

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

**特表2010-513006****(P2010-513006A)**(43) 公表日 **平成22年4月30日 (2010.4.30)**

|                              |                |             |
|------------------------------|----------------|-------------|
| (51) Int.Cl.                 | F I            | テーマコード (参考) |
| <b>B05D 7/24 (2006.01)</b>   | B05D 7/24 301Z | 4D075       |
| <b>C09D 1/00 (2006.01)</b>   | B05D 7/24 302Y | 4J038       |
| <b>C09D 7/12 (2006.01)</b>   | C09D 1/00      |             |
| <b>C09D 5/00 (2006.01)</b>   | C09D 7/12      |             |
| <b>C09D 183/02 (2006.01)</b> | C09D 5/00 Z    |             |

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 16 頁) 最終頁に続く

|               |                              |          |                                   |
|---------------|------------------------------|----------|-----------------------------------|
| (21) 出願番号     | 特願2009-542045 (P2009-542045) | (71) 出願人 | 501094502                         |
| (86) (22) 出願日 | 平成19年12月19日 (2007.12.19)     |          | デグサ ノヴァラ テクノロジー ソチエ               |
| (85) 翻訳文提出日   | 平成21年6月17日 (2009.6.17)       |          | タ ベル アツィオーニ                       |
| (86) 国際出願番号   | PCT/EP2007/064191            |          | D e g u s s a N o v a r a T e c h |
| (87) 国際公開番号   | W02008/074823                |          | n o l o g y S . p . A .           |
| (87) 国際公開日    | 平成20年6月26日 (2008.6.26)       |          | イタリア国 ペロ (ミラノ) ヴィア                |
| (31) 優先権主張番号  | 06126485.9                   |          | ピサカーネ 7/ビー                        |
| (32) 優先日      | 平成18年12月19日 (2006.12.19)     |          | V i a P i s a c a n e 7 / B , 1   |
| (33) 優先権主張国   | 欧州特許庁 (EP)                   |          | - 2 0 0 1 6 P e r o ( M I ) , 1   |
|               |                              |          | t a l y                           |
|               |                              | (74) 代理人 | 100061815                         |
|               |                              |          | 弁理士 矢野 敏雄                         |
|               |                              | (74) 代理人 | 100094798                         |
|               |                              |          | 弁理士 山崎 利臣                         |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマー基材用の保護皮膜を製造するためのゾルゲル法

## (57) 【要約】

ポリマー基材用の保護皮膜を製造するためのゾルゲル法であって、本方法は、ある条件下で行われる金属又は半金属アルコキシドのゾルゲル反応に関する。得られたゾルは、制限なく、ポリマー基材上に回転塗布又は浸漬塗布され、次いで透明な耐摩耗性皮膜に熱硬化された。係る皮膜は可視光を透過させるが、基材表面を劣化させて屋外暴露時に保護皮膜の付着力を失わせる紫外線の波長を吸収する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

基材上での透明皮膜の製造方法であって、以下の工程：

- 式：



[ 式中、M e は周期系の第 3 族、第 4 族又は第 5 族に属する金属であり；n は M e の原子価であり；

X は R 1 又は O R 1 であり、ここで R 1 は R と等しい又は異なり、

m はゼロ又は 3 以下の整数のいずれかであり；

R 及び R 1 は炭素数 1 2 以下の炭化水素基である ]

に対応する 1 種又は複数種のアルコキシドの溶媒中での溶液の製造工程；

- 得られた溶液の触媒の存在下での加水分解工程；
- 場合により紫外線吸収特性を有する化合物の添加工程；
- 場合により疎水化剤の添加工程；
- 場合により帯電防止剤及び反射低減剤の添加工程；
- 場合により光触媒特性を有する化合物の添加工程；
- 場合により増粘剤としてのポリマーの添加工程；
- 場合により抗細菌性を有する化合物の添加工程；
- 当該基材上でのゾルの付着工程；
- 皮膜の最終的な乾燥及び硬化工程；

を含む基材上での透明皮膜の製造方法。

## 【請求項 2】

アルコキシドがテトラメチル - オルトシラン、テトラエチルオルトシラン、テトラエトキシオルトシリケート、テトラプロピルオルトシリケート、テトラブチルオルトシリケート、エチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、又はそれらの混合物の中で選択される、請求項 1 記載の基材上での透明皮膜の製造方法。

## 【請求項 3】

アルコキシドの有機溶媒溶液は有利にはアセトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン及び更にエタノールの中で選ばれる、請求項 1 記載の透明皮膜の製造方法。

## 【請求項 4】

紫外線吸収特性を有する化合物が、ベンゾトリアゾール類、s-トリアジン類、オキサニリド類、サリチラート類、ヒドロキシベンゾフェノン類、ベンゾアート類及び -シアノアクリラート類並びに T i O<sub>2</sub> 及び Z n O の群からの無機分子の群から選択される、請求項 1 記載の透明皮膜の製造方法。

## 【請求項 5】

疎水化剤を備えた化合物がテトラフルオロクチルトリエトキシ - シランである、請求項 1 記載の透明皮膜の製造方法。

## 【請求項 6】

帯電防止特性及び反射低減特性を有する化合物が、酸化スズ、酸化インジウム、酸化アンチモンズ及び酸化チタンの群から選択される、請求項 1 記載の透明皮膜の製造方法。

## 【請求項 7】

増粘特性を有するポリマーが、300 ~ 12000 の分子量を有するポリスチレン、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセテート、ポリエチレングリコールの群から選択される、請求項 1 記載の透明皮膜の製造方法。

