



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C09D 183/04, C03C 17/30, B05D 7/00	A1	(11) 国際公開番号 WO98/59010 (43) 国際公開日 1998年12月30日 (30.12.98)				
<table border="1"> <tr> <td data-bbox="108 421 794 604"> (21) 国際出願番号 PCT/JP97/02994 (22) 国際出願日 1997年8月27日 (27.08.97) (30) 優先権データ 特願平9/164225 1997年6月20日 (20.06.97) </td> <td data-bbox="794 421 1497 604"> (11) 国際公開番号 PCT/JP97/02994 (22) 国際出願日 1997年8月27日 (27.08.97) (30) 優先権データ 特願平9/164225 1997年6月20日 (20.06.97) </td> </tr> <tr> <td data-bbox="108 604 794 1137"> (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 帝国化学産業株式会社 (TEIKOKU CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD.)[JP/JP] 〒550 大阪府大阪市西区北堀江一丁目1番18号 Osaka, (JP) 株式会社 アサヒビールパックス (ASAHI BEER PAX CO., LTD.)[JP/JP] 〒672 兵庫県姫路市飾磨区今在家1351-1 Hyogo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 南 努(MINAMI, Tsutomu)[JP/JP] 〒589 大阪府大阪狭山市大野台2-7-1 Osaka, (JP) 中澄博行(NAKAZUMI, Hiroyuki)[JP/JP] 〒586 大阪府河内長野市緑ヶ丘南6-15 Osaka, (JP) </td> <td data-bbox="794 604 1497 1137"> (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 帝国化学産業株式会社 (TEIKOKU CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD.)[JP/JP] 〒550 大阪府大阪市西区北堀江一丁目1番18号 Osaka, (JP) 株式会社 アサヒビールパックス (ASAHI BEER PAX CO., LTD.)[JP/JP] 〒672 兵庫県姫路市飾磨区今在家1351-1 Hyogo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 南 努(MINAMI, Tsutomu)[JP/JP] 〒589 大阪府大阪狭山市大野台2-7-1 Osaka, (JP) 中澄博行(NAKAZUMI, Hiroyuki)[JP/JP] 〒586 大阪府河内長野市緑ヶ丘南6-15 Osaka, (JP) </td> </tr> </table>			(21) 国際出願番号 PCT/JP97/02994 (22) 国際出願日 1997年8月27日 (27.08.97) (30) 優先権データ 特願平9/164225 1997年6月20日 (20.06.97)	(11) 国際公開番号 PCT/JP97/02994 (22) 国際出願日 1997年8月27日 (27.08.97) (30) 優先権データ 特願平9/164225 1997年6月20日 (20.06.97)	(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 帝国化学産業株式会社 (TEIKOKU CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD.)[JP/JP] 〒550 大阪府大阪市西区北堀江一丁目1番18号 Osaka, (JP) 株式会社 アサヒビールパックス (ASAHI BEER PAX CO., LTD.)[JP/JP] 〒672 兵庫県姫路市飾磨区今在家1351-1 Hyogo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 南 努(MINAMI, Tsutomu)[JP/JP] 〒589 大阪府大阪狭山市大野台2-7-1 Osaka, (JP) 中澄博行(NAKAZUMI, Hiroyuki)[JP/JP] 〒586 大阪府河内長野市緑ヶ丘南6-15 Osaka, (JP)	(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 帝国化学産業株式会社 (TEIKOKU CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD.)[JP/JP] 〒550 大阪府大阪市西区北堀江一丁目1番18号 Osaka, (JP) 株式会社 アサヒビールパックス (ASAHI BEER PAX CO., LTD.)[JP/JP] 〒672 兵庫県姫路市飾磨区今在家1351-1 Hyogo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 南 努(MINAMI, Tsutomu)[JP/JP] 〒589 大阪府大阪狭山市大野台2-7-1 Osaka, (JP) 中澄博行(NAKAZUMI, Hiroyuki)[JP/JP] 〒586 大阪府河内長野市緑ヶ丘南6-15 Osaka, (JP)
(21) 国際出願番号 PCT/JP97/02994 (22) 国際出願日 1997年8月27日 (27.08.97) (30) 優先権データ 特願平9/164225 1997年6月20日 (20.06.97)	(11) 国際公開番号 PCT/JP97/02994 (22) 国際出願日 1997年8月27日 (27.08.97) (30) 優先権データ 特願平9/164225 1997年6月20日 (20.06.97)					
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 帝国化学産業株式会社 (TEIKOKU CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD.)[JP/JP] 〒550 大阪府大阪市西区北堀江一丁目1番18号 Osaka, (JP) 株式会社 アサヒビールパックス (ASAHI BEER PAX CO., LTD.)[JP/JP] 〒672 兵庫県姫路市飾磨区今在家1351-1 Hyogo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 南 努(MINAMI, Tsutomu)[JP/JP] 〒589 大阪府大阪狭山市大野台2-7-1 Osaka, (JP) 中澄博行(NAKAZUMI, Hiroyuki)[JP/JP] 〒586 大阪府河内長野市緑ヶ丘南6-15 Osaka, (JP)	(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 帝国化学産業株式会社 (TEIKOKU CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD.)[JP/JP] 〒550 大阪府大阪市西区北堀江一丁目1番18号 Osaka, (JP) 株式会社 アサヒビールパックス (ASAHI BEER PAX CO., LTD.)[JP/JP] 〒672 兵庫県姫路市飾磨区今在家1351-1 Hyogo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 南 努(MINAMI, Tsutomu)[JP/JP] 〒589 大阪府大阪狭山市大野台2-7-1 Osaka, (JP) 中澄博行(NAKAZUMI, Hiroyuki)[JP/JP] 〒586 大阪府河内長野市緑ヶ丘南6-15 Osaka, (JP)					
(54)Title: COLOR COATING COMPOSITIONS (54)発明の名称 着色コーティング組成物 (57) Abstract A color coating composition which can easily form even at low temperature a colored glass gel coating film excellent in water, boiling water, alkali and weathering resistances on the outer surface of a glass or metal article, and another color coating composition which can give a colored bottle completely free from fog even when applied under high-humidity conditions. The color coating composition comprises a sol-gel fluid prepared by polycondensating a phenyltrialkoxysilane or an oligomer thereof, at least one member selected from among acrylic polyols, polyester polyols, polyether polyols and lower alkylpolyols (or a combination of such a member with a polyisocyanate resin), and an organic colorant.						

