(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7566150号
(P7566150)

(45)発行日　令和6年10月11日(2024.10.11)

(24)登録日　令和6年10月3日(2024.10.3)

(51)国際特許分類

Ｃ０９Ｄ 201/00 (2006.01)		Ｃ０９Ｄ	201/00
Ｃ０９Ｄ 7/61 (2018.01)		Ｃ０９Ｄ	7/61
Ｃ０９Ｄ 7/20 (2018.01)		Ｃ０９Ｄ	7/20
Ｃ０９Ｄ 7/65 (2018.01)		Ｃ０９Ｄ	7/65

ＦＩ

請求項の数　12　（全26頁）

(21)出願番号　特願2023-527170(P2023-527170)
(86)(22)出願日　令和3年6月7日(2021.6.7)
(86)国際出願番号　PCT/JP2021/021603
(87)国際公開番号　WO2022/259326
(87)国際公開日　令和4年12月15日(2022.12.15)
審査請求日　令和5年8月3日(2023.8.3)

(73)特許権者　000006013
三菱電機株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目７番３号
(74)代理人　110001461
弁理士法人きさ特許商標事務所
(72)発明者　小山 夏実
東京都千代田区丸の内二丁目７番３号
三菱電機株式会社内
(72)発明者　吉田 育弘
東京都千代田区丸の内二丁目７番３号
三菱電機株式会社内
審査官　橋本 栄和

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　コーティング組成物、コーティング膜および物品、光学機器、照明機器

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

平均粒径が３ｎｍ以上２５ｎｍ以下であるシリカ微粒子と、

金属酸化物微粒子と、

沸点が１５０℃以上３００℃以下である溶剤と、

水と、

を含み、

前記シリカ微粒子の含有量は、０．１質量％以上５質量％以下であり、

前記溶剤の含有量は、２０質量％以上７０質量％以下であり、

前記金属酸化物微粒子の含有量は、前記シリカ微粒子に対して２質量％以上、８０質量％以下であり、

前記金属酸化物微粒子の平均粒径は、１ｎｍ以上２５ｎｍ以下である

ことを特徴とするコーティング組成物。

【請求項２】

含有量が前記シリカ微粒子に対して５質量％以上５０質量％以下であるフッ素樹脂粒子をさらに含むことを特徴とする請求項１に記載のコーティング組成物。

【請求項３】

含有量が前記シリカ微粒子に対して１０質量％以上４０質量％以下である非揮発性および親水性の有機物である非揮発性親水性有機物をさらに含むことを特徴とする請求項１または２に記載のコーティング組成物。

【請求項４】
請求項１に記載のコーティング組成物によって基材上に形成されたコーティング膜であって、
前記基材上に配置され、前記シリカ微粒子と前記金属酸化物微粒子とが凝集してなるシリカ微粒子層を備えることを特徴とするコーティング膜。
【請求項５】
請求項２に記載のコーティング組成物によって基材上に形成されたコーティング膜であって、
前記基材上に配置され、前記シリカ微粒子と前記金属酸化物微粒子とが凝集してなるシリカ微粒子層を備え、
前記フッ素樹脂粒子は、部分的に前記コーティング膜の表面に露出し、かつ前記シリカ微粒子層中に分散した状態で配置されていることを特徴とするコーティング膜。
【請求項６】
請求項３に記載のコーティング組成物によって基材上に形成されたコーティング膜であって、
前記基材上に配置され、前記シリカ微粒子と前記金属酸化物微粒子とが凝集してなるシリカ微粒子層を備え、
前記非揮発性親水性有機物は、前記シリカ微粒子層中の欠陥内に充填されていることを特徴とするコーティング膜。
【請求項７】
膜厚が２０ｎｍ以上２５０ｎｍ以下であることを特徴とする請求項４から６のいずれか１つに記載のコーティング膜。
【請求項８】
前記基材の表面は、６０°鏡面光沢が５０以上であることを特徴とする請求項４から６のいずれか１つに記載のコーティング膜。
【請求項９】
請求項４から８のいずれか１つに記載のコーティング膜を備えることを特徴とする物品。
【請求項１０】
アウターを備える光学機器であって、前記アウターの外側と内側のどちらか一方または両方の表面に、請求項４から８のいずれか１つに記載のコーティング膜を備えることを特徴とする光学機器。
【請求項１１】
レンズを備える光学機器であって、前記レンズの表面に請求項４から８のいずれか１つに記載のコーティング膜を備えることを特徴とする光学機器。
【請求項１２】
照明カバーを備える照明機器であって、前記照明カバーの外側と内側のどちらか一方または両方の表面に請求項４から８のいずれか１つに記載のコーティング膜を備えることを特徴とする照明機器。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本開示は、シリカ微粒子を含むコーティング組成物、コーティング膜および物品、光学機器、照明機器に関する。
【背景技術】
【０００２】
車両や建築物のガラス、ヘッドライトの透明プラスチックのカバーといった基材などの表面には、それら以外を構成する部材であるゴム製品やプラスチック自体に含まれる可塑剤や添加剤などの有機物が揮発し、その揮発した有機物が基材の表面に付着することで曇りが生じるフォギング現象が発生し、基材の透明性が低下することが知られている。そして、この基材の曇りを抑制する様々な技術が提案されている。例えば、この曇りの原因と

なる有機物を分解および除去する技術として、特許文献１には、膜厚が１０～２００ｎｍの光触媒活性を示す金属酸化物の薄膜をガラスの表面に形成する方法が示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００３】

【文献】特開平９－２３５１４０号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００４】

しかしながら、特許文献１記載の技術では、光触媒が光エネルギーを受けて励起されることにより、薄膜に付着した有機物を分解するため、薄膜に付着した有機物を完全に除去するには時間を要するという問題があった。

【０００５】

本開示は、上記に鑑みてなされたものであって、従来に比して、フォギング現象による基材の曇りを速やかに解消するとともに、コーティング膜の高い透明性を維持することができるコーティング組成物、コーティング膜および物品、光学機器、照明機器を得ることを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【０００６】

