

(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2009-108155
(P2009-108155A)

(43) 公開日 平成21年5月21日(2009.5.21)

| (51) Int.Cl. | F I | テーマコード (参考) |
|------------------------------|-------------|-------------|
| C09D 17/00 (2006.01) | C09D 17/00 | 2K009 |
| C09D 5/00 (2006.01) | C09D 5/00 Z | 4F100 |
| C09D 7/12 (2006.01) | C09D 7/12 | 4J037 |
| C09D 201/00 (2006.01) | C09D 201/00 | 4J038 |
| B32B 27/20 (2006.01) | B32B 27/20 | |

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-280233 (P2007-280233)
(22) 出願日 平成19年10月29日 (2007.10.29)

(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
(74) 代理人 100081994
弁理士 鈴木 俊一郎
(74) 代理人 100103218
弁理士 牧村 浩次
(74) 代理人 100107043
弁理士 高畑 ちより
(72) 発明者 西田 広泰
福岡県北九州市若松区北湊町13番2号
触媒化成工業株式会社北九州事業所内
Fターム(参考) 2K009 AA02 CC09 CC21 DD02

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 繊維状中空シリカ微粒子分散液、繊維状中空シリカ微粒子ならびに該微粒子を含有する反射防止被膜形成用組成物および反射防止被膜付基材

(57) 【要約】

【課題】本発明は、低屈折率で造膜性の優れた繊維状中空シリカ微粒子が分散媒に分散してなる分散液および該シリカ微粒子を含む反射防止被膜形成用組成物を提供する。

【解決手段】本発明の繊維状中空シリカ微粒子分散液は、平均粒子径が5～500nmの範囲にあり、繊維状であり、中空構造を有する繊維状中空シリカ微粒子が分散媒に分散してなることを特徴とする。さらに、前記繊維状中空シリカ微粒子は、(a)平均粒子径が5～500nmの範囲にあり、(b)長径と短径との比(長径/短径)が1.5～10の範囲にあり、(c)BET法による比表面積が5～600m²/gの範囲にあり、(d)屈折率が1.20～1.40の範囲にあることが好ましい。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

平均粒子径が 5 ~ 500 nm の範囲にあり、繊維状であり、中空構造を有する繊維状中空シリカ微粒子が分散媒に分散してなることを特徴とする繊維状中空シリカ微粒子分散液。

【請求項 2】

前記繊維状中空シリカ微粒子が、下記 (a)、(b)、(c) および (d) の条件を満たすことを特徴とする請求項 1 に記載の繊維状中空シリカ微粒子分散液；

(a) 平均粒子径が 5 ~ 500 nm の範囲にある、

(b) 長径と短径との比 (長径 / 短径) が 1.5 ~ 10 の範囲にある、

(c) BET 法による比表面積が 5 ~ 600 m² / g の範囲にある、

(d) 屈折率が 1.20 ~ 1.40 の範囲にある。

10

【請求項 3】

下記 (a)、(b)、(c) および (d) の条件を満たすことを特徴とする繊維状中空シリカ微粒子；

(a) 平均粒子径が 5 ~ 500 nm の範囲にある、

(b) 長径と短径との比 (長径 / 短径) が 1.5 ~ 10 の範囲にある、

(c) BET 法による比表面積が 5 ~ 600 m² / g の範囲にある、

(d) 屈折率が 1.20 ~ 1.40 の範囲にある。

20

【請求項 4】

工程 (I) : 長径と短径との比 (長径 / 短径) が 1.5 ~ 10 の範囲にあり、酸可溶性である無機酸化物微粒子を核粒子として分散媒に分散させて、核粒子分散液を得る工程、

工程 (II) : 前記核粒子分散液の pH を 8 ~ 13 に調整する工程、

工程 (III) : 前記核粒子の表面を、(1) シリカ、または (2) シリカおよび前記核粒子と同じ成分を生成しうる無機酸化物で被覆する工程、

工程 (IV) : 工程 (III) の後、前記核粒子を構成する元素の一部または全部を除去し、多孔質繊維状シリカ微粒子を得る工程、および

工程 (V) : 前記多孔質繊維状シリカ微粒子表面を、更にシリカで被覆する工程をこの順序で含むことを特徴とする繊維状中空シリカ微粒子分散液の製造方法。

30

【請求項 5】

工程 (i) : 長径と短径との比 (長径 / 短径) が 1.5 ~ 10 であり、酸可溶性である無機酸化物微粒子を核粒子として分散媒に分散させて核粒子分散液を得る工程、

工程 (ii) : 前記核粒子分散液の pH を 8 ~ 13 に調整する工程、

工程 (iii) : 前記核粒子分散液の温度を 60 ~ 250 に維持しながら、重合性珪素化合物を添加することにより前記核粒子を成長させる工程、

工程 (iv) : 酸性溶液を添加することにより、核粒子を構成する元素の一部または全部を除去し、多孔質繊維状シリカ微粒子分散液を得る工程、

工程 (v) : 前記多孔質繊維状シリカ微粒子分散液に、更に重合性珪素化合物を添加する工程、および

工程 (vi) : 前記重合性珪素化合物を含有する前記多孔質繊維状シリカ微粒子分散液を温度 100 ~ 270 で熱処理する工程

をこの順序で含むことを特徴とする繊維状中空シリカ微粒子分散液の製造方法。

40

【請求項 6】

前記酸可溶性の無機酸化物微粒子が、繊維状アルミナ微粒子、繊維状酸化カルシウム微粒子および繊維状酸化鉄微粒子からなる群より選択される微粒子であることを特徴とする請求項 5 に記載の繊維状中空シリカ微粒子分散液の製造方法。

【請求項 7】

請求項 3 に記載の繊維状中空シリカ微粒子、反射防止被膜形成用成分および分散媒を含有することを特徴とする反射防止被膜形成用組成物。

【請求項 8】

50

樹脂基材上に反射防止被膜が形成されてなる反射防止被膜付基材であって、該反射防止被膜が、請求項 3 に記載の繊維状中空シリカ微粒子と反射防止被膜形成用成分を含有することを特徴とする反射防止被膜付基材。

【請求項 9】

樹脂基材上にハードコート層を介して、前記反射防止被膜が設けられていることを特徴とする請求項 8 記載の反射防止被膜付基材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、繊維状中空シリカ微粒子分散液および繊維状中空シリカ微粒子に関する。また、該繊維状中空シリカ微粒子を含有する反射防止被膜形成用組成物および反射防止被膜付基材に関する。

10

【背景技術】

【0002】

陰極管表示装置（CRT）、液晶ディスプレイ（LCD）等の表示装置の表示面は、一定の視認性を確保するために、外部光源から照射された光線の反射を抑制することが望ましい。この反射を抑制する方法として、従来、透明な前記表示装置の表面上に透明な低屈折率層を形成する方法が知られている。

【0003】

低屈折率層を形成する方法は、一般に気相法と塗布法とに大別される。

20

気相法には真空蒸着法、スパッタリング法等の物理的方法と、CVD法等の化学的方法とがある。塗布法にはロールコート法、グラビアコート法、スライドコート法、スプレー法、浸漬法、スクリーン印刷法等がある。

【0004】

気相法の場合には、高品質な透明薄膜形成が可能である一方で、高真空系での雰囲気制御が必要とされる。また、特殊な加熱装置またはイオン発生加速装置が必要とされるため、必然的にコストが増大するという問題がある。さらに、大面積の透明薄膜を形成したり、複雑な形状を有するフィルム等の表面に透明薄膜を均一に形成することが困難である。

【0005】

一方、塗布法のうちスプレー法の場合には、塗工液の利用効率が悪く、成膜条件の制御が容易ではない等の問題がある。ロールコート法、グラビアコート法、スライドコート法、浸漬法、およびスクリーン印刷法等の場合には、原料の利用効率が良く大量生産や設備コスト面で優れているが、一般的に、これらの塗布法の場合には、気相法の場合よりも、得られる透明薄膜の品質が劣る場合があった。

30

【0006】

塗布法としては、例えば、分子中にフッ素原子を含むポリマーからなる塗工液を、基材の表面に塗布し乾燥させ、低屈折率層を形成する方法か、あるいは、分子中に電離放射線や熱で硬化する官能基を含むモノマーからなる塗工液を、基材の表面に塗布し、乾燥した後、UV照射や熱などによって該モノマーを硬化させて低屈折率層を形成する方法が知られている。

40

【0007】

低屈折率層を形成する他の方法として、屈折率が 1 である気泡を、可視光線の波長以下の大きさにして、塗膜内部に含有させることによって、塗膜全体の屈折率を低下させる方法が知られている。

