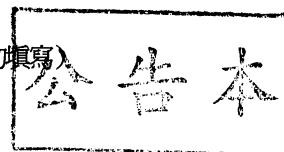


# 發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)



※申請案號：92122158

※申請日期：92年08月12日

※IPC分類：C09D183/04

## 壹、發明名稱：

(中) 塗佈用組成物

(外) コーティング用組成物

## 貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) J S R股份有限公司

(英) J S R株式会社

代表人：(中) 1. 吉田淑則

(英)

地址：(中) 日本國東京都中央區築地五丁目六番一〇號

(英)

國籍：(中英) 日本 JAPAN

## 參、發明人：(共 3 人)

1. 姓名：(中) 金森太郎

(英) 金森太郎

地址：(中) 日本國東京都中央區築地五丁目六番一〇號 J S R株式會社內

(英)

2. 姓名：(中) 能村仲篤

(英) 能村仲篤

地址：(中) 日本國東京都中央區築地五丁目六番一〇號 J S R株式會社內

(英)

3. 姓名：(中) 西川昭

(英) 西川昭

地址：(中) 日本國東京都中央區築地五丁目六番一〇號 J S R株式會社內

(英)

## 肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

# 發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)



※申請案號：92122158

※申請日期：92 年 08 月 12 日

※IPC 分類：C09D183/04

## 壹、發明名稱：

(中) 塗佈用組成物

(外) コーティング用組成物

## 貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) J S R 股份有限公司

(英) J S R 株式会社

代表人：(中) 1. 吉田淑則

(英)

地 址：(中) 日本國東京都中央區築地五丁目六番一〇號

(英)

國籍：(中英) 日本 JAPAN

## 參、發明人：(共 3 人)

1. 姓 名：(中) 金森太郎

(英) 金森太郎

地 址：(中) 日本國東京都中央區築地五丁目六番一〇號 J S R 株式會社內

(英)

2. 姓 名：(中) 能村仲篤

(英) 能村仲篤

地 址：(中) 日本國東京都中央區築地五丁目六番一〇號 J S R 株式會社內

(英)

3. 姓 名：(中) 西川昭

(英) 西川昭

地 址：(中) 日本國東京都中央區築地五丁目六番一〇號 J S R 株式會社內

(英)

## 肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

I283260

749788

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1.日本 ; 2002/08/21 ; 2002-241028 ☒有主張優先權

---

(1)

## 玖、發明說明

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種微粒子分散性良好且具有高透明性之塗佈膜及欲製得其塗佈膜之矽烷系塗佈用組成物。

### 【先前技術】

一種含有金屬微粒子及/或金屬氧化物微粒子之材料係可廣泛利用於光學材料、觸媒材料、電子材料、感知器材料等。又，矽烷系黏合劑與有機黏合劑比較下，由於其之優異的耐久性，特別是於紫外線與高溫下等，最適合作為金屬微粒子及金屬氧化物微粒子之黏合劑。作為含有其金屬氧化物微子之矽烷系塗佈材料之製造方法，可舉出如

(1) 將金屬微粒子及/或金屬氧化物微粒子微粒化於相溶性佳之溶媒、分散，為膠狀態後，與矽烷系黏合劑混合之方法(日本專利公報特開平 6-25600 號公報)、

(2) 混合矽烷系黏合劑之原料所成之水解性矽烷與金屬微粒子及/或金屬氧化微粒子後，於金屬微粒子及/或金屬氧化物存在下，使水解性矽烷高分子量化之方法(日本專利公報特開平 2000-246114 號公報)等。

然而，此些方法中，特別是金屬微粒子及/或金屬氧化物微粒子之含有量多，則分散安定性不佳，且粒子凝集而往往塗膜之透明性降低，故不適合用於將透明性作為必要之用途。特別是，金屬微粒子及/或金屬氧化微粒子之含有量超過 25% 時，透明性顯著降低。

### 本發明之目的

本發明欲解決上述之這種以往技術伴隨之問題，提供一種將含有金屬微粒子及/或金屬氧化物微粒子，且此些之微粒子的分散性良好、具有高透明性之塗佈膜製得之矽烷系塗佈用組成物及其塗佈用組成物製得之塗佈膜。

### 【發明內容】

本發明者們欲解決上述之問題點，發現含有具有水解性矽烷與特定之結構之鈦化合物及/或具有特定結構之有機矽氧烷低聚物的塗佈用組成物係高含有量之金屬微粒子及/或金屬氧化物微粒子分散良好，且其塗佈用組成物製得之膜厚為  $0.2\ \mu\text{m}$  之乾燥塗膜具有全光線透過率 80% 以上之高透明性，以完成本發明。

即，關於本發明之第一塗佈用組成物，其特徵為含有

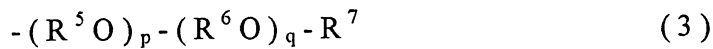
(a) 金屬微粒子及/或金屬氧化物微粒子、

(b) 至少一種選自下述式(1)



(式中， $\text{R}^1$  係碳數 1~8 個之有機基，且複數個存在時，可相同或相異皆可； $\text{R}^2$  係選自碳數 1~6 個之烷基、碳數 1~6 個之醯基及苯基所成群之有機基，且複數個存在時，可相同或相異皆可； $m$  為 0~3 之整數)所示之鈦烷氧基金屬

(4)



(式中， $R^5$  及  $R^6$  係碳數 1~5 個之烷基，且複數個存在時，可相同或相異皆可； $R^7$  係氫原子或碳數 1~5 個之烷基， $p$  及  $q$  係  $p+q$  之值為 2~50 所成之數)所示之結構的有機矽氧烷低聚物。

又，關於本發明之第三的塗佈用組成物，其特徵為含有

(a) 金屬微粒子及/或金屬氧化物微粒子、

(b)至少一種選自下述式(1)



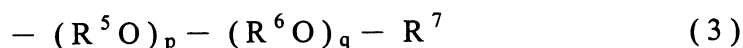
(式中， $R^1$  係碳數 1~8 個之 1 價的有機基，且複數個存在時，可相同或相異皆可； $R^2$  係選自碳數 1~6 個之烷基、碳數 1~6 個之醯基及苯基所成群中選出之有機基，且複數個存在時，可相同或相異皆可； $m$  為 0~3 之整數)所示之鈦烷氧基金屬及其衍生物及上述式(1)所示之鈦醯化合物及其衍生物所成群之鈦化合物、

(c)至少一種選自下述式(2)



(5)

(式中， $R^3$  係碳數 1~8 個之 1 價的有機基，且複數個存在時，可相同或相異皆可； $R^4$  係碳數 1~5 個之烷基或碳數 1~6 個之醯基，且複數個存在時，可相同或相異皆可； $n$  為 0~3 之整數)所示之有機矽烷及其衍生物所成群中之矽烷化合物，及(d)具有  $Si-O$  鍵結，且重量平均分子量為 300~100,000，且含有下述式(3)



(式中， $R^5$  及  $R^6$  係碳數 1~5 個之烷基，且複數個存在時，可相同或相異皆可； $R^7$  係氫原子或碳數 1~5 個之烷基、 $p$  及  $q$  之  $p+q$  之值為 2~50 之數)所示結構之有機矽氧烷低聚物。

關於本發明之第一~第三之塗佈用組成物，其中尚含有(f)觸媒為佳。

關於本發明之塗佈膜係可由該塗佈用組成物製得。

實施本發明之最佳形態

首先，對於本發明之塗佈用組成物之各成份詳細說明。

(a)金屬粒子及金屬氧化微粒子：

本發明使用之金屬微粒子及金屬氧化物微粒子(以下，總括此些稱為「微粒子(a)」係粉末或分散於水中之水系的膠或膠體或醇等之極性溶媒與分散於甲苯等之非極

(6)

性溶媒中之有機溶媒系的膠或膠體等之形態皆可。微粒子(a)爲有機溶媒系之膠或膠體時，依據其分散性再使用水與有機溶媒稀釋皆可或欲提昇分散性而處理微粒子(a)之表面爲佳。微粒子(a)之形態係依據塗膜所期望之特性而適當決定。又，微粒子(a)爲膠或膠體之形態時，固形份濃度爲40重量%以下爲佳。

微粒子(a)之一次粒子徑爲200nm以下，最佳爲10nm以下。一次粒子徑超過上述範圍，則塗膜之透明性降低，且形成膜厚0.2 $\mu$ m之乾燥塗膜時之全光線透過率未達80%。