## 【請求項 8】

光触媒特性を有する化合物が二酸化チタン、酸化亜鉛の群から選択される、請求項 1 記載の透明皮膜の製造方法。

## 【請求項 9】

抗細菌性を有する化合物が A g O である、請求項 1 記載の透明皮膜の製造方法。

10

20

30

40

50

## 【請求項 10】

溶媒中のアルコキシド溶液又は混合物が 20 質量% ~ 60 質量% である、請求項 1 記載の皮膜の製造方法。

## 【請求項 11】

アルコキシドの加水分解が制御された量の水の添加によって行われる、請求項 1 記載の皮膜の製造方法。

## 【請求項 12】

モル比  $H_2O / Me$  が 0.3 ~ 6 である、請求項 12 記載の皮膜の製造方法。

## 【請求項 13】

触媒が 0.1 ~ 3 の  $K_a$  を有する鉱酸及び有機酸の中で選択された酸である、請求項 1 記載の皮膜の製造方法。

## 【請求項 14】

乾燥温度が 60 ~ 200 である、請求項 1 記載の皮膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明の対象は、基材上での透明皮膜の製造方法である。

## 【0002】

プラスチック材料、例えば、ポリカーボネート (PC) 及びポリメチルメタクリレート (PMMA) は、現代では多くの適用分野、例えば、中でも自動車、建築、エレクトロニクス、前照灯及びサンルーフなどにおいて使用されている。

## 【0003】

それらの材料の新たな市場に参入する可能性の更なる発展は、表面硬さと耐摩耗性の欠如によって妨げられている。

## 【0004】

ポリマー材料の他の使用、例えば、つや出し、装飾的な建築用パネル及びミラーもまた、耐摩耗性の欠如のために制限されている。この意味では、多くの研究はこの問題点を解決するための皮膜の開発に注ぎ込まれてきた。例えば、シリカ含有溶液及びポリケイ酸フッ化コポリマー組成物などの耐スクラッチ性コーティングを使用することが提案されてきた。しかし、これらの材料は、適用の困難さ、耐湿性の不良又は高価なために商業的な使用にのみ制限されることが分かった (米国特許第 3,986,997 号)。

## 【0005】

更にそれらの研究は、一酸化炭素及び二酸化炭素の遊離並びに基材の解重合を伴う、カーボネート結合の分解を引き起こす、UV 領域において、更に詳細には、287 nm 近くの高い波長における透明な皮膜に関係した。太陽からの紫外線は、紫外線 - 透明皮膜で被覆された基材の表面に達するとそれを分解させ得る。結果として、保護皮膜は粘着性を失い、物品の屋外暴露に従ってはがれ落ち始める。

## 【0006】

別のアプローチはローム・アンド・ハース社の Ward Brown によって提案された。米国特許出願公開第 2003/0134949 号は自動酸化可能なアルコキシシランの使用を記載している。それらのアルコキシシランはプラスチック製品の屋外暴露に対する耐性を高めるが、まだ十分な放射線安定性を与えていない。

## 【0007】

透明な耐摩耗性の被覆組成物が米国特許第 4,500,669 号に記載されており、該組成物は金属、合金、塩及び酸化物のコロイド状分散液で作られているが、紫外線による損傷に対する解決策は提供されていない。

## 【0008】

耐摩耗性であると同時に紫外線安定性でもある被覆システムを得るために、ゾル - ゲル技術と紫外線安定性とを組み合わせようと試みてきた研究者は非常に少ない。

## 【0009】

10

20

30

40

50

更に、明らかなことは、導電性及び熱安定性（例えば、ポリカーボネート  $T_g = 145$ ）などのガラスの優れた特性といくらかの紫外線防御とを兼備するガラス状皮膜を有することが完全な適合であることである。

【0010】

本発明の対象は、中でもポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート及びポリオレフィンなどのプラスチック基材上でのガラス質皮膜の製造方法である。

【0011】

用いられた技術は、本発明者らの先の特許である国際公開第2004/007384号パンフレットに既に記載されたゾル-ゲル技術である。

【0012】

塗膜を製造するためのゾル-ゲル技術は、成分を室温で混合することによってアルコール媒体中で懸濁液を製造し、該懸濁液を制御された条件下でゲル化して、最終的に硬化工程と考えられる乾燥工程が存在することで構成されている。

【0013】

現実的には、これは正しく一般的な手順である。それというのは、全ての種類の皮膜は、特定の製造方法、即ち、懸濁液組成物、基材上での該懸濁液の適用（浸漬又は噴霧又は回転塗布技術）ゲル化条件（ $T$ ）及び乾燥手順、溶媒蒸発、硬化の $T$ 、乾燥速度を必要とするためである。

【0014】

文献は複数の基材用のゾル-ゲル技術をベースとした皮膜の使用を記載しているが、係る方法の工業化は常に問題があると見られている。これは硬化のために高温が求められるためであり、例えば、特許第6,017,389号、第6,130,152号及び伊国特許第98A00004号を参照されたい。

【0015】

本発明の対象は、摩耗耐性と紫外線安定性の特性を有するゾル-ゲルベースの皮膜の製造方法であり、これは穏やかな製造条件と基材上での適用を必要とする。

【0016】

本発明の対象は、基材上での透明皮膜の製造方法であって、以下の工程：

- 式：



[式中、 $Me$ は周期系の第3族、第4族、又は第5族に属する金属であり； $n$ は $Me$ の原子価であり；

$X$ は $R_1$ 又は $OR_1$ であり、ここで $R_1$ は $R$ と等しい又は異なり、 $m$ はゼロ又は3以下の整数であり；

$R$ 及び $R_1$ は炭素数12以下の炭化水素基である]

