

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005年10月27日 (27.10.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/100488 A1

- (51) 国際特許分類: C09D 1/02, 5/16, 7/12 市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内 Kanagawa (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/003328
- (22) 国際出願日: 2005年2月28日 (28.02.2005)
- (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2004-113277 2004年4月7日 (07.04.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目 1 2 番 1 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): 米田 貴重 (YONEDA, Takashige) [JP/JP]; 〒2218755 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内 Kanagawa (JP). 猪熊 久夫 (INOKUMA, Hisao) [JP/JP]; 〒2218755 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内 Kanagawa (JP). 河合 洋平 (KAWAI, Youhei) [JP/JP]; 〒2218755 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内 Kanagawa (JP). 中原 勝正 (NAKAHARA, Katumasa) [JP/JP]; 〒2908566 千葉県市原市五井海岸 1 0 番地 旭硝子株式会社内 Chiba (JP). 加藤 朱美 (KATOU, Akemi) [JP/JP]; 〒2218755 神奈川県横浜
- (74) 代理人: 小栗 昌平, 外(OGURI, Shohei et al.); 〒1076013 東京都港区赤坂一丁目 1 2 番 3 2 号 アーク森ビル 1 3 階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 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ダンスノート」を参照。

(54) Title: INORGANIC COATING COMPOSITION AND HYDROPHILIC COATING FILM

(54) 発明の名称: 無機塗料組成物及び親水性塗膜

(57) Abstract: It is intended to provide a coating film that has high transparency and excels in adherence to organic base materials, exerting excellent effects in hydrophilicity, antifogging property, drip property and antifouling property over a prolonged period of time. There is provided an inorganic coating composition capable of forming a hydrophilic coating film on an organic base material, comprising alumina particles exhibiting a coagulated particle diameter of 20 to 400 nm in a dispersion medium, a silicate oligomer or colloidal silica, a surfactant, an organic solvent capable of swelling or dissolving the organic base material, the organic solvent having a boiling point of $\geq 120^{\circ}\text{C}$ under an air pressure of 0.1 MPa and being miscible with water, and water, wherein per 100 parts by mass of total solid of the inorganic coating composition, water is contained in an amount of 400 to 1700 parts by mass and wherein the concentration of organic solvent is in the range of 1 to 10 mass% while the solid content is in the range of 0.1 to 20 mass%.

(57) 要約: 本発明は、高い透明性を有し、有機基材との密着性に優れ、長時間に渡って親水性、防曇性、流滴性、防汚性に優れた効果を有する塗膜を形成することを課題とする。本発明は、有機基材上に親水性塗膜を形成できる無機塗料組成物であって、分散媒中における凝集粒子径が20~400nmのアルミナ粒子及びケイ酸オリゴマー又はコロイダルシリカ、界面活性剤、有機基材を膨潤又は溶解することができ、かつ、気圧0.1MPaの状態沸点120°C以上の、水に混和しうる有機溶剤及び水含有し、さらに、無機塗料組成物中の全固形分100質量部に対して水の含有量が400~1700質量部、前記有機溶剤の濃度が1~10質量%で、固形分濃度が0.1~20質量%の無機塗料組成物に関する。

WO 2005/100488 A1

明 細 書

無機塗料組成物及び親水性塗膜

技術分野

[0001] 本発明は、無機塗料組成物及び親水性塗膜に関する。

背景技術

[0002] 現在、プラスチック等の有機基材は、透明性に優れていることから各種ランプのカバー、眼鏡レンズ、ゴーグル、各種計器のカバー、農業用フィルム等の様々な用途に使用されている。しかし、一般に、プラスチック等の有機基材は、疎水性であることから結露を生じやすい等の不都合を生じている。特に、常に外気にさらされやすい計器類のカバーの場合は、そのカバーの内面に結露を生じ曇りが発生するために表示が見えなくなるといった問題が生じることがある。また、農業用フィルムの場合には、水滴や曇り等により太陽光線の透過率が低下し、植物の成長に悪影響をあたえることがある。これらの理由により、プラスチック等の有機基材表面に、防曇、流滴性向上等を目的として親水性を付与することが望まれている。

[0003] 有機基材表面に親水性を付与する方法として表面に無機層を形成する方法が知られている。具体的には、アルミナゾル及びシリカゾルを含む無機塗料を塗布、乾燥して塗膜を形成する方法(特許文献1)等が挙げられる。しかし、この方法では、形成される塗膜はアルミナ粒子及びシリカ粒子が界面活性剤により有機基材上に接着された状態であるために基材との密着性に欠けるという問題があった。

[0004] また、ポリカーボネート等の有機基材に強固なシリカ膜を形成する方法として、疎水処理されたシリカ、水、有機基材に対して溶解性のあるセロソルブアセテート等の有機溶剤を含んだ塗料が開示されている(特許文献2)。しかし、この方法では、有機基材に対して溶解性のある有機溶剤を大量に含むことから有機基材への侵食がかなり進み、得られた塗膜品が白濁しやすいという問題があった。また、疎水性のシリカを使用するため親水性の塗膜は得られなかった。

[0005] 特許文献1:特開昭60-69181号公報(実施例4-6)

特許文献2:米国特許第4413088号明細書(実施例)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、高い透明性を有し、有機基材との密着性に優れ、長時間に渡って、親水性、さらには親水性に伴う防曇性、流滴性、防汚性において優れた効果を有する塗膜を形成できる無機塗料組成物及び親水性塗膜を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、有機基材上に親水性塗膜を形成することのできる無機塗料組成物であって、分散媒中における凝集粒子の平均粒子径(以下、凝集粒子径という)が20～400nmのアルミナ粒子及びアルカリ金属の95%以上が除去されたケイ酸オリゴマー(以下、本ケイ酸オリゴマーという)又はそれを熟成させて得られるコロイダルシリカ(以下、本コロイダルシリカという)、界面活性剤、有機基材を膨潤又は溶解することができ、かつ、気圧0.1MPaの状態では沸点120℃以上の、水に混和しうる有機溶剤(以下、本有機溶剤という)及び水を含有し、さらに、該無機塗料組成物中の全固形分100質量部に対して水の含有量が400～1700質量部であり、本有機溶剤の濃度が1～10質量%で、固形分濃度が0.1～20質量%の無機塗料組成物を提供する。