作爲本發明使用之微粒子(a)，具體地可舉出以下之這些化合物。

例如，可舉出如 SrTiO<sub>3</sub>、FeTiO<sub>3</sub>、WO<sub>3</sub>、SnO<sub>2</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、RuO<sub>2</sub>、CdO、CdS、CdSe、GaP、GaAs、CdFeO<sub>3</sub>、MoS<sub>2</sub>、LaRhO<sub>3</sub>、GaN、CdP、ZnS、ZnSe、ZnTe、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、ZrO<sub>2</sub>、InP、GaAsP、InGaAlP、AlGaAs、PbS、InAs、PbSe、InSb、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、AlGaAs、Al(OH)<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Sn-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sb-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgF、CeF<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>、3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>、BeO、SiC、AlN、Fe、Co、Co-FeO<sub>x</sub>、CrO<sub>2</sub>、Fe<sub>4</sub>N、BaTiO<sub>3</sub>、BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>、Ba 肥粒鐵、SmCO<sub>5</sub>、YCO<sub>5</sub>、CeCO<sub>5</sub>、PrCO<sub>5</sub>、Sm<sub>2</sub>CO<sub>17</sub>、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B、Al<sub>4</sub>O<sub>3</sub>、 $\alpha$ -Si、SiN<sub>4</sub>、CoO、Sb-SnO<sub>2</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MnO<sub>2</sub>、MnB、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Co<sub>3</sub>B、LiTaO<sub>3</sub>、MgO、MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、BeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、ZrSiO<sub>4</sub>、ZnSb、PbTe、GeSi、

(7)

$\text{FeSi}_2$ 、 $\text{CrSi}_2$ 、 $\text{CoSi}_2$ 、 $\text{MnSi}_{1.73}$ 、 $\text{Mg}_2\text{Si}$ 、 $\beta\text{-B}$ 、 $\text{BaC}$ 、 $\text{BP}$ 、 $\text{TiB}_2$ 、 $\text{ZrB}_2$ 、 $\text{HfB}_2$ 、 $\text{Ru}_2\text{Si}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ (金紅石型、銳鈦礦型)、 $\text{TiO}_3$ 、 $\text{PbTiO}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ 、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ 、 $\text{Zr}_2\text{SiO}_4$ 、 $2\text{MgO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-5SiO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-4SiO}_2$ 、 $\text{Mg}$  肥粒鐵、 $\text{Ni}$  肥粒鐵、 $\text{Ni-Zn}$  肥粒鐵、 $\text{Li}$  肥粒鐵、 $\text{Sr}$  肥粒鐵。

此些化合物係可單獨或混合 2 種以上使用，且亦可使用將此些化合物複合化者。再者，亦可於此些之化合物中載持鉑等之其他金屬者與以其他元素改性者。

此些化合物中之銳鈦礦型  $\text{TiO}_2$  係具有有機物分解機能或超親水化之防污機能，故最適合使用於形成光觸媒塗覆膜。

微粒子(a)係於塗覆用組成物中，對該組成物之全固形份而言為含有 1 重量% ~ 90 重量%、最佳為 15 ~ 85 重量%、更佳為 25 ~ 80 重量% 之量。微粒子(a)之合計量對於塗佈用組成物之全固形份中而言，未達到該下限，則無法發現微粒子(a)之特性，而超過該上限，則產生形成塗佈膜時之白堊化且製膜性不佳。

(B)鈦化合物：

本發明使用之鈦化合物(b)，其特徵為一種至少選自下述式(1)



(8)

(式中， $R^1$  係碳數 1~8 個之有機基，且複數個存在時，可相同或相異皆可； $R^2$  係選自碳數 1~6 個之烷基、碳數 1~6 個之醯基及苯基所成群之有機基，且複數個存在時，可相同或相異皆可； $m$  為 0~3 之整數)所示之鈦烷氧基金屬及其衍生物及上述式(1)所示之鈦醯化合物及其衍生物所成群之鈦化合物。

作為鈦烷氧基金屬之衍生物係可舉例如該鈦烷氧基金屬之水解物、該鈦烷氧基金屬之聚合物、該鈦烷氧基金屬之螯合化合物、該鈦烷氧基金屬之螯合化合物之水解物及該鈦烷氧基金屬之螯合化合物的聚合物。

作為鈦醯化合物之衍生物係可舉例如該鈦醯化合物之水解物、該鈦醯化合物之聚合物、該鈦醯化合物之螯合化合物、該鈦醯化合物之螯合化合物之水解物及該鈦醯化合物之螯合化合物的聚合物。

此些鈦化合物係單獨或混合 2 種以上皆可。

該式(1)中之  $R^1$  係碳數 1~8 個之有機基，具體而言可舉出例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基等之烷基；

乙醯基、丙炔基、丁醯基、戊醯基、苯醯基、三油基、己醯基等之醯基；

乙烯基、芳基、環己基、苯基、環氧基、環氧丙基、(甲基)丙烯氧基、脲基、醯胺基、氟代乙醯醯胺基、異氰酸酯基等。

(9)

又，作為  $R^1$  係可舉出該有機基之取代衍生物等。作為  $R^1$  之取代衍生物的取代基係可舉例如鹵原子、取代或非取代之胺基、羥基、氫硫基、異氰酸酯基、環氧丙氧基、3,4-環氧環己基、(甲基)丙烯氧基、脲基、鉍基鹼等。但是，此些之取代衍生物製成之  $R^1$  之碳數係含有取代基中之碳原子且 8 個以下為佳。

式(1)中之  $R^1$  為複數個時，可各自相同或相異皆可。

作為碳數為 1~6 個之烷基之  $R^2$  係可舉例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、正己基、正庚基、辛基、2-乙基己基等。

作為碳數為 1~6 個之醯基之  $R^2$  係可舉例如乙醯基、丙醯基、丁醯基、戊醯基、苯醯基、三油基、己醯基等。

式(1)中  $R^2$  複數個存在時，可各自相同或相異皆可。

鈦烷氧基金屬之螯和化合物係一種至少選自該鈦烷氧基金屬與  $\beta$ -二酮類、 $\beta$ -酮酯類、羥基羧酸、羥基羧酸酯、羥基羧酸酯、酮醇及胺醇所成群之化合物(以下，亦可稱為螯和劑)經由反應所製得。又，鈦烷氧基金屬之螯和化合物係該鈦烷氧基金屬與該螯和化劑經反應所製得。此些之螯和化劑中，可使用  $\beta$ -二酮類或  $\beta$ -酮酯類為佳。更具體而言之，可使用乙醯丙酮、乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯、乙基乙酸正丙酯、乙醯乙酸異丙酯、乙醯乙酸正丁酯、乙醯乙酸第二丁酯、乙醯乙酸第三丁基、2,4-己烷-二酮、2,4-庚烷-二酮、3,5-庚烷-二酮、2,4-辛烷-二酮、2,4-壬烷-二酮、5-甲基-己烷-二酮等。

(10)

作為鈦烷氧基金屬及鈦烷氧基金屬之螯和化合物，具體而言之，可舉例如四異丙氧基鈦、四正丁氧基鈦、四第三丁氧基鈦、二異丙氧基·雙(乙基乙醯乙酸酯)鈦、二異丙氧基·雙(乙醯乙酸酯)鈦、二異丙氧基·雙(丙醇酸酯)鈦、二異丙氧基·雙(乙醯丙酮酸酯)鈦、二正丁氧基·雙(三乙醇胺酸酯)鈦、二正丁氧基·雙(乙醯乙酸酯)鈦、四(2-乙基己基羥基)鈦等。

此些之中，四異丙氧基鈦、四正丁氧基鈦、四第三丁氧基鈦、二異丙氧基·雙(乙醯乙酸酯)鈦、二正丁氧基·雙(乙醯乙酸酯)鈦為佳。

又，作為鈦烷氧基金屬及鈦烷氧基金屬之螯和化合物，具體而言之，二羥基·鈦二丁酸酯、雙異丙氧基·鈦二乙酸酯、雙(乙醯丙酮酸酯)·鈦二乙酸酯、雙(乙醯丙酮酸酯)·鈦二丙酸酯、二異丙氧基·鈦二丙酸酯、二異丙氧基·鈦二丙二醯酸酯、二異丙氧基·鈦二苯醯酸酯、二正丁氧基·鈦二乙酸酯、二異丙基鉍單丙二醯酸鹽等。

此些之中，二羥基·鈦二丁酸酯、二異丙氧基·鈦二乙酸酯為佳。

鈦烷氧基金屬之水解物、鈦烷氧基金屬之螯和化合物之水解物、鈦醯化合物之水解物或鈦醯化合物之螯和化合物之水解物係於鈦烷氧基金屬或鈦醯化合物中至少含有一個之  $\text{OR}^2$  基係水解為佳，例如 1 個之  $\text{OR}^2$  基之為水解者、2 個以上之  $\text{OR}^2$  基之為水解者或此些之混合物者為

(11)

佳。

鈦烷氧基金屬之縮合物、鈦烷氧基金屬之螯和化合物的縮合物、鈦鹽化合物及鈦烷氧基金屬之縮合物係各自鈦烷氧基金屬、鈦烷氧基金屬之螯和化合物、鈦鹽化合物及鈦鹽化合物之螯和化合物為水解而生成之水解物中之  $Ti-OH$  基縮合而形成  $Ti-O-Ti$  鍵結者。本發明之  $Ti-OH$  基不需全部縮合，而該縮合物係僅一部之  $Ti-OH$  基為縮合者、大部分（包含全部）之  $Ti-OH$  基為縮合者，再者尚包含混合  $Ti-OR$  基與  $Ti-OH$  基之縮合物的混合物等。