【0008】

特許文献 1 や特許文献 2 には、内部に空洞を有する中空シリカ等の中空微粒子を、アルコキシシランの加水分解重縮合物から得られる無機成分を含むバインダー中に分散させた低屈折率層が開示されている。この低屈折率層は、多数のマイクロポイドを有する低屈折率層と同等の効果を有し、かつマイクロポイドがシリカ等の硬い外殻に保護された形となっているため、ある程度の塗膜硬度を有する。しかしながら、無機成分を含むバインダーによ

50

り硬い塗膜が形成される反面、外部からの衝撃に対して脆いために、塗膜の機械強度、特に耐擦傷性が劣るといった問題があった。さらに、中空シリカ粒子の凝集効果により塗膜単独の場合に比べてより硬い塗膜が得られる反面、脆性も増すため、低屈折率でかつ機械強度に優れた塗膜の実現は困難であった。そして、シリカ粒子の添加量のある程度増やすとシリカ粒子の凝集が起こり、塗膜の機械強度が一気に低下してしまうという問題点があった。

【0009】

したがって、低屈折率を有し、かつ機械強度に優れた反射防止被膜が求められている。

前記中空シリカ粒子について、粒径が0.1～300μm程度の中空シリカ粒子は公知である（例えば、特許文献3、4参照）。また、特許文献5には、珪酸アルカリ金属水溶液から活性シリカをシリカ以外の材料からなるコア上に沈殿させ、該材料を、シリカシェルを破壊させることなく除去することによって、稠密なシリカシェルからなる中空粒子を製造する方法が開示されている。

10

【0010】

さらに、特許文献6には、外周部が殻であり、中心部が中空であり、殻は外側が緻密で内側ほど粗な濃度傾斜構造をもったコア・シェル構造であるミクロンサイズの球状シリカ粒子が開示されている。

【0011】

また、本発明者等は先に、多孔性の無機酸化物微粒子の表面をシリカ等で完全に被覆することにより、得られる低屈折率の複合酸化物微粒子を提案している（例えば、特許文献7参照）。

20

【0012】

特許文献8には、球状以外の形状をとる中空シリカ粒子として、無機酸化物粒子が平均連結数で2～30個鎖状に連結した無機酸化物粒子群であって、該無機酸化物粒子が、多孔質および/または内部に空洞を有する中空粒子であることを特徴とする無機酸化物微粒子群を含有してなるハードコート層付き基材に関する発明が開示されており、該粒子の組成がシリカである場合が記載されている。

【0013】

上記中空シリカ粒子では、被膜中のシリカ粒子が球状であるために、特定量配合されないと被膜強度が発現出来ない。

30

特許文献9には、無機化合物を構成成分とし、繊維状であり、かつ中空構造を持ち、その数平均長さ(L)が10～1000μm、数平均径(D)が0.1～30μmであり、アスペクト比(L)/(D)が5～100、中空穴の数平均外径が該数平均径の30～95%の範囲にあることを特徴とする繊維状中空無機化合物粒子が記載されており、該粒子の組成がシリカである場合が記載されている。繊維状中空無機化合物粒子は、その配合量に比例して徐々に被膜強度が発現するために、強度が安定した被膜が得られるばかりでなく、クラックが入りにくいことから、信頼性の高い被膜が得られる。

【0014】

しかしながら、低屈折率で造膜性の優れたシリカ粒子は得られていなかった。

40

【特許文献1】特開2001-167637号公報

【特許文献2】特開2002-225866号公報

【特許文献3】特開平6-330606号公報

【特許文献4】特開平7-013137号公報

【特許文献5】特表2000-500113号公報

【特許文献6】特開平11-029318号公報

【特許文献7】特開平7-133105号公報

【特許文献8】特開2005-186435号

【特許文献9】特開2005-289932号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

50

【0015】

本発明は、低屈折率で造膜性の優れた繊維状中空シリカ微粒子が分散媒に分散してなる分散液および該シリカ微粒子を含む反射防止被膜形成用組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明者は、上記従来技術の問題点を解決すべく鋭意検討した結果、微粒子が連結した構造ではなく、ひとつの粒子からなる繊維状中空シリカ微粒子であって、その長径の長さがnmオーダーにあるような繊維状中空シリカ微粒子が低屈折率で造膜性に優れていることを見出し、本発明を完成するに至った。

10

【0017】

すなわち、本発明の繊維状中空シリカ微粒子分散液は、平均粒子径が5～500nmの範囲にあり、繊維状であり、中空構造を有する繊維状中空シリカ微粒子が、分散媒に分散してなることを特徴とする。

【0018】

前記繊維状中空シリカ微粒子は、下記(a)、(b)、(c)および(d)の条件を満たすことが好ましい。

(a) 平均粒子径が5～500nmの範囲にあり、

(b) 長径と短径との比(長径/短径)が1.5～10の範囲にあり、

(c) BET法による比表面積が5～600m²/gの範囲にあり、

(d) 屈折率が1.20～1.40の範囲にある。

20

【0019】

本発明の繊維状中空シリカ微粒子は、上記(a)、(b)、(c)および(d)の条件を満たすことを特徴とする。

本発明の繊維状中空シリカ微粒子分散液の製造方法は、

工程(I)：長径と短径との比(長径/短径)が1.5～10の範囲にあり、酸可溶性である無機酸化物微粒子を核粒子として分散媒に分散させて、核粒子分散液を得る工程、

工程(II)：前記核粒子分散液のpHを8～13に調整する工程、

工程(III)：前記核粒子の表面を、(1)シリカ、または(2)シリカおよび前記核粒子と同じ成分を生成しうる無機酸化物で被覆する工程、

30

工程(IV)：工程(III)の後、前記核粒子を構成する元素の一部または全部を除去し、多孔質繊維状シリカ微粒子を得る工程、および

工程(V)：前記多孔質繊維状シリカ微粒子表面を、更にシリカで被覆する工程をこの順序で含むことを特徴とする繊維状中空シリカ微粒子分散液の製造方法。

【0020】

本発明の繊維状中空シリカ微粒子分散液の製造方法は、

工程(i)：長径と短径との比(長径/短径)が1.5～10であり、酸可溶性である無機酸化物微粒子を核粒子として分散媒に分散させて核粒子分散液を得る工程、

工程(ii)：前記核粒子分散液のpHを8～13に調整する工程、

工程(iii)：前記核粒子分散液の温度を60～250に維持しながら、重合性珪素化合物を添加することにより前記核粒子を成長させる工程、

40

工程(iv)：酸性溶液を添加することにより、核粒子を構成する元素の一部または全部を除去し、多孔質繊維状シリカ微粒子分散液を得る工程、

工程(v)：前記多孔質繊維状シリカ微粒子分散液に、更に重合性珪素化合物を添加する工程、および

工程(vi)：前記重合性珪素化合物を含有する前記多孔質繊維状シリカ微粒子分散液を温度100～270で熱処理する工程

をこの順序で含むことを特徴とする。

【0021】

前記酸可溶性の無機酸化物微粒子は、繊維状アルミナ微粒子、繊維状酸化カルシウム微

50

粒子および繊維状酸化鉄微粒子からなる群より選択される微粒子であることが好ましい。

本発明の反射防止被膜形成用組成物は、前記繊維状中空シリカ微粒子、反射防止被膜形成用成分および分散媒を含有することを特徴とする。

【0022】

本発明の反射防止被膜付基材は、樹脂基材上に反射防止被膜が形成されてなる反射防止被膜付基材であって、該反射防止被膜が前記繊維状中空シリカ微粒子と反射防止被膜形成用成分を含有することを特徴とする。また、本発明の反射防止被膜付基材は、樹脂基材上にハードコート層を介して、前記反射防止被膜が設けられていてもよい。

【発明の効果】

【0023】

本発明の繊維状中空シリカ微粒子は、低屈折率（例えば、屈折率1.20～1.40の範囲にある）材料であり、その構造に起因して造膜性にも優れる。また、該微粒子が分散媒に分散してなる分散液は反射防止被膜の形成に好適に用いられる。

【0024】

さらに、該微粒子を含有する反射防止被膜形成用組成物によれば、基材上に平滑な膜を形成することができ、硬化後の膜の美観が優れる。

また、該微粒子を含有する反射防止用基材は、屈折率の低い優れた反射防止用基材となる。

【0025】

本発明の製造方法によれば、平均粒子径が5～500nmの範囲にある微小な繊維状中空シリカ微粒子を分散媒に分散させた分散液を実用的に調製することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0026】

[繊維状中空シリカ微粒子および繊維状中空シリカ微粒子分散液]

本発明の繊維状中空シリカ微粒子分散液は、平均粒子径が5～500nmの範囲にあり、繊維状であり、中空構造を有する繊維状中空シリカ微粒子が、分散媒に分散してなることを特徴としている。なお、この繊維状中空シリカ微粒子分散液は、繊維状中空シリカ微粒子を分散質としたゾル状のものであり、繊維状中空シリカゾルと称することもできる。