に対応する1種又は複数種のアルコキシドの溶媒中での溶液の製造工程；

- 得られた溶液の触媒の存在下での加水分解工程；
- 場合により紫外線吸収特性を有する化合物の添加工程
- 場合により疎水化剤の添加工程
- 場合により帯電防止剤及び反射低減剤の添加工程
- 場合により光触媒特性を有する化合物の添加工程
- 場合により増粘剤としてのポリマーの添加工程
- 場合により抗細菌性を有する化合物の添加工程
- 当該基材上でのゾルの付着工程；
- 皮膜の最終的な乾燥及び硬化工程；

を含む基材上での透明皮膜の製造方法である。

【0017】

式（ $I$ ）に対応する1種又は複数種のアルコキシドの無機溶媒中での溶液の加水分解によって得られた溶液は、安定なコロイド溶液である。

【0018】

10

20

30

40

50

アルコキシドは有利には、テトラメチルオルトシラン、テトラエチルオルトシラン、テトラエトキシオルトシリケート、テトラプロピルオルトシリケート、テトラブチルオルトシリケート、エチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン又はそれらの混合物の中で選択してよい。

【 0 0 1 9 】

アルコキシド溶液の場合、有機溶媒は有利にはアセトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン及び更に有利にはエタノールの中で選んでよい。

【 0 0 2 0 】

溶液の濃度は 1 0 ~ 5 5 質量 % であってよい。

【 0 0 2 1 】

紫外線吸収特性を有する化合物は、ベンゾトリアゾール類、s-トリアジン類、オキサニリド類、サリチラート類、ヒドロキシベンゾフェノン類、ベンゾアート類及び -シアノアクリラート類並びに  $TiO_2$  及び  $ZnO$  の群からの無機分子の群から選択してよい。これは 0 . 7 ~ 8 質量 % であってよい。

【 0 0 2 2 】

疎水化剤を備えた化合物はテトラフルオロクチルトリエトキシシランであってよい。これは 0 . 1 ~ 6 質量 % であってよい。

【 0 0 2 3 】

帯電防止特性及び反射低減特性を有する化合物は、酸化スズ、酸化インジウム、酸化アンチモンズ及び酸化チタンの群から選択してよい。これは 0 . 1 ~ 5 質量 % であってよい。

【 0 0 2 4 】

増粘特性を有するポリマーは、3 0 0 ~ 1 2 0 0 0 の分子量を有するポリスチレン、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセテート、ポリエチレングリコールの群から選択してよい。パーセンテージは 0 . 5 % ~ 1 0 % 質量 %、更に有利には 2 ~ 5 質量 % であってよい。

【 0 0 2 5 】

光触媒特性を有する化合物は、二酸化チタン、酸化亜鉛の群から選択してよい。これは 0 . 5 ~ 7 質量 % であってよい。

【 0 0 2 6 】

抗細菌性を有する化合物は  $AgO$  であってよい。これは 0 . 0 5 ~ 5 質量 % であってよい。

【 0 0 2 7 】

溶媒中のアルコキシド溶液又は混合物は 2 0 質量 % ~ 6 0 質量 % であってよい。

【 0 0 2 8 】

アルコキシドの加水分解は制御された量の水の添加によって行ってよい。

【 0 0 2 9 】

モル比  $H_2O / Me$  は 0 . 3 ~ 6、有利には 1 . 5 ~ 3 であってよい。

【 0 0 3 0 】

触媒は 0 . 1 ~ 3 の  $K_a$  を有する鉱酸及び有機酸の中で選択された酸であってよい。

【 0 0 3 1 】

乾燥温度は 6 0 ~ 2 0 0 であってよい。

【 0 0 3 2 】

本方法は式：



〔式中、Mは第3族、第4族又は第5族に属す金属であり、nは金属の原子価でありXは $R_1$ 又は $OR_1$ であり、ここで $R_1$ はRと同じか又は異なり、mはゼロ又は3以下の整数のいずれかの整数であり、

R及び $R_1$ は、炭素鎖長が12以下の原子を有する炭化水素部である〕

を有する1種又は複数種のアルコキシドの溶液中でのゾルの製造に関する。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 3 3 】

本発明によれば、アルコキシドがテトラヒドロフラン、アセトン及びエタノールなどの溶媒に混和性であることが見出された。

## 【 0 0 3 4 】

本発明に従って、疎水化剤及び機能性添加剤が、表面を化学的に改質するために利用される。当該技術分野で従来使用された疎水化剤は、シロキサン、シラン又はケイ素を含むケイ素ベース剤；フルオロシラン類、フルオロアルキルシラン類(F A S)、ポリテトラフルオロエチレン、ポリトリフルオロエチレン、ポリビニルフルオリド、又は機能性フルオロアルキル化合物などのF - ベース疎水化剤であってよく、有利には疎水化剤はDegussa AG Germany社より供給されたDynasil F8261である。

10

## 【 0 0 3 5 】

その後、加水分解は酸の水溶液の添加によって開始される。加水分解反応は発熱であり、このため、温度が数度上昇し、この増加はバッチサイズと加水分解条件に多分に依存する。最高温度に達するにつれて、有機UVフィルターは攪拌下でバッチに添加される。