本發明之鈦化合物（b）係欲控制反應性而抑制膠化，故使用該縮合物為更佳，該縮合物之縮合度係 2 量體至 10 量體為特別佳。其縮合物係一種選自鈦烷氧基金屬、鈦烷氧基金屬之螯和化合物、鈦鹽化合物及鈦鹽化合物之螯和化合物所成群之鈦化合物或 2 種以上之鈦化合物之混合物，經水解・縮合者而使用者為佳。又，鈦烷氧基金屬或鈦鹽化合物之縮合物係保持原狀態使用為佳或作為包含於該縮合物中之  $OR^2$  基的一部份或將全部水解者或將該縮合物與該螯合劑反應而製得之鈦烷氧基金屬或烷氧基金屬之螯合化合物之縮合物使用為佳。

作為市面上販售之鈦烷氧基金屬之縮合物（2 量體至 10 量體）係可舉出日本曹達（股份有限公司）製作之 A-10、B-2、B-4、B-7、B-10 等。

此種鈦化合物（b）係可使用單獨 1 種或使用混合 2 種

(12)

以上。

本發明使用之鈦化合物(b)之量係對於微粒子(a)之固形份 10 重量份而言，以完全水解縮合物換算為 1~50 重量份、最佳為 2~40 重量份、更佳為 5~30 重量份。因此，完全水解縮合物係式(1)中之  $OR^2$  基為 100% 水解而為  $Ti-OH$  基，另外， $Ti-OH$  基為完全縮合而形成  $Ti-O-Ti$  結構。

此些之鈦化合物(b)係吸附、鍵結於微粒子(a)之表面，減少微粒子(a)之分散粒子徑之作用與提高分散性之作用。

(C)矽烷化合物：

本發明使用之矽烷化合物(c)係一種至少選自下述式(2)



(式中， $R^3$  係碳數 1~8 個之有機基，且複數個存在時，可相同或相異皆可， $R^4$  係碳數 1~5 個之烷基或碳數 1~6 個之醯基，且複數個存在時，相同或相異皆可， $n$  為 0~3 之整數)

所示之有機矽烷(以下，稱為「有機矽烷(2)」及其衍生物所成群之矽烷化合物。

作為有機矽烷化合物(2)之衍生物係可舉出有機矽烷(2)之水解物及有機矽烷(2)之縮合物。

(13)

本發明使用之矽烷化合物(c)係一種至少選自有機矽烷(2)、有機矽烷(2)之水解物及有機矽烷(2)之縮合物所成群之矽烷化合物，其中3種之矽烷化合物中，僅使用1種矽烷化合物或使用混合任意2種之矽烷化合物或使用混合3種以上之化合物使用皆可。

上述式(2)中之 $R^3$ 係碳數1~8個之有機基，具體而言之，可舉出甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、正己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基等之烷基；

乙醯基、丙炔基、丁醯基、戊醯基、苯醯基、三油基、己醯基等之醯基；

乙烯基、芳基、環己基、苯基、環氧基、環氧丙基、(甲基)丙烯氧基、脲基、醯胺基、氟代乙醯胺基、異氰酸酯基等。

又，作為 $R^3$ 係可舉出上述有機基之取代衍生物等。作為 $R^3$ 之取代衍生物的取代基係可舉例如鹵原子、取代或非取代之胺基、羥基、氫硫基、異氰基酸酯、環氧丙基、3,4-環氧環己基、(甲基)丙烯氧基、脲基、鉍鹼等。但是，此些之取代衍生物製成之 $R^3$ 的碳數係含有取代基中之碳數原子且8個以下為佳。

式(2)中之 $R^3$ 為複數個時，可各自相同或相異皆可。

作為碳數為1~5個之烷基的 $R^4$ 係可舉例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、戊基等，而碳數為1~6之醯基係可舉例如乙醯

(14)

基、丙炔基、丁醯基、戊醯基、己醯基等之醯基；

式(2)中之  $R_4$  為複數個時，係可各自相同或相異皆可。

作為此種之有機矽烷(2)，具體而言之係可舉出四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、四正丙氧基矽烷、四異丙氧基矽烷、四正丁氧基矽烷等之四烷氧基矽烷類；

甲基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、乙基三甲氧基矽烷、乙基三乙氧基矽烷、正丙基三甲氧基矽烷、正丙基三乙氧基矽烷、異丙基三甲氧基矽烷、異丙基三乙氧基矽烷、正丁基三甲氧基矽烷、正丁基三乙氧基矽烷、正戊基三甲氧基矽烷、正己基三甲氧基矽烷、正庚基三甲氧基矽烷、正辛基三甲氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、環己烷三甲氧基矽烷、環己基三乙氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷、3-氯代丙基三甲氧基矽烷、3-氯代丙基三乙氧基矽烷、3,3,3-三氟代丙基三甲氧基矽烷、3,3,3-三氟代丙基三乙氧基矽烷、3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、2-羥基乙基三甲氧基矽烷、2-羥基乙基三乙氧基矽烷、2-羥基丙基三甲氧基矽烷、2-羥基丙基三乙氧基矽烷、3-羥基丙基三甲氧基矽烷、3-羥基丙基三乙氧基矽烷、3-氫硫基丙基三甲氧基矽烷、3-氫硫基丙基三乙氧基矽烷、3-異氰酸酯丙基三甲氧基矽烷、3-異氰酸酯丙基三乙氧基矽烷、3-環氧丙基丙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙基丙基三乙氧基矽烷、2-(3,4-乙氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷、2-(3,4-乙

(15)

氧基環己基)乙基三乙氧基矽烷、3-(甲基)丙烯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-(甲基)丙烯氧基丙基三乙氧基矽烷、3-脲基丙基三甲氧基矽烷、3-脲基丙基三乙氧基矽等之三烷氧基矽烷類；

二甲基二甲氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、二乙基二甲氧基矽烷、二乙基二乙氧基矽烷、二正丙基二甲氧基矽烷、二正丙基二乙氧基矽烷、二異丙基二甲氧基矽烷、二異丙基二乙氧基矽烷、二正丁基二甲氧基矽烷、二正丁基二乙氧基矽烷、二正戊基二甲氧基矽烷、二正戊基二乙氧基矽烷、二正己基二甲氧基矽烷、二正己基二乙氧基矽烷、二正庚基二甲氧基矽烷、二正庚基二乙氧基矽烷、二正辛基二甲氧基矽烷、二正辛基二乙氧基矽烷、二正環己基二甲氧基矽烷、二正環己基二乙氧基矽烷、二苯基二甲氧基矽烷、二苯基二乙氧基矽烷等之二烷氧基矽烷類；

三甲基甲氧基矽烷、三甲基乙氧基矽烷、三乙基甲氧基矽烷、三乙基乙氧基矽烷等之單烷氧基矽烷；

甲基三乙醯基氧基矽烷、二甲基二乙醯基氧基矽烷等。

此些之中，三烷氧基矽烷類、二烷氧基矽烷類為佳，更佳作為三烷氧基矽烷類，為甲基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷，作為二烷氧基矽烷類係二甲基二甲氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷。

本發明使用之有機矽烷(2)係單獨使用上述有機矽烷

(16)

(2)或混合 2 種以上為佳。例如，僅使用三烷氧基矽烷或三烷氧基矽烷 40~95 莫耳% 與二烷氧基矽烷之混合物為特別佳。合併使用二烷氧基矽烷與三烷氧基矽烷製得之塗佈膜，可提升柔軟化、耐鹼性。

作為本發明之矽烷化合物(c)係將有機矽烷保持原來狀態使用亦可，但可使用有機矽烷(2)之水解物及/或縮合物。

有機矽烷(2)之水解物係一個至少包含於有機矽烷(2)之 2~4 個之  $OR^4$  基之水解為佳，例如 1 個之  $OR^4$  基水解者、2 個以上之  $OR^4$  基水解者或此些之混合物為佳。

有機矽烷(2)之縮合物係有機矽烷(2)水解而形成之水解物中之矽烷醇基縮合而形成 Si-O-Si 鍵結者。本發明之矽烷醇係不必完全縮合，該縮合物係僅一部分之矽烷醇基縮合者、大部分(包含全部)之矽烷醇基為縮合者，再者亦包含此些之混合物。

此種之有機矽烷(2)之水解物及/或縮合物係使有機矽烷(2)水解・縮合而可製造。又，如下述之方法，調製塗佈用組成物時，將有機矽烷(2)與水解・縮合亦可調製有機矽烷(2)之水解物及/或縮合物。又，其水係獨自添加或使用含有微粒子(a)或後述之(e)水或有機溶媒之水為佳。該水之量係對於有機矽烷(2)1 莫耳而言，一般為 0.5~3 莫耳，最佳為 0.7~2 莫耳。

此種之有機矽烷(2)之縮合物係可使用以聚苯乙烯換算之重量平均分子量(以下，表示為「 $M_w$ 」)，但最佳為

(17)

