

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年11月3日(03.11.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/175245 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 183/04 (2006.01) C09D 7/12 (2006.01)
C01B 33/12 (2006.01) G02B 1/11 (2015.01)
C09C 3/06 (2006.01) G02B 1/14 (2015.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/063209
- (22) 国際出願日: 2016年4月27日(27.04.2016)
- (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 2015-093700 2015年4月30日(30.04.2015) JP
- (71) 出願人: 日産化学工業株式会社(NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町三丁目7番地1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 小山 欣也(KOYAMA, Yoshinari); 〒2990266 千葉県袖ヶ浦市北袖11番1 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP). 古川 智規(FURUKAWA, Tomonori); 〒2990266 千葉県袖ヶ浦市北袖11番1 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP). 浅田 根子(ASADA, Motoko); 〒2990266 千葉県袖ヶ浦市北袖11番1 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人はなぶさ特許商標事務所(HANABUSA PATENT & TRADEMARK OFFICE); 〒1010062 東京都千代田区神田駿河台3丁目2番地 新御茶ノ水アーバントリニティ Tokyo (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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: COATING COMPOSITION AND OPTICAL MEMBER

(54) 発明の名称: コーティング組成物及び光学部材

(57) Abstract: [Problem] To provide a coating composition which is capable of forming a cured film that exhibits excellent transparency and weather resistance, while having particularly excellent hardness. [Solution] A coating composition which is obtained by: hydrolyzing a silicon-containing substance (component (M)) by mixing silica colloidal particles having primary particle diameters of from 2 to 80 nm (component (S)) with the component (M); and then mixing modified metal oxide colloidal particles (C) having primary particle diameters of from 2 to 100 nm thereinto, said modified metal oxide colloidal particles (C) being obtained by coating the surfaces of metal oxide colloidal particles (A) serving as cores and having primary particle diameters of from 2 to 60 nm (component (F)) with a coating material (B) that is composed of acidic oxide colloidal particles.

(57) 要約: 【課題】 透明性、耐候性に優れ、特に硬度に優れた硬化膜の形成が可能なコーティング組成物を提供する。【解決手段】 (M)成分であるケイ素含有物質と(S)成分である2乃至80nmの一次粒子径を有するシリカコロイド粒子とを混合して(M)成分を加水分解し、次いで(F)成分である2乃至60nmの一次粒子径を有する金属酸化物のコロイド粒子(A)を核として、その表面を酸性酸化物のコロイド粒子からなる被覆物(B)で被覆して得られた2乃至100nmの一次粒子径を有する変性金属酸化物コロイド粒子(C)を混合して得られるコーティング組成物による。



WO 2016/175245 A1

明 細 書

発明の名称：コーティング組成物及び光学部材

技術分野

[0001] 本発明は、形成した被覆物が高硬度且つ透明性、密着性に優れ、更にこの被覆物上に無機酸化物の蒸着膜（反射防止膜など）を施した場合でも被覆物の耐候性、耐光性が低下せず、特に紫外線による変色がほぼ完全に抑制されたコーティング組成物及び光学部材に関する。

背景技術

[0002] プラスチック成形体は、軽量、易加工性、耐衝撃性等の長所を生かして多量に使用されているが、反面、硬度が不十分で傷が付きやすい、溶媒に侵されやすい、帯電して埃を吸着する、耐熱性が不十分等であるため、眼鏡レンズ、窓材等として使用するには、無機ガラス成形体に比べて実用上の欠点があった。そこでプラスチック成形体に保護コートを施すことが提案されている。コートに使用されるコーティング組成物は、実に多数の種類が提案されている。

[0003] 無機系に近い硬い被膜を与えるものとして、有機ケイ素化合物又はその加水分解物を主成分（樹脂成分又は塗膜形成成分）とし、これにコロイド状に分散したシリカゾルを添加したものが提案され、眼鏡レンズ用として実用化されている（特許文献1を参照。）。

[0004] ところで、従来プラスチック製眼鏡レンズは、大半がジエチレングリコールビスアリルカーボネートというモノマーを注型重合することによって製造されていた。このレンズは、屈折率が約1.50であり、ガラスレンズの屈折率約1.52に比べ低いことから、近視用レンズの場合、縁の厚さが厚くなるという欠点を有している。そのため近年、ジエチレングリコールビスアリルカーボネートより屈折率の高いモノマーの開発が進められ、高屈折率樹脂材料が提案されている（特許文献2、3を参照。）。

[0005] このような高屈折率樹脂レンズに対して、Sb、Tiの金属酸化物微粒子

のコロイド分散体をコーティング材料に用いる方法も提案されている（特許文献4、5を参照。）。

[0006] また、シランカップリング剤と、2乃至60nmの一次粒子径を有する金属酸化物のコロイド粒子（A）を核として、その表面を酸性酸化物のコロイド粒子からなる被覆物（B）で被覆して得られた粒子（C）を含有し、且つ（C）を金属酸化物に換算して2乃至50質量%の割合で含み、そして2乃至100nmの一次粒子径を有する安定な変性金属酸化物ゾルからなるコーティング組成物が開示されている。そして、用いられるコロイド粒子の具体例としては、アルキルアミン含有五酸化アンチモンで被覆された変性酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合コロイド等が開示されている（特許文献6を参照。）。

[0007] また、特許文献7ではコロイダルシリカとコロイダルチタニアを硬化膜のフィラーとして用いた組成物が提案されている。本文献ではコロイダルシリカが主成分の組成物に紫外線遮蔽機能を付与するため少量のコロイダルチタニアを添加する解決法であり、1.55を超える高屈折率樹脂レンズへの展開は事実上難しい。更に実施例の一部では半透明な膜であり透明性が必要な光学用途への応用は難しい。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開昭53-111336号公報
特許文献2：特開昭55-13747号公報
特許文献3：特開昭64-54021号公報
特許文献4：特開昭62-151801号公報
特許文献5：特開昭63-275682号公報
特許文献6：特開2001-123115号公報
特許文献7：特公昭58-13101号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] 一般的に有機ケイ素化合物の加水分解は、水と塩酸、酢酸等の無機酸の1種以上を添加して行なわれる。シリカゾルを添加したコーティング組成物の場合、高透明且つ高硬度の硬化膜が得られる一方、屈折率1.55以上のレンズ基材を用いた際には、硬化膜に干渉縞が生じ、レンズの見栄えが悪いという問題があった。また、レンズ表面には、硬化膜の上に反射防止膜（光学干渉理論に基づく無機酸化物薄膜の多層構造の膜）を形成することが多い。この場合、反射防止膜が、例えば極薄い緑色の反射色を呈するが、この反射色がレンズ表面の位置に応じて変化し、むらがあるという問題点もあった。
- [0010] 硬化膜の干渉縞を抑制する方法として、酸化チタンゾル、酸化ジルコニウムゾル、酸化スズゾルなどの高屈折率ゾルを使用したコーティング組成物を利用する方法が挙げられるが、シリカゾルに比べると有機ケイ素化合物との結合性が低く、硬化膜の硬度が出にくいといった問題点がある。また酸化チタンゾルは、有機ケイ素化合物やその加水分解物に対する相溶性に問題があり、酸化チタンゾルと有機ケイ素化合物又はその加水分解物とを混合して得られるコーティング組成物は分散安定性が悪く、また、このコーティング組成物により形成した硬化膜は耐水性に劣り、紫外線照射により酸化チタンが光励起されて青色に着色するという欠点があった。加えて、酸化チタンの光触媒活性により、紫外線照射下で硬化膜にクラックが発生するため、高屈折率樹脂レンズとの密着性、及び硬化膜の上層に形成される反射防止膜との密着性が劣り、膜剥れ等の課題がある。また、酸化ジルコニウムゾルを使用したコーティング組成物により形成した硬化膜の場合、酸化ジルコニウムが紫外線吸収能を有していないため、長期に太陽光に曝されると紫外線を透過し、基材が黄色く着色するといった問題もある。
- [0011] また、硬化膜の硬度をシリカで補い、屈折率を酸化チタンや酸化ジルコニウム等の高屈折率粒子で補うことを目的に、高屈折率粒子とシリカ粒子を混合した場合、硬化膜の屈折率を任意に調整できる利点がある一方で、粒子の表面電位の違いから高屈折率粒子とシリカ粒子との凝集を生じ、硬化膜にク

モリを生じる課題がある。

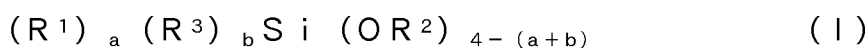
[0012] 更に酸化チタンや酸化ジルコニウム等の高屈折率粒子とシリカ粒子の屈折率の差から、硬化膜において光の内部散乱が発生し、干渉縞やクモリ等の問題が生じる。

[0013] 本発明は、コーティング組成物のマトリックス成分である有機ケイ素化合物及びその加水分解物と高屈折率ゾルとの相溶安定性を向上させたコーティング組成物を提供することを課題とし、そして相溶安定性に優れたコーティング組成物を提供することにより、上述の諸課題（特に、干渉縞、クモリ、硬度不足）を解消し、耐擦傷性、表面硬度、耐摩耗性、可とう性、透明性、帯電防止性、染色性、耐熱性、耐水性、耐薬品性等の特性に優れた硬化膜を有する光学部材を提供することにある。

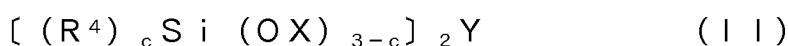
課題を解決するための手段

[0014] 本発明者らは鋭意検討した結果、有機ケイ素化合物の加水分解をシリカコロイド粒子を触媒として行うことにより、シリカコロイド粒子と高屈折率粒子とが凝集を伴わずに混合されたコーティング組成物を見出した。本発明の第1観点は、下記の(M)成分、(F)成分及び(S)成分を含有するコーティング組成物：