## 【 0 0 3 6 】

溶液が調製されたらすぐに、例えば、浸漬塗布又は回転塗布の方法によって該溶液を基材に塗布する。

## 【 0 0 3 7 】

既に引用された特許第6, 017, 389号に記載された方法とは異なり、得られた溶液は1.5時間還流されず、数分間だけ攪拌されており、更にモル比TEOS:エタノールは通常は1.2より大きいものに対して、引用された特許ではこれより小さい。同特許では、シリカの多孔層が2種の異なる溶媒に関係がある2段階の工程で得られることが特許請求されている。本発明者らが本明細書で報告している工程もまた、米国特許第3986997号(実施例6)で報告されたものとは異なる。該米国特許では、1より大きいモル比のTEOS/エタノールを用いてゾルを製造するための多段階の工程が報告されたことに対して、本発明者らはTEOSよりもエタノールを多く使用することを示唆している。

20

## 【 0 0 3 8 】

上述のUVフィルターは、ヒドロベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾトリアゾール又はヒドロキシル-フェニル-トリアジン誘導体のいずれかであってよい(E P 0 8 1 8 4 5 0)。

30

## 【 0 0 3 9 】

その後、有機酸又は無機酸によって触媒されるゲル化工程がある。

## 【 0 0 4 0 】

基材上でのゾルの付着は、加水分解直後又は加水分解からゲル化が起こる直前までの間のいずれかに行ってよい。

## 【 0 0 4 1 】

基材は任意の既知のポリマーであってよい。

## 【 0 0 4 2 】

本発明の有利な形態において、基材はポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルクロリド、ポリエチレンフタレート、ABS、CR39又はナイロンの群から選んでよい。

40

## 【 0 0 4 3 】

有利な基材はポリカーボネート(PC)、ポリスチレン又はポリメチルメタクリレート(PMMA)であってよい。

## 【 0 0 4 4 】

最終工程は、既に基材表面上のゾルの硬化又は乾燥である。硬化温度は70より高く、有利には35~120であることが重要である。硬化は、高い効率で空気が吹き込まれる炉で又はIRランプの下で又はポリマー被膜を硬化させるために使用された任意の工業的方法でのいずれかによって行うことができる。そのため、温度は基材に適合されるべきである。即ち、PMMAの場合、80を有することがより望ましいが、PCの場合、

50

110 を有することがより望ましい。

【0045】

一般的に、この配合は得られるべき層の高さによって決定される。PCの場合、厚さは800ナノメートルであるがPMAの場合500ナノメートルである。

【0046】

実施例

実施例 1

磁気攪拌棒を含む1lの丸底フラスコに、261.8gのエタノールとDynasil (TEOS)の商品名でDegussa AG社によって供給された197.28gのテトラエトキシシランを装入する。

【0047】

次に1MのHCl39.72gを、室温で且つ一定の強力な攪拌下で、非常にゆっくり添加する。加水分解反応による温度上昇は20である。

【0048】

そのようにして得られた溶液を、次いで長方形のポリカーボネート板(長さ10cm、幅15cm、厚さ0.3cm)上に浸漬塗布(浸漬被覆速度0.39cm/秒)によって塗布する。この板を次いで炉において120で12時間乾燥させる。このようにして得られた板は、特徴に関して試験が行われた：

【表1】

|                   | ASTM法<br>による硬度 | 300nmでの<br>透過率(%) | グリッド<br>付着性試験 | 表面粗さ<br>RA(nm) |
|-------------------|----------------|-------------------|---------------|----------------|
| 未処理の<br>ポリカーボネート  | F              | 71                | NA            | 25.7           |
| 被覆された<br>ポリカーボネート | F              | 72                | 不合格           | 23.0           |

【0049】

被覆されたポリカーボネート板のブチルアセテート、アセトン及びテトラヒドロフランに対する化学的な安定性は、被覆されていないポリカーボネートと比較した時に変化していない。

【0050】

強度を、異なる硬さ8B(最も軟らかい)から8H(最も硬い)を有する一連の鉛筆を使用して方法ASTM D336に従って測定する。

【0051】

被膜の付着はJIS K5400に基づくグリッド付着性試験によって評価された。百部のグリッドを被覆表面上で切断した。粘着テープをグリッドに適用し、次いで(表面に対して垂直に)大きく取り除いた。「合格」は損傷が観察されなかったことを意味し、逆に、「不合格」は少なくとも1部が損傷されたことを意味する。

【0052】

表面粗さはプロフィルメーターTaylor Mod. 222で測定する。

【0053】

被覆されたポリカーボネートの被覆された材料の化学的安定性は、純粋な溶媒中での板の浸漬塗布によって調べられ、また溶媒が表面の美観を変化させた場合には視覚的に確認することによって調べられる。試験された溶媒：アセトン、ブチルアセテート及びテトラヒドロフラン。

【0054】

被覆されていないポリカーボネートはそれらの溶媒中で安定ではない。

【0055】

## 実施例 2

磁気攪拌棒を含む 1 l の丸底フラスコに、254.17 g のエタノールと Dynasil (TEOS) の商品名で Degussa AG 社によって供給された 191.53 g のテトラエトキシシランを装入する。

## 【0056】

次に 1 M の HCl 39.72 g を、室温で且つ一定の攪拌下で、非常にゆっくり添加する。加水分解反応による温度上昇は 20 である。温度が最高に達した時に、Ciba 社より供給された 14.56 g の Tinuvin 1130 ビス( - [ 3 - ( 2 - H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル ) - 4 - ヒドロキシ - 5 - t e r プチルフェニル ] - プロピオン酸 - ポリエチレングリコール ) 300 - エステルを溶液に添加した。