300 ~ 100,000，更佳為 400 ~ 70,000，特別佳為 500 ~ 50,000 之縮合物。

本發明中之矽烷化合物(c)係調製該矽烷化合物或市面上販售之矽烷化合物皆可。作為市面上販售之矽烷化合物係可舉出三菱化學(股份有限公司)製作之 KMC 氧化矽、Coalcoat 公司製作之乙基氧化矽、東麗・Dow corning 公司製作之聚矽氧樹脂、東芝 silicone resin (股份有限公司)製作之聚矽氧樹脂、信越化學工業 silicone resin(股份有限公司)製作之聚矽氧樹脂、Dow corning・Asia 公司製作之聚矽氧低聚物等。此些之市面上販售之矽烷化合物係保持原來狀態或使其縮合使用皆可。

此種矽烷化合物(c)係可單獨使用 1 種或使用混合 2 種以上。

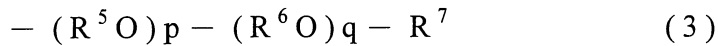
本發明中之矽烷化合物(c)係對於除去塗佈用組成物之微粒子(a)者中之固形份而言，可使用以完全水解縮合物換算為 2 重量% 以上，最佳為 5 重量% 以上，更佳為 10 重量% 以上之量。因此，完全水解縮合物係式(2)中之 OR<sup>4</sup> 基 100% 水解而成 Si-OH 基，又，Si-OH 基完全縮合而形成矽氧烷結構。矽烷化合物(c)之含有率未達該下限，則產生形成之塗佈膜為脆、粉化。

(d)有機矽氧烷低聚物：

本發明使用之有機矽氧烷低聚物(d)係含具有 Si-O 鍵結、重量平均分子量為 300 ~ 100,000，且為側鏈及/或末

(18)

端之下述式(3)



(式中， $R^5$  及  $R^6$  係各自獨立之碳數 1~5 個之烷基，； $R^7$  係氫原子或碳數 1~5 個之烷基， $p$  及  $q$  係各自獨立且  $p+q$  之值係 2~50 所成之數)所示之結構。

作為上述式(3)所示之官能基係可舉例如聚氧化乙烯基、聚氧化丙烯基、聚(氧乙烯/聚氧丙烯)基等之聚氧化亞烷基。有機矽氧烷低聚物(d)含有此種之官能基，官能基中之聚氧化亞烷基之部分易於吸附於微粒自子(a)，故可提升微粒子為(a)之分散安定性。

有機矽氧烷低聚物(d)之主鏈係含有羥基、鹵原子或碳數 1~15 之有機基的官能基取代為佳。

作為該鹵原子係可舉例如氟、氯等。

作為碳數 1~15 之有機基係可舉例如烷基、醯基、烷氧基、烷氧基甲矽烷基、乙烯基、芳基、乙醯氧基、乙醯矽烷基、環烷基、苯基、環氧丙基、(甲基)丙烯氧基、脲基、醯胺基、氟代乙醯胺醯基、異氰酸酯等。

作為碳數 1~15 之烷基係可舉例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、2-乙基己基等。

(19)

作為碳數 1~15 之醯基係可舉例如乙醯基、丙醯基、丁醯基、戊醯基、苯醯基、三油基等。

作為碳數 1~15 之烷氧基係可舉例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等。

作為碳數 1~15 之烷氧甲矽烷基係可舉例如甲氧甲矽烷基、乙氧甲矽烷基、丙氧甲矽烷基、丁氧甲矽烷基等。

此些之基係部分加水分解・縮合者或取代衍生體皆可。取代衍生體之取代基係可舉例如鹵原子、取代或非取代之胺基、羥基、氫硫基、異氰酸酯基、環氧丙氧基、鉍鹼、酮酯基等。

其中，甲矽烷基之酮原子，最佳可使用含有水解性基及/或羥基與鍵結之結構的有機矽氧烷低聚物(d)，例如可使用氯代矽烷之縮合物或烷氧矽烷之縮合物。此種有機矽氧烷低聚物(d)係硬化本發明之塗佈組成物時，鈦化合物(b)及矽烷化合物(c)共縮合且固定化，故可製得安定之塗佈膜。又，有機矽氧烷低聚物具有縮水甘油基，則可提升基材與內底塗層之密著性。特別是，1 分子中，使用甲矽烷基之酮原子為水解性基及/或與羥基鍵結之結構與具有縮水甘油基之有機矽氧烷低聚物(d)，則製得之塗佈膜為強韌且基材之密著性提昇。

有機矽氧烷低聚物(d)之聚乙烯換算之重量平均分子量(以下，亦稱為「Mw」)係 300~100,000，最佳為 600~50,000，特別佳為 1,000~20,000。重量平均分子量，未達該下限製得之塗佈膜之柔軟性不足，另外，超過該上限

(20)

製得之塗佈組成物之保存安定性降低。

作為本發明中之有機矽氧烷低聚物(d)係可單獨使用或使用混合2種以上皆可。作為混合2種以上之有機矽氧烷低聚物(d)係可舉例如  $M_w = 400 \sim 2,800$  之有機矽氧烷低聚物與  $M_w = 3,000 \sim 50,000$  之有機矽氧烷低聚物之混合物或具有相異之官能基之2種類的有機矽氧烷低聚物之混合物。

又，作為本發明之有機矽氧烷低聚物(d)係可使用市面上販售之有機矽氧烷低聚物，例如東麗・Dow corning公司製作之改性聚矽氧油、東芝 silicone(股份有限公司)製作之改性聚矽樹脂油、信越化學工業(股份有限公司)製作之改性聚矽氧油、日本 Unik(股份有限公司)製作之改性聚矽氧烷低聚物等。此些之有機矽氧烷低聚物係保持原來狀態或使其縮合而使用亦可。

本發明使用之有機矽氧烷低聚物(D)之量係對於微粒子(a)之固形份100重量份而言為1~200重量份，最佳為5~100重量份，更佳為10~60重量份。有機矽氧烷低聚物(d)之量未達該下限，則分散安定性不佳，而超過該上限則形成之塗佈膜為脆、產生乳化等。

(e)水及/或有機溶劑：

本發明之塗佈用組成物係含有(e)水及/或有機溶劑。作為有機溶劑係可使用公知之有機溶劑，例如醇類、芳香族烴類、醚類、酮類、酯類。

(21)

更具體而言之，作為醇類係可舉例如甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、第二丁醇、第三丁醇、正己醇、正辛醇、第三乙二醇、乙二醇、三乙二醇、乙二醇單丁二醇、乙二醇單乙基醚乙醯、乙二醇單乙基醚、丙二醇單甲基醚、丙基單甲基醚乙醯、二丙酮醇等。

作為芳香族烴類係可舉例如苯、三烯烴、二甲苯等，  
作為醚類係可舉例如四氫呋喃、二噁烷等，

作為酮類係可舉例如丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、二異丁基酮等，

作為酯類係可舉例如乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、碳酸丙烯酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸正丙酯、乳酸異丙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯等。

此些之有機溶劑係可使用單獨 1 種或使用混合 2 種以上皆可。

(f)觸媒：

本發明之塗佈組成物係含有觸媒(f)為佳。

作為本發明使用之(f)觸媒係可舉例如酸性化合物、鹼性化合物、氯化物、胺化合物、有機金屬化合物及/或其部分水解物(以下，總括有機金屬化合物及/或其部分水解物，稱為「有機金屬化合物類」)。

作為該酸性化合物係可舉例如乙酸、鹽酸、硫酸、磷酸、烷基鈦酸、對三烯烴磺酸、苯二酸等，而其中之乙酸為佳。

(22)

作為該鹼性化合物係可舉例如氫氧化鈉、氫氧化鉀為佳等，其中之氫氧化鈉為佳。

作為該氯化物係可舉例如環烷酸、辛酸、亞硝酸、亞硫酸、鋁酸、碳酸等之鹼金屬等。

作為該胺化合物係可舉例如乙烯二胺、六甲烯二胺、二乙烯三胺、三乙烯四胺、四乙烯五胺、哌啶、哌嗪、間苯烯二胺、對苯烯二胺、乙醇胺、三乙基胺、3-胺基丙基·三甲氧基矽烷、3-胺基丙基·三乙氧基矽烷、3-(2-胺基乙基)-胺基丙基·三甲氧基矽烷、3-(2-胺基乙基)-胺基丙基·三乙氧基矽烷、3-(2-胺基乙基)-胺基丙基·甲基·二甲氧基矽烷、3-苯胺基丙基·三甲氧基矽烷、烷基胺鹽類、四級銨鹽類。又，亦可使用作為乙氧基樹脂之硬化劑使用之各種改性胺等。其中，3-胺基丙基·三甲氧基矽烷、3-胺基丙基·三乙氧基矽烷、3-(2-胺基乙基)-胺基丙基·三甲氧基矽烷為佳。

作為該有機金屬化合物類係可舉例如下述式(4)



(式中，M係一種至少選自鋅、鈦及鋁所成群之金屬原子， $R^8$ 及 $R^9$ 係各自獨立之乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、正己基、環己基、苯基等之碳數1~6個之1價的烴基， $R^{10}$ 係該碳數1~6個之1價的烴或甲氧基、乙氧基、正丙基、異丁氧基、正丁氧

(23)

基、第二丁氧基、第三丁基、月桂氧基、硬脂基等之碳數 1 ~ 16 個之烷氧基， $r$  及  $s$  係各自獨立之 0 ~ 4 的整數且  $(r + s) = (M \text{ 之原子價 })$  之關係)

