

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-43585

(P2004-43585A)

(43) 公開日 平成16年2月12日(2004.2.12)

(51) Int.Cl.⁷

C09D 127/12

C09D 5/00

C09D 183/04

C09D 185/00

F I

C09D 127/12

C09D 5/00

C09D 183/04

C09D 185/00

テーマコード (参考)

4J038

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2002-201230 (P2002-201230)

(22) 出願日 平成14年7月10日 (2002.7.10)

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目3番58号

(74) 代理人 100088764

弁理士 高橋 勝利

(72) 発明者 稲垣 正爾

兵庫県神戸市北区西山2-20-9

(72) 発明者 岩下 勝行

大阪府吹田市南正雀4-13-1

Fターム(参考) 4J038 CD091 DL032 DM02 GA01 GA03

GA06 GA07 GA09 GA13 JC38

KA04 KA06 NA05 NA19

(54) 【発明の名称】 含フッ素被膜形成用組成物及び該組成物からなる被膜

(57) 【要約】

【課題】基材に対する被膜の密着性、被膜の硬度及び透明度が向上し、保存安定性が向上した低温硬化性含フッ素被膜形成用組成物を提供すること。

【解決手段】(a) ヒドロキシル基またはノおよびカルボキシル基を有する含フッ素共重合体、(b) オルガノシロキサン類、アルミニウムアルコキシド類、チタンアルコキシド類、ジルコニウムアルコキシド類、それらの部分縮合物及びそれらの加水分解物からなる群から選ばれる1種類以上の化合物、(c) アルミニウム錯体、チタン錯体及びジルコニウム錯体からなる群から選ばれる1種類以上の金属錯体及び(d) 前記(a) 含フッ素共重合体を溶解可能な有機溶媒を含有する含フッ素被膜形成用組成物。前記含フッ素被膜形成用組成物からなる被膜。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) ヒドロキシル基またはノおよびカルボキシル基を有する含フッ素共重合体、
 (b) オルガノシロキサン類、アルミニウムアルコキシド類、チタンアルコキシド類、ジルコニウムアルコキシド類、それらの部分縮合物及びそれらの加水分解物からなる群から選ばれる 1 種類以上の化合物、

(c) 錯体

及び

(d) 前記 (a) 含フッ素共重合体を溶解可能な有機溶媒

を含有する含フッ素被膜形成用組成物において、

前記 (c) 錯体が、アルミニウム錯体、チタン錯体及びジルコニウム錯体からなる群から選ばれる 1 種類以上の金属錯体であることを特徴とする含フッ素被膜形成用組成物。

10

【請求項 2】

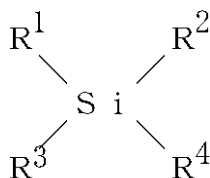
前記オルガノシロキサン類、アルミニウムアルコキシド類、チタンアルコキシド類、ジルコニウムアルコキシド類及びそれらの部分縮合物が、アミノ基、エポキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基及びメルカプト基から成る群から選ばれる置換基を有する化合物である請求項 1 記載の含フッ素被膜形成用組成物。

【請求項 3】

前記オルガノシロキサン類が、一般式 (1)

【化 1】

20



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のうちの 1 ~ 4 つは、それぞれ独立的に、(a) 水酸基、アルコキシ基、アリールオキシ基及びアシルオキシ基から成る A 群から選ばれる基を表わし、残りは、(b) 水素原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、及び、一部の水素原子がハロゲン原子、芳香族基、脂環基、エポキシ基、ビニル基、メルカプト基及びアミノ基からなる群から選ばれる基で置換されたアルキル基の部分の炭素原子数が 1 ~ 8 のアルキル基からなる B 群から選ばれる基を表わす。)

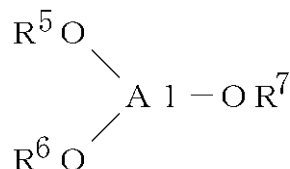
30

で表わされる化合物である請求項 1 又は 2 に記載の含フッ素被膜形成用組成物。

【請求項 4】

前記アルミニウムアルコキシド類が一般式 (2)

【化 2】



40

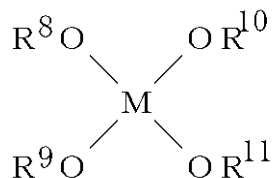
(式中、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、それぞれ独立的に、水素原子、アルキル基、アリール基又はアシル基を表わす。)

で表わされる化合物である請求項 1 又は 2 に記載の含フッ素被膜形成用組成物。

【請求項 5】

前記チタンアルコキシド類又は前記ジルコニウムアルコキシド類が一般式 (3)

【化 3】



(式中、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} は、水素原子、アルキル基、アリール基又はアシル基を表わす。M は、チタン又はジルコニウムを表わす。)

10

で表わされる化合物である請求項 1 又は 2 に記載の含フッ素被膜形成用組成物。

【請求項 6】

前記 (b) 成分が請求項 3 に記載の一般式 (1) で表わされる化合物と、請求項 4 に記載の一般式 (2) で表わされる化合物及び / 又は請求項 5 に記載の一般式 (3) で表わされる化合物とを含有する請求項 1 に記載の含フッ素被膜形成用組成物。

【請求項 7】

請求項 1 に記載された含フッ素被膜形成用組成物からなることを特徴とする被膜。

【請求項 8】

反射防止膜である請求項 7 記載の被膜。

【請求項 9】

光触媒膜である請求項 7 記載の被膜。

20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、反射防止膜、光触媒膜として有用な被膜を形成可能な含フッ素被膜形成用組成物に関し、更に詳しくは、透明性、基材に対する密着性、硬度、耐劣化性に優れた被膜を形成可能な含フッ素被膜形成用組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

含フッ素共重合体とオルガノシラン類または / および金属アルコキシド類を主成分とする被膜形成用組成物は、耐熱性、耐薬品性、耐候性に優れるため、建材、車両等の外装用塗料のベースとして、広く使用されてきた。例えば、特開昭 61 - 258852 号公報、特開平 4 - 275379 号公報、特開平 8 - 12923 号公報、特開平 8 - 120213 号公報には、含フッ素共重合体と、オレフィン性不飽和結合および加水分解可能な基を有する有機ケイ素化合物とを主成分とする、あるいはヒドロキシ基を有する含フッ素共重合体と、アルコキシシランまたは金属アルコキシド類とを主成分とする被膜形成用組成物が開示されている。

30

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

これらの組成物は、通常、形成被膜の密着性、硬度を出すために、公知の硬化触媒である塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸類、遷移酸、酢酸、ギ酸、メタンスルホン酸、トルエンスルホン酸等の有機酸類、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機塩基類、トリエチルアミン、トリブチルアミン等のアミン類、トリイソプロポキシアルミニウム、テトラブトキシチタニウム等の金属アルコキシド類を添加することが必要、あるいは 100 ~ 250 の加熱処理が必要とされる。また、これらの組成物は、構成成分の配合後の保存安定性も充分でなく、一般には、使用の直前に配合して使用する場合、あるいは 2 液タイプで 사용되는場合が多い。さらに形成被膜の透明度、硬度においても、最近の光学用途向けにおける高い要求には、不適で、より一層の改良が求められている。

