

(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2011-136871

(P2011-136871A)

(43) 公開日 平成23年7月14日(2011.7.14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 1 B 25/37 (2006.01)	C O 1 B 25/37 J	4 G O 7 2
C O 9 C 1/36 (2006.01)	C O 9 C 1/36	4 J O O 2
C O 9 C 1/00 (2006.01)	C O 9 C 1/00	4 J O 3 7
C O 9 C 3/12 (2006.01)	C O 9 C 3/12	4 J O 3 8
C O 9 C 3/10 (2006.01)	C O 9 C 3/10	
審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 31 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2009-298217 (P2009-298217)	(71) 出願人	000190024 日揮触媒化成株式会社 神奈川県川崎市幸区堀川町580番地
(22) 出願日	平成21年12月28日(2009.12.28)	(74) 代理人	110001070 特許業務法人 S S I N P A T
		(72) 発明者	二神 渉 福岡県北九州市若松区北湊町13番2号 日揮触媒化成株式会社北九州事業所内
		(72) 発明者	松田 政幸 福岡県北九州市若松区北湊町13番2号 日揮触媒化成株式会社北九州事業所内
		(72) 発明者	村口 良 福岡県北九州市若松区北湊町13番2号 日揮触媒化成株式会社北九州事業所内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 リン含有金属酸化物微粒子およびその製造方法、該リン含有金属酸化物微粒子を含む透明被膜形成用塗布液ならびに透明被膜付基材

(57) 【要約】

【課題】耐光性、耐候性に優れ、高濃度で安定性に優れた高屈折率のリン含有金属酸化物微粒子、その製造方法およびこれら粒子を用いた透明被膜付基材ならびに透明被膜形成用塗布液とに関する。

【解決手段】リン含有金属酸化物微粒子であって、リン含有量が金属酸化物微粒子に対して P_2O_5 として 0.1 ~ 15 重量% の範囲にあり、平均粒子径が 5 ~ 50 nm の範囲にあり、金属酸化物が酸化チタンおよび/または酸化ジルコニウムであることを特徴とするリン含有金属酸化物微粒子。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リン含有金属酸化物微粒子であって、リン含有量が金属酸化物微粒子に対して P_2O_5 として 0.1 ~ 15 重量% の範囲にあり、平均粒子径が 5 ~ 50 nm の範囲にあり、金属酸化物が酸化チタンおよび / または酸化ジルコニウムであることを特徴とするリン含有金属酸化物微粒子。

【請求項 2】

下記式 (1) で表される有機珪素化合物で、有機珪素化合物の含有量が $R_n-SiO_{(4-n)/2}$ としてリン含有金属酸化物微粒子の 1 ~ 50 重量% の範囲となるように表面処理されていることを特徴とする請求項 1 に記載のリン含有金属酸化物微粒子。



(但し、式中、R は炭素数 1 ~ 10 の非置換または置換炭化水素基であって、互いに同一であっても異なってもよい。X : 炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基、水酸基、ハロゲン、水素、n : 1 ~ 3 の整数)

【請求項 3】

表面が、有機樹脂で被覆されてなり、被覆有機樹脂の被覆量が固形分としてリン含有金属酸化物微粒子の 1 ~ 300 重量% の範囲にあることを特徴とする請求項 1 に記載のリン含有金属酸化物微粒子。

【請求項 4】

前記被覆有機樹脂がアクリル系樹脂および / またはメタクリル系樹脂であることを特徴とする請求項 3 に記載のリン含有金属酸化物微粒子。

【請求項 5】

屈折率が 1.80 ~ 2.20 の範囲にあることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のリン含有金属酸化物微粒子。

【請求項 6】

下記の工程 (a) ~ (c) からなることを特徴とするリン含有金属酸化物微粒子の製造方法。

(a) 平均粒子径が 5 ~ 50 nm の範囲にある酸化チタンおよび / または酸化ジルコニウムからなる金属酸化物微粒子の水分散液に、リン酸水溶液を、得られるリン含有金属酸化物微粒子中のリンの含有量が金属酸化物微粒子に対して P_2O_5 として 0.1 ~ 15 重量% の範囲となるように添加する工程

(b) リン酸を吸着させる工程

(c) 微粒子を分離し、乾燥したのち、150 ~ 480 で加熱処理する工程

【請求項 7】

前記工程 (c) について、下記の工程 (d) を実施することを特徴とする請求項 6 に記載のリン物含有金属酸化物微粒子の製造方法 ;

(d) リン含有金属酸化物微粒子をアルコールに分散させたリン含有金属酸化物微粒子アルコール分散液に、下記式 (1) で表される有機珪素化合物を、有機珪素化合物の含有量が $R_n-SiO_{(4-n)/2}$ としてリン含有金属酸化物微粒子の 1 ~ 50 重量% の範囲となるように添加し、水および有機珪素化合物加水分解用触媒を添加して有機珪素化合物の加水分解物で表面処理する工程。



(但し、式中、R は炭素数 1 ~ 10 の非置換または置換炭化水素基であって、互いに同一であっても異なってもよい。X : 炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基、水酸基、ハロゲン、水素、n : 1 ~ 3 の整数)

【請求項 8】

前記工程 (c) について、下記の工程 (e) を実施することを特徴とする請求項 6 に記載のリン物含有金属酸化物微粒子の製造方法 ;

(e) リン含有金属酸化物微粒子と分散媒と有機樹脂とを、有機樹脂の含有量が固形分としてリン含有金属酸化物微粒子の 1 ~ 300 重量% の範囲となるように混合し、メカノケ

10

20

30

40

50

ミカル処理する工程。

【請求項 9】

前記有機樹脂がアクリル系樹脂および / またはメタクリル系樹脂であることを特徴とする請求項 8 に記載のリン含有金属酸化物微粒子の製造方法。

【請求項 10】

前記分散媒が、エーテル類、エステル類、ケトン類、アルコール類から選ばれる 1 種または 2 種以上であることを特徴とする請求項 8 または 9 に記載のリン含有金属酸化物微粒子の製造方法。

【請求項 11】

基材と、基材の一方の表面上に形成された透明被膜とからなり、該透明被膜がマトリックス成分と請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のリン含有金属酸化物微粒子とを含んでなることを特徴とする透明被膜付基材。

10

【請求項 12】

透明被膜中のリン含有金属酸化物微粒子の含有量が固形分として 10 ~ 80 重量 % の範囲にあり、マトリックス成分の含有量が固形分として 20 ~ 90 重量 % の範囲にあることを特徴とする請求項 11 に記載の透明被膜付基材。

【請求項 13】

前記透明被膜の膜厚が 0.5 ~ 20 μm の範囲にあることを特徴とする請求項 11 または 12 に記載の透明被膜付基材。

【請求項 14】

20

マトリックス形成成分と請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のリン含有金属酸化物微粒子と分散媒とを含んでなり、全固形分濃度が 1 ~ 60 重量 % の範囲にあり、リン含有金属酸化物微粒子の濃度が固形分として 0.1 ~ 48 重量 % の範囲にあり、マトリックス形成成分の濃度が固形分として 0.2 ~ 54 重量 % の範囲にあることを特徴とする透明被膜形成用塗布液。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐光性、耐候性に優れ、高濃度で安定性に優れた高屈折率のリン含有金属酸化物微粒子、その製造方法およびこれら粒子を用いた透明被膜付基材ならびに透明被膜形成用塗布液とに関する。

30

【背景技術】

【0002】

ガラス、プラスチックシート、プラスチックレンズ、樹脂フィルム、表示装置前面板等の基材表面の耐擦傷性を向上させるため、基材表面にハードコート膜を形成することが知られており、このようなハードコート膜として有機樹脂膜あるいは無機膜をガラスやプラスチック等の表面に形成することが行われている。さらに、有機樹脂膜あるいは無機膜中に樹脂粒子あるいはシリカ等の無機粒子を配合してさらに耐擦傷性を向上させることが行われている。

【0003】

40

また、ハードコート膜にシリカ粒子以外の五酸化アンチモン、ジルコニア、ITO、ATO 等の無機酸化物粒子を用いる場合、粒子の屈折率が高く、このためハードコート膜の屈折率も高くなるため、TAC などの屈折率の低い基材を用いる場合は干渉縞を生じる場合があった。

【0004】

一方、PET などの屈折率の高い基材の場合は、マトリックス成分の屈折率が低いために、高屈折率の粒子を配合しても、基材とハードコート膜の屈折率差が小さくならず干渉縞が生じる場合があった。

【0005】

また、樹脂製レンズのハードコート膜に屈折率差を小さくするために酸化チタン微粒子

50

を用いることが知られているが、酸化チタン微粒子は光触媒活性を有しているために耐光性の問題があり、そこで、本願出願人は、光触媒活性を抑制するとともに分散安定性を向上させた酸化チタンを主成分とし、シリカ、アルミナ、ジルコニア等を含む複合酸化物微粒子を用いることを提案している。（特許文献１：特開平８－４８９４０号公報）

しかしながら、マトリックス成分が有機シリコン系マトリックス成分の場合は耐光性は大きく改善されるが、有機樹脂系マトリックス成分の場合、改良はされるものの耐光性の問題が依然として残りさらに改善が求められている。

【０００６】

酸化チタン粒子の耐光性の改良に関して、特許文献２：特表２００１－５２７５９７号公報には、気相法で調製した P_2O_5 を含むルチル型酸化チタンと無定型アルミナと分散剤とからなる耐光性酸化チタン顔料水性スラリーの製法が提案されており、この時、無定型アルミナにより耐光性が改良できることを開示している。また、このとき、 P_2O_5 は酸化チタン顔料粒子の解凝集剤として使用されている。

10

【０００７】

また特許文献３：特表２００６－５２８２４９号公報には、酸化チタン懸濁液にアルミニウム成分とリン成分とを供給し、pHを１０以上に維持した後、酸性分を添加する二酸化チタン顔料を表面処理する方法が開示されている。このとき、粒子表面にアルミニウムオキシドフォスフェート層が形成され、製紙中保持率が高く、不透明性、耐光堅牢度が得られることが記載されている。さらに、特許文献４：特開２００５－２２０００８号公報には、二酸化チタンナノ粒子スラリーに、緻密化剤（クエン酸、リン酸塩源、硫酸イオン等）を添加し、ついで、アルミナ源、シリカ源と接触させ、緻密なアルミナ層、シリカ層を形成した不活性化された二酸化チタンナノ粒子が記載されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００８】

【特許文献１】特開平８－４８９４０号公報

【特許文献２】特表２００１－５２７５９７号公報

【特許文献３】特表２００６－５２８２４９号公報

【特許文献４】特開２００５－２２０００８号

【発明の概要】

30

【発明が解決しようとする課題】

【０００９】

しかしながら、特許文献２のような耐光性酸化チタン顔料水性スラリーでは、アルミナの含有量によっては屈折率が低下する他、分散剤を必要とし、分散剤がない場合は安定性に問題があり用途に制限があった。また、特許文献３および４の場合も、アルミナ、シリカの被覆量によっては屈折率が不十分となり、被覆量が少なすぎると不活性化が不十分となる問題があった。

【００１０】

一方、高屈折率粒子としては、酸化ジルコニウムが知られており、酸化チタンのような耐光性の問題はないが、分散性、安定性が低く、特に高濃度でも安定で、塗工性に優れた透明被膜形成用塗布液が得られなかった。

40

【００１１】

また、透明被膜が薄膜の場合はハードコート性（耐擦傷性、膜強度、可撓性等）が低く、ある程度の厚膜が求められている。しかしながら、従来の塗料は高濃度化できず、できたとしても不安定で、塗工性に問題があり、得られる透明被膜のハードコート性が不十分であった。

【課題を解決するための手段】

【００１２】

本発明者等は、このような問題点に鑑み鋭意検討した結果、酸化チタン微粒子にリン酸化合物を含有させると従来より高濃度で安定性に優れた酸化チタン微粒子分散液得られると

50

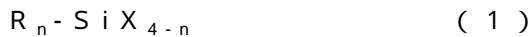
ともに耐候性が著しく低減し、また、酸化ジルコニウム微粒子にリン酸化物を含有させると極めて高濃度で安定な酸化ジルコニウム微粒子分散液が得られることを見出して本発明を完成するに至った。

【 0 0 1 3 】

本発明の構成は以下の通りである。

[1]リン含有金属酸化物微粒子であって、リン含有量が金属酸化物微粒子に対して P_2O_5 として 0.1 ~ 15 重量%の範囲にあり、平均粒子径が 5 ~ 50 nm の範囲にあり、金属酸化物が酸化チタンおよび / または酸化ジルコニウムであることを特徴とするリン含有金属酸化物微粒子。

[2]下記式 (1) で表される有機珪素化合物で、有機珪素化合物の含有量が $R_n-SiO_{(4-n)/2}$ としてリン含有金属酸化物微粒子の 1 ~ 50 重量%の範囲となるように表面処理されている[1]のリン含有金属酸化物微粒子。



(但し、式中、Rは炭素数 1 ~ 10 の非置換または置換炭化水素基であって、互いに同一であっても異なってもよい。X：炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基、水酸基、ハロゲン、水素、n：1 ~ 3 の整数)

