH2000,对于一个样品测定4处,将这些值的平均值作为雾度的值。
- [0383] <耐擦伤性试验>
- [0384] 使用0000#钢丝棉施加一定的负荷,擦拭10个来回。
- [0385] 将未产生伤痕的情况记作○,将产生1~5条伤痕的情况记作△,将产生6条~无数条伤痕的情况记作×。
- [0386] <防雾性的评价>
- [0387] 将不会因呼气而起雾的情况记作○,将起雾的情况记作×。
- [0388] <防污性的评价>
- [0389] 用ZEBRA (株)制的油性记号笔“McKee极细”(黑,型号M0-120-MC-BK)作标记,在其上滴水滴,放置30秒钟,用纸巾拭去。将标记被拭去的情况记作○,将未被拭去而残留的情况记作×。
- [0390] <密合性的评价>
- [0391] 通过棋盘格剥离试验进行评价。
- [0392] <阴离子浓度比的测定>
- [0393] 如图1所示的试样制备那样将样品倾斜地切割,用飞行时间型二次离子质谱装置(TOF-SIMS)来测定上述外表面的阴离子浓度(Sa)和上述中间地点的阴离子浓度(Da),根据上述值求出与外界气体接触的单层膜的外表面与单层膜的内表面和外表面的中间地点的阴离子浓度比(Sa/Da)。
- [0394] (分析装置和测定条件)
- [0395] TOF-SIMS, ION • TOF公司制TOF-SIMS⁵
- [0396] 一次离子, Bi₃²⁺ (加速电压25kV)
- [0397] 测定面积, 400μm²
- [0398] 测定中使用电荷补偿用中和枪
- [0399] (试样制备等)
- [0400] 如图1所示,对于在基材10的表面设置有涂层20的样品,朝着切削方向30进行精密倾斜切削后,切出10×10mm²左右的大小,使网眼对着测定面,固定于样品架,在与外界气体接触的涂层表面40及作为单层膜内部的涂层内部50(膜厚1/2的地点、与基材10接触的涂层的内表面)用飞行时间型二次离子质谱装置(TOF-SIMS)测定阴离子浓度。
- [0401] (评价)
- [0402] 评价用以下算式进行。需要说明的是,各测定点的离子浓度采用相对强度(相对于总检测离子)。
- [0403] 阴离子浓度比 = 涂层表面40处的阴离子浓度/涂层20的膜厚1/2的地点处的阴离子浓度

[0404] (参考例1~5)

[0405] (溶液1的制备)

[0406] 按照表1的配比制备固体成分(NV) 80wt%的包含均匀的单体组合物的溶液1。

[0407] [表1]

[0408] 表1

[0409] 溶液1

[0410]

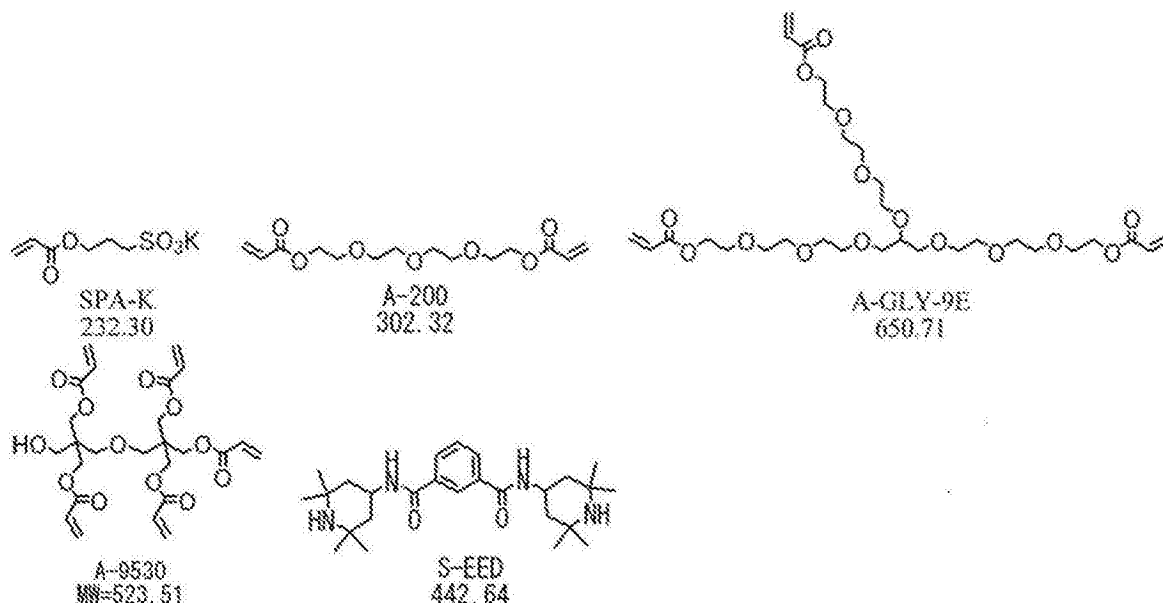
产品名	分子量	配合量 (g)	配合量 (mmol)	浓度 (wt%)
SPA-K	232.3	3.00	12.91	2.3
A-200	302.3	35.00	115.77	27.1
A-GLY-9E	650.7	10.00	15.37	7.8
A-9530	524.5	55.00	104.86	42.6
甲醇		25.80		20.0
S-EED		0.20	0.45	0.2
		129.0	249.37	100.0