(57)要約

本発明は、ガラス製品、金属製品等の外表面に、耐水性、耐沸騰水性、耐アルカリ性、耐候性等に優れた着色ガラスゲルコーティング膜を低温で容易に形成することのできる着色コーティング組成物を提供すること、および、高湿度環境下においてコーティングを行う場合でも、曇りの全くない着色びんを得ることができる着色コーティング組成物を提供することを目的とする。

本発明による着色コーティング組成物は、フェニルトリアルコキシシランまたはそのオリゴマーを重縮合して得られるゾル・ゲル液と、アクリルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオールおよび／または低級アルキルポリオールと（もしくはアクリルポリオール、ポリエステルポリオールおよび／またはポリエーテルポリオールおよびポリイソシアネート樹脂）と、有機着色剤とから成る。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AT	オーストリア	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AU	オーストラリア	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサオ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	ML	マリ	UA	ウクライナ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
CA	カナダ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	US	米国
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CH	スイス	IN	インド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CI	コートジボアール	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
CM	カメルーン	IT	イタリア	NO	ノールウェー		
CN	中国	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CU	キューバ	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CY	キプロス	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CZ	チェッコ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	KR	韓国	RU	ロシア		
DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
EE	エストニア	LC	セントルシア	SE	スウェーデン		
ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール		

明 細 書

着色コーティング組成物

技術分野

- 5 本発明は、ガラスびん等のガラス製品やセラミックス製品、金属製品等の外表面に、耐水性、耐沸騰水性、耐アルカリ性、耐候性等に優れる実用性に富む着色ガラスゲルコーティング膜を低温で容易に形成することのできる着色コーティング組成物に関する。本発明は、より詳細には、透明カレットとしてリサイクルできるガラスびんの外表面を着色するための着色コーティング組成物に関する。
- 10

背景技術

- 従来、ガラス製品の着色は、ガラス原料に着色剤として鉄、クロム、コバルトなどの金属イオンを含ませることによって行っていたが、回収した着色カレットは上記金属イオンのため加熱溶融しても無色にはならない。近年、ガラスびんのリサイクルに対する要望が高くなって来ているが、茶色以外の着色びんは溶融後も色が残るためリサイクルに適せず、主に
- 15
- 20 廃棄物として処理されている。

- そこで、加熱溶融物を無色化するために、金属アルコキシド、水、酸、アルコールおよび着色剤としての有機色素や染料を含むコーティング組成物を用い、金属アルコキシドの加水分解、重縮合を経てゾル・ゲル法によって500℃以下の
- 25 焼成温度でガラスゲルコーティング膜を形成する方法が提案された（特開平1-320742号公報参照）。しかし、ゾル・ゲル法において500℃以下の焼成温度で得られるガラスゲルコーティング膜は、細孔が極めて多くて多孔質化する

嫌いがあり、その結果、緻密な膜が得られず、耐水性が劣り、膜表面の細孔への水や薬品などの侵入によって染料が溶出する問題がある。

これらの問題を解決するため、ガラスゲルコーティング膜
5 の細孔より大きい粒径の色素粒子を含むコーティング組成物を使用し、ゾル・ゲル法で500℃以下の焼成温度で焼成を行うガラスゲルコーティング膜の形成方法が提案された（特開平5-178623号公報参照）。

しかし、この方法では、ガラスゲルコーティング膜の細孔
10 より大きい粒径の色素粒子を得る粒径調整が面倒な作業であり、また、この組成物を用いても、所望する十分な耐水性は得られていない難点がある。

上述のように、従来、ゾル・ゲル法により光吸収特性を有するガラスゲルコーティング膜が形成されていたが、いずれ
15 も、着色剤の耐熱性の点から焼成温度が低く抑えられ、そのため得られたガラスゲルコーティング膜は多孔質膜となっており、上記のような耐水性、耐沸騰水性、耐アルカリ性、耐候性等の問題を招いていた。

本発明は、上記の点に鑑み、ガラス製品、金属製品等の外
20 表面に、耐水性、耐沸騰水性、耐アルカリ性、耐候性等に優れた着色ガラスゲルコーティング膜を低温で容易に形成することのできる着色コーティング組成物を提供することを目的とする。

また、従来、雨天の高湿度環境下において、びんの着色コ
25 ーティング作業を行うと、得られた着色びんが曇りを伴うという問題があった。

本発明のもう1つの目的は、高湿度環境下においてコーティングを行う場合でも、曇りの全くない着色びんを得ること

ができる着色コーティング組成物を提供することにある。

発明の開示

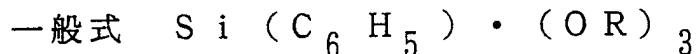
上記課題を解決するため、本発明による第1の着色コーティング組成物は、フェニルトリアルコキシシランまたはそのオリゴマーを重縮合して得られるゾル・ゲル液と、アクリルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオールおよび低級アルキルポリオールより成る群から選ばれた1種または2種以上の組合せと、有機着色剤とから成るものである。

また、本発明による第2の着色コーティング組成物は、フェニルトリアルコキシシランまたはそのオリゴマーを重縮合して得られるゾル・ゲル液と、アクリルポリオール、ポリエステルポリオールおよびポリエーテルポリオールより成る群から選ばれた1種または2種以上の組合せと、ポリイソシアネート樹脂と、有機着色剤とから成るものである。

本発明コーティング組成物において、フェニルトリアルコキシシランまたはそのオリゴマーを重縮合して得られる重縮合物は、ゾル・ゲルガラスを形成するベース物質として作用する。