発明の効果

[0008] 本発明により、高い透明性を有し、有機基材との密着性が高く、親水性の高い、さらに、防曇性、防汚性、流滴性にも優れた塗膜を形成できる無機塗料組成物及び親水性塗膜を得ることができる。

発明を実施するための最良の形態

[0009] 本発明の無機塗料組成物は、分散媒中における凝集粒子径が20～400nmアルミナ粒子及び本ケイ酸オリゴマー又は本コロイダルシリカ、界面活性剤、本有機溶剤及び水を含有する。

[0010] アルミナ粒子は、従来より知られている様々な結晶構造を有するものが使用でき、 α -アルミナ、ギブサイト、バイアライト、ベーマイト、 γ -アルミナ等が好ましい。このアルミナ粒子を無機塗料組成物中に含有することにより、親水性の高い塗膜を形成することができるので好ましい。なかでも、得られた塗膜が良好な透明性を有することか

ら、アルミナ粒子はベーマイト又は γ -アルミナの結晶構造を有するものが特に好ましい。

[0011] 本発明におけるアルミナ粒子は分散媒中に分散された場合、アルミナ粒子が凝集粒子を形成して分散したアルミナゾルとして得られるものである。このアルミナゾル中における凝集粒子径は20～400nmであることが必要である。凝集粒子径が20nm未満であると、得られる塗膜の細孔容積が小さくなるため水を吸着しにくくなり、親水性が充分でなく、防曇性が低下するおそれがあるため好ましくない。凝集粒子径が400nm超であると、得られる塗膜の細孔容積が大きくなるため入射光が散乱しやすくなり、塗膜の透明性が損なわれ、また、塗膜の機械的強度が低下するおそれがあるので好ましくない。凝集粒子径は40～250nmであることが特に好ましい。なお、アルミナ粒子の一次粒子の平均粒子径(以下、一次粒子径という)は3～20nmであることが好ましく、5～15nmであることが特に好ましい。

[0012] また、上述のアルミナゾルから溶媒を除去して得られるキセロゲルの細孔容積としては、0.3～1.5ml/gであることが好ましい。細孔容積が0.3ml/g未満であると、得られる塗膜の防曇性が低下するため好ましくない。細孔容積が1.5ml/g超であると、塗膜の透明性が損なわれ、また、塗膜の機械的強度が低下するおそれがあるので好ましくない。細孔容積は0.5～1.2ml/gであることが特に好ましい。なお、キセロゲルの細孔容積は、窒素吸脱着法により測定することが好ましい。

[0013] 本ケイ酸オリゴマー又は本コロイダルシリカは、塗膜を形成する際にアルミナ粒子同士を結合させるバインダとしての役割をする。本ケイ酸オリゴマー又は本コロイダルシリカとしては、適宜様々な方法により得られるものが使用でき、ケイ酸エチル等のケイ酸アルコキサイドを加水分解する方法、アルカリ金属ケイ酸塩を酸で分解した後、電解透析する方法、アルカリ金属ケイ酸塩を解膠する方法、アルカリ金属ケイ酸塩をイオン交換樹脂により透析する方法等により得られるものが好ましい。

[0014] なかでも、アルカリ金属ケイ酸塩をイオン交換樹脂により透析する方法により得られる本ケイ酸オリゴマー又は本コロイダルシリカが純度の高いものが得られることから特に好ましく、さらには、塗膜を形成する際のバインダ力の強いことから本ケイ酸オリゴマーが最も好ましい。使用するアルカリ金属ケイ酸塩としては、ケイ酸ナトリウム、ケイ

酸カリウム、ケイ酸リチウム等が好ましい。イオン交換樹脂としては、従来より公知のものが使用でき、例えば、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基、 $-\text{COOH}$ 基等を有する陽イオン交換樹脂を使用することが好ましい。使用する陽イオン交換樹脂の量、接触時間、接触方法等を制御することで、除去するアルカリ金属イオンの量を調節できる。なお、本願明細書において、ケイ酸オリゴマーとは分散媒中で SiO_2 分子が2〜20程度重合したものをいう。

[0015] また、本コロイダルシリカの場合、分散媒中のシリカ粒子の一次粒子径は2〜100nmであることが好ましい。シリカ粒子の一次粒子径が100nm超であると、アルミナ粒子同士を結合させる作用が弱くなり、得られる塗膜の機械的強度が劣るおそれがある他、透明性に劣るおそれがあるので好ましくない。シリカ粒子の一次粒子径は2〜20nmが特に好ましく、2〜10nmが最も好ましい。

[0016] 本ケイ酸オリゴマー又は本コロイダルシリカにおいて、アルカリ金属の95%以上が除去されたものであることが必要である。この本ケイ酸オリゴマー又は本コロイダルシリカを含有することによりアルカリ金属イオン濃度が500ppm以下の無機塗料組成物が得られるので好ましい。無機塗料組成物のアルカリ金属イオン濃度が500ppm超であると、無機塗料組成物中において、アルミナ粒子及び本ケイ酸オリゴマー又は本コロイダルシリカが凝集するために保存安定性が低下するおそれがあるので好ましくない。無機塗料組成物のアルカリ金属イオン濃度は5〜80ppmが特に好ましい。これにより、耐候性に優れた塗膜が得られるので好ましい。