[0411] 固体成分(wt%) = 80

[0412] 单体(I)/多元单体(II)摩尔比=0.0547

[0413] 多元单体(II)/单体(I)摩尔比=18.3

[0414]



[0415] (单层膜形成用混合物1的制备)

[0416] 向0.3g聚合引发剂IRGACURE 127 (2-羟基-1-[4-[4-(2-羟基-2-甲基丙酰基)苄基]苄基]-2-甲基丙烷-1-酮)中加入7.8g甲醇,混合溶解,进而加入12.5g固体成分80wt%的上述溶液1,混合溶解,得到固体成分50wt%的单层膜形成用混合物1。

[0417] (单层膜的形成)

[0418] 将单层膜形成用混合物1用棒涂机涂布于作为基材的聚碳酸酯板(TAKIRON株式会社制)。需要说明的是,为了评价参考例1~5中改变了膜厚的单层膜,在参考例1~5中分别如下所述改变进行涂布的棒涂机的号数来进行涂布。

- [0419] 参考例1:#03(单层膜膜厚:以干燥状态计(as dry)为2 μ m)
 [0420] 参考例2:#05(单层膜膜厚:以干燥状态计(as dry)为3 μ m)
 [0421] 参考例3:#08(单层膜膜厚:以干燥状态计(as dry)为5 μ m)
 [0422] 参考例4:#12(单层膜膜厚:以干燥状态计(as dry)为8 μ m)
 [0423] 参考例5:#20(单层膜膜厚:以干燥状态计(as dry)为14 μ m)
 [0424] 涂布后,立即用45~50℃的热风干燥机干燥2分钟。干燥后,使其通过UV输送机(Fusion UV Systems Japan株式会社,无电极放电灯H灯泡,输送机速度18m/分钟)3次(累计光量900mJ/cm²),在聚碳酸酯板上形成参考例1~5中的各膜厚的单层膜。最后,为了除去与外界气体接触的单层膜的外表面的污垢而进行流水清洗,用鼓风机将膜表面干燥,进行单层膜的评价。结果示于表2。

[0425] [表2]

[0426] 表2

[0427] 单体(I)/多元单体(II)摩尔比=1/18时的试验结果

[0428]

编号	膜厚	外观	水接触角(°)	雾度(%)	*耐擦伤性			密合性
					1 kg	3 kg	6 kg	
参考例 1	2 μ m	透明	4.6	0.6	×	×	×	100/100
参考例 2	3 μ m	透明	4.9	0.6	○	×	×	100/100
参考例 3	5 μ m	透明	4.3	0.6	○	○	×	100/100
参考例 4	8 μ m	透明	4.3	1.0	○	○	△	100/100
参考例 5	14 μ m	轻微白化	5.2	2.0	○	○	○	100/100

