

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関  
国際事務局



(43)国際公開日  
2001年2月22日 (22.02.2001)

PCT

(10)国際公開番号  
**WO 01/12737 A1**

- (51)国際特許分類: C09D 183/04, 7/12  
(21)国際出願番号: PCT/JP00/05477  
(22)国際出願日: 2000年8月16日 (16.08.2000)  
(25)国際出願の言語: 日本語  
(26)国際公開の言語: 日本語  
(30)優先権データ:  
特願平11/229909 1999年8月16日 (16.08.1999) JP  
(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): ジェイエスアール株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央区築地二丁目11番24号 Tokyo (JP).  
(72)発明者; および  
(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 河原弘二
- (KAWAHARA, Kouji) [JP/JP]. 嶋田遵生子 (SHIMADA, Mibuko) [JP/JP]. 阪上俊規 (SAKAGAMI, Toshinori) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内 Tokyo (JP).  
(74)代理人: 弁理士 白井重隆 (SHIRAI, Shigetaka); 〒105-0003 東京都港区西新橋2丁目2番5号 吉川ビル3階 Tokyo (JP).  
(81)指定国(国内): US.  
(84)指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  
添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドノート」を参照。



(54) Title: COATING COMPOSITION AND CURED OBJECT

**WO 01/12737 A1**

(54)発明の名称: コーティング組成物および硬化体

(57) Abstract: A coating composition which comprises: at least one member selected from the group consisting of organosilanes represented by the general formula  $(R^1)_nSi(OR^2)_{4-n}$  (wherein  $R^1$  represents a  $C_{1-15}$  monovalent organic group, and when two  $R^1$ 's are present, then they are the same or different;  $R^2$ 's are the same or different and each represents  $C_{1-5}$  alkyl,  $C_{1-6}$  acyl, or phenyl; and  $n$  is an integer of 0 to 2), hydrolyzates of the organosilanes, and condensates of the organosilanes; and fine particles of and/or a sol of a metal oxide containing titanium, zirconium, and tin metals. It optionally further contains a siloxane oligomer having SiO bonds and a weight-average molecular weight of 300 to 100,000. The coating composition gives an organosilane coating material which has excellent storage stability and forms a coating film excellent in appearance, adhesion, weatherability, etc., having high hardness and ultraviolet-absorbing ability, and capable of preventing an organic primer or a substrate from deteriorating.

[続葉有]



## (57) 要約:

一般式  $(R^1)_n Si(O R^2)_{4-n}$  (式中、 $R^1$ は、2個存在するときは同一または異なり、炭素数1～15の1価の有機基を示し、 $R^2$ は、同一または異なり、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～6のアシル基またはフェニル基を示し、 $n$ は0～2の整数である)で表されるオルガノシラン、該オルガノシランの加水分解物および該オルガノシランの縮合物の群から選ばれた少なくとも1種、チタン、ジルコニウムおよびスズの金属を含む金属酸化物の、微粒子および／またはゾル、ならびに必要に応じて、SiO結合を有し、重量平均分子量が300～100,000のシロキサンオリゴマー、を含有するコーティング用組成物により、保存安定性に優れ、かつ塗膜外観、密着性、耐候性などに優れ、硬度が高く、かつ紫外線吸収能を有し、有機下地や基板の劣化を防止することが可能な、オルガノシラン系コーティング材を得る。

## 明細書

## コーティング組成物および硬化体

## 5 技術分野

本発明は、コーティング組成物および硬化体に関する。さらに詳細には、特定波長の紫外線吸収能を有する金属酸化物の微粒子やゾルを含有する、オルガノシラン系の紫外線吸収性コーティング組成物およびそれから得られる紫外線吸収性硬化体に関する。

10

## 背景技術

ブラウン管、液晶表示素子、プラズマディスプレイパネルなどの光デバイスは、紫外線の漏れにより、液晶や有機膜が劣化するという問題がある。また、蛍光灯表面や、自動車の窓ガラス、眼鏡レンズ、太陽電池などについても、紫外線をカットする必要性がある。これらに用いられる紫外線吸収性塗膜の要求性能としては、紫外線はカットしても可視光線は十分透過し、透明性に優れること、基板との密着性が良いこと、長期間、紫外線吸収能が低下しないこと、塗膜自体の耐候性に優れることなどが挙げられる。このほか、光デバイス用途としては、素子の電圧保持率を低下させないために、絶縁性に優れることが重要な要求性能となる。

従来、無機系微粒子からなる紫外線吸収剤や、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系などの有機系紫外線吸収剤を配合した塗料やプラスチックフィルムが用いられているが、上記性能を全て満たす紫外線吸収性塗膜は得られていなかった。

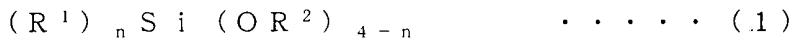
本発明は、上記問題点を背景になされたもので、保存安定性に優れ、塗膜とした場合、高硬度で耐候性、耐光性、透明性に優れ、長期耐久

密着性を有し、かつ紫外線吸収能が半永久的に持続し、絶縁性、高屈折率を有し、低温あるいは常温にて成膜することが可能なオルガノシリコサン系のコーティング材およびそれより得られる硬化体を提供することを目的とする。

5

### 発明の開示

本発明は、(A)；(A-1)下記一般式(1)



(式中、 $R^1$ は、2個存在するときは同一または異なり、炭素数1～10の1価の有機基を示し、 $R^2$ は、同一または異なり、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～6のアシル基またはフェニル基を示し、 $n$ は0～2の整数である)で表されるオルガノシリラン、該オルガノシリランの加水分解物および該オルガノシリランの縮合物の群から選ばれた少なくとも1種、ならびに

15 (B)チタン酸化物、ジルコニウム酸化物およびスズ酸化物を含む金属酸化物の、微粒子および／またはゾルを含有することを特徴とするコーティング組成物に関する。

上記コーティング組成物は、(A)成分として、さらに(A-2)  
S i O結合を有し、重量平均分子量が300～100,000のシリカサンオリゴマー、を含有してもよい。

また、本発明は、上記コーティング組成物から得られる塗膜を有することを特徴とする硬化体に関する。

本発明のコーティング組成物は、結合剤である上記(A-1)成分、紫外線吸収能を有する特定の金属酸化物の組み合わせからなる(B)成分、さらに必要に応じて、結合剤である(A-2)成分を主成分とするため、特に、基材への密着性に優れ、高硬度であり、長期耐久性に優れ、紫外線吸収能が半永久的に持続し、かつ絶縁性にも優れると

いう特性を有する。

(A - 1) ) 成分；

(A) 成分として、(A - 1) 上記一般式(1)で表されるオルガノシラン(以下「オルガノシラン(1)」という)、オルガノシラン(1)の加水分解物、およびオルガノシラン(1)の縮合物から選択された少なくとも1種であり、本発明の組成物中においては結合剤としての働きをするものである。すなわち、(A - 1) 成分は、これら3種のうちの1種だけでもよいし、任意の2種の混合物であってもよいし、3種類すべてを含んだ混合物であってもよい。なお、加水分解物と縮合物を総称して、以下、加水分解縮合物ともいう。

ここで、上記オルガノシラン(1)の加水分解物は、オルガノシラン(1)に2~4個含まれるOR<sup>2</sup>基がすべて加水分解されている必要はなく、例えば、1個だけが加水分解されているもの、2個以上が加水分解されているもの、あるいはこれらの混合物であってもよい。

また、上記オルガノシラン(1)の縮合物は、オルガノシラン(1)の加水分解物のシラノール基が縮合してSi-O-Si結合を形成したものであるが、本発明では、シラノール基がすべて縮合している必要はなく、僅かな一部のシラノール基が縮合したもの、縮合の程度が異なるものの混合物などをも包含した概念である。

一般式(1)において、R<sup>1</sup>の炭素数1~15の1価の有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ヘキシリル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、n-2-エチルヘキシリル基などのアルキル基；アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、バレリル基、ベンゾイル基、トリオイル基、カブロ