10

## 【0057】

そのようにして得られた混合液を、次いで長方形のポリカーボネート板(長さ 10 cm、幅 15 cm、厚さ 0.3 cm)上に浸漬塗布(浸漬被覆速度 0.39 cm/秒)によって塗布する。この板を次いで炉において 120 で 12 時間乾燥させる。このようにして得られた板は、特徴に関して試験が行われた：

## 【表 2】

|                   | ASTM法<br>による硬度 | 300nmでの<br>透過率(%) | グリッド<br>付着性試験 | 表面粗さ<br>RA(nm) |
|-------------------|----------------|-------------------|---------------|----------------|
| 未処理の<br>ポリカーボネート  | F              | 71                | NA            | 25.7           |
| 被覆された<br>ポリカーボネート | 3H             | 9                 | 合格            | 12.6           |

20

## 【0058】

被覆されたポリカーボネート板のブチルアセテート、アセトン及びテトラヒドロフランに対する化学的な安定性は、被覆されていないポリカーボネート板と比較した時に改良されている。被覆されたポリカーボネートは、外観試験の下で表面の外観を変化させていない。

30

## 【0059】

## 実施例 3

磁気攪拌棒を含む 1 l の丸底フラスコに、261.09 g のエタノール、Dynasil A (TEOS) の商品名で Degussa AG 社によって供給された 176.79 g のテトラエトキシシラン及び Dynasil 9265 の商品名で Degussa AG Germany 社によって供給された 11.34 g のトリエトキシフェニルシランを装入した。

## 【0060】

次に 1 M の HCl 40.78 g を、室温で且つ一定の攪拌下で、非常にゆっくり添加する。加水分解反応による温度上昇は 20 である。

40

## 【0061】

そのようにして得られた混合液を、次いで長方形のポリカーボネート板(長さ 10 cm、幅 15 cm、厚さ 0.3 cm)上に浸漬塗布(浸漬被覆速度 0.39 cm/秒)によって塗布する。この板を次いで炉において 120 で 12 時間乾燥させる。このようにして得られた板は、特徴に関して試験が行われた：



【表 3】

|                   | ASTM法<br>による硬度 | 300nmでの<br>透過率(%) | グリッド<br>付着性試験 | 表面粗さ<br>RA(nm) |
|-------------------|----------------|-------------------|---------------|----------------|
| 未処理の<br>ポリカーボネート  | F              | 71                | NA            | 25.7           |
| 被覆された<br>ポリカーボネート | H              | 70                | 合格            | 18.0           |

10

## 【0062】

被覆されたポリカーボネート板のブチルアセテート、アセトン及びテトラヒドロフランに対する化学的な安定性は、被覆されていないポリカーボネート板と比較した時に変化していない。

## 【0063】

## 実施例 4

磁気攪拌棒を含む 1 l の丸底フラスコに、253.48 g のエタノール、Dynasyl A (TEOS) の商品名で Degussa AG 社によって供給された 181.34 g のテトラエトキシシラン及び Dynasyl 9265 の商品名で Degussa AG Germany 社によって供給された 11.01 g のトリエトキシフェニルシランを装

20

入した。

## 【0064】

次に 1 M の HCl 39.59 g を、室温で且つ一定の攪拌下で、非常にゆっくり添加する。加水分解反応による温度上昇は 20 である。温度が最高に達した時に、Ciba 社より供給された 14.56 g の Tinuvin 1130 ビス( - [ 3 - ( 2 - H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル ) - 4 - ヒドロキシ - 5 - ter ブチルフェニル ] - プロピオン酸 - ポリエチレングリコール ) 300 - エステルを溶液に添加した。

## 【0065】

そのようにして得られた混合液を、次いで長方形のポリカーボネート板(長さ 10 cm、幅 15 cm、厚さ 0.3 cm)上に浸漬塗布(浸漬被覆速度 0.39 cm/秒)によって塗布する。この板を次いで炉において 120 で 12 時間乾燥させる。このようにして得られた板は、特徴に関して試験が行われた：

30

【表 4】

|                   | ASTM法<br>による硬度 | 300nmでの<br>透過率(%) | グリッド<br>付着性試験 | 表面粗さ<br>RA(nm) |
|-------------------|----------------|-------------------|---------------|----------------|
| 未処理の<br>ポリカーボネート  | F              | 71                | NA            | 25.7           |
| 被覆された<br>ポリカーボネート | 4H             | 8                 | 合格            | 9.6            |

40

## 【0066】

被覆されたポリカーボネート板のブチルアセテート、アセトン及びテトラヒドロフランに対する化学的な安定性は、被覆されていないポリカーボネート板と比較した時に改良されている。被覆されたポリカーボネートは、外観試験の下で表面の外観を変化させていない。

## 【0067】

## 実施例 5

磁気攪拌棒を含む 1 l の丸底フラスコに、253.48 g のエタノール、Dynasyl

50

1 A ( T E O S ) の商品名で D e g u s s a A G 社によって供給された 1 8 1 . 3 4 g のテトラエトキシシラン及び D y n a s i l 9 2 6 5 の商品名で D e g u s s a A G G e r m a n y 社によって供給された 1 1 . 0 1 g のトリエトキシフェニルシランを装入する。

【 0 0 6 8 】

次に 1 M の H C l 3 9 . 5 9 g を、室温で且つ一定の攪拌下で、非常にゆっくり添加する。加水分解反応による温度上昇は 2 0 である。温度が最高に達した時に、C i b a 社より供給された 1 4 . 5 6 g の T i n u v i l 1 1 3 0 ビス ( - [ 3 - ( 2 - H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル ) - 4 - ヒドロキシ - 5 - t e r プチルフェニル ] - プロピオン酸 - ポリエチレングリコール ) 3 0 0 - エステルを溶液に添加した。