本明細書において、フェニルトリアルコキシシランまたはそのオリゴマーを重縮合するとは、フェニルトリアルコキシシランまたはそのオリゴマーを単独で重縮合する場合ほか、フェニルトリアルコキシシランまたはそのオリゴマーに、少量の他の金属アルコキシド、例えば、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシチタン等を共重縮合する場合も含む意味である。

フェニルトリアルコキシシランは、



(式中、Rは低級アルキル基、好ましくは炭素数1～5のアルキル基を意味する)

で示される。

- 5 フェニルトリアルコキシシランとしてはフェニルトリメトキシシランまたはフェニルトリエトキシシランが特に好適である。

本発明コーティング組成物で用いられるアクリルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオールおよび低級アルキルポリオールより成る群から選ばれた1種または2種以上の組合せ(以下、「アクリルポリオール等」と記す)のうち、アクリルポリオールとしては、(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルのホモポリマー、(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルと(メタ)アクリル酸アルキルとのコ
10 ポリマーなどが例示される。より具体的には、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチルのホモポリマー、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチルと(メタ)アクリル酸イソブチルとのコ
15 ポリマーなどが用いられる。アクリルポリオールの重量平均分子量は例えば1000～100000、好ましくは5000～50000、より好ましくは10000～30000であり、数平均分子量は例えば500～50000、好ましくは2500～25000、より好ましくは5000～15000である。アクリルポリオールの代表例は関西ペイント社製の塗料組成物「レタンPG80」のベース(アクリルポリ
20 オールを58.7重量%含む)、大日本インキ社製の樹脂組成物「アクリディックA-801P」(水酸基価50)である。

ポリエステルポリオールとしては大日本インキ社製の樹脂

組成物「バーノック D 6 - 5 2 0」（水酸基価 2 1 0）等が例示される。ポリエステルポリオールは重量平均分子量は例えば 2 5 0 ~ 1 0 0 0 0、好ましくは 3 0 0 ~ 5 0 0 0、より好ましくは 5 0 0 ~ 1 5 0 0 である。

- 5 ポリエステルポリオールの代表例としては、三洋化成社製の「サンニックス G P - 6 0 0」（水酸基価 2 8 0）等のグリセリンのプロピレンオキサイド付加物、ソルビトールのプロピレンオキサイド付加物（水酸基は 4 9 0）が挙げられる。グリセリンのエチレンオキサイド付加物、ポリエチレングリ
- 10 コール、ポリプロピレングリコールなども例示される。

- 低級アルキルポリオールとしては、1, 4 - ブタンジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、テトラエチレングリコール、2 - メチル - 2, 4 - ペンタンジオールなどの二価アルコールや、グリセリン、トリメチロールプロ
- 15 パン、1, 2, 6 - ヘキサントリオールなどの三価アルコールが例示される。

- 低級アルキルポリオールの添加量はエチレングリコールでは組成物全体に対し好ましくは 1 ~ 1 0 重量%、より好ましくは 3 ~ 5 重量%である。低級アルキルポリオールの炭素数
- 20 は好ましくは 2 ~ 1 0 である。

- 本発明による第 2 の着色コーティング組成物で用いられるポリイソシアネート樹脂としては、ヘキサメチレンジイソシアネートの環状三量体である 1, 3, 5 - トリス（イソシアナトヘキサメチレン）イソシアヌレートが好ましい。ポリイ
- 25 ソシアネート樹脂の代表例は関西ペイント社製の塗料組成物「レタン P G 8 0」の硬化剤（ポリイソシアネート樹脂より成る）である。

本発明による第 2 のコーティング組成物において、アクリ

ルポリオール、ポリエステルポリオールおよび／またはポリエーテルポリオールとポリイソシアネート樹脂とはそれぞれ少なくとも一部互いにエステル化反応してポリウレタンを形成していてもよい。このようなポリウレタンとしては、耐水性を考慮するとアルコール可溶性のものが好ましい。また、一般に有機ポリマーにシリカをハイブリッド化すると得られた膜が強く脆くなる傾向があるため、ゴム弾性に富んだポリウレタンを形成するように、アクリルポリオール、ポリエステルポリオールおよび／またはポリエーテルポリオールとポリイソシアネート樹脂を選択することが好ましい。

本発明コーティング組成物で用いられる有機着色剤は、アゾ系、アントラキノン系、ナフトキノン系、イソインドリノン系、ペリレン系、インジゴ系、フルオレノン系、フェナジン系、フェノチアジン系、ポリメチン系、ポリエン系、ジフェニルメタン系、トリフェニルメタン系、キナクドリン系、アクリジン系、フタロシアニン系、キノフタロン系の有機染料または有機顔料、墨儒（CHINAINK）、カーボンブラックおよびその混合物よりなる群から選ばれたものである。

有機着色剤としてより具体的には、DIANIX BLUE BG-FSNEW（三菱化成ヘキスト社製）、DIANIX YELLOW G-FS（三菱化成ヘキスト社製）、DIANIX RED KBN-SE（三菱化成ヘキスト社製）などの有機染料、フタロシアニン顔料（C. I. ピグメントブルー 16、山陽色素社製）、銅フタロシアニン顔料（C. I. ピグメントグリーン 7、山陽色素社製）などの有機顔料や、ベンジジンエロー、カーミンFB等のアゾ系黄色、赤色顔料、ペリレン、ペリノン、ジオキサジン、チオインジゴ、イソインドリノン、キノフタロン、キナクリドン等の縮合顔料がある。

顔料は銅フタロシアニンのように金属を含むものであって
もよい。このような顔料は、添加量が極めて少なくまたコー
ティング膜が極めて薄いので、許容される量範囲で使用する
ことができる。

- 5 顔料が溶媒に不溶または難溶である場合はこれを極性溶媒
の微粒子分散液の形態で使用すればよい。透明性が要求され
る場合には顔料粒子の粒子径は200nm以下であることが
望ましい。