[0429] *0000#钢丝棉×10个来回,○无伤痕,△伤痕为5条以下,×伤痕为6条~无数

[0430] 可知如果单体(I)/多元单体(II)的摩尔比在本发明所规定的范围外,则为了进一步提高耐擦伤性而膜厚增厚的情况下,有雾度升高的倾向,有透明性降低的倾向。

[0431] (实施例1)

[0432] (溶液2的制备)

[0433] 按照表3的配比制备不含亲水单体SPA-K的固体成分80wt%的包含均匀的单体组合物的溶液2。

[0434] [表3]

[0435] 表3

[0436] 溶液2

[0437]

产品名	分子量	配合量(g)	配合量(mmol)	浓度(wt%)
SPA-K	232.3	0.00	0.00	0.0
A-200	302.3	35.00	115.77	27.9
A-GLY-9E	650.7	10.00	15.37	8.0
A-9530	524.5	55.00	104.86	43.9
甲醇		25.05		20.0
S-EED		0.20	0.45	0.2
		125.3	236.45	100.0

[0438] 固体成分 (wt%) = 80

[0439] 单体 (I) / 多元单体 (II) 摩尔比 = 0.0000

[0440] 多元单体 (II) / 单体 (I) 摩尔比 = -

[0441] (单层膜形成用混合物2的制备)

[0442] 向0.24g聚合引发剂IRGACURE 127 (2-羟基1-[4-[4-(2-羟基-2-甲基丙酰基)苄基]苯基]-2-甲基丙烷-1-酮)中加入6.2g甲醇,混合溶解,进而加入5.9g固体成分80wt%的上述溶液1以及4.1g固体成分80wt%的溶液2,混合溶解,得到固体成分50wt%的单层膜形成用混合物2。

[0443] (单层膜的形成)

[0444] 将单层膜形成用混合物2用#棒涂机12涂布于作为基材的聚碳酸酯板(TAKIRON株式会社制)。涂布后,立即用45~50℃的热风干燥机干燥2分钟。干燥后,使其通过UV输送机(Fusion UV Systems Japan株式会社,无电极放电灯H灯泡,输送机速度18m/分钟)3次(累计光量900mJ/cm²),在聚碳酸酯板上形成膜厚约8μm的单层膜。最后,为了除去与外界气体接触的单层膜的外表面的污垢而进行流水清洗,用鼓风机将膜表面干燥,进行单层膜的评价。结果示于表4。

[0445] (实施例2~3)

[0446] 除了将溶液1和溶液2的混合比改为表4中记载的混合比以外,与实施例1同样地制造单层膜,进行评价。结果示于表4。

[0447] [表4]

[0448] 表4

[0449] 实施例1~3(膜厚8μm)的评价结果

[0450]

编号	溶液 1 (g)	溶液 2 (g)	**摩 尔比	外观	水接 触角 (°)	雾度 (%)	*耐擦伤性 6 kg	密合性
参考例 4	10.0	0.0	1/18	透明	4.3	1.0	△	100/100
实施例 1	5.9	4.1	1/31	透明	4.3	0.5	○	100/100
实施例 2	4.0	6.0	1/46	透明	3.7	0.3	○	100/100
实施例 3	3.0	7.0	1/61	透明	4.4	0.2	○	100/100

[0451] *0000#钢丝棉×6Kg负荷×10个来回,○无伤痕,△伤痕为5条以下,×伤痕为6条~无数

[0452] **单体 (I) / 多元单体 (II) 摩尔比

[0453] (实施例4~6)

[0454] 除了使溶液1和溶液2的混合比为表5中记载的混合比、并且将棒涂机的号数从#12换成#20(单层膜膜厚:以干燥状态计(as dry)为14μm)以外,与实施例1同样地制造单层膜,进行评价。结果示于表5。

[0455] [表5]

[0456] 表5

[0457] 实施例4~6(膜厚14μm)的评价结果

[0458]

编号	溶液 1 (g)	溶液 2 (g)	**摩 尔比	外观	水接触角 (°)	雾度 (%)	*耐擦 伤性 6 kg	密合性
参考例 5	10.0	0.0	1/18	轻微白化	5.2	2.0	○	100/100
实施例 4	5.9	4.1	1/31	透明	4.5	0.6	○	100/100
实施例 5	4.0	6.0	1/46	透明	3.9	0.4	○	100/100
实施例 6	3.0	7.0	1/61	透明	4.4	0.2	○	100/100