[0017] 本発明において、界面活性剤としては、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤のいずれのものも使用できる。界面活性剤を含有することにより、有機基材に対して優れた濡れ性を有するので好ましい。界面活性剤としては、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{NR}-$ (Rは水素原子又は有機基)、 $-\text{NH}_2-$ 、 $-\text{SO}_3\text{Y}$ 、 $-\text{COOY}$ (Yは水素原子、ナトリウム原子、カリウム原子又はアンモニウムイオン)の構造単位を有するノニオン性界面活性剤が好ましい。なかでも、無機塗料組成物の保存安定性や親水性を損なうおそれのないことから、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ の構造単位をもつノニオン系の界面活性剤が特に好ましい。ノニオン系の界面活性剤としては、例えば、アルキルポリオキシエチレンエーテル、アルキルポリオキシエチレン−ポリプロ

ピレンエーテル、脂肪酸ポリオキシエチレンエステル、脂肪酸ポリオキシエチレンソルビタンエステル、脂肪酸ポリオキシエチレンソルビトールエステル、アルキルポリオキシエチレンアミン、アルキルポリオキシエチレンアミド、ポリエーテル変性のシリコーン系界面活性剤等が挙げられる。

[0018] 本発明では、無機塗料組成物に本有機溶剤を使用することにより、得られる塗膜の密着性を向上させることができる。本有機溶剤を使用することにより、有機基材との密着性が向上する機構については解明できていないが、有機溶剤が有機基材を膨潤又は溶解させることにより、有機基材表面にマイクロな欠陥部位を作り出し、そのマイクロな欠陥部位にアルミナ粒子及びシリカが浸入した後、本有機溶剤が揮発することで有機基板の表面部位で樹脂の収縮が起こりアルミナ粒子や本ケイ酸オリゴマー又は本コロイダルシリカ中のシリカ粒子が有機基材中に埋め込まれた状態で固定化されるものと考えられる。

[0019] また、本有機溶剤は、無機塗料組成物を調製する際、無機塗料組成物中の水と混合する、つまり無機塗料組成物が相分離をおこさないものであることが必要である。このため、本有機溶剤は、水に対する溶解度が2以上であることが好ましい。なお、本発明において、水に対する溶解度とは温度20℃で水100gに溶解する本有機溶剤の量(g)をいう。また、本有機溶剤が気圧0.1MPaの状態での沸点120℃以上であることにより、塗布後の乾燥段階の無機塗料組成物中において、他の溶剤、水に比べてより長く残存することができ、上述のような効果を示すことができる。本有機溶剤は、気圧0.1MPaの状態での沸点160～300℃であることが特に好ましい。本有機溶剤は、ジグリム、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、アセト酢酸エチル、N-メチル-2-ピロリジノン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン及びジメチルスルホキシドからなる群より選ばれるいずれかのものが好ましい。

[0020] また、本発明の無機塗料組成物は、本有機溶剤以外のその他の有機溶剤を適宜必要に応じて含有することができる。本有機溶剤以外のその他の有機溶剤としては、塗工した後の乾燥の際に本有機溶剤より早く蒸発するために、本有機溶剤より沸点の低いものが好ましい。本有機溶剤以外のその他の有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソ

ブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、エチレングリコール等が挙げられる。

[0021] 本発明の無機塗料組成物は、適宜必要に応じて、親水性高分子を含有することができる。この親水性高分子を含有することにより、得られる塗膜の強度を向上させる効果があるので好ましい。親水性樹脂としては、ポリアクリル酸、ポリビニルアルコール、ポリブチラール、ポリウレタン、セルロース等が挙げられる。親水性高分子の添加量は、無機塗料組成物の固形分100質量部に対して100質量部以下であることが好ましい。親水性高分子の添加量が100質量部超であると、親水性の持続性や耐摩耗性が悪くなるおそれがあるので好ましくない。親水性高分子の添加量は、無機塗料組成物の固形分100質量部に対して50質量部以下であることが特に好ましい。

[0022] 本発明の無機塗料組成物は、適宜必要に応じて、着色用染料、顔料、紫外線吸収剤、酸化防止剤等の添加剤を含有することができる。

[0023] 本発明の無機塗料組成物において、水の含有量は全固形分100質量部に対して400～1700質量部であることが必要である。無機塗料組成物において、水はアルミナ粒子及び本ケイ酸オリゴマー又は本コロイダルシリカの分散性を安定化させる役割をする。無機塗料組成物中において、アルミナ粒子及び本ケイ酸オリゴマー又は本コロイダルシリカはクーロン結合により複合粒子を形成し、この複合粒子に水が吸着することにより電気的二重層を形成して無機塗料組成物中において安定に存在するものと考えられる。この電気二重層を形成するためには極性の高い溶媒が必要であり、水がこの役割をすると考えられている。したがって、水は本発明の無機塗料組成物の固形分に依存するものと考えられる。水の含有量が400質量部未満であると、無機塗料組成物において、アルミナ粒子及び本ケイ酸オリゴマー又は本コロイダルシリカの安定性が低下するため、複合粒子同士の凝集が起きて沈降するおそれがあるので好ましくなく、水が1700質量部超であると、無機塗料組成物の濡れ性が低下するため塗布する際の作業性が悪くなるおそれがあるので好ましくない。水の含有量は500～1100質量部であることが好ましい。

[0024] 本有機溶剤は、無機塗料組成物重量の1～10質量%であることが必要である。本有機溶剤は上述のとおり、有機基材を膨潤化又は溶解させることによりアルミナ粒子及び本ケイ酸オリゴマー又は本コロイダルシリカを基材中に埋没させる働きをすると

考えられる。したがって、本有機溶剤は有機基材の表面を覆う量だけ存在すればよく、無機塗料組成物において、固形分でなく全体の濃度に依存する。本有機溶剤が1質量%未満であると、得られる塗膜の有機基材への密着性が低下するおそれがあるので好ましくなく、本有機溶剤の濃度が10質量%超であると、有機基材への侵食の影響が大きくなり、表面の平滑性が損なわれ、塗膜の透明性が低下するおそれがある他、さらには、塗膜の外観が悪くなるおそれがあるので好ましくない。本有機溶剤の濃度は3〜7質量%であることが特に好ましい。