- 本発明による組成物の各成分の配合割合については、フェ
ニルトリアルコキシシランおよび／またはそのオリゴマーの
10 重量をA、第1組成物ではアクリルポリオール等（第2組成
物ではアクリルポリオール、ポリエステルポリオールおよび
／またはポリエーテルポリオールとポリイソシアネート樹脂
の和）の重量をB、有機着色剤の重量をC、コーティング組
15 成物の重量をDとしたとき、

$$B/A = 0.1 \sim 2$$

$$C/A = 0.01 \sim 1$$

$$(A + B + C)/D = 0.05 \sim 0.5$$

なる関係が成立することが好ましく、

20 $B/A = 0.3 \sim 1.5$

$$C/A = 0.1 \sim 0.3$$

$$(A + B + C)/D = 0.1 \sim 0.3$$

なる関係が成立することがより好ましい。

- B/Aが0.1未満であると、得られた着色コーティング
25 膜が耐アルカリ、耐沸騰水性、表面活性の著しく低いもの
となり、B/Aが2を越えると、得られた着色コーティング膜
の硬度が低いものとなる。C/Aが0.01未満であると、
有機着色剤によっては着色コーティング膜の安定性が劣化し、

C/Aが1を越えると、得られた着色コーティング膜の強度が低下する。更に $(A+B+C)/D$ が0.05未満であると実用的なコーティング膜厚が得られにくく、 $(A+B+C)/D$ が0.5を越えると、組成物の貯蔵安定性が低下することがある。

本発明コーティング組成物のゾル・ゲル液の製造には、通常、有機溶媒を用いる。有機溶媒としては、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、*t*-ブタノール、*n*-ペンタノール等の炭素数1～5の低級アルコールが好適に用いられる。少量ならば、高級アルコールや、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、トルエン、酢酸エチル等の低級アルコール以外の有機溶媒をこれと併用することもできる。

本発明コーティング組成物のゾル・ゲル液の製造には、通常、触媒が用いられる。触媒としては、塩酸、硝酸などの無機酸や、酢酸、蔞酸、コハク酸、マレイン酸、イタコン酸などの有機酸、あるいは三フッ化硼素などのルイス酸などの一般的に使用される酸性触媒が推奨できる。

本発明コーティング組成物には、必要に応じて、紫外線吸収剤や赤外線吸収剤、その他添加剤を添加することもできる。これらは、調製されたゾル・ゲル液に可溶な場合はそのまま溶解されるか、あるいは極性溶媒の溶液として添加される。

またコーティング膜の厚さを調整したり製膜性やガラスへの密着性を向上させるために、本発明コーティング組成物に有機ポリマーを添加することも推奨できる。添加される有機ポリマーとしては上記溶媒に可溶なものが適しており、例えばエチルセルロース、アルコール可溶性ポリアミド、ポリビニルピロリドン、エポキシ樹脂初期縮合物、メチロール化メ

ラミン樹脂の初期縮合物が挙げられる。また有機の添加剤と金属アルコキシド縮重合物との親和性を高めるためシランカップリング剤を加えることも有効である。

- 本発明コーティング組成物を調製するには、まず、フェニルトリアルコキシシランまたはそのオリゴマーを、水と触媒を含む有機溶媒に加えて反応させてゾル・ゲル液とする。このゾル・ゲル液と、第1組成物ではアクリルポリオール等（第2組成物ではアクリルポリオール、ポリエステルポリオールおよび／またはポリエーテルポリオールとポリイソシアネート樹脂）と、有機着色剤と、有機溶媒とより成る配合物を攪拌下に混合する。また、フェニルトリアルコキシシランまたはそのオリゴマーと、水と、有機溶媒と、必要に応じて無機酸のような触媒と、第1組成物ではアクリルポリオール等（第2組成物ではアクリルポリオール、ポリエステルポリオールおよび／またはポリエーテルポリオールとポリイソシアネート樹脂）と、有機着色剤と、有機溶媒とより成る配合物を攪拌下に混合することによっても、本発明コーティング組成物を調製することができる。攪拌には、2本ロール、3本ロール、バンバリーミキサー、SGミル、アトライター等が適宜用いられる。

フェニルトリアルコキシシランまたはそのオリゴマーを含む有機溶媒と、加水分解用の水と触媒とを含む有機溶媒を分けて用意しておき、使用前に両者を混合攪拌して重縮合反応させることもできる。

- 25 ガラスゲルコーティング膜の厚みは、好ましくは0.2～3 μm 、より好ましくは0.3～2 μm である。膜厚が0.2 μm 未満では着色力が不足し、3 μm 以上ではひび割れが生じることがある。

本発明コーティング組成物の塗布方法は、特に限定されないが、例えば、刷毛塗り、スプレー塗布法、ディッピング法、フローコーティング、スピンのコーティング法が用いられる。同組成物をガラス製品の表面にコートし、溶媒を蒸発させた
5 後、有機の添加剤が分解しない任意の温度で低温焼成を行って、その表面に耐沸騰水性、耐アルカリ水性に優れたガラスゲルコーティング膜を形成する。焼成温度は、100℃以上であればかなりの耐沸騰水性、耐アルカリ水性が得られるが、これらを実用レベルまで高めるためには有機の添加剤が分解
10 しない範囲で200℃以上にするのが望ましい。焼成温度は通常は例えば150～300℃である。焼成時間は数分以上あればよいが実用レベルの物性を得るためには20～30分以上が望ましい。

このようにして着色コーティングしたガラス製品は、使用
15 後、加熱溶融することによって容易に無色のガラスに再生することができる。また、本発明コーティング組成物はガラス製品成形後にその表面に塗布して着色するものであるから、着色されたガラスを色別に準備する必要がなく着色ガラス製品を製造することが極めて容易になる。

20

本発明によるガラスゲル膜形成用コーティング組成物は、つぎのような作用を発揮する。

フェニルトリアルコキシシランまたはそのオリゴマーと溶媒より成る混合液に、触媒と水を適量加えると、フェニルト
25 リアルコキメトキシシランまたはそのオリゴマーが溶液中で加水分解し、脱水縮合反応によってゾルが形成される。ついで、このゾルをガラスびんに塗布、乾燥する過程において、塗布されたゾルはゲルへと変化する。このときゾル粒子間で