【0027】

前記繊維状中空シリカ微粒子の平均粒子径は、通常、5～500nmの範囲にあり、好ましくは10～200nmの範囲にあり、さらに好ましくは30～80nmの範囲にある。平均粒子径が、前記範囲内にあると、繊維状中空シリカ微粒子が、例えば、後述する反射防止被膜形成用成分に分散し易いので、膜厚100nm～0.5μmの反射防止被膜または反射防止被膜付基材を形成するうえで好適である。平均粒子径が5nm未満の場合は、本発明の効果は損なわれないが、本発明に係る製造方法によって調製することは容易ではない。また、平均粒子径が500nmを超える場合は、繊維状中空シリカ微粒子を配合した反射防止用被膜の膜厚によっては、平坦で均一な膜を形成できない場合がある。

【0028】

前記繊維状中空シリカ微粒子は、繊維状（または針状）の形状を有し、球状シリカ粒子とは構造上、区別される。本発明において、繊維状中空シリカ微粒子とは、該繊維状中空シリカ微粒子の画像解析法により測定される長径と短径との比（長径/短径）が1.5～10の範囲にあるシリカ微粒子をいう。長径と短径との比（長径/短径）が1.5以上の場合、外見上も明らかに球状ではない。

【0029】

長径と短径との比（長径/短径）は、通常1.5～10の範囲にあり、好ましくは2.0～8.0の範囲にあり、さらに好ましくは2.5～5.0の範囲にある。長径と短径との比（長径/短径）が前記範囲内にあると、繊維状中空シリカ微粒子を含有する反射防止被膜形成用組成物は、優れた造膜性を示す。長径と短径との比（長径/短径）が1.5未満の場合は、前記組成物の造膜性が低下する傾向がある。長径と短径との比（長径/短径）が10を超える場合は、本発明の効果は損なわれないが、そのような繊維状中空シリカ

10

20

30

40

50

微粒子を、本発明に係る製造方法によって調製することは容易ではない。

【0030】

なお、前記平均粒子径および前記長径と短径との比（長径／短径）は、それぞれ後述する実施例に記載の方法（画像解析法）で測定された場合の値である。

本発明に係る繊維状中空シリカ微粒子のBET法による比表面積は、通常5～600 m²/gの範囲であり、好ましくは15～400 m²/gの範囲であり、さらに好ましくは20～250 m²/gの範囲である。

【0031】

BET法による比表面積が前記範囲内であると、被膜形成能が良好である点で好ましい。BET法による比表面積が5 m²/g未満の場合は、中空構造を有さないシリカ微粒子が含まれる場合がある。また、BET法による比表面積が600 m²/gを超える場合は、微粒子内部の空孔が小さく屈折率が大きくなる傾向がある。

10

【0032】

なお、前記BET法による比表面積は、後述する実施例に記載の方法で測定された場合の値である。

本発明に係る繊維状中空シリカ微粒子は、中空構造を有するため、中空構造を有さないシリカ微粒子に比べて、その屈折率が小さくなる傾向がある。一般にシリカの屈折率は、その製造方法によるが、通常1.45～1.46の範囲にある。これに対し、本発明に係る繊維状中空シリカ微粒子の屈折率は、通常1.20～1.40の範囲となる。このことから本発明に係る繊維状中空シリカ微粒子は、粒子内に空孔構造を有する繊維状中空シリカ微粒子であることがわかる。

20

【0033】

本発明に係る繊維状中空シリカ微粒子の屈折率の範囲については、好ましくは1.25～1.39の範囲にあり、さらに好ましくは1.28～1.38の範囲にある。繊維状中空シリカ微粒子の屈折率については、核粒子の平均粒子径と、核粒子に被覆される（1）シリカまたは（2）シリカおよび核粒子と同じ成分を生成しうる無機酸化物の量により調整される。

【0034】

屈折率が前記範囲内にあると、被膜の反射率の点で好ましい。屈折率が1.20未満の場合は、本発明の効果を損なうものではないが、屈折率を1.20未満とするためには、微粒子内部の空孔構造の占める割合を大きくしなければならず、本発明に係る製造方法によって、調製することは容易ではない。また、微粒子自体の強度にも悪影響を与える場合がある。また、屈折率が1.40を超える場合は、本発明が予定する反射防止被膜または反射防止被膜付基材の反射防止効果を達し難い場合がある。

30

【0035】

なお、前記屈折率は、後述する実施例に記載の方法で測定された場合の値である。

本発明に係る繊維状中空シリカ微粒子分散液に用いられる分散媒としては、通常、水または有機溶媒が用いられる。有機溶媒の例としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノールなどのアルコール類、アセトン、MEK、MIBKなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、トルエン、キシレンなどの芳香族類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブなどのエーテル類などが挙げられる。これらの有機溶媒は、単独で、あるいは2種以上を混合して用いることができる。または、これらの有機溶媒と水との混合溶媒であっても構わない。なお、前記繊維状中空シリカ微粒子分散液を反射防止被膜形成用組成物に適用する場合には、実用上、揮発性が反射防止被膜の形成に支障が生じない程度の有機溶媒を使用することが望ましい。

40

【0036】

前記分散媒中の前記繊維状中空シリカ微粒子の固形分濃度は、通常5～50質量%の範囲であり、好ましくは10～40質量%の範囲であり、さらに好ましくは20～30質量%の範囲である。固形分濃度が5質量%未満の場合、実用上は濃度が希薄過ぎるため、濃縮処理が必要となる場合がある。また、固形分濃度が50質量%を超える場合、シリカ微

50

粒子間の凝集が生じやすくなるため実用性が低下する場合がある。

【0037】

[繊維状中空シリカ微粒子分散液の製造方法]

本発明の繊維状中空シリカ微粒子分散液の製造方法は、工程(I)：長径と短径との比(長径/短径)が1.5~10の範囲にあり、酸可溶性である無機酸化物微粒子を核粒子として分散媒に分散させて、核粒子分散液を得る工程、工程(II)：前記核粒子分散液のpHを8~13に調整する工程、工程(III)：前記核粒子の表面を、(1)シリカ、または(2)シリカおよび前記核粒子と同じ成分を生成しうる無機酸化物で被覆する工程、工程(IV)：工程(III)の後、前記核粒子を構成する元素の一部または全部を除去し、多孔質繊維状シリカ微粒子を得る工程、および工程(V)：前記多孔質繊維状シリカ微粒子表面を、更にシリカで被覆する工程をこの順序で含むことを特徴とする。

10

【0038】

核粒子の原料となる無機酸化物微粒子としては、後の工程にて、酸で該無機酸化物微粒子を除去する必要があるため、酸可溶性の無機酸化物微粒子が使用される。酸可溶性に無機酸化物微粒子の種類については、長径/短径比が1.5~10の範囲にある繊維状の形状をもつ物であれば格別に制限されるものではないが、酸による除去のし易さを考慮すると、繊維状アルミナ微粒子、繊維状酸化カルシウム微粒子または繊維状酸化鉄微粒子などの繊維状の無機酸化物微粒子が好ましい。ただし、シリカ微粒子は、核粒子の原料となる無機酸化物微粒子から除かれる。酸可溶性の無機酸化物微粒子のうち、実用上、繊維状アルミナ微粒子の使用が推奨される。

20

【0039】

前記繊維状アルミナ微粒子としては、例えば、特開昭60-166220号、特開平4-42809号などに記載された製造方法で得られる繊維状アルミナを用いてもよく、市販の繊維状アルミナを用いても構わない。

【0040】

原料となる酸可溶性の無機酸化物微粒子の長径と短径との比(長径/短径比)は、目的とする繊維状中空シリカ微粒子の大きさに応じて選択されるものであるが、通常1.5~10の範囲にあり、好ましくは2.0~8.0の範囲にあり、さらに好ましくは2.5~6.0の範囲にある。

本発明に係る繊維状中空シリカ微粒子分散液の分散質である繊維状中空シリカ微粒子の長径/短径比は、概ね原料として使用する無機酸化物微粒子の長径/短径比と同等となるため、繊維状中空シリカ微粒子分散液の適用用途に応じて、原料として使用する無機酸化物微粒子の長径/短径比を選定することが望ましい。一般に、繊維状中空シリカ微粒子の長径/短径比が大きいほど、その様な繊維状中空シリカ微粒子は、造膜性が優れる傾向にある。

30

【0041】

また、原料となる無機酸化物微粒子の平均粒子径も、目的とする繊維状中空シリカ微粒子の大きさに応じて選択されるものであるが、通常5nm以上、500nm未満の範囲であり、好ましくは10~300nmの範囲であり、さらに好ましくは30~250nmの範囲である。

