

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5999808号
(P5999808)

(45) 発行日 平成28年9月28日(2016.9.28)

(24) 登録日 平成28年9月9日(2016.9.9)

(51) Int.Cl.		F I
CO9D 183/04	(2006.01)	CO9D 183/04
CO9D 7/12	(2006.01)	CO9D 7/12
CO8L 83/04	(2006.01)	CO8L 83/04
CO8K 3/00	(2006.01)	CO8K 3/00
CO8G 77/06	(2006.01)	CO8G 77/06

請求項の数 3 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2012-77063 (P2012-77063)
 (22) 出願日 平成24年3月29日(2012.3.29)
 (65) 公開番号 特開2013-203990 (P2013-203990A)
 (43) 公開日 平成25年10月7日(2013.10.7)
 審査請求日 平成27年3月24日(2015.3.24)

(73) 特許権者 000229173
 日本タングステン株式会社
 福岡県福岡市博多区美野島1丁目2番8号
 (74) 代理人 100082164
 弁理士 小堀 益
 (74) 代理人 100105577
 弁理士 堤 隆人
 (72) 発明者 祝迫 恭
 福岡県福岡市博多区美野島1丁目2番8号
 日本タングステン株式会社内
 (72) 発明者 古川 幸太郎
 福岡県福岡市博多区美野島1丁目2番8号
 日本タングステン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光反射膜の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記成分(a)と、下記成分(b)とを有するオルガノポリシロキサン混合体組成物に、下記無機フィラー(c)を添加したフィラー含有オルガノポリシロキサン組成物を含有してなるコーティング塗料を塗布し、その後熱処理硬化して光反射膜とする光反射膜の製造方法。

成分(a)：

メチルトリエトキシシラン又はテトラエトキシシランよりなるオルガノアルコキシシランを、当該オルガノアルコキシシラン1モルに対して0.8~2.3モルの水で加水分解及び縮合し、更に水を追加し未反応のアルコキシ基を加水分解させたオルガノポリシロキサン成分。

成分(b)：

メチルトリエトキシシラン又はフェニルトリエトキシシランよりなるオルガノアルコキシシランを、当該オルガノアルコキシシラン1モルに対して2.8~6.0モルの水で加水分解及び縮合したオルガノポリシロキサン成分。

無機フィラー(c)：

Al₂O₃、Al(OH)₃、cBN、hBN、BaSO₄、CaCO₃、MgO、Mg(OH)₂、ZrO₂、TiO₂、ZnO、ZnS、(PbCO₃)₂Pb(OH)₂、及びダイヤモンドの群から選択される一種又は二種以上の無機フィラー。

【請求項2】

成分 (a) の重量平均分子量 M_w^a と成分 (b) の重量平均分子量 M_w^b の関係が $M_w^b < 0.5 M_w^a$ を満たし、かつ成分 (a) の重量配合比 M_a と成分 (b) の重量配合比 M_b の混合比率が、 $M_a + M_b = 1$ としたとき、 $0.3 < M_a < 0.95$ である請求項 1 に記載の光反射膜の製造方法。

【請求項 3】

成分 (a) の重量平均分子量 M_w^a が、 $3,000 \sim 300,000$ である請求項 2 に記載の光反射膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フィラー含有オルガノポリシロキサン組成物を使用したコーティング膜、特に光反射膜の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、オルガノポリシロキサンを主成分とするコーティング塗料としては、特許文献 1 において、一般式 $R^1_m Si(OR^2)_4-m$ で示されるオルガノアルコキシシランを加水分解し、更に縮合させ、重量平均分子量を例えば $800 \sim 4,000$ としたオルガノポリシロキサンを含有するものが提案されている。

【0003】

しかしながら、上記特許文献 1 においてオルガノポリシロキサンは、その分子量分布が一つのピークを有する連続分布となる球状に成長し、このようなオルガノポリシロキサンを主成分とするコーティング塗料を用いてコーティング膜を形成すると、オルガノポリシロキサンの充填にムラが発生し、ミクロ領域の密度分布差の発生とそれにより生じる応力集中によってクラックが生じ、最悪の場合、コーティング膜が剥離してしまうことがあった。