上述した課題を解決し、目的を達成するために、本開示のコーティング組成物は、平均粒径が３ｎｍ以上２５ｎｍ以下であるシリカ微粒子と、金属酸化物微粒子と、沸点が１５０℃以上３００℃以下である溶剤と、水とを含む。シリカ微粒子の含有量は、０．１質量％以上５質量％以下である。溶剤の含有量は、２０質量％以上７０質量％以下である。金属酸化物微粒子の含有量は、シリカ微粒子に対して２質量％以上、８０質量％以下である。金属酸化物微粒子の平均粒径は、１ｎｍ以上２５ｎｍ以下である。

【発明の効果】

【０００７】

本開示によれば、従来に比して、フォギング現象による基材の曇りを速やかに解消するとともに、コーティング膜の高い透明性を維持することができるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【０００８】

【図１】実施の形態１によるコーティング組成物を用いたコーティング膜の構造の一例を模式的に示す断面図である。

【図２】実施の形態１によるコーティング組成物を用いたコーティング膜の効果を説明するための図である。

【図３】実施の形態１によるコーティング組成物を用いたコーティング膜の製造方法の一例を模式的に示す断面図である。

【図４】実施の形態１によるコーティング組成物を用いたコーティング膜の製造方法の手順の一例を模式的に示す断面図である。

【図５】実施の形態１によるコーティング組成物を用いたコーティング膜の製造方法の手順の一例を模式的に示す断面図である。

【図６】実施の形態１によるコーティング組成物を用いたコーティング膜の製造方法の手順の一例を模式的に示す断面図である。

【図７】実施の形態２によるコーティング膜を有する光学機器の一例を示す正面図である。

【図８】図７のＡ－Ａ断面図である。

【図９】実施の形態２によるコーティング膜を有する光学機器の一例を示す正面図である。

【図１０】図９のＢ－Ｂ断面図である。

【図１１】実施の形態２によるコーティング膜を有する光学機器の一例を示す正面図である。

【図１２】図１１のＣ－Ｃ断面図である。

【図１３】実施の形態２によるコーティング膜を有する光学機器の一例を示す正面図である。
【図１４】図１３のＤ－Ｄ断面図である。
【図１５】実施の形態３によるコーティング膜を有する照明機器の一例を示す正面図である。
【図１６】図１５のＥ－Ｅ断面図である。
【図１７】実施例及び比較例の評価結果をまとめた図である。
【発明を実施するための形態】
【０００９】
以下に、本開示の実施の形態にかかるコーティング組成物、コーティング膜、物品、光学機器、照明機器を図面に基づいて詳細に説明する。
【００１０】
実施の形態１．
＜コーティング組成物＞
実施の形態１によるコーティング組成物は、シリカ微粒子と、金属酸化物微粒子と、高沸点溶剤と、水と、を含む。また、実施の形態１によるコーティング組成物は、フッ素樹脂粒子と、非揮発性親水性有機物と、をさらに含んでもよい。以下に、コーティング組成物に含まれる成分について説明する。
【００１１】
＜シリカ微粒子＞
実施の形態１によるコーティング組成物に含まれるシリカ微粒子は、コーティング膜のベースとなる成分である。コーティング組成物にシリカ微粒子と金属酸化物微粒子とを配合することで、コーティング組成物によって形成されるコーティング膜において透明性が高い親水性表面を形成及び維持することができる。本実施の形態１のコーティング組成物によって形成されるコーティング膜は、シリカ微粒子と金属酸化物微粒子とが凝集して形成されるため、ナノメートルオーダーでみると多孔質である。コーティング膜の表面は親水性であるため、疎水性の汚れの付着を抑制する能力を向上することができ、また付着した水が、拡がり易くなり、付着した水を流れ落ち易くすることができる。また付着した水の拡がりがよくなるため、膜表面と汚れの間に水が入り込み汚れが流れ落ちやすくなる。
【００１２】
さらに、シリカ微粒子がベースとなる本実施の形態１のコーティング組成物によって形成されるコーティング膜は、多孔質で低密度であるため、コーティング膜表面と埃などの付着物との間の相互作用が小さくなり汚れが付着し難くなる。本実施の形態１のコーティング組成物によって形成されるコーティング膜に、フォギング現象による曇りの原因となる有機物が付着した場合、有機物はこのシリカ微粒子に浸透するため、すみやかに曇りが解消され、透明性を維持できる。ここでフォギング現象による曇りとは、コーティング膜の表面に付着する可塑剤や溶剤などの有機物の凹凸により、光散乱することで白く曇って見えるものである。また、金属酸化物微粒子が含まれているため、有機物１８の吸収にムラが生じても、視認性には影響がなく、高い透明性、均一性が維持される。
【００１３】
シリカ微粒子は、ほかの無機粒子と比較して屈折率が低く、基材として一般的に用いられるプラスチックなどの透明樹脂およびガラスなどの屈折率に近い値を有する。基材とコーティング膜との屈折率が同程度であれば、それらの界面および表面における光反射によって白く見えることが抑制され、基材の色調を損ない難い。
【００１４】
シリカ微粒子の平均粒径は、３ｎｍ以上２５ｎｍ以下であることが好ましく、特に４ｎｍ以上１０ｎｍ以下であることが好ましい。ここで、平均粒径とは、レーザ光散乱式または動的散乱式の粒度分布計で測定したときの一次粒子の平均粒径の値を意味する。また、一次粒子とは、粒子の最小単位であって、それ以上分割されない粒子のことをいう。複数の一次粒子が一塊となった一次粒子の集合体は、二次粒子と称される。シリカ微粒子の平

均粒径が３ｎｍ未満であると、コーティング膜が緻密になり過ぎ、膜表面と汚れとの間に働く分子間力が大きくなってしまい、所望の防汚性を得られないことがある。シリカ微粒子の平均粒径が２５ｎｍよりも大きくなると、コーティング膜の表面の凹凸が大きくなり過ぎ、白濁が生じ易くなる。また、シリカ微粒子の平均粒径は、３ｎｍ以上２５ｎｍ以下であり、かつコーティング膜には金属酸化物微粒子が含まれている。これにより、適度な緻密さを有するコーティング膜となり、コーティング膜の表面ではフォギング現象による曇りの原因となる有機物が浸透しやすくなり、有機物はこのシリカ微粒子からなる多孔質膜に浸透するため、すみやかに曇りが解消され、高い透明性を維持できる。またコーティング膜の表面と埃などの汚れとの接触面積が小さくなるため、十分な防汚性を得ることができる。ここで、防汚性は、汚れが付着しがたい性質または付着した汚れが除去されやすい性質のことを意味する。