イル基などのアシル基；ビニル基、アリル基、シクロヘキシル基、フェニル基、エポキシ基、グリシジル基、（メタ）アクリルオキシ基、ウレイド基、アミド基、フルオロアセトアミド基、イソシアナート基などのほか、これらの基の置換誘導体などを挙げることができる。

5 R<sup>1</sup> の置換誘導体における置換基としては、例えば、ハロゲン原子、置換もしくは非置換のアミノ基、水酸基、メルカプト基、イソシアナート基、グリシドキシ基、3, 4-エポキシシクロヘキシル基、（メタ）アクリルオキシ基、ウレイド基、アンモニウム塩基、ケトエステル基などを挙げることができる。ただし、これらの置換誘導体からなるR<sup>1</sup>の炭素数は、置換基中の炭素原子を含めて15以下である。

一般式（1）中に、R<sup>1</sup>が2個存在するときは、相互に同一でも異なってもよい。

また、R<sup>2</sup>の炭素数1～5のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基などを挙げることができ、炭素数1～6のアシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、バレリル基、カブロイル基などを挙げることができる。

一般式（1）中に複数個存在するR<sup>3</sup>は、相互に同一でも異なってもよい。

このようなオルガノシラン（1）の具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトラ-i-プロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシシランなどのテトラアルコキシシラン類；メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、i-プロピルトリメトキシシラン、i-プロピルトリエトキ

シシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、n-ブチルトリエトキシシラン、n-ペンチルトリメトキシシラン、n-ヘキシルトリメトキシシラン、n-ヘプチルトリメトキシシラン、n-オクチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、  
5 シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、3-ア  
10 ミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-ヒドロキシエチルトリメトキシシラン、2-ヒドロキシエチルトリエトキシシラン、2-ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、2-ヒドロキシプロピルトリエトキシシラン、3-ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、3-ヒドロキシプロピルトリエトキシシラン、  
15 3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアナートプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロ  
20 ピルトリエトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、3-(メタ)アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイド  
25 プロピルトリエトキシシランなどのトリアルコキシシラン類；ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジ-n-プロピルジメトキシシラン、ジ-n-プロピルジエトキシシラン、ジ-i-プロピルジメ

トキシシラン、ジ-*i*-プロピルジエトキシシラン、ジ-*n*-ブチルジメトキシシラン、ジ-*n*-ブチルジエトキシシラン、ジ-*n*-ペンチルジメトキシシラン、ジ-*n*-ペンチルジエトキシシラン、ジ-*n*-ヘキシリジメトキシシラン、ジ-*n*-ヘキシリジエトキシシラン、ジ-*n*-ヘプチルジメトキシシラン、ジ-*n*-ヘプチルジエトキシシラン、ジ-*n*-オクチルジメトキシシラン、ジ-*n*-オクチルジエトキシシラン、ジ-*n*-シクロヘキシリジメトキシシラン、ジ-*n*-シクロヘキシリジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシランなどのジアルコキシシラン類のほか、メチルトリアセチルオキシシラン、ジメチルジアセチルオキシシランなどを挙げることができる。

これらのうち、トリアルコキシシラン類、ジアルコキシシラン類が好ましく、また、トリアルコキシシラン類としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシランが好ましく、さらに、ジアルコキシシラン類としては、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシランが好ましい。

本発明において、オルガノシラン（1）の好ましい組成としては、一般式（1）における  $n = 0$  のオルガノシランが 0 ~ 80 %、好ましくは 0 ~ 70 %、 $n = 1$  のオルガノシランが 5 ~ 100 %、好ましくは 10 ~ 100 %、 $n = 2$  のオルガノシランが 0 ~ 80 %、好ましくは 0 ~ 70 % である。特に、トリアルコキシシラン（ $n = 1$ ）のみ、あるいは、トリアルコキシシラン 40 ~ 95 モル% とジアルコキシシラン（ $n = 2$ ）60 ~ 5 モル%との組み合わせが好ましい。ジアルコキシシランをトリアルコキシシランと併用することにより、得られる塗膜を柔軟化し、耐アルカリ性を向上させることができる。

オルガノシラン（1）は、そのまま、あるいは加水分解物および／または縮合物として使用される。オルガノシラン（1）を加水分解物

および／または縮合物として使用する場合は、あらかじめ加水分解・縮合させて（A-1）成分として使用することもできるが、後述するように、オルガノシラン（1）を残りの成分と混合して組成物を調製する際に、適量の水を添加することにより、オルガノシラン（1）を5 加水分解・縮合させて、（A-1）成分とすることが好ましい。

本発明の組成物は、（A）成分として、さらに下記（A-2）成分を併用してもよい。

（A-2）成分；

（A-2）成分は、SiO結合を有し、重量平均分子量が300～1000,000のシロキサンオリゴマーであり、単独で使用しても2種以上の混合物であってもよい。SiO結合におけるSiに対するOの割合は、通常、0.5～2の範囲にあり、単独のオリゴマーとしては、1のもの（2官能オリゴマー）、1.5のもの（3官能オリゴマー）、2のもの（4官能オリゴマー）を挙げができるが、中でもSiに対するOの割合が1.5であるシロキサンオリゴマーが好ましい。（A-2）成分の製法は、特に規定はないが、主にクロロシランの縮合物あるいはアルコキシシランの縮合物が好ましい。

上記シロキサンオリゴマーにおいて、シロキサンの末端官能基は、水酸基、ハロゲン原子または炭素数1～15の有機基であり、部分的に加水分解・縮合したものであってもよい。

上記ハロゲン原子としては、フッ素、塩素などが挙げられる。

また、炭素数1～15の有機基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ヘキシリル基、n-ヘプチル基、25 n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、2-エチルヘキシリル基などのアルキル基；

- アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、バレリル基、ベンゾイル基、トリオイル基などのアシル基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などのアルコキシル基；メトキシシリル基、エトキシシリル基、プロポキシシリル基、ブトキシシリル基などのアルコキシシリル基；ビニル基、アリル基、アセトキシル基、アセトキシリル基、シクロヘキシル基、フェニル基、グリシジル基、（メタ）アクリルオキシ基、ウレイド基、アミド基、フルオロアセトアミド基、イソシアナート基などのほか、これらの基の置換誘導体などを挙げることができる。
- 10 上記置換誘導体における置換基としては、例えば、ハロゲン原子、置換もしくは非置換のアミノ基、水酸基、メルカプト基、イソシアナート基、グリシドキシ基、3，4-エポキシシクロヘキシル基、（メタ）アクリルオキシ基、ウレイド基、アンモニウム塩基、ケトエステル基などを挙げることができる。
- 15 (A-2) 成分の重量平均分子量は、300～100,000、特に好ましくは600～50,000である。300未満では、得られる塗膜の柔軟性が不足し、一方、100,000を超えると、得られるコーティング組成物が保存安定性に乏しいものとなるため、好ましくない。
- 20 (A-1) 成分と(A-2)成分との使用割合は、(A-1)成分5～95重量%、好ましくは10～90重量%、(A-2)成分5～95重量%、好ましくは10～90重量%〔ただし、(A-1)+(A-2)=100重量%〕である。(A-1)成分が5重量%未満では、得られるコーティング組成物が硬化性に乏しいものとなる場合があり、一方、95重量%を超えると、耐クラック性が低下する場合がある。
- 25 なお、本発明の組成物において、上記シロキサンオリゴマーは、通常、上記のオルガノシラン(1)とともに、共・加水分解、縮合され

る。この場合、オルガノシラン（1）およびシロキサンオリゴマーの加水分解・縮合に用いられる水の使用量は、オルガノシラン（1）およびシロキサンオリゴマーの合計1モルに対して、通常、0.3～3モル、好ましくは、0.4～2モル程度である。

5 この際の加水分解・縮合反応、すなわち本発明の組成物の調製における反応は、温度30～80℃、好ましくは40～70℃、反応時間0.5～10時間、好ましくは1～7時間程度である。