40

【0004】

本発明が解決しようとする課題は、含フッ素共重合体とオルガノシラン類または / および

50

金属アルコキシド類を主成分とする被膜形成用組成物に関して、従来から多用されてきた外装用塗装剤の塗膜、防湿コート膜に加えて、最近開発が進む光学フィルター用ハードコート膜、反射防止コート膜、制電コート膜あるいは光触媒用マトリックス膜およびその中間層バリアー膜への適用が可能で、基材に対する被膜の密着性、被膜の硬度及び透明度が向上し、保存安定性が向上した低温硬化性含フッ素被膜形成用組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記課題を解決するために、(a)ヒドロキシル基または/およびカルボキシル基を有する含フッ素共重合体、(b)オルガノシロキサン類、アルミニウムアルコキシド類、チタンアルコキシド類、ジルコニウムアルコキシド類、それらの部分縮合物及びそれらの加水分解物からなる群から選ばれる1種類以上の化合物、(c)錯体及び(d)前記(a)含フッ素共重合体を溶解可能な有機溶媒を含有する含フッ素被膜形成用組成物において、前記(c)錯体が、アルミニウム錯体、チタン錯体及びジルコニウム錯体からなる群から選ばれる1種類以上の金属錯体である含フッ素被膜形成用組成物を提供する。

10

【0006】

【発明の実施の形態】

まず、本発明の含フッ素被膜形成用組成物を構成する主要成分について説明する。

【0007】

<(a)成分>

本発明で用いられる成分(a)は、後述する有機溶媒(d)に可溶性で、かつ、ヒドロキシル基および/またはカルボキシル基を有する含フッ素共重合体であれば特に制限はない。そのような含フッ素共重合体としては、例えば、特開昭57-34107号公報、特開昭58-136662号公報、特開昭63-2304号公報、特開平1-268706号公報、特開平2-58555号公報、特開平2-232221号公報、特開平3-121107号公報、特開平3-231906号公報、特開平4-279612号公報、特開平4-28707号公報などに記載されているものが挙げられる。

20

【0008】

これらの溶剤可溶性のヒドロキシル基および/またはカルボキシル基を有する含フッ素共重合体は、例えば、フルオロ基と重合性ビニル基とを有する単量体と、ヒドロキシル基および/またはカルボキシル基と重合性ビニル基とを有する単量体と、必要に応じて、その他の重合性ビニル基を有する単量体とを共重合させる方法、などによって製造することができる。

30

【0009】

フルオロ基と重合性ビニル基とを有する単量体としては、例えば、クロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、ヘキサフルオロプロペン、ヘキサフルオロイソブテン、などが挙げられる。

【0010】

ヒドロキシル基と重合性ビニル基とを有する単量体としては、例えば、ヒドロキシメチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ヒドロキシペンチルビニルエーテル、ヒドロキシヘキシルビニルエーテルの如きヒドロキシアルキルビニル類；ヒドロキシブチルアリルエーテルの如きヒドロキシアルキルアリルエーテル類；エチレングリコールモノアリルエーテル、プロピレングリコールモノアリルエーテル、ジエチレングリコールモノアリルエーテル、トリエチレングリコールモノアリルエーテル、ポリエチレングリコールモノアリルエーテルの如きアルキレングリコールモノアリルエーテル類；ジエチレングリコールモノビニルエーテル、ポリエチレングリコールモノビニルエーテルの如きアルキレングリコールモノビニルエーテル類、などが挙げられる。

40

【0011】

カルボキシル基と重合性ビニル基とを有する単量体としては、例えば、9-ヘンデセン酸

50

、１０－ヘンデセン酸、１１－ドデセン酸、１４－ペンタデセン酸の如き不飽和脂肪酸、
などが挙げられる。

【００１２】

ヒドロキシル基およびカルボキシル基と重合性ビニル基とを有する単量体としては、例えば、クロトン酸ヒドロキシエチルの如き不飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステル類、などが挙げられる。

【００１３】

これらの単量体以外に、含フッ素共重合体の溶剤可溶性を上げる目的で、上記した単量体以外の重合性ビニル基を有する単量体を併用して共重合させることが望ましい。そのような単量体としては、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カブロン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ミリスチン酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、パーサチック９酸ビニル、パーサチック１０酸ビニル、安息香酸ビニルの如きビニルエステル類；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテルの如きビニルエーテル類；エチルアリルエーテル、ブチルアリルエーテル、ベンジルアリルエーテル、アリルグリシジルエーテル、シクロヘキシルアリルエーテルの如きアリルエーテル類；エチレン、プロピレン、イソブチレン、２－メチル－１－ブテン、２－メチル－１－ペンテン、２－メチル－１－ヘキセンの如きオレフィン類；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルフェニルジメトキシシランの如きビニルシラン類；シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレートの如き（メタ）アクリル酸エステル類、などが挙げられる。

【００１４】

本発明で使用する含フッ素共重合体の市販品としては、例えば、「ルミフロン」（旭硝子社製）、「フルオネート」（大日本インキ化学工業社製）、「ゼッフル」（ダイキン工業社製）、「ザフロン」（東亜合成社製）、「セフラルコート」（セントラル硝子社製）、「フローレン」（日本合成ゴム社製）、などが挙げられる。

【００１５】

本発明で使用する含フッ素共重合体の数平均分子量は、硬化性、塗工適性の面から１０００～２００００の範囲が好ましく、１５００～３００００の範囲が特に好ましい。また、本発明で使用するヒドロキシル基を有する含フッ素共重合体の水酸価は、２～２００ｍｇＫＯＨ／ｇの範囲が好ましく、５～１５０ｍｇＫＯＨ／ｇの範囲が特に好ましい。さらに、本発明で使用するカルボキシル基を有する含フッ素共重合体の酸価は、０～１５０ｍｇＫＯＨ／ｇの範囲が好ましく、０～５０ｍｇＫＯＨ／ｇの範囲が特に好ましい。

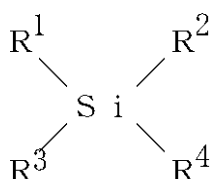
【００１６】

<（ｂ）成分>

本発明で使用する（ｂ）成分は、オルガノシロキサン類、アルミニウムアルコキシド類、チタンアルコキシド類、ジルコニウムアルコキシド類、それらの部分縮合物及びそれらの加水分解物からなる群から選ばれる化合物を単独で、あるいは２種類以上を併用して用いられる。これらの化合物の中でも、オルガノシロキサン類としては、一般式（１）