40

【0042】

本発明の繊維状中空シリカ微粒子分散液の製造方法は、前記無機酸化物微粒子を核粒子として分散媒に分散させて核粒子分散液を得る工程を含む。

前記無機酸化物微粒子を核粒子として分散媒に分散させる方法としては、ホモジナイザーを使用する方法など、公知の方法が適用される。

【0043】

前記分散媒としては、通常は純水または水と水溶性有機溶媒との混合溶媒などが使用される。水溶性有機溶媒の例としては、実用上はエタノールなどを挙げることができる。また、分散性を助長するために、分散助剤として界面活性剤などを適宜添加しても構わない。

50

【0044】

前記分散媒中における前記繊維状の無機酸化物の固形分濃度は、通常5～50質量%の範囲であり、好ましくは10～40質量%の範囲であり、さらに好ましくは20～30質量%の範囲である。前記固形分濃度が5.0質量%未満では、工程上の効率が実用的ではない場合がある。前記固形分濃度が50質量%を超える場合は、良好な分散状態とすることが容易ではない。

【0045】

本発明の繊維状中空シリカ微粒子分散液の製造方法は、次に前記核粒子分散液をpH8～13、好ましくはpH9～12、さらに好ましくはpH10～11に調整する工程を含む。

10

【0046】

pHが8未満の場合は核粒子の凝集が生じやすく不安定であり好ましくない。pH13を超える場合はシリカの溶解性が大きいいため、後の工程で行う、シリカ等での被覆処理に好ましくない。

【0047】

pHの調整は、前記核粒子分散液が酸性である場合、該核粒子分散液を塩基性陰イオン交換体などでイオン交換処理し、必要に応じて、アルカリ成分を添加する方法により行われる。

【0048】

上記方法で使用するアルカリ成分としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムもしくは水酸化リチウムなどのアルカリ金属元素の水酸化物、またはアンモニア、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、N-メチル-2-ピロリドンもしくはトリメチルアミンなどの窒素化合物を挙げることができる。また、これらのアルカリ成分は、1種単独または2種以上を混合して用いることができる。

20

【0049】

前記陰イオン交換体としては、陰イオン交換能を有するものであれば使用可能であり、強塩基性または弱塩基性陰イオン交換樹脂の他、キレート樹脂、イオン交換膜、イオン交換フィルターなどが例示される。これらの陰イオン交換体は、1種単独または2種以上を混合して用いることができる。前記陰イオン交換体の使用量は、pHに応じて適宜調整される。

30

【0050】

上記pHの調整方法を酸性アルミナゾルに適用した場合について、以下に例示する。

まず、酸性アルミナゾルの安定化剤である酸が陰イオン交換体により除去され、アルミナの等電点(pH7～9)を通過する際、アルミナ微粒子は凝集する。アルカリ側では、アルミナとアルカリ成分とが反応してアルミニウム塩を生成する。このアルミニウム塩のアルミン酸イオンが陰イオン交換体により除去されてアルカリ成分が再生される。このアルカリ成分とアルミナとの反応が繰り返され、アルミナ微粒子は解膠されてコロイド粒子(微粒子)になる。

【0051】

この方法では、アルミナに対するアルカリ成分の量が少なくても、アルカリ成分が再生され繰り返しアルミナに作用するため、アルミナ微粒子の解膠を十分に行うことができる。また、得られるアルミナゾル中に含まれるアルミン酸塩が非常に少ないため、即ち、ゾル中の塩の含有量が少ないため、コロイド粒子は電気二重層を十分に形成し、ゾルの安定性が高くなる。

40

【0052】

前記核粒子分散液がアルカリ性である場合、通常イオン交換などの処理を必要としない。

本発明の繊維状中空シリカ微粒子分散液の製造方法は、pH調整を終えた前記核粒子分散液に、温度60～250で、重合性珪素化合物を添加することにより核粒子を成長させる工程を含む。

50

【0053】

重合性珪素化合物を添加する際の温度は、通常60～250の範囲であり、好ましくは70～220の範囲であり、さらに好ましくは70～210の範囲である。前記温度が60未満では、核粒子の成長が遅いため実用的ではない場合がある。また、前記温度が250を超える場合、重合性珪素化合物同士の反応が進行し易くなる傾向がある。

【0054】

前記重合性珪素化合物としては、アルカリ珪酸塩、または、アルカリ珪酸塩の希薄水溶液を陽イオン交換樹脂で脱アルカリして得られる珪酸液、メタ珪酸ナトリウム、オルト珪酸ナトリウム、珪素のアルコキシドまたはその誘導体が挙げられる。具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、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、トリフェニルメトキシシラン、ビニルトリメトキシシランまたはトリビニルメトキシシランなどのアルコキシシランが挙げられる。

10

【0055】

これらの珪素化合物は、1種単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

これらの珪素化合物のうち、珪酸液（または酸性珪酸液）、アルカリ珪酸塩水溶液（珪酸ナトリウム水溶液または珪酸カリウム水溶液）またはテトラエトキシシランなどが特に好ましい。

【0056】

なお、例えば、酸性アルミナゾルに重合性珪素化合物を添加しても、酸性領域ではシリカの重合が起きないのでアルミナ粒子の表面をシリカで被覆することができない。

20

前記重合性珪素化合物の使用量は、前記核粒子100質量部に対して、通常0.1～45質量部の範囲であり、好ましくは3～43質量部の範囲であり、さらに好ましくは5～35質量部の範囲である。0.1質量部未満では、脱アルミナの際に粒子が崩壊し、目的とする低屈折率粒子が得られない。45質量部を超える場合は、脱アルミナ処理を行っても、粒子に占めるシリカ層の割合が多く、空隙の割合が過少になるため、粒子の屈折率が過大になるため、反射防止効果が低下する場合がある。

【0057】

pH調整を終えた前記核粒子分散液に、前記重合性珪素化合物を添加する際に、核粒子である前記繊維状の無機酸化物微粒子と同じ成分を生成し得る化合物を併せて添加しても構わない。例えば、核粒子がアルミナの場合、重合性珪素化合物とともにアルミン酸ナトリウムを添加することができる。これは、後の工程で、核粒子を除去する際に、除去効果を助長する目的で添加される。

30

【0058】

核粒子と同じ成分を含有する化合物の添加量は、添加する重合性珪素化合物のシリカ1モルに対して、酸化物換算で0.1～0.5モルの範囲であることが好ましい。前記添加量が0.1モル未満では、前記助長効果が見られない傾向がある。前記添加量が0.5モルを超える場合は、後の工程で除去される成分が過剰となり、適当な粒子形状を維持できない場合がある。

【0059】

本発明の繊維状中空シリカ微粒子分散液の製造方法は、次に酸性溶液などを添加することにより、核粒子を構成する元素の一部または全部を除去し、多孔質繊維状シリカ微粒子分散液を得る工程を含む。

40

【0060】

シリカ被覆層を有した前記核粒子から、核粒子を構成する元素の一部または全部を除去することにより、多孔質繊維状シリカ微粒子を調製する。

核粒子を構成する元素の一部または全部を除去する方法としては、該核粒子分散液に鉱酸や有機酸を添加することによって、核粒子を構成する元素の一部または全部を溶解除去する方法、あるいは、該核粒子分散液と陽イオン交換樹脂とを接触させてイオン交換により除去する方法を例示することができる。

【0061】

50

シリカ被覆層を有した核粒子分散液における核粒子の固形分濃度は、処理温度によっても異なるが、酸化物に換算して0.1～50質量%、特に0.5～25質量%の範囲にあることが好ましい。前記濃度が0.1質量%未満では、シリカ被覆層の溶解が起きる可能性がある。また、低濃度であるため、処理効率が低下する傾向がある。また、前記濃度が50質量%を超えると、核粒子を構成する元素の所望量を少ない回数で除去し難くなる傾向がある。一般にシリカ以外の酸に可溶な無機酸化物微粒子は、酸の添加により溶解し、除去することができる。これに対し、シリカの場合は、酸に対する溶解度が低いために、例えば、酸添加により、低分子量のシリカ成分が溶出した場合であっても、シリカは直ちに析出するので、結果的に、多孔質繊維状シリカ微粒子の構造が維持される。なお、核粒子を構成する元素の一部または全部を除去してなる多孔質繊維状シリカ微粒子については、多孔質構造の他に内部に中空構造を有する場合も含まれる。