[3]表面が、有機樹脂で被覆されてなり、被覆有機樹脂の被覆量が固形分としてリン含有金属酸化物微粒子の 1 ~ 300 重量%の範囲にある[1]のリン含有金属酸化物微粒子。

[4]前記被覆有機樹脂がアクリル系樹脂および / またはメタクリル系樹脂である[3]のリン含有金属酸化物微粒子。

[5]屈折率が 1.80 ~ 2.20 の範囲にある[1] ~ [4]のリン含有金属酸化物微粒子。

[6]下記の工程 (a) ~ (c) からなることを特徴とするリン含有金属酸化物微粒子の製造方法。

(a) 平均粒子径が 5 ~ 50 nm の範囲にある酸化チタンおよび / または酸化ジルコニウムからなる金属酸化物微粒子の水分散液に、リン酸水溶液を、得られるリン含有金属酸化物微粒子中のリンの含有量が金属酸化物微粒子に対して P_2O_5 として 0.1 ~ 15 重量%の範囲となるように添加する工程

(b) リン酸を吸着させる工程

(c) 微粒子を分離し、乾燥したのち、150 ~ 480 で加熱処理する工程

[7]前記工程 (c) について、下記の工程 (d) を実施する[6]のリン物含有金属酸化物微粒子の製造方法。

(d) リン含有金属酸化物微粒子をアルコールに分散させたリン含有金属酸化物微粒子アルコール分散液に、下記式 (1) で表される有機珪素化合物を、有機珪素化合物の含有量が $R_n-SiO_{(4-n)/2}$ としてリン含有金属酸化物微粒子の 1 ~ 50 重量%の範囲となるように添加し、水および有機珪素化合物加水分解用触媒を添加して有機珪素化合物の加水分解物で表面処理



(但し、式中、Rは炭素数 1 ~ 10 の非置換または置換炭化水素基であって、互いに同一であっても異なってもよい。X：炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基、水酸基、ハロゲン、水素、n：1 ~ 3 の整数)

[8]前記工程 (c) について、下記の工程 (e) を実施する[6]のリン物含有金属酸化物微粒子の製造方法。

(e) リン含有金属酸化物微粒子と分散媒と有機樹脂とを、有機樹脂の含有量が固形分としてリン含有金属酸化物微粒子の 1 ~ 300 重量%の範囲となるように混合し、メカノケミカル処理する工程

[9]前記有機樹脂がアクリル系樹脂および / またはメタクリル系樹脂である[8]のリン含有金属酸化物微粒子の製造方法。

[10]前記分散媒が、エーテル類、エステル類、ケトン類、アルコール類から選ばれる 1 種または 2 種以上である[8]または[9]のリン含有金属酸化物微粒子の製造方法。

[11]基材と、基材の一方の表面上に形成された透明被膜とからなり、該透明被膜がマトリ

10

20

30

40

50

ックス成分と[1]～[5]のリン含有金属酸化物微粒子とを含んでなることを特徴とする透明被膜付基材。

[12]透明被膜中のリン含有金属酸化物微粒子の含有量が固形分として10～80重量%の範囲にあり、マトリックス成分の含有量が固形分として20～90重量%の範囲にある[11]の透明被膜付基材。

[13]前記透明被膜の膜厚が0.5～20μmの範囲にある[11]または[12]の透明被膜付基材。

[14]マトリックス形成成分と請求項1～5のいずれかに記載のリン含有金属酸化物微粒子と分散媒とを含んでなり、全固形分濃度が1～60重量%の範囲にあり、リン含有金属酸化物微粒子の濃度が固形分として0.1～48重量%の範囲にあり、マトリックス形成成分の濃度が固形分として0.2～54重量%の範囲にあることを特徴とする透明被膜形成用塗布液。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、耐光性、耐候性に優れ、所望の屈折率に調整され、高濃度でも安定性に優れたリン含有金属酸化物微粒子、その製造方法およびこれら微粒子を含む干渉縞のないハードコート性に優れた透明被膜付基材ならびに透明被膜形成用塗布液とを提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下、まず、本発明に係るリン含有金属酸化物微粒子について説明する。

〔リン含有金属酸化物微粒子〕

本発明に係るリン含有金属酸化物微粒子は、リン成分を含有し、リン酸化物換算でその含有量が金属酸化物微粒子に対して P_2O_5 として0.1～15重量%の範囲にあり、平均粒子径が5～50nmの範囲にあることを特徴としている。

【0016】

金属酸化物粒子

本発明で使用される金属酸化物粒子としては、酸化チタン微粒子および酸化ジルコニウム微粒子が用いられる。

【0017】

酸化チタン微粒子は屈折率が高く、酸化ジルコニウム微粒子は比較的屈折率が高く且つ耐光性の問題が無いので好適に採用することができる。

【0018】

酸化チタン微粒子および酸化ジルコニウム微粒子の平均粒子径は、最終的に得ようとするリン含有金属酸化物微粒子の平均粒子径と同程度であり、概ね5～50nm、さらには8～30nmの範囲にあることが好ましい。

【0019】

リン含有金属酸化物微粒子のリン成分の含有量は各金属酸化物微粒子に対して P_2O_5 として0.1～15重量%、さらには0.2～10重量%の範囲にあることが好ましい。

【0020】

酸化チタンの場合、リン含有量が少ないと、耐光性、耐候性が不十分となり、透明被膜に用いた場合、透明性が低下したり変色する場合がある。リン含有量が多すぎても、さらに耐光性、耐候性が向上することもなく、屈折率が低下する上、安定性も低下する場合がある。

【0021】

また、酸化ジルコニウムの場合、リン含有量が少なすぎると、分散安定性が不十分となり、透明被膜に用いた場合、耐擦傷性、密着性、強度、透明性等が不十分となる場合がある。リン含有量が多すぎても、さらに分散性、分散安定性が向上することもなく、却って屈折率が低下することがある。

【0022】

10

20

30

40

50

含有されるリンの形態は特に明確ではないが、酸化物状態で微粒子に含有される。具体的には、五酸化二リン(P_2O_5)であっても、二酸化リンや三酸化二リンであってもよく、リン酸、亜リン酸、過リン酸、ホスホン酸などのオキソ酸またはその塩(たとえば、Na、K、Mg、アンモニウム(4級も含む)、ホスホニウム(4級も含む))であってもよい。本発明では、リン酸化物は、ドーピングのように結晶内に取り込まれているのではなく、微粒子表面または細孔に担持されている。

【0023】

単にドーピングした場合、分散性・安定性が向上し、これに伴う透明被膜の性能(透明性、基材との密着性、耐擦傷性)が向上し、特に酸化チタンの場合、耐侯性の向上効果が大きい。

【0024】

i) 表面処理

本発明のリン含有金属酸化物微粒子は下記式(1)で表される有機珪素化合物で、有機珪素化合物の含有量が $R_n - SiO_{(4-n)/2}$ としてリン含有金属酸化物微粒子の1~50重量%の範囲となるように表面処理されていることが好ましい。

【0025】



(但し、式中、Rは炭素数1~10の非置換または置換炭化水素基であって、互いに同一であっても異なってもよい。X:炭素数1~4のアルコキシ基、水酸基、ハロゲン、水素、n:1~3の整数)

Rとしては、反応性のものが好ましく、エポキシ基、グリシドキシ基や(メタ)アクリロキシ基などを含むものが望ましい。

【0026】

有機珪素化合物としては、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(メトキシ)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、メチル-3,3,3-トリフルオロプロピルジメトキシシラン、-(3,4-エポキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、-グリシドキシメチルトリメトキシシラン、-グリシドキシメチルトリエトキシシラン、-グリシドキシエチルトリメトキシシラン、-グリシドキシエチルトリエトキシシラン、-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、-(グリシドキシエトキシ)プロピルトリメトキシシラン、-(メタ)アクリロキシメチルトリメトキシシラン、-(メタ)アクリロキシメチルトリエトキシシラン、-(メタ)アクリロキシエチルトリメトキシシラン、-(メタ)アクリロキシエチルトリエトキシシラン、-(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、-(メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、-(メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラオクチルトリエトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、3-ウレイドイソプロピルプロピ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、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イソプロポキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、N-(アミノエチル)-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(アミノエチル)-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-アミノプロピルトリメトキシシラン、-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビストリメトキシシリルヘキサン、メチルトリクロロシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、ジイソブチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエ

10

20

30

40

50

トキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロオキシプロピルメチルジエトキシシラン、N-(アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラノール、トリフェニルシラノール、トリメチルメトキシシラン、トリメチルクロロシラン、n-オクチルジメチルクロロシラン等、およびこれらの混合物が挙げられる。

【0027】

このような有機珪素化合物で表面処理されていると、後述する透明被膜形成用塗布液において、マトリックス形成成分として有機樹脂を用いた場合に分散性が高く、高濃度でも安定な透明被膜形成用塗布液を得ることができ、耐擦傷性、密着性、強度、透明性等に優れた透明被膜を得ることができる。

10

【0028】

なお、本発明では、前記式(1)で $n=0$ の有機珪素化合物を併用することもできる。具体的には、予め前記式(1)で $n=0$ の有機珪素化合物でシリカ被覆層を形成した後、前記式(1)の有機珪素化合物で表面処理すると、未反応の有機珪素化合物が殆どなくなり、効果的に分散性、安定性に優れたリン酸化合物含有金属酸化物粒子を得ることができる。

【0029】

有機珪素化合物の含有量は、リン含有金属酸化物微粒子に対し、固形分($R_n-SiO_{(4-n)/2}$)として1~50重量%、さらには2~40重量%の範囲にあることが好ましい。

20

【0030】

有機珪素化合物の含有量が少ない場合は、透明被膜形成用塗布液の高濃度での安定性が不十分となる場合がある。有機珪素化合物の含有量が多すぎても分散性がさらに分散性が向上することもなく、屈折率が低下し所望の屈折率を有するリン含有金属酸化物粒子を得ることが困難な場合がある。

【0031】

ii) 樹脂被覆

本発明のリン含有金属酸化物微粒子は、有機樹脂で被覆され、有機樹脂の含有量が固形分としてリン含有金属酸化物微粒子に対して1~300重量%、さらには2~200重量%の範囲となるように樹脂で被覆されていてもよい。

30

【0032】

被覆有機樹脂の含有量が少なすぎてもマトリックス成分、溶剤への十分な分散性が得られない場合があり、高濃度で凝集する場合がある。被覆有機樹脂の含有量が多すぎても分散性がさらに向上することなく、屈折率が低下し所望の屈折率を有するリン含有金属酸化物粒子を得ることが困難な場合がある。

【0033】

前記被覆用の有機樹脂としてはアクリル系樹脂および/またはメタクリル系樹脂であることが好ましい。

【0034】

なかでも、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパントトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメテクリレート、イソデシルメテクリレート、n-ラウリルアクリレート、n-ステアリルアクリレート、1,6-ヘ、サンジオールジメタクリレート、パーフルオロオクチルエチルメタクリレート、トリフロロエチルメテクリレート、ウレタンアクリレート、フェノールノボラック型エポキシアクリレート、ビスフェノール型エポキシアクリレート等およびこれらの混合物は好適に採用することができる。

40

【0035】

50

本発明のリン含有金属酸化物微粒子の屈折率は 1.75 ~ 2.20、さらには 1.80 ~ 2.10 の範囲にあることが好ましい。リン含有金属酸化物微粒子の屈折率が前記範囲にあれば、用いる基材の屈折率が高い場合（概ね基材の屈折率が 1.60 以上）においても透明被膜の屈折率とを同じにすることができると干渉縞がない透明被膜を得ることができる。

【0036】

本発明のリン含有金属酸化物微粒子の屈折率は、金属酸化物粒子の種類、リン酸化物の含有量、表面処理材、樹脂被覆材の種類、量によって異なる。但し、リン酸化物の屈折率は 2.3 程度で、酸化チタン、酸化ジルコニウムに対して大きな差が無く、このため、リン酸化物による変化は小さい。

10

【0037】

つぎに、本発明に係るリン含有金属酸化物微粒子の製造方法について説明する。

[リン含有金属酸化物微粒子の製造方法]

本発明に係るリン含有金属酸化物微粒子の製造方法は、下記の工程（a）～（d）からなることを特徴としている。

（a）平均粒子径が 5 ~ 50 nm の範囲にある金属酸化物微粒子の水分散液に、リン酸水溶液を、得られるリン含有金属酸化物微粒子中のリンの含有量が P_2O_5 として 0.1 ~ 15 重量% の範囲となるように添加する工程

（b）リン酸を吸着させる工程

（c）微粒子を分離し、乾燥したのち、150 ~ 480 で加熱処理する工程

20

工程（a）

平均粒子径が 5 ~ 50 nm の範囲にある金属酸化物微粒子の水分散液に、リン酸水溶液を、得られるリン含有金属酸化物微粒子中のリンの含有量が P_2O_5 として 0.1 ~ 15 重量% の範囲となるように添加する。