また、本発明の組成物において、（A-1）成分と（A-2）成分とが共加水分解・縮合した場合の共加水分解縮合物（加水分解物および／またはその縮合物）の重量平均分子量は、通常、500～1000, 1000、好ましくは、600～800, 000、さらに好ましくは、1,000～50,000程度である。

また、（A）成分の市販品には、三菱化学（株）製のMKCシリケート、コルコート社製のエチルシリケート、東レ・ダウコーニング社製のシリコンレジン、東芝シリコーン（株）製のシリコンレジン、信越化学工業（株）製のシリコンレジン、ダウコーニング・アジア（株）製のヒドロキシル基含有ポリジメチルシロキサン、日本ユニカ（株）製のシリコンオリゴマーなどがあり、これらをそのまま、または縮合させて使用してもよい。

20 本発明において、（A）成分は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

（B）成分；

本発明の組成物における（B）成分は、チタン酸化物、ジルコニアム酸化物およびスズ酸化物を含有してなる金属酸化物の微粒子および／またはゾルからなり、紫外線吸収能を有する。

本発明の組成物においては、（B）成分の紫外線吸収能により、塗膜性能を実質的に損なうことなく、塗膜の紫外線吸収能を得ることが

でき、紫外線による有機物の劣化を防止することができる。

(B) 成分は、例えば、二酸化チタン ( $TiO_2$ ) 、酸化ジルコニウム ( $ZrO_2$ ) および酸化スズ ( $SnO_2$ ) 、それぞれの金属酸化物 3 種の混合物でも固溶体であってもよいし、あるいは、チタン、ジルコニウムおよびスズからなる 3 種の金属からなる合金もしくは固溶体を酸化してなる金属酸化物の複合体であってもよく、特に限定されない。このように、本発明の組成物において用いられる (B) 成分は、例えば、 $Ti - Zr - Sn$  系金属酸化物の三元固溶体 (コロイド) である。

(B) 成分の組成は、 $Ti$ 、 $Zr$  および  $Sn$  の全金属量中、 $Ti$  含量が、通常、10～70 重量%、好ましくは 15～60 重量% (ただし、 $Ti + Zr + Sn = 100$  重量%) である。 $Ti$  含量が 10 重量% 未満では、十分な紫外線吸収能が得られず、一方、70 重量% を超えると、チタン酸化物の有機分解能により液晶等の有機組成が分解される可能性がある。

また、 $Zr$  含量および  $Sn$  含量は、各々 1 重量%～89 重量% である。

(B) 成分の存在形態は、微粒子からなる粉体、微粒子が水中に分散した水系ゾル、メチルアルコールなどの極性溶剤やトルエンなどの非極性溶剤中に分散した溶剤系ゾルがある。溶剤系ゾルの場合、上記三元系微粒子の分散性によって、さらに水や溶媒で希釈して用いてよい。これらの 3 元系微粒子の平均粒子径は、紫外線吸収能の観点では小さいほど好ましく、好ましくは、0.5  $\mu m$  以下、特に好ましくは 0.1  $\mu m$  以下である。(B) 成分を微粒化することで、300 nm 以下の紫外線を 80 % 以上吸収することができ、かつ劣化がなく半永久的に使用できる紫外線吸収剤とすることができます。また、均一分散性が良好であるため、透明性、保存安定性などの優れたコーティ

ング組成物を得ることができる。これら微粒子やゾルは、分散性および保存安定性の向上や光触媒活性防止などの目的で、界面活性剤、分散剤、カップリング剤などを添加したり、これらにより表面処理を行ったものも好ましく用いられる。

5 (B) 成分が水系ゾルあるいは溶媒系ゾルである場合の固形分濃度は、60重量%以下が好ましく、さらに好ましくは50重量%以下である。この固形分濃度は、通常、上記水の量によって調整される。

(B) 成分を本発明の組成物中に配合する方法としては、上記(A)成分、および後述するその他の添加剤などからなる組成物の調製後に  
10 添加してもよく、あるいは本発明の組成物の調製時に添加し、(B)成分の存在下で、(A)成分を構成するオルガノシランやシロキサンなどを加水分解・縮合させることもできる。(B)成分を組成物の調製時に添加すると、(B)成分中の半導体化合物を(A)成分などと共に縮合させることができ、(B)成分の分散性を向上させることができる。  
15 また、(B)成分が水系ゾルである場合は、組成物の調製時に添加するのが好ましく、また後述する(D)成分の配合により系内の粘性が上昇する場合にも、(B)成分を組成物の調製時に添加する方が好ましい。

(B)成分の市販品には、日産化学工業(株)製のHIT-30M、  
20 HIT-32Mなどが挙げられる。

本発明の組成物において、(B)成分は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

(B)成分の使用量は、(A)成分の加水分解縮合物100重量部に対し、固形分で、通常、0.5～500重量部、好ましくは1～300重量部である。本発明の組成物において、(B)成分の使用量が少なすぎると、紫外線吸収能が不足するため本発明の効果が発現されにくく、一方、多すぎると、得られるコーティング組成物の成膜性が

劣り、割れや剥離を生ずる場合がある。

本発明の組成物は、上記（A）成分および（B）成分を必須とし、場合により、後述する任意成分などを含有するものであり、通常、これらの成分を均一に混合させ、組成物の全固形分濃度を調整するため5 に、水および／または有機溶剤が用いられる。水および／または有機溶剤の他の役割としては、種々の塗装方法に適用できるようにし、かつ組成物の分散安定性および保存安定性をさらに向上させることが挙げられる。また、水は、上記のように、（A）成分の加水分解・縮合にも用いられる。

10 組成物の全固形分濃度を調整するために用いられる有機溶剤としては、上記各成分を均一に混合できるものであれば特に限定されないが、例えば、アルコール類、芳香族炭化水素類、エーテル類、ケトン類、エステル類などを挙げることができる。

これらの有機溶剤のうち、アルコール類の具体例としては、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、i-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、n-ヘキシリアルコール、n-オクチルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレンモノメチルエーテルアセテート、ジアセトンアルコールなどを挙げることができる。

また、芳香族炭化水素類の具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどを、エーテル類の具体例としては、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどを、ケトン類の具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトンなどを、エステル類の具体例としては、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチ

ル、炭酸プロピレンなどを挙げることができる。

これらの有機溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

本発明の組成物には、それぞれ、任意成分として、さらに下記の(C)5～(D)成分などを配合することができる。

以下、これらの成分について、説明する。

(C) 成分；

(C) 成分は、オルガノシラン(1)や(A-2)成分の加水分解・縮合反応を促進する触媒である。(C)成分を使用することにより、10得られる塗膜の硬化速度を高めるとともに、使用されるオルガノシラン成分やシロキサン成分の重縮合反応により生成されるポリシロキサンの架橋が進行し、強度、長期耐久性などに優れた塗膜を得ることができ、かつ塗膜の厚膜化や塗装作業も容易となる。

このような(C)成分としては、酸性化合物、アルカリ性化合物、15金属塩、アミン化合物、有機金属化合物および／またはその部分加水分解物（以下、有機金属化合物および／またはその部分加水分解物をまとめて「有機金属化合物等」という）が好ましい。

上記酸性化合物としては、例えば、酢酸、塩酸、硫酸、リン酸、アルキルチタン酸、p-トルエンスルホン酸、フタル酸などを挙げることができる、好ましくは、酢酸である。

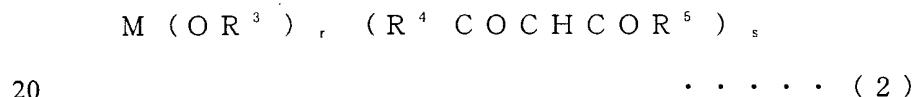
また、上記アルカリ性化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどを挙げることができ、好ましくは、水酸化ナトリウムである。