シロキサン結合が生じ、ゲルの骨格構造を形成する。更に得られたガラスゲルコーティング膜を焼成することによって、粒子間のシロキサン結合数が増大し、強度のあるガラスゲル膜が得られる。

- 5 このガラスゲルの細孔を消失させ、完全なガラス膜にするには、シリカの場合、通常1000℃以上の高温が必要であるが、本発明コーティング組成物は有機着色剤を含むため、300℃以上で焼成を行うと着色剤の脱色、熱分解が起きてしまう。そこで、本発明では、耐アルカリ性、耐沸騰水性を
- 10 向上させるために、第1組成物ではアルコール溶液に可溶なアクリルポリオール等（第2組成物ではアクリルポリオール、ポリエステルポリオールおよび／またはポリエーテルポリオールとポリイソシアネート樹脂）を更に添加してなる組成物を用い、ゾル・ゲル法で、アクリルポリオール等（第2組成
- 15 物ではアクリルポリオール、ポリエステルポリオールおよび／またはポリエーテルポリオールとポリイソシアネート樹脂）および着色剤の分解温度以下で焼成をすることにより着色ガラスゲルコーティング膜を形成する。

- ガラスびんの実用的な表面膜を得るためには、物理的膜表面強度、例えば、硬度、耐加傷強度が必要であり、化学的には、耐水性、耐沸騰水性、耐アルカリ性、耐候性等が必要である。以下、この点について説明する。
- 20

- 一般に、着色剤に使用される色素を含むガラスゲルコーティング膜を形成するには、まず原料溶液に色素を混合し、ゾル形成後、ゾルを塗布乾燥させる。この時、ゾル粒子内に取り込まれている色素は非常に少量であって、大部分はゲル形成時にゾル粒子間に挟まれた形で存在している。そのため、大部分の色素はついで形成されたゲルの細孔部に取り込まれ
- 25

ている。このゲルの細孔部の表面は、金属アルコキシドの加水分解反応により生じた水酸基を有するので、水に対する高い親和性を示し、水が細孔内へ浸透し易い。細孔へ浸透した水は細孔部にある色素を溶出させ、その結果ガラスゲル膜が
5 所望の分光透過率特性を維持できなくなる。

そこで、発明者等は、種々の実験を行った結果、フェニルトリアルコキシシランまたはそのオリゴマーを重縮合して得られるゾル・ゲル液に、第1のコーティング組成物ではアクリルポリオール等（第2のコーティング組成物ではアクリル
10 ポリオール、ポリエステルポリオールおよび／またはポリエーテルポリオールとポリイソシアネート樹脂）と、有機着色剤とを加えて成るコーティング組成物を用いることによって、耐水性、耐沸騰水性、耐アルカリ性、耐候性等に優れ、実用性に富むガラスゲルコーティング膜を形成することを見出し
15 た。

また、このコーティング組成物を従来の透明ガラスびんに適用することによって自由な色選択でこれを着色することができ、また紫外線吸収による内容物の変質を防ぐことができる。

20 更に、このようにして得られた着色ガラスゲルコーティング膜付きガラス製品は、資材のリサイクルの面でも有利である。すなわち、本発明コーティング組成物の構成成分はすべて有機化合物であるため、再生処理工程で本発明コーティング組成物によるコーティング膜がガラス製品の加熱溶融時に
25 燃焼してしまう。したがって、溶融ガラスは、従来のような不純な無機成分を含まず、無色ないしは透明となり、ガラスの物性を劣下させない。よって、従来のように、同色のガラスびんのみを選別してリサイクルするといった手間が省略で

きる。

また、本発明コーティング組成物によれば、特開平 5 - 1
7 8 6 2 3 号公報記載の方法のように、ガラス薄膜の細孔より
大きい粒径の色素粒子を得る粒径調整が面倒な作業が必要
5 でなく、作業性がよい。

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明によるコーティング組成物の実施例を示す
が、これらは、本発明をよりよく理解するためのものであり、
10 本発明の範囲を限定するものではない。

実施例 1

<ガラスゾルの調製>

フェニルトリメトキシシランモノマー 39.7 g、イソブ
ロパノール（以下 IPA と略記する）52.1 g、60%硝
15 酸 0.2 g および水 8.1 g を混合し、この混合物を室温で
約 8 時間攪拌し、フェニルトリメトキシシランモノマーの単
独重縮合物を含むゾル・ゲル液を得た。

<コーティング組成物の調製>

上記ゾル・ゲル液 100.0 g と、有機顔料としての銅フ
20 タロシアニン顔料（C.I. Pigment Green 7）超微粒子を 2.
5% 含む IPA 分散液 233.3 g と、IPA 166.7 g
とを混合し、この混合物に更に関西ペイント社製の塗料組成
物「レタン PG 80」のベース（アクリルポリオールを 58.
7 重量% 含む）26.3 g を加えて全体を混合しコーティン
25 グ組成物を得た。

<ガラスびんのコーティング>

このコーティング組成物の液中に、新たに成形したソーダ
ライムガスびんを約 100 rpm で回転させながらフローコ

ートした後、更に400rpmで回転させて液を振り切った。
この間にIPAは蒸発してびんの表面には透明な湿潤ゲル膜
が形成された。これを温度60℃で約10分間予備乾燥した
後、温度250℃の乾燥機に10分間置いて本乾燥を行った。

- 5 びんの温度を室温に戻してもひび割れの全くない透明な緑色
の着色びんが得られた。

実施例 2

- 実施例1で用いた塗料組成物「レタンPG80」のベース
の量を55.5gに変えた点を除いて、実施例1と同様にし
10 てコーティング液を調製し、これを用いて実施例1と同様に
してガラスびんのコーティングを行った。

実施例 3

<ゾル・ゲル液の調製>

実施例1と同様にしてゾル・ゲル液を得た。

- 15 <コーティング組成物の調製>

アクリルポリオールの代わりに、ポリエステルポリオール
としては大日本インキ社製の樹脂組成物「バーノックD6-
520」を25g用いた点を除き、実施例1と同様にしてコー
ーティング組成物を得た。