【0038】

金属酸化物微粒子としては前記した酸化チタン微粒子および / または酸化ジルコニウム微粒子が用いられる。

【0039】

酸化チタン微粒子または酸化ジルコニウム微粒子水分散液を調整するが分散液の濃度は特に制限はないが概ね 1 ~ 30 重量% の範囲にあることが好ましい。

30

【0040】

金属酸化物微粒子水分散液の濃度が少ないと、生産性が低下し、経済性が不利になり、多すぎても、強く凝集した五酸化アンチモン微粒子となる場合がある。

【0041】

金属酸化物微粒子水分散液にリン酸を添加する。なお、リン酸以外にリン酸アンモニウム等のリン化合物を用いることもできるが、定量的に含有しない場合があり、経済性の点からも不利である。また、分散液の温度は特に制限はないが、通常常温で行う。

【0042】

リン酸の添加量は、得られるリン含有金属酸化物微粒子中のリンの含有量が P_2O_5 として 0.1 ~ 15 重量% となるように添加する。

40

【0043】

リン酸の添加速度は、一時に添加しても良いが、連続的にあるいは断続的にすることが好ましく、製造装置、製造規模等によって異なるが、例えば、含有量基準で 1 重量% を概ね 0.5 分 ~ 30 分の速度で添加することが好ましい。

工程（b）

次に添加したリン酸を金属酸化物微粒子表面に吸着させる。リン酸を添加した後、必要に応じて攪拌を継続してもよい。

【0044】

吸着は加温下で行っても良い。この時、温度は 40 ~ 120、さらには 50 ~ 95 の範囲にあることが好ましい。

50

【 0 0 4 5 】

このような吸着工程を経ることによって、リン含有酸化チタン微粒子ではより耐候性に優れた微粒子となり、リン含有酸化ジルコニウム微粒子ではより分散性、安定性に優れた微粒子となる。

工程 (c)

ついで、微粒子を分散液より分離し、乾燥する。分離する方法としては、濾過分離法、遠心分離法等が採用できる。

【 0 0 4 6 】

乾燥方法としては、乾燥できれば特に制限はなく、従来公知の方法が採用できる。

【 0 0 4 7 】

得られた微粒子を、150～480 で加熱処理する。

【 0 0 4 8 】

加熱処理は、より好ましくは200～400 で概ね0.5～5時間である。加熱処理温度が低すぎると、十分にリン酸が吸着・複合化することができない場合がある。加熱処理温度が高すぎても、リンが粒子内部に拡散し、固溶化あるいはドーピングするためか分散安定性が不十分となる場合があり、温度によっては金属酸化物粒子が強く凝集し、塊砕が困難となることから透明被膜に用いた場合、透明性、基材との密着性、耐擦傷性等が不十分となる場合がある。加熱処理したリン含有金属酸化物微粒子は、そのまま分散媒に分散させて用いることもできるが、必要に応じて塊砕して用いることもできる。

【 0 0 4 9 】

塊砕することによって、非凝集で、分散性に優れたリン含有金属酸化物微粒子を得ることができ、高濃度でも安定性に優れたリン含有金属酸化物微粒子分散液となる。また、後述する工程 (d) での有機珪素化合物での表面処理、工程 (e) での樹脂被覆が均一になるためか、さらに分散性に優れたリン含有金属酸化物微粒子を得ることができる。

【 0 0 5 0 】

また、リン含有金属酸化物微粒子は屈折率が1.75～2.20、さらには1.80～2.10の範囲にあることが好ましい。

【 0 0 5 1 】

本発明では、前記工程 (c) について、下記の第1態様、第2態様を実施することが好ましい。

(i) 第1態様

工程 (d)

加熱処理 (c) の後、必要に応じて塊砕し、得られたリン含有金属酸化物微粒子をアルコールと混合して、アルコール分散液を調製する。リン含有金属酸化物微粒子アルコール分散液の濃度は1～30重量%、さらには2～20重量%の範囲にあることが好ましい。アルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール、2-プロパノール (I P A)、ブタノール、ジアセトンアルコール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコールなどが挙げられる。

【 0 0 5 2 】

ついで、リン含有金属酸化物微粒子アルコール分散液に、下記式 (1) で表される有機珪素化合物を、有機珪素化合物の含有量が固形分 ($R_n - SiO_{(4-n)/2}$) としてリン含有金属酸化物微粒子に対して1～50重量%の範囲となるように添加し、水および有機珪素化合物加水分解用触媒を添加して有機珪素化合物の加水分解物で表面処理する。



(但し、式中、Rは炭素数1～10の非置換または置換炭化水素基であって、互いに同一であっても異なってもよい。X：炭素数1～4のアルコキシ基、水酸基、ハロゲン、水素、n：1～3の整数)

このような有機珪素化合物として、具体的には、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェ

10

20

30

40

50

ニルジエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビ
 ニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（メトキシエトキシ）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、メチル-3,3,3-トリフルオロプロピルジメトキシシ
 ラン、-（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、-グリシドキ
 シメチルトリメトキシシラン、-グリシドキシメチルトリエキシシラン、-グリシドキ
 シエチルトリメトキシシラン、-グリシドキシエチルトリエトキシシラン、-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、-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン
 、-（-グリシドキシエトキシ）プロピルトリメトキシシラン、-（メタ）アクリ
 ロオキシメチルトリメトキシシラン、-（メタ）アクリロオキシメチルトリエキシシラ
 ン、-（メタ）アクリロオキシエチルトリメトキシシラン、-（メタ）アクリロオキシ
 エチルトリエトキシシラン、-（メタ）アクリロオキシプロピルトリメトキシシラン、
 -（メタ）アクリロオキシプロピルトリエトキシシラン、-（メタ）アクリロオキシプロ
 ピルトリエトキシシラン、-（メタ）アクリロオキシプロピルトリエトキシシラン、
 ブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラ
 オクチルトリエトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、
 イソブチルトリエトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、オクチルトリエトキシシ
 ラン、デシルトリエトキシシラン、3-ウレイドイソプロピルプロピ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、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イソプロポキシシラン、トリフルオロプ
 ロピルトリメトキシシラン、N-（アミノエチル）-アミノプロピルメチルジメトキシ
 シラン、N-（アミノエチル）-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル
 -アミノプロピルトリメトキシシラン、-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、
 トリメチルシラノール、メチルトリクロロシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチル
 ジエトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、ジイソブチルジメトキシシラン、
 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、-グリシドキシプロピル
 メチルジエトキシシラン、-（メタ）アクリロオキシプロピルメチルジエトキシシラン
 、N-（アミノエチル）-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、-メルカプトプ
 ロピルメチルジメトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、シクロヘキシルメチルジメト
 キシシラン、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラノール、トリフェニルシラノール
 、トリメチルメトキシシラン、トリメチルクロロシラン、n-オクチルジメチルクロロシ
 ラン等が挙げられる。

【0053】

有機珪素化合物の添加量は、固形分（ $R_n - SiO_{(4-n)/2}$ ）としてリン含有金属酸化物
 微粒子の1～50重量%、さらには2～40重量%の範囲となるように添加することが好
 ましい。

【0054】

有機珪素化合物の添加量が、少ないと、得られるリン含有金属酸化物微粒子の高濃度安
 定性、マトリックス成分への分散性が不十分となる場合があり、加えて屈折率が高すぎて
 基材、マトリックス成分の屈折率によっては基材と透明被膜の屈折率を同一に調整できな
 い場合がある。有機珪素化合物の添加量が、多すぎても、さらに分散性が向上することも
 無く、屈折率が低下し所望の屈折率を有するリン含有金属酸化物粒子を得ることが困難な
 場合がある。

【0055】

水および加水分解用触媒を添加して有機珪素化合物を加水分解する。このとき、添加す
 る水のモル数（ M_{H_2O} ）と有機珪素化合物のモル数（ M_{OC} ）とのモル比（ $M_{H_2O} / (M_{OC})$ ）
 が1～300、さらには5～200の範囲にあることが好ましい。

【0056】

モル比（ $M_{H_2O} / (M_{OC})$ ）が小さいと、加水分解が不十分となり、未加水分解有機珪
 素化合物を除去する必要がある、除去したとしても得られるリン含有金属酸化物微粒子の

高濃度での安定性が不十分となる場合がある。モル比 (M_{H_2O}) / (M_{OC}) が高すぎても、後に水を除去する必要があるがその除去が困難であり、後述する有機溶媒を用いる透明被膜形成用塗布液に用いた場合、安定性が不十分となり、高濃度で安定な塗布液が得られない場合がある。

【0057】

また、加水分解用触媒としてはアンモニアが好ましい。アンモニアを用いると、塗布液に残存しても除去することが容易であり、残存量が少量であれば塗布液の安定性を大きく損なうことはなく、この塗布液を用いて形成した透明被膜の性能を損なうこともない。添加するアンモニアのモル数 (M_{NH_3}) と有機珪素化合物のモル数 (M_{OC}) とのモル比 (M_{NH_3}) / (M_{OC}) は 0.1 ~ 12、さらには 0.2 ~ 10 の範囲にあることが好ましい。

10

【0058】

モル比 (M_{NH_3}) / (M_{OC}) が小さいと、加水分解が不十分となり、未加水分解有機珪素化合物を除去する必要がある、除去したとしても高濃度安定性に優れたリン含有金属酸化物微粒子を得ることが困難である。

【0059】

モル比 (M_{NH_3}) / (M_{OC}) が 12 を超えると、未加水分解物が残留することはなくなるものの、アンモニアが多く残留するようになり、塗布液の安定性、透明被膜の性能 (耐擦傷性、透明性、外観等) が不十分となり、このため、残存するアンモニアを除去する必要がある。

20

【0060】

水およびアンモニアの添加方法は、各々個別に添加することもできるが、アンモニア水として添加することが好ましい。

【0061】

得られた有機珪素化合物 (その加水分解物) で表面処理したリン含有金属酸化物微粒子分散液はそのまま用いることもできるが、必要に応じて塗布液に用いる分散媒に限外濾過膜法、蒸留法等により溶媒置換することが好ましい。

【0062】

分散媒としてはエーテル類、エステル類、ケトン類、アルコール類から選ばれる 1 種または 2 種以上が挙げられる。

30

(ii) 第 2 態様

本発明では、前記工程 (c) について、下記の工程 (e) を実施してもよい。

工程 (e)

リン含有酸化チタン微粒子またはリン含有酸化ジルコニウム微粒子と分散媒と有機樹脂とを、有機樹脂の含有量が固形分としてリン含有金属酸化物微粒子に対して 1 ~ 300 重量 % の範囲となるように混合し、メカノケミカル処理する。これによって、有機樹脂被覆層が形成される。

【0063】

有機樹脂としては前記したアクリル系樹脂および / またはメタクリル系樹脂であることが好ましい。

40

【0064】

また、分散媒としては、エーテル類、エステル類、ケトン類、アルコール類から選ばれる 1 種または 2 種以上であることが好ましい。

【0065】

有機樹脂の添加量が固形分としてリン含有金属酸化物微粒子に対して 1 重量 % 未満の場合は、マトリックス成分、溶剤への十分な分散性が得られない場合があり、高濃度で凝集する場合がある。

【0066】

被覆有機樹脂の含有量が固形分としてリン含有金属酸化物微粒子に対して 300 重量 % を超えても分散性がさらに向上することも無く、屈折率が低下し所望の屈折率を有するリ

50

ン含有金属酸化物粒子を得ることが困難な場合がある。

【0067】

有機樹脂の添加量が固形分としてリン含有金属酸化物微粒子に対して300重量%を超えても分散性がさらに向上することも無く、屈折率が低下し所望の屈折率を有するリン含有金属酸化物粒子を得ることが困難な場合がある。

【0068】

有機樹脂の添加量のさらに好ましい範囲は固形分としてリン含有金属酸化物微粒子に対して2~200重量%である。

【0069】

メカノケミカル処理する方法としては前記金属酸化物粒子、被覆用樹脂、配合比率および濃度を採用する以外は従来公知の方法を採用することができる。

【0070】

例えば、ヘンシェルミキサー、ホモミキサー、ホモジナイザー、ビーズミル等に有機溶媒、金属酸化物粒子および樹脂被覆材を所定量計量し、高速で攪拌する。攪拌速度は使用する装置、方式等によって異なるが、あまりに低速であると均一に樹脂を被覆できない場合、粒子と樹脂との結合が不充分となる場合等があり、樹脂被覆金属酸化物粒子分散ゾルの安定性が不充分となることがあり、このような樹脂被覆金属酸化物粒子分散ゾルを用いた透明被膜形成用塗料の安定性が低下し、最終的に得られる透明被膜の透明性、ヘイズ、膜強度、耐擦傷性、基材との密着性等が不充分となることがある。

【0071】

このようにして得られる有機珪素化合物で表面処理した、あるいは有機樹脂で被覆したリン含有金属酸化物微粒子分散液の濃度は固形分として5~60重量%、さらには20~60重量%の範囲にあることが好ましい。