(M)成分は、一般式(1)：



(但し、 R^1 及び R^3 は、それぞれ炭素原子数1乃至35のアルキル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、アルケニル基、又はエポキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、メルカプト基、ウレイド基、エーテル基、アミノ基若しくはシアノ基を有する有機基であって、且つ $Si-C$ 結合によりケイ素原子と結合しているものであり、 R^2 は炭素原子数1乃至8のアルキル基、アルコキシアルキル基又はアシル基であり、 a 及び b はそれぞれ0、1又は2の整数であり、 $a+b$ は0、1又は2の整数である。)又は一般式(11)：



(但し、 R^4 は炭素原子数1乃至5のアルキル基であり、 X は炭素原子数1乃至4のアルキル基又はアシル基であり、 Y はメチレン基又は炭素原子数2乃至20のアルキレン基であり、 c は0又は1の整数である。)で表される有機ケイ素化合物及びそれらの加水分解物からなる群より選ばれる少なくとも1種のケイ素含有物質であって、該ケイ素含有物質は、少なくとも1種の有機ケイ素化合物の加水分解物を含み、且つ前記コーティング組成物中に20乃至85質量%含まれており、

(F)成分は、2乃至60nmの一次粒子径を有する金属酸化物のコロイド粒子(A)を核として、その表面を1乃至4nmの一次粒子径を有する酸性酸化物のコロイド粒子からなる被覆物(B)で被覆された、2乃至100nmの一次粒子径を有する変性金属酸化物コロイド粒子(C)であって、該コロイド粒子(C)は、前記コーティング組成物中に10乃至60質量%含まれており、

(S)成分は、2乃至80nmの一次粒子径を有するシリカコロイド粒子であって、前記コーティング組成物中に0.1乃至30質量%含まれているものであり、

第2観点は、前記(S)成分を1乃至20質量%含む第1観点に記載のコーティング組成物であり、

第3観点は、前記(M)成分と前記(F)成分との質量割合が、(F)成分/(M)成分=0.1乃至3であり、且つ(M)成分と(S)成分との質量割合が、(S)成分/(M)成分=0.01乃至1.5である第1観点又は第2観点に記載のコーティング組成物であり、

第4観点は、前記金属酸化物のコロイド粒子(A)が、Ti、Fe、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、In、Sn、Sb、Ta、W、Pb、Bi及びCeからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物からなる第1乃至3の観点のいずれか1点に記載のコーティング組成物であり、

第5観点は、前記被覆物(B)が、Si、Zr、Sn、Mo、Sb及びWからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属の酸性酸化物からなる第1乃至

至第3観点のいずれか1点に記載のコーティング組成物であり、

第6観点は、前記(S)成分のpHは、1乃至6である第1乃至5の観点のいずれか1点に記載のコーティング組成物であり、

第7観点は、金属塩、金属アルコキシド及び金属キレート化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の硬化触媒をさらに含有する第1乃至6の観点のいずれか1点に記載のコーティング組成物であり、

第8観点は、アルコール系有機溶媒、エーテル系有機溶媒、ケトン系有機溶媒、エステル系有機溶媒、脂肪族炭化水素系有機溶媒、芳香族炭化水素系有機溶媒及びアミド化合物系有機溶媒からなる群から選ばれる少なくとも1種をさらに含有する第1乃至7の観点のいずれか1点に記載のコーティング組成物であり、

第9観点は、シリコン系界面活性剤、アクリル系界面活性剤及びフッ素系界面活性剤からなる群から選ばれる少なくとも1種をさらに含む第1乃至8の観点のいずれか1点に記載のコーティング組成物であり、

第10観点は、光学基材の表面に第1乃至9の観点のいずれか1点に記載のコーティング組成物を硬化物からなる硬化膜を有する光学部材であり、

第11観点は、第10観点に記載の光学部材の表面に更に反射防止膜を有する光学部材であり、

第12観点は、下記(a)工程及び(b)工程を含む第1乃至9の観点のいずれか1点に記載のコーティング組成物の製造方法：

(a)工程：各々第1乃至9の観点のいずれか1点に特定されるところの前記(M)成分と前記(S)成分とを混合し、前記(M)成分の少なくとも一部又は全部を加水分解する工程、

(b)工程：(a)工程で得られた(M)成分の少なくとも一部又は全部加水分解物を含む混合物に第1乃至9の観点のいずれか1点に特定されるところの前記(F)成分を混合する工程、である。

発明の効果

[0015] 本発明のコーティング組成物により形成された硬化膜は、シリカコロイド

粒子をフィラーとして添加した際に得られる硬度特性、密着特性と、高屈折率粒子をフィラーとして添加した際に得られる屈折率特性を併せ持っている。更に、この硬化膜は、耐摩耗性、透明性、耐熱性、耐光性、耐候性にも優れている。そして、この硬化膜の上に形成される反射防止膜（無機酸化物やフッ化物などから形成される。）、又は金属蒸着膜との接着性も良好である。

[0016] 本発明のコーティング組成物により作製される硬化膜を有する光学部材は、眼鏡レンズのほか、カメラ用レンズ、自動車の窓ガラス、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイなどに付設する光学フィルターなどに使用することができる。

発明を実施するための形態

[0017] 本明細書において、上記式（1）及び式（11）中で定義された基の代表的な例を以下に示す。

炭素原子数 1 乃至 35 のアルキル基としては直鎖又は分枝を有する炭素原子数 1 乃至 35 のアルキル基が挙げられ、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、1-メチル-*n*-ブチル基、2-メチル-*n*-ブチル基、3-メチル-*n*-ブチル基、1, 1-ジメチル-*n*-プロピル基、1, 2-ジメチル-*n*-プロピル基、2, 2-ジメチル-*n*-プロピル基、1-エチル-*n*-プロピル基、*n*-ヘキシル、1-メチル-*n*-ペンチル基、2-メチル-*n*-ペンチル基、3-メチル-*n*-ペンチル基、4-メチル-*n*-ペンチル基、1, 1-ジメチル-*n*-ブチル基、1, 2-ジメチル-*n*-ブチル基、1, 3-ジメチル-*n*-ブチル基、2, 2-ジメチル-*n*-ブチル基、2, 3-ジメチル-*n*-ブチル基、3, 3-ジメチル-*n*-ブチル基、1-エチル-*n*-ブチル基、2-エチル-*n*-ブチル基、1, 1, 2-トリメチル-*n*-プロピル基、1, 2, 2-トリメチル-*n*-プロピル基、1-エチル-1-メチル-*n*-プロピル基及び1-エチル-2-メチル-*n*-プロピル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、

n-デシル基、n-ウンデシル基、n-ドデシル基、n-トリデシル基、n-テトラデシル基、n-ペンタデシル基、n-ヘキサデシル基、n-ヘプタデシル基、n-オクタデシル基、n-ノナデシル基、n-エイコシル基等が挙げられる。

[0018] また環状アルキル基を用いることもでき、例えば炭素原子数3乃至20の環状アルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、1-メチルシクロプロピル基、2-メチルシクロプロピル基、シクロペンチル基、1-メチルシクロブチル基、2-メチルシクロブチル基、3-メチルシクロブチル基、1,2-ジメチルシクロプロピル基、2,3-ジメチルシクロプロピル基、1-エチルシクロプロピル基、2-エチルシクロプロピル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロペンチル基、2-メチルシクロペンチル基、3-メチルシクロペンチル基、1-エチルシクロブチル基、2-エチルシクロブチル基、3-エチルシクロブチル基、1,2-ジメチルシクロブチル基、1,3-ジメチルシクロブチル基、2,2-ジメチルシクロブチル基、2,3-ジメチルシクロブチル基、2,4-ジメチルシクロブチル基、3,3-ジメチルシクロブチル基、1-n-プロピルシクロプロピル基、2-n-プロピルシクロプロピル基、1-i-プロピルシクロプロピル基、2-i-プロピルシクロプロピル基、1,2,2-トリメチルシクロプロピル基、1,2,3-トリメチルシクロプロピル基、2,2,3-トリメチルシクロプロピル基、1-エチル-2-メチルシクロプロピル基、2-エチル-1-メチルシクロプロピル基、2-エチル-2-メチルシクロプロピル基及び2-エチル-3-メチルシクロプロピル基、アダマンタン基、ノルボルネン基、ノルボルナン基等が挙げられる。

上記R²の定義における炭素原子数1乃至8のアルキル基、R⁴の定義における炭素原子数1乃至5のアルキル基ならびに上記Xの定義における炭素原子数1乃至4のアルキル基の例は上記のアルキル基のうち炭素原子数1乃至8のアルキル基、炭素原子数1乃至5のアルキル基ならびに炭素原子数1乃至

4 のアルキル基を挙げる事ができる。

[0019] 上記アリアル基としては炭素原子数 6 乃至 40 のアリアル基が挙げられ、例えばフェニル基、*o*-メチルフェニル基、*m*-メチルフェニル基、*p*-メチルフェニル基、*o*-クロルフェニル基、*m*-クロルフェニル基、*p*-クロルフェニル基、*o*-フルオロフェニル基、*p*-メルカプトフェニル基、*o*-メトキシフェニル基、*p*-メトキシフェニル基、*p*-アミノフェニル基、*p*-シアノフェニル基、 α -ナフチル基、 β -ナフチル基、*o*-ビフェニリル基、*m*-ビフェニリル基、*p*-ビフェニリル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基及び9-フェナントリル基が挙げられる。