10

【 0 0 6 9 】

そのようにして得られた混合液を、次いで長方形のポリメチルメタクリレート板 ( P M M A ) ( 長さ 1 0 c m 、幅 1 5 c m 、厚さ 0 . 3 c m ) 上に浸漬塗布 ( 浸漬被覆速度 0 . 3 9 c m / 秒 ) によって塗布する。この板を次いで炉において 1 2 0 で 1 2 時間乾燥させる。このようにして得られた板は、特徴に関して試験が行われた：

【 表 5 】

|                   | A S T M 法<br>による硬度 | 3 0 0 n m で<br>の透過率 (%) | グリッド<br>付着性試験 | 表面粗さ<br>R A ( n m ) |
|-------------------|--------------------|-------------------------|---------------|---------------------|
| 未処理の<br>ポリカーボネート  | F                  | 21                      | NA            | 17.5                |
| 被覆された<br>ポリカーボネート | 4H                 | 3                       | 合格            | 12                  |

20

【 0 0 7 0 】

被覆された P M M A 板のジクロロメタンに対する化学的な安定性は、被覆されていない P M M A 板と比較した時に改良されている。被覆されたポリメチルメタクリレート板は、外観試験の下で表面の外観を変化させていない。

【 0 0 7 1 】

30

実施例 6

磁気攪拌棒を含む 1 l の丸底フラスコに、2 5 0 . 9 8 g のエタノール、D y n a s i l 1 A ( T E O S ) の商品名で D e g u s s a A G 社によって供給された 1 8 1 . 3 4 g のテトラエトキシシラン、D y n a s i l 9 2 6 5 の商品名で D e g u s s a A G G e r m a n y 社によって供給された 1 1 . 0 1 g のトリエトキシフェニルシラン及び D e g u s s a A G 社によって供給された 2 . 5 g の D y n a s i l F 8 2 6 1 ( テトラフルオロクチルトリエトキシシラン ) を装入する。

【 0 0 7 2 】

次に 1 M の H C l 3 9 . 5 9 g を、室温で且つ一定の攪拌下で、非常にゆっくり添加する。加水分解反応による温度上昇は 2 0 である。温度が最高に達した時に、C i b a 社より供給された 1 4 . 5 6 g の T i n u v i l 1 1 3 0 ビス ( - [ 3 - ( 2 - H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル ) - 4 - ヒドロキシ - 5 - t e r プチルフェニル ] - プロピオン酸 - ポリエチレングリコール ) 3 0 0 - エステルを溶液に添加した。

40

【 0 0 7 3 】

そのようにして得られた混合液を、次いで長方形のポリカーボネート板 ( P C ) ( 長さ 1 0 c m 、幅 1 5 c m 、厚さ 0 . 3 c m ) 上に浸漬塗布 ( 浸漬被覆速度 0 . 3 9 c m / 秒 ) によって塗布する。この板を次いで炉において 1 2 0 で 1 2 時間乾燥させる。このようにして得られた板は、特徴に関して試験が行われた：

【表 6】

|                   | A S T M法<br>による硬度 | 3 0 0 n mでの<br>透過率 (%) | グリッド<br>付着性試験 | 表面粗さ<br>R A (n m) |
|-------------------|-------------------|------------------------|---------------|-------------------|
| 未処理の<br>ポリカーボネート  | F                 | 71                     | NA            | 25.7              |
| 被覆された<br>ポリカーボネート | 2H                | 11                     | 合格            | 6.1               |

10

## 【 0 0 7 4 】

被覆された過炭酸塩板のブチルアセテート、アセトン及びテトラヒドロフランに対する化学的な安定性は、被覆されていない過炭酸塩板と比較した時に改良されている。被覆されたポリカーボネートは、外観試験の下で表面の外観を変化させていない。

## 【 0 0 7 5 】

## 実施例 7

磁気攪拌棒を含む 1 l の丸底フラスコに、250.98 g のエタノール、D y n a s i l A ( T E O S ) の商品名で D e g u s s a A G 社によって供給された 181.34 g のテトラエトキシシラン、D y n a s i l 9 2 6 5 の商品名で D e g u s s a A G G e r m a n y 社によって供給された 11.01 g のトリエトキシフェニルシラン及び 2.5 g の酸化スズ ( I T O ) を装入する。

20

## 【 0 0 7 6 】

次に 1 M の H C l 39.59 g を、室温で且つ一定の攪拌下で、非常にゆっくり添加する。加水分解反応による温度上昇は 20 である。温度が最高に達した時に、C i b a 社より供給された 14.56 g の T i n u v i l 1 1 3 0 ビス ( - [ 3 - ( 2 - H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル ) - 4 - ヒドロキシ - 5 - t e r ブチルフェニル ] - プロピオン酸 - ポリエチレングリコール ) 300 - エステルを溶液に添加した。

## 【 0 0 7 7 】

そのようにして得られた混合液を、次いで長方形のポリカーボネート板 ( P C ) ( 長さ 10 c m 、幅 15 c m 、厚さ 0.3 c m ) 上に浸漬塗布 ( 浸漬被覆速度 0.39 c m / 秒 ) によって塗布する。この板を次いで炉において 120 で 12 時間乾燥させる。このようにして得られた板は、特徴に関して試験が行われた：