【００１７】

【化４】



【００１８】

（式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のうちの１～４つは、それぞれ独立的に、（ａ）水

10

20

30

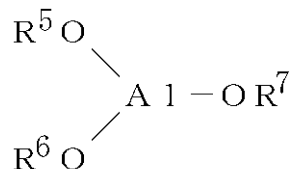
40

50

酸基、アルコキシ基、アリールオキシ基及びアシルオキシ基から成る A 群から選ばれる基を表わし、残りは、(b) 水素原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、及び、一部の水素原子がハロゲン原子、芳香族基、脂環基、エポキシ基、ビニル基、メルカプト基及びアミノ基からなる群から選ばれる基で置換されたアルキル基の部分の炭素原子数が 1 ~ 8 のアルキル基からなる B 群から選ばれる基を表わす。) で表わされる化合物が好ましく、アルミニウムアルコキシド類としては、一般式 (2)

【0019】

【化5】



10

【0020】

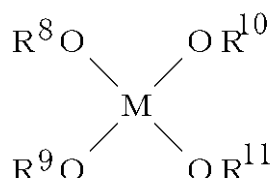
(式中、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、それぞれ独立的に、水素原子、アルキル基、アリール基又はアシル基を表わす。)

で表わされる化合物が好ましく、さらに、チタンアルコキシド類及びジルコニウムアルコキシド類としては、一般式 (3)

20

【0021】

【化6】



【0022】

(式中、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} は、水素原子、アルキル基、アリール基又はアシル基を表わす。M は、チタン又はジルコニウムを表わす。)

で表わされる化合物が好ましい。

30

【0023】

前記一般式 (1) における A 群に属する基としては、例えば、水酸基；メトキシ基、エトキシ基、n - プロピルオキシ基、iso - プロピルオキシ基、n - ブトキシ基、sec - ブトキシ基、tert - ブトキシ基の如きアルコキシ基；フェノキシ基の如きアリールオキシ基；アセチルオキシ基の如きアシルオキシ基、などが挙げられる。

【0024】

前記一般式 (1) における B 群に属する基としては、例えば、水素、メチル基、エチル基、n - プロピル基、iso - プロピル基、n - ブチル基の如きアルキル基；フェニル基、トリル基の如きアリール基；ビニル基、アリル基の如きアルケニル基；-クロロプロピル基、トリフルオロメチル基、3, 3, 3 - トリフルオロプロピル基の如きハロゲン原子で置換されたアルキル基；-フェニルエチル基の如き芳香族基で置換されたアルキル基；-(3, 4 - エポキシシクロヘキシル)エチル基の如き脂環基で置換されたアルキル基；-グリシドキシプロピル基の如きエポキシ基で置換されたアルキル基；-メタクリロキシプロピル基の如きビニル基で置換されたアルキル基；-メルカプトプロピル基の如きメルカプト基で置換されたアルキル基；-アミノプロピル基、N - フェニル - アミノプロピル基、N - (アミノエチル) - アミノプロピル基の如きアミノ基で置換されたアルキル基、などが挙げられる。これらの中でも、アミノ基、エポキシ基、アク

40

50

リロイル基、メタクリロイル基及びメルカプト基から成る群から選ばれる置換基を有するアルキル基が好ましい。

【0025】

前記一般式(2)における R^5 、 R^6 、 R^7 、前記一般式(3)における R^8 、 R^9 、 R^{11} 及び R^{12} としては、例えば、水素；メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基の如きアルキル基；フェニル基の如きアリール基；アセチル基の如きアシル基、などが挙げられる。

【0026】

前記一般式(1)で表わされる化合物の如きオルガノシロキサン類としては、例えば、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-*iso*-プロポキシシランの如きテトラアルコキシシラン類；テトラフェノキシシランの如きテトラアリールシラン類；メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ-*n*-プロポキシシラン、メチルトリ-*iso*-プロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシランの如きアルキルトリアルコキシシラン類；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランの如きアルケニルトリアルコキシシラン類；ビニルトリアセトキシシランの如きアルケニルトリアシロキシシラン類；

10

【0027】

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の如きアリール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の如きジアルキルジアルコキシシラン類；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の如きジアリールジアルコキシシラン類；トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリエチルメトキシシラン、トリエチルエトキシシランの如きトリアルキルモノアルコキシシラン類；トリフェニルメトキシシラン、トリフェニルエトキシシランの如きトリアリールモノアルコキシシラン類；

20

【0028】

-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、-メタクリロキシプロピルトリエトキシシランの如き(メタ)クリロキシアリールトリアルコキシシラン類；-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシランの如き(メタ)クリロキシアリールアルキルジアルコキシシラン類；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の如きシクロアルキルアルキルトリアルコキシシラン類；-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、-グリシドキシプロピルトリエトキシシランの如きグリコキシアリールトリアルコキシシラン類；-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシランの如きグリコキシアリールアルキルジアルコキシシラン類；

30

【0029】

-クロロプロピルトリメトキシシランの如きハロゲンアルキルトリアルコキシシラン類；-メルカプトプロピルトリメトキシシランの如きメルカプトアルキルトリアルコキシシラン類；-メルカプトプロピルメチルジメトキシシランの如きメルカプトアルキルアルキルジアルコキシシラン類；-アミノプロピルトリメトキシシラン、-アミノプロピルトリエトキシシラン、-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシランの如きアミノアルキルトリアルコキシシラン類；-(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の如きアミノアルキルアルキルジアルコキシシラン類；N-フェニル- -アミノプロピルトリメトキシシランの如きアミノアルキルトリアルコキシシラン類；

40

【0030】

パーフルオロオクチルエチルトリエトキシシラン、パーフルオロオクチルエチ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、3,3,3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、3,3,3-トリフルオロブチルトリエトキシシランの如きパーフルオールアルキルトリアルコキシシラン類；3-パーフルオロエトキシプロピルトリメトキシシランの如きの如きパーフルオールアルコキシアルキルトリアルコキシ

50

シラン類；ビス（３，３，３－トリフルオロプロピル）ジエトキシシラン、などが挙げられる。

【００３１】

また、オルガノシロキサン類の部分縮合物としては、例えば、テトラアルコキシシラン類の部分縮合物、アルキルアルコキシシラン類の部分縮合物、などが挙げられる。

【００３２】

テトラアルコキシシラン類の部分縮合物の市販品としては、例えば、コルコート社製の「エチルシリケート４０」、「メチルシリケート５１」、「メチルシリケート５６」、多摩化学工業社製の「エチルシリケート４０」、「エチルシリケート４５」、などが挙げられる。これらの部分縮合物はテトラアルコキシシラン類の多量体であり、２～１０多量体のものが好ましい。 10

【００３３】

また、アルキルアルコキシシラン類の部分縮合物の市販品としては、例えば、信越化学工業社製の「ＫＣ８９」、「ＫＲ５００」、「ＫＲ２１３」、東レ・ダウコーニング社製の「ＤＣ３０３７」、「ＳＲ２４０２」、東芝シリコン社製の「ＴＳＲ１４５」、などが挙げられる。これらの部分縮合物は、ポリスチレン換算重量平均分子量が３００～５００のものが好ましく、５００～３０００のものが特に好ましい。