【００１５】

シリカ微粒子のコーティング組成物中の含有量は、０．１質量％以上５質量％以下であることが好ましく、０．５質量％以上２質量％以下であることが好ましい。シリカ微粒子のコーティング組成物中の含有量が０．１質量％未満である場合には、形成したコーティング膜が薄くなり過ぎてしまい、所望の防汚性を得ることができないことがある。一方、シリカ微粒子のコーティング組成物中の含有量が５質量％より多い場合には、コーティング膜が厚くなり過ぎてしまい、クラックおよび凹凸ができ、白濁し易くなることがある。以上より、シリカ微粒子のコーティング組成物中の含有量は、０．１質量％以上５質量％以下であることが好ましい。特に、シリカ微粒子のコーティング組成物中の含有量が０．５質量％以上２質量％以下である場合には、適度な厚さを有する均一なコーティング膜を形成することができ、十分な防汚性を得ることができる。

【００１６】

上記のような特徴を有するシリカ微粒子は、公知の方法に従って調製することができる。例えば、ケイ酸ナトリウムの水溶液から調製される、あるいはゾルゲル法によって調整されるコロイダルシリカをシリカ微粒子として利用することができる。シリカ微粒子は、球状のもののほか、中空形状、鱗片状、棒状等の異形形状のものであってもよい。鱗片状のシリカ微粒子を用いた場合には、得られる膜強度が高くなる傾向がある。そのため、摩耗耐性が要求される用途には鱗片状のシリカ微粒子を用いることで好ましい結果が得られる。鱗片状シリカと球状シリカとを混合することで透明性塗膜の強度の両立を図ることも可能である。また、シリカ微粒子が数珠状に連結されたものが用いられてもよい。

【００１７】

＜金属酸化物微粒子＞

本実施の形態１のコーティング組成物に含まれる金属酸化物の微粒子は高屈折率を示すとともに、コーティング膜として形成された場合に透明性を示すものが好ましい。高屈折率の金属酸化物の微粒子を含むことで、コーティング膜にフォギング現象による曇りの原因となる有機物が浸透した場合のむらを目立ちにくくする効果があり、コーティング膜の透明性および均一性に寄与する。シリカ微粒子をベースとするコーティング膜は多孔質であるため、コーティング膜としては空気を加味した屈折率となる。高屈折率の金属酸化物の微粒子を含む場合は、シリカ微粒子のみからなるシリカ微粒子層と比較して、コーティング膜の屈折率が高くなっている。このため金属酸化物の微粒子を含む膜の屈折率と有機物の屈折率との差が小さくなり、有機物がコーティング膜に浸透した場合のむらが目立ちにくくなり、コーティング膜の透明性および均一性を実現できる。

【００１８】

金属酸化物の微粒子の屈折率は１.６以上が好ましい。金属酸化物の屈折率が１.６以上であれば、本実施の形態１のコーティング組成物で形成されたコーティング膜を形成した場合、コーティング膜に有機物が浸透した際のむらが小さくなる。

【００１９】

金属酸化物としては、高い光触媒作用を示すものも利用できる。光触媒作用を有する金属酸化物の微粒子をコーティング膜に含むことで、コーティング膜に浸透する有機物が太

陽光や人工光の照射環境下で分解される。さらに親水性を示すため、表面に付着する汚れを洗い流すセルフクリーニング性を有する。

【００２０】

金属酸化物としては、単一金属の酸化物であってもよいし、２種以上の酸化物の固溶体であってもよいし、複合酸化物であってもよい。例えば単一金属酸化物には、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化ランタン、酸化イットリウム、酸化セリウム、酸化マグネシウムが含まれる。２種以上の酸化物の固溶体としては、酸化インジウムスズなどが挙げられる。複合酸化物は、例えばチタン酸バリウム、灰チタン石、スピネル等である。光触媒作用を有する金属酸化物を含む本実施の形態１のコーティング組成物で形成されたコーティング膜を樹脂で形成される基材面に塗布する場合、例えばアパタイト被覆酸化チタンであれば、樹脂を分解することがない。

【００２１】

金属酸化物の微粒子の平均粒径は１ｎｍ以上２５ｎｍ以下が好ましく、特に２ｎｍ以上１０ｎｍ以下が好ましい。ここで平均粒径とは、レーザ光散乱式または動的散乱式の粒度分布計で測定したときの一次粒子の平均粒径の値を意味する。粒径が２５ｎｍより大きくなるとコーティング膜表面での光散乱が増加しヘイズが増加してしまう場合がある。金属酸化物微粒子の平均粒径が１ｎｍ以下であるとコーティング膜が緻密になり過ぎ、フォギング現象による曇りの原因となる有機物が浸透し難くなる場合がある。特に、金属酸化物の微粒子の平均粒径が２ｎｍ以上１０ｎｍ以下である場合には、適度なち密さを有するコーティング膜となり、フォギング現象による曇りの原因となる有機物がより浸透しやすくなる。

【００２２】

金属酸化物の微粒子のコーティング組成物中の含有量は、シリカ微粒子に対して８０質量％以下、２質量％以上が好ましく、特に５０質量％以下、５質量％以上が好ましい。シリカ微粒子に対して８０質量％以下、２質量％以上であれば、屈折率を適度に調整でき、フォギング現象による曇りの原因となる有機物がコーティング膜に浸透した際のむらを抑制する効果が得られやすい。

【００２３】

金属酸化物の微粒子の形状としては球状、粒状、中空状、楕円球状、立方体状、直方体状、針状、柱状、棒状、筒状、鱗片状等が挙げられる。多孔性のコーティング膜を形成することを考慮すると、前記形状としては、球状、楕円球状、柱状等が好ましい。

【００２４】

＜高沸点溶剤＞

本実施の形態１によるコーティング組成物に含まれる高沸点溶剤は、常温に比して高い沸点を有する溶剤であり、後述するように１５０℃以上３００℃以下である沸点を有する溶剤である。高沸点溶剤は、コーティング膜の形成過程におけるコーティング組成物の乾燥速度を制御できる。これによって、コーティング組成物中のシリカ微粒子の初期濃度を保ったまま液膜を形成することができ、塗布の途中でのシリカ微粒子の凝集を防ぐことができる。さらに、高沸点溶剤の含有量を乾燥時間が長くなるように変化させることで、塗布後の液膜をレベリングさせることができる。これらの効果によって均一なコーティング膜を得ることができる。