所示之化合物（以下，稱為「有機金屬化合物（4）」）、

於 1 個錫原子中鍵結 1 ~ 2 個碳數為 1 ~ 10 個之烷基之 4 價的錫之有機金屬化合物（以下，稱為「有機化合物」或

此些部分之水解物等。

又，作為有機金屬化合物類係可使用該鈦化合物（b）。

作為有機金屬化合物（4）係可舉例如四正丁氧基鋇、三正丁氧基·乙基乙醯乙酸酯鋇、二正丁氧基·雙（乙基乙醯乙酸酯）鋇、正丁氧基·三（乙基乙醯乙酸酯）鋇、四（正丙基乙醯乙酸酯）鋇、四（乙醯基乙醯乙酸酯）鋇、四（乙基乙醯乙酸酯）鋇等之有機鋇化合物；

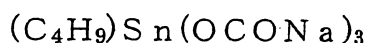
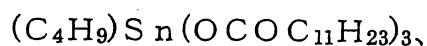
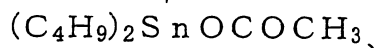
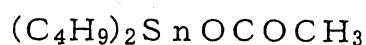
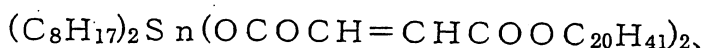
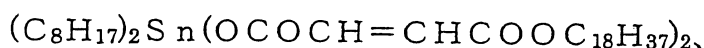
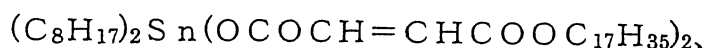
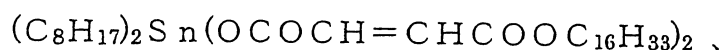
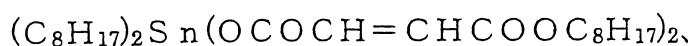
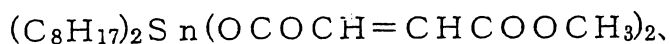
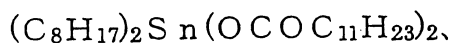
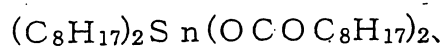
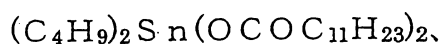
四異丙氧基鈦、二異丙氧基·雙（乙基乙醯乙酸酯）鈦、二異丙氧基·雙（乙醯基乙酸酯）鈦、二異丙氧基·雙（乙醯基丙酮）鈦等之有機鈦化合物；

三異丙氧基鋁、二異丙氧基·乙基乙醯乙酸酯鋁、異丙氧基·乙醯基丙酮酸酯鋁、異丙氧基·雙（乙醯基丙酮酸酯）鋁、二異丙氧基·雙（乙醯丙酮酸酯）鋁、三（乙基乙醯乙酸酯）鋁、三（乙醯基丙酮酸酯）鋁、單乙醯基丙酮酸酯·雙（乙基乙醯乙酸酯）鋁等之有機鋁化合物。

(24)

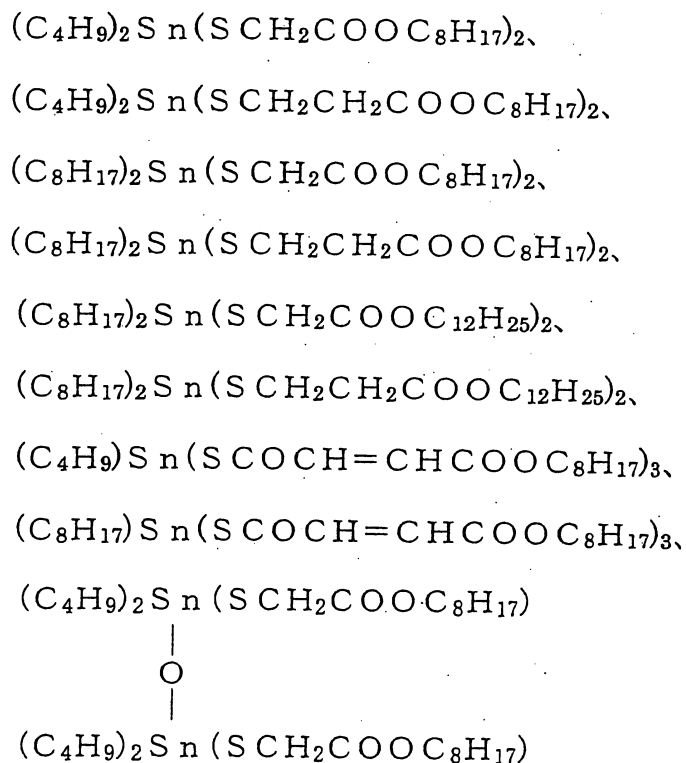
此些有機金屬化合物（4）及其部分水解物中，最佳使用三正丁氧基·乙基乙醯乙酸酯鈦、二異丙氧基·乙基乙醯乙酸酯鋁、三（乙基乙醯乙酸酯）鋁或此些之部分水解物。

有機化合物係可舉例如

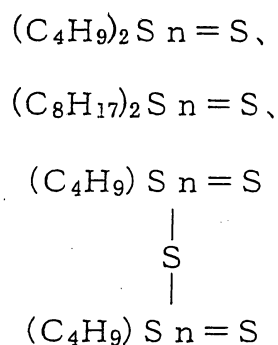


等之羧酸型有機錫化合物；

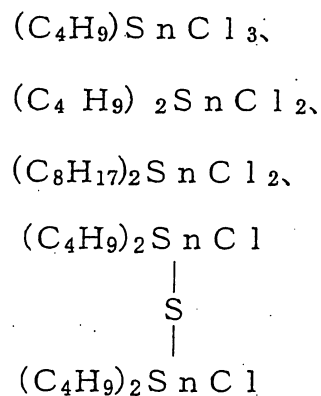
(25)



等之氫硫型有機錫化合物；

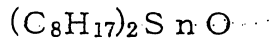
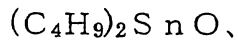


等之硫化物型有機錫氧化物；



等之氯化物型有機錫化合物；

(26)



等之有機錫氧化物；

此些之有機錫氧化物與氧化矽、馬來酸二甲基、馬來酸二乙基、鄰苯二甲酸二辛基等之酯化合物與其反應生成物等。

此些觸媒 ( f ) 係亦可單獨使用 1 種或使用混合 2 種以上皆可，且亦使用混合鋅化合物與其他之反應遲緩劑。

觸媒 ( f ) 係以調製本發明之塗佈用組成物的步驟添加或以形成塗佈膜之步驟添加塗佈用組成物，另外，又以塗佈組成物之調製步驟與塗佈膜之形成步驟的兩者添加為佳。

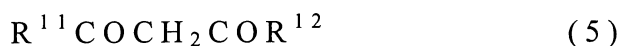
本發明使用之觸媒 ( f ) 之量係對於矽烷化合物 ( C ) 中所含之  $\text{OR}^4$  基 1 莫耳而言，通常為 10 莫耳以下，最佳為 0.001~7 莫耳，更佳為 0.001~5 莫耳。觸媒 ( f ) 之量若超過該上限，則塗佈組成物之保存安定性降低，且產生塗佈膜裂化。

觸媒 ( f ) 係促進矽烷化合物 ( C )、有機矽氧烷低聚物 ( d ) 等之水分解・縮合反應。因此，經由使用觸媒 ( f )，例如，可經由矽烷化合物 ( c ) 與有機矽氧烷低聚物 ( d ) 之重縮合反應生成之聚矽氧烷樹脂之分子量增大，且提昇製得之塗佈膜之硬化速度，同時可製得強度與耐久性等優異之塗佈膜且亦可謀求塗佈膜之厚膜化、易於塗裝作業。

(27)

( g ) 安定向上劑：

本發明之塗佈用組成物，必要時，可含有安定提昇劑 ( g )。本發明使用之安定向上劑 ( g ) 係一種至少選自下述式 ( 5 )



( 式中， $R^{11}$  係正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、正己基、環己基苯基等之碳數 1 ~ 6 個之 1 價的烴基， $R^{12}$  係該碳數 1 ~ 6 個之 1 價的烴基或甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基、月桂氧基、硬脂氧基等之碳數 1 ~ 6 個之烷氧基 )

所示之  $\beta$  - 二酮類、 $\beta$  - 酮酯類、羧酸化合物、二羥基化合物、胺化合物及羥基醛基化合物所成群之化合物。

作為此種安定向上劑係可舉例如乙醯基丙酮、乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯、乙醯乙酸正丙酯、乙醯乙酸異丙酯、乙醯乙酸正丁酯、乙醯乙酸第二丁酯、乙醯乙酸第三丁酯、己烷-2,4-二酮、庚烷-2,4-二酮、庚烷-3,5-二酮、辛烷-2,4-二酮、壬烷-2,4-二酮、5-甲基己烷-2,4-二酮、丙醛酸、草酸、苯二酸、乙醇酸、水楊酸、胺基乙酸、亞氨基乙酸、乙烯二胺四乙酸、乙醇、兒茶酚、乙烯二胺、2,2-聯二吡啶、1,10-菲繞啉、二乙烯三胺、2-乙醇胺、二甲基乙二肟、雙硫脲、蛋氨酸、水楊基醛基等。此些之