[0459] *0000#钢丝棉×6Kg负荷×10个来回,○无伤痕,△伤痕为5条以下,×伤痕为6条~无数

[0460] **单体(I)/多元单体(II)摩尔比

[0461] 可知通过使单体(I)/多元单体(II)的比在本发明的范围内,透明性和耐擦伤性得到改善。

[0462] (参考例6~9)

[0463] (溶液3的制备)

[0464] 按照下表6的配比制备固体成分50wt%的包含均匀的单体组合物的溶液3。

[0465] [表6]

[0466] 表6

[0467] 溶液3

[0468]

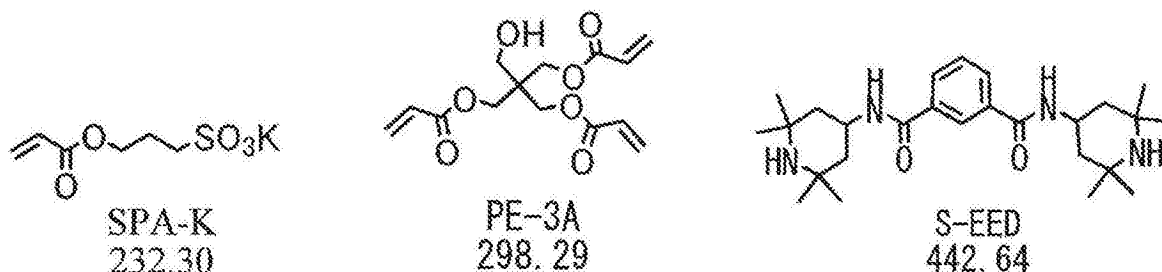
产品名	分子量	配合量 (g)	配合量 (mmol)	浓度 (wt%)
SPA-K	232.3	2.50	10.76	1.5
PE-3A	298.3	80.00	268.20	48.4
甲氧基乙醇		82.70		50.0
S-EED		0.20		0.1
		165.4	279.41	100.0

[0469] 固体成分(wt%)=50

[0470] 单体(I)/多元单体(II)摩尔比=0.0401

[0471] 多元单体(II)/单体(I)摩尔比=24.9

[0472]



[0473] (聚合引发剂溶液3的制备)

[0474] 将50g IRGACURE 127 (2-羟基-1-[4-[4-(2-羟基-2-甲基丙酰基)苄基]苄基]-2-甲基丙烷-1-酮)和50g甲醇混合溶解,得到固体成分50wt%的聚合引发剂溶液3。

[0475] (单层膜形成用混合物3的制备)

[0476] 将10.0g溶液3和0.3g聚合引发剂溶液3混合,得到固体成分50wt%的单层膜形成用混合物3。

[0477] (单层膜的形成)

[0478] 将单层膜形成用混合物3用棒涂机涂布于作为基材的聚碳酸酯板(TAKIRON株式会社制)。为了评价参考例6~9中改变了膜厚的单层膜,在参考例6~9中分别如下所述改变进行涂布的棒涂机的号数来进行涂布,涂布后,与参考例1~5同样地制造单层膜,进行其评价。结果示于表7。

[0479] 参考例6:#02(单层膜 膜厚:以干燥状态计(as dry)为1 μ m)

[0480] 参考例7:#03(单层膜 膜厚:以干燥状态计(as dry)为2 μ m)

[0481] 参考例8:#05(单层膜 膜厚:以干燥状态计(as dry)为3 μ m)

[0482] 参考例9:#08(单层膜 膜厚:以干燥状态计(as dry)为5 μ m)

[0483] [表7]

[0484] 表7

[0485] 单体(I)/多元单体(II)摩尔比=1/25时的试验结果

[0486]

编号	膜厚	*外观	*水接触角 ($^{\circ}$)	*雾度 (%)
参考例 6	1 μ m	透明	8.1	0.9
参考例 7	2 μ m	轻微白化	6.2	2.0
参考例 8	3 μ m	白化	7.6	12.3
参考例 9	5 μ m	白化	9.7	25.3