【0004】

一方、非特許文献 1 には、加水分解を部分的に行わせて縮合させることで、一次元の線状高分子を生成させる手法が開示されている。しかしながらこの手法は、同文献中に記載されているとおり紡糸を目的とした手法であり、このような手法を用いて得られた一次元線状高分子をコーティング用途として用いると、複雑に成長した一次元線状高分子の立体障害のため、基材と接合できる -OH 基の数が不足し、十分な密着強度が得られず、最悪の場合剥離してしまう。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開平 10 - 195381 号公報

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献 1】作花済夫著、「ゾル - ゲル法の科学」、アグネ承風社、1988年、p. 54 ~ 77

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は上述の問題点を鑑みてなされたものであり、剥離しにくい良好なコーティング膜（光反射膜）を形成できる光反射膜の製造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】

【0008】

本発明の光反射膜の製造方法は、下記成分 (a) と、下記成分 (b) とを有するオルガノポリシロキサン混合体組成物に、下記無機フィラー (c) を添加したフィラー含有オルガノポリシロキサン組成物を含有してなるコーティング塗料を塗布し、その後熱処理硬

10

20

30

40

50

化して光反射膜とする光反射膜の製造方法。

成分 (a) :

メチルトリエトキシシラン又はテトラエトキシシランよりなるオルガノアルコキシシランを、当該オルガノアルコキシシラン 1 モルに対して 0 . 8 ~ 2 . 3 モルの水で加水分解及び縮合し、更に水を追加し未反応のアルコキシ基を加水分解させたオルガノポリシロキサン成分。

成分 (b) :

メチルトリエトキシシラン又はフェニルトリエトキシシランよりなるオルガノアルコキシシランを、当該オルガノアルコキシシラン 1 モルに対して 2 . 8 ~ 6 . 0 モルの水で加水分解及び縮合したオルガノポリシロキサン成分。

無機フィラー (c) :

Al_2O_3 、 $Al(OH)_3$ 、cBN、hBN、 $BaSO_4$ 、 $CaCO_3$ 、 MgO 、 $Mg(OH)_2$ 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 ZnO 、 ZnS 、 $(PbCO_3)_2Pb(OH)_2$ 、及びダイヤモンドの群から選択される一種又は二種以上の無機フィラー。

【発明の効果】

【0012】

本発明のオルガノポリシロキサン混合体組成物における成分 (a) は、上記式 1 で示されるオルガノアルコキシシラン 1 モルに対して、加水分解に使用される水の量を 0 . 8 ~ 2 . 3 モルの範囲内に制御し加水分解及び縮合させることにより、1次元に成長したオルガノポリシロキサン成分である。このように1次元に成長したオルガノポリシロキサンは、コーティング膜の靱性を高める作用を有する。更に、水を追加し未反応のアルコキシ基を加水分解させることは、熱処理硬化時の収縮率を下げ、コーティング膜のクラック発生を抑制させる効果がある。ただし、この成分 (a) のみでは、その立体障害のためコーティング膜の密着強度が低くなり、極めて剥れやすいため、コーティング膜として適さない。

【0013】

一方、成分 (b) は、上記式 2 で示されるオルガノアルコキシシラン 1 モルに対して、加水分解に使用される水の量を 2 . 8 ~ 6 . 0 モルの範囲内に制御し加水分解及び縮合させることにより、球状に成長したオルガノポリシロキサン成分である。この成分 (b) は、成分 (a) と比べ靱性には劣るものの、コーティング膜としたときの密着強度は高い。

【0014】

したがって、上記の成分 (a) と成分 (b) を混合することで、成分 (a) の長所である高い靱性を維持しつつ、その短所である密着性の低下を補い、靱性が高く密着性も高いコーティング膜を得ることができる。

【0015】

すなわち、本発明のオルガノポリシロキサン混合体組成物は、これをコーティング塗料として用いることにより、靱性が高く密着強度の高いコーティング膜とすることができる。特に、本発明のオルガノポリシロキサン混合体組成物に無機フィラーを添加したフィラー含有オルガノポリシロキサンを含有するコーティング塗料は、歩留まりが高く、信頼性も高く保ちつつ、様々な機能を有するコーティング体の提供を可能とする。