- 20 <ガラスびんのコーティング>

- このコーティング組成物の液中に、新たに成形したソーダ
ライムガラスびんを浸漬した後引き上げ、びんを約500r
pmで回転させて液を振り切った。この間にIPAは蒸発し
て、びんの表面には湿潤ゲル膜が形成された。これを50℃
25 で約30分間予備乾燥した後、温度200℃の乾燥機に20
分間置いて本乾燥を行った。びんの温度を室温に戻してもひ
び割れの全くない緑色の着色びんが得られた。

実施例 4～8

実施例 3 におけるコーティング液の調製工程において、ポリエステルポリオールの代わりに、表 1 に示すものを所要量用いた点を除いて、実施例 3 と同様にしてコーティング液を調製し、これを用いて実施例 3 と同様にしてガラスびんのコーティングを行った。

比較例 1 ～ 3

実施例 1 で用いた成分のうちアクリルポリオールを用いず、各成分の量を表 4 に示す値に変えた点を除いて、実施例 1 と同様にしてコーティング液を調製し、これを用いて実施例 1 と同様にしてガラスびんのコーティングを行った。

実施例 9

<ゾル・ゲル液の調製>

実施例 1 と同様にしてゾル・ゲル液を得た。

<コーティング組成物の調製>

上記ゾル・ゲル液 100.0 g と、有機顔料としての銅フタロシアニン含量 (C.I. Pigment Blue 15) 超微粒子を 2.5% 含む IPA 分散液 163 g と、IPA 237 g とを混合し、この混合物に 1,4-ブタンジオールを 15 g 加え、全体を混合してコーティング組成物を得た。

<ガラスびんのコーティング>

雨天の高湿度環境下 (相対湿度 88%、温度 24℃) において、このコーティング組成物の液中に、新たに成形したソーダライムガラスびんを浸漬した後、引き上げ、更に約 500 rpm で回転させて液を振り切った。この間に IPA は蒸発して、びんの表面には湿潤ゲル膜が形成された。これを 50℃ で約 30 分間予備乾燥した後、温度 200℃ の乾燥機に 20 分間置いて本乾燥を行った。くもりの全くない透明な青色の着色びんが得られた。

実施例 10 ～ 15

実施例 9 におけるコーティング液の調製工程において、1, 4-ブタンジオールの代わりに、表 2 に示す低級アルカリポリオールを所要量用いた点を除いて、実施例 9 と同様にして
5 コーティング液を調製し、これを用いて実施例 9 と同様にしてガラスびんのコーティングを行った。

比較例 4

実施例 9 で用いた成分のうち 1, 4-ブタンジオールを用い
10 なかった点を除いて、実施例 9 と同様にしてコーティング液を調製し、これを用いて実施例 9 と同様にしてガラスびんのコーティングを行った。

比較例 5 ～ 9

実施例 9 におけるコーティング液の調製工程において、1, 4-ブタンジオールの代わりに、表 5 に示す一価アルコール
15 を所要量用いた点を除いて、実施例 9 と同様にしてコーティング液を調製し、これを用いて実施例 9 と同様にしてガラスびんのコーティングを行った。

実施例 16

実施例 1 のコーティング組成物の調製工程において、前工
20 程で調製したガラスゾル 100.0 g と、有機顔料としての銅フタロシアニン顔料 (C.I. Pigment Green 7) 超微粒子を 2.5% 含む IPA 分散液 233.3 g と、IPA 166.7 g とを混合し、この混合物に更に関西ペイント社製の塗料組成物「レタン PG 80」のベース（アクリルポリオールを
25 58.7 重量%含む）26.3 g と、同塗料組成物「レタン PG 80」の硬化剤（ポリイソシアネート樹脂より成る）2.6 g とを混合してコーティング組成物を得た。この点を除いて、実施例 1 と同様にしてコーティング液を調製し、これを

用いて実施例 1 と同様にしてガラスびんのコーティングを行った。

実施例 1 7

5 実施例 1 6 で用いた各成分の量を表 3 に示す値に変えた点を除いて、実施例 1 6 と同様にしてコーティング液を調製し、これを用いて実施例 1 6 と同様にしてガラスびんのコーティングを行った。

比較例 1 0 ~ 1 1

10 実施例 1 および実施例 1 6 におけるフェニルトリメトキシシランモノマーをテトラメトキシシランモノマーに変え、各成分を表 3 に示す量で用いた点を除いて、実施例 1 および実施例 1 6 と同様にしてコーティング液を調製し、これを用いて実施例 1 および実施例 1 6 と同様にしてガラスびんのコーティングを行った。

15

性能試験

実施例および比較例で得られた着色コーティングびんについて下記の項目の試験を行った。

1) 耐沸騰水試験：びんを沸騰水中に 6 0 分間または 1 2 0 20 分間浸漬した。

2) 耐アルカリ水試験：沸騰水試験後のびんを 6 0 °C のアルカリ水（2. 5 % 水酸化ナトリウム水溶液）に 3 0 分間または 6 0 分間浸漬した。

3) ライン走行試験：耐アルカリ水試験後のびんを、ライン 25 シミュレーター（米国 A G R 社製の走行衝撃試験機）にかけ、2 分間または 5 分間走行テストを行った。

耐沸騰水試験および耐アルカリ水試験結果の評価基準は下記の通りである。

- ：浸漬後、外観（膜の剥がれ、白化等）に変化が見られない、
- △：浸漬後の外観に殆ど変化がない、
- ×：膜の剥がれ、白化が見られる。
- 5 ライン走行試験の評価基準は下記の通りである。
- ◎：走行後、傷の発生は全く認められない、
- ：走行後、傷の発生は殆ど認められない、
- △：走行後、僅かに傷の発生が認められる。
- ×：走行後、かなりの傷の発生が認められる。
- 10 試験結果を表 1 ～ 5 にまとめる。

（以下余白）

15

20

25

表 1

(g)