[0025] 本発明の無機塗料組成物の固形分濃度は0.1〜20質量%であることが必要である。固形分濃度が0.1重量%未満であると、無機塗料組成物を塗布した際、ムラが発生しやすくなるので好ましくなく、固形分濃度が20重量%超であると、塗布する際の作業性が悪くなるので好ましくない。無機塗料組成物の固形分濃度は0.1〜10質量%であることが特に好ましい。

[0026] 本発明の無機塗料組成物において、全固形分100質量部に対して、アルミナ粒子の含有量は10〜80質量部であることが好ましい。アルミナ粒子の含有量が10質量部未満であると、塗膜の親水性が低下するおそれがあるので好ましくなく、また80質量部超であると、塗膜の機械的強度が低下するおそれがあるので好ましくない。アルミナ粒子の含有量は20〜60質量部であることが特に好ましい。

[0027] 本発明の無機塗料組成物において、全固形分100質量部に対して、本ケイ酸オリゴマー又は本コロイダルシリカの含有量は20〜90質量部であることが好ましい。本ケイ酸オリゴマー又は本コロイダルシリカの含有量が20質量部未満であると、得られる膜の機械的強度が低下するおそれがあるので好ましくなく、また90質量部超であると、得られる塗膜の親水性が低下するおそれがあるので好ましくない。本ケイ酸オリゴマー又は本コロイダルシリカの含有量は40〜80質量部であることが特に好ましい。

[0028] 本発明の無機塗料組成物において、界面活性剤の含有量は1〜500ppmであることが好ましい。界面活性剤の含有量が1ppm未満であると、無機塗料組成物の濡れ性が低下するため塗布する際の作業性が悪くなるおそれがあるので好ましくなく、また500ppm超であると、得られる塗膜の外観の品質が低下するおそれがあるので好ましくない。界面活性剤の含有量は10〜400ppmであることが特に好ましい。

- [0029] 本発明の無機塗料組成物は、有機基材に塗布することにより、親水性の塗膜を形成することができる。有機基材としては、適宜必要に応じて、様々なものを使用することができるが、ポリカーボネート又はアクリル樹脂からなる基板を使用することが好ましい。また、基材の形状は平板に限らず、全面又は一部に曲率を有していてもよい。得られる塗膜の親水性は、水に対する接触角で評価することができる。得られる塗膜の接触角は 20° 以下であることが好ましい。接触角が 20° 超であると、得られる塗膜の親水性が不十分となり好ましくない。接触角は 10° 以下が特に好ましく、 5° 以下が最も好ましい。
- [0030] また、本発明の無機塗料組成物を塗布することにより得られる塗膜は、透明性に優れたものが得られるので好ましい。特に有機基材が透明である場合は好適に使用することができる。透明性については、ヘイズ値で評価することができる。得られた膜のヘイズ値は2%以下であることが好ましい。ヘイズ値が2%超であると、塗膜の透明性が悪くなり、透過率が低下するので好ましくない。得られる塗膜のヘイズ値は1%以下が特に好ましい。
- [0031] 本発明の無機塗料組成物は、公知の方法で塗布することができ、例えば、はけ塗り、ローラー塗布、手塗り、回転塗布、浸漬塗布、各種印刷方式による塗布、カーテンフロー、ダイコート、フローコート、スプレーコート等が挙げられる。また、塗膜の機械的強度を高める目的で、必要に応じて、加熱や電磁波(紫外線や電子線等)の照射を行ってもよい。加熱は有機基材の耐熱性を加味して決定すればよいが、 $60\sim 100^{\circ}\text{C}$ が好ましい。本発明の無機塗料組成物を塗布するにあたり、有機基材に対して特に前処理は必要としないが、塗膜の密着性をより高める目的で、プラズマ処理、コロナ処理、UV処理、オゾン処理等の放電処理、水、酸やアルカリ等の化学処理、又は研磨剤を用いた物理的処理を施すことができる。
- [0032] 本発明において、得られる塗膜の膜厚は $30\sim 3000\text{nm}$ が好ましい。塗膜の膜厚が 30nm 未満であると、親水性やその効果持続性が低下するおそれがあるので好ましくなく、塗膜の膜厚が 3000nm 超であると、クラックが入りやすくなったり、干渉縞が発生したり、傷が入った場合にはその傷が目立ちやすくなるので好ましくない。塗膜は膜厚 $50\sim 1000\text{nm}$ が特に好ましい。

実施例

[0033] 以下に、実施例として、例1-3、例5-7、例13、例14及び例16-20を示す。また、比較例として、例4、例8-12、例15及び例16を示す。以下、質量%を単に%で示す。

[0034] [例1]

塩化アルミニウム水溶液(多木化学社製、商品名:タキバイン#100、 Al_2O_3 濃度11.5%、Cl濃度24.5%、以下同じ)308gに水1343gを添加し、攪拌しながら、アルミン酸ナトリウム水溶液(浅田化学工業社製、型式:#2019、 Al_2O_3 濃度20%、 Na_2O 濃度19%、以下同じ)243gを添加した。次いで、この液を95°Cに昇温した後、攪拌しながら、再びアルミン酸ナトリウム水溶液106gを添加した後、攪拌しながら液温を95°Cに保持して24時間熟成してスラリーを得た。なお、95°Cでアルミン酸ナトリウムを添加した直後の液のpHは9.2であった。熟成後のスラリーを限外濾過装置を使用して洗浄した後、再び95°Cに昇温し、この洗浄後のスラリーの総固形分量の3%となる量のアミド硫酸を添加し、総固形分濃度が22.4%となるまで減圧濃縮した後、超音波分散してアルミナゾルAを得た。