【0072】

本発明の有機珪素化合物で表面処理した、あるいは有機樹脂で被覆したリン含有金属酸化物微粒子分散液は、特に30~60重量%の高濃度でも長期にわたって安定である。

【0073】

また、有機珪素化合物で表面処理、あるいは有機樹脂で被覆したリン含有金属酸化物微粒子は屈折率が1.75~2.20、さらには1.80~2.10の範囲にあることが好ましい。

【0074】

つぎに、本発明に係る透明被膜付基材について説明する。

[透明被膜付基材]

本発明に係る透明被膜付基材は、基材と、基材の一方の表面上に形成された透明被膜とからなり、該透明被膜がマトリックス成分と前記したリン含有金属酸化物微粒子とを含んでなることを特徴としている。

基材

本発明に用いる基材としては、従来公知のガラス、ポリカーボネート、アクリル樹脂、トリアセチルセルロース基材、ポリオレフィン系樹脂基材、ポリビニルアルコール系樹脂基材、ポリエーテルスルホン系樹脂基材、PET、プラスチックフィルム等、プラスチックパネル等を用いることができる。

【0075】

なかでも、PETは透明性高く、機械的強度に優れ、且つ、温度、湿度等の変化に対する寸法安定性がよく汎用性の高い基材であるので好ましい。

【0076】

このような基材は、屈折率が1.50~1.70さらには1.60~1.70の範囲にあることが好ましい。

リン含有金属酸化物微粒子

リン含有金属酸化物微粒子としては、前記したリン含有金属酸化物微粒子、前記した有機珪素化合物で表面処理した、あるいは有機樹脂で被覆したリン含有金属酸化物微粒子が

10

20

30

40

50

用いられる。

【0077】

透明被膜中のリン含有金属酸化物微粒子の含有量は、固形分として10～80重量%、さらには20～70重量%の範囲にあることが好ましい。

【0078】

透明被膜中のリン含有金属酸化物微粒子の含有量が、固形分として10重量%未満の場合は所望の屈折率1.60を有し、基材との密着性、耐擦傷性、強度等に優れた透明被膜を得ることが困難となる。

【0079】

透明被膜中のリン含有金属酸化物微粒子の含有量が、固形分として80重量%を超えると、基材との密着性が低下し、さらに耐擦傷性、強度が低下する場合がある。

10

マトリックス成分

マトリックス成分として、前記式(1)で表される有機珪素化合物の加水分解物であるゾルゲル法マトリックス形成成分の硬化したゾルゲル法マトリックス成分、有機樹脂マトリックス形成成分が硬化した有機樹脂マトリックス成分を用いることができる。このうち、本発明では、有機樹脂マトリックス成分を好適に用いることができる。(通常、有機樹脂マトリックス成分で、酸化チタン系粒子を用いると耐候性の問題となることがあるが、本発明ではかかる問題は解消される)

有機樹脂マトリックス形成成分として、たとえば、従来から用いられているポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂、熱可塑性アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、フッ素樹脂、酢酸ビニル樹脂、シリコーンゴムなどの熱可塑性樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、ケイ素樹脂、ブチラル樹脂、反応性シリコーン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、熱硬化性アクリル樹脂、紫外線硬化型アクリル樹脂などの熱硬化性樹脂、紫外線硬化型アクリル樹脂などが挙げられる。さらにはこれら樹脂の2種以上の共重合体や変性体であってもよい。

20

【0080】

これらの樹脂は、エマルジョン樹脂、水溶性樹脂、親水性樹脂であってもよい。さらに、熱硬化性樹脂の場合、紫外線硬化型のものであっても、電子線硬化型のものであってもよく、熱硬化性樹脂の場合、硬化触媒が含まれていてもよい。

【0081】

本発明では、前記工程(d)で得られたリン含有金属酸化物微粒子を用いる場合は、親水性有機樹脂マトリックス形成成分が用いられる。

30

【0082】

親水性有機樹脂マトリックス形成成分としては、具体的には、水酸基(OH基)、アミノ基、カルボキシル基、スルホ基等の親水性官能基を有する(メタ)アクリル酸エステル樹脂が挙げられ、例えば、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等の他、ジエチルアミノメチルメタクリレート、ジメチルアミノメチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシブチルメタクリレート、2-ヒドロキシ3フェノキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-アクリロキシプロピルアクリレート、メトキシトリエチレングリコールジメタクリレート、ブトキシジエチレングリコールメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテルアクリレート、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテルアクリレート、ジエチレングリコールジグリシジルエーテルジアクリレート、ジプロピレングリコールジグリシジルエーテルジアクリレート、2-メタクリロキシエチルコハク酸、2-アクリロキシエチルコハク酸、2-アクリロキシエチルフタル酸、2-メタクリロキシエ

40

50

チルヘキサヒドロフタル酸、2 - アクロイロキシエチル - 2 - ヒドロキシエチルフタル酸、2 - メタクリロイロキシエチルアシッドホスフェート、2 - メタクリロイロキシエチルアシッドホスフェート、2 - アクロイロキシエチルアシッドフォスフェート、2 ヒドロキシ - 3 フェノキシプロピルアクリレート、ビスフェノール A ジグリシジルエーテルメタクリル酸付加物、ビスフェノール A ジグリシジルエーテルアクリル酸付加物、およびこれらの混合物あるいはこれら樹脂の 2 種以上の共重合体や変性体であってもよい。

【0083】

また、有機珪素化合物で表面処理した、あるいは有機樹脂で被覆したリン含有金属酸化物微粒子を用いる場合は、疎水性有機樹脂マトリックス形成成分が用いられる。

【0084】

疎水性有機樹脂マトリックス形成成分としては、ビニル基、ウレタン基、エポキシ基、(メタ)アクリロイル基、 CF_2 基等の疎水性官能基を有する多官能(メタ)アクリル酸エステル樹脂が挙げられ、具体的にはペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、2 - エチルヘキシルメタクリレート、イソデシルメタクリレート、n-ラウリルアクリレート、n - ステアリルアクリレート、1, 6 - ヘ、サンジオールジメタクリレート、パーフルオロオクチルエチルメタクリレート、トリフロロエチルメタクリレート、ウレタンアクリレート等およびこれらの混合物が挙げられる。

【0085】

透明被膜中のマトリックス成分の含有量は、固形分として 20 ~ 90 重量%、さらには 30 ~ 80 重量%の範囲にあることが好ましい。

【0086】

透明被膜中のマトリックス成分が少ないと、基材との密着性が低下し、さらに耐擦傷性、強度が低下する場合がある。透明被膜中のマトリックス成分が多すぎても、所望の屈折率 1.60 を有し、基材との密着性、耐擦傷性、強度等に優れた透明被膜を得ることが困難となる。

【0087】

透明被膜の膜厚は 0.5 ~ 20 μm 、さらには 2 ~ 10 μm の範囲にあることが好ましい。透明被膜が薄いと、透明被膜が薄く透明被膜表面に加わる応力を充分吸収することができないために、耐擦傷性等ハードコート機能が不充分となる。透明被膜が厚すぎても、膜の厚さが均一になるように塗布したり、均一に乾燥することが困難となり、さらに収縮が大きくなるのでカーリング(ハードコート膜付基材が湾曲)が生じることがある。また、膜厚が厚すぎて透明性が不充分となることがある。

【0088】

このような透明被膜の屈折率は基材の屈折率との差が 0.02 以下であることが好ましい。透明被膜の屈折率と基材の屈折率との差が大きくなると干渉縞を生じる問題がある。

【0089】

このような透明被膜は、後述する本発明に係る透明被膜形成用塗布液を塗布、乾燥、硬化することによって形成することができる。

【0090】

つぎに、本発明に係る透明被膜形成用塗布液について説明する。

透明被膜形成用塗布液

本発明に係る透明被膜形成用塗布液は、マトリックス形成成分と請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のリン含有金属酸化物微粒子と分散媒とを含んでなり、全固形分濃度が 1 ~ 60 重量%の範囲にあり、リン含有金属酸化物微粒子の濃度が固形分として 0.1 ~ 48 重量%の範囲にあり、マトリックス形成成分の濃度が固形分として 0.2 ~ 54 重量%の範囲にあることを特徴としている。

10

20

30

40

50

マトリックス形成成分

マトリックス形成成分としては、前記マトリックス形成成分が用いられる。なお硬化性樹脂の場合硬化前（反応前）モノマーと重合開始剤とからなり、熱可塑性樹脂の場合、重合体からなる。

リン含有金属酸化物微粒子

リン含有金属酸化物微粒子としては、前記リン含有金属酸化物微粒子、有機珪素化合物で表面処理した、あるいは有機樹脂で被覆したリン含有金属酸化物微粒子が用いられる。

【0091】

分散媒

分散媒としては、水分散媒であってもアルコールなどの有機溶媒であってもよく、適宜選択して用いることができる。本発明に用いる分散媒としては前記有機樹脂マトリックス形成成分、必要に応じて用いる重合開始剤を溶解あるいは分散できるとともにリン含有金属酸化物微粒子を均一に分散することができる、従来公知の分散媒を用いることができる。

10

【0092】

リン含有金属酸化物微粒子をそのまま用いる場合は親水性分散媒が用いられ、例えば、水；メタノール、エタノール、プロパノール、2-プロパノール（IPA）、ブタノール、ジアセトンアルコール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコールなどのアルコール類；エチレングリコール、ヘキシレングリコールなどのグリコール類；ジエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールイソブтилエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プルピレングリコールモノエチルエーテル等のエーテル類を含む親水性分散媒等が挙げられる。

20

【0093】

また、有機珪素化合物で表面処理した、あるいは有機樹脂被覆したリン含有金属酸化物微粒子を用いる場合は疎水性分散媒が用いられ、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プルピル、酢酸イソブтил酢酸イソブチル、酢酸ブチル、酢酸イソペンチル、酢酸ペンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸2-エチルブチル、酢酸シクロヘキシル、エチレングリコールモノアセタート等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトンメチルイソブチルケトン、ブチルメチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、ジプロピルケトン、メチルペンチルケトン、ジイソブチルケトン等のケトン類、トルエン等の疎水性分散媒が挙げられる。

30

【0094】

透明被膜形成用塗布液の全固形分濃度は1～60重量%、さらには20～60重量%の範囲にあることが好ましい。本発明では、特に、40～60重量%の範囲という高濃度にあることも好ましい。

【0095】

透明被膜形成用塗布液の全固形分濃度が前記範囲にあれば、高屈折率の基材を用いた場合に、干渉縞が無く、ハードコート性に優れた透明被膜を得ることができる。

40

【0096】

本発明では、前記有機珪素化合物で表面処理した、あるいは有機樹脂被覆したリン含有金属酸化物微粒子を用いると、高固形分濃度、たとえば40～60重量%でも安定な塗布液が得られ、少ない回数で厚膜の透明被膜を形成することができ、且つ、外観欠点がなく、クラック等のない透明被膜を得ることができる。

【0097】

透明被膜形成用塗布液中のリン含有金属酸化物微粒子の濃度は固形分として0.1～48重量%、さらには2～42重量%の範囲にあることが好ましい。

【0098】

透明被膜形成用塗布液中のリン含有金属酸化物微粒子の濃度が固形分として0.1重量

50

%未満の場合は所望の屈折率を有した透明被膜を得ることができない場合がある。

【0099】

透明被膜形成用塗布液中のリン含有金属酸化物微粒子の濃度が固形分として48重量%を超えると、得られる透明被膜の基材との密着性、耐擦傷性、強度、透明性等が不十分となる場合がある。

【0100】

透明被膜形成用塗布液中のマトリックス形成成分の濃度は、固形分として0.2～54重量%、さらには4～48重量%の範囲にあることが好ましい。マトリックス形成成分が少ないと、基材との密着性が低下し、さらに耐擦傷性、強度が低下する場合がある。マトリックス形成成分が多すぎても、所望の屈折率を有し、かつ基材との密着性、耐擦傷性、強度等に優れた透明被膜を得ることが困難となる。

10

【0101】

本発明では(耐候性、安定性に優れた)高屈折率の粒子を使用し、高屈折率の透明被膜が得られ、高屈折率の基材を用いても、屈折率差の小さい(干渉縞の無い)透明被膜が得られる。また、従来公知の低屈折率粒子では使用が困難であった、1.60の屈折率を達成できる。

【0102】

以上の塗布液をディップ法、スプレー法、スピナー法、ロールコート法等の周知の方法で前記した基材に塗布し、乾燥し、加熱処理、紫外線照射等によって硬化させることによって透明被膜を形成することができる。

20

[実施例]

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

[実施例1]

樹脂被覆リン含有ジルコニウム微粒子(1)の調製

純水1,300gにオキシ塩化ジルコニウム8水和物($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)35gを溶解し、これに濃度10重量%のKOH水溶液123gを添加してジルコニウム水酸化物ヒドロゲル(ZrO_2 濃度1重量%)を調製した。ついで、限外濾過膜法で電導度が0.5mS/cm以下になるまで洗浄した。