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
	ゾルゲル液 100.0、色素分散液 233.3、IPA166.7							
レタンPG80	26.3							
レタンPG80		55.5						
アクリディック				25.0		12.5	12.5	
バーノック			25.0			12.5		12.5
サンニックス					25.0		12.5	12.5
耐沸騰水 60分	○	○	○	○	○	○	○	○
120分	○	○	○	○	○	○	○	○
耐アルカリ 30分	○	○	○	○	○	○	○	○
60分	○	○	○	○	○	○	○	○
ライン走行 2分	○	○	◎	○	◎	○	○	◎
5分	△	△	◎	△	◎	△	△	◎
コートびんの外観	○	○	○	○	○	○	○	○

レタン P G 8 0 : 関西ペイント社製の塗料組成物「レタン P G 8 0」のベース（アクリルポリオールを 5 8 . 7 重量%含む）

5 アクリディック : 大日本インキ化学社製のアクリルポリオール（水酸基価 5 0）「アクリディック A - 8 0 1 P」

バーノック : 大日本インキ化学社製のポリエステルポリオール（水酸基価 2 1 0）「バーノック D 6 - 5 2 0」

サンニックス : 三洋化成社製のポリエーテルポリオール（水酸基価 2 8 0）「サンニックス G P - 6 0 0」

10

15

20

25

表 2

	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15
	ゾルゲル液 100. 0、色素分散液 233. 3、IPA 166. 7						
BDO	15. 0						
DEG		15. 0					
TEG			15. 0				
HXG				15. 0			
GLC					15. 0		
TMP						15. 0	
HTO							15. 0
コートびんの外観	透明青色	同 左	同 左	同 左	同 左	同 左	同 左
耐沸騰水	60分	○	○	○	○	○	○
120分		○	○	○	○	○	○
耐アルカリ	30分	○	○	○	○	○	○
60分		○	○	○	○	○	○
ライン走行	2分	△	△	○	○	○	◎

(g)

B D O : 1, 4 - ブタンジオール

D E G : ジエチレングリコール

T E G : テトラエチレングリコール

5 H X G : ヘキシレングリコール (2 - メチル - 2, 4 - ペ
ンタンジオール)

G L C : グリセリン

T M P : トリメチロールプロパン

H T O : 1, 2, 6 - ヘキサントリオール

10

表3

(g)

実施例番号	実施例16	実施例17
ソルゲル液	100.0	100.0
色素分散液	233.3	233.3
I P A	166.7	166.7
58.7%アクリルポリオール樹脂含有液	26.3	55.5
ポリイソシアネート樹脂	2.6	5.6
コートびんの外観	透明緑色	透明緑色
沸騰水に120分浸漬	○	○
60℃のアルカリ水に60分浸漬	○	○

25

表4

(g)

比較例番号	比較例1	比較例2	比較例3	比較例10	比較例11
フェニルトリメトキシシラン	39.7	19.8	4.0		
テトラメトキシシラン	0.0	11.5	20.8	23.1	23.1
60%硝酸	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
水	8.1	6.0	4.0	3.5	3.5
IPA	52.1	62.5	71.0	73.2	73.2
2.5%フタロシアニン含量IPA分散液	233.3	233.3	233.3	233.3	233.3
IPA	166.7	166.7	166.7	166.7	166.7
58.7%アクリルポリオール樹脂含有液				26.3	26.3
ポリイソシアネート樹脂					2.6
コートびんの外観	透明緑色	透明緑色	透明緑色	透明緑色	透明緑色
耐沸騰水 60分	○	○	×	△	△
120分	△	△	×	×	×
耐アルカリ水 30分	○	△	×	△	△
(60℃) 60分	△	×	×	×	×

表5

(g)

	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9
	ゾルゲル液100.0、色素分散液233.3、IPA166.7					
n-ブタノール		15.0				
n-ヘキサノール			15.0			
n-オクタノール				15.0		
n-デカノール					15.0	
ベンジルアルコール						15.0
高湿時にコート	全面曇り	同 左	同 左	同 左	同 左	同 左
耐沸騰水 60分	○	○	○	○	○	○
120分	△	△	△	△	△	△
耐アルカリ 30分	○	○	○	○	○	○
60分	△	△	△	△	△	△
ライン走行 2分	×	×	×	×	×	×