[0035] 得られたアルミナゾルAの凝集粒子径は80nm(一次粒子径は8nm)であった。また、このアルミナゾルAから溶媒を除去して得られたキセロゲルをX線回折で測定した結果、ベーマイトであることが確認された。また、得られたキセロゲルの細孔容積は0.8ml/gであった。なお、凝集粒子径は、動的光散乱法粒度分析計(日機装社製、型式:マイクロトラックUPA)により測定し、キセロゲルの細孔容積は、窒素吸脱着装置(カンタクローム社製、オートソープ3B型)により測定した。

[0036] 次に、水37.5gにケイ酸ナトリウム4号を12.5g添加し、さらに、陽イオン交換樹脂(三菱化学社製、商品名:SK1BH)30gを添加して、10分間室温で攪拌してケイ酸オリゴマーを得た。さらに、このケイ酸オリゴマーに蒸留水を添加して濃度5%のケイ酸オリゴマーAが得られた。得られたケイ酸オリゴマーAのアルカリ金属は99%除去されていた。

[0037] ガラス製反応容器に、アルミナゾルAを2g、ケイ酸オリゴマーAを8g、イソプロパノール42g、メタノール40g、N,N-ジメチルホルムアミド(圧力0.1MPaでの沸点153

℃、水に対する溶解度:任意の割合で溶解する)5gを加え、混合した後、濃度0.1%のノニオン性界面活性剤(日本ユニカー社製、商品名:L-77)エタノール溶液を3g添加して、20℃で1時間攪拌して、固形分濃度0.85%の無機塗料組成物を得た。得られた無機塗料組成物のナトリウムイオン濃度は28ppmであった。なお、N,N-ジメチルホルムアミドの濃度は5%であり、水、アルミナ粒子、ケイ酸オリゴマーの無機塗料組成物の固形分100質量部に対する含有量は、それぞれ、1080質量部、53質量部、47質量部であった。

[0038] [評価試験]

得られた無機塗料組成物1.2gを、エタノール拭きしたポリカーボネート板(100mm×100mm、厚さ3.5mm)上に、塗布して、回転数150rpmで70秒間スピコートした後、100℃で10分間乾燥し、厚さ320nmの塗膜を形成した。

[0039] 以下、塗膜の形成されたサンプルについて、下記に示す方法で評価を行った。評価結果を表1に示す。

外観評価として、得られた塗膜の塗布ムラを目視により判断した。塗布ムラがなく外観上良好なものを○、塗布ムラがあり実用的でないものを×として評価した。

透明性評価として、ヘイズ値により評価を行った。ヘイズ測定はJIS K-7105に則り、評価を行った。基板上の塗膜のヘイズ値をヘイズコンピューター(スガ試験機社製、型名:HGM-3DP)で測定した。ヘイズ値が2%以下のものは合格、2%を超えるものは不合格とした。

[0040] 親水性評価として、塗膜の水に対する接触角により評価を行った。塗膜の表面における水の接触角を、接触角計(協和界面科学社製、型式:CA-X150)で測定した。測定は任意の異なる5つの箇所で行い、その平均値を算出した。

親水性の持続性評価として、サンプルを温度25℃、湿度50%の環境下で、1ヶ月間放置し、放置後の塗膜の親水性を評価した。

[0041] 防曇性の評価として、塗膜表面に息を吹きかけ、曇らない場合を◎、息を吹きかけると一部曇るがすぐ透明になる場合を○、息を吹きかけると大部分が曇るがすぐに透明になる場合を△、息を吹きかけると曇りが発生し透明になるまでに時間がかかる場合を×とした。なお、実用上使用できるのは◎、○、△である。

防曇持続性評価として、塗膜品を温度25℃、湿度50%の環境下で、1ヶ月間放置した後、上記防曇性評価を行った。

[0042] 防汚性評価として、塗膜品を45度傾斜して、屋外に1ヶ月間曝露した。その後、サンプルを回収し、サンプルの塗膜表面に蒸留水をかけ、親水性が保持されている面積を肉眼観察した。90%以上の面積で親水性が保持されている場合を○、50%以上の面積で親水性が保持されている場合を△、50%以下の面積しか親水性が保持されていない場合を×として評価した。

[0043] 密着性評価として、サンプルにおいて塗膜にセロハンテープを接着し、このセロハンテープを剥がした時の塗膜の剥離状況を肉眼で観察した。塗膜が全く剥がれない場合を○、一部が剥がれたが半分以上の面積が残っている場合を△、半分以上が剥離した場合を×とした。

[0044] 耐摩耗性評価として、サンプルの塗膜表面を、綿布で100回往復磨耗した後、塗膜の剥離状況を肉眼で観察した。塗膜が全く剥がれない場合を○、一部が剥がれたが半分以上の面積が残っている場合を△、半分以上が剥離した場合を×とした。

[0045] [例2]

例1と同様にして、塩化アルミニウム水溶液360gに水1235gを添加し、攪拌しながら、アルミン酸ナトリウム水溶液127gを添加した。この液を95℃に昇温した後、攪拌しながら、再びアルミン酸ナトリウム水溶液278gを添加した後、攪拌しながら液温を95℃に保持して48時間熟成してスラリーを得た。なお、95℃でアルミン酸ナトリウムを添加した直後の液のpHは8.8であった。熟成後のスラリーを限外濾過装置を使用して洗浄した後、再び95℃に昇温し、この洗浄後のスラリーの総固形分量の3%となる量のアミド硫酸を添加し、総固形分濃度が22.4%となるまで減圧濃縮した後、超音波分散してアルミナゾルBを得た。

[0046] 得られたアルミナゾルBの凝集粒子径は170nm(一次粒子径は10nm)であった。また、このアルミナゾルBから溶媒を除去して得られたキセロゲルをX線回折で測定を行った結果、ベーマイトであることが確認された。また、このキセロゲルの細孔容積は0.95ml/gであった。

[0047] 例1において、アルミナゾルAの代わりにアルミナゾルBを使用した以外は例1と同

様にして操作を行い無機塗料組成物を得た。なお、N, N-ジメチルホルムアミドの濃度は5%であり、水、アルミナ粒子、ケイ酸オリゴマーの無機塗料組成物の固形分100質量部に対する含有量は、それぞれ、1080質量部、53質量部、47質量部であった。