中，乙醯丙酮及乙醯乙酸乙酯為佳。

此種之安定向上提昇劑（g）係作為鈦化合物（b）或觸媒特別適合使用有機金屬化合物時。又，安定性向上劑（g）係單獨使用1種或混合2種以上使用。

經由使用安定向上劑（g），且安定向上劑（g）配位於有機金屬化合物類之金屬原子，而其配位為適度調節對於矽烷化合物（c）與有機矽氧烷低聚物（d）之共縮反應的有機金屬化合物類之促進作用，可更進一步提昇製得之塗佈用組成物的保存安定性。

本發明使用之安定性向上劑（g）之量係對於該有機金屬化合物之有機金屬化合物1莫耳而言，一般為2莫耳以上，最佳為3～20莫耳。安定性向上劑（g）之量未達該下限，則固定份濃度高之塗佈用組成物製得之組成物之保存安定性的提昇效果不完全。

（h）填充劑：

本發明之塗佈用組成物係欲製得之塗佈膜之著色、厚膜化等，必要時亦可添加、分散填充劑。

作為本發明使用之填充劑係可舉例如非水溶性之有機顏料；粒子狀、纖維狀或鱗片狀之顏料以外之陶瓷、金屬或合金及此些之金屬的氧化物、氫氧化物、碳化物、氮化物及硫化物等。

具體而言，可舉例如鐵、銅、鋁、鎳、銀、鋅、肥粒鐵、碳黑、不銹鋼、二氧化矽、顏料用氧化鈦、氧化鋁、

氧化鉻、氧化錳、氧化鐵、氧化鋯、氧化鈷、合成模來石、氫氧化鐵、氫氧化鋁碳化矽、氮化矽、氮化硼、硒、矽藻土、消石灰、石膏、滑石、碳酸鋇、碳酸鈣、碳酸鎂、硫酸鋇、皂土、雲母、鋅綠、鉻綠、鈷綠、維利迪安、吉敕特綠、鈷鉻綠、希爾綠、綠土、錳綠、綠顏料、群青、紺青、綠顏料、岩群青、鈷青、硼酸銅、鉬藍、硫酸銅、鈷紫、馬爾斯藍、錳紫、顏料紫、賽陸里安藍、氧化亞鉛、鉛酸鈣、鋅黃、硫化鉛、鋁黃、黃土、鎘黃、鋇黃、鈦黃、氧化鉛、黃顏料、氧化亞銅、鎘紅、硒紅、橙色、鐵紅、鋅白、銻白、鹼性硫酸鉛、鈦白、白色顏料、矽酸鉛、氧化鋯、鎢白、鉛、鋅華、巴金森白、苯二酸鉛、錳白、硫酸鉛、黑鉛、骨黑、鑽石黑、熱原子碳黑、植物性黑、鈦酸鋰鬆晶、二硫化鉬等。此種之填充材料係可單獨使用或使用混合 2 種以上。

填充量之使用量係對於塗佈組成物之全固形份 100 重量份而言，300 重量份為佳。

(i) 其他添加劑：

本發明之塗佈用組成物，必要時，可添加原甲酸甲基、原乙酸甲基、四乙氧基矽烷等之公知的脫水劑；

聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基苯醚、聚氧乙烯脂肪酸酯、聚羧酸型高分子界面活性劑、聚羧酸酯、聚磷酸酯、聚丙烯酸酯、聚醯胺酯、聚乙二醇等之分散劑；

甲基纖維素、乙基纖維素、羥基甲基纖維素、羥基丙

(30)

基纖維素、羥基丙基甲基纖維素等之纖維素類；

胡麻籽油衍生物、鐵矽酸鹽等之增黏劑；

碳酸銨、碳酸氫銨、亞硝酸銨、氫化硼鈉、鈣迭氮基等之無機發泡劑；

偶氮二異丁腈等之偶氮化合物、二苯基磺-3,3'-磺醯肼等之肼化合物、脲氨基化合物、三坐化合物、N-亞硝基化合物等之有機發泡劑；

界面活性劑；

染料等。

又，欲提昇本發明之組成物的塗佈性(亦稱為製膜性)，可添加平坦劑。此種平坦劑係可舉例如 BM-CHEMIE 公司之 BM1000(商品名，以下相同)、BM1100;EF-chemical 公司 EFK772、EFK777;共榮社(股份有限公司)之 Floresirizu;住友 3M(股份有限公司)之 FCseries;東邦化學(股份有限公司)之 FuruonaruTF series 等之氟系的平坦劑；

BYK 公司之 BYKseries;Sshmegmann 公司之 Sshmegoseries; EF-chemical 公司 EFK30、EFK31、EFK34、EFK35、EFK36、EFK39、EFK83、EFK86、EFK88 等之聚矽氧系之平坦劑；

日信化學工業(股份有限公司)之 kafinoru;花王(股份有限公司)之 emarugen、homogenoru 等之醚或酯系之平坦劑。

經由添加此種之平坦劑可完成塗佈膜且改善外觀同

(31)

時，可調製均勻之薄膜。

本發明中平坦劑對於全組成物而言，最佳為使用 0.01 ~ 5 重量% 更佳為 0.02 ~ 3 重量% 之量。

添加平坦劑之方法係以調製本發明之塗佈用組成物之步驟添加或以形成塗佈膜之步驟添加於塗佈膜組成物或以塗佈用組成物之調製步驟與塗佈膜之形成步驟的兩者添加皆可。

## < 塗佈用組成物 >

本發明之塗佈用組成物係含有微粒仔(a)與鈦化合物(b)及/或有機矽氧烷低聚物(d)與矽烷化合物(c)之組成物。此種之塗佈用組成物係至少於微粒子(a)、鈦化合物(b)及/或有機矽氧烷低聚物(d)之存在下，將矽烷化合物(c)經加水分解・分解而可製造。具體而言之，可舉出以下之方法。

### (1) 微粒子(a)為凝膠時：

於微粒子(a)中，添加鈦化合物(b)及/或有機矽氧烷低聚物(d)，攪拌後，再添加矽烷化合物及必要時(e)水及/或有機溶劑及/或觸媒，且水分解・縮合。

### (2) 微粒子(a)為粉末時：

於微粒子(a)，添加(e)水及/或有機溶劑、鈦化合物(b)及/或有機矽氧烷低聚物(d)，例如，添加經由分散機分散之矽烷化合物(c)與必要時之(e)水及/或有機溶劑及/或觸

媒(f)，且水分解・縮合。

於該製造方法(1)及(2)中，成份(b)~(f)係各自一併添加或逐漸添加皆可。特別是，對於微粒子(a)而言之相溶性為低之成份，逐漸添加為佳。因此，「一併添加」係將某1種成份於某時添加，「逐次添加」係將某1種成份經過隨意之時間而添加。又，成份(b)~(d)各自一併添加時，將成份(b)~(d)於某時一併添加為佳，但考慮與微粒子(a)之相溶性，獨立添加各個成份而為佳。

該製造方法(2)中使用之分散機係可舉例如超音波分散機、球磨機、混砂機(濕式微粉碎機)、均質器、超音波均漿器、微粒化裝置、螺旋漿混合機、高剪率混合機等。

經由於微粒子(a)添加鈦化合物(b)及／或有機矽氧烷低聚物(d)，鈦化合物(b)及／或有機矽氧烷低聚物(d)於微粒子(a)吸著及／或反應，可確保微粒子(a)之分散安定性。特別是，微粒子(a)之凝集力強且不易分散時，合併使用鈦化合物(b)與有機矽氧烷(d)者為佳。

又，該製造方法(2)中，於鈦化合物(b)之存在下，經由分散機可使微粒子分散，且可降低微粒子(a)之二次粒徑。又，微粒子(a)經由有機矽氧烷低聚物(d)之該式(3)所示之結構與吸著，可確保於有機矽氧烷低聚物(d)中固定化之分散安定性。

因此，經由添加矽烷化合物(c)，可完成矽烷化合物(c)為黏著劑之角色，且即使微粒子(a)之含有量為多

時，不乳化且可製膜。

本發明之塗佈用組成物中之全固形份濃度，一般為 1 ~ 50 重量%、最佳為 3 ~ 40 重量%。全固形份濃度若過該上限，則保存安定性降低。

本發明之塗佈用組成物，一般依據使用目的而可適當調製，例如可使用作為基材製膜之塗佈膜之材料與劣化塗膜之再塗膜裝用材料。

## < 塗佈膜 >

本發明之塗佈膜係將該塗佈膜，使用例如以下之基材而可形成。

### (基材)

作為該記基材係可舉出鐵、鋁、不鏽鋼等之金屬；

水泥、混凝土、輕量混凝土 (ALC)、軟板、砂漿、石板、石膏、陶瓷、磚等之無機窯業系材料；

酚樹脂、環氧樹脂、丙烯酸樹脂、聚酯、聚碳酸酯、聚乙烯、聚丙烯、ABS 樹脂 (丙烯酸 - 丁二烯 - 乙烯樹脂)、熱可塑性原蒔烷系樹脂等之塑膠成型品；

聚乙烯、聚丙烯、聚乙烯醇、聚碳酸酯、聚對苯二甲酸乙二醇酯、聚脲烷、聚亞氨基、聚丙烯基、聚氯化乙烯、熱可塑性原蒔烷系樹脂等之塑膠膜；

矽晶圓、石英玻璃、玻璃等之無機材料與木材、紙等。

(34)