【００２５】

高沸点溶剤の沸点は、１５０℃以上３００℃以下であることが好ましい。高沸点溶剤の沸点が１５０℃未満であると、乾燥速度が速くなり過ぎてしまい、シリカ微粒子の凝集防止および塗布後の液膜のレベリングの効果が得られない。一方、高沸点溶剤の沸点が３００℃を超えると、コーティング膜中に溶剤が残存し易くなり、所望の特性を有するコーティング膜が得られない。以上より、高沸点溶剤の沸点は、１５０℃以上３００℃以下であることが好ましい。

【００２６】

高沸点溶剤の水に対する溶解度は特に限定されないが、７０質量％以上であることが好ましい。水に対する溶解度が７０質量％未満であると、水に対して分離し易くなってしまうからである。

【００２７】

高沸点溶剤としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、プロピレングリコールプロピ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メチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルラクテート、ジエチレングリコーノレジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコーノレジメチルエーテル、ジェチレングリコーノレエチルメチノレエーテル、ジエチレングリコールイソプロピノレメチルエーテノレ、ジプロピレングリコーノレモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテノレ、ジエチレングリコーノレモノメチルエーテル、ジエチレングリコールブチルメチルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテノレ、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジェチレングリコーノレモノブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、トリエチレングリコーノレモノメチルエーテル、ジエチレングリコーノレジブチルエーテル、トリエチレングリコールブチルメチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、Ｎ－メチル－２－ピロリドンなどが挙げられる。また、これらを単独または１種以上を組み合わせたものを高沸点溶剤として用いることができる。

【００２８】

コーティング組成物における高沸点溶剤の含有量は、２０質量％以上７０質量％以下であり、好ましくは３０質量％以上５０質量％以下である。高沸点溶剤の含有量が２０質量％未満であると、シリカ微粒子の凝集防止効果および塗布後の液膜のレベリングの効果が十分に得られない。また、高沸点溶剤の含有量が７０質量％よりも多い場合には、コーティング組成物中のシリカ微粒子および任意に含ませることができるフッ素樹脂粒子の溶解性が低下し凝集し易くなる。以上より、コーティング組成物における高沸点溶剤の含有量は、２０質量％以上７０質量％以下であることが好ましい。特に、コーティング組成物における高沸点溶剤の含有量が３０質量％以上５０質量％以下である場合には、コーティング組成物による液膜中のシリカ微粒子およびフッ素樹脂粒子の分散状態を保ちつつ、液膜のレベリング効果を得ることができるため、均一で透明性が高いコーティング膜を形成することができる。

【００２９】

＜水＞

実施の形態１によるコーティング組成物に含まれる水としては、特に限定されず、水道水、純水、ＲＯ（Reverse Osmosis）水、脱イオン水などを用いることができる。ＲＯ水は、逆浸透膜を用いて水道水から不純物を取り除いた水である。コーティング組成物におけるシリカ微粒子の分散安定性を向上させる観点から、水に含まれるカルシウムイオンまたはマグネシウムイオン等のイオン性不純物が少ない方が好ましい。具体的には、水に含まれる２価以上のイオン性不純物が２００ｐｐｍ以下であることが好ましく、５０ｐｐｍ以下であることがより好ましい。２価以上のイオン性不純物が２００ｐｐｍよりも多いと、シリカ微粒子の凝集が起こり、コーティング組成物の流動性の低下による塗布性の低下およびコーティング膜の透明性の低下を生じる可能性があるからである。

【００３０】

コーティング組成物における水の含有量は、特に限定されないが、２５質量％以上８０質量％以下であることが好ましく、５０質量％以上７０質量％以下であることがより好ましい。水の含有量が２５質量％未満であると、コーティング組成物中のシリカ微粒子および任意に含ませることができるフッ素樹脂粒子の溶解性が低下し、凝集し易くなる場合がある。また、水の含有量が２５質量％未満であると、コーティング膜が厚くなり、クラックなどの欠陥が生じ易くなることがある。一方、水の含有量が８０質量％を超えると、組成物中の固形分の量が少なくなり過ぎてしまい、コーティング膜を効率良く形成すること

が難しくなることがある。以上より、コーティング組成物における水の含有量は、２５質量％以上８０質量％以下であることが好ましい。特に、コーティング組成物における水の含有量が５０質量％以上７０質量％以下である場合には、コーティング組成物による液膜中のシリカ微粒子およびフッ素樹脂粒子の分散状態を維持でき、適度な厚さの均一で透明性が高いコーティング膜を形成することができる。

【００３１】

＜フッ素樹脂粒子＞

実施の形態１によるコーティング組成物は、フッ素樹脂粒子を含むこともできる。フッ素樹脂粒子を配合することで、形成されるコーティング膜に部分的に疎水性表面を形成することができる。これによって、汚れの付着を防止する能力を向上させることができる。また、フッ素樹脂粒子によって形成されるコーティング膜の表面に潤滑性を付与することができる。これによって、コーティング膜の耐摩耗性を向上させることができる。

【００３２】

フッ素樹脂粒子としては特に限定されないが、例えば、ＰＴＦＥ（ポリテトラフルオロエチレン）、ＦＥＰ（テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体）、ＰＦＡ（テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体）、ＥＴＦＥ（エチレン・テトラフルオロエチレンコポリマー）、ＥＣＴＦＥ（エチレン・クロロトリフルオロエチレン共重合体）、ＰＶＤＦ（ポリフッ化ビニリデン）、ＰＣＴＦＥ（ポリクロロトリフルオロエチレン）、ＰＶＦ（ポリフッ化ビニル）、フルオロエチレン・ビニルエーテル共重合体、フルオロエチレン・ビニルエステル共重合体、これらの共重合体および混合物、並びにこれらのフッ素樹脂にほかの樹脂を混合したものなどから形成される粒子が挙げられる。