【００３４】

オルガノシロキサン類の加水分解物の市販品としては、例えば、コルコート社製の「ＨＡＳ１」、「ＨＡＳ６」、「ＨＡＳ１０」、東レ・ダウコーニング社製の「ＤＣ６－２２３０」、「ＳＨ６０１８」、などが挙げられる。 20

【００３５】

前記一般式（２）及び前記一般式（３）で表わされる化合物の如き金属アルコキシド類としては、例えば、トリ－ｉｓｏ－プロポキシアルミニウム、トリ－ｎ－ブトキシドアルミニウム、テトラ－ｉｓｏ－プロポキシジルコニウム、テトラ－ｎ－ブトキシドジルコニウム、テトラ－ｉｓｏ－プロポキシチタン、テトラ－ｎ－ブトキシドチタン、などが挙げられる。

【００３６】

また、金属アルコキシド類の部分縮合物の市販品としては、例えば、日本曹達社製の「ＴＢＴ（Ｂ－６）」、「ＴＢＴ（Ｂ－１０）」、などが挙げられる。 30

【００３７】

<（ｃ）成分>

本発明で使用する（ｃ）成分の金属錯体は、アルミニウム錯体、チタン錯体及びジルコニウム錯体からなる群から選ばれる１種類以上の金属錯体であれば、特に制限なく、用いることができる。

【００３８】

前記金属錯体のキレート（配位子）となる材料としては、例えば、アセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、ジベンゾイルメタンの如き－ジケトン類；アセト酢酸、プロピオニル酪酸、ベンゾイル酢酸、ピルピン酸、ベンゾイル蟻酸の如き－又は－ケトン酸類及びそれらのメチル、エチル、ｎ－プロピル、ｉｓｏ－プロピル、ｎ－ブチル、ｔｅｒｔ－ブチルなどのエステル類；グルコール酸、乳酸、－オキシ酪酸、ヒドロアクリル酸、サリチル酸の如き－又は－オキシ酸類のエステル類；ジアセトンアルコール、アセトインの如き－又は－オキシケトン類；グリコールアルデヒド、アルドールの如き－又は－オキシアルデヒド類；グリシン、アラニンの如き－アミノ酢酸；アミノエチルアルコールの如き－又は－アミノアルコール類、などが挙げられる。これらの中でも、アセチルアセトン、アセト酢酸エチルが好ましい。 40

【００３９】

前記金属錯体のキレート（配位子）となる材料としては、例えば、アセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、ジベンゾイルメタンの如き－ジケトン類；アセト酢酸、プロピオニル酪酸、ベンゾイル酢酸、ピルピル酸、ベンゾイル蟻酸の如き－又は－ケトン酸類及 50

びそれらのメチル、エチル、*n*-プロピル、*iso*-プロピル、*n*-ブチル、*tert*-ブチルなどのエステル類；グルコール酸、乳酸、 α -オキシ酪酸、ヒドロアクリル酸、サリチル酸の如き β -又は γ -オキシ酸類のエステル類；ジアセトンアルコール、アセトインの如き α -又は β -オキシケトン類；グリコールアルデヒド、アルドールの如き α -又は β -オキシアルデヒド類；グリシン、アラニンの如き α -アミノ酢酸；アミノエチルアルコールの如き α -又は β -アミノアルコール類、などが挙げられる。これらの中でも、アセチルアセトン、アセト酢酸エチルが好ましい。

【0040】

アルミニウム錯体としては、例えば、ジ-*iso*-プロポキシ（エチルアセトアセテート）アルミニウム、ジ-*iso*-プロポキシ（アセチルアセトナート）アルミニウム、*iso*-プロポキシビス（エチルアセトアセテート）アルミニウム、*iso*-プロポキシビス（アセチルアセトナート）アルミニウム、トリス（アセチルアセトナート）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、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、などが挙げられる。

10

【0041】

チタン錯体としては、例えば、ジ-*n*-プロポキシビス（アセチルアセトナート）チタン、ジ-*iso*-プロポキシビス（エチルアセトアセテート）チタン、テトラキス（アセチルアセトナート）チタン、ジ-*n*-プロポキシビス（エチルアセトアセテート）チタン、ジ-*iso*-プロポキシビス（エチルアセトアセテート）チタン、テトラキス（エチルアセトアセテート）チタン、トリス（アセチルアセトナート）（エチルアセトアセテート）チタン、などが挙げられる。

20

【0042】

ジルコニウム錯体としては、例えば、テトラキス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、トリ-*n*-ブトキシ（アセチルアセトナート）ジルコニウム、ジ-*n*-ブトキシビス（アセチルアセトナート）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（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、*n*-ブトキシ（アセチルアセトナート）ビス（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、などが挙げられる。

30

【0043】

これらの錯体は、金属成分とキレート（配位子）となる成分とを別けて添加し、混合時にキレート化してもよい。

【0044】

< (d) 成分 >

本発明で使用する（d）成分は、上記した（a）成分、（b）成分及び（c）成分に対する溶解性に優れた有機溶媒を用いる。そのような有機溶媒としては、アルコール系溶媒、エステル系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒、芳香族系炭化水素、脂肪族系炭化水素、等が挙げられる。（d）成分は、これらの溶媒の中から単独で、あるいは2種類以上を併用して使用することができる。

40

【0045】

アルコール系溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*iso*-プロパノール、*n*-ブタノール、*iso*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、などが挙げられる。

【0046】

エステル系溶媒としては、例えば、酢酸エチル、 γ -ブチロラクトン、酢酸*n*-プロピル、酢酸*n*-ブチル、酢酸*iso*-ブチル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、などが挙げられる。

50

【0047】

ケトン系溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチル - i s o - ブチルケトン、などが挙げられる。

のケトン系溶媒、

【0048】

アミド系溶媒としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどが挙げられる。

【0049】

芳香族系炭化水素溶媒あるいは脂肪族系炭化水素溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、ヘキサン、シクロヘキサン、などが挙げられる。

10

【0050】

これらの溶媒の中でも、低温硬化性をより有利にするため、沸点が150 以下、できれば120 以下の溶媒が好ましく、そのような溶媒としては、エタノール、i s o - プロパノール、n - ブタノール、i s o - ブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、メチル - i s o - ブチルケトン、酢酸ブチル、等が挙げられ、これらの溶媒は、単独で用いることも、2種類以上を混合して用いることもできる。

【0051】

<その他の添加物>

本発明で使用する含フッ素被膜形成用組成物には、必要に応じて、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、含フッ素界面活性剤などの界面活性剤、レベリング剤、増粘剤、各種カップリング剤などの接着助剤、染顔料、体質顔料などの着色剤、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナなどのコロイダル微粒子、酸化チタン、酸化錫、ATO、ITOなどの金属酸化物ゾル、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防かび剤、など各種の添加剤を添加することができる。

