

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2006年5月11日 (11.05.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/049008 A1

(51) 国際特許分類:

C09D 1/00 (2006.01) C09D 7/12 (2006.01)
B05D 7/24 (2006.01) C08L 33/00 (2006.01)
C08J 7/06 (2006.01) C08L 69/00 (2006.01)

(74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010042 東京都千代田区神田東松下町3番地 鳥本鋼業ビル Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/019064

(22) 国際出願日: 2005年10月17日 (17.10.2005)

(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2004-323853 2004年11月8日 (08.11.2004) 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 COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12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): 河合 洋平 (KAWAI, Youhei) [JP/JP]; 〒2218755 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内 Kanagawa (JP). 米田 貴重 (YONEDA, Takashige) [JP/JP]; 〒2218755 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内 Kanagawa (JP). 中原勝正 (NAKAHARA, Katsumasa) [JP/JP]; 〒2218755 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内 Kanagawa (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, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, 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, LV, 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, HYDROPHILIC COATING FILM AND METHOD FOR FORMING HYDROPHILIC COATING FILM

(54) 発明の名称: 無機塗料組成物、親水性塗膜及び親水性塗膜の形成方法

(57) Abstract: Disclosed is an inorganic coating composition which enables to form a coating film having excellent transparency, adhesion to a base, hydrophilicity and the like. Specifically disclosed is an inorganic coating composition which enables to form a hydrophilic coating film on an organic base. Such an inorganic coating composition contains (a) silica particles having an average particle diameter of 5-100 nm; (b) a surfactant; (c) a water-miscible organic solvent A which is capable of swelling or dissolving the organic base and has a boiling point of not less than 130°C at an air pressure of 0.1 MPa; (d) a water-miscible organic solvent B which does not substantially swell or dissolve the organic base and has a boiling point of 50-120°C at an air pressure of 0.1 MPa; and (e) water. In the inorganic coating composition, the organic solvent A content is 1-10% by mass, the organic solvent B content is 0-97.2% by mass, the solid content is 0.1-20% by mass, and the water content is 3.5-17 times as much as the solid content.

(57) 要約: 透明性、基材との密着性、親水性等に優れた塗膜を形成できる無機塗料組成物。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、(a) 平均粒子径5~100nmのシリカ粒子、(b) 界面活性剤、(c) 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130°C以上の、水に混和しうる有機溶剤A、(d) 有機基材を実質上膨潤又は溶解することがなく、かつ、気圧0.1MPaの状態では沸点50~120°Cの、水に混和しうる有機溶剤B及び(e) 水を含み、かつ、該無機塗料組成物中において、有機溶剤Aの含有量が1~10質量%であり、有機溶剤Bの含有量が0~97.2質量%であり、固形分含有量が0.1~20質量%であり、固形含有量の3.5~17倍の水が含有される無機塗料組成物。

WO 2006/049008 A1

明 細 書

無機塗料組成物、親水性塗膜及び親水性塗膜の形成方法

技術分野

- [0001] 本発明は、透明性に優れた親水性塗膜を得ることのできる無機塗料組成物、親水性塗膜及び親水性塗膜の形成方法に関する。

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。
- [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、アルミナゾルや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、及び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

特許文献2:米国特許第4413088号明細書

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、長時間にわたって、親水性、親水性に伴う防曇性、流滴性、防汚性において優れた塗膜を形成できる無機塗料組成物、親水性塗膜及び親水性塗膜の形成方法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、下記を特徴とする要旨を有する。