30

【表 7】

|                   | A S T M法<br>による硬度 | 3 0 0 n mでの<br>透過率 (%) | グリッド<br>付着性試験 | 表面粗さ<br>R A (n m) |
|-------------------|-------------------|------------------------|---------------|-------------------|
| 未処理の<br>ポリカーボネート  | F                 | 71                     | NA            | 25.7              |
| 被覆された<br>ポリカーボネート | H                 | 11                     | 合格            | 21                |

40

## 【 0 0 7 8 】

得られた皮膜は多孔質の面を有し、450 ~ 750 n m の範囲で測定された最小反射率などの反射防止特性によって特徴付けられる。

## 【 0 0 7 9 】

## 実施例 8

磁気攪拌棒を含む 1 l の丸底フラスコに、254.17 g のエタノールと D y n a s i l 1 ( T E O S ) の商品名で D e g u s s a A G 社によって供給された 191.53 g のテトラエトキシシランを装入する。

50

## 【 0 0 8 0 】

次に 1 M の H C 1 3 9 . 7 2 g を、室温で且つ一定の撹拌下で、非常にゆっくり添加する。加水分解反応による温度上昇は 2 0 である。温度が最高に達した時に、C i b a 社より供給された 1 4 . 5 6 g の T i n u v i l 1 1 3 0 ビス ( - [ 3 - ( 2 - H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル ) - 4 - ヒドロキシ - 5 - t e r プチルフェニル ] - プロピオン酸 - ポリエチレングリコール ) 3 0 0 - エステルを、1 4 g の T H F に 1 4 g のポリスチレンを加えて作られた溶液に添加した。

## 【 0 0 8 1 】

そのようにして得られた混合液を、次いで長方形のポリカーボネート板 ( 長さ 1 0 c m 、幅 1 5 c m 、厚さ 0 . 3 c m ) 上に浸漬塗布 ( 浸漬被覆速度 0 . 3 9 c m / 秒 ) によって塗布する。この板を次いで炉において 1 2 0 で 1 2 時間乾燥させる。このようにして得られた板は、特徴に関して試験が行われた：

【表 8】

|                   | A S T M 法<br>による硬度 | 3 0 0 n m で<br>の透過率 (%) | グリッド<br>付着性試験 | 表面粗さ<br>R A ( n m ) |
|-------------------|--------------------|-------------------------|---------------|---------------------|
| 未処理の<br>ポリカーボネート  | F                  | 71                      | NA            | 25.7                |
| 被覆された<br>ポリカーボネート | H                  | 9                       | 合格            | 11                  |

## 【 0 0 8 2 】

皮膜の厚さは 3 ミクロンであるのに対して、ポリマーを使用しない同じ配合は 0 . 8 ミクロンの厚さを有する ( 実施例 3 を参照のこと ) 。

## 【 0 0 8 3 】

得られた結果に基づいて、本発明者らは、紫外線フィルター又は改質されたエトキシシランのいずれかを添加することによって、基本の塗料配合物の溶媒、T E O S 及び酸を、性能的に大きく改善できると推論することができる。

## 【 0 0 8 4 】

理論に縛られることを望まないが、両方の成分はガラス状の皮膜をより壊れにくくする可塑剤として働くと考えられる。

## 【 0 0 8 5 】

実施例 6 において、より優れた疎水効果のための作用物質として Dynasil F8261 もまた列挙された。

## 【 0 0 8 6 】

これらの皮膜は種々の基材において有用であり、本明細書では P C 及び P M M A のみ列挙されたが、実際には本方法は、本発明の範囲を制限することなく、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルクロリド、ポリエチレン - テレフタレート、アクリルニトリルブタジエンスチレン ( A B S ) 、アリルジグリコールカーボネート ( C R 3 9 ) 及びナイロンに対しても適切である。

## 【国際調査報告】

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT   |   | International application No.<br>PCT/EP2007/064191                   |
|---|---|--|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER<br>INV. C08J5/18 C09D183/04   |   |  |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC   |   |  |
| B. FIELDS SEARCHED<br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>C08J C09D C03C G09F B32B C01G  |   |  |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched   |   |  |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)<br>EPO-Internal, WPI Data  |   |  |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT  |   |  |
| Category*   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No.  |
| X<br>A  | US 3 986 997 A (CLARK HAROLD A)<br>19 October 1976 (1976-10-19)<br>column 1, line 48 - column 5, line 21;<br>claims 1-14; examples 1-10   | 1-4, 6-8;<br>10-14<br><br>5, 9                                       |
| X<br>A  | US 6 017 389 A (SCHMIDT HELMUT [DE] ET AL.)<br>25 January 2000 (2000-01-25)<br>column 1, line 4 - column 4, line 41;<br>claims 1-17; examples 1-3   | 1-4, 6-8,<br>10-14<br><br>5, 9                                       |
| X<br>A  | WO 2004/007384 A (NOVARA TECHNOLOGY S R L<br>[IT]; COSTA FULVIO [IT]; COSTA LORENZO<br>[IT]) 22 January 2004 (2004-01-22)<br>page 1, line 5 - page 9, line 31; claims<br>1-20; examples 1-3 | 1-4, 6-8,<br>10-14<br><br>5, 9                                       |
| -/-   |   |  |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.   |   |  |
| * Special categories of cited documents:<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier document but published on or after the international filing date<br>"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)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>"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<br>"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<br>"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<br>"Z" document member of the same patent family |   |  |
| Date of the actual completion of the international search<br><br>11 March 2008  |   | Date of mailing of the international search report<br><br>19/03/2008 |
| Name and mailing address of the ISA/<br>European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 -<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax: (+31-70) 340-3016   |   | Authorized officer<br><br>Olde Scheper, Bernd                        |