【００３３】

フッ素樹脂粒子の平均粒径は、８０ｎｍ以上５５０ｎｍ以下であることが好ましく、１００ｎｍ以上５００ｎｍ以下であることがより好ましい。フッ素樹脂粒子の平均粒径が８０ｎｍ未満であると、コーティング膜の表面に疎水性部分を十分に形成できない場合がある。一方、フッ素樹脂粒子の粒径が５５０ｎｍを超える場合には、コーティング膜の表面の凹凸が大きくなり、汚れが引っ掛かり易くなるため、所望の防汚性が得られない場合がある。また、コーティング膜の表面の凹凸によって、光散乱が発生し、コーティング膜が白濁してしまうこともある。以上より、フッ素樹脂粒子の平均粒径は、８０ｎｍ以上５５０ｎｍ以下であることが好ましい。特に、フッ素樹脂粒子の平均粒径が１００ｎｍ以上５００ｎｍ以下である場合には、フッ素樹脂粒子による疎水性面と適度な凹凸とを有するコーティング膜となるため、十分な防汚性を得ることができる。

【００３４】

また、棒状または鱗片状のフッ素樹脂粒子を用いて形成されるコーティング膜の表面の凹凸をなるべく少なくすることで、コーティング膜の透明性を向上させることができる。さらに、低分子成分または溶剤等を含み、塗布時には柔軟性を有し、塗布後にはこれらの成分が揮発して固化する様なフッ素樹脂粒子の分散液を用いることで、得られる膜の平滑性および透明性を向上させることも可能である。

【００３５】

フッ素樹脂粒子は、公知の方法に従って調整することができる。フッ素樹脂粒子が水中に分散した状態で市販されているものを、当該コーティング組成物の原料として用いることができる。

【００３６】

フッ素樹脂粒子のコーティング組成物中の含有量は、シリカ微粒子の含有量に対して５質量％以上５０質量％以下であることが好ましく、特に１０質量％以上３０質量％以下であることが好ましい。コーティング組成物中におけるシリカ微粒子の含有量に対するフッ素樹脂粒子の含有量が５質量％未満であると、コーティング膜の表面における疎水性表面の割合が低くなり、所望の防汚性が得られないことがある。一方、シリカ微粒子の含有量に対するフッ素樹脂粒子の含有量が５０質量％よりも多いと、コーティング膜に粉塵が付

着し易くなる傾向があり好ましくない。以上より、コーティング組成物中におけるシリカ微粒子の含有量に対するフッ素樹脂粒子の含有量は、５質量％以上５０質量％以下であることが好ましい。特に、コーティング組成物中におけるシリカ微粒子の含有量に対するフッ素樹脂粒子の含有量が１０質量％以上３０質量％以下である場合には、適度な割合で親水性表面と疎水性表面とを有するコーティング膜となるため、十分な防汚性を得ることができる。

【００３７】

＜非揮発性親水性有機物＞

実施の形態１によるコーティング組成物には、非揮発性で親水性の有機物である非揮発性親水性有機物を含むこともできる。非揮発性親水性有機物を配合することで、形成されたコーティング膜のボイドを埋めることができ、コーティング膜の内部における散乱を減少させ、コーティング膜の透明性を向上させることができる。また、コーティング組成物の塗布性を向上させることができる。

【００３８】

非揮発性親水性有機物としては特に限定されないが、潮解性を持たず、非揮発性の各種の有機物を利用することができる。非揮発性親水性有機物の一例は、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ジメチコンコポリオール、およびこれらの混合物である。

【００３９】

非揮発性親水性有機物として、界面活性剤を用いることもできる。界面活性剤としては特に限定されないが、シリカ微粒子の凝集等を起こし難いノニオン系界面活性剤が好ましい。ただし、添加量、溶媒のｐＨ等に注意すればアニオン系界面活性剤およびカチオン系界面活性剤も利用可能である。

【００４０】

ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアマイド、ソルビタンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステルなどが挙げられる。

【００４１】

アニオン系界面活性剤としては、高級アルコールサルフェート（Ｎａ塩またはアミン塩）、アルキルアリルスルホン酸塩（Ｎａ塩またはアミン塩）、アルキルナフタレンスルホン酸塩（Ｎａ塩またはアミン塩）、アルキルナフタレンスルホン酸塩縮合物、アルキルホスフェート、ジアルキルスルフォサクシネート、ロジン石鹸、脂肪酸塩（Ｎａ塩またはアミン塩）などが挙げられる。

【００４２】

カチオン系界面活性剤としては、オクタデシルアミンアセテート、イミダゾリン誘導体アセテート、ポリアルキレンポリアミン誘導体またはその塩、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド、トリエチルアミノエチルアルキルアミドハロゲニド、アルキルピリジニウム硫酸塩、アルキルトリメチルアンモニウムハロゲニドなどが挙げられる。

【００４３】

非揮発性親水性有機物は、特に限定されないが、平均分子量が４００以上５００，０００以下のものを用いることができ、平均分子量が７００以上１００，０００以下のものが好ましい。平均分子量が４００より低い場合には、非揮発性親水性有機物の添加量が多い場合に、粉塵の付着が多くなる場合があり好ましくない。また、平均分子量が５００，０００を超える場合は、コーティング液の流動性が低下し、均質なコーティングが困難になる場合がある。以上より、非揮発性親水性有機物の平均分子量が４００以上５００，０００以下のものであることが望ましい。特に、非揮発性親水性有機物の平均分子量が７００以上１００，０００以下である場合には、適度な流動性を有するため、コーティング膜のボイドを埋めた、透明性が高いコーティング膜を得ることができる。

【００４４】

非揮発性親水性有機物のコーティング組成物中の含有量は、シリカ微粒子の含有量に対して１０質量％以上４０質量％以下であることが好ましく、特に１０質量％以上３０質量％以下であることが好ましい。コーティング組成物中におけるシリカ微粒子の含有量に対する非揮発性親水性有機物の含有量が１０質量％未満であると、形成されるコーティング膜の内部のボイドを十分に埋めることできない場合、あるいはコーティング組成物の拡がり性が低くなる場合があり、コーティング膜の透明性が不十分となることがある。一方、シリカ微粒子の含有量に対する非揮発性親水性有機物の含有量が４０質量％よりも多いと、コーティング膜が軟らかくなり過ぎ、耐久性が不十分となることがある。以上より、コーティング組成物中におけるシリカ微粒子の含有量に対する非揮発性親水性有機物の含有量が１０質量％以上４０質量％以下であることが好ましい。特に、非揮発性親水性有機物のコーティング組成物中の含有量が１０質量％以上３０質量％以下である場合には、コーティング膜のボイドを十分に埋める効果が得られるため、透明性が高いコーティング膜を形成することができる。