- (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って、(a) 平均粒子径5～100nmのシリカ粒子、(b) 界面活性剤、(c) 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130℃以上の、水に混和しうる有機溶剤A、(d) 有機基材を実質上膨潤又は溶解することがなく、かつ、気圧0.1MPaの状態では沸点50～120℃の、水に混和しうる有機溶剤B及び(e) 水を含有し、かつ、該無機塗料組成物中における、有機溶剤Aの含有量が1～10質量%であり、有機溶剤Bの含有量が0～97.2質量%であり、固形分含有量が0.1～20質量%であり、固形分含有量の3.5～17倍の水が含有される無機塗料組成物。
- (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上記(1)に記載の無機塗料組成物。
- (3) 前記有機溶剤Aが、ジグライム、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、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少なくとも1種である上記(1)又は(2)に記載の無機塗料組成物。
- (4) 前記有機溶剤Bが、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-ブタノール及びt-ブタノールからなる群より選ばれる少なくとも1種である上記(1)～(3)のいずれかに記載の無機塗料組成物。
- (5) 前記シリカ粒子が、コロイダルシリカ又は気相法合成シリカである上記(1)～(4)のいずれかに記載の無機塗料組成物。
- (6) 上記(1)～(5)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。
- (7) 前記親水性塗膜の水に対する接触角が20°以下である上記(6)に記載の親水

性塗膜。

(8) (a) 平均粒子径5～100nmのシリカ粒子、(b) 界面活性剤、(c) 有機基材を膨潤又は溶解することができ、かつ、気圧0.1MPaの状態で沸点130℃以上の、水に混和しうる有機溶剤A、(d) 有機基材を実質上膨潤又は溶解することがなく、かつ、気圧0.1MPaの状態で沸点50～120℃の水に混和しうる有機溶剤B及び(e) 水を混合し、該無機塗料組成物中における、有機溶剤Aの含有量が1～10質量%であり、有機溶剤Bの含有量が0～97.2質量%であり、固形分含有量が0.1～20質量%であり、かつ固形分含有量の3.5～17倍の水が含有されるように該無機塗料組成物を調製する工程、及び、該無機塗料組成物を有機基材上に塗布、乾燥することにより親水性塗膜を形成する工程、を経る親水性塗膜の形成方法。

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、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、親水性塗膜及び親水性塗膜の形成方法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、(a) 平均粒子径5～100nmシリカ粒子、(b) 界面活性剤、(c) 有機溶剤A、(d) 有機溶剤B及び(e) 水を含む。
- [0010] 本発明において、シリカ粒子は、塗膜を形成する主剤としての役割をする。シリカ粒子はコロイダルシリカ又は気相法合成シリカが好ましい。シリカ粒子は、平均粒子径5～100nmであることが必要である。これにより、透明性に優れた塗膜を得ることができるので好ましい。シリカ粒子の平均粒子径が5nm未満であると、細孔容積が小さい緻密な膜が形成され、親水性が低下するおそれがあるので好ましくなく、平均粒子径が100nm超であると、得られる塗膜が白濁化して透明性に劣るおそれがあるので好ましくない。シリカ粒子は平均粒子径5～30nmであることが好ましく、平均粒子径10～20nmであることが特に好ましい。ここで、平均粒子径とは、質量基準のものとして定義される。
- [0011] 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も使用できる。界面活性剤を含むこと

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)、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{SO}_3\text{Y}$ 、又は $-\text{COOY}$ (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ー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ン系界面活性剤等が挙げられる。

[0012] 本発明では、無機塗料組成物中に有機溶剤Aを含有する。これにより、得られる塗膜の密着性を向上させることができる。この有機溶剤Aを含有することにより、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Aが有機基材を膨潤又は溶解させることにより、有機基材表面にミクロな欠陥部位を作り出し、そのミクロな欠陥部位にシリカ粒子が浸入した後、有機溶剤A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、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。

[0013] 有機溶剤Aは、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130℃以上を有する。有機溶剤A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和して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好ましい。このため、有機溶剤A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に溶解する有機溶剤Aの量(g)をいう。また、有機溶剤Aが気圧0.1MPaの状態では沸点130℃以上であることにより、無機塗料組成物中において、有機溶剤B及び水に比べて最後まで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。

有機溶剤Aは、気圧0.1MPaの状態では、沸点160～300℃であることが特に好ましい。有機溶剤Aは、ジグライム、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-メチルー2-ピロリジノン、2-ピロリジノン、1, 3-ジメチルー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少なくとも1種のものが好ましい。