[0487] *流水清洗后评价

[0488] 与参考例1~5同样地,可知如果单体(I)/多元单体(II)的比在本发明所规定的范围外,则在膜厚增厚的情况下有雾度升高、透明性降低的倾向。

[0489] (实施例7)

[0490] (溶液4的制备)

[0491] 按照表8的配比制备不含亲水单体SPA-K的固体成分50wt%的包含均匀的单体组合物的溶液4。

[0492] [表8]

[0493] 表8

[0494] 溶液4

[0495]

产品名	分子量	配合量 (g)	配合量 (mmol)	浓度 (wt%)
SPA-K	232.3	0.00	0.00	0.0
PE-3A	298.3	80.00	268.20	49.9
甲氧基乙醇		80.20		50.0
S-EED		0.20	0.45	0.1
		160.4	268.65	100.0

[0496] 固体成分(wt%)=50

[0497] 单体(I)/多元单体(II)摩尔比=0.0000

[0498] 多元单体(II)/单体(I)摩尔比=-

[0499] (单层膜形成用混合物4的制备)

[0500] 将5.0g溶液3、5.0g溶液4及0.3g聚合引发剂溶液3混合溶解,得到固体成分50wt%的单层膜形成用混合物4。

[0501] (单层膜的形成)

[0502] 将单层膜形成用混合物4用#棒涂机05涂布于作为基材的聚碳酸酯板(TAKIRON株式会社制),立即用45~50℃的热风干燥机干燥2分钟。干燥后,使其通过UV输送机(Fusion UV Systems Japan株式会社,无电极放电灯H灯泡,输送机速度18m/分钟)3次(累计光量900mJ/cm²),在聚碳酸酯板上形成膜厚约3μm的单层膜。最后,为了除去与外界气体接触的单层膜的外表面的污垢而进行流水清洗,用鼓风机将膜表面干燥,进行单层膜的评价。结果示于表9。

[0503] (实施例8~10)

[0504] 除了将溶液3和溶液4的混合比改为表9中记载的混合比以外,与实施例7同样地制造单层膜,进行评价(单层膜膜厚:以干燥状态计(as dry)为3μm)。

[0505] 结果示于表9。

[0506] [表9]

[0507] 表9

[0508] 实施例7~10(膜厚3μm)的评价结果

[0509]

编号	溶液3 (g)	溶液4 (g)	*摩尔比	外观	水接触角 (°)	雾度 (%)
参考例8	10.0	0.0	1/25	白化	7.6	12.3
实施例7	5.0	5.0	1/50	透明	5.5	0.7
实施例8	2.5	7.5	1/100	透明	4.8	0.3
实施例9	1.7	8.3	1/147	透明	3.8	0.4
实施例10	1.3	8.7	1/192	透明	5.2	0.2

[0510] *单体(I)/多元单体(II)摩尔比

[0511] 通过使单体(I)/多元单体(II)的比在本发明的范围内,透明性得到大幅改善。

[0512] 以下,对于实施例4及实施例10中得到的单层膜,用TOF-SIMS来分析膜切剖面的相对离子强度比(阴离子浓度的分布)。结果示于表10。

[0513] [表10]

[0514] 表10

[0515] 梯度(基于相对离子强度)

[0516]

试验项目	实施例 4 摩尔比** = 1/31	实施例 10 摩尔比** = 1/192
外观	透明	透明
水接触角 (°)	4.5	5.2
雾度 (%)	0.6	0.2
棋盘格剥离	100/100	100/100
防雾性 (呼气)	○	○
防污性 (油性记号笔)	○	○
磺酸基		
膜外表面的磺酸基强度 Sa*	3.9E+00	2.6E+00
膜中间地点的磺酸基强度 Da*	1.0E+00	5.8E - 01
膜内表面的磺酸基强度*	7.8E - 01	5.2E - 01
梯度 (Sa/Da)	3.9	4.5

[0517] *SO₃⁻ (m/z=80) 的相对强度 (相对于总离子)

[0518] **单体 (I) / 多元单体 (II) 摩尔比

[0519] (实施例11)

[0520] (溶液5的制备)

[0521] 按照下表11的配比制备固体成分80wt%的包含均匀的单体组合物的溶液5。

[0522] [表11]