【００４５】

＜その他＞

実施の形態１によるコーティング組成物は、本開示の効果を阻害しない範囲において、様々な特性をコーティング組成物に付与する観点から、当該技術分野において公知の成分を含むことができる。このような成分の例としては、カップリング剤、シラン化合物などが挙げられる。これらの成分の配合量は、本開示の効果を阻害しない範囲であれば特に限定されず、使用する成分の種類に応じて適宜調整すればよい。

【００４６】

上記のような成分を含む実施の形態１によるコーティング組成物の製造方法は、特に限定されず、当該技術分野において公知の方法に準じて行うことができる。具体的には、上記の各成分を配合して混合攪枠することによってコーティング組成物を調製することができる。

【００４７】

つぎに、上記のコーティング組成物を用いて作製されるコーティング膜について説明する。

【００４８】

＜コーティング膜＞

実施の形態１によるコーティング組成物を基材上に塗布し、乾燥させることで、コーティング膜が形成される。

【００４９】

図１は、実施の形態１によるコーティング組成物を用いたコーティング膜の構造の一例を模式的に示す断面図である。なお、ここでは、コーティング組成物が、シリカ微粒子、金属酸化物微粒子、高沸点溶剤、水、フッ素樹脂粒子および非揮発性親水性有機物を含む場合を例に挙げる。

【００５０】

コーティング膜１０は、基材２０上に配置され、シリカ微粒子１５（後述の図６などで示す）と金属酸化物微粒子１７とが凝集してなるシリカ微粒子層１１を有する。フッ素樹脂粒子１２は、コーティング膜１０の表面、すなわちシリカ微粒子層１１の表面に露出しているものと、露出していないものとがある。つまり、フッ素樹脂粒子１２は、コーティング膜１０の表面に部分的に露出し、かつシリカ微粒子層１１中に分散した状態で配置されている。

【００５１】

図１には、塗布されたコーティング組成物の液膜の乾燥時にシリカ微粒子１５の凝集によって形成される欠陥の一例であるクラック１３を模式的に示している。実際には、明確なクラック１３ではなく、小さい空隙を形成している場合も多い。従来では、これらの欠陥が光を散乱し膜の白濁の原因となっている。しかし、実施の形態１によるコーティング組成物を用いたコーティング膜１０では、これらの欠陥の内部に、非揮発性親水性有機物

１４が充填された状態となる。このことで光散乱が抑制され、コーティング膜１０の透明性が増すことになる。また、非揮発性親水性有機物１４が添加されていることによって、これらの欠陥の発生自体を抑制する効果も得られる。

【００５２】

図１に示されるように、実施の形態１によるコーティング組成物を用いたコーティング膜１０の表面は、シリカ微粒子１５に起因する親水性の部分と、フッ素樹脂粒子１２に起因する疎水性の部分と、の両方を備える。

【００５３】

また、後述するように、実施の形態１によるコーティング組成物は、高沸点溶剤を含むため、基材２０にコーティング組成物に塗布して液膜を形成してから乾燥してコーティング膜１０が形成されるまでの時間が、従来に比して長くなる。そのため、塗布後の液膜がレベリングされ、その状態でコーティング膜１０が形成される。その結果、表面の凹凸が平滑化されたコーティング膜１０が得られ、従来に比して透明性を高くすることができる。

【００５４】

コーティング膜１０の膜厚は２０ｎｍ以上２５０ｎｍ以下であることが好ましい。膜厚が２０ｎｍよりも薄いと、コーティング膜が薄過ぎて所望の防汚性を得ることできない。また、膜厚が２５０ｎｍよりも厚いと、コーティング膜１０の表面の凹凸が大きくなり白濁する場合がある。以上より、コーティング膜１０の膜厚は２０ｎｍ以上２５０ｎｍ以下であることが好ましい。また、コーティング膜１０の膜厚が８０ｎｍ以上１５０ｎｍ以下である場合、特に１００ｎｍ前後の場合には、反射防止機能をコーティング膜１０に付与することができ、コーティング膜１０が塗布される基材２０の透過率を向上させることができる。

【００５５】

図２は、実施の形態１に係るコーティング組成物を用いたコーティング膜の効果を説明するための図である。ここで、図２ａは、ガラスなどの基材上にコーティング膜を塗布することなく、直接、フォギング現象による曇りの原因となる有機物が付着した様子を示している。基材２０の表面にフォギング現象による曇りの原因となる有機物１８が微小な液滴として付着し、これが光を散乱して基材の白濁を生じてさせている。

【００５６】

図２ｂは、従来のコーティング組成物を用いたコーティング膜の一例として、基材上にシリカ微粒子のみからなる膜が形成された状態で、フォギング現象による曇りの原因となる有機物１８が付着した様子を示している。有機物１８は、シリカ微粒子層１１に吸収されるため、図２ａで説明したように、基材上で液滴を生成することはないため、大きな光散乱を生じない。しかし、図２ｂにおける有機物１８を吸収した部分２１ｂ、すなわち膜の最表面に近い部分と、有機物１８を吸収していない部分２２ｂ、すなわち基材に近い部分の屈折率の差が大きくなるため、透過率のムラを生じ透明性を損なったり、ぎらつきを生じたりする。シリカ微粒子のみからなる膜は多孔質膜であるため、膜の屈折率は空気の屈折率を加味した値となっている。図２ｂにおける有機物１８を吸収した部分２１ｂは有機物の屈折率を加味した値となる。このため、図２ｂにおける有機物１８を吸収した部分２１ｂと有機物１８を吸収していない部分２２ｂでは屈折率の差が大きくなる。また、気流などの有機物への暴露条件や基材の温度の違いなどにより、有機物１８の吸収量が異なる部分が生じた場合、コーティング膜の透過率も異なったものとなってしまうという問題がある。

【００５７】

図２ｃは、実施の形態１に係るコーティング組成物を用いたコーティング膜にフォギング現象による曇りの原因となる有機物１８が付着した様子を示している。実施の形態１に係るコーティング組成物を用いたコーティング膜は高屈折率の金属酸化物微粒子が含まれているため、膜の屈折率が図２ｂで説明した従来のシリカ微粒子のみからなるコーティング膜より高い値、すなわち有機物の屈折率に近い値となる。このため、図２ｃにおける有機物１８を吸収した部分２１ｃ、すなわち膜の最表面に近い部分と、有機物１８を吸収し