【0103】

30

得られた ZrO_2 として濃度1重量%のジルコニウム水酸化物ヒドロゲル2,000gに濃度10重量%のKOH水溶液400gを加えて十分攪拌した後、濃度35重量%の過酸化水素水溶液200gを加えた。このとき、激しく発泡して溶液は透明になり、pHは11.5であった。

【0104】

この溶液をオートクレーブに充填し、150℃で11時間水熱処理を行った後、遠心沈降法により分離し、十分に洗浄して固形分濃度10重量%のジルコニア微粒子(1)水分散液を調製した。

【0105】

ついで、固形分濃度10重量%のジルコニア微粒子(1)水分散液1000gに対してリン酸(関東化学(株)製:純度85%)8.1gを10分かけて添加し、10分攪拌した。その後、バットに取り出し180℃で17時間加熱し、リン含有ジルコニウム微粒子(1)を得た。得られた微粒子のリンの P_2O_5 としての含有量、屈折率を表に示した。

40

【0106】

次に、リン含有ジルコニウム微粒子(1)120g、有機溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)224g、フェノールノボラック型エポキシアクリレート(新中村化学(株)製:NKエステルEA-6320)120gを、石英ビーズ628gを入れたビーズミルに充填し、メカノケミカル処理した後、石英ビーズを分離して固形分濃度25重量%の有機樹脂被覆リン含有ジルコニウム微粒子(1)分散液を調製した。有機樹脂被覆リン含有ジルコニウム微粒子(1)の平均粒子径および屈折率を測定し、結果

50

を表に示す。

【 0 1 0 7 】

粒子の屈折率の測定方法

- (1) 分散液をエバポレーターに採り、分散媒を蒸発させる。
 (2) これを 1 2 0 で乾燥し、粉末とする。
 (3) 屈折率が既知の標準屈折液を 2、3 滴ガラス板上に滴下し、これに上記粉末を混合する。
 (4) 上記 (3) の操作を種々の標準屈折液で行い、混合液が透明になったときの標準屈折液の屈折率を微粒子の屈折率とする。

10

透明被膜形成用塗布液 (1) の調製

有機樹脂被覆リン含有ジルコニウム微粒子分散液 (1) 3 . 5 6 g に紫外線硬化樹脂 (大日本インキ (株) 製 : ユニデック 1 7 - 8 2 4 - 9、固形分濃度 7 9 重量 %) 0 . 8 9 g と光重合開始剤 1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン (チバジャパン (株) 製 : イルガキュア 1 8 4、P G M E で固形分濃度 1 0 % に溶解) 0 . 5 3 g とを十分に混合して固形分濃度 3 6 重量 % の透明導電性被膜形成用塗布液 (1) を調製した。得られた塗布液の安定性を評価し、結果を表に示す。

【 0 1 0 8 】

なお、分散液の安定性は以下の加速試験法によった。

【 0 1 0 9 】

塗布液を 7 0 で静置しながら、粘度計 (東機産業 (株) 製 : B L 型) により粘度が 1 , 0 0 0 c p を超えるまでの日数を測定した。

20

透明被膜付基材 (1) の製造

透明導電性被膜形成用塗布液 (1) を易接着層付 P E T フィルム (東洋紡績 (株) 製 : コスモシャイン A 4 3 0 0) にパーコーター法 (# 2 0) で塗布し、8 0 で 1 分間乾燥した後、高圧水銀灯 (6 0 0 m J / c m ²) を照射して硬化させ、透明導電性被膜付基材 (1) を調製した。このときの透明導電性被膜の厚さは 3 μ m であった。

【 0 1 1 0 】

この透明導電性被膜付基材 (1) の屈折率、全光線透過率、ヘーズ、密着性、鉛筆硬度、耐擦傷性および耐候性を表に示す。全光線透過率およびヘーズは、ヘーズメーター (スガ試験機 (株) 製) により、表面抵抗は表面抵抗計 (三菱油化 (株) 製 : L O R E S T A) で測定し、結果を表に示した。

30

屈折率

被膜の屈折率は、エリブソメーター (U L V A C 社製、E M S - 1) により測定した。

鉛筆硬度

鉛筆硬度は、J I S K 5 4 0 0 に準じて、鉛筆硬度試験器で測定した。即ち、透明導電性被膜表面に対して 4 5 度の角度に鉛筆をセットし、所定の加重を負荷して一定速度で引っ張り、傷の有無を観察した。

耐擦傷性の測定

0 0 0 0 スチールウールを用い、荷重 1 0 0 0 g / c m ² で 2 0 回摺動し、膜の表面を目視観察し、以下の基準で評価し、結果を表に示した。

40

【 0 1 1 1 】

評価基準 :

- 筋条の傷が認められない :
 筋条に傷が僅かに認められる :
 筋条に傷が多数認められる :
 面が全体的に削られている : x

密着性

透明導電性被膜付基材 (1) の表面にナイフで縦横 1 m m の間隔で 1 1 本の平行な傷を付け 1 0 0 個の升目を作り、これにセロファンテープを接着し、次いで、セロファンテープを剥離したときに被膜が剥離せず残存している升目の数を、以下の 3 段階に分類することに

50

よって密着性を評価した。結果を表に示す。

【0112】

残存升目の数90個以上 :
残存升目の数85～89個 :
残存升目の数84個以下 :

耐候性

透明被膜付基材(1)を退色試験用水銀ランプ(東芝(株)製H400-E)により透明被膜表面に紫外線を24時間照射し、色の目視確認を行い、以下の基準で評価する。なお、ランプと透明被膜表面との照射距離は、70mmとし、ランプの出力は、透明被膜表面温度が 45 ± 5 となるように調整する。

10

【0113】

あまり変色が認められない :
若干の変色が認められる :
明らかな変色が認められる : x

干渉縞

透明被膜付基材(1)の干渉縞の有無を目視によって確認する。

【0114】

干渉縞が認められない :
若干の干渉縞が認められる :
明らかに干渉縞が認められる : x

20

[実施例2]

樹脂被覆リン含有酸化ジルコニウム微粒子(2)の調製

実施例1において、リン酸(関東化学(株)製:純度85重量%)を1.6g用いた以外は同様にしてリン含有酸化ジルコニウム微粒子(2)を得た。リン含有酸化ジルコニウム微粒子(2)のリンの P_2O_5 としての含有量、屈折率を表に示した。

【0115】

ついで、リン含有酸化ジルコニウム微粒子(2)を用いた以外は実施例1と同様にして、固形分濃度25重量%の樹脂被覆リン含有酸化ジルコニウム微粒子(2)分散液を調製した。有機樹脂被覆リン含有ジルコニウム微粒子(2)の平均粒子径および屈折率を測定し、結果を表に示す。

30

透明被膜形成用塗布液(2)の調製

実施例1において、樹脂被覆リン含有酸化ジルコニウム微粒子(2)分散液を用いた以外は同様にして固形分濃度36重量%の透明被膜形成用塗布液(2)を調製した。透明被膜形成用塗布液(2)の安定性を評価し、結果を表に示す。

透明被膜付基材(2)の製造

実施例1において、透明被膜形成用塗布液(2)を用いた以外は同様にして透明被膜付基材(2)を調製した。このときの透明被膜の厚さは3 μ mであった。得られた透明被膜付基材(2)の屈折率、全光線透過率、ヘーズ、密着性、鉛筆硬度、耐擦傷性および耐候性を表に示す。

40

[実施例3]

樹脂被覆リン含有酸化ジルコニウム微粒子(3)の調製

実施例1において、リン酸(関東化学(株)製:純度85重量%)を16.2g用いた以外は同様にしてリン含有酸化ジルコニウム微粒子(3)を得た。リン含有酸化ジルコニウム微粒子(3)のリンの P_2O_5 としての含有量、屈折率を表に示した。ついで、リン含有酸化ジルコニウム微粒子(3)を用いた以外は実施例1と同様にして、固形分濃度25重量%の樹脂被覆リン含有酸化ジルコニウム微粒子(3)分散液を調製した。有機樹脂被覆リン含有ジルコニウム微粒子(3)の平均粒子径および屈折率を測定し、結果を表に示す。

透明被膜形成用塗布液(3)の調製

実施例1において、樹脂被覆リン含有酸化ジルコニウム微粒子(3)分散液を用いた以外は同様にして固形分濃度36重量%の透明被膜形成用塗布液(3)を調製した。透明被膜形

50

成用塗布液(3)の安定性を評価し、結果を表に示す。

透明被膜付基材(3)の製造

実施例1において、透明被膜形成用塗布液(3)を用いた以外は同様にして透明被膜付基材(3)を調製した。このときの透明被膜の厚さは $3\mu\text{m}$ であった。

得られた透明被膜付基材(3)の屈折率、全光線透過率、ヘーズ、密着性、鉛筆硬度、耐擦傷性および耐候性を表に示す。

[実施例4]

樹脂被覆リン含有酸化チタン微粒子(4)分散液の調製

18.3gの4塩化チタンを純水で希釈して TiO_2 として1.0重量%含有する水溶液を得た。これを攪拌しながら、濃度15重量%のアンモニア水を添加し、 $\text{pH}9.5$ の白色スラリーを得た。このスラリーを濾過洗浄し、 TiO_2 として濃度10.2重量%の水和酸化チタンゲルのケーキを得た。このケーキと濃度5重量%過酸化水素水400gを混合し、ついで80℃で2時間加熱して溶解し、 TiO_2 として濃度1.0重量%のペルオキシチタン酸水溶液を得た。

【0116】

ついで、オートクレーブに入れ、250℃で5時間、飽和蒸気圧下で水熱処理を行って酸化チタン微粒子(1)分散液を調製した。酸化チタン微粒子(1)分散液を純水を用い、限外濾過膜法で洗浄して、固形分(TiO_2)濃度20重量%の酸化チタン微粒子(4)水分散液を得た。

【0117】

ついで、濃度20重量%酸化チタン微粒子(4)分散液500gに対してリン酸(関東化学(株)製：純度85%)を8.1gを10分かけて添加し、10分間攪拌した。その後、バットに取り出し180℃で17時間加熱して乾燥し、リン含有酸化チタン微粒子(4)を得た。得られたリン含有酸化チタン微粒子(4)のリンの P_2O_5 としての含有量、屈折率を表に示した。

【0118】

次に、リン含有酸化チタン微粒子(4)120g、有機溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)224g、フェノールノボラック型エポキシアクリレート(新中村化学(株)製：NKエステルEA-6320)120gを、石英ビーズ628gを入れたビーズミルに充填し、メカノケミカル処理した後、石英ビーズを分離して固形分濃度25重量%の有機樹脂被覆リン含有酸化チタン微粒子(4)分散液を調製した。有機樹脂被覆リン含有ジルコニウム微粒子(4)の平均粒子径および屈折率を測定し、結果を表に示す。

【0119】

透明被膜形成用塗布液(4)の調製

実施例1において、樹脂被覆リン含有酸化ジルコニウム微粒子(4)分散液を用いた以外は同様にして固形分濃度36重量%の透明被膜形成用塗布液(4)を調製した。透明被膜形成用塗布液(4)の安定性を評価し、結果を表に示す。

透明被膜付基材(4)の製造

実施例1において、透明被膜形成用塗布液(4)を用いた以外は同様にして透明被膜付基材(4)を調製した。このときの透明被膜の厚さは $3\mu\text{m}$ であった。

【0120】

得られた透明被膜付基材(4)の屈折率、全光線透過率、ヘーズ、密着性、鉛筆硬度、耐擦傷性および耐候性を表に示す。

[実施例5]

樹脂被覆リン含有酸化チタン微粒子(5)の調製

実施例4において、リン酸(関東化学(株)製：純度85重量%)を1.6gを用いた以外は同様にしてリン含有酸化チタン微粒子(5)を得た。リン含有酸化チタン微粒子(5)のリンの P_2O_5 としての含有量、屈折率を表に示した。ついで、リン含有酸化チタン微粒子(5)を用いた以外は実施例1と同様にして、固形分濃度25重量%の樹脂被覆リン含

有酸化チタン微粒子(5)分散液を調製した。

【0121】

有機樹脂被覆リン含有チタン微粒子(5)の平均粒子径および屈折率を測定し、結果を表に示す。

透明被膜形成用塗布液(5)の調製

実施例1において、樹脂被覆リン含有酸化チタン微粒子(5)分散液を用いた以外は同様にして固形分濃度36重量%の透明被膜形成用塗布液(5)を調製した。透明被膜形成用塗布液(5)の安定性を評価し、結果を表に示す。

透明被膜付基材(5)の製造

実施例1において、透明被膜形成用塗布液(5)を用いた以外は同様にして透明被膜付基材(5)を調製した。このときの透明被膜の厚さは3 μm であった。

【0122】

得られた透明被膜付基材(5)の屈折率、全光線透過率、ヘーズ、密着性、鉛筆硬度、耐擦傷性および耐候性を表に示す。

[実施例6]

樹脂被覆リン含有酸化チタン微粒子(6)の調製

実施例4において、リン酸(関東化学(株)製:純度85重量%)を16.2gを用いた以外は同様にしてリン含有酸化チタン微粒子(5)を得た。リン含有酸化チタン微粒子(6)のリンの P_2O_5 としての含有量、屈折率を表に示した。