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2007/064191

| C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |   |                       |
|--|---|-----------------------|
| Category   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
| X  | EP 1 029 827 A1 (NIPPON SHEET GLASS CO LTD [JP]) 23 August 2000 (2000-08-23) claims 1-34  | 1,4,6,8               |
| X  | WO 2004/107297 A (KONICA MINOLTA HOLDINGS INC [JP]; OKUBO YASUSHI [JP]; KIYOHARA KAZUTO) 9 December 2004 (2004-12-09) page 18, line 22 - page 19, line 12 | 1,4                   |
| P,X  | & US 2007/009674 A1 (OKUBO YASUSHI [JP] ET AL) 11 January 2007 (2007-01-11) paragraph [0115]  | 1,4                   |
| X  | US 6 139 613 A (HENDRICKSON WILLIAM A [US] ET AL) 31 October 2000 (2000-10-31) column 11, lines 21-59   | 1,7                   |
| A  | EP 1 449 811 A (CATALYSTS & CHEM IND CO [JP]) 25 August 2004 (2004-08-25) paragraph [0187]  | 9                     |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2007/064191

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date         |
|---|---------------------|----------------------------|-----------------------------|
| US 3986997                                | A                   | 19-10-1976                 | AT 340017 B 25-11-1977      |
|   |                     |                            | AT 17875 A 15-03-1977       |
|   |                     |                            | AU 7323074 A 18-03-1976     |
|   |                     |                            | BE 821403 A1 23-04-1975     |
|   |                     |                            | CA 1026504 A1 21-02-1978    |
|   |                     |                            | CH 621818 A5 27-02-1981     |
|   |                     |                            | DE 2446279 A1 08-01-1976    |
|   |                     |                            | FR 2276360 A1 23-01-1976    |
|   |                     |                            | GB 1454960 A 10-11-1976     |
|   |                     |                            | HK 33479 A 25-05-1979       |
|   |                     |                            | JP 910684 C 14-06-1978      |
|   |                     |                            | JP 51002736 A 10-01-1976    |
|   |                     |                            | JP 52039691 B 06-10-1977    |
|   |                     |                            | NL 7412522 A 30-12-1975     |
|   |                     |                            | SE 410865 B 12-11-1979      |
|   |                     |                            | SE 7411424 A 29-12-1975     |
|   |                     |                            | SU 621319 A3 25-08-1978     |
| US 6017389                                | A                   | 25-01-2000                 | AT 201665 T 15-06-2001      |
|   |                     |                            | DE 59607013 D1 05-07-2001   |
|   |                     |                            | WO 9711035 A1 27-03-1997    |
|   |                     |                            | EP 0851845 A1 08-07-1998    |
|   |                     |                            | ES 2157008 T3 01-08-2001    |
|   |                     |                            | JP 11514960 T 21-12-1999    |
| WO 2004007384                             | A                   | 22-01-2004                 | AU 2003266231 A1 02-02-2004 |
|   |                     |                            | CA 2492256 A1 22-01-2004    |
|   |                     |                            | CN 1668542 A 14-09-2005     |
|   |                     |                            | EP 1521724 A1 13-04-2005    |
|   |                     |                            | HK 1082494 A1 01-06-2007    |
|   |                     |                            | HR 20050030 A2 28-02-2005   |
|   |                     |                            | IT N020020009 A1 12-01-2004 |
|   |                     |                            | JP 2005532974 T 04-11-2005  |
|   |                     |                            | TW 233938 B 11-06-2005      |
|   |                     |                            | US 2005215076 A1 29-09-2005 |
| EP 1029827                                | A1                  | 23-08-2000                 | WO 9925660 A1 27-05-1999    |
|   |                     |                            | US 6340646 B1 22-01-2002    |
| WO 2004107297                             | A                   | 09-12-2004                 | US 2007009674 A1 11-01-2007 |
| US 2007009674                             | A1                  | 11-01-2007                 | WO 2004107297 A1 09-12-2004 |
| US 6139613                                | A                   | 31-10-2000                 | NONE                        |
| EP 1449811                                | A                   | 25-08-2004                 | CN 1599697 A 23-03-2005     |
|   |                     |                            | WO 03037798 A1 08-05-2003   |
|   |                     |                            | US 2004265587 A1 30-12-2004 |

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)  
**C 0 9 D 183/06 (2006.01)** C 0 9 D 183/02  
C 0 9 D 183/06

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100099483

弁理士 久野 琢也

(74)代理人 100110593

弁理士 杉本 博司

(74)代理人 100112793

弁理士 高橋 佳大

(74)代理人 100128679

弁理士 星 公弘

(74)代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(72)発明者 ダニエレ フレゴネーゼ

イタリア国 ヴィゴノーヴォ テンベレ ディ ヴィゴノーヴェ 9 ヴィア モンテ グラッパ

(72)発明者 フルヴィオ コスタ

イタリア国 ソンモ ヴィア ローマ 9 2

F ターム(参考) 4D075 BB24Z BB93Z CA02 CA22 CA36 CA45 CB02 CB06 DB36 DB43  
EA12 EB43 EC02 EC07 EC30 EC33 EC37 EC47  
4J038 AA011 CC032 CE022 CF022 DF012 DL021 DL051 HA216 JA19 JA33  
JA70 JA74 JB36 JC31 JC32 KA04 KA06 KA12 NA01 NA20  
PA17 PA19 PB05 PB07 PB09 PC08