- [0014] また、本発明の無機塗料組成物は有機溶剤Bを含有する。有機溶剤Bも有機溶剤Aと同様、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和して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、有機溶剤Bも水に対する溶解度が2以上であることが好ましい。また、有機溶剤Bは気圧0.1MPaの状態では沸点50～120℃であることが必要である。これにより、無機塗料組成物を塗工した後の乾燥の際に有機溶剤Aより早く蒸発するため有機溶剤Aが有機基材表面に均一に残り、有機基材表面を均一に膨潤又は溶解することができるので好ましい。

有機溶剤B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、sec-ブタノール及びt-ブタノールからなる群より選ばれる少なくとも1種のものが好ましい。

- [0015] 本発明の無機塗料組成物は、適宜必要に応じて、親水性樹脂を含有することができる。この親水性樹脂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。親水性樹脂の含有量は、無機塗料組成物の固形分100質量部に対して100質量部以下が好ましい。親水性樹脂の含有量が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。親水性樹脂の含有量は、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。

- [0016] 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。

- [0017] 有機溶剤Aの含有量は、無機塗料組成物の1～10質量%であることが必要である。有機溶剤A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シリカ粒子を基材中に埋め込ませる働きをされると考えられる。したがって、有機溶剤A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。有機溶剤Aの含有量が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い。有機溶剤Aの含有量が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り、さらに、塗膜の外観が悪くなるおそれがあるので好ましくない。有機溶剤Aの含有量は3～7質量%であることが特に好ましい。

[0018] また、有機溶剤Bの含有量は、無機塗料組成物において、0～97.2質量%であることが必要である。ここで、含有量0質量%とは、有機溶剤Bを全く含まないことを意味する。すなわち、本発明の無機塗料組成物においては、有機溶剤Bを全く含まなくてもよい。有機溶剤Bは無機塗料組成物の有機基材への塗布性を向上させる役割をする。有機溶剤Bの含有量は0～50質量%であることが特に好ましい。

[0019] 本発明の無機塗料組成物の固形分含有量は0.1～20質量%であることが必要である。固形分含有量が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、固形分含有量が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含有量は0.1～10質量%であることが特に好ましい。

[0020] 本発明の無機塗料組成物において、水の含有量は、無機塗料組成物の固形分含有量(質量基準)の3.5～17倍であることが必要である。水は、無機塗料組成物において、シリカ粒子の分散性を安定化させる役割をする。水の含有量が無機塗料組成物の固形分含有量の3.5倍未満であると、無機塗料組成物において、シリカ粒子の安定性が低下し凝集が起きて沈降するおそれがあるので好ましくない。水の含有量が無機塗料組成物の固形分含有量の17倍超であると、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。水の含有量は無機塗料組成物の固形分含有量の5～11倍であることが好ましい。

[0021] 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、界面活性剤の含有量が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。

[0022] 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。

[0023] また、得られる塗膜は透明性にも優れているので、特に有機基材が透明である場合は、使用に適している。透明性については、JIS K7150の規格に則り、ヘイズ値で評価することが好ましい。得られた塗膜のヘイズ値は1%以下であることが好ましい。ヘイズ値が1%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0.5%以下が特に好ましい。

[0024] また、得られる塗膜の細孔容積としては、 $0.3 \sim 1.5 \text{ ml/g}$ であることが好ましい。これにより、塗膜中に空気を含有することができ、得られる塗膜の屈折率を低くすることができるので光が散乱しにくくなり、透明性に優れた塗膜が得られるので好ましい。細孔容積が 0.3 ml/g 未満であると、細孔が小さくなるため親水基の量が減少し、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 1.5 ml/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 $0.5 \sim 1.2 \text{ ml/g}$ であることが特に好ましい。なお、塗膜の細孔容積は、窒素吸脱着法により測定することが好ましい。