また、上記金属塩としては、例えば、ナフテン酸、オクチル酸、亜硝酸、亜硫酸、アルミニン酸、炭酸などのアルカリ金属塩などを挙げることができる。

また、上記アミン化合物としては、例えば、エチレンジアミン、ヘ

キサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペنتアミン、ピペリジン、ピペラジン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、エタノールアミン、トリエチルアミン、3-アミノプロピル・トリメトキシシラン、3-アミノプロピル・トリエトキシシラン、3-(2-アミノエチル)-アミノプロピル・トリメトキシシラン、3-(2-アミノエチル)-アミノプロピル・トリエトキシシラン、3-(2-アミノエチル)-アミノプロピル・メチル・ジメトキシシラン、3-アニリノプロピル・トリメトキシシランや、アルキルアミン塩類、四級アンモニウム塩類のほか、エポキシ樹脂の硬化剤として用いられる各種変性アミンなどを挙げることができ、好ましくは、3-アミノプロピル・トリメトキシシラン、3-アミノプロピル・トリエトキシシラン、3-(2-アミノエチル)-アミノプロピル・トリメトキシシランである。

また、上記有機金属化合物等としては、例えば、下記一般式(2)で表される化合物（以下「有機金属化合物(2)」という）、同一のスズ原子に結合した炭素数1～10のアルキル基を1～2個有する4価スズの有機金属化合物（以下「有機スズ化合物」という）、あるいは、これらの化合物の部分加水分解物などを挙げることができる。



[式中、Mはジルコニウム、チタンまたはアルミニウムを示し、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は、同一または異なって、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基などの炭素数1～6の1価の炭化水素基を示し、R<sup>5</sup>は、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>と同様の炭素数1～6の1価の炭化水素基のほか、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、

s e c - ブトキシ基、t - ブトキシ基、ラウリルオキシ基、ステアリルオキシ基などの炭素数1～16のアルコキシリル基を示し、rおよびsは0～4の整数で、(r+s) = (Mの原子価)である。】

有機金属化合物(2)の具体例としては、

5 (イ) テトラ-n-ブトキシジルコニウム、トリ-n-ブトキシ・エチルアセトアセテートジルコニウム、ジ-n-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、n-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(n-プロピルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(アセチルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(エチルアセトアセテート)ジルコニウムなどの有機ジルコニウム化合物；

(ロ) テトラ-i-プロポキシチタニウム、ジ-i-プロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタニウム、ジ-i-プロポキシ・ビス(アセチルアセテート)チタニウム、ジ-i-プロポキシ・ビス

15 (アセチルアセトン)チタニウムなどの有機チタン化合物；

(ハ) トリ-i-プロポキシアルミニウム、ジ-i-プロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム、ジ-i-プロポキシ・アセチルアセトナートアルミニウム、i-プロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、i-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)アルミニウム、モノアセチルアセトナート・ビス(エチルアセトアセテート)アルミニウムなどの有機アルミニウム化合物；

などを挙げることができる。

25 これらの有機金属化合物(2)およびその部分加水分解物のうち、トリ-n-ブトキシ・エチルアセトアセテートジルコニウム、ジ-i-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタニウム、ジ-i

－プロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム、トリス（エチルアセトアセテート）アルミニウム、あるいは、これらの化合物の部分加水分解物が好ましい。

また、有機スズ化合物の具体例としては、

- 5       $(C_4H_9)_2Sn(OOCCH_{11}H_{23})_2$  ,  
 $(C_4H_9)_2Sn(OOCCH=CCHCOOC_3)_2$  ,  
 $(C_4H_9)_2Sn(OOCCH=CCHCOOC_4H_9)_2$  ,  
 $(C_8H_{17})_2Sn(OOCCH_8H_{17})_2$  ,  
 $(C_8H_{17})_2Sn(OOCCH_{11}H_{23})_2$  ,  
10      $(C_8H_{17})_2Sn(OOCCH=CCHCOOC_3)_2$  ,  
 $(C_8H_{17})_2Sn(OOCCH=CCHCOOC_4H_9)_2$  ,  
 $(C_8H_{17})_2Sn(OOCCH=CCHCOOC_8H_{17})_2$  ,  
 $(C_8H_{17})_2Sn(OOCCH=CCHCOOC_{16}H_{33})_2$  ,  
 $(C_8H_{17})_2Sn(OOCCH=CCHCOOC_{17}H_{35})_2$  ,  
15      $(C_8H_{17})_2Sn(OOCCH=CCHCOOC_{18}H_{37})_2$  ,  
 $(C_8H_{17})_2Sn(OOCCH=CCHCOOC_{20}H_{41})_2$  ,  
 $(C_4H_9)_2SnOCOCH_3$   
      |  
      O  
20     |  
 $(C_4H_9)_2SnOCOCH_3$  ,  
 $(C_4H_9)_2Sn(OOCCH_{11}H_{23})_3$  ,  
 $(C_4H_9)_2Sn(OCONa)_3$   
などのカルボン酸型有機スズ化合物；  
25      $(C_4H_9)_2Sn(SCH_2COOC_8H_{17})_2$  ,  
 $(C_4H_9)_2Sn(SCH_2CH_2COOC_8H_{17})_2$  ,  
 $(C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COOC_8H_{17})_2$  ,

- (C<sub>8</sub> H<sub>17</sub>)<sub>2</sub> Sn (SCH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> COOC<sub>8</sub> H<sub>17</sub>)<sub>2</sub> ,  
 (C<sub>8</sub> H<sub>17</sub>)<sub>2</sub> Sn (SCH<sub>2</sub> COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)<sub>2</sub> ,  
 (C<sub>8</sub> H<sub>17</sub>)<sub>2</sub> Sn (SCH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)<sub>2</sub> ,  
 (C<sub>4</sub> H<sub>9</sub>)<sub>2</sub> Sn (SCOCH=CHCOOC<sub>8</sub> H<sub>17</sub>)<sub>3</sub> ,  
 5 (C<sub>8</sub> H<sub>17</sub>)<sub>2</sub> Sn (SCOCH=CHCOOC<sub>8</sub> H<sub>17</sub>)<sub>3</sub> ,  
 (C<sub>4</sub> H<sub>9</sub>)<sub>2</sub> Sn (SCH<sub>2</sub> COOC<sub>8</sub> H<sub>17</sub>)  
 |  
 O  
 |  
 10 (C<sub>4</sub> H<sub>9</sub>)<sub>2</sub> Sn (SCH<sub>2</sub> COOC<sub>8</sub> H<sub>17</sub>)  
 などのメルカプチド型有機スズ化合物 ;  
 (C<sub>4</sub> H<sub>9</sub>)<sub>2</sub> Sn = S , (C<sub>8</sub> H<sub>17</sub>)<sub>2</sub> Sn = S ,  
 (C<sub>4</sub> H<sub>9</sub>)<sub>2</sub> Sn = S  
 |  
 15 S  
 |  
 (C<sub>4</sub> H<sub>9</sub>)<sub>2</sub> Sn = S  
 などのスルフィド型有機スズ化合物 ;  
 (C<sub>4</sub> H<sub>9</sub>)<sub>2</sub> Sn Cl<sub>3</sub> , (C<sub>4</sub> H<sub>9</sub>)<sub>2</sub> Sn Cl<sub>2</sub> ,  
 20 (C<sub>8</sub> H<sub>17</sub>)<sub>2</sub> Sn Cl<sub>2</sub> ,  
 (C<sub>4</sub> H<sub>9</sub>)<sub>2</sub> Sn - Cl  
 |  
 S  
 |  
 25 (C<sub>4</sub> H<sub>9</sub>)<sub>2</sub> Sn - Cl  
 などのクロライド型有機スズ化合物 ;  
 (C<sub>4</sub> H<sub>9</sub>)<sub>2</sub> Sn O , (C<sub>8</sub> H<sub>17</sub>)<sub>2</sub> Sn O などの有機スズオキ

サイドや、これらの有機スズオキサイドとシリケート、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、フタル酸ジオクチルなどのエステル化合物との反応生成物；  
などを挙げることができる。