[0020] 上記ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリアル基としては例えばハロゲン基で置換された上記に例示したアルキル基、アリアル基であり、上記ハロゲン基としてはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素基等が挙げられる。

[0021] 上記アルケニル基としては炭素原子数 2 乃至 10 のアルケニル基が挙げられ、例えばエテニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、1-メチル-1-エテニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、2-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-エチルエテニル基、1-メチル-1-プロペニル基、1-メチル-2-プロペニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、1-*n*-プロピルエテニル基、1-メチル-1-ブテニル基、1-メチル-2-ブテニル基、1-メチル-3-ブテニル基、2-エチル-2-プロペニル基、2-メチル-1-ブテニル基、2-メチル-2-ブテニル基、2-メチル-3-ブテニル基、3-メチル-1-ブテニル基、3-メチル-2-ブテニル基、3-メチル-3-ブテニル基、1, 1-ジメチル-2-プロペニル基、1-*i*-プロピルエテニル基、1, 2-ジメチル-1-プロペニル基、1, 2-ジメチル-2-プロペニル基、1-シクロペンテニル基、2-シクロペンテニル基、3-シクロペンテニル基、1-ヘキセニル基、

2-ヘキセニル基、3-ヘキセニル基、4-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基、1-メチル-1-ペンテニル基、1-メチル-2-ペンテニル基、1-メチル-3-ペンテニル基、1-メチル-4-ペンテニル基、1-n-ブチルエテニル基、2-メチル-1-ペンテニル基、2-メチル-2-ペンテニル基、2-メチル-3-ペンテニル基、2-メチル-4-ペンテニル基、2-n-プロピル-2-プロペニル基、3-メチル-1-ペンテニル基、3-メチル-2-ペンテニル基、3-メチル-3-ペンテニル基、3-メチル-4-ペンテニル基、3-エチル-3-ブテニル基、4-メチル-1-ペンテニル基、4-メチル-2-ペンテニル基、4-メチル-3-ペンテニル基、4-メチル-4-ペンテニル基、1, 1-ジメチル-2-ブテニル基、1, 1-ジメチル-3-ブテニル基、1, 2-ジメチル-1-ブテニル基、1, 2-ジメチル-2-ブテニル基、1, 2-ジメチル-3-ブテニル基、1-メチル-2-エチル-2-プロペニル基、1-s-ブチルエテニル基、1, 3-ジメチル-1-ブテニル基、1, 3-ジメチル-2-ブテニル基、1, 3-ジメチル-3-ブテニル基、1-i-ブチルエテニル基、2, 2-ジメチル-3-ブテニル基、2, 3-ジメチル-1-ブテニル基、2, 3-ジメチル-2-ブテニル基、2, 3-ジメチル-3-ブテニル基、2-i-プロピル-2-プロペニル基、3, 3-ジメチル-1-ブテニル基、1-エチル-1-ブテニル基、1-エチル-2-ブテニル基、1-エチル-3-ブテニル基、1-n-プロピル-1-プロペニル基、1-n-プロピル-2-プロペニル基、2-エチル-1-ブテニル基、2-エチル-2-ブテニル基、2-エチル-3-ブテニル基、1, 1, 2-トリメチル-2-プロペニル基、1-t-ブチルエテニル基、1-メチル-1-エチル-2-プロペニル基、1-エチル-2-メチル-1-プロペニル基、1-エチル-2-メチル-2-プロペニル基、1-i-プロピル-1-プロペニル基、1-i-プロピル-2-プロペニル基、1-メチル-2-シクロペンテニル基、1-メチル-3-シクロペンテニル基、2-メチル-1-シクロペンテニル基、2-メチル-2-シクロペンテニル基、2-メチル-3-シクロペンテニル基、2-

メチル-4-シクロペンテニル基、2-メチル-5-シクロペンテニル基、2-メチレン-シクロペンチル基、3-メチル-1-シクロペンテニル基、3-メチル-2-シクロペンテニル基、3-メチル-3-シクロペンテニル基、3-メチル-4-シクロペンテニル基、3-メチル-5-シクロペンテニル基、3-メチレン-シクロペンチル基、1-シクロヘキセニル基、2-シクロヘキセニル基及び3-シクロヘキセニル基等が挙げられる。

[0022] 上記エポキシ基を有する有機基としては、グリシドキシメチル基、グリシドキシエチル基、グリシドキシプロピル基、グリシドキシブチル基、グリシドキシオクチル基、エポキシシクロヘキシル基等が挙げられる。

[0023] 上記アクリロイル基を有する有機基としては、アクリロイルメチル基、アクリロイルエチル基、アクリロイルプロピル基、アクリロイルオクチル基等が挙げられる。

[0024] 上記メタクリロイル基を有する有機基としては、メタクリロイルメチル基、メタクリロイルエチル基、メタクリロイルプロピル基、メタクリロイルオクチル基等が挙げられる。

[0025] 上記メルカプト基を有する有機基としては、エチルメルカプト基、プロピルメルカプト基、ブチルメルカプト基、ヘキシルメルカプト基、オクチルメルカプト基等が挙げられる。

[0026] 上記ウレイド基を有する有機基としては、ウレイドエチル基、ウレイドプロピル基、ウレイドブチル基、ウレイドヘキシル基、ウレイドオクチル基等が挙げられる。

[0027] 上記エーテル基を有する有機基としては、エチルエーテル基、プロピルエーテル基等が挙げられる。

[0028] 上記アミノ基を有する有機基としては、アミノ基、アミノメチル基、アミノエチル基、アミノプロピル基、アミノヘキシル基、アミノオクチル基等が挙げられる。

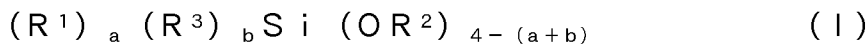
[0029] 上記シアノ基を有する有機基としては、シアノエチル基、シアノプロピル基、シアノブチル基、シアノオクチル基等が挙げられる。

[0030] 上記アルコキシアルキル基としてはアルコキシ基が置換したアルキル基であり、例えばメトキシメチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基等が挙げられる。

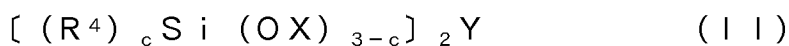
[0031] アシル基の具体例としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基などが挙げられる。

[0032] 上記Yの定義における炭素原子数2乃至20のアルキレン基としては上記で例示したアルキル基のうち炭素原子数2乃至20のアルキル基に由来するアルキレン基を挙げることができる。例えばメチル基であればメチレン基、エチル基であればエチレン基、プロピル基であればプロピレン基が挙げられる。

[0033] 本発明のコーティング組成物に使用される(M)成分は、下記の一般式(1)：



(但し、 R^1 及び R^3 は、それぞれ炭素原子数1乃至35のアルキル基、アリアル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリアル基、アルケニル基、又はエポキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、メルカプト基、ウレイド基、エーテル基、アミノ基若しくはシアノ基を有する有機基であって、且つSi-C結合によりケイ素原子と結合しているものであり、 R^2 は炭素原子数1乃至8のアルキル基、アルコキシアルキル基又はアシル基であり、 a 及び b はそれぞれ0、1又は2の整数であり、 $a+b$ は0、1又は2の整数である。)又は一般式(11)：



(但し、 R^4 は炭素原子数1乃至5のアルキル基であり、 X は炭素原子数1乃至4のアルキル基又はアシル基であり、 Y はメチレン基又は炭素原子数2乃至20のアルキレン基であり、 c は0又は1の整数である。)で表される有機ケイ素化合物、及びそれらの加水分解物からなる群より選ばれる少なくとも1種のケイ素含有物質であって、該ケイ素含有物質は、少なくとも1種の有機ケイ素化合物の加水分解物を含む。

[0034] 前記一般式(1)で表される有機ケイ素化合物は、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、テトライソプロポキシシラン、テトラ*n*-ブトキシシラン、テトラアセトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、メチルトリブトキシシラン、メチルトリアミロキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、メチルトリベンジルオキシシラン、メチルトリフェネチルオキシシラン、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、 α -グリシドキシエチルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシエチルトリエトキシシラン、 β -グリシドキシエチルトリメトキシシラン、 β -グリシドキシエチルトリエトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリプロポキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリブトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリフェノキシシラン、 α -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 β -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 δ -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 δ -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリメトキシシラン、(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリエトキシシラン、 β -(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、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリプロポキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリブトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリフェノキシシラン、 γ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロピルトリメトキシシ

ラン、 γ -（3，4-エポキシシクロヘキシル）プロピルトリエトキシシラン、 δ -（3，4-エポキシシクロヘキシル）ブチルトリメトキシシラン、 δ -（3，4-エポキシシクロヘキシル）ブチルトリエトキシシラン、グリシドキシメチルメチルジメトキシシラン、グリシドキシメチルメチルジエトキシシラン、 α -グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、 α -グリシドキシエチルメチルジエトキシシラン、 β -グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、 β -グリシドキシエチルエチルジメトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジプロポキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジブトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジフェノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルエチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルビニルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルビニルジエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、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、フェニルトリアセトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリエトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリアセトキシシラン、3，3，3-トリフロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 β -シアノエチルトリエトキシシラン、クロロメチルトリメトキシシラン、クロロメチルトリエトキシシラン、N-（ β -アミノエチル） γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（ β -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 -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-（ β -アミノエチル

) γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(β -アミノエチル) γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチルジエトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトメチルジエトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、メチルビニルジエトキシシラン等が挙げられ、これらを単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

[0035] また、前記一般式(1)の有機ケイ素化合物の加水分解物は、上記一般式(1)の有機ケイ素化合物が加水分解されることにより、上記 R^2 の一部又は全部が水素原子に置換された化合物となる。