本発明はつぎのような効果を奏する。

本発明による着色コーティング組成物は、ゾル・ゲル液とアクリルポリオール等（第２組成物ではアクリルポリオール、ポリエステルポリオールおよび／またはポリエーテルポリオールとポリイソシアネート樹脂）と、有機着色剤とから成るものである。5
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100
101
102
103
104
105
106
107
108
109
110
111
112
113
114
115
116
117
118
119
120
121
122
123
124
125
126
127
128
129
130
131
132
133
134
135
136
137
138
139
140
141
142
143
144
145
146
147
148
149
150
151
152
153
154
155
156
157
158
159
160
161
162
163
164
165
166
167
168
169
170
171
172
173
174
175
176
177
178
179
180
181
182
183
184
185
186
187
188
189
190
191
192
193
194
195
196
197
198
199
200
201
202
203
204
205
206
207
208
209
210
211
212
213
214
215
216
217
218
219
220
221
222
223
224
225
226
227
228
229
230
231
232
233
234
235
236
237
238
239
240
241
242
243
244
245
246
247
248
249
250
251
252
253
254
255
256
257
258
259
260
261
262
263
264
265
266
267
268
269
270
271
272
273
274
275
276
277
278
279
280
281
282
283
284
285
286
287
288
289
290
291
292
293
294
295
296
297
298
299
300
301
302
303
304
305
306
307
308
309
310
311
312
313
314
315
316
317
318
319
320
321
322
323
324
325
326
327
328
329
330
331
332
333
334
335
336
337
338
339
340
341
342
343
344
345
346
347
348
349
350
351
352
353
354
355
356
357
358
359
360
361
362
363
364
365
366
367
368
369
370
371
372
373
374
375
376
377
378
379
380
381
382
383
384
385
386
387
388
389
390
391
392
393
394
395
396
397
398
399
400
401
402
403
404
405
406
407
408
409
410
411
412
413
414
415
416
417
418
419
420
421
422
423
424
425
426
427
428
429
430
431
432
433
434
435
436
437
438
439
440
441
442
443
444
445
446
447
448
449
450
451
452
453
454
455
456
457
458
459
460
461
462
463
464
465
466
467
468
469
470
471
472
473
474
475
476
477
478
479
480
481
482
483
484
485
486
487
488
489
490
491
492
493
494
495
496
497
498
499
500
501
502
503
504
505
506
507
508
509
510
511
512
513
514
515
516
517
518
519
520
521
522
523
524
525
526
527
528
529
530
531
532
533
534
535
536
537
538
539
540
541
542
543
544
545
546
547
548
549
550
551
552
553
554
555
556
557
558
559
560
561
562
563
564
565
566
567
568
569
570
571
572
573
574
575
576
577
578
579
580
581
582
583
584
585
586
587
588
589
590
591
592
593
594
595
596
597
598
599
600
601
602
603
604
605
606
607
608
609
610
611
612
613
614
615
616
617
618
619
620
621
622
623
624
625
626
627
628
629
630
631
632
633
634
635
636
637
638
639
640
641
642
643
644
645
646
647
648
649
650
651
652
653
654
655
656
657
658
659
660
661
662
663
664
665
666
667
668
669
670
671
672
673
674
675
676
677
678
679
680
681
682
683
684
685
686
687
688
689
690
691
692
693
694
695
696
697
698
699
700
701
702
703
704
705
706
707
708
709
710
711
712
713
714
715
716
717
718
719
720
721
722
723
724
725
726
727
728
729
730
731
732
733
734
735
736
737
738
739
740
741
742
743
744
745
746
747
748
749
750
751
752
753
754
755
756
757
758
759
760
761
762
763
764
765
766
767
768
769
770
771
772
773
774
775
776
777
778
779
780
781
782
783
784
785
786
787
788
789
790
791
792
793
794
795
796
797
798
799
800
801
802
803
804
805
806
807
808
809
810
811
812
813
814
815
816
817
818
819
820
821
822
823
824
825
826
827
828
829

10 また、ゾル・ゲル液と低級アルキルポリオールと有機着色剤とから成る着色コーティング組成物を用いることによって、高湿度環境下においてコーティングを行う場合でも、曇りの全くない着色びんを得ることができる。

15 産業上の利用可能性

本発明による着色コーティング組成物は、ガラス製品、金属製品等の外表面に、耐水性、耐沸騰水性、耐アルカリ性、耐候性等に優れた着色ガラスゲルコーティング膜を低温で容易に形成することのできる組成物であり、より詳細には、透明カレットとしてリサイクルできるガラスびんの外表面を着色するための組成物である。

請求の範囲

1. フェニルトリアルコキシシランまたはそのオリ
ゴマーを重縮合して得られるゾル・ゲル液と、アクリルポリ
オール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール
および低級アルキルポリオールより成る群から選ばれた1種
または2種以上の組合せと、有機着色剤とから成る着色コー
ティング組成物。

2. フェニルトリアルコキシシランまたはそのオリ
ゴマーを重縮合して得られるゾル・ゲル液と、アクリルポリ
オール、ポリエステルポリオールおよびポリエーテルポリオ
ールより成る群から選ばれた1種または2種以上の組合せと、
ポリイソシアネート樹脂と、有機着色剤とから成る着色コー
ティング組成物。

3. フェニルトリアルコキシシランおよび／または
そのオリゴマーの重量をA、アクリルポリオール、ポリエス
テルポリオールおよびポリエーテルポリオールより成る群か
ら選ばれた1種または2種以上の組合せの重量をB、有機着
色剤の重量をC、コーティング組成物の重量をDとしたとき、

$$B/A = 0.1 \sim 2$$

$$C/A = 0.01 \sim 1$$

$$(A + B + C)/D = 0.05 \sim 0.5$$

なる関係が成立する請求項1記載の組成物。

4. フェニルトリアルコキシシランおよび／または
そのオリゴマーの重量をA、アクリルポリオール、ポリエス
テルポリオールおよびポリエーテルポリオールより成る群か
ら選ばれた1種または2種以上の組合せとポリイソシアネ
ート樹脂の和の重量をB、有機着色剤の重量をC、コーティン

グ組成物の重量を D としたとき、

$$B / A = 0.1 \sim 2$$

$$C / A = 0.01 \sim 1$$

$$(A + B + C) / D = 0.05 \sim 0.5$$

5 なる関係が成立する請求項 2 記載の組成物。

5.

$$B / A = 0.3 \sim 1.5$$

$$C / A = 0.1 \sim 0.3$$

$$(A + B + C) / D = 0.1 \sim 0.3$$

10 なる関係が成立する請求項 3 または 4 記載の組成物。

15

20

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/02994

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C09D183/04, C03C17/30, B05D7/00

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. Cl⁶ C09D183/04, C03C17/30, B05D7/00

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 5-178623, A (Toshiba Corp.), July 20, 1993 (20. 07. 93), Claim (Family: none)	1 - 5
EA	JP, 9-239311, A (Asahi Beer Pax Co., Ltd.), September 16, 1997 (16. 09. 97), Claim; page 10, column 18, Par. Nos. (0102) to (0105) (Family: none)	1 - 5

☐ 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

November 5, 1997 (05. 11. 97)

Date of mailing of the international search report

November 18, 1997 (18. 11. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ C09D183/04, C03C17/30, B05D7/00

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. Cl⁶ C09D183/04, C03C17/30, B05D7/00

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

国際調査で使用了電子データベース (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
A	J P, 5-178623, A (株式会社東芝) 20. 7月. 1993 (20. 07. 93), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5
EA	J P, 9-239311, A (株式会社アサヒビールパックス) 16. 9月. 1997 (16. 09. 97), 特許請求の範囲, 第10頁第18欄【0102】~【0105】 (ファミリーなし)	1-5

☐ 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」先行文献ではあるが、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

05. 11. 97

国際調査報告の発送日

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100

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)

宮坂初男

電話番号 03-3581-1101 内線 3459

18.11.97



7729