[0523] 表11

[0524] 溶液5

[0525]

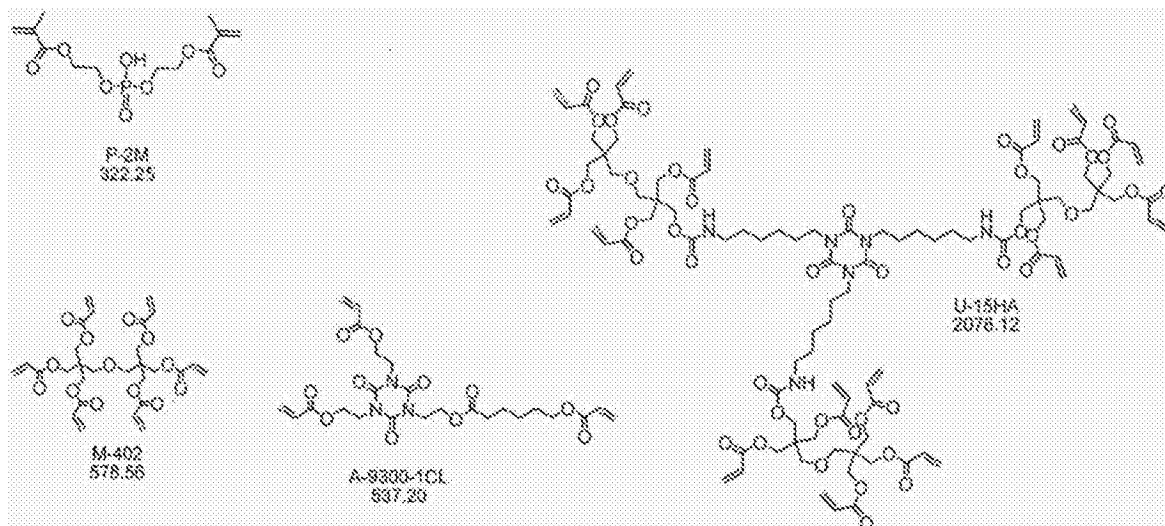
产品名	分子量	配合量 (g)	配合量 (mmol)	浓度 (wt%)	备注
SPA-K	232.3	2.0	8.6	0.7	单体 (I)
P-2M	322.3	0.5	1.6	0.2	单体 (I)
A-GLY- 9E	650.7	40.0	61.5	13.2	多元单体 (II)
A9300- 1CL	537.2	5.0	9.3	1.6	多元单体 (II)
U-15HA	2078.1	55.0	26.5	18.1	多元单体 (II)
M-402	578.6	140.0	242.0	46.2	多元单体 (II)
S-EED		0.1		0.0	稳定剂
甲醇		60.7		20.0	溶剂
		303.3		100.0	

[0526] 固体成分 (wt%) = 80.0

[0527] 单体 (I) / 多元单体 (II) 摩尔比 = 0.030

[0528] 多元单体 (II) / 单体 (I) 摩尔比 = 33

[0529]



[0530] (单层膜形成用混合物5的制备)

[0531] 向0.3g聚合引发剂IRGACURE 127加入0.3g甲醇,混合溶解,接着加入12.5g固体成分80wt%的溶液5,进而加入6.0g表12中记载的稀释溶剂,混合,得到固体成分52wt%的单层膜形成用混合物5。

[0532] (单层膜的形成)

[0533] 将单层膜形成用混合物5用#棒涂机18涂布于作为基材的聚碳酸酯板后,立即用45~55℃的热风干燥机干燥2分钟。干燥后,使其通过UV输送机(Fusion UV Systems Japan株式会社,无电极放电灯H灯泡,输送机速度18m/分钟)1次(累计光量300mJ/cm²),在聚碳酸酯板上形成膜厚约13μm的单层膜。最后,为了除去与外界气体接触的单层膜的外表面的污垢而进行流水清洗,用鼓风机将膜表面干燥,进行单层膜的评价。结果示于表12。

[0534]

[表 12]