[0036] 前記一般式(11)で表される有機ケイ素化合物は、例えば、メチレンビスメチルジメトキシシラン、エチレンビスエチルジメトキシシラン、プロピレンビスエチルジエトキシシラン、ブチレンビスメチルジエトキシシラン等が挙げられ、これらを単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

[0037] また、前記一般式(11)の有機ケイ素化合物の加水分解物は、上記Xの一部又は全部が水素原子に置換された化合物となる。

[0038] 本発明のコーティング組成物に使用される(M)成分は、好ましくは一般式(1)で表される有機ケイ素化合物、及びその加水分解物からなる群より選ばれる少なくとも1種のケイ素含有物質であって、該ケイ素含有物質は、少なくとも1種の有機ケイ素化合物の加水分解物を含む。特に、 R^1 及び R^3 のいずれか一方がエポキシ基を有する有機基であり、 R^2 がアルキル基であり、且つa及びbがそれぞれ0又は1であり、 $a+b$ が1又は2の条件を満たす一般式(1)の有機ケイ素化合物又はその加水分解物が好ましい。

[0039] 特に (M) 成分としての前記一般式 (I) で表される有機ケイ素化合物の好ましい例としては、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、 α -グリシドキシエチルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシエチルトリエトキシシラン、 β -グリシドキシエチルトリメトキシシラン、 β -グリシドキシエチルトリエトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリプロポキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリブトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリフェノキシシラン、 α -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 β -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 δ -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 δ -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、グリシドキシメチルメチルジメトキシシラン、グリシドキシメチルメチルジエトキシシラン、 α -グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、 α -グリシドキシエチルメチルジエトキシシラン、 β -グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、 β -グリシドキシエチルエチルジメトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジプロポキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジブトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジフェノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルエチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルビニルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルビニル

ジエトキシシラン、 γ -グリシドキシオクチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシオクチルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシオクチルプロポキシシラン、 γ -グリシドキシオクチルトリプトキシシラン、 γ -グリシドキシオクチルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシオクチルメチルジエトキシシランである。

[0040] 更に好ましくは、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシオクチルトリメトキシシランであり、これらを単独で、又は混合物として使用することができる。

[0041] また、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシオクチルトリメトキシシランは、更に一般式(1)において $a + b = 0$ に相当する4官能の化合物を併用することができる。4官能に相当する化合物の例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ n -プロポキシシラン、テトラ n -プトキシシラン、テトラ $t e r t$ -プトキシシラン、テトラ $s e c$ -プトキシシラン等が挙げられる。

[0042] 本発明のコーティング組成物に使用される(F)成分は、2乃至60nmの一次粒子径を有する金属酸化物のコロイド粒子(A)を核として、その表面を1乃至4nmの一次粒子径を有する酸性酸化物のコロイド粒子からなる被覆物(B)で被覆された2乃至100nmの一次粒子径を有する変性金属酸化物コロイド粒子(C)である。

[0043] 本発明において一次粒子径は、透過型電子顕微鏡観察によって測定することが出来る。倍率20万倍の視野に観察されるコロイド粒子100個の直径を測定し、その平均値が一次粒子径である。

[0044] 前記金属酸化物のコロイド粒子(A)は、公知の方法、例えば、イオン交換法、解膠法、加水分解法、反応法により製造することが出来る。上記のイオン交換法の例としては、上記金属の酸性塩を水素型イオン交換樹脂で処理

する方法、あるいは上記金属の塩基性塩を水酸基型陰イオン交換樹脂で処理する方法が挙げられる。上記解膠法の例としては、上記金属の酸性塩を塩基で中和するか、あるいは上記金属の塩基性塩を酸で中和させることによって得られるゲルを洗浄した後、酸又は塩基で解膠する方法が挙げられる。上記加水分解法の例としては、上記金属のアルコキシドを加水分解する方法、あるいは上記金属の塩基性塩を加熱下加水分解した後、不要の酸を除去する方法が挙げられる。上記反応法の例としては、上記金属の粉末と酸とを反応させる方法が挙げられる。

[0045] 前記金属酸化物のコロイド粒子 (A) は、Ti、Fe、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、In、Sn、Sb、Ta、W、Pb、Bi及びCeから成る群から選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物からなるものである。この金属酸化物のコロイド粒子 (A) は原子価2乃至6の金属の酸化物からなり、それら金属の酸化物の形態として、例えばTiO₂、Fe₂O₃、CuO、ZnO、Y₂O₃、ZrO₂、Nb₂O₅、MoO₃、In₂O₃、SnO₂、Sb₂O₅、Ta₂O₅、WO₃、PbO、Bi₂O₃等を例示することができる。そしてこれらの金属酸化物は単独で用いることも組み合わせて用いることもできる。組み合わせとしては、上記金属酸化物を数種類混合する方法や、上記金属酸化物を複合化させる方法、又は上記金属酸化物を原子レベルで固溶体化する方法が挙げられる。

[0046] 例えば、SnO₂粒子とWO₃粒子とがその界面で化学的な結合を生じて複合化されたSnO₂-WO₃複合コロイド粒子、SnO₂粒子とZrO₂粒子とがその界面で化学的な結合を生じて複合化されたSnO₂-ZrO₂複合コロイド粒子、TiO₂とZrO₂とSnO₂とが原子レベルで固溶体を形成して得られたTiO₂-ZrO₂-SnO₂複合コロイド粒子が挙げられる。

[0047] また前記金属酸化物のコロイド粒子 (A) は、金属成分の組み合わせにより化合物として用いることもでき、例えばZnSb₂O₆、InSbO₄、ZnSnO₃が挙げられる。

[0048] 本発明では (F) 成分として、前記金属酸化物のコロイド粒子 (A) を核

として、その表面を1乃至4 nmの一次粒子径を有する酸性酸化物のコロイド粒子からなる被覆物（B）で被覆して変性金属酸化物コロイド粒子（C）を得る。

[0049] 前記被覆物（B）に用いられる酸性酸化物は、Si、Sn、Mo、Sb及びWからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物のコロイド粒子からなるものである。前記被覆物（B）は、金属の酸化物の形態として、例えばSiO₂、SnO₂、MoO₃、Sb₂O₅、WO₃等を例示することができる。そしてこれらの酸性酸化物は単独で用いることも組み合わせて用いることもできる。組み合わせとしては、前記酸性酸化物を数種類混合する方法や、前記酸性酸化物を複合化させる方法、又は前記酸性酸化物を原子レベルで固溶体化する方法が挙げられる。

[0050] 例えば、SnO₂粒子とWO₃粒子とがその界面で化学的な結合を生じて複合化されたSnO₂-WO₃複合コロイド粒子、SnO₂粒子とSiO₂粒子とがその界面で化学的な結合を生じて複合化されたSnO₂-SiO₂複合コロイド粒子、SnO₂粒子とWO₃粒子とSiO₂粒子とがその界面で化学的な結合を生じて複合化されたSnO₂-WO₃-SiO₂複合コロイド粒子、SnO₂粒子とMO₃粒子とSiO₂粒子とがその界面で化学的な結合を生じて複合化されたSnO₂-MO₃-SiO₂複合コロイド粒子、Sb₂O₅粒子とSiO₂粒子とがその界面で化学的な結合を生じて複合化されたSb₂O₅-SiO₂複合コロイド粒子が挙げられる。

[0051] 前記被覆物（B）は、公知の方法、例えば、イオン交換法、酸化法により製造することができる。上記のイオン交換法の例としては、上記金属の酸性塩を水素型イオン交換樹脂で処理する方法で処理する方法が挙げられる。上記酸化法（反応法）の例としては、金属又は金属酸化物の粉末と過酸化水素とを反応させる方法が挙げる。

[0052] 前記（F）成分の構成要素である変性金属酸化物コロイド粒子（C）の製造方法としては、再公表WO 12/165620公報公報や特許第4730487号公報に記載の方法を例示することができる。

- [0053] 前記（F）成分に用いられる変性金属酸化物コロイド粒子（C）のゾルは、本発明の目的が達成される限り、他の任意の成分を含有することができる。特にオキシカルボン酸類を全金属酸化物の合計量に対し約30質量%以下に含有させると分散性等の性能が更に改良されたコロイドが得られる。用いられるオキシカルボン酸の例としては、乳酸、酒石酸、クエン酸、グルコン酸、リンゴ酸、グリコール等が挙げられる。
- [0054] また前記（F）成分に用いられる変性金属酸化物コロイド粒子（C）のゾルは、アルカリ成分を含有することができ、該アルカリ成分は例えば、Li、Na、K、Rb、Cs等のアルカリ金属水酸化物、アンモニア、エチルアミン、トリエチルアミン、イソプロピルアミン、n-プロピルアミン等のアルキルアミン、ベンジルアミン等のアラルキルアミン、ピペリジン等の脂環式アミン、モノエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミンである。これらは2種以上を混合して含有することができる。さらにこれらを全金属酸化物の合計量に対し約30質量%以下に含有させることができる。また前記のオキシカルボン酸と併用することができる。
- [0055] 前記変性金属酸化物コロイド粒子（C）のゾルが水性ゾルであるときは、この水性ゾルの水媒体を親水性有機溶媒で置換することによりオルガノゾルが得られる。この置換は、蒸留法、限外濾過法等通常の方法により行うことができる。この親水性有機溶媒の例としてはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール、ジメチルホルムアミド、N、N'-ジメチルアセトアミド等の直鎖アミド類、N-メチル-2-ピロリドン等の環状アミド類、エチルセロソルブ、エチレングリコール等のグリコール類が挙げられる。
- [0056] 本発明のコーティング組成物は、ケイ素含有物質100質量部に対して、前記変性金属酸化物コロイド粒子（C）を10乃至150質量部含有する。
- [0057] 本発明のコーティング組成物に使用される（S）成分は、2乃至80nmの一次粒子径を有するシリカコロイド粒子である。一次粒子径が2nm未満の場合では、シリカコロイド粒子のゾルの高濃度化が難しく、コーティング