20

【0052】

本発明で使用する含フッ素被膜形成用組成物は、上記した(a)成分、(b)成分、(c)成分、(d)成分を均一に混合することによって得られる。混合の仕方は、(d)成分中に(a)成分、(b)成分、(c)成分を順次に溶かし込んで行く方法が一般的である。(a)成分と(b)成分との混合比率は、使用目的に応じて、適宜選択されるが、質量比で、1:99~95:5の範囲が好ましい。また、(b)成分と(c)成分との混合比率は、(b)成分1モルに対して、(c)成分が0.005~1モルの範囲が好ましく、0.01~0.3モルの範囲が特に好ましい。(b)成分1モルに対する(c)成分の混合割合が1モルよりも多い場合、(d)成分への溶解が充分でなかったり、得られた皮膜が脆くなる傾向にあるので、好ましくない。また、(b)成分1モルに対する(c)成分の混合割合が0.005モルよりも少ない場合、硬化が不足する傾向にあるので、好ましくない。本発明の形成方法で使用する組成物中の(d)成分の割合は、組成物の全固形分濃度が、2~40重量%の範囲となる割合が好ましく、2~25重量%の範囲となる割合が特に好ましい。

30

【0053】

本発明で使用する含フッ素被膜形成用組成物は、各種基材に、好ましくは、溶媒乾燥後の膜厚が0.01~20 μ mとなるように塗布した後、溶媒を蒸発させることによって、反射防止膜、光触媒膜などの被膜を形成することができる。

40

【0054】

本発明で使用する含フッ素被膜形成用組成物を各種基材に塗布する方法は、例えば、ディッピング、スピン、スプレー、スクリーン、ロール、フローなどの公知の塗布方法のほか、グラビアフレキソ、スクリーン、グラビア、オフセットなどの印刷方法であっても良い。

【0055】

溶媒の蒸発方法としては、常温で乾燥させる方法でも良いが、50~150 で、5~30分間加熱乾燥させる方法が好ましい。

50

【 0 0 5 6 】

本発明の形成方法で使用する基材としては、ステンレス、アルミニウムの如き金属類；セラミックス、ガラス、セメントの如き無機質材；プラスチック類、紙・繊維類、などが挙げられる。これらの基材の形状は、板状、曲面状、球状など、組成物を塗布可能な形状であれば、特に制限はない。

【 0 0 5 7 】

本発明の含フッ素被膜形成用組成物が、保存安定性に優れ、低温、短時間で、強靱な被膜を形成する過程はつまびらかではないが、含フッ素共重合体（a）とオルガノシラン類または／および金属アルコキシド類とそれぞれの部分縮合物、加水分解物（b）を主成分とする組成物に、第3成分として金属錯体（c）を含有させることにより、成分（a）と成分（b）の相溶性が増し、加えて硬化成分として機能し、被膜の強度アップに寄与しているものと思われる。

10

【 0 0 5 8 】

【 実施例 】

以下、実施例によって本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例の範囲に限定されるものではない。以下の実施例及び比較例において、「部」及び「%」は、特に断りがない限り、それぞれ、「質量部」及び「質量%」を表わす。

【 0 0 5 9 】

< 実施例 1 >

溶媒 n - ブタノール 7 6 . 5 部に含フッ素共重合体（旭硝子社製の「L F 2 0 0」）7 . 5 部を溶解し、この溶液に、テトラメトキシシランの部分縮合物（コルコート社製の「M S 5 1」）8 . 8 重量部及びジ - i s o - プロポキシ（エチルアセトアセテート）アルミニウム（川研ファインケミカル社製の「S 7 5 P」）7 . 2 重量部を添加し、混合することによって、有効成分 1 0 % の組成物を得た。

20

【 0 0 6 0 】

このようにして得た組成物をガラス板（1 0 × 1 0 c m）上にスピンコーター（5 0 0 r p m で、2 0 秒間）を用いて硬化後の膜厚が 1 μ m となるように塗布した後、1 1 0 ° で 5 分間熱板上で硬化させることによって透明な被膜を得た。

【 0 0 6 1 】

このようにして作成した組成物及び被膜は、1 昼夜放置した後、以下の性能試験方法に従って、評価し、その結果を表 1 に示した。

30

【 0 0 6 2 】

< 性能試験及び評価基準 >

液の保存安定性：

組成物を、密閉し、2 5 ° で保管して、保管後の液の状態によって判定した。7 日以内に増粘又は異物が発生したものを x、1 4 日間で変化がないものを、6 0 日間経過しても変化のないものをとした。

【 0 0 6 3 】

外観：

ガラス板（1 0 × 1 0 c m）上に組成物を垂して、スピンコート（5 0 0 r p m × 2 0 s e c）し、1 1 0 ° で、5 分間乾燥させた後、膜の状態によって判定した。

40

膜が透明（ヘイズが 0 . 5 以下）なものを、少し曇っているもの（ヘイズが 5 % 以下）を、全体的に白濁しているもの（ヘイズが 5 % 以上）を x とした。

【 0 0 6 4 】

膜硬度：

鉛筆引っかき値（手かき法；J I S K 5 4 0 0）により膜の破れを鉛筆の硬度で評価した。

【 0 0 6 5 】

膜表面強度：

膜の表面を消しゴムで 5 0 往復擦り、膜の状態によって判定した。膜が破れたものを x、

50

膜に擦れ傷のついたもの、膜に変化のないものとした。

【0066】

耐擦傷性：

膜の表面を手指爪先で引っかくことによって判定した。膜に引っかき傷のついたものを×、膜に変化のないものとした。

【0067】

温水耐水性：

膜を80℃の温水中に1日間浸せきした後、膜の状態によって判定した。全く変化のないものを○、僅かに白化するものを△、白化し、プリスター発生のきざしがあるものを×とした。

10

【0068】

耐候性：

曝露（オープンフレームカーボンアークランプ法；JIS K7350）により1000時間曝露後の膜の状態を判定した。変化のないものを○、僅かに白化するものを△、白化又は剥離傾向のあるものを×とした。

【0069】

<実施例2～16>

実施例1において、成分（a）の含フッ素共重合体、成分（b）のオルガノシラン類およびその部分縮合物、加水分解物、成分（c）の金属錯体、成分（d）の有機溶媒をそれぞれ表1～4に示した配合に代えた以外は、実施例1と同様にして、有効成分10%の組成物を得た。このようにして得た各組成物について、実施例1と同様にして被膜を形成した。

20

【0070】

各実施例で得た各組成物及び各被膜について、実施例1と同様にして評価し、その結果を表1～4にまとめて示した。

【0071】

【表1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
成分 (a)	L F 2 0 0	7. 5	7. 5		
	L F 4 0 0				9. 0
	G K 5 1 0			9. 0	
成分 (b)	E S 2 8		1 6. 1		
	E S 4 0				1 1. 3
	M S 5 1	8. 8		8. 8	
成分 (c)	T C 4 0 1				8. 6
	Z C 1 5 0			3. 9	
	S 7 5 P	7. 2	7. 2		
成分 (d)	n-ブタノール	7 6. 5	7 6. 8		7 1. 1
	酢酸ブチル			7 8. 3	
組成物中の含水率		<0.1%	<0.1%	<0.1%	<0.1%
液特性	保存安定性	○	○	○	○
膜 物性	外観（透明性）	○	○	○	○
	外観（亀裂）	○	○	○	○
	硬度	4 H	4 H	4 H	5 H
	表面強度	○	○	○	○
	温水耐水性	○	○	○	○