5 (C) 成分は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができ、また亜鉛化合物やその他の反応遮延剤と混合して使用することもできる。

(C) 成分は、組成物を調製する際に配合してもよく、また、塗膜を形成する段階で組成物に配合してもよく、さらには、組成物の調製  
10 と塗膜の形成との両方の段階で配合してもよい。

(C) 成分の使用量は、有機金属化合物等以外の場合、上記オルガノシラン(1)と(A-2)成分の合計量100重量部に対して、通常、0～100重量部、好ましくは、0.01～80重量部、さらには好ましくは、0.1～50重量部である。

15 (D) 成分；

(D) 成分は、下記一般式(3)



[式中、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>は、有機金属化合物(2)における上記各一般式のそれぞれR<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>と同義である]で表されるβ-ジケトン類およびβ-ケトエステル類、カルボン酸化合物、ジヒドロキシ化合物、アミン化合物、およびオキシアルデヒド化合物からなる群から選択される少なくとも1種である。

このような(D)成分は、特に、上記(C)成分として有機金属化合物等を使用する場合に併用することが好ましい。

25 (D) 成分は、組成物の安定性向上剤として作用するものである。すなわち、(D)成分が上記有機金属化合物等の金属原子に配位して、該有機金属化合物等による上記(A)成分の縮合反応を促進する作用

を適度にコントロールすることにより、得られる組成物の保存安定性をさらに向上させる作用をなすものと推定される。

(D) 成分の具体例としては、アセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸-n-プロピル、アセト酢酸-i-プロピル、アセト酢酸-n-ブチル、アセト酢酸-sec-ブチル、アセト酢酸-t-ブチル、ヘキサン-2, 4-ジオン、ヘプタン-2, 4-ジオン、ヘプタン-3, 5-ジオン、オクタン-2, 4-ジオン、ノナン-2, 4-ジオン、5-メチルヘキサン-2, 4-ジオン、マロン酸、マロン酸ジエチル、シュウ酸、フタル酸、グリコール酸、サリチル酸、アミノ酢酸、イミノ酢酸、エチレンジアミン四酢酸、グリコール、カテコール、エチレンジアミン、2, 2-ビピリジン、1, 10-フェナントロリン、ジエチレントリアミン、2-エタノールアミン、トリエタノールアミン、ジメチルグリオキシム、ジチゾン、メチオニン、サリチルアルデヒドなどを挙げることができる。  
これらのうち、アセチルアセトン、アセト酢酸エチルが好ましい。

(D) 成分は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

(D) 成分の使用量は、上記有機金属化合物等における有機金属化合物1モルに対して、通常、2モル以上、好ましくは3～20モルである。この場合、(D)成分の使用量が2モル未満では、得られる組成物の保存安定性の向上効果が不充分となる傾向がある。

(E) 成分；

本発明における(E)成分は、シリカおよび/またはアルミナであり、好ましくは水または有機溶剤に分散したシリカ微粒子および/またはアルミナ微粒子であり、その形態には、シリカゾル、アルミナゾルなどが含まれる。これらの微粒子の平均粒子径は、好ましくは500μm以下、さらに好ましくは200μm以下である。上記(E)成

分は、本発明の組成物において、硬化塗膜の柔軟性を向上し、また限界膜厚を上昇させるという作用をなす。

このような（E）成分としては、シリカとしては、例えば、スノーテックス、イソプロパノールシリカゲル、メタノールゲル〔日産化学工業（株）製〕；カタロイド、オスカル〔触媒化成工業（株）製〕；Ludox（米国デュポン社製）；Nalcoag（米国ナルコケミカル社製）などを挙げることができる。また、アルミナとしては、例えば、日産化学工業（株）製のアルミナゾル－100、アルミナゾル－200、アルミナゾル－520、西独デグサ社製のアルミニウムオキサイドCなどが挙げられる。  
10

本発明の組成物において、（E）成分は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

（E）成分の組成物における使用量は、オルガノシラン（1）および（A-2）成分の合計量100重量部に対して、通常、固形分換算で5～500重量部、好ましくは10～400重量部、さらに好ましくは、15～300重量部である。  
15

他の添加剤；

また、本発明の組成物には、得られる塗膜の着色、厚膜化などのために、別途充填材を添加・分散させることもできる。

さらに、本発明の組成物には、所望により、オルトギ酸メチル、オルト酢酸メチル、テトラエトキシシランなどの公知の脱水剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリカルボン酸型高分子界面活性剤、ポリカルボン酸塩、ポリリン酸塩、ポリアクリル酸塩、ポリアミドエステル塩、ポリエチレングリコールなどの分散剤；メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロー  
20  
25

スなどのセルロース類や、ひまし油誘導体、フェロけい酸塩などの増粘剤；炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、亜硝酸アンモニウム、水素化ホウ素ナトリウム、カルシウムアジドなどの無機発泡剤や、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物、ジフェニルスルホン-3，3'-ジスルホヒドラジンなどのヒドラジン化合物、セミカルバジド化合物、トリアゾール化合物、N-ニトロソ化合物などの有機発泡剤のほか、界面活性剤、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、染料などの他の添加剤を配合することもできる。

なお、本発明の組成物には、紫外線の吸収能を上げるなどの目的で、(B)成分以外の紫外線吸収能を有する金属酸化物を配合してもよい。

この紫外線吸収能を有する金属酸化物としては、例えば、ZnO、CeO<sub>2</sub>などを挙げることができ、これらの金属酸化物の存在形態も、本発明の(B)成分と同様である。また、これらの金属酸化物が、(B)成分を構成する金属酸化物と複合体を形成していても良い。

これらの市販品には、石原産業(株)製のタイペークTTO、住友大阪セメント(株)製のZW-143、ZW-513C、ZS-300、ZS-303、ZnO-100、ZnO-200、三井金属鉱業(株)製のZ-NOUVE、多木化学(株)製のニードラール、日本無機化学工業(株)製のCERIGUARD、ハイセラスパーK29などが挙げられる。

また、本発明のコーティング組成物には、耐候性、耐久密着性向上させる目的で、有機系紫外線吸収剤、紫外線安定剤などを用いてよい。有機系紫外線吸収剤としては、サリチル酸系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、シアノアクリレート系、トリアジン系などが挙げられる。また、紫外線安定剤としては、ピペリジン系などが挙げられる。

さらに、本発明のコーティング組成物には、組成物のコーティング

性をより向上させるためにレベリング剤を配合することができる。このようなレベリング剤のうち、フッ素系のレベリング剤（商品名。以下同様）としては、例えば、ビーエムケミー（B M - C H E M I E）社のB M 1 0 0 0 、B M 1 1 0 0 ；エフカケミカルズ社のエフカ775 2、エフカ777；共栄社化学（株）製のフローレンシリーズ；住友スリーエム（株）のF C シリーズ；東邦化学（株）のフルオナールT F シリーズなどを挙げることができ、シリコーン系のレベリング剤としては、例えば、ピックケミー社のB Y K シリーズ；シュメグマン（S s h m e g m a n n）社のS s h m e g o シリーズ；エフカケミカルズ社のエフカ30、エフカ31、エフカ34、エフカ35、エフカ36、エフカ39、エフカ83、エフカ86、エフカ88などを挙げることができ、エーテル系またはエステル系のレベリング剤としては、例えば、日信化学工業（株）のカーフィノール；花王（株）のエマルゲン、ホモゲノールなどを挙げができる。

15 このようなレベリング剤を配合することにより、塗膜の仕上がり外観が改善され、薄膜としても均一に塗布することができる。

レベリング剤の使用量は、全組成物に対して、好ましくは、0. 0 1 ~ 5 重量%、さらに好ましくは0. 0 2 ~ 3 重量%である。

20 レベリング剤を配合する方法としては、組成物を調製する際に配合してもよく、また塗膜を形成する段階で組成物に配合してもよく、さらには組成物の調製と塗膜の形成との両方の段階で配合してもよい。