【発明を実施するための形態】

【0016】

本発明で用いるオルガノアルコキシシランは、メチルトリエトキシシラン、テトラエトキシシラン又はフェニルトリエトキシシランである。

【0020】

本発明で用いるオルガノポリシロキサンは、上記アルコキシシランを無触媒で、又は蟻酸、酢酸、蔞酸等の有機酸あるいは塩酸、硝酸、硫酸、燐酸、硼酸等の無機酸の存在下、水で加水分解及び縮合させたものである。触媒を使用するにあたっては、化学変化により触媒を生成させる手法を用いても良く、このような手法として例えば五酸化二磷を水とともに添加する方法や、酸化硼素を水とともに添加する方法などがある。使用する水の量は

10

20

30

40

50

、成分(a)においては、オルガノアルコキシシラン1モルに対し、0.8~2.3モル、好ましくは1.0~2.0モルである。水が0.8モル未満の場合、加水分解後の縮合に要する時間が長くなりすぎるため好ましくない。一方、水が2.3モルを超える場合、縮合体として得られるオルガノポリシロキサンが三次元的な成長を起こし、一次元高分子が得られにくくなり靱性が低下するため好ましくない。一方、成分(b)において使用する水の量は、オルガノアルコキシシラン1モルに対し、2.8~6モル、好ましくは3.0~5.0モルである。水が2.8モル未満の場合、縮合体が一次的に成長し、基材との密着強度が低下するため好ましくない。水が6モルを超える場合、活性なシラノール基が多量に残存するため硬化性、密着性等は良くなるが、増粘、ゲル化しやすくなるので好ましくない。

10

【0021】

本発明のオルガノポリシロキサン混合体組成物は、上記の成分(a)及び成分(b)を有する組成物であり、例えば成分(a)と成分(b)を個別に創製し、混合することによっても得ることができるが、成分(a)と成分(b)が混合状態になる製法であれば、その方法は問わない。

【0022】

ここで、コーティング膜としたときに、より高い靱性が得られるようにするには、成分(a)の重量平均分子量 M_w^a と成分(b)の重量平均分子量 M_w^b の関係が $M_w^b < 0.5 M_w^a$ を満たしていることが好ましい。なお、上記条件を満たしていれば、その重量平均分子量の範囲については特に限定しないが、好ましくは M_w^a はポリスチレンを標準としたゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる重量平均分子量で3,000~300,000が好ましい。

20

【0023】

また、成分(a)の重量配合比 M_a と成分(b)の重量配合比 M_b の混合比率は、 $M_a + M_b = 1$ としたとき、 $0.3 \leq M_a \leq 0.95$ であることが好ましく、更に好ましくは $0.5 \leq M_a \leq 0.8$ である。 M_a が0.3より小さい場合は、靱性が大きくなる効果が得られにくく、 M_a が0.95より大きい場合、基材との密着強度が低下傾向となるため好ましくない。

【0024】

このように成分(a)及び成分(b)の重量平均分子量及び混合比率を特定することで、成分(a)の立体障害により生じた空隙に成分(b)が効率良く入り込むこととなり、靱性が高く、密着性の極めて高いコーティング膜を得ることができる。

30

【0025】

本発明のコーティング塗料は、本発明のオルガノポリシロキサン混合体組成物又はこれに無機フィラーを添加したフィラー含有オルガノポリシロキサンを含有してなる。本発明のコーティング塗料においては、上記オルガノポリシロキサン混合体組成物のほか、粘度調整、希釈等の目的で適宜溶剤を用いることができる。この溶剤としては、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-ブタノール等のアルコール系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチル

40

ケトン等のケトン系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル等のエステル系溶剤；エチレングリコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等の多価アルコール系溶剤；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤等が挙げられる。また、これらの溶剤は1種以上を組み合わせ用いることができる。

【0026】

これらの溶剤の量は、粘度調整、希釈等の目的に応じて適宜定められ、特に限定されるものではない。しかし、通常、組成物中の全固形分が、1~60質量%、好ましくは5~40質量%となるように調整されるのが好ましい。溶剤の量が上記範囲内であれば、コーティング膜の耐薬品性、耐湿性等の耐久性と組成物の保存安定性とのバランスのとれたコ