10

20

30

【 0 0 7 2 】

上表における略号は次のとおりである。

L F 2 0 0 = 旭硝子社製の含弗素系共重合体「ルビフロン L F 2 0 0」

L F 4 0 0 = 旭硝子社製の含弗素系共重合体「ルビフロン L F 4 0 0」

G K 5 1 0 = ダイキン工業社製の含弗素系共重合体「ゼッフル G K 5 1 0」

E S 2 8 = コルコート社製のテトラエトキシシラン

E S 4 0 = コルコート社製のテトラエトキシシランの部分縮合物

M S 5 1 = コルコート社製のテトラメトキシシランの部分縮合物

T C 4 0 1 = 松本製薬工業社製のテトラキス（アセトアセトナート）チタン

Z C 1 5 0 = 松本製薬工業社製のテトラキス（アセチルアセトナート）ジルコニウム

S 7 5 P = 川研ファインケミカル社製のジ - i s o - プロポキシ（エチルアセトアセテート）アルミニウム

【 0 0 7 3 】

【 表 2 】

40

		実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
成分 (a)	G K 5 0 0	7. 5			
	G K 5 5 0		7. 5		
	K 7 0 0			9. 0	
	K 7 0 4				7. 5
成分 (b)	E S 2 8		8. 0		
	E S 4 0			5. 6	
	M S 5 1	4. 4	4. 4		
	H A S 1	0. 7			
	S Z 6 0 7 0			4. 6	
	K B M 2 2				7. 3
成分 (c)	T C 1 0 0	6. 1			
	Z C 5 4 0		7. 4		
	T C 7 5 0			5. 2	
	キレートD				9. 9
成分 (d)	酢酸ブチル	7 1. 3	7 2. 7	7 5. 6	7 5. 3
組成物中の含水率		<0.5%	<0.1%	<0.1%	<0.1%
液特性	保存安定性	○	○	○	○
膜 物性	外観 (透明性)	○	○	○	○
	外観 (亀裂)	○	○	○	○
	硬度	3 H	3 H	3 H	3 H
	表面強度	△	○	○	○
	温水耐水性	○	○	○	○

10

20

30

40

【 0 0 7 4 】

上表における略号は次のとおりである。

- G K 5 0 0 = ダイキン工業社製の含弗素系共重合体「ゼッフル G K 5 0 0」
 G K 5 5 0 = ダイキン工業社製の含弗素系共重合体「ゼッフル G K 5 5 0」
 K 7 0 0 = 大日本インキ化学工業社製の含弗素系共重合体「フルオネート K 7 0 0」
 K 7 0 4 = 大日本インキ化学工業社製の含弗素系共重合体「フルオネート K 7 0 4」
 E S 2 8 = コルコート社製のテトラエトキシシラン
 E S 4 0 = コルコート社製のテトラエトキシシランの部分縮合物

50

M S 5 1 = コルコート社製のテトラメトキシシランの部分縮合物
 H A S 1 = コルコート社製の E S 4 0 の部分加水分解物
 S Z 6 0 7 0 = 東レダウコーニング社製のメチルトリメトキシシラン
 K B M 2 2 = 信越化学工業社製のジメチルジメトキシシラン
 T C 1 0 0 = 松本製薬工業社製のジ - n - プロポキシビス (アセチルアセトナート) チタン
 Z C 5 4 0 = 松本製薬工業社製のトリ - n - ブトキシ (アセチルアセトナート) ジルコニウム
 T C 7 5 0 = 松本製薬工業社製のジ - n - プロポキシビス (エチルアセトアセテート) チタン
 キレート D = 川研ファインケミカル社製の (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

10

【 0 0 7 5 】

【表 3】

		実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12
成分 (a)	L F 2 0 0	7 . 5	7 . 5	7 . 5	7 . 5
成分 (b)	E S 4 0				5 . 6
	M S 5 1	4 . 4	4 . 4	4 . 4	
	K C 8 9	4 . 1			
	A M D		9 . 6		9 . 6
	A S B D			9 . 6	
成分 (c)	S 7 5 P	7 . 2	7 . 2	7 . 2	7 . 2
成分 (d)	n - ブタノール	7 6 . 8	7 1 . 3	7 1 . 3	7 0 . 1
組成物中の含水率		<0.1%	<0.1%	<0.1%	<0.1%
液特性	保存安定性	○	○	○	○
膜 物性	外観 (透明性)	○	○	○	○
	外観 (亀裂)	○	○	○	○
	硬度	4 H	3 H	3 H	3 H
	表面強度	○	○	○	○
	温水耐水性	○	○	○	○

20

30

40

【 0 0 7 6 】

上表における略号は次のとおりである。

50

L F 2 0 0 = 旭硝子社製の含弗素系共重合体「ルビフロン L F 2 0 0」
 E S 4 0 = コルコート社製テトラエトキシシランの部分縮合物
 M S 5 1 = コルコート社製のテトラメトキシシランの部分縮合物
 K C 8 9 = 信越化学工業社製のアルキルアルコキシシランの部分縮合物
 A M D = 川研ファインケミカル社製の s e c - ブトキシジ - i s o - プロポキシアルミニウム
 A S B D = 川研ファインケミカル社製のトリ - s e c - ブトキシアルミニウム
 S 7 5 P = 川研ファインケミカル社製のジ - i s o - プロポキシ (エチルアセトアセテート) アルミニウム

【 0 0 7 7 】

10

【表 4】

		実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16
成分 (a)	G K 5 1 0	1 . 8	1 0 . 5	9 . 6	9 . 6
成分 (b)	E S 4 0			7 . 9	2 . 4
	M S 5 1	1 5 . 6	6 . 2		
	K B M 7 8 0 3			2 . 7	
	K B M 7 1 0 3				4 . 0
成分 (c)	Z C 1 5 0	1 . 4	4 . 3		
	S 7 5 P	5 . 7	3 . 6	2 . 9	2 . 9
成分 (d)	エタノール			8 0 . 1	8 4 . 0
	酢酸ブチル	7 5 . 5	7 5 . 4		
組成物中の含水率		<0.1%	<0.1%	<0.1%	<0.1%
液特性	保存安定性	○	○	○	○
膜 物性	外観 (透明性)	○	○	○	○
	外観 (亀裂)	○	○	○	○
	硬度	4 H	4 H	4 H	4 H
	表面強度	○	○	○	○
	温水耐水性	○	○	○	○