組成物に持ち込まれる水分量が多くなり、当該コーティング組成物がゲル化する可能性があり好ましくない。また、一次粒子径が80nm以上の場合では、当該コーティング組成物を硬化して得られる硬化膜の透明性が低下し、透明性が要求される光学用途に適していない。

本発明のコーティング組成物に含有される(S)成分は、公知な方法、例えば、イオン交換法、中和解膠法、アルコキシドの加水分解法などの作製方法により製造することができる。

前記(S)成分のpHは、1乃至6に調製されていることが好ましい。

[0058] 本発明のコーティング組成物は、前記(M)成分、(F)成分及び(S)を含有しているが、前記(M)成分の含有割合は該コーティング組成物に基づいて20乃至85質量%であり、好ましくは35乃至70質量%である。

該コーティング組成物中の(M)成分の含有率が20質量%未満では、前記硬化膜の硬化性が著しく低下し、傷がつきやすく、場合により硬化しない場合がある。また、その含有率が85質量%を超えると前記硬化膜の硬化収縮が大きくなり、硬化膜と基材との間で剥離を生じる場合がある。

[0059] また、前記(S)成分の含有割合は前記コーティング組成物に基づいて0.1乃至30質量%であり、好ましくは1乃至20質量%である。該コーティング組成物中の(S)成分が0.1質量%未満では、(M)成分の加水分解が起き難く、高硬度な膜が得られ難い。また、(S)成分の含有率が30質量%を超える場合は、硬化膜の屈折率が著しく低下するため、干渉縞やクモリ等の問題が発生するため好ましくない。

[0060] また、前記(F)成分中のコロイド粒子は前記の含有割合は前記コーティング組成物に基づいて10乃至60質量%であり、好ましくは20乃至55質量%である。

[0061] さらに、本発明のコーティング組成物において、前記(M)成分と前記(F)成分との質量割合が、 $(F)成分 / (M)成分 = 0.1$ 乃至3であり、且つ(M)成分と(S)成分との質量割合が、 $(S)成分 / (M)成分 = 0.01$ 乃至1.5であることが好ましい。これは、(F)成分が(M)成分

に対し少なすぎると硬化膜の耐擦傷性が低下し、多すぎると膜の硬化時にクラックを生じやすい。また、(S)成分が(M)成分に対し少なすぎると高硬度な膜が得られず、多すぎると硬化膜の屈折率の低下を引き起こしやすい。

[0062] 本発明のコーティング組成物の製造方法では、前記(M)成分中の有機ケイ素化合物の加水分解を、触媒として前記(S)成分であるシリカコロイド粒子を用いて行う。

すなわち、下記(a)工程及び(b)工程：

(a)工程：前記(M)成分と前記(S)成分とを混合し、前記(M)成分の少なくとも一部又は全部を加水分解する工程、

(b)工程：(a)工程で得られた(M)成分の少なくとも一部又は全部加水分解物を含む混合物に前記(F)成分を混合する工程を含むものである。上記工程によって、シリカコロイド粒子と高屈折率粒子とが相溶安定性を有するコーティング組成物を製造することができる。

[0063] 本発明のコーティング組成物には、さらに硬化反応を促進するために硬化触媒を含有させることができる。硬化触媒の例としては、アリルアミン、エチルアミン等のアミン類、有機カルボン酸又はその金属塩、クロム酸、次亜塩素酸、ほう酸、過塩素酸、臭素酸、亜セレン酸、チオ硫酸、オルトケイ酸、チオシアン酸、亜硝酸、アルミン酸、炭酸等の無機酸又はそれらの金属塩、アルミニウム、ジルコニウム又はチタニウムのアルコキシド、アルミニウムアセチルアセトネート等の金属キレート化合物が挙げられる。

[0064] また、基材となるレンズとの屈折率を合わせるために種々の微粒子状金属酸化物を含有させることができる。微粒子状金属酸化物としては、一次粒子径2乃至60nmの酸化アルミニウム、酸化チタン、五酸化アンチモン、酸化ジルコニウム、シリカ、酸化セリウムなどの微粒子が挙げられる。

[0065] 本発明のコーティング組成物には、さらに前記(M)成分を溶解できる有機溶媒を含有することができる。このような有機溶媒としては、例えばアルコール系有機溶媒、エーテル系有機溶媒、ケトン系有機溶媒、エステル系有

機溶媒、脂肪族炭化水素系有機溶媒、芳香族炭化水素系有機溶媒、アミド化合物系有機溶媒等が挙げられる

前記アルコール系有機溶媒としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール等の一価アルコール；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール等の多価アルコール；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プロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、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、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、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、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコールのモノエーテル類等が挙げられる。

[0066] 前記エーテル系有機溶媒としては、上記の多価アルコールのモノエーテル類の他に、例えばエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジプロピルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル等の多価アルコールの水酸基の全てをアルキルエーテル化した多価アルコールエーテル類；テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、アニソール等が挙げられる。

[0067] 前記ケトン系有機溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルイソアミルケトン等が挙げられる。

[0068] 前記エステル系有機溶媒としては、例えば酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等が挙げられる。

[0069] 前記脂肪族炭化水素系有機溶媒としては、例えばヘキサン、ヘプタン、オ

クタン、ノナン、デカン等が挙げられる。

[0070] 前記芳香族炭化水素系有機溶媒としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレン等が挙げられる。

[0071] 前記アミド化合物系有機溶媒としては、例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等が挙げられる。

[0072] 以上の溶媒の中でも、アルコール系有機溶媒として、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、エーテル系有機溶媒として、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ブチルエーテル、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、ケトン系有機溶媒として、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アミド化合物系有機溶媒として、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等が、水と混合しやすく好ましい。

[0073] なお、上記有機溶媒は、1種を単独で又は2種以上混合して用いることができる。

[0074] また、基材に対する該コーティング組成物の濡れ性を向上させ、硬化膜の平滑性を向上させる目的でシリコン系界面活性剤、アクリル系界面活性剤、フッ素系界面活性剤などを、本発明のコーティング組成物にさらに含有させることができる。また、紫外線吸収剤、酸化防止剤等も硬化膜の物性に影響を与えない限り添加することが可能である。前記、界面活性剤は水溶性、非水溶性、水分散性であってよい。

[0075] シリコン系界面活性剤としては、エチレングリコール、プロピレングリコール等のオリゴマー等の各種の置換基で側鎖や主鎖の末端が変性されたポリジメチルシロキサン等が挙げられる。

[0076] アクリル系界面活性剤としては、アクリル系モノマーを共重合体したものが好ましく、共重合可能なものとして、例えば(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸

オクタデシル、(メタ)アクリル酸ヘキサデシルなどの(メタ)アクリル酸アルキルエステル類、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸ナフチル、2-ヒドロキシ-4-メタクリルロイルオキシエトキシ-ベンゾフェノン、3-(2H-1, 2, 3-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェネチル-(メタ)アクリレートなどの芳香族含有(メタ)アクリル酸アルキルエステル類、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシブチルなどの(メタ)アクリル酸アルキレンオキシドエステル類、トリエチレングリコールモノエチルエーテルモノ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールモノエチルエーテルモノ(メタ)アクリレート、ペンタエチレングリコールモノブチルエーテルモノ(メタ)アクリレート、メトキシトリオキシプロピレンテトラオキシエチレン(メタ)アクリレート、テトラプロピレングリコールのエチレンオキシド6モル付加物のモノ(メタ)アクリレートなどのモノオール又はジオールのアルキレンオキシド2乃至10モル付加物の(メタ)アクリル酸アルキルである(メタ)アクリル酸アルキルエーテルエステル類、アミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレートなどの(メタ)アクリル酸アミノアルキルエステル類、(メタ)アクリルアミド、 α -フェニル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N-t-オクチル(メタ)アクリルアミド、N-n-オクチル(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-エトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N, N'-メチレンビス((メタ)アクリルアミド)、N-ジアセトン(メタ)アクリルアミド、N-(n-ブトキシメチル)(メタ)アクリルアミド、N, N'-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N, N'-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N, N'-ジエチル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロイルモルホリンなどの(メタ)アクリル酸アミド化合物類が挙げられる。

[0077] フッ素系界面活性剤としては、ペルフルオロアルキルスルホン酸やペルフ

ルオロアルキルカルボン酸などのパーフルオロアルキル基を有する界面活性剤など公知の界面活性剤を用いることができる。

[0078] 上記さらなる成分としての、硬化触媒、微粒子状金属酸化物、有機溶媒、界面活性剤等は、従来知られている割合および製造工程において本発明のコーティング組成物に適宜添加することができる。

[0079] 本発明のコーティング組成物は、基材上に塗布し、硬化膜を形成させることができる。光学用途に適した透明性の基材を用いることにより、硬化膜を有する光学基材を得ることができる。

[0080] コーティング組成物の硬化は、加熱乾燥又は活性エネルギー線照射によって行うことができる。加熱乾燥の硬化条件としては70乃至200℃が好ましく、90乃至150℃がより好ましい。そして加熱乾燥は、熱風中で行うことが好ましい。また、活性エネルギー線としては、赤外線、紫外線、電子線等が挙げられ、特に遠赤外線は熱による損傷を低く抑えることができる。