10

【0062】

本発明の繊維状中空シリカ微粒子分散液の製造方法は、得られた多孔質繊維状シリカ微粒子の分散液に、更に重合性珪素化合物を添加する工程を含む。

前記多孔質繊維状シリカ微粒子をシリカで更に被覆することにより、多孔質構造を有するシリカ微粒子の表面が封鎖され、繊維状中空シリカ微粒子が得られる。

【0063】

ここでシリカ被覆として使用する重合性珪素化合物は、前述した重合性珪素化合物と同様な重合性珪素化合物を使用することができる。

重合性珪素化合物の添加量は、多孔質繊維状シリカ微粒子100質量部に対して、通常0.1～30質量部の範囲であり、好ましくは1～20質量部の範囲であり、さらに好ましくは3～15質量部の範囲である。重合性珪素化合物の添加時の温度は、10～90の範囲が好ましい。前記重合性珪素化合物の使用量が、0.1質量部未満の場合は、多孔質繊維状シリカ微粒子表面の封鎖が不十分となり、シリカ微粒子が空洞構造を有する繊維状中空シリカ微粒子になり難い。前記重合性珪素化合物の使用量が30質量部を超える場合は、繊維状中空シリカ微粒子において、重合性珪素化合物により設けられた層の割合が相対的に高まり、空隙の占める割合が低下するため、中空構造に基づく特性、例えば、屈折率の低減などの効果が生じ難くなる。

20

【0064】

重合性珪素化合物の添加終了後、熱処理を行うことにより繊維状中空シリカ微粒子が分散媒に分散してなる繊維状中空シリカ微粒子分散液が得られる。

前記熱処理温度は、通常100～270であり、130～240であることが好ましく、150～230であることがさらに好ましい。

30

【0065】

前記温度範囲内で加熱した場合、多孔質シリカ粒子表面と重合有機珪素化合物との縮合反応がより進行するため、多孔質シリカ粒子表面の封鎖が充分に行われ、粒子内部に中空構造が形成される。この様な外部から充分に封鎖された中空構造内には空気が存在するため、シリカより低い屈折率を示すことができる。

【0066】

なお、前記繊維状中空シリカ微粒子分散液から分散媒を除去すると繊維状中空シリカ微粒子が得られる。

また、該分散液中に、繊維状中空シリカ微粒子および分散媒以外に不純物として、Al、Na、Clが残存していても構わない。

40

【0067】

本発明に係る繊維状中空シリカ微粒子分散液が水溶媒からなる場合は、有機溶媒で置換することによってオルガノゾルを製造することができる。置換方法としては従来公知の方法を採用することができる。有機溶媒の沸点が概ね水より高い場合には、有機溶媒を加えて蒸留することによって得ることができる。また、有機溶媒の沸点が低い場合には本願出願人の出願による特開昭59-8614号公報に開示した限外濾過膜法などによって得ることができる。得られるオルガノゾルの濃度はSiO₂に換算して10～50重量%の範囲

50

が好ましい。また、このオルガノゾルは、使用に際して適宜希釈して、あるいはさらに濃縮して用いることができる。

【0068】

[反射防止被膜形成用組成物]

本発明の反射防止被膜形成用組成物は、前記繊維状中空シリカ微粒子、反射防止被膜形成成分および分散媒を含有することを特徴としている。

【0069】

反射防止被膜形成成分としては、公知の熱硬化性樹脂または熱可塑性樹脂のいずれも採用することが可能である。具体的には、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、酢酸ビニル樹脂もしくはシリコーンゴムなどの熱可塑性樹脂、またはウレタン樹脂、メラミン樹脂、ケイ素樹脂、ブチラール樹脂、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もしくは熱硬化性アクリル樹脂などの熱硬化性樹脂などが挙げられる。さらにこれら樹脂の2種以上の共重合体や変性体であってもよい。

10

【0070】

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

【0071】

本発明では、熱硬化性樹脂または紫外線硬化タイプを用いると、前記無機酸化物微粒子の配合量が少なくても硬度の高い反射防止被膜付基材が得られる傾向があるので特に好ましい。

20

【0072】

また、反射防止被膜形成成分として加水分解性有機珪素化合物を用いることも可能である。具体例として、アルコキシシランとアルコールの混合液に、水および触媒としての酸またはアルカリを加えることによって得られたアルコキシシランの部分加水分解物などが挙げられる。

【0073】

加水分解性有機珪素化合物としては、一般式 $R_nSi(OR')_{4-n}$ [RおよびR'は、それぞれ独立にアルキル基、アリール基、ビニル基、アクリル基等の炭化水素基であり、 $n = 0, 1, 2$ 、または3である。]で表されるアルコキシシランを用いることができる。特に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などのテトラアルコキシシランが好ましく用いられる。これらの反射防止被膜形成成分は、1種単独で、あるいは2種以上を混合して用いられる。

30

【0074】

本発明に係る反射防止被膜形成用組成物においては、繊維状中空シリカ微粒子100質量部に対して、反射防止被膜形成成分が10~400質量部であることが好ましい。

前記反射防止被膜形成用組成物に使用される溶媒としては、いずれも容易に揮発し、得られる反射防止被膜に悪影響を及ぼすことがなければ特に制限されない。具体的には、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノールなどのアルコール類、アセトン、MEK、MIBKなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、トルエン、キシレンなどの芳香族類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブなどのエーテル類などが挙げられる。これらの有機溶媒は、単独で、あるいは2種以上を混合して用いられる。

40

【0075】

本発明に係る反射防止被膜形成用塗布液は、本発明の目的を損なわない範囲で、たとえば、染料、顔料などの着色剤を加えても良い。溶媒の使用量については、反射防止被膜の形成にとって、好適な範囲であれば格別に限定されるものではないが、通常は、繊維状中空シリカ微粒子および反射防止被膜形成成分の合計100質量部に対して、10~1000質量部の範囲である。

50

【 0 0 7 6 】

反射防止被膜は、前記反射防止被膜形成用組成物を樹脂基材上またはハードコート層上に塗布することで形成される。

反射防止被膜形成用組成物を樹脂基材上またはハードコート層上に塗布する方法としては、特に制限されるものではなく、ディップ法、スプレー法、スピナー法またはロールコート法などの周知の方法が挙げられる。塗布後、乾燥すれば反射防止被膜を形成できる。

【 0 0 7 7 】

反射防止被膜形成用成分が熱硬化性樹脂の場合は、加熱処理、紫外線照射処理または電子線照射処理などにより、前述したハードコート層の硬化を促進させてもよい。また反射防止被膜形成用成分に加水分解性有機ケイ素化合物が含まれている場合は、加熱処理により、加水分解性有機ケイ素化合物の加水分解・重縮合を促進させてもよい。

10

【 0 0 7 8 】

反射防止被膜中の前記繊維状中空シリカ微粒子の含有量は、通常 90 質量% 以下、好ましくは 50 質量% 以下が推奨される。下限は、通常 20 質量% 程度である。

低屈折率成分である繊維状中空シリカ微粒子の含有量が、90 質量% を越えると反射防止被膜の強度や、ハードコート層等の基材との密着性が不足して実用性に欠けることがある。20 質量% 未満では、膜の屈折率が大きくなり、反射率が高くなり、実用的でない。

【 0 0 7 9 】

反射防止被膜の厚さは、通常 50 ~ 300 nm、好ましくは 80 ~ 200 nm の範囲である。

20

反射防止被膜の厚さが 50 nm 未満の場合は、膜の強度、反射防止性能等が劣ることがある。反射防止被膜の厚さが 300 nm を越えると、膜にクラックが発生したり、このため膜の強度が低下したり、また膜が厚すぎて反射防止性能が不十分となることがある。

【 0 0 8 0 】

反射防止被膜の屈折率は、低屈折率成分である繊維状中空シリカ微粒子と反射防止被膜形成用成分との混合比率によっても異なるが、通常 1.28 ~ 1.50 の範囲にあり、好ましくは 1.35 ~ 1.45 の範囲にあり、さらに好ましくは 1.36 ~ 1.42 の範囲にある。

【 0 0 8 1 】

反射防止被膜の屈折率が 1.50 を越えると、基材の屈折率にもよるが、反射防止性能が不十分となることがある。屈折率が 1.28 未満の反射防止被膜は得ることは容易ではない。

30

【 0 0 8 2 】

[反射防止被膜付基材]

本発明に係る反射防止被膜付基材は、樹脂基材上に反射防止被膜が形成されてなる反射防止被膜付基材であって、該反射防止被膜が、前記繊維状中空シリカ微粒子と反射防止被膜形成用成分を含有することを特徴とする。また、本発明に係る反射防止被膜は、前記樹脂基材上にハードコート層を介して、前記反射防止被膜が設けられてなる反射防止被膜付基材であってもよい。

【 0 0 8 3 】

本発明に係る反射防止被膜付基材における樹脂基材としては、プラスチックシート、プラスチックフィルムまたはプラスチックパネル等が挙げられる。前記樹脂基材を構成する材料としては、ポリカーボネート、アクリル樹脂、PET またはトリアセチルセルロース (TAC) 等が挙げられる。