【0123】

ついで、リン含有酸化チタン微粒子(6)を用いた以外は実施例1と同様にして、固形分濃度25重量%の樹脂被覆リン含有酸化チタン微粒子(6)分散液を調製した。

【0124】

有機樹脂被覆リン含有チタン微粒子(6)の平均粒子径および屈折率を測定し、結果を表に示す。

透明被膜形成用塗布液(6)の調製

実施例1において、樹脂被覆リン含有酸化チタン微粒子(6)分散液を用いた以外は同様にして固形分濃度36重量%の透明被膜形成用塗布液(6)を調製した。透明被膜形成用塗布液(6)の安定性を評価し、結果を表に示す。

透明被膜付基材(6)の製造

実施例1において、透明被膜形成用塗布液(6)を用いた以外は同様にして透明被膜付基材(6)を調製した。このときの透明被膜の厚さは3 μm であった。

【0125】

得られた透明被膜付基材(6)の屈折率、全光線透過率、ヘーズ、密着性、鉛筆硬度、耐擦傷性および耐候性を表に示す。

[実施例7]

樹脂被覆リン含有酸化ジルコニウム微粒子(7)の調製

実施例1において、フェノールノボラック型エポキシアクリレート(新中村化学(株)製: NK エステル EA-6320)180gを用いた以外は同様にして固形分濃度25重量%の有機樹脂被覆リン含有ジルコニウム微粒子(7)分散液を調製した。有機樹脂被覆リン含有ジルコニウム微粒子(7)の平均粒子径および屈折率を測定し、結果を表に示す。

透明被膜形成用塗布液(7)の調製

実施例1において、樹脂被覆リン含有酸化ジルコニウム微粒子(7)分散液を用いた以外は同様にして固形分濃度36重量%の透明被膜形成用塗布液(7)を調製した。透明被膜形成用塗布液(7)の安定性を評価し、結果を表に示す。

透明被膜付基材(7)の製造

実施例1において、透明被膜形成用塗布液(7)を用いた以外は同様にして透明被膜付基材(7)を調製した。このときの透明被膜の厚さは3 μm であった。得られた透明被膜付基材(7)の屈折率、全光線透過率、ヘーズ、密着性、鉛筆硬度、耐擦傷性および耐候性を表に示す。

10

20

30

40

50

[実施例8]

有機珪素化合物表面処理リン含有酸化ジルコニウム微粒子(8)の調製

実施例1と同様にして調製したリン含有ジルコニウム微粒子(1)56gを純水282gに分散させ、これに、酒石酸7g、濃度10重量%のKOH水溶液22gを加えて充分攪拌した。ついで、石英メジアを1000gを加え、これを分散機(カンペ(株)製: BATCH SAND)にて分散処理してジルコニアゾルとした。ついで、限外濾過膜を用いて洗浄した後、陰イオン交換樹脂(三菱化学(株)製: SANUPC)40gを加えて脱イオン処理をして、固形分としての濃度1.5重量%のリン含有ジルコニア微粒子(8)分散液を調製した。リン含有酸化ジルコニウム微粒子(8)の平均粒子径は38nmであった。また、屈折率は2.1であった。

10

【0126】

ついで、リン含有酸化ジルコニウム微粒子(8)分散液277gにテトラエトキシシラン(多摩化学工業株式会社製: エチルシリケート-A、 SiO_2 濃度28.8重量%)を4.33g加え、ついでメタノール277gを加えた後、50℃で15時間熟成を行った。ついで、限外濾過膜を用いて溶媒をメタノールに置換した固形分濃度10重量%のリン含有酸化ジルコニウム微粒子アルコール分散液を調製した。

【0127】

この分散液119gに3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(信越化学(株)製: KBM-503)2.38gを加え、50℃で16時間熟成を行った後、蒸留法でプロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)に溶媒置換するとともに濃縮し、有機珪素化合物で表面処理した固形分濃度20重量%のリン含有酸化ジルコニウム微粒子(8)分散液を得た。

20

【0128】

有機珪素化合物表面処理リン含有酸化ジルコニウム微粒子(8)の平均粒子径および屈折率を測定し、結果を表に示す。

【0129】

リン含有酸化ジルコニウム微粒子(8)分散液4.45gに紫外線硬化樹脂(大日本インキ(株)製: ユニデック17-824-9、固形分濃度79重量%)0.89gと光重合開始剤1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(チバジャパン(株)製: イルガキュア184、PGMEで固形分濃度10%に溶解)0.53gとを十分に混合して固形分濃度30重量%の透明被膜形成用塗布液(8)を調製した。得られた塗布液の安定性を評価し、結果を表に示す。

30

透明被膜付基材(8)の製造

透明被膜形成用塗布液(8)を易接着層付PETフィルム(東洋紡績(株)製: コスモシャインA4300)にパーコーター法(#22)で塗布し、80℃で1分間乾燥した後、高圧水銀灯(600mJ/cm²)を照射して硬化させ、透明被膜付基材(1)を調製した。このときの透明被膜の厚さは3μmであった。

【0130】

得られた透明被膜付基材(8)の屈折率、全光線透過率、ヘーズ、密着性、鉛筆硬度、耐擦傷性および耐候性を表に示す。

40

[実施例9]

有機珪素化合物表面処理リン含有酸化ジルコニウム微粒子(9)の調製

実施例8において、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(信越化学(株)製: KBM-503)0.60gを加えた以外は同様にして、固形分濃度20重量%の有機珪素化合物で表面処理したリン含有酸化ジルコニウム微粒子(9)分散液を得た。有機珪素化合物表面処理リン含有酸化ジルコニウム微粒子(9)の平均粒子径および屈折率を測定し、結果を表に示す。

透明被膜形成用塗布液(9)の調製

実施例8において、有機珪素化合物表面処理リン含有酸化ジルコニウム微粒子(9)分散液を用いた以外は同様にして、透明被膜形成用塗布液(9)を得た。透明被膜形成用塗布液(

50

9)の安定性を評価し、結果を表に示す。

透明被膜付基材(9)の製造

実施例8において、透明被膜形成用塗布液(9)を用いた以外は同様にして、透明被膜付基材(9)を調製した。このときの透明被膜の厚さは3 μ mであった。

【0131】

得られた透明被膜付基材(9)の屈折率、全光線透過率、ヘーズ、密着性、鉛筆硬度、耐擦傷性および耐候性を表に示す。

[実施例10]

有機珪素化合物表面処理リン含有酸化ジルコニウム微粒子(10)の調製

実施例8において、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(信越化学(株)製：KBM-503)4.76gを加えた以外は同様にして、固形分濃度20重量%の有機珪素化合物で表面処理したリン含有酸化ジルコニウム微粒子(10)分散液を得た。

【0132】

有機珪素化合物表面処理リン含有酸化ジルコニウム微粒子(10)の平均粒子径および屈折率を測定し、結果を表に示す。

透明被膜形成用塗布液(10)の調製

実施例8において、有機珪素化合物表面処理リン含有酸化ジルコニウム微粒子(10)分散液を用いた以外は同様にして、透明被膜形成用塗布液(10)を得た。透明被膜形成用塗布液(10)の安定性を評価し、結果を表に示す。

透明被膜付基材(10)の製造

実施例8において、透明被膜形成用塗布液(10)を用いた以外は同様にして、透明被膜付基材(10)を調製した。このときの透明被膜の厚さは3 μ mであった。得られた透明被膜付基材(10)の屈折率、全光線透過率、ヘーズ、密着性、鉛筆硬度、耐擦傷性および耐候性を表に示す。

[実施例11]

有機珪素化合物表面処理リン含有酸化チタン微粒子(11)の調製

実施例4と同様にして、リン含有酸化チタン微粒子(4)を得た。ついで、リン含有酸化チタン微粒子(4)56gを純水282gに分散させ、これに、酒石酸7g、濃度10重量%のKOH水溶液22gを加えて充分攪拌した。ついで、石英メジャ1000gを加え、これを分散機(カンペ(株)製：BATCH SAND)にて分散処理した。ついで、限外濾過膜を用いて洗浄した後、陰イオン交換樹脂(三菱化学(株)製：SANUPC)40gを加えて脱イオン処理をして、固形分としての濃度1.5重量%のリン含有酸化チタン微粒子(11)分散液を調製した。リン含有酸化チタン微粒子(11)の平均粒子径は38nmであった。また、屈折率は2.1であった。

【0133】

ついで、固形分としての濃度1.5重量%のリン含有酸化チタン微粒子(11)分散液27gにテトラエトキシシラン(多摩化学工業株式会社製：エチルシリケート-A、SiO₂濃度28.8重量%)を4.33g加え、ついでメタノール277gを加えた後、50℃で15時間熟成を行った。ついで、限外濾過膜を用いて溶媒をメタノールに置換した固形分濃度10重量%のリン含有酸化チタン微粒子アルコール分散液を調製した。

【0134】

つぎに、この分散液119gに3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(信越化学(株)製：KBM-503)2.38gを加え、50℃で16時間熟成を行い、固形分濃度20重量%の有機珪素化合物で表面処理したリン含有酸化チタン微粒子(11)分散液を得た。

【0135】

有機珪素化合物表面処理リン含有酸化チタン微粒子(11)の平均粒子径および屈折率を測定し、結果を表に示す。

透明被膜形成用塗布液(11)の調製

実施例8において、固形分濃度20重量%の有機珪素化合物で表面処理したリン含有酸

10

20

30

40

50

化酸化チタン微粒子(11)分散液を用いた以外は同様にして、透明被膜形成用塗布液(11)を得た。透明被膜形成用塗布液(11)の安定性を評価し、結果を表に示す。

透明被膜付基材(11)の製造

実施例 8 において、透明被膜形成用塗布液(11)を用いた以外は同様にして、透明被膜付基材(11)を調製した。このときの透明被膜の厚さは 3 μ m であった。

【 0 1 3 6 】

得られた透明被膜付基材(11)の屈折率、全光線透過率、ヘーズ、密着性、鉛筆硬度、耐擦傷性および耐候性を表に示す。

[実施例 1 2]

透明被膜形成用塗布液(12)の調製

実施例 6 において、樹脂被覆リン含有酸化チタン微粒子(6)分散液 2 . 1 4 g を用い、紫外線硬化樹脂(大日本インキ(株)製:ユニデック 1 7 - 8 2 4 - 9、固形分濃度 7 9 重量%) 1 . 2 5 g、光重合開始剤 1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(チバジャパン(株)製:イルガキュア 1 8 4、P G M E で固形分濃度 1 0 % に溶解) 0 . 7 5 g、P G M E を 2 . 8 0 g とを十分に混合して固形分濃度 3 6 重量%の透明被膜形成用塗布液(12)を調製した。得られた塗布液の安定性を評価し、結果を表に示す。

透明被膜付基材(12)の製造

実施例 1 において、透明被膜形成用塗布液(12)を用いた以外は同様にして透明被膜付基材(12)を調製した。このときの透明被膜の厚さは 3 μ m であった。得られた透明被膜付基材(12)の屈折率、全光線透過率、ヘーズ、密着性、鉛筆硬度、耐擦傷性および耐候性を表に示す。

[実施例 13]

リン含有酸化ジルコニウム微粒子(13)の調製

実施例 1 と同様にして、リン含有ジルコニウム微粒子(1)を得た。次に、リン含有ジルコニウム微粒子(1) 1 2 0 g、有機溶媒としてイソプロピルアルコール(I P A) 5 6 7 g、6 . 1 % 硝酸 1 . 4 g、アセチルアセトン 2 . 4 g、石英ビーズ 6 2 8 g を入れたビーズミルに充填し、これを分散機(カンベ(株)製: BATCH SAND)にて分散処理して固形分濃度 2 0 重量%のリン含有酸化ジルコニウム微粒子(13)分散液を調製した。リン含有ジルコニウム微粒子(13)の平均粒子径および屈折率を測定し、結果を表に示す。

透明被膜形成用塗布液(13)の調製

実施例 1 において、固形分濃度 2 0 重量%の酸化ジルコニウム微粒子(13)分散液を用いた以外は同様にして、固形分濃度 3 0 重量%の透明被膜形成用塗布液(13)を得た。透明被膜形成用塗布液(13)の安定性を評価し、結果を表に示す。

透明被膜付基材(13)の製造

実施例 1 において、透明被膜形成用塗布液(13)を用いた以外は同様にして、透明被膜付基材(13)を調製した。このときの透明被膜の厚さは 3 μ m であった。

得られた透明被膜付基材(13)の屈折率、全光線透過率、ヘーズ、密着性、鉛筆硬度、耐擦傷性および耐候性を表に示す。

【 0 1 3 7 】

[実施例 14]