此些之基材係將基底調整、密著性提高、多孔質基材之填縫、平滑化、製造紋路等作為目的，而給予表面處理為佳。

作為對於金屬系基材之表面處理係研磨、脫脂、電鍍處理、鉻酸鹽處理、火焰處理、偶合處理等；

作為對於塑膠系基材之表面處理係助熔處理、藥品處理、脫脂、火焰處理、氧化處理、蒸氣處理、電暈處理、紫外線照射處理、等離子處理、離子處理等；

作為對於無機窯業系基材之表面處理係可舉例如研磨、填縫、製造紋路等；

作為對於木質基材之表面處理係可舉例如研磨、填縫、防蟲處理等；

作為對於紙質基材之表面處理係可舉例如填縫、防蟲處理等；

作為劣化塗膜之表面處理係可舉例如除銹等。

又，欲確保基材與其之密著性，使用啓發劑為佳。

(塗佈膜形成方法)

形成本發明之塗佈膜之方法係可舉例如將該塗佈用組成物製膜為基材後，將其塗膜乾燥之方法。

該塗佈用組成物製膜為基材之方法係可舉例如使用刷毛、輥塗機、棒塗機、流塗機、離心機、超音波塗佈機(微)凹版塗佈機等之塗佈；浸塗佈機；流塗；噴塗機；網版；電著；蒸著等之方法等。

將經由此些方法之塗佈用組成物製膜為基材後，於常

(35)

溫下經由乾燥或於 30~200℃ 左右之溫度下，加熱 1~60 分鐘經由乾燥而可形成安定的塗佈膜。

製膜本發明之塗佈用組成物，塗佈 1 次時，可形成乾燥膜厚 0.05~20  $\mu\text{m}$  左右、塗佈 2 次時，可形成乾燥膜厚 0.1~40  $\mu\text{m}$  左右之塗佈膜。

## 【實施方式】

以下，將本發明經由實施例說明，但本發明並不限定於其實施例。又，實施例及比較例中之份及% 係並不特別限制，但可作為重量基準。又，將塗佈用組成物經由下述之方法以評價。

### (1) 保存安定性：

將塗佈用組成物於聚乙烯製瓶內，以常溫密栓保存 1 個月，是否膠化係經由目視以判定。關於無膠化者，經由東京計器(股份有限公司)製作之 BM 型黏度計以進行黏度測定。依據以下之基準，評價塗佈組成物之保存安定性。

◎：密閉保存前後之黏度變化率為 20% 以下

○：密閉保存前後之黏度變化率超過 20%

x：密閉保存後，產生膠化

### (2) 透明性：

將塗佈組成物以異丙醇稀釋為固形份濃度 5%，於石英玻璃上，以 ROD.NO.3 之棒塗機(日本 Cedars 製作)且以

(36)

乾燥膜厚為  $0.2\ \mu\text{m}$  之方法塗佈後，以  $150^{\circ}\text{C}$  乾燥 1 小時。使用 GARDNER 公司製造之漢司試驗器(haze-gard plus illuminant CIE-C)以測定塗佈膜之全光線透過率。依據下述基準以評價塗佈膜之透明性。

- ◎：全光線透過率超過 80%
- ：全光線透過率為 60~80%
- ×：全光線透過率未達 60%

(3) 密著性：

關於該透明性試驗中製作之塗佈膜，依據 JIS、K5400 之棋盤格試驗(格子 100 個)，實施 3 次之膠帶剝離試驗，經由不剝離之格子數的平均值以評價。

(4) 光觸媒作用之超親水化：

使用  $1.0\text{mW}/\text{cm}^2$  黑光燈對於該透明性試驗中製作之塗佈膜照射 72 小時後，測定水之接觸角。

< 實施例 1 >

將作為微粒子(a)之銳鈦礦型的氧化鈦 60 份、作為鈦化合物(b)之四正丁氧基鈦之 10 量體(日本曹達(股份有限公司)製作、商品名:B-10)32 份、作為矽烷化合物(c)之甲基三甲氧基矽烷 200 份與  $\gamma$ -甲基丙烯氧基丙基三甲氧基矽烷 41 份及作為有機溶劑(e)之異丙醇 44 份，放入容器中，加入  $0.3\text{mm}$  氧化鋯球粒 300 份，經由球磨機，以

(37)

1500rpm 攪拌，分散 1 小時。添加作為有機溶劑之異丙醇 577 份，除去球粒後，添加作為觸媒(f)之二－異丙氧基・乙基乙醯乙酸鹽鋁 10 份、水(e)50 份，以 60℃ 攪拌加熱 4 小時，製得固形份濃度約 20% 之塗佈組成物 A。製得之組成物 A 之保存安定性係◎，塗膜之透明性係◎，無剝離之格子的平均值係 100 個，水之接觸角係 4 度。

#### < 實施例 2 >

將作為微粒子之異丙醇分散之固形份濃度約 20% 之金紅石型的氧化鈦 300 份、作為有機矽氧烷低聚物(d)之含有烷氧基矽烷基/聚(氧乙烯/氧丙烯)基的二甲基矽氧烷低聚物(日本 unicar(股份有限公司)製作之 MAC2101)29 份、作為矽烷化合物(c)之甲基三甲氧基矽烷 200 份與  $\gamma$ －環氧丙烷氧基丙基三甲氧基矽烷 19 份及作為有機溶劑(e)之異丙醇 413 份添加入容器中，於室溫下攪拌 1 小時攪拌後，作為觸媒(f)之二－異丙氧基・乙基乙醯乙酸鹽鋁 10 份、水(e)43 份，於 60℃ 下攪拌加熱 4 小時，製得固形份濃度約 20% 之塗佈組成物 B。製得之組成物 B 之保存安定性係◎，塗膜之透明性係◎，無剝離之格子的平均值係 100 個。

#### < 實施例 3 >

將微粒子(a)之白色導電性氧化鈦( $\text{SnO}_2/\text{Sb}$  被覆  $\text{TiO}_2$ )60 份、作為鈦化合物(b)之四異丙氧基鈦之 10 量體

(38)

(日本曹達(股份有限公司)製作之 A-10)32 份、作為矽烷化合物(c)之甲基三甲氧基矽烷 200 份與二甲基二甲氧基矽烷 47 份及作為有機溶劑(e)之異丙醇 44 份放入容器中，加上 0.3mm 氧化鋯球粒 300 份經由球磨機，以 1500 rpm 攪拌・分散 1 小時。添加作為有機溶劑(e)之異丙醇 567 份，除去球粒後，添加作為觸媒(f)之二－異丙氧基・乙基乙醯乙酸鹽鋁 10 份、水(e)50 份，於 60℃ 下，加熱攪拌 4 小時，製得固形份濃度約 20% 之塗佈組成物 C。製得之組成物 C 之保存安定性係◎，塗膜之透明性係◎，無剝離之格子的平均值係 100 個。

#### < 實施例 4 >

將作為微粒子(a)之氧化鈾 80 份、作為鈦化合物(b)之四正丁氧基鈦之 7 量體(日本曹達(股份有限公司)製作之 B-7)42 份、作為矽烷化合物(c)之甲基三甲氧基矽烷 134 份、作為有機矽氧烷低聚物(d)之含有烷氧基矽烷基/聚(氧乙烯/氧丙烯)基的二甲基矽氧烷低聚物(日本 unicar(股份有限公司)製作之 MAC2101)36 份及作為有機溶劑(e)之異丙醇 57 份放入容器中，加入 0.3mm 氧化鋯球粒 400 份，經由球磨機，於 1500 rpm 攪拌・分散 1 小時。添加作為有機溶劑(e)之異丙醇 610 份，除去球粒後，添加作為觸媒(f)之二－異丙氧基・乙基乙醯乙酸鹽鋁 10 份、作為水(e)之 30 份，於 60℃ 下加熱攪拌 4 小時，製成固形份濃度約 20% 之塗佈組成物 D。製成之組成物 D 之保存安定性

(39)

係◎，塗膜之透明性係◎，無剝離之格子的平均值係 100 個。

#### < 實施例 5 >

將微粒子(a)之氧化鋯 80 份、作為鈦化合物(b)之二 - 正丁氧基・雙(乙醯丙酮鹽)鈦 42 份、作為矽烷化合物(c)之甲基三甲氧基矽烷 134 份、作為有機矽氧烷低聚物(d)之含有烷氧基矽烷基/聚(氧乙烯/氧丙烯)基的二甲基矽氧烷低聚物((unicar(股份有限公司)製作之 MAC2101)36 份及作為有機溶劑(e)之異丙醇 57 份放入容器中，加入 0.3mm 氧化鋯球粒 400 份，經由球磨機，於 1500 rpm 攪拌・分散 1 小時。添加作為有機溶劑(e)之異丙醇 577 份，除去球粒後，添加作為觸媒(f)之二 - 異丙氧基・乙基乙醯乙酸鹽鋁 10 份、作為水(e)之 30 份，於 60℃ 下加熱攪拌 4 小時，製成固形份濃度約 20% 之塗佈組成物 E。製成之組成物 E 之保存安定性係◎，塗膜之透明性係◎，無剝離之格子的平均值係 100 個。