40

【 0 0 8 4 】

本発明におけるハードコート層は、無機物粒子と被膜形成用成分とを含むものである。

ここで無機物粒子としては、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 等の酸化物の粒子、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ 等の複合酸化物の粒子、さらに表面を樹脂で被覆した酸化物の粒子、複合酸化物の粒子、金、銀、白金などの金属コロイド粒子、カーボンブラック、黒鉛などの炭素材料の粒子、フッ化マグネシウム、フッ化アルミニウムナトリウ

50

ムなどの無機化合物の粒子などが用いられる。

【0085】

無機物粒子の形状は、特に制限されるものではないが、球状であるものが基材状に緻密に配列することができるため好適である。これらの中でも SiO_2 、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ 等のシリカ系粒子は、真球状の粒子が得られやすく、ハードコート層と基材との密着性に優れたハードコート層を形成することができるため好適である。

【0086】

また、無機物粒子の表面をシランカップリング剤で処理してもよい。前記処理をすると、後述の樹脂に対する分散性が向上する傾向がある。このような無機物粒子の平均粒子径は、後述するハードコート層の厚さとの関係が特定の関係を満たしていれば特に制限されるものではなく、通常、 $0.2 \sim 20 \mu\text{m}$ 、さらには $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲にあるものが好適である。

【0087】

無機物粒子の平均粒子径が前記範囲下限未満の場合は、無機物粒子の分散性が低下したり、ハードコート層の厚さに対して粒子が小さすぎるので、最終的に得られるハードコート層付反射防止被膜の強度が不十分となる傾向がある。また、平均粒子径が前記範囲の上限を越えていると、後述するハードコート層形成用成分との密着性が低下し、クラックが発生し易くなり、また、ハードコート層の厚さより大きい場合はハードコート層上に形成される反射防止被膜表面に凹凸が残り、表面硬度が不均一になることがある。

【0088】

ハードコート層には、基材との密着性や塗工性などの点からハードコート層形成用成分が含まれている。ハードコート層形成用成分としては、樹脂成分が好適である。このような樹脂成分として、具体的には、塗料用樹脂として公知の熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂のいずれも採用することが可能であり、具体的には、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、酢酸ビニル樹脂もしくはシリコンゴムなどの熱可塑性樹脂、またはウレタン樹脂、メラミン樹脂、ケイ素樹脂、ブチラール樹脂、反応性シリコン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂もしくは熱硬化性アクリル樹脂などの熱硬化性樹脂などが挙げられる。さらにこれら樹脂の2種以上の共重合体や変性体であってもよい。

【0089】

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

【0090】

本発明では、熱硬化性樹脂または紫外線硬化タイプを用いると、前記無機酸化物微粒子の配合量が少なくても硬度の高い反射防止被膜付基材が得られる傾向があるので特に好ましい。

【0091】

ハードコート層の厚さ(T_h)は、特に制限されるものではないが、本発明では前記無機物粒子の平均粒子径(D_p)と形成されるハードコート層の厚さ(T_h)との比(D_p/T_h)が、通常 $0.2 \sim 1.0$ の範囲にあり、好ましくは $0.5 \sim 0.98$ の範囲にある。

【0092】

前記した無機物粒子のうち、シリカ系粒子を使用すると、透明性を有するハードコート層が得られる。前記シリカ系粒子の屈折率は低く、ハードコート層形成用成分の屈折率との屈折率差が小さいため、透明性やヘーズに優れた反射防止被膜付基材を得ることができる。前記シリカ系粒子として、具体的には、特開昭63-210016号公報、特開平11-228699号公報に開示されたシリカ系粒子、オルガノポリシロキサン系粒子等が好適に用いられる。オルガノポリシロキサン系粒子は粒子中に有機基を含むため、ハードコート層形成用成分として用いる樹脂に対する分散性がよい。このため密着性に優れたハ

10

20

30

40

50

ードコート層を形成することができる。

【0093】

透明性を有するハードコート層を得るためには、前記無機物粒子の屈折率とハードコート層形成用成分の屈折率との屈折率差を、通常0.2以下、さらに好ましくは0.1以下とする。前記屈折率差が0.2を超えると、可視光の散乱が顕著になる傾向があり、ハードコート層や、最終的に得られる反射防止被膜の透明性が低下することがある。

【0094】

さらに必要に応じて、ハードコート層には、無機物粒子とともに、硬度の高いポリスチレン、ポリカーボネートなどからなる粒子が含有されていてもよい。なお、このようなポリスチレン、ポリカーボネートからなる粒子は無機物粒子と併用せずともハードコート層に配合することができる。このようなハードコート層は、ハードコート層形成用成分および無機物粒子と、着色粒子などの任意成分とを含む塗布液を塗布することで形成することができる。

【0095】

また、塗布液には、ハードコート層形成用成分を溶解するとともに、容易に揮発しうる溶剤が含まれていてもよい。ハードコート層形成用成分が熱硬化性樹脂の場合は、必要に応じて塗布液に硬化剤を配合することができる。

【0096】

このような塗布液をディップ法、スプレー法、スピナー法、ロールコート法などの周知の方法で基材に塗布し、乾燥することによって、ハードコート層を形成することができる。ハードコート層形成用成分が熱硬化性樹脂の場合は、さらに硬化させることによってハードコート層を形成することができる。ハードコート層形成用成分が熱可塑性樹脂の場合は、さらに必要に応じて基材の軟化点未満の温度で加熱処理することによってハードコート層を形成することができる。

【0097】

[実施例]

以下、本発明を実施例によって説明するが、本発明はこれら実施例によって限定されるものではない。

【0098】

[実施例および比較例で用いた測定方法または分析方法]

実施例及び比較例における測定方法または分析方法については、以下の通りである。

[1] 画像解析法による長径と短径との比の測定

透過型電子顕微鏡（株式会社日立製作所製、H-800）により、試料シリカゾルを倍率25万倍で写真撮影して写真投影図を得た。該写真投影図において、50個の粒子を任意に選び、各粒子の最大径（DL）および、これと直交する径（DS）を測定した。DLを長径、DSを短径とし、長径と短径との比（DL/DS）を算出した。それらの平均値を試料の長径と短径との比とした。

【0099】

[2] 動的光散乱法による平均粒子径測定

試料を0.58質量%アンモニア水にて希釈し、pH11、シリカ濃度0.1質量%に調整し、下記の粒度分布測定装置を用いて平均粒子径を測定した。

【0100】

[粒度分布測定装置]

型番 N I C O M P 3 8 0、製造元 P A R T I C L E S I Z I N G S Y S T E M S C o . L t d、測定原理：動的光散乱法（ホモダイン/粒度分布）、光源：5 m W H e - N e レーザー（標準）、検出器：フォトカウンタ用光電子増倍管、コーリレーター：3 2 b i t デジタルオートコーリレーター（D S P 搭載）、測定セル：四面透過型角セル（ディスプレイブル）、温度制御方式：ペルチエ素子（コンピュータ制御）、設定範囲：5 ~ 8 0、測定粒度分布範囲：1 n m ~ 5 μ m、測定対象：コロイド粒子。

【0101】

10

20

30

40

50

[3] 粒子の屈折率の測定

- (1) 試料 (ゾル) をエバポレーターに採り、分散媒を蒸発させた。
 (2) 分散媒を蒸発させた試料を 1 2 0 で乾燥し、粉末とした。
 (3) 屈折率が既知の標準屈折率液を 2 , 3 滴ガラス基板上に滴下し、これにシリカ粒子を混合し、混合液を得た。
 (4) 上記 (3) の操作を種々の標準屈折率液で行い、前記混合液が透明になったときの標準屈折率液の屈折率をシリカ粒子の屈折率とした。

【 0 1 0 2 】

[4] B E T 法による比表面積測定

シリカゾル 5 0 m l を HNO_3 で p H 3 . 5 に調整し、1 - プロパノール 4 0 m l を加え、1 1 0 で 1 6 時間乾燥した。この乾燥した固形分を、乳鉢で粉碎し、マッフル炉で 5 0 0 、1 時間焼成し、測定用試料とした。この測定用試料を用いて、窒素吸着法 (B E T 法) によりシリカゾルの比表面積を測定した。

測定装置には、比表面積測定装置 (ユアサイオニクス製、型番マルチソープ 1 2) を用いた。

以下、B E T 法による比表面積測定について具体的に説明する。

【 0 1 0 3 】

まず、測定用試料 0 . 5 g を測定セルに入れ、窒素 3 0 容量 % とヘリウム 7 0 容量 % との混合ガス気流中、3 0 0 で 2 0 分間脱ガス処理を行った。そして、試料を上記混合ガス気流中で液体窒素温度に保ち、窒素を試料に平衡吸着させた。次に、上記混合ガスを流しながら試料温度を徐々に室温まで上昇させ、その間に脱離した窒素の量を検出し、予め作成した検量線により、シリカゾルの比表面積 (S A 1) を測定した。