リン含有酸化チタン微粒子(14)の調製

実施例 4 と同様にして、リン含有酸化チタン微粒子(4)を得た。次に、リン含有チタン微粒子(4) 1 2 0 g、有機溶媒としてイソプロピルアルコール(I P A) 5 6 7 g、6 . 1 % 硝酸 1 . 4 g、アセチルアセトン 2 . 4 g、石英ビーズ 6 2 8 g を入れたビーズミルに充填し、これを分散機(カンベ(株)製: BATCH SAND)にて分散処理して固形分濃度 2 0 重量%のリン含有酸化チタン微粒子(14)分散液を調製した。リン含有チタン微粒子(14)の平均粒子径および屈折率を測定し、結果を表に示す。

透明被膜形成用塗布液(14)の調製

実施例 1 において、固形分濃度 2 0 重量%の酸化ジルコニウム微粒子(14)分散液を用いた以外は同様にして、固形分濃度 3 0 重量%の透明被膜形成用塗布液(14)を得た。透明被

10

20

30

40

50

膜形成用塗布液(13)の安定性を評価し、結果を表に示す。

透明被膜付基材(14)の製造

実施例1において、透明被膜形成用塗布液(14)を用いた以外は同様にして、透明被膜付基材(14)を調製した。このときの透明被膜の厚さは3 μ mであった。得られた透明被膜付基材(14)の屈折率、全光線透過率、ヘーズ、密着性、鉛筆硬度、耐擦傷性および耐候性を表に示す。

[比較例1]

樹脂被覆酸化ジルコニウム微粒子(R1)の調製

実施例1と同様にして十分に洗浄した濃度10重量%のジルコニア微粒子(1)水分散液をバットに取り出し180 で17時間乾燥して、酸化ジルコニウム微粒子(R1)粉末を得た。得られた微粒子の屈折率を表に示した。次に、酸化ジルコニウム微粒子(R1)120g、有機溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)224g、フェノールノボラック型エポキシアクリレート(新中村化学(株)製: NKエステル EA-6320)120gを、石英ビーズ628gを入れたビーズミルに充填し、メカノケミカル処理した後、石英ビーズを分離して固形分濃度20重量%の有機樹脂被覆酸化ジルコニウム微粒子(R1)分散液を調製した。有機樹脂被覆酸化ジルコニウム微粒子(R1)の平均粒子径および屈折率を測定し、結果を表に示す。

透明被膜形成用塗布液(R1)の調製

実施例1において、固形分濃度20重量%の有機樹脂被覆酸化ジルコニウム微粒子(R1)分散液を用いた以外は同様にして、透明被膜形成用塗布液(R1)を得た。透明被膜形成用塗布液(R1)の安定性を評価し、結果を表に示す。

透明被膜付基材(R1)の製造

実施例1において、透明被膜形成用塗布液(R1)を用いた以外は同様にして、透明被膜付基材(R1)を調製した。このときの透明被膜の厚さは3 μ mであった。得られた透明被膜付基材(R1)の屈折率、全光線透過率、ヘーズ、密着性、鉛筆硬度、耐擦傷性および耐候性を表に示す。

[比較例2]

有機珪素化合物表面処理酸化ジルコニウム微粒子(R2)の調製

比較例1と同様にして調製したジルコニウム微粒子(R1)56gを純水282gに分散させ、これに、酒石酸7g、濃度10重量%のKOH水溶液22gを加えて充分攪拌した。ついで、石英メジアを1000gを加え、これを分散機(カンベ(株)製: BATCH SAND)にて分散処理してジルコニアゾルとした。ついで、限外濾過膜を用いて洗浄した後、陰イオン交換樹脂(三菱化学(株)製: SANUPC)40gを加えて脱イオン処理をして、固形分としての濃度1.5重量%のリン含有ジルコニア微粒子(R2)分散液を調製した。酸化ジルコニウム微粒子(R2)の平均粒子径は38nmであった。また、屈折率は2.1であった。ついで、酸化ジルコニウム微粒子(R2)分散液277gにテトラエトキシシラン(多摩化学工業株式会社製: エチルシリケート-A、SiO₂濃度28.8重量%)を4.33g加え、ついでメタノール277gを加えた後、50 で15時間熟成を行った。ついで、限外濾過膜を用いて溶媒をメタノールに置換した固形分濃度10重量%のリン含有酸化ジルコニウム微粒子アルコール分散液を調製した。

【0138】

つぎに、この分散液119gに3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(信越化学(株)製: KBM-503)2.38gを加え、50 で16時間熟成を行った後、蒸留法でプロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)に溶媒置換するとともに濃縮し、有機珪素化合物で表面処理した固形分濃度20重量%のリン含有酸化ジルコニウム微粒子(R2)分散液を得た。有機珪素化合物表面処理リン含有酸化ジルコニウム微粒子(R2)の平均粒子径および屈折率を測定し、結果を表に示す。

透明被膜形成用塗布液(R2)の調製

実施例1において、固形分濃度20重量%の有機樹脂被覆酸化ジルコニウム微粒子(R2)分散液を用いた以外は同様にして、透明被膜形成用塗布液(R2)を得た。透明被膜形成

用塗布液(R2)の安定性を評価し、結果を表に示す。

透明導電性被膜付基材(R2)の製造

実施例1において、透明被膜形成用塗布液(R2)を用いた以外は同様にして、透明被膜付基材(R2)を調製した。このときの透明被膜の厚さは3 μm であった。

得られた透明被膜付基材(R2)の屈折率、全光線透過率、ヘーズ、密着性、鉛筆硬度、耐擦傷性および耐候性を表に示す。

[比較例3]

樹脂被覆酸化チタン微粒子(R3)の調製

実施例4と同様にして、限外濾過膜法で洗浄した、固形分(TiO₂)濃度20重量%の酸化チタン微粒子(4)分散液を得た。

【0139】

ついで、濃度20重量%酸化チタン微粒子(4)分散液をバットに取り出し180で17時間乾燥して、酸化チタン微粒子(R3)粉末を得た。得られた酸化チタン微粒子(R3)の屈折率を表に示した。次に、酸化チタン微粒子(R3)粉末120g、有機溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)224g、フェノールノボラック型エポキシアクリレート(新中村化学(株)製: NKエステル EA-6320)120gを、石英ビーズ(0.15mm)628gを入れたビーズミルに充填し、メカノケミカル処理した後、石英ビーズを分離して固形分濃度20重量%の有機樹脂被覆酸化チタン微粒子(R3)分散液を調製した。有機樹脂被覆酸化ジルコニウム微粒子(R3)の平均粒子径および屈折率を測定し、結果を表に示す。

透明被膜形成用塗布液(R3)の調製

実施例1において、固形分濃度20重量%の有機樹脂被覆酸化チタン微粒子(R3)分散液を用いた以外は同様にして、透明被膜形成用塗布液(R3)を得た。透明被膜形成用塗布液(R3)の安定性を評価し、結果を表に示す。

透明被膜付基材(R3)の製造

実施例1において、透明被膜形成用塗布液(R3)を用いた以外は同様にして、透明被膜付基材(R3)を調製した。このときの透明被膜の厚さは3 μm であった。得られた透明被膜付基材(R3)の屈折率、全光線透過率、ヘーズ、密着性、鉛筆硬度、耐擦傷性および耐候性を表に示す。

[比較例4]

有機珪素化合物表面処理酸化チタン微粒子(R4)の調製

実施例4と同様にして調製した酸化チタン微粒子(4)分散液500gをバットに取り出し180で17時間加熱して乾燥し、酸化チタン微粒子(R4)を得た。得られた酸化チタン微粒子(R4)の屈折率を表に示した。ついで、酸化チタン微粒子(R4)56gを純水282gに分散させ、これに、酒石酸7g、濃度10重量%のKOH水溶液22gを加えて充分攪拌した。ついで、石英メジアを1000gを加え、これを分散機(カンペ(株)製: BATC H SAND)にて分散処理した。ついで、限外濾過膜を用いて洗浄した後、陰イオン交換樹脂(三菱化学(株)製: S A N U P C)40gを加えて脱イオン処理をして、固形分としての濃度1.5重量%の酸化チタン微粒子(R4)分散液を調製した。酸化チタン微粒子(R4)分散液の平均粒子径は39nmであった。また、屈折率は2.4であった。

【0140】

ついで、固形分としての濃度1.5重量%の酸化チタン微粒子(R4)分散液277gにテトラエトキシシラン(多摩化学工業株式会社製: エチルシリケート-A、SiO₂濃度28.8重量%)を4.33g加え、ついでメタノール277gを加えた後、50で15時間熟成を行った。ついで、限外濾過膜を用いて溶媒をメタノールに置換した固形分濃度10重量%の酸化チタン微粒子メタノール分散液を調製した。

【0141】

つぎに、この分散液119gに3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(信越化学(株)製: K B M - 503)2.38gを加え、50で16時間熟成を行い、固形分濃度20重量%の有機珪素化合物で表面処理した有機珪素化合物表面処理酸化チタン微粒

10

20

30

40

50

子(R4)分散液を得た。有機珪素化合物表面処理酸化チタン微粒子(R4)分散液の平均粒子径および屈折率を測定し、結果を表に示す。

透明被膜形成用塗布液(R4)の調製

実施例 1 において、固形分濃度 20 重量%の有機樹脂被覆酸化チタン微粒子(R4)分散液を用いた以外は同様にして、透明被膜形成用塗布液(R4)を得た。透明被膜形成用塗布液(R4)の安定性を評価し、結果を表に示す。

透明被膜付基材(R4)の製造

実施例 1 において、透明被膜形成用塗布液(R4)を用いた以外は同様にして、透明被膜付基材(R4)を調製した。このときの透明被膜の厚さは 3 μm であった。

得られた透明被膜付基材(R4)の屈折率、全光線透過率、ヘーズ、密着性、鉛筆硬度、耐擦傷性および耐候性を表に示す。

[比較例5]

樹脂被覆リン含有酸化ジルコニウム微粒子(R5)の調製

実施例 1 において、リン酸(関東化学(株)製:純度 85 重量%)を 35.4 g 用いた以外は同様にしてリン含有酸化ジルコニウム微粒子(R5)を得た。リン含有酸化ジルコニウム微粒子(R5)のリンの P_2O_5 としての含有量、屈折率を表に示した。

【0142】

ついで、リン含有酸化ジルコニウム微粒子(R5)を用いた以外は実施例 1 と同様にして、固形分濃度 20 重量%の樹脂被覆リン含有酸化ジルコニウム微粒子(R5)分散液を調製した。有機樹脂被覆リン含有ジルコニウム微粒子(R5)の平均粒子径および屈折率を測定し、結果を表に示す。

透明被膜形成用塗布液(R5)の調製

実施例 1 において、樹脂被覆リン含有酸化ジルコニウム微粒子(R5)分散液を用いた以外は同様にして固形分濃度 36 重量%の透明被膜形成用塗布液(R5)を調製した。透明被膜形成用塗布液(R5)の安定性を評価し、結果を表に示す。

透明被膜付基材(R5)の製造

実施例 1 において、透明被膜形成用塗布液(R5)を用いた以外は同様にして透明被膜付基材(R5)を調製した。このときの透明被膜の厚さは 3 μm であった。

得られた透明被膜付基材(R5)の屈折率、全光線透過率、ヘーズ、密着性、鉛筆硬度、耐擦傷性および耐候性を表に示す。

[比較例6]

樹脂被覆リン含有酸化チタン微粒子(R6)の調製

実施例 4 において、リン酸(関東化学(株)製:純度 85 重量%)を 35.4 g を用いた以外は同様にしてリン含有酸化チタン微粒子(R6)を得た。リン含有酸化チタン微粒子(R6)のリンの P_2O_5 としての含有量、屈折率を表に示した。ついで、リン含有酸化チタン微粒子(R6)を用いた以外は実施例 1 と同様にして、固形分濃度 20 重量%の樹脂被覆リン含有酸化チタン微粒子(R6)分散液を調製した。

【0143】

有機樹脂被覆リン含有ジルコニウム微粒子(R6)の平均粒子径および屈折率を測定し、結果を表に示す。

透明被膜形成用塗布液(R6)の調製

実施例 1 において、樹脂被覆リン含有酸化ジルコニウム微粒子(R6)分散液を用いた以外は同様にして固形分濃度 36 重量%の透明被膜形成用塗布液(R6)を調製した。透明被膜形成用塗布液(R6)の安定性を評価し、結果を表に示す。

透明被膜付基材(R6)の製造

実施例 1 において、透明被膜形成用塗布液(R6)を用いた以外は同様にして透明被膜付基材(R6)を調製した。このときの透明被膜の厚さは 3 μm であった。

得られた透明被膜付基材(R6)の屈折率、全光線透過率、ヘーズ、密着性、鉛筆硬度、耐擦傷性および耐候性を表に示す。

[比較例7]

酸化ジルコニウム微粒子(R7)の調製

比較例 1 と同様にして、酸化ジルコニウム微粒子(R1)を得た。

【 0 1 4 4 】

次に、酸化ジルコニウム微粒子(R1) 1 2 0 g、有機溶媒としてイソプロピルアルコール (I P A) 5 6 7 g、6 . 1 % 硝酸 1 . 4 g、アセチルアセトン 2 . 4 g、石英ビーズ 6 2 8 g を入れたビーズミルに充填し、これを分散機 (カンペ (株) 製 : BATCH SAND) にて分散処理して固形分濃度 2 0 重量 % の酸化ジルコニウム微粒子(R7)分散液を調製した。酸化ジルコニウム微粒子(R7)分散液の平均粒子径および屈折率を測定し、結果を表に示す。