50

ーティング塗料が得られる。

【0027】

また、無機フィラーとしては、 AlN 、 Al_2O_3 、 $Al(OH)_3$ 、 cBN 、 hBN 、 $BaSO_4$ 、 $CaCO_3$ 、 MgO 、 $Mg(OH)_2$ 、 ZrO_2 、 ZrB_2 、 TiO_2 、 TiB_2 、 TiN 、 ZnO 、 ZnS 、 $(PbCO_3)_2Pb(OH)_2$ 、 SiO_2 、 SiC 、 Si_3N_4 、グラファイト、ダイヤモンド等が挙げられる。これらの無機フィラーを添加することで、無機フィラーにより発現される機能を備えつつ、クラック発生の抑制された信頼性の高いコーティング膜を得ることができる。例えば、適切な無機フィラーを1種又は2種以上添加することにより、防錆膜、電気絶縁膜、導電膜、遠赤外線放射膜、遠赤外線吸収膜、熱伝導膜、光反射膜等を形成するための塗料として好適に用いることができる。更にまた、本発明のコーティング塗料には、各種界面活性剤、シランカップリング剤、染料等の従来公知の各種添加剤を添加することができる。

10

【0028】

このようにして得られたコーティング塗料を、各種材料(被コーティング体)の表面に公知の方法、すなわち浸漬法、流延法、スピンナー法、スプレー法、バーコート法等により塗工し、その後熱処理硬化させることにより、所望のコーティング体を得ることができる。ここで被コーティング体材料としては、金属、セラミック、セメント、ガラス、プラスチック、紙、繊維、木材等が挙げられる。また、本発明のコーティング塗料によれば、コーティング膜の硬化は約120~250で5~60分という比較的温和な熱処理条件下で行うことができ、しかも硬化時にクラックや剥離が生じることがなく、韌性が高く密着性の高い、比較的厚いコーティング膜を形成したコーティング体を得ることができる。

20

【実施例】

【0029】

以下、実施例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0030】

<実施例1>

溶液Aとして、メチルトリエトキシシラン100部に対して、酢酸2部、水10.1部(メチルトリエトキシシラン1モルに対し水1モルに相当)を混合し、1時間室温にて攪拌し加水分解させた後、オートクレーブにて70~72時間の縮合反応処理を行った。冷却後更に水20.2部を混合し4時間室温にて攪拌することで、未反応のエトキシ基の加水分解を行い溶液Aとした。得られた溶液Aのゲルパーミエーションクロマトグラフィー解析を行ったところ、オルガノポリシロキサンの重量平均分子量は12,100であった。また、溶液Bとして、メチルトリエトキシシラン100部に対して、酢酸2部、水30.3部(メチルトリエトキシシラン1モルに対し水3モルに相当)を混合し、1時間室温にて攪拌後、オートクレーブにて70~4時間の縮合反応処理を行った。得られた溶液Bのゲルパーミエーションクロマトグラフィー解析を行ったところ、オルガノポリシロキサンの重量平均分子量は1,200であった。これら得られた溶液A中のオルガノポリシロキサンと溶液B中のオルガノポリシロキサンの重量比が70:30となるように混合し、実施例1のオルガノポリシロキサン混合体組成物を得た。

30

40

【0031】

<実施例2>

溶液Cとして、テトラエトキシシラン100部に対して、酢酸2部、水17.3部(テトラエトキシシラン1モルに対し水2モルに相当)を混合し、1時間室温にて攪拌し加水分解させた後、オートクレーブにて70~48時間の縮合反応処理を行った。冷却後更に水17.3部を混合し4時間室温にて攪拌することで、未反応のエトキシ基の加水分解を行い溶液Cとした。得られた溶液Cのゲルパーミエーションクロマトグラフィー解析を行ったところ、オルガノポリシロキサンの重量平均分子量は5,200であった。また、溶液Dとして、フェニルトリエトキシシラン100部に対して、酢酸2部、水22.5部(