得られた無機塗料組成物を使用して、例1と同様の操作を行い、塗膜を形成した。得られた塗膜の評価結果を表1に示す。

[0048] [例3]

触媒化成工業社製のアルミナゾルAS-2(ベーマイト、一次粒子径8nm、凝集粒子径130nm、アルミナゾルから溶媒を除去して得られたキセロゲルの細孔容積は0.3 ml/g)に水を添加して濃度7%のアルミナゾルCを得た。

[0049] 例1において、アルミナゾルAの代わりにアルミナゾルCを6.4g、メタノール35.6gとした以外は、例1と同様にして操作を行い、無機塗料組成物を得た。なお、N, N-ジメチルホルムアミドの濃度は5%で、水、アルミナ粒子、ケイ酸オリゴマーの無機塗料組成物の固形分100質量部に対する含有量は、それぞれ、1600質量部、53質量部、47質量部であった。

得られた無機塗料組成物を使用して、例1と同様の操作を行い、塗膜を形成した。得られた塗膜の評価結果を表1に示す。

[0050] [例4(比較例)]

触媒化成社製のアルミナゾルAS-3(ベーマイト、一次粒子径6nm、凝集粒子径500nm、アルミナゾルから溶媒を除去して得られたキセロゲルの細孔容積は0.75ml/g)に水を添加して濃度7%のアルミナゾルDを得た。

[0051] 例3において、アルミナゾルCの代わりにアルミナゾルDを使用した以外は例1と同様にして操作を行い、無機塗料組成物を得た。なお、N, N-ジメチルホルムアミドの濃度は5%であり、水、アルミナ粒子、ケイ酸オリゴマーの無機塗料組成物の固形分100質量部に対する含有量は1600質量部、53質量部、47質量部であった。

得られた無機塗料組成物を使用して、例1と同様の操作を行い、塗膜を形成した。得られた塗膜の評価結果を表1に示す。

[0052] [例5]

例1において、アルミナゾルAを3.5g、ケイ酸オリゴマーAを6.5gとした以外は、例1と同様にして操作を行い、無機塗料組成物を得た。なお、N, N-ジメチルホルムアミドの濃度は5%であり、水、アルミナ粒子、ケイ酸オリゴマーの無機塗料組成物の固形分100質量部に対する含有量は800質量部、71質量部、39質量部であった。

得られた無機塗料組成物を使用して、例1と同様の操作を行い、塗膜を形成した。得られた塗膜の評価結果を表1に示す。

[0053] [例6]

例1において、アルミナゾルAを1g、ケイ酸オリゴマーAを9gとした以外は、例1と同様にして操作を行い、無機塗料組成物を得た。なお、N, N-ジメチルホルムアミドの濃度は5%であり、水、アルミナ粒子、ケイ酸オリゴマーの無機塗料組成物の固形分100質量部に対する含有量は1380質量部、33質量部、67質量部であった。

得られた無機塗料組成物を使用して、例1と同様の操作を行い、塗膜を形成した。得られた塗膜の評価結果を表1に示す。

[0054] [例7]

エタノール58.9gにテトラメトキシシラン(純正化学社製、試薬特級)12.8gを添加し、10分間攪拌した後、濃度1%の硝酸水溶液28.3gを徐々に添加して加水分解させ、濃度5%のケイ酸オリゴマーBを得た。

[0055] 例1において、ケイ酸オリゴマーAの代わりにケイ酸オリゴマーBを使用した以外は、例1と同様の操作を行い、無機塗料組成物を得た。なお、N, N-ジメチルホルムアミドの濃度は5%であり、水、アルミナ粒子、ケイ酸オリゴマーの無機塗料組成物の固形分100質量部に対する含有量は450質量部、53質量部、47質量部であった。

得られた無機塗料組成物を使用して、例1と同様の操作を行い、塗膜を形成した。得られた塗膜の評価結果を表1に示す。

[0056] [例8(比較例)]

例1において、界面活性剤を使用しない以外は、例1と同様の操作を行い、無機塗料組成物を得た。なお、N, N-ジメチルホルムアミドの濃度は5%であり、水、アルミナ粒子、ケイ酸オリゴマーの無機塗料組成物の固形分100質量部に対する含有量は、それぞれ、1080質量部、53質量部、47質量部であった。

得られた無機塗料組成物を使用して、例1と同様の操作を行い、塗膜を形成した。
得られた塗膜の評価結果を表1に示す。

[0057] [例9(比較例)]

例1において、ケイ酸オリゴマーAを使用せず、アルミナゾルAを10g、水20g、イソプロパノール22gと変更した以外は、例1と同様の操作を行い、無機塗料組成物を得た。なお、N, N-ジメチルホルムアミドの濃度は5%であり、水、アルミナ粒子の無機塗料組成物の固形分100質量部に対する含有量は1240質量部、100質量部であった。

得られた無機塗料組成物を使用して、例1と同様の操作を行い、塗膜を形成した。
得られた塗膜の評価結果を表1に示す。

[0058] [例10(比較例)]

例1において、アルミナゾルAを使用せず、ケイ酸オリゴマーA10gと変更した以外は、例1と同様の操作を行い、無機塗料組成物を得た。なお、N, N-ジメチルホルムアミドの濃度は5%であり、水、ケイ酸オリゴマーの無機塗料組成物の固形分100質量部に対する含有量は1900質量部、100質量部であった。

得られた無機塗料組成物を使用して、例1と同様の操作を行い、塗膜を形成した。
得られた塗膜の評価結果を表1に示す。

[0059] [例11(比較例)]

例1において、ケイ酸オリゴマーAの代わりに水ガラスをそのまま使用する以外は、例1と同様にして操作を行ったところ、沈殿が生成したため無機塗料組成物としては使用できなかった。

[0060] [例12(比較例)]