ていない部分２２ｃ、すなわち基材に近い部分の屈折率の差が、図２ｂで説明したシリカ微粒子のみからなる膜の場合と比較して小さくなる。このため、有機物１８の吸収にムラが生じても、視認性には影響がなく、高い透明性、均一性が維持される。

【００５８】

＜基材＞

基材は、コーティング膜の形成対象となる部材である。一例では、基材は、物品を構成する部材である。また、基材としては、透明なガラスまたは透明なプラスチックを用いることができる。透明な基材にコーティング膜を形成する場合には、基材の透明性を悪化させない他、適切なコーティング膜の膜厚設計によって反射防止効果が得られ、光透過率を向上させることもできる。また、非透明な基材にコーティング膜を形成する場合においては、基材の色調を変化させない処理ができるという利点がある。光沢面の場合には、上述の反射防止効果により色の深みまたは鮮やかさを向上させる効果も得られる。光沢度が高い表面ではフォギング現象による曇りが目立ちやすいため、６０°鏡面光沢が５０以上の基材表面に実施の形態１に係るコーティング組成物を用いたコーティング膜を形成すると、特にフォギング現象による基材の曇りを抑制する効果が得られやすい。黒色等の有色の基材では、光沢度によらず、基材表面に実施の形態１に係るコーティング組成物を用いたコーティング膜を形成すると、特にフォギング現象の抑制の効果が得られやすい。透明や白色の基材であって、光沢度が低い基材表面では、もともとフォギング現象による曇りが発生しても目立ちにくい。

【００５９】

＜製造方法＞

図３は、実施の形態１によるコーティング組成物を用いたコーティング膜の製造方法の一例を模式的に示す断面図である。コーティング組成物を含浸させた布状物３１をコータであるブロック３０に固定し、布状物３１を固定した面を基材２０に密着させて滑らせることで、基材２０上にコーティング組成物が塗布される。これによって、基材２０上には、コーティング組成物からなる液膜が形成される。布状物３１とブロック３０とを組み合わせることで、均一な圧を布状物３１にかけながら少量のコーティング組成物を基材２０上に塗布することができ、均一なコーティング膜を形成できる。

【００６０】

布状物３１の厚さは５ｍｍ以下が好ましい。５ｍｍよりも厚いと、コーティング組成物の含浸量が多くなり過ぎるため、均一に塗布できないことがあるためである。ここで、布状物３１は、織布、不織布、紙など、繊維を集積したものを指す。布状物３１の素材は、コーティング組成物を含浸できるものであれば特に限定されない。布状物３１の一例は、レーヨン製の布である。なお、繊維くずが発生するとコーティングの欠陥となるため、できるだけ短繊維を含まないものが好ましい。

【００６１】

ブロック３０の形状は特に限定されないが、基材２０の表面に沿って滑らせることができるものが好ましい。すなわち、基材２０の表面に沿った形状の面を有するブロック３０を用いることが好ましい。

【００６２】

ブロック３０の材質は、特に限定されない。一例では、ブロック３０の材質は、ポリカーボネイトである。また、ブロック３０の材質として、コーティング組成物を含浸できるものを用いることもできる。連通孔を有する各種材質のスポンジをブロック３０として利用することができるが、スポンジの孔は、孔径が０．０５ｍｍ以上２ｍｍ以下であることが好ましく、０．１ｍｍ以上１．５ｍｍ以下であることがさらに好ましい。孔径が０．０５ｍｍ未満の場合には、十分なコーティング組成物の塗布が困難である。また、孔径が２ｍｍを超える場合には、コーティング組成物の塗布量が多くなり過ぎてしまい、液膜にむらが生じ易いため好ましくない。以上より、スポンジの孔は、孔径が０．０５ｍｍ以上２ｍｍ以下であることが好ましい。

【００６３】

以上に説明したコーティング方法は、広い面積に安定的に塗布する方法であるが、コーティング方法としてはこのほかにも、浸漬法、ブラシを用いた塗布法、スプレーコート法、各種のコータを用いた塗布法などを用いることができる。また、コーティング組成物を基材２０にかけ流して塗布することもできる。

【００６４】

図４から図６は、実施の形態１によるコーティング組成物を用いたコーティング膜の製造方法の手順の一例を模式的に示す断面図である。まず、基材２０上にコーティング組成物を塗布して液膜を形成する液膜形成工程が実施される。図４には、基材２０上にコーティング組成物を塗布した直後の液膜１０Ａの初期状態が示されている。図４に示されるように、初期状態では、塗布されたコーティング組成物による液膜１０Ａの厚さにむらがある。また、液膜１０Ａ中には、シリカ微粒子１５と金属酸化物微粒子１７とが溶媒１６中で凝集せずに分散した状態にある。ついで、この状態で液膜１０Ａを乾燥させる乾燥工程が実施される。

【００６５】

実施の形態１によるコーティング組成物には、高沸点溶剤が含まれているので、塗布後にすぐにコーティング組成物中の溶媒１６が揮発してしまうことはなく、高沸点溶剤の含有量に応じた時間をかけて、溶媒１６が揮発する。この期間中に、図５に示されるように、液膜１０Ａは徐々にレベリングされることで、液膜１０Ａの上面は平坦となる。また、このとき、シリカ微粒子１５と金属酸化物微粒子１７とは液膜１０Ａ中で凝集せずに、分散状態を保っている。

【００６６】

その後、最終的に溶媒１６が乾燥すると、図６に示されるようにシリカ微粒子１５と金属酸化物微粒子１７とが凝集してシリカ微粒子層１１を有するコーティング膜１０が形成される。

【００６７】

コーティング組成物を乾燥させる方法としては、コーティングした液膜１０Ａの面に温度むらを生じさせないことが重要となる。塗布後は自然乾燥させることが好ましい。気流で乾燥を加速する場合には、基材２０の温度よりも１５℃以上の高温の気流を用いないことが好ましい。基材２０の温度よりも１５℃以上の高温の気流を用いる場合には、コーティングした液膜１０Ａの面に温度むらが生じ、乾燥後に得られるコーティング膜１０にもむらが生じてしまう。気流の速さとしては、特に限定されないが、２５ｍ／秒以下であることが好ましい。気流の速さが２５ｍ／秒を超えると、乾燥前の液膜１０Ａが乱され、均一なコーティング膜１０が得られない場合があるからである。