[0081] 本発明のコーティング組成物を基材に塗布する方法としては、ディッピング法、スピン法、スプレー法等の通常行われる方法が適用できる。特にディッピング法、スピン法が特に好ましい。

[0082] また本発明のコーティング組成物を基材に塗布する前に、酸、アルカリ、各種有機溶剤又は洗剤による化学的処理、プラズマ、紫外線等による物理的処理により基材と硬化膜との密着性を向上させることができる。更に各種樹脂を用いたプライマー処理を行うことにより基材と硬化膜との密着性をより向上させることができる。

[0083] また本発明のコーティング組成物により形成される硬化膜は、高屈折率膜として反射防止膜に使用でき、更に、防曇、フォトクロミック、防汚等の機能を有する成分を加えることにより、多機能膜として使用することもできる。

[0084] 本発明のコーティング組成物により形成される硬化膜を有する光学部材は、眼鏡レンズのほか、カメラ用レンズ、自動車の窓ガラス、液晶ディスプレイやプラズマディスプレイなどに付設する光学フィルターなどに使用するこ

とができる。

[0085] 本発明の光学部材は、光学基材の表面に本発明のコーティング組成物により形成される硬化膜を有しているが、その硬化膜上に無機酸化物の蒸着膜からなる反射防止膜を形成させることができる。該反射防止膜は特に限定されず、従来知られている無機酸化物の単層又は多層の蒸着膜を使用することができる。反射防止膜の例としては、例えば、特開平2-262104号公報、特開昭56-116003号公報に開示されている反射防止膜などが挙げられる。

実施例

[0086] 以下に本発明の実施例を示す。尚、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。物性の測定方法は以下に示す。

- ・水分：カールフィッシャー滴定法にて求めた。
- ・粒子径：ゾルを銅メッシュ上に乾燥させ、透過型電子顕微鏡（型番：JEM-1010 JEOL社製、加速電圧100kV）にて観察し、100個の粒子径を測定し、その平均値を一次粒子径とした。
- ・比重：浮き秤法（20℃）にて求めた。
- ・粘度：オストワルド粘度計（20℃）にて求めた。

[0087] 〔製造例1〕

JIS3号珪酸ナトリウム（ SiO_2 として29.8質量%含有、富士化学（株）製）36gを純水400gに溶解し、次いでスズ酸ナトリウム $\text{NaSnO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ （ SnO_2 として55.1質量%含有、昭和化工（株）製）9.8gを溶解した。得られた水溶液を水素型陽イオン交換樹脂（アンバーライト（登録商標）IR-120B）を充填したカラムに通すことにより、酸性の酸化第二スズ-シリカ複合コロイド粒子の水性ゾル（pH2.4、 SnO_2 として0.44質量%、 SiO_2 として0.87質量%を含有、 $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ 質量比2.0）1240gを得た。次いで得られた水性ゾルにジイソプロピルアミンを3.2g添加した。得られたゾルはアルカリ性の酸化第二スズ-シリカ複合コロイド粒子の水性ゾルであり、pH8.0であった。該水

性ゾルは、透過型電子顕微鏡により5 nm以下の1次粒子径のコロイド粒子が観察された。また、ジイソプロピルアミン/($\text{SnO}_2 + \text{SiO}_2$)のモル比は、0.15であった。

[0088] 〔製造例2〕

1リットルのガラス製容器に、炭酸水素テトラメチルアンモニウム（多摩化学工業（株）製、水酸化テトラメチルアンモニウムに換算して42.4質量%を含有する。）水溶液251.85gと、純水95.6gとを投入し希釈水溶液とした。この水溶液を攪拌しながら、オキシ炭酸ジルコニウム粉末（ ZrOCO_3 、AMR製、 ZrO_2 として40.1質量%を含有する。）を水溶液中に徐々に添加し、合計で491.85g投入した。添加終了後、85℃に加熱後、メタスズ酸8.23g（昭和化工（株）製、 SnO_2 として7.08g含有する。）を徐々に添加し、105℃にて5時間加熱熟成を行った。この加熱熟成終了時点では混合液はゾル状であった。更に145℃にて5時間の水熱処理を行った。水熱処理後に得られたものは、酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合体のコロイド粒子を含有するゾルであり、（ $\text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$ ）濃度として12.86質量%、比重1.180、pH10.62であった。次いでこのゾルを限外ろ過装置にて純水を添加しながら、ゾルを洗浄、濃縮したところ、濃度6.03質量%の比重1.052、pH9.43の酸化ジルコニウム-酸化スズ複合体コロイド粒子を含むゾル1040gが得られた。得られた酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合体コロイドは、電子顕微鏡観察による粒子径が5乃至15nmであった。

[0089] 〔製造例3〕

製造例2で調整した酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合体コロイド粒子の水性ゾル830g（全金属酸化物として50g含有する。）に製造例1で調製したアルカリ性の酸化第二スズ-シリカ複合体コロイド粒子の水性ゾル769gを添加し、十分に攪拌した。次いで95℃で2時間加熱熟成して、酸化第二スズ-シリカ複合体コロイド粒子で被覆された変性酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合体コロイド粒子の水性ゾル1599gを得た。得られたゾルのp

Hは8.3、全金属酸化物濃度は3.7質量%であった。得られた変性酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合コロイド粒子の水性ゾルを水素型陽イオン交換樹脂（アンバーライト I R-120B）が充填されたカラムに通し、酸性の変性酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合コロイド粒子の水性ゾル1980gを得た。得られたゾルはpH2.7、全金属酸化物濃度は3.0質量%であった。得られた酸性ゾルにジイソブチルアミンを0.5g添加し、変性酸化ジルコニウム-酸化第二スズコロイド粒子の表面にジイソブチルアミンを結合させた。このときのゾルのpHは4.3であった。次いで得られたゾルを限外濾過装置を用いて全金属酸化物濃度20質量%まで濃縮した。濃縮後のゾルの比重は1.211、pHは3.7であった。この濃縮された水性ゾルをナス型フラスコ付きエバポレータに投入し、該ゾルにメタノールを添加しながら600 Torrで水を留去することにより、ジイソブチルアミンが結合した変性酸化ジルコニウム-酸化第二スズコロイド粒子のメタノール分散ゾルを得た。得られたメタノール分散ゾルは、比重1.184、粘度3.2 mPa·s、pH4.9（ゾルと同質量の水で希釈）、全金属酸化物濃度38.5質量%、水分0.8%であった。

[0090] [実施例1]

マグネチックスターラーを備えたガラス製容器に、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン240質量部を加え、攪拌しながら水分散シリカゾル（スノーテックスO；シリカ濃度20質量%、一次粒子径12nm；日産化学工業（株）製）110質量部を添加し、24時間攪拌を行い、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランの部分加水分解物を得た。次に特開2012-31353号公報の製造例5に記載の方法と同様にして得られた酸化第二スズ-シリカ複合コロイドで変性された酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合コロイド粒子のメタノール分散ゾル290質量部（全金属酸化物に換算して30.0質量%を含有する）、プロピレングリコールモノメチルエーテル180質量部を前述した γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランの部分加水分解物313質量部に添加し、更に硬化剤としてア

ルミニウムアセチルアセトネート 5.2 質量部、メタノールで濃度 10 質量%に希釈したレベリング剤 L-7001（東レ・ダウコーニング製） 9.0 質量部を混合し、十分に攪拌してハードコート用コーティング液を調整した。

（硬化膜の形成）

ポリカーボネート系のプラスチックレンズ（屈折率 $n_D = 1.58$ ）を用意し、これにディップコート法で上記のハードコート用コーティング液を塗布し（膜厚 $3 \mu\text{m}$ ）、 120°C で 2 時間加熱処理して、塗膜を硬化させた。評価結果を表 1 に示した。

[0091] 〔実施例 2〕

実施例 1 に記載の酸化第二スズ-シリカ複合コロイドで変性された酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合コロイド粒子のメタノール分散ゾル 290 質量部（全金属酸化物に換算して 30.0 質量%を含有する）を前述の製造例 3 に記載の酸化第二スズ-シリカ複合コロイドで変性された酸化ジルコニウム-酸化スズ複合コロイド粒子のメタノール分散ゾル 229 質量部（全金属酸化物に換算して 38 質量%を含有する）に変更した以外は、実施例 1 と同様に実施した。

[0092] 〔実施例 3〕

実施例 1 に記載の水分散シリカゾルをスノーテックス OXS（シリカ濃度 15 質量%、一次粒子径 6 nm；日産化学工業（株）製） 145 質量部に変更した以外は、実施例 1 と同様に行なった。

[0093] 〔実施例 4〕

実施例 1 に記載の水分散シリカゾルをスノーテックス OL（シリカ濃度 20 質量%、一次粒子径 40 nm；日産化学工業（株）製） 110 質量部に変更した以外は、実施例 1 と同様に行なった。

[0094] 〔比較例 1〕

マグネチックスターラーを備えたガラス製の容器に、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 240 質量部を加え、攪拌しながら 0.01 規定の

塩酸60質量部を3時間で滴下した。滴下終了後、0.5時間攪拌を行い、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランの部分加水分解物を得た。次に特開2012-31353号公報の製造例5に記載の方法と同様にして得られた酸化第二スズ-シリカ複合コロイドで変性された酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合コロイド粒子のメタノール分散ゾル290質量部（全金属酸化物に換算して30.0質量%を含有する）、水分散シリカゾル（スノーテックス0）110質量部の順に添加して攪拌した後、更にプロピレングリコールモノメチルエーテル180質量部、硬化剤としてアルミニウムアセチルアセトネート5.2質量部、メタノールで濃度10%に希釈したレベリング剤L-7001（東レ・ダウコーニング製）8.5質量部を混合し、十分に攪拌してハードコート用コーティング液を作製した。