透明被膜形成用塗布液(R7)の調製

実施例 8 において、酸化ジルコニウム微粒子(R7)分散液を用いた以外は同様にして、透明被膜形成用塗布液(R7)を得た。透明被膜形成用塗布液(R7)の安定性を評価し、結果を表に示す。

透明被膜付基材(R7)の製造

実施例 1 において、透明被膜形成用塗布液(R7)を用いた以外は同様にして透明被膜付基材(R7)を調製した。このときの透明被膜の厚さは 3 μ m であった。得られた透明被膜付基材(R7)の屈折率、全光線透過率、ヘーズ、密着性、鉛筆硬度、耐擦傷性および耐候性を表に示す。

[比較例 8]酸化チタン微粒子(R8)の調製

比較例 2 と同様にして、酸化チタン微粒子(R8)を得た。

【 0 1 4 5 】

次に、酸化チタン微粒子(R8) 1 2 0 g、有機溶媒としてイソプロピルアルコール (I P A) 5 6 7 g、6 . 1 % 硝酸 1 . 4 g、アセチルアセトン 2 . 4 g、石英ビーズ 6 2 8 g を入れたビーズミルに充填し、これを分散機 (カンペ (株) 製 : BATCH SAND) にて分散処理して固形分濃度 2 0 重量 % の酸化ジルコニウム微粒子(R8)分散液を調製した。

【 0 1 4 6 】

酸化ジルコニウム微粒子(R8)の平均粒子径および屈折率を測定し、結果を表に示す。

透明被膜形成用塗布液(R8)の調製

実施例 8 において、酸化チタン微粒子(R8)分散液を用いた以外は同様にして、透明被膜形成用塗布液(R8)を得た。透明被膜形成用塗布液(R8)の安定性を評価し、結果を表に示す。

透明被膜付基材(R8)の製造

実施例 1 において、透明被膜形成用塗布液(R8)を用いた以外は同様にして透明被膜付基材(R8)を調製した。このときの透明被膜の厚さは 3 μ m であった。得られた透明被膜付基材(R8)の屈折率、全光線透過率、ヘーズ、密着性、鉛筆硬度、耐擦傷性および耐候性を表に示す。

[参考例]樹脂被覆リン含有酸化ジルコニウム微粒子(R9)の調製

実施例 4 と同様にして固形分濃度 2 0 重量 % の酸化チタン微粒子(4)水分散液を調製した。ついで、濃度 2 0 重量 % 酸化チタン微粒子(4)分散液 5 0 0 g に対してリン酸 (関東化学 (株) 製 : 純度 8 5 %) を 5 . 9 g を 1 0 分かけて添加し、1 0 分間攪拌した。その後、バットに取り出し 1 8 0 で 1 7 時間加熱し、さらに、5 2 0 で 2 時間焼成してリン含有酸化チタン微粒子(R9)を得た。得られたリン含有酸化チタン微粒子(R9)のリンの P_2O_5 としての含有量、屈折率を表に示した。

【 0 1 4 7 】

次に、リン含有酸化チタン微粒子(R9) 1 2 0 g、有機溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテル (P G M E) 2 2 4 g、フェノールノボラック型エポキシアクリレート (新中村化学 (株) 製 : N K エステル E A - 6 3 2 0) 1 2 0 g を、石英ビーズ 6 2 8 g を入れたビーズミルに充填し、メカノケミカル処理した後、石英ビーズを分離して固形分濃度 2 5 重量 % の有機樹脂被覆リン含有酸化チタン微粒子(R9)分散液を調製した。有機

10

20

30

40

50

樹脂被覆リン含有酸化チタン微粒子(R9)の平均粒子径および屈折率を測定し、結果を表に示す。

透明被膜形成用塗布液(R9)の調製

実施例1において、固形分濃度25重量%の有機樹脂被覆リン含有酸化チタン微粒子(R9)分散液を用いた以外は同様にして固形分濃度36重量%の透明被膜形成用塗布液(R9)を調製した。透明被膜形成用塗布液(R9)の安定性を評価し、結果を表に示す。

透明被膜付基材(R9)の製造

実施例1において、透明被膜形成用塗布液(R9)を用いた以外は同様にして透明被膜付基材(R9)を調製した。このときの透明被膜の厚さは3 μ mであった。得られた透明被膜付基材(R9)の屈折率、全光線透過率、ヘーズ、密着性、鉛筆硬度、耐擦傷性および耐候性を表に示す。

【0148】

【表1-1】

	リン酸化合物含有金属酸化チタン微粒子				有機系化合物				透明被膜形成用塗布液組成			
	金属酸化物微粒子	リン含有量 P ₂ O ₅ wt%	屈折率	種類	処理量 wt%	種類	被覆量 wt%	平均粒子径 nm	屈折率	リン含有金属酸化物微粒子 wt%	形成成分 wt%	分散媒
実施例1	ZrO ₂	5	2.08	アノールボラック型 エポキシアクリレート	100	-	-	27	1.82	18	18	プロピレングリコールモノメチルエーテル
実施例2	ZrO ₂	1	2.09	アノールボラック型 エポキシアクリレート	100	-	-	29	1.85	18	18	プロピレングリコールモノメチルエーテル
実施例3	ZrO ₂	10	2.06	アノールボラック型 エポキシアクリレート	100	-	-	31	1.8	18	18	プロピレングリコールモノメチルエーテル
実施例4	TiO ₂	5	2.36	アノールボラック型 エポキシアクリレート	100	-	-	36	2.10	18	18	プロピレングリコールモノメチルエーテル
実施例5	TiO ₂	1	2.41	アノールボラック型 エポキシアクリレート	100	-	-	38	2.12	18	18	プロピレングリコールモノメチルエーテル
実施例6	TiO ₂	10	2.34	アノールボラック型 エポキシアクリレート	100	-	-	40	2.08	18	18	プロピレングリコールモノメチルエーテル
実施例7	ZrO ₂	5	2.08	アノールボラック型 エポキシアクリレート	150	-	-	25	1.78	18	18	プロピレングリコールモノメチルエーテル
実施例8	ZrO ₂	5	2.08	-	-	アノールボラック型 エポキシアクリレート	15.0	31	1.85	15	15	プロピレングリコールモノメチルエーテル
実施例9	ZrO ₂	5	2.08	-	-	アノールボラック型 エポキシアクリレート	5.0	35	1.88	15	15	プロピレングリコールモノメチルエーテル
実施例10	ZrO ₂	5	2.08	-	-	アノールボラック型 エポキシアクリレート	30.0	29	1.80	15	15	プロピレングリコールモノメチルエーテル
実施例11	TiO ₂	5	2.36	-	-	アノールボラック型 エポキシアクリレート	15.0	39	2.11	15	15	プロピレングリコールモノメチルエーテル
実施例12	TiO ₂	10	2.34	アノールボラック型 エポキシアクリレート	100	-	-	40	2.08	11	25	プロピレングリコールモノメチルエーテル
実施例13	ZrO ₂	5	2.08	-	-	-	-	30	2.08	18	18	プロピレングリコールモノメチルエーテル/PA
実施例14	TiO ₂	5	2.28	-	-	-	-	38	2.28	18	18	プロピレングリコールモノメチルエーテル/PA
比較例1	ZrO ₂	0	2.1	アノールボラック型 エポキシアクリレート	100	-	-	28	1.83	18	18	プロピレングリコールモノメチルエーテル
比較例2	ZrO ₂	0	2.1	-	-	アノールボラック型 エポキシアクリレート	15.0	22	1.84	15	15	プロピレングリコールモノメチルエーテル
比較例3	TiO ₂	0	2.41	アノールボラック型 エポキシアクリレート	100	-	-	41	2.11	18	18	プロピレングリコールモノメチルエーテル
比較例4	TiO ₂	0	2.41	-	-	アノールボラック型 エポキシアクリレート	15.0	39	2.1	15	15	プロピレングリコールモノメチルエーテル
比較例5	ZrO ₂	30	2.01	アノールボラック型 エポキシアクリレート	100	-	-	64	1.75	18	18	プロピレングリコールモノメチルエーテル
比較例6	ZrO ₂	30	2.28	アノールボラック型 エポキシアクリレート	100	-	-	78	1.95	18	18	プロピレングリコールモノメチルエーテル
比較例7	ZrO ₂	0	2.08	-	-	-	-	46	1.98	18	18	プロピレングリコールモノメチルエーテル
比較例8	TiO ₂	0	2.28	-	-	-	-	55	2.19	18	18	プロピレングリコールモノメチルエーテル/PA
参考例	TiO ₂	5	2.36	アノールボラック型 エポキシアクリレート	100	-	-	42	2.12	18	18	プロピレングリコールモノメチルエーテル

【0149】

【表 1 - 2】

透明被覆付基材															
実施例	基材		透明被覆膜					屈折率差	干渉縞	耐擦傷性	鉛筆強度	ハズレ	全光線透過率	耐熱性	密着性
	種類	屈折率	微粒子wt%	マトリックスwt%	膜厚μm	屈折率									
実施例1	PET	1.64	50	50	3	1.64	0	◎	◎	5H	0.5	91.5	◎	◎	◎
実施例2	PET	1.64	50	50	3	1.67	0.03	○	○	4H	0.6	91.4	◎	○	○
実施例3	PET	1.64	50	50	3	1.65	0.01	◎	◎	5H	0.5	91.6	◎	◎	◎
実施例4	PET	1.64	50	50	3	1.77	0.13	×	◎	4H	0.6	91.1	○	◎	◎
実施例5	PET	1.64	50	50	3	1.77	0.13	×	○	3H	0.6	91.2	○	○	○
実施例6	PET	1.64	50	50	3	1.78	0.14	×	◎	4H	0.5	91.3	○	◎	◎
実施例7	PET	1.64	50	50	3	1.60	0.04	○	◎	5H	0.5	91.5	◎	○	○
実施例8	PET	1.64	50	50	3	1.61	0.03	○	◎	4H	0.7	91.6	◎	○	○
実施例9	PET	1.64	50	50	3	1.64	0	◎	○	4H	0.6	91.4	◎	○	○
実施例10	PET	1.64	50	50	3	1.60	0.04	○	◎	5H	0.7	91.7	◎	○	○
実施例11	PET	1.64	50	50	3	1.76	0.12	×	○	4H	0.8	91.5	○	○	○
実施例12	PET	1.64	30	70	3	1.64	0	◎	○	3H	0.5	91.5	○	○	○
実施例13	PET	1.64	50	50	3	1.71	0.07	×	○	4H	0.9	89.5	◎	○	○
実施例14	PET	1.64	50	50	3	1.80	0.16	×	○	3H	1.3	88.9	○	○	○
比較例1	PET	1.64	50	50	3	1.64	0	◎	△	2H	0.9	91.4	◎	○	○
比較例2	PET	1.64	50	50	3	1.62	0.02	○	○	2H	0.8	91.3	◎	△	△
比較例3	PET	1.64	50	50	3	1.77	0.13	×	△	2H	1	91.5	×	△	△
比較例4	PET	1.64	50	50	3	1.76	0.12	×	○	2H	0.9	91.5	×	△	△
比較例5	PET	1.64	50	50	3	1.61	0.03	○	×	H	3.6	84	◎	△	△
比較例6	PET	1.64	50	50	3	1.61	0.03	○	×	H	4.1	83	×	△	△
比較例7	PET	1.64	50	50	3	1.68	0.04	○	×	H	2.4	86	◎	△	△
比較例8	PET	1.64	50	50	3	1.71	0.07	×	×	H	3.1	85	×	△	△
参考例	PET	1.64	50	50	3	1.79	0.15	×	◎	2H	1.1	90	○	○	○

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)	
C 0 9 C	3/08	(2006.01)	C 0 9 C	3/08	
C 0 9 D	201/00	(2006.01)	C 0 9 D	201/00	
C 0 9 D	7/12	(2006.01)	C 0 9 D	7/12	
C 0 9 C	3/06	(2006.01)	C 0 9 C	3/06	
C 0 1 B	33/12	(2006.01)	C 0 1 B	25/37	K
C 0 8 K	3/32	(2006.01)	C 0 1 B	33/12	A
			C 0 8 K	3/32	

(72)発明者 平井 俊晴

福岡県北九州市若松区北湊町 1 3 番 2 号 日揮触媒化成株式会社北九州事業所内

F ターム(参考) 4G072 AA38 BB05 DD06 DD07 HH30 JJ17 JJ26 LL11 PP01 TT01
 UU30
 4J002 DH006 FB086 FB096 FB116 FD206 GH00 GH02
 4J037 AA22 AA30 CA21 CB04 CB07 CB08 CB10 CB23 CC16 DD02
 DD05 DD23 EE02 EE25 EE43 EE47 FF22
 4J038 HA056 HA216 KA08 KA14 KA20 NA01 NA03 PA17