シリカゾルの平均粒子径 (D 1) は、下記 (1) 式から算定した。

【 0 1 0 4 】

$$D 1 = 6 0 0 0 / (\rho \times S A 1) \cdots (1)$$

D : 平均粒子径 (n m)

ρ : 試料の密度 (g / c m ³)

S A 1 : 比表面積 (m ² / g)

なお、以下の実施例及び比較例における平均粒子径は、特に説明のない限り前記 [2] 動的光散乱法により測定された値を意味する。

【 実施例 1 】

【 0 1 0 5 】

[原料 1]

酸性アルミナ微粒子分散液 (製品名カタロイド (登録商標) A S - 3 、触媒化成工業株式会社製、繊維状、平均粒子径 2 0 0 n m 、比表面積 2 0 0 m ² / g 、長径 / 短径比 = 5 . 0 、酢酸含有量 0 . 3 質量 % 、p H 4 . 0 、アルミナ固形分 7 質量 %)

[シリカ被覆]

前記原料 1 の酸性アルミナ微粒子分散液 1 7 1 0 g と純水 5 4 0 g とを室温で攪拌しながら、1 質量 % 水酸化ナトリウム水溶液 6 0 g を加えた。その後、強塩基性陰イオン交換樹脂 (三菱化成製、D A I A I O N 、S A - 2 0 A) 6 0 0 c c を徐々に添加し、2 0 時間攪拌を続けた。攪拌後、イオン交換樹脂を取り除き、安定なアルカリ性アルミナ微粒子分散液 (p H 1 0 . 0) 2 1 0 0 g を調製した。

【 0 1 0 6 】

次に、調製したアルカリ性アルミナ微粒子分散液 2 1 0 0 g に珪酸ナトリウム水溶液 (シリカ濃度 : 5 質量 %) 6 0 g を加え、さらに、1 5 0 に加温して 1 質量 % 珪酸液 1 2 0 0 g を 5 時間かけて添加した。温度を 1 5 0 に維持しながら、さらに 1 時間攪拌を続けた後、該溶液を常温まで冷却した。続いて限外濾過膜 (旭化成製、S I P - 1 0 1 3) で純水を加えながら洗浄した。洗浄後、濃縮し、固形分として 5 質量 % のシリカ被覆アルミナ微粒子分散液 2 4 0 0 g を得た。この分散液の分散質であるシリカ被覆アルミナ微粒子の平均粒子径は、2 0 1 n m であった。

10

20

30

40

50

【0107】

〔脱アルミニウム処理〕

前記シリカ被覆アルミナ微粒子分散液 2400 g に、濃塩酸水溶液（濃度 35.5 質量 %）100 g を滴下して、pH 1.0 に調整することにより、脱アルミニウム処理を行った。次いで、濃塩酸水溶液（濃度 35.5 質量 %）10 L と純水 5 L を加えながら、pH 3 になるまで限外濾過を行い、溶解したアルミニウム塩を分離した。

【0108】

〔濃縮、希釈、封止処理および加熱処理〕

アルミナを除去した後のシリカ微粒子分散液 800 g を固形分 5 質量 % まで濃縮した。その後、該分散液 80 g に、アンモニア水溶液（濃度 15 質量 %）30 g とメタノール 50 g とを加えて、固形分濃度 2.5 質量 % まで希釈した。次に攪拌機付き装置保温槽で、80 ℃ まで加温し、シリカ換算濃度 5 質量 % のテトラエチルオルソシリケート溶液（メタノール溶媒）6 g を 16 時間かけて添加した。

10

【0109】

その後、ロータリーエバポレータで溶媒を除いた後、アンモニアを添加して、pH 10 とした。その後、150 ℃ で 1 時間加熱処理し、繊維状中空シリカ微粒子分散液 20 g を得た。得られた繊維状中空シリカ微粒子分散液中の分散質であるシリカ微粒子は、屈折率が 1.34 であったことから中空構造を有することが分かった。

得られた繊維状中空シリカ微粒子分散液に関する分析結果を表 1 に示す。

【0110】

〔合成例 1〕

市販の酸化アルミニウム粉末（比表面積：110 m²/g、粉末の平均粒子径：0.6 μm、主結晶形：立方晶、塩酸含有量（HCl として換算した値）：0.4 質量 %）100 g と純水 400 g とを混合し、室温で攪拌しながら、これに強酸性陽イオン交換樹脂（三菱化成製、DAIAION、SK-1B）400 cc を徐々に添加し、20 時間攪拌を続けた後、イオン交換樹脂を取り除き、酸性アルミナ微粒子分散液 500 g を得た。このアルミナ微粒子分散液中に分散したアルミナ微粒子の平均粒子径は 50 nm であり、長径 / 短径比は 5.0 であった。このアルミナ微粒子分散液を濃縮し、固形分として 20 質量 % の酸性アルミナ微粒子分散液とした。

20

【実施例 2】

【0111】

〔シリカ被覆〕

合成例 1 で得られた酸性アルミナ微粒子分散液（固形分濃度 20 質量 %）200 g と純水 180 g とを室温で攪拌しながら、これに 1 質量 % 水酸化ナトリウム 20 g を加え、強塩基性陰イオン交換樹脂（三菱化成製、DAIAION、SA-20A）200 cc を徐々に添加し、20 時間攪拌を続けた後、イオン交換樹脂を取り除き、安定なアルカリ性アルミナ微粒子分散液（pH 10.1）360 g を得た。

30

【0112】

このアルミナ微粒子分散液に珪酸ナトリウム水溶液（シリカ濃度：5 質量 %）20 g を加えた後、200 ℃ に加温して 1 質量 % 珪酸液 400 g を 5 時間かけて添加し、温度を 200 ℃ に維持しながら、更に攪拌を 1 時間続行した後、常温まで冷却した。続いて限外濾過膜（旭化成製、SIP-1013）にて純水を加えながら洗浄した後に濃縮し、固形分 20 質量 % のシリカ被覆アルミナ微粒子分散液 220 g を得た。このシリカ被覆アルミナ微粒子分散液に分散したシリカ被覆アルミナ微粒子の平均粒子径は 52 nm であった。

40

【0113】

〔脱アルミニウム処理〕

前記シリカ被覆アルミナ微粒子を水で希釈し、固形分濃度 5 % とした分散液 800 g に、濃塩酸水溶液（濃度 35.5 質量 %）100 g を滴下して、pH 1.0 に調整することにより、脱アルミニウム処理を行った。次いで、濃塩酸水溶液（濃度 35.5 質量 %）10 L と純水 5 L を加えながら、pH 3 になるまで限外濾過を行い、溶解したアルミニウム

50

塩を分離した。

【0114】

〔濃縮、希釈、封止および加熱処理〕

アルミナを除去した後のシリカ微粒子分散液800gを固形分5質量%まで濃縮した。その後、該分散液80gに、アンモニア水溶液(濃度15質量%)30gとメタノール50gとを加えて、固形分濃度2.5質量%まで希釈した。次に攪拌機付き装置保温槽で、80℃まで加温し、シリカ換算濃度5質量%のテトラエチルオルソシリケート溶液(メタノール溶媒)6gを16時間かけて添加した。

【0115】

その後、ロータリーエバポレータで溶媒を除いた後、アンモニアを添加して、pH10とした。次に、150℃で1時間加熱処理し、繊維状中空シリカ微粒子分散液20gを得た。得られた繊維状中空シリカ微粒子分散液中の分散質であるシリカ微粒子は、屈折率が1.37であったことから中空構造を有することが確認された。得られた繊維状中空シリカ微粒子分散液に関する分析結果を表1に示す。

10

【実施例3】

【0116】

〔シリカ被覆〕

合成例1と同様な方法で調製した酸性アルミナ微粒子分散液(固形分濃度:20質量%、平均粒子径:50nm、長径/短径比:5.0)1000gと純水2950gと1質量%水酸化カリウム50gとを加え、更に50℃で攪拌しながら、これに強塩基性陰イオン交換樹脂(三菱化成製、DAIION、SA-10A)1000ccを徐々に添加し、20時間攪拌を行った。続いて、室温まで冷却した後、イオン交換樹脂を取り除き、アルカリ性アルミナ微粒子分散液(pH10.7)3600gを得た。このアルカリ性アルミナ微粒子分散液に珪酸ナトリウム水溶液(シリカ濃度:5質量%)20gを加えた後、80℃に加温して5質量%珪酸液1200gを10時間かけて添加し、実施例1と同様に処理して、固形分20質量%のシリカ被覆アルミナ微粒子分散液1050gを得た。このシリカ被覆アルミナ微粒子分散液に分散したシリカ被覆アルミナ微粒子の平均粒子径は55nmであった。