[0025] 本発明では、(a)平均粒子径 $5 \sim 100 \text{ nm}$ のシリカ粒子、(b)界面活性剤、(c)有機溶剤A、(d)有機溶剤B及び(e)水を混合し、有機溶剤Aの含有量が $1 \sim 10$ 質量%で、有機溶剤Bの含有量が $0 \sim 97.2$ 質量%で、固形分含有量が $0.1 \sim 20$ 質量%であり、固形分含有量の $3.5 \sim 17$ 倍の水が含有されるように無機塗料組成物を調製する工程、及び、該無機塗料組成物を有機基材上に塗布、乾燥することにより親水性塗膜を形成する工程、を経ることが好ましい。これにより、有機基材との密着性が高

い親水性塗膜を形成することができる。

[0026] 本発明において、無機塗料組成物の塗布方法としては従来より公知の方法で行うことができる。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、乾燥方法としては、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、60～100℃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、または研磨剤を用いた物理的処理を施すことができる。

[0027] 本発明において、得られる塗膜の膜厚は30～3000nm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50～1000nmが特に好ましい。

実施例

[0028] 以下に、実施例として、例1、2、5、7、8、9、10を示す。また、比較例として、例3、4、6を示す。以下、特に断らない限り、質量%を単に%で示す。

[0029] [例1]

容量200mlガラス製反応容器に、シリカゾル（触媒化成工業社製、商品名：カタロイドS、型式：SI-30、平均粒子径：12nm、固形分含有量30%）を30g、水を55g、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）5gを加え、混合した後、含有量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10g添加して、20℃で1時間攪拌して、固形分含有量9%の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含有量は5%であり、エタノールの含有量は10%であり、水の無機塗料組成物の固形分に対する含有量は8.44倍であった。

[0030] [評価試験]

得られた無機塗料組成物3g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300nmの塗膜を形成した。なお、塗膜の厚さは、触針式膜厚計(Sloan社製、型式:Dektak3030)で測定した。

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、表2に示す。なお、例2～10においても、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、評価を行った。評価結果を併せて表1、表2に示す。

[0031] 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。

[0032] 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 K7150の規格に則り、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1%以下のものは合格、1%を超えるものは不合格とした。

[0033] 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。

[0034] 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。

[0035] 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。

[0036] 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。

[0037] 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。

[0038] 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。

[0039] 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。

[0040] 屈折率は、サンプルを分光エリプソメーター（大塚電子製、型式:FTM7700W）で測定した。

[0041] 細孔容積は、サンプルをガス吸着測定装置（カンタクローム社製、型式:オートソーブ3B型）で測定した。

[0042] [例2]

例1において、シリカゾル（触媒化成工業社製、商品名：カタロイドS、型式：SI-45P、平均粒子径：45nm、固形分含有量40%）22.5gを使用し、水を62.5g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-ジメチルアセトアミドの含有量は5%であり、エタノールの含有量は10%であり、水の無機塗料組成物の固形分に対する含有量は8.44倍であった。

[0043] [例3]

例1において、水を40g、N,N-ジメチルアセトアミドを20g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-ジメチルアセトアミドの含有量は20%であり、エタノールの含有量は10%であり、水の無機塗料組成物の固形分に対する含有量は6.78倍であった。

[0044] [例4]

例1において、水を65g、N,N-ジメチルアセトアミドを添加しない以外は、例1と同様にして操作を行い、無機塗料組成物を得た。なお、エタノールの含有量は10%であ

り、水の無機塗料組成物の固形分に対する含有量は9.56倍であった。

[0045] [例5]

例1において、水を58gとし、N-ジメチルアセトアミドの代わりに2-ピロリジノン(圧力0.1MPaでの沸点245℃、水に対する溶解度:任意の割合で溶解する)を2g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、2-ピロリジノンの含有量は2%であり、エタノールの含有量は10%であり、水の無機塗料組成物の固形分に対する含有量は8.78倍であった。

[0046] [例6]

例1において、界面活性剤を添加しない以外は、例1と同様にして操作を行い、無機塗料組成物を得た。

[0047] [例7]

例1において、非イオン系界面活性剤「L-77」の代わりに、含フッ素ノニオン系界面活性剤 $(C_8F_{17}CH_2CH_2CH(CH_3)O(CH_2CH_2O)_x(CH_2CH(CH_3)O)_yH$, $x:y=70:30$, $x+y=5.72$ 、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。