（硬化膜の形成）

実施例1と同様に実施した。

[0095] 〔比較例2〕

比較例1に記載の γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランの部分加水分解物へ水分散シリカゾル（スノーテックス0）110質量部、酸化第二スズ-シリカ複合コロイドで変性された酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合コロイド粒子のメタノール分散ゾル290質量部（全金属酸化物に換算して30.0質量%を含有する）の順序で添加した以外は比較例1と同様に実施した。

[0096] 〔比較例3〕

用いる水分散シリカゾルをスノーテックスMP1040（シリカ濃度40質量%、一次粒子径100nm；日産化学工業（株）製）55質量部に変更した以外は、実施例1と同様に行なった。

[0097] 〔比較例4〕

マグネチックスターラーを備えたガラス製の容器に、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン240質量部を加え、攪拌しながら0.01規定の塩酸60質量部を3時間で滴下した。滴下終了後、0.5時間攪拌を行い、

γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランの部分加水分解物を得た。次に特開2012-31353号公報の製造例5に記載の方法と同様にして得られた酸化第二スズ-シリカ複合コロイドで変性された酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合コロイド粒子のメタノール分散ゾル145質量部（全金属酸化物に換算して30.0質量%を含有する）、更にプロピレングリコールモノメチルエーテル180質量部、硬化剤としてアルミニウムアセチルアセトネート0.9質量部、メタノールで濃度10%に希釈したレベリング剤L-7001（東レ・ダウコーニング製）9.0質量部を混合し、十分に攪拌してハードコート用コーティング液を作製した。

（硬化膜の形成）

実施例1と同様に実施した。

[0098] 〔比較例5〕

比較例4に記載の酸化第二スズ-シリカ複合コロイドで変性された酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合コロイド粒子のメタノール分散ゾル145質量部（全金属酸化物に換算して30.0質量%を含有する）を水分散シリカゾル（スノーテックスO）435質量部に変更した以外は、実施例1と同様に実施した。

[0099] 上記の実施例及び比較例で得られた硬化膜を有する光学部材は、以下に示す試験方法により諸物性を評価した。

[0100] （1）耐擦傷性試験

スチールウール#0000で硬化膜表面を10往復擦り、傷の付く度合を目視で判断した。判断基準は下記の通りである。

A：全く傷が確認できない

B：若干の傷が確認できる／1cm²に3本以下の傷が確認される

C：目立った傷が確認できる／1cm²に10本以下の傷が確認されるが、膜剥がれは確認されない

D：膜剥がれが確認できる

[0101] （2）密着性試験

硬化膜に1mm間隔で100目クロスカットを施し、このクロスカットした部分に粘着テープ（セロハンテープ、ニチバン（株）製品）を強く貼り付けた後、粘着テープを急速に剥がし、粘着テープを剥がした後の硬化膜の剥離の有無を調べた。評価基準は下記の通りである。

- A：全く剥離が無い
- B：100目中1乃至30目剥離が確認できる
- C：100目中31乃至60目剥離が確認できる
- D：100目中61乃至90目剥離が確認できる
- E：100目中91目以上剥離が確認できる

[0102] (3) 耐候性試験後の密着性試験

硬化膜をキセノンウェザーメーター（照射強度40mW/m²）で100時間照射した後、該膜にクロスカットを施して（2）密着性試験と同様の試験を行ない、粘着テープを剥がした後の硬化膜の剥離の有無を調べた。評価基準は（2）密着性試験を用いた。

[0103] (4) クラック性試験

硬化膜をキセノンウェザーメーター（照射強度40mW/m²）で100時間照射した後、該膜のクラックの有無を目視で調べた。判断基準は次の通りである。

- A：クラックが全く確認されない
- B：一部クラックが確認される
- C：全面にクラックが確認される

[0104] (5) 透明性試験

暗室内、蛍光灯下で硬化膜の曇りの有無を目視で調べた。判断基準は次の通りである。

- A：曇りの発生がほとんど無いもの
- B：曇りが透明硬化膜として問題がない程度のもの
- C：白化が顕著に表れるもの

[0105] (6) 干渉縞試験

暗室内、蛍光灯下で硬化膜の干渉縞の有無を目視で調べた。判断基準は次の通りである。

A：干渉縞が全く見られない

B：干渉縞が若干見られる

C：干渉縞が顕著に見られる

[0106] (7) 屈折率

A b b e 屈折計にて測定した値である。

[0107] 結果を表1に示す。

[表1]

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
耐擦傷性	A	A	A	A	C	C	B	D	A
密着性	A	A	A	A	B	B	A	C	A
耐候性試験後の密着性	A	A	A	A	D	D	B	E	A
クラック性	A	A	A	A	B	B	B	C	B
透明性	A	A	A	B	C	C	D	A	A
干渉縞	A	A	A	A	B	B	C	A	C
屈折率	1.61	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.49	1.58	1.49

本発明の実施例1乃至4は、耐擦傷性、密着性、耐候性試験後の密着性、透明性及び屋外暴露後の耐候性（クラック性）に優れるものであったのに対して、比較例1、2では、シリカコロイド粒子と酸化第二スズーシリカ複合コロイドで変性された酸化チタンー酸化ジルコニウムー酸化第二スズ複合コロイド粒子との表面電位の違いから凝集が起き、硬化膜の透明性、耐擦傷性、密着性が著しく低いものであった。また、比較例3では、シリカコロイド粒子の一次粒子径が大きいため、硬化膜の透明性が著しく低下したものであった。更に、比較例4では基材と屈折率を合わせるため酸化第二スズーシリカ複合コロイドで変性された酸化チタンー酸化ジルコニウムー酸化第二スズ複合コロイド粒子の添加量を減らした事により、硬化膜の耐擦傷性、密着性及び耐候性試験後の密着性が著しく低いものであった。加えて、比較例5ではシリカコロイド粒子のみのため、硬化膜に干渉縞が発生するものであった。

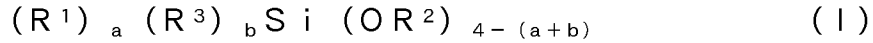
産業上の利用可能性

[0108] 本発明のコーティング組成物よりなる硬化膜を有する光学部材は、眼鏡レンズのほか、カメラ用レンズ、自動車の窓ガラス、液晶ディスプレイやプラズマディスプレイなどに付設する光学フィルターなどに使用することができる。

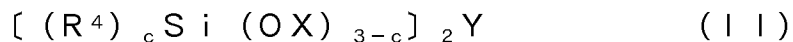
請求の範囲

[請求項1] 下記の (M) 成分、(F) 成分及び (S) 成分を含有するコーティング組成物：

(M) 成分は、一般式 (I)：



(但し、 R^1 及び R^3 は、それぞれ炭素原子数1乃至35のアルキル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、アルケニル基、又はエポキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、メルカプト基、ウレイド基、エーテル基、アミノ基若しくはシアノ基を有する有機基であって、且つ $Si-C$ 結合によりケイ素原子と結合しているものであり、 R^2 は炭素原子数1乃至8のアルキル基、アルコキシアルキル基又はアシル基であり、 a 及び b はそれぞれ0、1又は2の整数であり、 $a+b$ は0、1又は2の整数である。)又は一般式 (II)：



(但し、 R^4 は炭素原子数1乃至5のアルキル基であり、 X は炭素原子数1乃至4のアルキル基又はアシル基であり、 Y はメチレン基又は炭素原子数2乃至20のアルキレン基であり、 c は0又は1の整数である。)

で表される有機ケイ素化合物及びそれらの加水分解物からなる群より選ばれる少なくとも1種のケイ素含有物質であって、該ケイ素含有物質は、少なくとも1種の有機ケイ素化合物の加水分解物を含み、且つ前記コーティング組成物中に20乃至85質量%含まれており、

(F) 成分は、2乃至60nmの一次粒子径を有する金属酸化物のコロイド粒子(A)を核として、その表面を1乃至4nmの一次粒子径を有する酸性酸化物のコロイド粒子からなる被覆物(B)で被覆された、2乃至100nmの一次粒子径を有する変性金属酸化物コロイド粒子(C)であって、該コロイド粒子(C)は、前記コーティング組

成物中に10乃至60質量%含まれており、

(S)成分は、2乃至80nmの一次粒子径を有するシリカコロイド粒子であって、前記コーティング組成物中に0.1乃至30質量%含まれているものである。

- [請求項2] 前記(S)成分を1乃至20質量%含む請求項1に記載のコーティング組成物。
- [請求項3] 前記(M)成分と前記(F)成分との質量割合が、(F)成分/(M)成分=0.1乃至3であり、且つ(M)成分と(S)成分との質量割合が、(S)成分/(M)成分=0.01乃至1.5である請求項1又は2に記載のコーティング組成物。
- [請求項4] 前記金属酸化物のコロイド粒子(A)が、Ti、Fe、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、In、Sn、Sb、Ta、W、Pb、Bi及びCeからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物からなる請求項1乃至3のいずれか一項に記載のコーティング組成物。
- [請求項5] 前記被覆物(B)が、Si、Zr、Sn、Mo、Sb及びWからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属の酸性酸化物からなる請求項1乃至3のいずれか一項に記載のコーティング組成物。
- [請求項6] 前記(S)成分のpHは、1乃至6である請求項1乃至5のいずれか一項に記載のコーティング組成物。
- [請求項7] 金属塩、金属アルコキシド及び金属キレート化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の硬化触媒をさらに含有する請求項1乃至6のいずれか一項に記載のコーティング組成物。
- [請求項8] アルコール系有機溶媒、エーテル系有機溶媒、ケトン系有機溶媒、エステル系有機溶媒、脂肪族炭化水素系有機溶媒、芳香族炭化水素系有機溶媒及びアミド化合物系有機溶媒からなる群から選ばれる少なくとも1種をさらに含有する請求項1乃至7のいずれか一項に記載のコーティング組成物。
- [請求項9] シリコン系界面活性剤、アクリル系界面活性剤及びフッ素系界面活