20

30

40

【 0 0 7 8 】

上表における略号は次のとおりである。

G K 5 1 0 = ダイキン工業社製の含弗素系共重合体「ゼッフル G K 5 1 0」
 E S 4 0 = コルコート社製のテトラエトキシシランの部分縮合物
 M S 5 1 = コルコート社製のテトラメトキシシランの部分縮合物
 K B M 7 8 0 3 = 信越化学工業社製のパーフルオロオクチルエチルトリメトキシシラン

50

K B M 7 1 0 3 = 信越化学工業社製の 3 , 3 , 3 - トリフルオロプロピルトリメトキシシラン

Z C 1 5 0 = 松本製薬工業社製のテトラキス (アセチルアセトナート) ジルコニウム

S 7 5 P = 川研ファインケミカル社製のジ - i s o - プロポキシ (エチルアセトアセテート) アルミニウム

【 0 0 7 9 】

実施例 1 で得た組成物は、25 で 60 日間保存しても増粘したり、異物の発生もなく、良好な保存安定性を有していた。また、実施例 1 で得た被膜は、膜硬度が鉛筆硬度 4 H で、温水耐水性テストによる白化もなかった。又消しゴムによる膜表面の摩耗テストでも表面状態に変化はなく、良好な膜物性を有していた。さらに、実施例 2 ~ 16 で得た各組成物及び被膜も、実施例 1 と同様に、良好な組成物特性と膜物性を有していた。 10

【 0 0 8 0 】

< 比較例 1 >

実施例 1 において、成分 (c) の金属錯体を添加しないで、表 5 に示した配合により各成分を混合することによって、有効成分 10 % の組成物を得た。

【 0 0 8 1 】

比較例 1 で得た組成物及び被膜について、実施例 1 と同様にして評価し、その結果を表 5 に示した。

【 0 0 8 2 】

< 比較例 2 ~ 3 >

実施例 1 において、成分 (c) の金属錯体を添加しないで、それぞれ硬化触媒として、p - トルエンスルホン酸、ジブチル錫ジラウレートを用い、表 5 に示した配合により各成分を混合することによって、有効成分 10 % の組成物を得た。

【 0 0 8 3 】

各比較例で得た各組成物及び各被膜について、実施例 1 と同様にして評価し、その結果を表 5 にまとめて示した。

【 0 0 8 4 】

【 表 5 】

		比較例 1	比較例 2	比較例 3
成分 (a)	L F 2 0 0	8. 3	8. 3	1 3. 3
成分 (b)	M S 5 1 H A S 1	2 3. 8	9. 8	3. 9
成分 (d)	エタノール n-ブタノール	6 7. 9	8 1. 9	8 2. 8
その他	P T S B T L A T P 7 0 3		0. 0 0 5	0. 0 0 3
組成物中の含水率		<0.1%	<0.1%	<0.1%
液特性	保存安定性	△	△	×
膜 物性	外観（透明性）	△	×	×
	外観（亀裂）	×	△	○
	硬度	3 H	2 H	2 H
	表面強度	×	△	△
	温水耐水性	×	△	×

10

20

30

40

50

【 0 0 8 5 】

上表における略号は次のとおりである。

L F 2 0 0 = 旭硝子社製の含弗素系共重合体「ルビフロン L F 2 0 0」

M S 5 1 = コルコート社製のテトラメトキシシランの部分縮合物

H A S 1 = コルコート社製の E S 4 0 の部分加水分解物

P T S = p - トルエンスルホン酸

B T L A = ジブチル錫ジラウレート

【 0 0 8 6 】

表 5 に示した結果から、比較例 1 で得た組成物は、保存安定性が満足できるものではなく、また被膜は、やや曇っており、僅かに亀裂も見られた。とくに膜の表面強度が弱く、脆いものであった。また、比較例 2 で得た組成物は、保存安定性が充分でなく、被膜の透明度も満足するものでなかった。成分 (a) と成分 (b) の混ざりが悪いため形成被膜の表面強度も劣っていた。

【 0 0 8 7 】

< 比較例 4 >

実施例 1 において、成分 (c) の金属錯体を添加しないで、硬化触媒として、ポリイソシアネート (T P 7 0 3 ; 日本ポリウレタン工業社製) を用い、表 6 に示した配合により各成分を混合することによって、有効成分 1 0 % の組成物を得た。

【 0 0 8 8 】

比較例 4 で得た組成物及び被膜について、実施例 1 と同様にして評価し、その結果を表 6

にまとめて示した。

【0089】

< 比較例 5 >

実施例 1 において、成分 (b) のオルガノシラン類を添加しないで、表 6 に示した配合により各成分を混合することによって、有効成分 10 % の組成物を得た。

【0090】

比較例 5 で得た各組成物及び被膜について、実施例 1 と同様にして評価し、その結果を表 6 に示した。

【0091】

< 比較例 6、7 >

実施例 1 において、成分 (a) の含フッ素共重合体を添加しないで、表 6 に示した配合により成分 (d) に成分 (b) のオルガノシラン類と水を加え、0.1 N の塩酸を添加して、液の pH を 5 に調整し、60 で、3 時間保温することによって、有効成分 10 % の組成物を得た。

【0092】

各比較例で得た各組成物及び各被膜について、実施例 1 と同様にして評価し、その結果を表 6 にまとめて示した。

【0093】

【表 6】

		比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
成分 (a)	L F 2 0 0	1 4. 6	1 3. 3		
成分 (b)	E S 2 8			1 5. 7	
	M S 5 1	1. 5		8. 6	8. 6
	K C 8 9				8. 0
成分 (c)	T C 1 0 0		1 2. 1		
成分 (d)	エタノール	7 3. 5		6 2. 7	7 5. 9
	n - ブタノール		7 4. 6		
その他	T P 7 0 3	7. 5			
	水			1 3. 0	7. 5
組成物中の含水率		<0.1%	<0.1%	13.0%	7.5%
液特性	保存安定性	×	○	×	×
膜 物性	外観（透明性）	△	△	○	○
	外観（亀裂）	△	×	△	△
	硬度	1 H	4 H	3 H	2 H
	表面強度	×	×	△	×
	温水耐水性	×	△	△	△

10

20

30

40

50

【 0 0 9 4 】

上表における略号は次のとおりである。

L F 2 0 0 = 旭硝子社製の含弗素系共重合体「ルビフロン L F 2 0 0」

E S 2 8 = コルコート社製のテトラエトキシシラン

M S 5 1 = コルコート社製のテトラメトキシシランの部分縮合物

K C 8 9 = 信越化学工業社製のアルキルアルコキシシランの部分縮合物

T C 1 0 0 = 松本製薬工業社製のジ - n - プロポキシビス（アセチルアセトナート）チタン

T P 7 0 3 = 日本ポリウレタン工業社製のポリイソシアネート

【 0 0 9 5 】

表 6 に示した結果から、比較例 4 で得た組成物は、保存性がなく、T P 7 0 3 は使用時に添加する必要があった。また、比較例 4 で得た被膜は、表面強度が弱く、脆いものであった。比較例 5 で得た組成物は、保存安定性は良好であったが、得られた被膜の表面強度が弱く、硬度の割には、脆いものであった。比較例 6 及び 7 で得た組成物は、増粘傾向にあり、保存安定性が不良であった。さらに、比較例 6 及び 7 で得た被膜の温水耐水性も満足するものではなかった。また、比較例 6 及び 7 で得た皮膜の表面強度も 1 1 0 のキュア