表 12
实施例 11 的结果

稀释溶剂	乙酸丁酯	甲苯	异戊醇 (3-甲基-1-丁醇)	2-甲氧基丙醇	1-丁醇	2-甲氧基乙醇	乙腈	甲醇
*溶度参数 σ (cal/cm ³) ^{1/2}	8.4	9.0	9.3	9.6	9.9	10.8	12.0	13.1
外观	轻微白化	白化	透明	透明	透明	透明	透明	透明
水接触角(°)	53	35	5	4	6	3	5	4
雾度(%)	1.8	29.9	0.2	0.2	0.3	0.1	0.4	0.4
**耐擦伤性	○	×	○	○	○	○	○	○
	△	×	○	○	○	○	○	○
	×	×	△	△	△	△	○	○
呼气防雾性	×	×	○	○	○	○	○	○
***油性笔防污性	×	×	○	○	○	○	○	○
表面粘性	无	无	无	无	无	无	无	无

*计算值

**钢丝棉擦伤试验：使用 0000# 钢丝棉，以表中记载的负荷对涂布表面擦拭 10 个来回。无伤痕○，伤痕 1~5 条△，伤痕 6 条~无数×

*** ZEBRA、MacKee (黑) 印字→滴下水滴→放置 1 分钟后用 Kim towel 拭去。印字消失○，印字残留×

[0535] (实施例12)

[0536] (单层膜形成用混合物6的制备)

[0537] 向0.6g聚合引发剂IRGACURE 127加入0.9g甲氧基乙醇,混合溶解,接着加入25.0g固体成分80wt%的溶液5,进而加入5.0g甲醇及10.0g甲氧基乙醇作为稀释溶剂,混合溶解,得到固体成分50wt%的单层膜形成用混合物6。

[0538] (单层膜的形成)

[0539] 将单层膜形成用混合物6用#棒涂机20涂布于作为基材的聚碳酸酯板后,立即用43~47℃的热风干燥机改变风速进行干燥,干燥时间为表13中记载的时间。其中,风速0m/秒(无风)的干燥用IR(红外线)干燥机来进行。干燥后,使其通过UV输送机(Fusion UV Systems Japan株式会社,无电极放电灯H灯泡,输送机速度18m/分钟)1次(累计光量300mJ/cm²),在聚碳酸酯板上形成膜厚约13μm的单层膜。最后,为了除去与外界气体接触的单层膜的外表面的污垢而进行流水清洗,用鼓风机将膜表面干燥,进行单层膜的评价。结果示于表13。

[0540] [表13]

[0541] 表13

[0542] 实施例12的结果

[0543]

风速 m/秒	干燥条件		外观	水接触角 (°)	雾度 (%)	*耐擦伤性			备注
	温度 ℃	时间 分钟				1 kg	3 kg	6 kg	
3.3	43-47	2	透明	4.0	0.3	○	○	△	
2.8	43-47	2	透明	3.6	0.2	○	○	△	
1.9	43-47	2	透明	4.0	0.3	○	○	△	
0.9	43-47	2	透明	5.4	0.3	○	○	△	
0.0	43-47	2	透明	4.2	0.2	○	○	△	有裂纹

[0544] *0000#钢丝棉×10个来回,○无伤痕,△伤痕1~5条,×伤痕6条~无数

[0545] 符号的说明

[0546] 10:基材,20:涂层,30:切削方向,40:涂层表面,50:涂层内部。

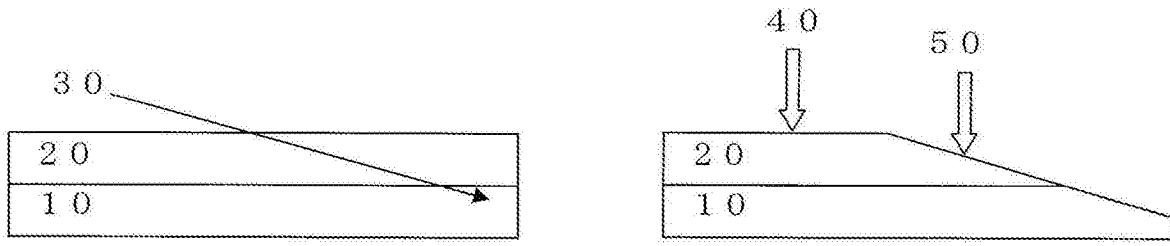


图1