#### < 實施例 6 >

作為微粒子(a)之銳鈦礦型的氧化鈦 120 份、作為鈦化合物(b)之四正丁氧基鈦之 10 量體(日本曹達(股份有限公司)製作之 B-10)28 份、作為矽烷化合物(c)之甲基三甲氧基矽烷 64 份、作為有機聚矽氧低聚物(d)之含有烷氧基矽烷基/聚(氧乙烯/氧丙烯)基的二甲基矽氧烷低聚物((日

(40)

本 unicar(股份有限公司)製作之 MAC2101)36 份及作為有機溶劑(e)之丙烯醇單丙基醚 72 份放入 7 容器中，加入 0.3mm 氧化鋯球粒 500 份，經由球磨機，於 1500 rpm 攪拌・分散 1 小時。添加作為有機溶劑(e)之異丙醇 660 份，除去球粒後，添加作為觸媒(f)之二－異丙氧基・乙基乙醯乙酸鹽鋁 5 份、水(e)15 份，於 60℃ 下加熱攪拌 4 小時，製成固形份濃度約 20% 之塗佈組成物 F。製成之組成物 F 之保存安定性係◎，塗膜之透明性係◎，無剝離之格子的平均值係 100 個，水之接觸角係 2 度。

#### < 實施例 7 >

將作為微粒子(a)之銳鈦礦型之氧化鈦 140 份、作為鈦化合物(b)之四正丁氧基鈦之 10 量體(日本曹達(股份有限公司)製作之 B-10)28 份、作為矽烷化合物(c)之甲基三甲氧基矽烷 31 份與  $\gamma$ -甲基丙烯氧基丙基三甲氧基矽烷 15 份、作為有機矽氧烷(d)之含有烷氧基矽烷基/聚(氧乙烯/氧丙烯)基的二甲基矽氧烷低聚物(日本 unicar(股份有限公司)製作之 MAC2101)24 份及作為有機溶劑(e)之異丙醇 72 份放入容器中，加入 0.3mm 氧化鋯球粒 600 份，經由磨球機以 1500 rpm 攪拌・分散 1 小時。添加作為有機溶劑(e)之異丙醇 680 份，除去球粒後，添加作為觸媒(f)之二－異丙氧基・乙基乙醯乙酸鹽鋁 4 份、水(e)10 份，於 60℃ 下加熱攪拌 4 小時，製成固形份濃度約 20% 之塗佈組成物 G。製成之組成物 G 之保存安定性係◎，塗膜之

(41)

透明性係◎，無剝離之格子的平均值係100個，水之接觸角係2度。

< 比較例 >

將作為微粒子(a)之銳礦型之氧化鈦60份、作為矽烷化合物之甲基三甲氧基矽烷200份與 $\gamma$ -甲基丙烯氧基丙基三甲氧基矽烷41份及作為有機溶劑(e)之異丙醇44份放入於容器中，加入0.3mm氧化鋯球粒300份，經由磨球機以1500rpm攪拌・分散1小時。添加作為有機溶劑(e)之異丙醇545份，除去球粒後，添加作為觸媒(f)之二-異丙氧基・乙基乙醯乙酸鹽鋁10份、水(e)50份，於60℃下加熱攪拌4小時，製成固形份濃度約20%之塗佈組成物a。製成之組成物a之保存安定性係極為不佳，且靜置1小時後分離、沈降(保存安定性:x)。塗膜之透明性係x。

產業上之利用可能性

依據本發明，一種含有金屬微粒子及/或金屬氧化物微粒子之塗佈組成物，即使金屬微粒子及/或金屬氧化物微粒子為高含有量，亦可製得分散性佳、透明性高之塗膜的塗佈用組成物。

使用本發明之塗佈用組成物形成之塗膜係可廣泛利用於透明性高之光學材料、觸媒材料、電子材料、感知器材料、光觸媒材料等之廣泛領域。

## 伍、中文發明摘要

發明之名稱：塗佈用組成物

本發明之塗佈用組成物係一種含有(a)金屬微粒子及/或金屬氧化物微粒子與(b)特定結構之鈦化合物及/或(d)特定之結構的有機矽氧烷低聚物與(c)特定之結構的矽烷化合物之塗佈用組成物，其特徵為即使微粒子(a)為高濃度，分散性良好且具有高透明性之塗膜製得之矽烷系塗佈用組成物。

## 陸、英文發明摘要

發明之名稱：

- 柒、（一）、本案指定代表圖為：無  
（二）、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

(3)

及其衍生物及上述式(1)所示之鈦醯化合物及其衍生物所成群之鈦化合物，

及(c)至少一種選自下述式(2)



(式中， $R^3$ 係碳數 1~8 個之 1 價的有機基，且複數個存在時，可相同或相異皆可； $R^4$ 係選自碳數 1~5 個之烷基或碳數 1~6 個之醯基，且複數個存在時，可相同或相異皆可； $n$ 為 0~3 之整數)所示之有機矽烷及其衍生物所成群之矽烷化合物。

又，關於本發明之第二的塗佈用組成物，其特徵為含有

(a)金屬微粒子及/或金屬氧化物微粒子

(c) 至少一種選自下述式(2)



(式中， $R^3$ 係碳數 1~8 個之 1 價的有機基，且複數個存在時，可相同或相異皆可； $R^4$ 係選自碳數 1~5 個之烷基或碳數 1~6 個之醯基，且複數個存在時，可相同或相異皆可； $n$ 為 0~3 之整數)所示之有機矽烷及其衍生物所成群之矽烷化合物，及(d)具有 Si-O 鍵結且重量平均分子量為 300~100,000，且下述式(3)

(1)

## 拾、申請專利範圍

第 92122158 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 95 年 12 月 25 日修正

1. 一種塗佈用組成物，其特徵為含有

(a) 金屬微粒子及 / 或金屬氧化物微粒子、

(b) 至少一種選自下述式 (1)



(式中， $R^1$  係碳數 1～8 個之有機基，且複數個存在時，可相同或相異皆可； $R^2$  係選自碳數 1～6 個之烷基、碳數 1～6 個之醯基及苯基所成群之有機基，且複數個存在時，可相同或相異皆可； $m$  為 0～3 之整數) 所示之鈦烷氧基金屬及其衍生物、及上述式 (1) 所示之鈦醯化合物及其衍生物所成群之鈦化合物

及 (c) 至少一種選自下述式 (2)



(式中， $R^3$  係碳數 1～8 個之 1 價的有機基，且複數個存在時，可相同或相異皆可； $R^4$  係碳數 1～5 個之烷基或碳數 1～6 個之醯基，且複數個存在時，可相同或相異皆可； $n$  為 0～3 之整數) 所示之有機矽烷及其衍生物所成群之矽烷化

(2)

合物。

2.一種塗佈用組成物，其特徵為含有

(a)金屬微粒子及/或金屬氧化物微粒子、

(b) 至少一種選自下述式(1)



(式中， $R^1$ 係碳數1~8個之1價的有機基，且複數個存在時，可相同或相異皆可； $R^2$ 係選自碳數1~6個之烷基、碳數1~6個之醯基及苯基所成群之有機基，且複數個存在時，可相同或相異皆可； $m$ 為0~3之整數)所示之鈦烷氧基金屬及其衍生物及上述式(1)所示之鈦醯化合物及其衍生物所成群之鈦化合物、

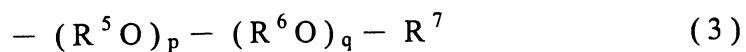
(c) 至少一種選自下述式(2)



(式中， $R^3$ 係碳數1~8個之1價的有機基，且複數個存在時，可相同或相異皆可； $R^4$ 係碳數1~5個之烷基或碳數1~6個之醯基，且複數個存在時可相同或相異皆可； $n$ 為0~3之整數)所示之有機矽烷及其衍生物所成群之矽烷化合物，

及(d)具有Si-O鍵結，且重量平均分子量為300~100,000，且含有下述式(3)

(3)



(式中， $R^5$  及  $R^6$  係碳數 1~5 個之烷基，且複數個存在時，可相同或相異皆可； $R^7$  係選自氫原子或碳數 1~5 個之烷基、 $p$  及  $q$  之  $p+q$  之值為 2~50 之數)所示結構之有機矽氧烷低聚物。

3. 如申請專利範圍第 1 項~第 2 項中任一項之塗佈用組成物，其中尚含有(f)觸媒。

4. 一種塗佈膜，其特徵為由如申請專利範圍第 1 項~第 3 項中任一項之塗佈用組成物所製成。