例1において、N, N-ジメチルホルムアミドを使用しない以外は、例1と同様にして操作を行い、無機塗料組成物を得た。

得られた無機塗料組成物を使用して、例1と同様の操作を行い、塗膜を形成した。
得られた塗膜の評価結果を表1に示す。

[0061] [例13]

例1において、N, N-ジメチルホルムアミドの代わりにN, N-ジメチルアセトアミド(

圧力0.1MPaでの沸点166℃、水に対する溶解度:任意の割合で溶解する)を使用する以外は、例1と同様にして操作を行い、無機塗料組成物を得た。なお、N, N-ジメチルアセトアミドの濃度は5%であった。

得られた無機塗料組成物を使用して、例1と同様の操作を行い、塗膜を形成した。得られた塗膜の評価結果を表1に示す。

[0062] [例14]

例1において、N, N-ジメチルホルムアミドの代わりにN-メチル-2-ピロリジノン(圧力0.1MPaでの沸点202℃、水に対する溶解度:任意の割合で溶解する)を使用する以外は、例1と同様にして操作を行い、無機塗料組成物を得た。なお、N-メチル-2-ピロリジノンの濃度は5%であった。

得られた無機塗料組成物を使用して、例1と同様の操作を行い、塗膜を形成した。得られた塗膜の評価結果を表1に示す。

[0063] [例15(比較例)]

例1において、N, N-ジメチルホルムアミドの代わりにテトラヒドロフラン(圧力0.1MPaでの沸点66℃、水に対する溶解度:任意の割合で溶解する)を使用する以外は、例1と同様にして操作を行い、無機塗料組成物を得た。なお、テトラヒドロフランの濃度は5%であった。

得られた無機塗料組成物を使用して、例1と同様の操作を行い、塗膜を形成した。得られた塗膜の評価結果を表1に示す。

[0064] [例16(比較例)]

例1において、イソプロパノール32g、N, N-ジメチルホルムアミド15gと変更した以外は、例1と同様の操作を行い、無機塗料組成物を得た。なお、N, N-ジメチルホルムアミドの濃度は15%で、水の無機塗料組成物の固形分100質量部に対する含有量は1080質量部であった。

得られた無機塗料組成物を使用して、例1と同様の操作を行い、塗膜を形成した。得られた塗膜の評価結果を表1に示す。

[0065] [例17]

例1において、非イオン系界面活性剤「L-77」の代わりに、含フッ素アニオン系界

面活性剤(C₈F₁₇CH₂CH₂CH(CH₃)O(CH₂CH₂O)_x(CH₂CH(CH₃)O)_yH, x:y = 70:30, x+y=5.72、平均分子量800)を使用した以外は、例1と同様にして操作を行い、無機塗料組成物を得た。

得られた無機塗料組成物を使用して、例1と同様の操作を行い、塗膜を形成した。得られた塗膜の評価結果を表1に示す。

[0066] [例18]

ポリビニルアルコール(クラレ社製、商品名:ポバール124)に水を混合して、濃度3%のポリビニルアルコール水溶液を得た。

[0067] 例1において、メタノールを28.5g、界面活性剤溶液を6gと変更し、上記ポリビニルアルコール水溶液を8.5g添加した以外は例1と同様の操作を行い、固形分濃度1.1%の無機塗料組成物を得た。なお、N, N-ジメチルホルムアミドの濃度は5%で、水、アルミナ粒子、ケイ酸オリゴマーの無機塗料組成物の固形分100質量部に対する含有量は1350質量部、41質量部、36質量部であった。

得られた無機塗料組成物を使用して、例1と同様の操作を行い、塗膜を形成した。得られた塗膜の評価結果を表1に示す。

[0068] [例19]

アクリル酸エステル共重合体の分散液(日本純薬社製、商品名:ジュリマーAPO-601N、固形分濃度17%)に水を混合して、濃度3%のアクリル酸エステル共重合体分散液を得た。

[0069] 例18において、ポリビニルアルコール水溶液の代わりに、アクリル酸エステル共重合体分散液を使用した以外は例18と同様の操作を行い、固形分濃度1.1%の無機塗料組成物を得た。なお、N, N-ジメチルホルムアミドの濃度は5%で、水、アルミナ粒子、ケイ酸オリゴマーの無機塗料組成物の固形分100質量部に対する含有量は1350質量部、41質量部、36質量部であった。

得られた無機塗料組成物を使用して、例1と同様の操作を行い、塗膜を形成した。得られた塗膜の評価結果を表1に示す。

[0070] [例20]

例1において、N, N-ジメチルホルムアミドの代わりにN-メチル-2-ピロリジノン(

圧力0.1MPaでの沸点202℃、水に対する溶解度:任意の割合で溶解する)を使用し、ポリカーボネート基板の代わりにポリメチルメタクリレート基板を使用した以外は例1と同様の操作を行い、無機塗料組成物を得た。なお、N-メチル-2-ピロリジンの濃度は5%であった。

得られた無機塗料組成物を使用して、例1と同様の操作を行い、塗膜を形成した。

得られた塗膜の評価結果を表1に示す。

[0071] [表1]

表 1

	外観	ヘイズ値 (%)	親水性	親水性持続性	防曇性	防曇持続性	防汚性	密着性	耐摩耗性
例 1	○	0.6	5°	9°	◎	○	○	○	○
例 2	○	0.9	3°	6°	◎	○	○	○	○
例 3	○	0.4	8°	13°	○	△	△	○	○
例 4	○	2.5	3°	6°	◎	○	○	○	△
例 5	○	0.8	3°	8°	◎	○	○	○	△
例 6	○	0.4	8°	13°	○	△	△	○	○
例 7	○	0.6	5°	10°	◎	○	○	○	○
例 8	×	0.6	5°	10°	◎	○	○	○	○
例 9	○	0.9	3°	6°	◎	○	○	○	×
例 10	○	0.2	12°	22°	○	×	×	○	○
例 12	○	0.6	5°	9°	◎	○	○	×	×
例 13	○	0.6	5°	9°	◎	○	○	○	○
例 14	○	0.6	5°	9°	◎	○	○	○	○
例 15	○	0.6	5°	9°	◎	○	○	×	×
例 16	×	2.5	6°	11°	○	△	△	○	○
例 17	○	0.6	3°	4°	◎	◎	○	○	○
例 18	○	0.6	9°	15°	○	△	△	○	○
例 19	○	0.6	9°	15°	○	△	△	○	○
例 20	○	0.6	5°	9°	◎	○	○	○	○