性剤からなる群から選ばれる少なくとも1種をさらに含有する請求項1乃至8のいずれか一項に記載のコーティング組成物。

[請求項10] 光学基材の表面に請求項1乃至9のいずれか一項に記載のコーティング組成物の硬化物からなる硬化膜を有する光学部材。

[請求項11] 請求項10に記載の光学部材の表面に更に反射防止膜を有する光学部材。

[請求項12] 下記(a)工程及び(b)工程を含む請求項1乃至9のいずれか一項に記載のコーティング組成物の製造方法：

(a)工程：各々請求項1乃至9のいずれか一項に特定されるところの前記(M)成分と前記(S)成分とを混合し、前記(M)成分の少なくとも一部又は全部を加水分解する工程、

(b)工程：(a)工程で得られた(M)成分の少なくとも一部又は全部加水分解物を含む混合物に請求項1乃至9のいずれか一項に特定されるところの前記(F)成分を混合する工程。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/063209

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C09D183/04(2006.01)i, C01B33/12(2006.01)i, C09C3/06(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, G02B1/11(2015.01)n, G02B1/14(2015.01)n</i></p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>											
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <i>C09D1/00-201/10, C01B33/12, C09C3/06, G02B1/11, G02B1/14</i></p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched <table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:33%;"><i>Jitsuyo Shinan Koho</i></td> <td style="width:33%;"><i>1922-1996</i></td> <td style="width:33%;"><i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i></td> <td style="width:33%;"><i>1996-2016</i></td> </tr> <tr> <td><i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i></td> <td><i>1971-2016</i></td> <td><i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i></td> <td><i>1994-2016</i></td> </tr> </table> </p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>			<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2016</i>	<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2016</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2016</i>	
<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2016</i>								
<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2016</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2016</i>								
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">Category*</th> <th style="width:70%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width:20%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td align="center">Y</td> <td>JP 2012-031353 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 16 February 2012 (16.02.2012), claims; paragraphs [0001], [0010] to [0011], [0023] to [0025], [0058], [0079] to [0082], [0115]; examples (Family: none)</td> <td align="center">1-11</td> </tr> <tr> <td align="center">Y</td> <td>JP 2003-292896 A (Seiko Epson Corp.), 15 October 2003 (15.10.2003), claims; paragraphs [0001], [0003], [0018] to [0019], [0081] to [0082]; examples (Family: none)</td> <td align="center">1-11</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	Y	JP 2012-031353 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 16 February 2012 (16.02.2012), claims; paragraphs [0001], [0010] to [0011], [0023] to [0025], [0058], [0079] to [0082], [0115]; examples (Family: none)	1-11	Y	JP 2003-292896 A (Seiko Epson Corp.), 15 October 2003 (15.10.2003), claims; paragraphs [0001], [0003], [0018] to [0019], [0081] to [0082]; examples (Family: none)	1-11
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.									
Y	JP 2012-031353 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 16 February 2012 (16.02.2012), claims; paragraphs [0001], [0010] to [0011], [0023] to [0025], [0058], [0079] to [0082], [0115]; examples (Family: none)	1-11									
Y	JP 2003-292896 A (Seiko Epson Corp.), 15 October 2003 (15.10.2003), claims; paragraphs [0001], [0003], [0018] to [0019], [0081] to [0082]; examples (Family: none)	1-11									
<p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>											
<p>* Special categories of cited documents:</p> <table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>							
<p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>										
<p>Date of the actual completion of the international search 06 June 2016 (06.06.16)</p>		<p>Date of mailing of the international search report 21 June 2016 (21.06.16)</p>									
<p>Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan</p>		<p>Authorized officer</p> <p>Telephone No.</p>									

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/063209

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 2001-123115 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 08 May 2001 (08.05.2001), claims; paragraphs [0001], [0008] to [0009], [0043], [0045] to [0047], [0087] to [0089]; examples & US 6626987 B1 claims; column 1, lines 18 to 24; column 3, lines 23 to 34; column 8, lines 46 to 57; column 12, lines 49 to 70; column 29, lines 41 to 61; examples & EP 1077236 A1	1-11
A	JP 2001-348528 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 18 December 2001 (18.12.2001), claims; examples & US 2002/0010273 A1 claims; examples & EP 1162247 A2	1-12
A	JP 2006-089749 A (Seiko Epson Corp.), 06 April 2006 (06.04.2006), claims; examples & US 6057039 A claims; examples	1-12
A	JP 11-116843 A (Seiko Epson Corp.), 27 April 1999 (27.04.1999), claims; examples (Family: none)	1-12
A	JP 11-199797 A (Seiko Epson Corp.), 27 July 1999 (27.07.1999), claims; examples (Family: none)	1-12
A	JP 2008-094956 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 24 April 2008 (24.04.2008), claims; examples (Family: none)	1-12
A	JP 2004-238418 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 26 August 2004 (26.08.2004), claims; examples (Family: none)	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/063209

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-523905 A (Essilor International (Compagnie Generale d'Optique)), 17 June 2013 (17.06.2013), claims; examples & US 2013/0011665 A1 claims; examples & WO 2011/117300 A & EP 2368950 A1 & CN 102812097 A	1-12

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. C09D183/04(2006.01)i, C01B33/12(2006.01)i, C09C3/06(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, G02B1/11(2015.01)n, G02B1/14(2015.01)n</p>												
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. C09D1/00-201/10, C01B33/12, C09C3/06, G02B1/11, G02B1/14</p>												
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2016年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2016年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2016年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2016年	日本国実用新案登録公報	1996-2016年	日本国登録実用新案公報	1994-2016年		
日本国実用新案公報	1922-1996年											
日本国公開実用新案公報	1971-2016年											
日本国実用新案登録公報	1996-2016年											
日本国登録実用新案公報	1994-2016年											
<p>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）</p>												
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2012-031353 A（日産化学工業株式会社）2012.02.16, 特許請求の範囲, 段落[0001], [0010]-[0011], [0023]-[0025], [0058], [0079]-[0082], [0115], 実施例 (ファミリーなし)</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2003-292896 A（セイコーエプソン株式会社）2003.10.15, 特許請求の範囲, 段落[0001], [0003], [0018]-[0019], [0081]-[0082], 実施例 (ファミリーなし)</td> <td>1-11</td> </tr> </tbody> </table>			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 請求項の番号	Y	JP 2012-031353 A（日産化学工業株式会社）2012.02.16, 特許請求の範囲, 段落[0001], [0010]-[0011], [0023]-[0025], [0058], [0079]-[0082], [0115], 実施例 (ファミリーなし)	1-11	Y	JP 2003-292896 A（セイコーエプソン株式会社）2003.10.15, 特許請求の範囲, 段落[0001], [0003], [0018]-[0019], [0081]-[0082], 実施例 (ファミリーなし)	1-11	
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 請求項の番号										
Y	JP 2012-031353 A（日産化学工業株式会社）2012.02.16, 特許請求の範囲, 段落[0001], [0010]-[0011], [0023]-[0025], [0058], [0079]-[0082], [0115], 実施例 (ファミリーなし)	1-11										
Y	JP 2003-292896 A（セイコーエプソン株式会社）2003.10.15, 特許請求の範囲, 段落[0001], [0003], [0018]-[0019], [0081]-[0082], 実施例 (ファミリーなし)	1-11										
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>												
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <table border="0"> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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）</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&」 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>			「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	「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	「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	「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	「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）	「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	「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献	「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	
「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	「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											
「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	「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											
「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）	「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											
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献											
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願												
<p>国際調査を完了した日</p> <p>06.06.2016</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>21.06.2016</p>											
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁（ISA/JP） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>特許庁審査官（権限のある職員）</p> <p>▲吉▼澤 英一</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3480</p>	<p>4Z 5811</p>										

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 請求項の番号
Y	JP 2001-123115 A (日産化学工業株式会社) 2001.05.08, 特許請求の範囲, 段落[0001], [0008]-[0009], [0043], [0045]-[0047], [0087]-[0089], 実施例 & US 6626987 B1, 特許請求の範囲, 第1欄第18-24行, 第3欄第23-34行, 第8欄第46-57行, 第12欄第49-70行, 第29欄第41-61行, 実施例 & EP 1077236 A1	1-11
A	JP 2001-348528 A (信越化学工業株式会社) 2001.12.18, 特許請求の範囲, 実施例 & US 2002/0010273 A1, 特許請求の範囲, 実施例 & EP 1162247 A2	1-12
A	JP 2006-089749 A (セイコーエプソン株式会社) 2006.04.06, 特許請求の範囲, 実施例 & US 6057039 A, 特許請求の範囲, 実施例	1-12
A	JP 11-116843 A (セイコーエプソン株式会社) 1999.04.27, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 11-199797 A (セイコーエプソン株式会社) 1999.07.27, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2008-094956 A (信越化学工業株式会社) 2008.04.24, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2004-238418 A (信越化学工業株式会社) 2004.08.26, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2013-523905 A (エシロール アンテルナシオナル (コンパニー ジ ェネラル ドプティック)) 2013.06.17, 特許請求の範囲, 実施例 & US 2013/0011665 A1, 特許請求の範囲, 実施例 & WO 2011/117300 A & EP 2368950 A1 & CN 102812097 A	1-12