50

フェニルトリエトキシシラン 1 モルに対し水 3 モルに相当)を混合し、1 時間室温にて攪拌後、オートクレーブにて 70 °C 4 時間の縮合反応処理を行った。得られた溶液 D のゲルパーミエーションクロマトグラフィー解析を行ったところ、オルガノポリシロキサン の重量平均分子量は 800 であった。これら得られた溶液 C 中のオルガノポリシロキサンと溶液 D 中のオルガノポリシロキサンの重量比が 75 : 25 となるように混合し、実施例 2 のオルガノポリシロキサン混合体組成物を得た。

【0032】

<実施例 3>

前記溶液 A 及び前記溶液 B を用い、溶液 A 中のオルガノポリシロキサンと溶液 B 中のオルガノポリシロキサンの重量比が 20 : 80 となるように混合し、実施例 3 のオルガノポリシロキサン混合体組成物を得た。

10

【0033】

<比較例 1>

比較例 1 として、前記実施例 1 にて製造した溶液 A を用い、比較例 1 のオルガノポリシロキサン溶液とした。

【0034】

<比較例 2>

比較例 2 として、前記実施例 1 にて製造した溶液 B を用い、比較例 2 のオルガノポリシロキサン溶液とした。

【0035】

20

前記実施例 1 ~ 2 で作製した溶液 A ~ D の性状をまとめると表 1 のとおりである。

【0036】

実施例 1 ~ 3 及び比較例 1 ~ 2 のオルガノポリシロキサン溶液を、アルミ基板上に塗布量が 3 ~ 8 g / m² (wet 重量) となるようにスピコートし、50 °C にて 5 分間乾燥した。更に 120 °C にて 10 分間乾燥させた後、最終的に 250 °C にて 30 分間の熱処理硬化を行ない、アルミ基板上にコーティング膜を形成した。

【0037】

得られたコーティング膜について目視観察及び顕微鏡観察を行ったところ、表 2 に示すとおり、実施例 1 ~ 3 の溶液を用いて形成したコーティング膜にはクラックや剥離は見られなかったものの、比較例 1 ~ 2 の溶液を用いて形成したコーティング膜には、いずれもクラックが発生していた。

30

【0038】

なお、クラックや剥離の見られなかった実施例 1 ~ 3 の溶液を用いて形成したコーティング膜の曲げ試験について、コーティング膜がアルミ基板上に形成されているアルミ基板ごと曲げ試験を実施したところ、実施例 1 ~ 3 の溶液を用いて形成したコーティング膜は曲率半径 10 mm で 90 ° の曲げに耐え、特に実施例 1 及び実施例 2 の溶液を用いて形成したコーティング膜は曲率半径 10 mm で 180 ° の曲げにも耐えるなど、良好な曲げ特性を示した。

【0039】

【表 1】

40

	MTES	TEOS	PTES	酢酸	水	縮合反応	重量平均分子量
溶液 A	100			2	10.1	70°C 72 時間	12,100
溶液 B	100			2	30.3	70°C 4 時間	1,200
溶液 C		100		2	17.3	70°C 48 時間	5,200
溶液 D			100	2	22.5	70°C 4 時間	800

※MTES はメチルトリエトキシシラン、TEOS はテトラエトキシシラン、PTES はフェニルトリエトキシシランを指す

【0040】

【表 2】

	オルガノポリシロキサン重量配合割合				評価結果	
	溶液 A	溶液 B	溶液 C	溶液 D	クラック	10R曲げ
実施例 1	70	30			なし	180° 可能
実施例 2			75	25	なし	180° 可能
実施例 3	20	80			なし	90° 可能
比較例 1	100				あり	—
比較例 2		100			あり	—

【産業上の利用可能性】

10

【0041】

本発明のオルガノポリシロキサン混合体組成物は、コーティング塗料用のほか、耐熱フィルム、紡糸用原料、キャパシタ用原料、熱伝導グリース、シーリング剤としても利用することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 永野 光芳

福岡県福岡市博多区美野島1丁目2番8号 日本タングステン株式会社内

審査官 安田 周史

(56)参考文献 特開昭55-116764(JP,A)

特開平10-251516(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D 183/04

C09D 7/12

C08L 83/04

C08K 3/00