本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2004年4月7日出願の日本特許出願(特願2004-113277)に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0072] 本発明の無機塗料組成物を使用することにより、各種ランプのカバー、眼鏡レンズ、ゴーグル、各種計器のカバー、農業用フィルム等の有機基材を有する様々な物品に親水性の膜を付与することができる。

請求の範囲

- [1] 有機基材上に親水性塗膜を形成することのできる無機塗料組成物であつて、分散媒中における凝集粒子の平均粒子径が20〜400nmのアルミナ粒子及びアルカリ金属の95%以上が除去されたケイ酸オリゴマー又はそれを熟成させて得られるコロイダルシリカ、界面活性剤、有機基材を膨潤又は溶解することができ、かつ、気圧0.1MPaの状態では沸点120℃以上の、水に混和しうる有機溶剤及び水を含み、さらに、該無機塗料組成物中の全固形分100質量部に対して水の含有量が400〜1700質量部であり、前記有機溶剤の濃度が1〜10質量%で、固形分濃度が0.1〜20質量%の無機塗料組成物。
- [2] 前記有機基材がポリカーボネート又はアクリル樹脂からなる請求項1に記載の無機塗料組成物。
- [3] 前記有機溶剤が、ジグリム、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、アセト酢酸エチル、N-メチル-2-ピロリジノン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン及びジメチルスルホキシドからなる群より選ばれたいずれかである請求項1又は2に記載の無機塗料組成物。
- [4] 前記無機塗料組成物中の全固形分100質量部に対して、前記アルミナ粒子の含有量が10〜80質量部であり、かつ、前記ケイ酸オリゴマー又はそれを熟成させて得られるコロイダルシリカの含有量が20〜90質量部である請求項1〜3のいずれかに記載の無機塗料組成物。
- [5] 前記アルミナ粒子が、ベーマイト又はγ-アルミナの結晶構造を有する請求項1〜4のいずれかに記載の無機塗料組成物。
- [6] 前記無機塗料組成物が親水性高分子を含み、請求項1〜5のいずれかに記載の無機塗料組成物。
- [7] 請求項1〜6のいずれかに記載の無機塗料組成物を有機基材に塗布することにより得られる親水性塗膜。
- [8] 水に対する接触角が20°以下である請求項7に記載の親水性塗膜。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003328

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. ⁷ C09D1/02, 5/16, 7/12		
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. ⁷ C09D1/02, 5/16, 7/12		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2000-226533 A (Kobe Steel, Ltd.), 15 August, 2000 (15.08.00), Claims; Par. Nos. [0001], [0014], [0015], [0017], [0021], [0039] to [0040] (Family: none)	1, 3-5, 7-8 2, 6
Y	JP 7-35913 A (Toray Industries, Inc.), 07 February, 1995 (07.02.95), Claims; Par. Nos. [0018], [0033], [0040] to [0042], [0055], [0067], [0134] (Family: none)	1-8
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 10 June, 2005 (10.06.05)		Date of mailing of the international search report 28 June, 2005 (28.06.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003328

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 10-25431 A (Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd.), 27 January, 1998 (27.01.98), Claims; Par. Nos. [0008], [0016], [0018], [0039] (Family: none)	1-8
Y	JP 2000-26756 A (Toto Ltd.), 25 January, 2000 (25.01.00), Claims; Par. Nos. [0010], [0012], [0014]; Column 8, lines 24 to 27; Par. Nos. [0019] to [0020] (Family: none)	1-8
Y	JP 6-41518 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 15 February, 1994 (15.02.94), Claims; Par. Nos. [0013], [0026]; column 6, lines 2 to 7; Par. No. [0034] & US 5545255 A1 & EP 577951 A1	1-8
Y	JP 2002-80830 A (Toto Ltd.), 22 March, 2002 (22.03.02), Claims; Par. Nos. [0028], [0029] (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. ⁷ C09D1/02, 5/16, 7/12		
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. ⁷ C09D1/02, 5/16, 7/12		
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 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005年		
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)		
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 Y	JP 2000-226533 A (株式会社神戸製鋼所) 2000.08.15, 特許請求の範囲、[0001]、[014]、[0015]、[0017]、[0021]、[0039-0040] (ファミリー無し)	1,3-5,7-8 2,6
Y	JP 7-35913 A (東レ株式会社) 1995.02.07, 特許請求の範囲、[0018]、[0033]、[0040-0042]、[0055]、[0067]、[0134] (ファミリー無し)	1-8
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 10.06.2005	国際調査報告の発送日 28.6.2005	
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) 寺坂 真貴子 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	4V 9457

C (続き) . 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
Y	JP 10-25431 A (川研ファインケミカル株式会社) 1998. 01. 27, 特許請求の範囲, [0008]、[0016]、[0018]、[0039] (ファミリー無し)	1-8
Y	JP 2000-26756 A (東陶機器株式会社) 2000. 01. 25, 特許請求の範囲, [0010]、[0012]、[0014]、第8欄第24-27行、[0019-0020] (ファミリー無し)	1-8
Y	JP 6-41518 A (松下電器産業株式会社) 1994. 02. 15, 特許請求の範囲, [0013][0026]第6欄第2-7行、[0030]、[0034] &US 5545255 A1 &EP 577951 A1	1-8
Y	JP 2002-80830 A (東陶機器株式会社) 2002. 03. 22, 特許請求の範囲, [0028]、[0029] (ファミリー無し)	1-8