本発明の組成物を調製するに際しては、（C）成分と（D）成分とを使用しない場合は、各成分の混合方法は特に限定されないが、（C）成分と（D）成分とを使用する場合は、好ましくは、（A）～（E）成分のうち（D）成分を除いた混合物を得たのち、これに（D）成分を添加する方法が採用される。

本発明の組成物の調製においては、上記オルガノシラン（1）およ

びシロキサンオリゴマーを、有機溶剤中、水および上記（C）成分などの存在下で加水分解・縮合反応を行なってもよい。有機溶剤としては、組成物の全固形分濃度を調整するために用いられるものと同じものが挙げられる。

5 また、上記のとおり、有機溶剤中で加水分解・縮合させた後、乳化剤、有機溶剤、水を適宜配合し、乳化させ、本発明の組成物とともにできる。

さらに、上記のとおり、有機溶剤中で加水分解・縮合させた後、この有機溶剤を除去して、本発明の組成物とすることもできる。

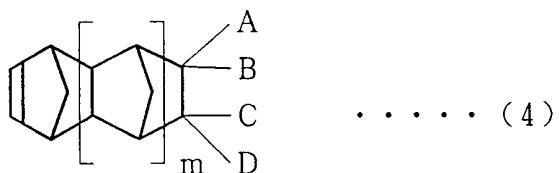
10 本発明の組成物の全固形分濃度は、好ましくは、50重量%以下であり、使用目的に応じて適宜調整される。例えば、薄膜形成基材への含浸を目的とするときには、通常、1～30重量%であり、また厚膜形成を目的で使用するときには、通常、10～50重量%、好ましくは20～45重量%である。組成物の全固形分濃度が50重量%を超えると、保存安定性が低下する傾向がある。特に、本発明のコーティング組成物は、全固形分濃度が1～30重量%であることが好ましいが、基材の種類、塗装方法、塗装膜厚などに応じて適宜調整される。

本発明の組成物を用いるのに好適な基材としては、光デバイス用途においては、例えばフロートガラス、ソーダガラスなどのガラス；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネートなどのプラスチックからなる透明基板を用いることができる。また、基板はこれらに限られず、鉄、アルミニウム、ステンレスなどの金属；セメント、コンクリート、A L C、フレキシブルボード、モルタル、スレート、石膏、セラミックス、レンガなどの無機窯業系材料；フェノール樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、A B S樹脂（アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン樹脂）、熱可塑性ノルボ

ルネン系樹脂などのプラスチック成型品；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルアルコール、ポリウレタン、ポリイミドなどのプラスチックフィルムや、木材、紙などを挙げることができる。

これらの基材には、用途によっては、下地調整、密着性向上、多孔質基材の目止め、平滑化、模様付けなどを目的として、あらかじめ表面処理を施すこともできる。  
5

上記熱可塑性ノルボルネン系樹脂の具体例としては、下記一般式（4）で表される少なくとも1種のテトラシクロドデセン誘導体もしくは上記テトラシクロドデセン誘導体と共に重合可能な化合物とを附加  
10 重合または開環重合して得られる（共）重合体、あるいはこれを水素添加して得られる水添（共）重合体を挙げることができる。



15

（式中、A、B、CおよびDは、水素原子または1価の有機基を示し、mは0～4の整数を示す。）

本発明のコーティング組成物には、必要に応じてプライマーを用いても良い。プライマーの種類は特に限定されず、基材と組成物との密着性を向上させる作用を有するものであればよく、基材の種類、使用目的に応じて選択する。プライマーは、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。  
20

プライマーの種類としては、例えば、アルキド樹脂、アミノアルキド樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、  
25 フッ素樹脂、アクリルシリコン樹脂、アクリル樹脂エマルジョン、エポキシ樹脂エマルジョン、ポリウレタンエマルジョン、ポリエステルエマルジョン、本発明の組成物から（B）成分を除いた組成物、本發

明の（A）成分と加水分解性シリル基含有ビニル樹脂とを有する組成物などを挙げることができる。また、これらのプライマーには、厳しい条件での基材と塗膜との密着性が必要な場合、各種の官能基を付与することもできる。このような官能基としては、例えば、水酸基、カルボキシル基、カルボニル基、アミド基、アミン基、グリシジル基、アルコキシリル基、エーテル結合、エステル結合などを挙げることができる。さらに、プライマーには、紫外線吸収剤、紫外線安定剤などが配合されていてもよい。

本発明の組成物を基板に塗布する方法としては、いずれの組成物の場合も、刷毛、ロールコーティング、フローコーティング、スピンドルコーティング、超音波コーティング、（マイクロ）グラビアコーティングなどを用いたり、ディップコート、流し塗り、スプレー、スクリーンプロセス、電着、蒸着などが挙げられる。また、あらかじめ基板に下塗りを施して、本発明の組成物を塗布することもできる。

本発明のコーティング組成物は、乾燥膜厚として、1回塗りで厚さ0.01～20μm程度、2回塗りでは厚さ0.02～40μm程度の塗膜を形成することができる。膜厚は、用途に応じて調整することができる。その後、常温で乾燥するか、あるいは、30～200℃程度の温度で、通常、0.5～60分程度加熱して乾燥することにより、塗膜（硬化膜）を形成することができる。

本発明のコーティング組成物によれば、保存安定性に優れ、かつ塗膜外観、密着性、耐候性などに優れるほか、電気絶縁性にも優れ、硬度が高く、かつ紫外線吸収能を有し、有機下地や基板の劣化を防止することが可能である。

本発明の組成物により得られる硬化膜は、紫外線吸収能が半永久的に持続し、190～350nm、特に200～320nmの特定波長の紫外線を積算で70～100%程度カットすることができ、紫外線

吸収能に優れている。

本発明のコーティング組成物は、電気絶縁性にも優れるため、液晶表示素子やプロジェクションテレビの液晶保護膜、プラズマディスプレイパネルなどの背面板表面に形成する紫外線カット膜、ブラウン管内面の紫外線カット膜、発光ダイオード（LED）の封止材、EPR OMの窓用コート材など、電子材料用途などに好適に用いられる。  
5

その他、自動車の窓ガラス、眼鏡レンズ、太陽電池などの紫外線カットコート材としても、好適に用いることができる。

#### 実施例

10 以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例に何ら制約されるものでない。

なお、実施例および比較例中の部および%は、特記しない限り重量基準である。また、実施例および比較例における各種の測定・評価は、下記の方法により行った。

#### 15 M w

下記条件によるゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法により測定した。

試料；テトラヒドロフランを溶媒として使用し、試料1gを、100ccのテトラヒドロフランに溶解して調製した。

20 標準ポリスチレン；米国プレッシャーケミカル社製の標準ポリスチレンを使用した。

装置；米国ウォーターズ社製の高温高速ゲル浸透クロマトグラム（モデル150-C ALC/GPC）

カラム；昭和電工（株）製のSHODEX A-80M（長さ50  
25 cm）

測定温度；40°C

流速；1cc/分

保存安定性

硬化促進剤を添加しない組成物を、ポリエチレン製ビン内に、常温で3ヶ月密栓保存して、ゲル化の有無を目視により判定した。ゲル化を生じていないものについては、東京計器（株）製のBM型粘度計による粘度測定を行い、変化率が20%以内のものを、変化なし（○）、20%を超えるものを変化あり（×）とした。

硬度

JIS K 5400による鉛筆硬度に拠った。

紫外線吸収性

10 日立自記分光光度計により、300 nm以下の積算吸収率を測定した。

可視光透過率

各組成物を、石英ガラス上に、乾燥膜厚10 μmとなるように塗布したのち、可視光の透過率を測定して、下記基準で評価した。

15 ◎；透過率が90%以上

○；透過率が80%以上、90%未満

△；透過率が70%以上、80%未満

×；透過率が70%未満

絶縁性

20 各組成物を、石英ガラス上に、乾燥膜厚1 μmとなるように塗布し、200°Cで30分焼成した後、ヒューレット・パッカード社製ハイレジスタンスマーターを用いて表面固有抵抗値を測定した。