[0048] [例8]

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、含有量3%のポリビニルアルコール水溶液を得た。

例1において、シリカゾルを25g、含有量3%のポリビニルアルコール水溶液を50g、水を10g、N-ジメチルアセトアミドを5g、界面活性剤溶液を10gとした以外は例1と同様の操作を行い、固形分含有量9%の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含有量は5%で、エタノールの含有量は10%であり、水の無機塗料組成物の固形分に対する含有量は8.44倍であった。

[0049] [例9]

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、固形分含有量17%)に水を混合して、含有量3%のアクリル酸エステル共重合体分散液を得た。

例8において、含有量3%のポリビニルアルコール水溶液の代わりに、含有量3%

の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1と同様の操作を行い、固形分含有量9%の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含有量は5%で、エタノールの含有量は10%であり、水の無機塗料組成物の固形分に対する含有量は8.44倍であった。

[0050] [例10]

例1において、基材をポリメチルメタクリレートに変更した以外は、例1と同様にして操作を行い、塗膜を形成した。

[0051] [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	○	0.1	5°	10°	◎	○	○	○	○
例 2	○	0.2	3°	9°	◎	○	○	○	○
例 3	×	2.3	5°	13°	○	△	△	○	○
例 4	○	0.1	5°	10°	△	△	×	×	×
例 5	○	0.1	5°	10°	◎	○	○	○	○
例 6	×	1.2	5°	10°	◎	○	○	○	○
例 7	○	0.1	3°	9°	◎	○	○	○	○
例 8	○	0.1	10°	17°	◎	△	△	○	○
例 9	○	0.2	10°	17°	◎	△	△	○	○
例 10	○	0.1	5°	10°	◎	○	○	○	○

[0052] [表2]

	屈折率	細孔容積 (ml/g)
例 1	1.4	0.5
例 2	1.4	0.6
例 3	1.4	0.5
例 4	1.4	0.5
例 5	1.4	0.5
例 6	1.4	0.5
例 7	1.4	0.5
例 8	1.4	0.3
例 9	1.4	0.3
例 10	1.4	0.5

産業上の利用可能性

[0053] 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。

なお、2004年11月8日出願された日本特許出願2004－323853号の明細書、特許請求の範囲、及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

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って、(a) 平均粒子径5～100nmのシリカ粒子、(b) 界面活性剤、(c) 有機基材を膨潤又は溶解することができ、かつ、気圧0.1MPaの状態で沸点130℃以上の、水に混和しうる有機溶剤A、(d) 有機基材を実質上膨潤又は溶解することがなく、かつ、気圧0.1MPaの状態で沸点50～120℃の、水に混和しうる有機溶剤B及び(e) 水を含有し、かつ、該無機塗料組成物中において、有機溶剤Aの含有量が1～10質量%であり、有機溶剤Bの含有量が0～97.2質量%であり、固形分含有量が0.1～20質量%であり、固形分含有量の3.5～17倍の水が含有される無機塗料組成物。
- [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A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、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少なくとも1種である請求項1又は2に記載の無機塗料組成物。
- [4] 前記有機溶剤Bが、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-ブタノール及びt-ブタノールからなる群より選ばれる少なくとも1種である請求項1～3のいずれかに記載の無機塗料組成物。
- [5] 前記シリカ粒子が、コロイダルシリカ又は気相法合成シリカである請求項1～4のいずれかに記載の無機塗料組成物。
- [6] 請求項1～5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。
- [7] 前記親水性塗膜の水に対する接触角が20°以下である請求項6に記載の親水性塗膜。
- [8] (a) 平均粒子径5～100nmのシリカ粒子、(b) 界面活性剤、(c) 有機基材を膨潤又は溶解することができ、かつ、気圧0.1MPaの状態で沸点130℃以上の、水に混和しうる有機溶剤A、(d) 有機基材を実質上膨潤又は溶解することがなく、かつ、気圧0.1MPaの状態で沸点50～120℃の水に混和しうる有機溶剤B及び(e) 水を混合し