20

【0117】

〔脱アルミニウム処理〕

前記シリカ被覆アルミナ微粒子分散液800gに、濃塩酸水溶液(濃度35.5質量%)100gを滴下して、pH1.0に調整することにより、脱アルミニウム処理を行った。次いで、濃塩酸水溶液(濃度35.5質量%)10Lと純水5Lを加えながら、pH3になるまで限外濾過を行い、溶解したアルミニウム塩を分離した。

30

【0118】

〔濃縮、希釈、封止および加熱処理〕

アルミナを除去した後のシリカ微粒子分散液800gを固形分5質量%まで濃縮した。その後、該分散液80gに、アンモニア水溶液(濃度15質量%)30gとメタノール50gとを加えて、固形分濃度2.5質量%まで希釈した。次に攪拌機付き装置保温槽で、80℃まで加温し、シリカ換算濃度5質量%のテトラエチルオルソシリケート溶液(メタノール溶媒)6gを16時間かけて添加した。

40

【0119】

その後、ロータリーエバポレータで溶媒を除いた後、アンモニアを添加して、pH10とした。次に、150℃で1時間加熱処理し、繊維状中空シリカ微粒子分散液20gを得た。得られた繊維状中空シリカ微粒子分散液中の分散質であるシリカ微粒子は、屈折率が1.36であったことから中空構造を有することが確認された。得られた繊維状中空シリカ微粒子分散液に関する分析結果を表1に示す。

【実施例4】

【0120】

〔シリカ被覆〕

50

市販の酸性アルミナ微粒子分散液（触媒化成工業製、固形分濃度：10質量%、平均粒子径：20nm、長径/短径比：5.0、結晶形：擬ベーマイト型）2000gと純水5990gとを室温で攪拌しながら、これに1質量%水酸化ナトリウム10gを加えた後、強塩基性陰イオン交換樹脂（三菱化成製、DAIAION、SA-30A）2000ccを徐々に添加し、20時間攪拌を行った後、イオン交換樹脂を取り除き、アルカリ性アルミナ微粒子分散液（pH10.5）7200gを得た。このアルミナ微粒子分散液に珪酸ナトリウム水溶液（シリカ濃度：5質量%）30.3gを加えた後、98℃に加熱して5質量%珪酸液1600gを10時間かけて添加した後、実施例1と同様に処理して、酸化物として10質量%のシリカ被覆アルミナ微粒子分散液1002gを得た。このシリカ被覆アルミナ微粒子分散液に分散したシリカ被覆アルミナ微粒子の平均粒子径は22nmであった。

10

【0121】

〔脱アルミニウム処理〕

前記シリカ被覆アルミナ微粒子分散液800gに、濃塩酸水溶液（濃度35.5質量%）100gを滴下して、pH1.0に調整することにより、脱アルミニウム処理を行った。次いで、濃塩酸水溶液（濃度35.5質量%）10Lと純水5Lを加えながら、pH3になるまで限外濾過を行い、溶解したアルミニウム塩を分離した。

【0122】

〔濃縮、希釈、封止および加熱処理〕

アルミナを除去した後のシリカ微粒子分散液800gを固形分5質量%まで濃縮した。その後、該分散液80gに、アンモニア水溶液（濃度15質量%）30gとメタノール50gとを加えて、固形分濃度2.5質量%まで希釈した。次に攪拌機付き装置保温槽で、80℃まで加熱し、シリカ換算濃度5質量%のテトラエチルオルソシリケート溶液（メタノール溶媒）6gを16時間かけて添加した。

20

【0123】

その後、ロータリーエバポレータで溶媒を除いた後、アンモニアを添加して、pH10とした。次に、150℃で1時間加熱処理し、繊維状中空シリカ微粒子分散液20gを得た。得られた繊維状中空シリカ微粒子分散液中の分散質であるシリカ微粒子は、屈折率が1.34であったことから中空構造を有することが確認された。得られた繊維状中空シリカ微粒子分散液に関する分析結果を表1に示す。

30

【実施例5】

【0124】

実施例4で調製した繊維状中空シリカ微粒子分散液（固形分濃度20質量%）と紫外線硬化樹脂（大日本インキ社製ユニデック 17-824）を2%含むイソプロパノール/ブタノール混合溶液（イソプロパノール/ブタノール混合比=1/1（wt/wt））とを混合し、固形分濃度4重量%（繊維状中空シリカ微粒子100質量部に対して、紫外線硬化樹脂100質量部配合）の反射防止被膜形成用組成物を調製した。

【0125】

この反射防止被膜形成用組成物をNo.5のパーコーターで偏光フィルム（日東電工社製NPF105DU）に塗布し、乾燥後、80W/cmの紫外線（高圧水銀ランプ）を照射して反射防止被膜付基材（反射防止被膜の膜厚は50nm）を得た。得られた反射防止被膜付基材の波長550nmにおける反射率を分光光度計（日本分光社製）で測定したところ、反射率は1.0%、鉛筆硬度はHであった。

40

【0126】

〔比較例1〕

実施例4で調製した中空シリカ微粒子分散液（固形分濃度20質量%、平均粒子径20nm）と紫外線硬化樹脂（大日本インキ社製ユニデック 17-824）を2%含むイソプロパノール/ブタノール混合溶液（イソプロパノール/ブタノール混合比=1/1（wt/wt））とを混合し、固形分濃度4重量%（繊維状中空シリカ微粒子100質量部に対して、紫外線硬化樹脂100質量部配合）の反射防止被膜形成用組成物を調製した。

50

【 0 1 2 7 】

この反射防止被膜形成用組成物を No. 5 のパーコーターで偏光フィルム（日東電工社製 N P F 1 0 5 D U ）に塗布し、乾燥後、80 W / c m の紫外線（高圧水銀ランプ）を照射して反射防止被膜付基材（反射防止被膜の膜厚は 5 0 n m ）を得た。得られた反射防止被膜付基材の波長 5 5 0 n m における反射率を分光光度計（日本分光社製）で測定したところ、反射率は 2 . 5 %、鉛筆硬度は F であった。

【 0 1 2 8 】

【表 1】

| | 生成物 | | | |
|--------|-----------------|------------|-------------------|-------|
| | 動的光散乱法 | | | |
| | 平均粒子径 (長径平均) | 長径 / 短径 | 比表面積 | 粒子屈折率 |
| | nm | | m ² /g | |
| 【実施例1】 | 200 | 5 | 25 | 1.34 |
| 【実施例2】 | 50 | 5 | 105 | 1.37 |
| 【実施例3】 | 53 | 5 | 90 | 1.36 |
| 【実施例4】 | 20 | 5 | 231 | 1.34 |

10

20

【産業上の利用可能性】

【 0 1 2 9 】

本発明に係る繊維状中空シリカ微粒子は、低屈折率で造膜性が特に優れている。そのため、該シリカ微粒子を分散媒に分散させてなる繊維状中空シリカ微粒子分散液は、反射防止被膜や反射防止被膜用基材を好適に形成することができる。また、本発明に係る繊維状中空シリカ微粒子を含有する反射防止被膜や反射防止被膜基材は、陰極管表示装置（C R T）、液晶ディスプレイ（L C D）等の表示面の視認性を確保するために好適に用いることができる。

30

フロントページの続き

| | | | | | | |
|----------------|-------------|------------------|---------|------|-------|------------|
| (51)Int.Cl. | | | F I | | | テーマコード(参考) |
| B 3 2 B | 7/02 | (2006.01) | B 3 2 B | 7/02 | 1 0 3 | |
| G 0 2 B | 1/11 | (2006.01) | G 0 2 B | 1/10 | A | |

Fターム(参考) 4F100 AA18B AA18H AA19B AA19H AA20B AA20H AK01B AR00C AT00A BA02
 BA03 BA07 BA10A BA10B DE01B DE01H DG01B DG01H GB41 JB14
 JK12C JN06B JN18 YY00B
 4J037 AA10 AA15 AA18 AA25 CA24 DD05 DD08 DD09 DD23 DD27
 EE03 EE28 EE46 FF02
 4J038 CD021 CD091 CE071 CF021 CG141 DA041 DA161 DB001 DD001 DD181
 DE001 DF061 DG001 DH001 DL031 HA206 HA216 HA446 JA19 JA33
 JA56 JA62 JC30 KA06 KA08 KA09 KA16 KA19 KA21 MA08
 MA09 MA10 NA19 PA07 PA17 PB08 PC08