実施例 1

25 還流冷却器、攪拌機を備えた反応器に、メチルトリメトキシシラン（MTMS）100部、シリコンレジン（ポリメチルヒドロキシシルセスキオキサン、Mw=10,000）10部、HIT-30M（3元金属酸化物粒子30%、メタノール70%）200部、2-ブタノ

ール（I B A）265部、イオン交換水20部を加えて混合し、攪拌下、60℃で2時間反応させたのち、室温まで冷却し、固体分濃度20%の組成物（I-a）を調製した。

次いで、組成物（I-a）を石英ガラス板に、バーコーターにより5塗布し、200℃で30分間、加熱乾燥を行い、硬度、紫外線吸収性、透明性、絶縁性試験用の試験片を得た。この各組成物における保存安定性の評価結果および試験片の各種評価結果を、表1に示す。

#### 実施例2～7

配合処方を表1に示すとおりとした以外は、実施例1と同様にして、10固体分濃度20%の組成物（I-b）～（I-g）の調製および各試験片作製を行った。ただし、各実施例中の後添加成分は、反応終了後、室温まで冷却してから加えた。各組成物における保存安定性の評価結果および各試験片の各種評価結果を、表1～2に示す。

表 1

実施例	1	2	3	4
組成物名称 <u>配合処方(部)</u>	I-a	I-b	I-c	I-d
(A) 成分；				
テトラエトキシシラン	25	—	—	—
メチルトリメトキシシラン	50	50	50	70
ジメチルジメトキシシラン	25	25	25	30
シリコンレジン(*1)	—	25	—	—
(B) 成分； HIT-30M(*2)	—	—	—	—
HIT-32M(*3)	200	200	200	200
イオン交換水	20	20	20	20
2-ブタノール	200	200	200	200
シリカゾル(*4)	—	—	25	—
後添加成分；				
ジ-イ-プロポキシ-エチルアセトアセテートアルミニウム	10	10	10	10
<u>評価結果； Mw</u>	2,000	4,000	2,000	3,000
保存安定性	○	○	○	○
硬度	3H	4H	3H	4H
UV 吸收率	99%	98%	98%	99%
可視光透過率	◎	◎	◎	◎
表面固有抵抗値 [Ω · cm]	2.5 × 10 <sup>-5</sup>	2.0 × 10 <sup>-5</sup>	3.2 × 10 <sup>-5</sup>	4.0 × 10 <sup>-5</sup>

表 2

実施例	5	6	7
組成物名称	I-e	I-f	I-g
<u>配合処方(部)</u>			
(A) 成分；			
テトラエトキシシラン	—	—	—
メチルトリメトキシシラン	70	100	100
ジメチルジメトキシシラン	—	—	—
(B) 成分； H I T - 3 0 M (* 2)	—	—	200
H I T - 3 2 M (* 3)	200	200	—
イオン交換水	20	20	20
2-ブタノール	200	200	200
シリカゾル (* 4)	25	—	—
後添加成分；			
3-アミノプロピルトリメトキシシラン	—	—	10
ジ-i-プロポキシ-エチルアセトアセテ-トアルミニウム	10	10	10
<u>評価結果</u> ； M w	3,000	3,000	3,000
保存安定性	○	○	○
硬度	4H	4H	4H
UV 吸収率	99%	98%	99%
可視光透過率	◎	◎	◎
表面固有抵抗値 [Ω · cm]	1.0 × 10 <sup>15</sup>	1.5 × 10 <sup>15</sup>	1.2 × 10 <sup>15</sup>

\* 1 ) 信越シリコーン(株)製 X 4 0 - 9 2 2 5

\* 2 ) HIT30M (Ti / Zr / Sn = 22 / 4 / 74 % の三元  
金属酸化物ゾル)

\* 3 ) HIT32M (Ti / Zr / Sn = 45 / 10 / 45 % の三  
元金属酸化物ゾル)

\* 4 ) シリカの溶剤系ゾル (シリカ分 30 % の 2-プロパノール溶  
液)

#### 比較例 1 ~ 3

配合組成を表 3 に示すとおりとした以外は、実施例 1 と同様にして、  
10 固形分濃度 20 % の組成物 (i-a) ~ (i-c) の調製および各試  
験片作製を行った。ただし、各比較例中の後添加の (C) 成分は、反  
応終了後、室温まで冷却してから加えた。各組成物における保存安定  
性の評価結果および各試験片の各種評価結果を、表 3 に示す。

表 3

	比較例 1 i - a	比較例 2 i - b	比較例 3 i - c
組成物名称			
<u>配合処方(部)</u>			
(A) 成分；			
メチルトリメトキシシラン	100	100	100
(B) 成分；			
H I T - 3 0 M	—	550	0.1
イオン交換水	20	20	—
2-ブタノール	125	375	43
後添加成分；			
3-アミノプロピルトリメトキシシラン	20	20	20
<u>評価結果</u>			
M w	3,000	3,000	3,000
保存安定性	○	○	○
硬度	2H	測定不可	2H
UV 吸收率	5%	95%	60%
可視光透過率	○	○	○
表面固有抵抗値 [Ω · cm]	$>1.0 \times 10^{15}$	$3.2 \times 10^{14}$	$>1.0 \times 10^{15}$

比較例 2 の硬度の評価結果である「測定不可」とは、密着不良により塗膜が剥離したことを示す。

#### 実施例 8

還流冷却器、攪拌機を備えた反応器に、(A - 1) 成分として、メチルトリメトキシシラン 90 部、(A - 2) 成分として、信越化学工業(株)製、X 40-9225 ( $M_w = 1,000$ ) 10 部を加えて攪拌し、イオン交換水 20 部、ジ-*i*-プロポキシエチルアセトアセテートアルミニウム 10 部を加えて 60 °C で 2 時間反応させたのち、(B) 成分として、日産化学工業(株)製、HIT-32M (3 元金属酸化物粒子 30%、メタノール 70%) 100 部およびイソブチルアルコール (IBA) 200 部を加えて混合し、固形分濃度 20% の本発明の組成物を調製した。

次いで、組成物を石英ガラス板に、500 rpm で 20 秒間スピンドルコートして塗布し、200 °C で 30 分間加熱乾燥を行い、硬度、紫外線吸収性、透明性、絶縁性試験用の試験片を得た。この組成物における保存安定性の評価結果および試験片の各種評価結果を、表 4 に示す。なお、表 4 において、組成物の  $M_w$  とは、得られた組成物中から (B) 成分をろ過により除去したものの  $M_w$  である。

#### 実施例 9 ~ 19、比較例 4

配合処方を表 4 ~ 7 に示すとおりとした以外は、実施例 8 と同様にして、固形分濃度 20% の組成物の調製および各試験片作製を行った。各組成物における保存安定性の評価結果および各試験片の各種評価結果を、表 4 ~ 7 に示す。

なお、表 4 ~ 7 中、(A - 2) 成分、(B) 成分およびシリカゾルの詳細は、次のとおりである。

(A - 2) 成分；

a - 1 : 末端アルコキシリル基含有 4 官能オリゴマー、 $M_w$  ;