、該無機塗料組成物中において、有機溶剤Aの含有量が1～10質量％であり、有機溶剤Bの含有量が0～97.2質量％であり、固形分含有量が0.1～20質量％であり、かつ固形分含有量の3.5～17倍の水が含有されるように該無機塗料組成物を調製する工程、及び、該無機塗料組成物を有機基材上に塗布、乾燥することにより親水性塗膜を形成する工程、を経る親水性塗膜の形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/019064

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D1/00(2006.01), **B05D7/24**(2006.01), **C08J7/06**(2006.01), **C09D7/12**
(2006.01), **C08L33/00**(2006.01), **C08L69/00**(2006.01)

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)

C09D1/00, B05D7/24, C08J7/06, C09D7/12, C08L33/00, C08L69/00

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	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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.
Y	JP 56-862 A (GENERAL ELECTRIC CO.), 07 January, 1981 (07.01.81), Claims 1 to 40; page 5, upper right column, lines 1 to 3; page 5, upper right column, line 4 to lower left column, line 17; page 7, upper right column, lines 10 to 14; page 7, lower right column, lines 7 to 10 & US 4413088 A	1, 2, 4-8
X	JP 2004-99647 A (Toto Ltd.),	1-8
Y	02 April, 2004 (02.04.04), Claims 1 to 5; Par. Nos. [0017] to [0025], [0027], [0032] to [0036], [0050] (Family: none)	1-8

☒ 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 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
23 January, 2006 (23.01.06)

Date of mailing of the international search report
31 January, 2006 (31.01.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/019064

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 2002-282785 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 02 October, 2002 (02.10.02), Claims 1 to 5; examples 1, 2, 5, 6; Par. No. [0053] (Family: none)	1, 2, 4-6, 8
Y	JP 64-30681 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 01 February, 1989 (01.02.89), Claims 1, 2; page 3, upper left column, line 4 to upper right column, line 18; page 3, lower left column, lines 13 to 17; examples (Family: none)	1-8
E, X	JP 2005-298570 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 27 October, 2005 (27.10.05), Claims 1 to 8; Par. Nos. [0015], [0020] (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. C09D1/00(2006.01), B05D7/24(2006.01), C08J7/06(2006.01), C09D7/12(2006.01), C08L33/00(2006.01), C08L69/00(2006.01)			
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. C09D1/00, B05D7/24, C08J7/06, C09D7/12, C08L33/00, C08L69/00			
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 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2006年 日本国実用新案登録公報 1996-2006年 日本国登録実用新案公報 1994-2006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	
Y	JP 56-862 A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニー) 1981.01.07, 特許請求の範囲 1-40、第5頁右上欄第1-3行、 第5頁右上欄第4行-左下欄第17行、 第7頁右上欄第10-14行、第7頁右下欄7-10行 & US 4413088 A	1, 2, 4-8	
X	JP 2004-99647 A (東陶機器株式会社) 2004.04.02,	1-8	
Y	請求項 1-5、【0017】-【0025】【0027】 【0032】-【0036】【0050】 (ファミリーなし)	1-8	
☒ 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 23.01.2006		国際調査報告の発送日 31.01.2006	
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 100-8915 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) 山本 英一 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	4 V 3444

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 2002-282785 A (松下電工株式会社) 2002. 10. 02, 請求項 1 - 5、実施例 1, 2, 5, 6、【0053】 (ファミリーなし)	1, 2, 4-6, 8
Y	JP 64-30681 A (松下電工株式会社) 1989. 02. 01, 特許請求の範囲 1, 2、第 3 頁左上欄第 4 行-右上欄第 18 行、 第 3 頁左下欄第 13 - 17 行、実施例 (ファミリーなし)	1-8
E, X	JP 2005-298570 A (旭硝子株式会社) 2005. 10. 27, 請求項 1 - 8、【0015】【0020】 (ファミリーなし)	1-8