ーでは不十分で、160 以上でのキュアーが必要であった。

【0096】

<実施例17>

三酢酸セルロース製のフィルム（厚さ50 μm ）上に、ワイヤーバーを用いて、溶媒酢酸ブチルで10%に調製されたウレタンアクリル樹脂（17-806；大日本インキ化学工業社製）液（イルガキュアー184；チバガイギー社製、0.05%含有）を、硬化後の膜厚が5 μm となるように塗布した後、350 mJ/cm^2 で紫外線照射して重合・硬化させて、アンダーコート層を形成した。

【0097】

次に、アンダーコート層上に、ワイヤーバーを用いて、4%のルチル型チタニアの微分散体（iso-プロパノール溶媒、平均粒径30 nm ）16部と4%の上記ウレタンアクリル樹脂4部を混合した液を、硬化後の膜厚が0.1 μm となるように塗布した後、350 mJ/cm^2 で紫外線照射して重合・硬化させて、高屈折率層を形成した。

【0098】

さらに、前記高屈折率層上に、ワイヤーバーを用いて、実施例15で調製した組成物にエタノールを加えて有効成分の濃度を4%に調整した組成物を、乾燥後の膜厚が0.1 μm となるように塗布した後、110 で5分間乾燥させて、低屈折率層を形成して、本発明の反射防止膜を形成した。

【0099】

このようにして得た反射防止膜は、その表面を消ゴムを用いた耐摩耗試験によっても、擦傷が生じることもなく、良好な膜強度を有し、また、手指爪による耐擦傷性試験によっても、傷はなく、良好な膜物性を示した。

【0100】

<実施例18>

実施例17において、実施例15で調製した組成物に代えて、実施例16で調製した組成物を用いた以外は、実施例17と同様にして、本発明の反射防止膜を形成した。このようにして得た反射防止膜について、実施例17と同様に評価した結果、耐摩耗試験によっても擦傷がなく、良好な膜強度を有し、また、耐擦傷性試験によっても、傷がなく、良好な膜物性を示した。

【0101】

<比較例8～9>

実施例17において、実施例15で調製した組成物に代えて、比較例6および7で調製した組成物を用いた以外は、実施例17と同様にして、本発明の反射防止膜を形成した。このようにして得た反射防止膜について、実施例17と同様に評価した結果、耐摩耗試験及び耐擦傷性試験において、実施例17で得た反射防止膜よりも、劣っていた。

【0102】

【表7】

		実施例17	実施例18	比較例8	比較例9
低屈折率層		実施例15	実施例16	比較例6	比較例7
形成用組成物		の組成物	の組成物	の組成物	の組成物
被膜	耐擦傷性	○	○	△	×
特性	膜表面強度	○	○	△	×

【0103】

<実施例19>

ポリエステル製のフィルム（厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ ）上に、ワイヤーバーを用いて、実施例 1 で調製した組成物を乾燥後の膜厚が $1\text{ }\mu\text{m}$ となるように塗布した後、 110°C で 5 分間乾燥させて、アンダーコート層を形成した。

【0104】

次に、アンダーコート層上に、ワイヤーバーを用いて、 10% のアナタース型チタニアの微分散体（ n -ブタノール溶媒、平均粒径 30 nm ） 12 部及び比較例 6 で調製した組成物 8 部を混合した混合液を、乾燥後の膜厚が $1\text{ }\mu\text{m}$ となるように塗布した後、 140°C で 2 分間乾燥させて、本発明の光触媒シートを形成した。

【0105】

このようにして得た光触媒シートは、サンシャインウェザオメーターによる耐候性試験（曝露 1000 時間）においても白化することなく、また、クラックの発生もなかった。以上の結果から、実施例 1 で調製した組成物は、光触媒シートの中間層形成用材料として有用であることが理解できる。

10

【0106】

< 比較例 10 >

実施例 19 において、実施例 1 で調製した組成物に代えて、比較例 2 で調製した組成物を用いた以外は、実施例 19 と、同様の操作により光触媒シートを形成した。このようにして得た光触媒シートは耐候性テストにおいて、白化の傾向があった。

【0107】

< 実施例 20 ~ 21 >

ポリエステル製フィルム（厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ ）上に、ワイヤーバーを用いて、実施例 1 および実施例 3 で調製した組成物をそれぞれ乾燥後の膜厚が $1\text{ }\mu\text{m}$ となるように塗布した後、 140°C で 2 分間乾燥させて、アンダーコート層を形成した。

20

【0108】

次に、アンダーコート層上に、ワイヤーバーを用いて、 10% のアナタース型チタニアの微分散体（ n -ブタノール溶媒、平均粒径 30 nm ） 12 部及び実施例 13 で調製した組成物 8 部を混合した混合液を、乾燥後の膜厚が $1\text{ }\mu\text{m}$ となるように塗布した後、 80°C で 10 分間乾燥させて、本発明の光触媒シートを形成した。

【0109】

このようにして得た光触媒シートは、サンシャインウェザオメーターによる耐候性試験（曝露 1000 時間）においても白化することなく、また、クラックの発生もなかった。以上の結果から、実施例 13 で調製した組成物は、光触媒シートの光触媒層形成用材料として有用であることが理解できる。

30

【0110】

< 比較例 11 >

実施例 20 において、実施例 13 で調製した組成物に代えて、比較例 7 で調製した組成物を用いた以外は、実施例 20 と同様にして、光触媒シートを形成した。これらの光触媒シートは耐候性テストで、白化の傾向があった。

【0111】

【表 8】

40

		実施例 19	実施例 20	実施例 21	比較例 10	比較例 11
中間層 形成用組成物		実施例 1 の組成物	実施例 1 の組成物	実施例 3 の組成物	比較例 2 の組成物	比較例 7 の組成物
光触媒層 形成用組成物		比較例 6 の組成物	実施例 13 の組成物	実施例 13 の組成物	比較例 6 の組成物	比較例 6 の組成物
被 膜 特 性	耐候性	○	○	○	×	×
	膜表面	○	○	○	×	△
	強度					

10

【 0 1 1 2 】

【 発 明 の 効 果 】

本発明の含フッ素被膜形成用組成物は、保存安定性に優れ、低温、短時間の熱処理によっ
て表面強度、温水耐水性の良好な被膜を形成することができるので、非耐熱素材であるプ
ラスチック類への加工が容易で、耐擦傷性に優れた反射防止膜あるいは耐候性に優れた光
触媒膜を提供することができる。

20