5 0 0 。

a - 2 : 末端アルコキシリル基含有 3 官能オリゴマー、Mw ;  
35, 000 。

a - 3 : 末端ヒドロキシル基含有 3 官能オリゴマー、Mw ; 8, 0  
5 0 0 。

a - 4 : 末端アルコキシリル基 / オキシアルキレン基含有 2 官能  
オリゴマー、Mw ; 5, 000 。

(B) 成分；

HIT32M : 日産化学工業（株）製、メタノール分散体、固形分  
10 濃度 30% 。

HIT30M : 日産化学工業（株）製、メタノール分散体、固形分  
濃度 30% 。

シリカゾル : i - プロピルアルコール分散体、固形分濃度 30% 。

表 4

実施例	8	9	10	11
<u>配合処方 (部)</u>				
(A - 1) 成分 ;				
メチルトリメトキシシラン	90	50	10	50
ジメチルジメトキシシラン	-	-	-	-
テトラエトキシシラン	-	-	-	-
(A - 2) 成分 ; a - 2	10	50	90	-
a - 3	-	-	-	50
a - 4	-	-	-	-
(B) 成分 ; H T M - 3 2 M	100	150	200	150
イオン交換水	20	20	20	20
イソブチルアルコール	200	200	200	200
後添加成分 ;				
2-イソプロポキシエタノール	-	-	-	-
シリカゾル	-	-	-	-
ジ- <i>i</i> -プロポキシエチルアセトアセテートアルミニウム	10	10	10	10
テトラブロキシジルコニウム	-	-	-	-
<u>評価結果</u>				
M w	5,000	6,000	4,000	5,000
保存安定性	○	○	○	○
硬度	4H	4H	4H	3H
UV 吸収率 (%)	99	98	99	98
表面固有抵抗値 ( $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ )	1.2	3.0	2.0	1.5
可視光透過率	◎	◎	◎	◎

表 5

実施例	1 2	1 3	1 4	1 5
<u>配合処方 (部)</u>				
(A - 1) 成分 ;				
メチルトリメトキシシラン	50	50	50	50
ジメチルジメトキシシラン	-	-	-	-
テトラエトキシシラン	-	-	-	-
(A - 2) 成分 ; a - 2	50	50	50	50
(B) 成分 ; H T M - 3 2 M	-	150	150	150
H T M - 3 0 M	150	-	-	-
イオン交換水	20	20	20	20
イソブチルアルコール	200	60	60	60
後添加成分 ;				
乳酸エチル	-	140	-	-
エチレングリコールモノブチルエーテル	-	-	140	-
シクロヘキサン	-	-	-	140
ジ-i-ブロボキシエチルアセトアセテートアルミニウム	-	10	10	10
テトラブロキシジルコニウム	10	-	-	-
<u>評価結果</u>				
M w	6,000	6,000	6,000	6,000
保存安定性	○	○	○	○
硬度	4H	4H	3H	3H
UV 吸収率 (%)	98	98	98	98
表面固有抵抗値 ( $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ )	1.9	1.9	2.0	2.0
可視光透過率	◎	◎	◎	◎

表 6

実施例	1 6	1 7	1 8	1 9
<u>配合処方 (部)</u>				
(A - 1) 成分 ;				
メチルトリメトキシシラン	50	60	10	10
ジメチルジメトキシシラン	-	20	-	-
テトラエトキシシラン	-	10	-	-
(A - 2) 成分 ; a - 1	-	-	20	-
a - 2	50	10	70	70
a - 4	-	-	-	20
(B) 成分 ; H T M - 3 2 M	150	150	200	-
H T M - 3 0 M	-	-	-	200
イオン交換水	20	20	20	20
イソブチルアルコール	60	200	200	200
後添加成分 ;				
2-i-プロポキシエタノール	140	-	-	-
シリカゾル	-	10	-	-
ジ-i-プロポキシエチルアセトアセテートアルミニウム	10	10	10	10
<u>評価結果</u>				
M w	6,000	6,000	4,000	5,000
保存安定性	○	○	○	○
硬度	3H	3H	4H	4H
UV 吸収率 (%)	98	98	99	95
表面固有抵抗値 ( $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ )	2.0	2.0	2.0	2.5
可視光透過率	◎	◎	◎	◎

表 7

	比較例 4
<u>配合処方（部）</u>	
(A - 1) 成分；	
メチルトリメトキシシラン	70
ジメチルジメトキシシラン	20
テトラエトキシシラン	10
(A - 2) 成分； a - 1	-
a - 2	30
a - 4	-
(B) 成分； H T M - 3 2 M	-
H T M - 3 0 M	-
イオン交換水	20
イソブチルアルコール	200
後添加成分；	-
2-i-プロポキシエタノール	-
シリカゾル	-
ジ-i-プロポキシエチルアセトアセテートアルミニウム	10
<u>評価結果</u>	
M w	5,000
保存安定性	○
硬度	3H
UV 吸收率 (%)	0
表面固有抵抗値 ( $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ )	1.0
可視光透過率	◎

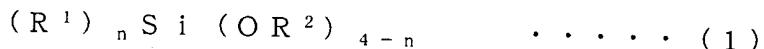
### 産業上の利用可能性

本発明のコーティング組成物は、保存安定性に優れ、塗膜とした場合、高硬度で耐候性、耐光性、透明性に優れ、長期耐久密着性を有し、かつ紫外線吸収能が半永久的に持続し、絶縁性、高屈折率を有し、低温あるいは常温にて成膜することが可能なオルガノシロキサン系のコーティング材として、極めて高度の特性バランスを有するものである。

本発明の硬化体は、紫外線吸収能と可視光線透過性との両方に優れ、耐候性、耐光性、透明性に優れ、長期耐久密着性を有し、かつ絶縁性に優れるため、ブラウン管、液晶表示素子、プラズマディスプレイパネルなどの光デバイスにおける紫外線遮蔽膜、E P R O Mの窓用コート材、プロジェクションテレビの液晶保護膜などのほか、太陽電池の保護パネル、蛍光灯表面の紫外線カットコート材、自動車窓用の紫外線カットコート材など、様々な用途に好適に用いることができる。

## 請求の範囲

1. (A) ; (A - 1) 下記一般式 (1)



(式中、 $R^1$ は、2個存在するときは同一または異なり、炭素数1～5の1価の有機基を示し、 $R^2$ は、同一または異なり、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～6のアシル基またはフェニル基を示し、 $n$ は0～2の整数である)で表されるオルガノシラン、該オルガノシランの加水分解物および該オルガノシランの縮合物の群から選ばれた少なくとも1種、ならびに

10 (B) チタン酸化物、ジルコニウム酸化物およびスズ酸化物を含む金属酸化物の、微粒子および／またはゾルを含有することを特徴とするコーティング組成物。

2. (A) 成分として、さらに(A - 2) SiO結合を有し、重量平均分子量が300～100,000のシロキサンオリゴマー、を含有する請求の範囲第1項記載のコーティング組成物。

15 3. 請求の範囲第1項または第2項記載のコーティング組成物から得られる塗膜を有することを特徴とする硬化体。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/05477

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

Int.Cl<sup>7</sup> C09D183/04, C09D7/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C09D183/04, C09D7/12

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 practicable, search terms used)

WPI (DIALOG)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO, 98/39253, A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 11 September, 1998 (11.09.98) & JP, 10-306258, A & JP, 10-310429, A & JP, 10-245224, A & JP, 10-245522, A & JP, 10-245225, A & EP, 992456, A1	1-3
X	JP, 10-324846, A (Seiko Epson Corporation), 08 December, 1998 (08.12.98) (Family: none)	1-3
PX	JP, 2000-63754, A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 29 February, 2000 (29.02.00) (Family: none)	1-3

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

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

"E" earlier document but published on or after the international filing date

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
14 November, 2000 (14.11.00)

Date of mailing of the international search report  
28 November, 2000 (28.11.00)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cl' C09D183/04, C09D7/12

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. Cl' C09D183/04, C09D7/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

WPI (DIALOG)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO, 98/39253, A1(日産化学工業株式会社) 11.9月. 1998(11.09.98) &JP, 10-306258, A &JP, 10-310429, A &JP, 10-245224, A &JP, 10-245522, A &JP, 10-245225, A &EP, 992456, A1	1-3
X	JP, 10-324846, A (セイコーエプソン株式会社) 8.12月. 1998(08.12.98) (ファミリーなし)	1-3
P X	JP, 2000-63754, A(日産化学工業株式会社) 29.2月. 2000(29.02.00) (ファミリーなし)	1-3

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 14.11.00	国際調査報告の発送日 28.11.00
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 原 健司 4V 7915 電話番号 03-3581-1101 内線 3483