【００６８】

実施の形態１では、コーティング組成物は、シリカ微粒子と金属酸化物微粒子と高沸点溶剤と水とを含むようにした。シリカ微粒子の平均粒径は、３ｎｍ以上２５ｎｍ以下であり、コーティング組成物中のシリカ微粒子の含有量は０．１質量％以上５質量％以下である。また、高沸点溶剤の沸点は、１５０℃以上３００℃以下であり、コーティング組成物中の高沸点溶剤の含有量は２０質量％以上７０質量％以下である。これによって、本実施の形態１のコーティング組成物によって形成されるコーティング膜に、フォギング現象による曇りの原因となる有機物が付着した場合、有機物はこのシリカ微粒子に浸透するため、すみやかに曇りが解消され、透明性を維持できる。また、金属酸化物微粒子が含まれているため、有機物１８の吸収にムラが生じても、視認性には影響がなく、高い透明性が維持される。

【００６９】

実施の形態２．

実施の形態２では、物品である光学機器に実施の形態１で説明したコーティング組成物を用いたコーティング膜を形成する場合を説明する。図７～図１４は、実施の形態２によるコーティング膜を有する光学機器の一例を示す図である。この内、図７～図１２は、光学機器の一例として、ヘッドライト４０、５０、６０が挙げられる。また、図１３及び図

１４は光学機器の一例として、カメラ１００が挙げられる。図７は、実施の形態２によるコーティング膜を有する光学機器の一例を示す、リフレクターを有するヘッドライト４０の正面図であり、図８は、図７のＡ－Ａ断面図である。また、図９は、実施の形態２によるコーティング膜を有する光学機器の一例を示す、レンズとアウターを有するヘッドライト５０の正面図であり、図１０は、図９のＢ－Ｂ断面図である。また、図１１は、実施の形態２によるコーティング膜を有する光学機器の一例を示す、ヘッドライト６０の正面図であり、図１２は、図１１のＣ－Ｃ断面図である。また、。図１３は、実施の形態２によるコーティング膜を有する光学機器の一例を示す、カメラ１００の正面図であり、図１４は、図１３のＤ－Ｄ断面図である。

【００７０】

図７～図１４に示されているように、ヘッドライトは、光源４３、５３、６３を有する。その他の構成としては、光源を覆っているアウター４２の内部にリフレクター４１を有するヘッドライト４０や、レンズ５４がアウター５２で覆われたヘッドライト５０や、アウターがなくレンズ６４がむき出しとなるヘッドライト６０が挙げられる。ヘッドライトは密閉されかつ高温になるため、ヘッドライト内部の部材から有機物が揮発し、アウターの内側やレンズ表面が曇るフォギング現象に起因する曇りが発生する場合がある。そこで、ヘッドライトを構成するアウターの内側やレンズ表面にコーティング膜１０を形成することで、フォギング現象に起因する曇りを発生することなく、透明性を維持できる。

【００７１】

また、アウターの外側やむき出しのレンズの表面にコーティング膜１０を形成することで、親水の効果を得ることができる。表面に水滴が付着すると水滴がレンズとして働き、配光値が変化する場合がある。親水性であれば水が拡がり水滴が形成しないため、配光値を維持できる。また、アウターの外側やむき出しのレンズの表面にコーティング膜を形成することで、防汚効果を得ることができ、汚れによる配光値の変化を防ぐことができる。さらに、反射防止機能を有するようにコーティング膜の膜厚を調整することによって、コーティング膜が塗布される部材の透過率を向上させることもできる。

【００７２】

カメラ１００は、筐体１１０内に、カメラ本体部１１１と、レンズ１１２と、を備える。屋内外でカメラ１００を利用する場合には、レンズ１１２の表面に汚れが付着する場合がある。そこで、レンズ１１２の表面に実施の形態１で説明したコーティング膜１０を形成することで、カメラ１００で撮像される画像に影響を与えることなく、長期間汚れの付着を防止できる。

【００７３】

実施の形態２では、カメラ１００のレンズ１１２にコーティング膜１０を形成した。コーティング膜１０は、従来に比して透明性が高いので、コーティング膜１０の塗布前と同等のレンズ１１２の集光性能を期待することができる。また、反射防止機能を有するようにコーティング膜１０の膜厚を調整することによって、コーティング膜１０が塗布されるレンズ１１２の透過率を向上させることもできる。

【００７４】

実施の形態３．

実施の形態３では、物品である照明機器に実施の形態１で説明したコーティング組成物によるコーティング膜を形成する場合を説明する。図１５は、実施の形態３によるコーティング膜を有する照明機器の一例を示す正面図であり、図１６は、図１５のＥ－Ｅ断面図である。実施の形態３では、照明機器２００は、光を放射する本体部２１０と、本体部２１０を覆う照明カバー２１１と、を備える。

【００７５】

照明機器２００では、部品からの熱分解物や配合物が揮発し照明カバー２１１の内側に付着しフォギング現象による曇りが発生する場合がある。また、環境中の揮発性有機物が照明カバー２１１の外側に付着し、フォギング現象による曇りが発生する場合がある。照明カバー２１１の内側や外側に実施の形態１で説明したコーティング組成物によるコーテ

ィング膜を形成することで、曇りの発生を抑制し長期間透明性を維持できる。また、照明カバー２１１の外側に実施の形態１で説明したコーティング組成物によるコーティング膜を形成することで、外部からの塵埃等に対する防汚効果も得ることができる。

【実施例】

【００７６】

以下に、実施例および比較例によって本開示の詳細を説明するが、これらによって本開示が限定されるものではない。

【００７７】

＜コーティング組成物の調製方法およびコーティング膜の形成方法＞

［実施例１］

平均粒径が１２ｎｍであるシリカ微粒子を含むコロイダルシリカ（日産化学工業株式会社製、ＮＨ４＋安定型アルカリ性ゾル、ＳＴ－Ｎ）と、平均粒径が２ｎｍである金属酸化物微粒子である酸化スズ微粒子を含む酸化スズゾル（多木化学株式技社製、セラメースＳ－８）と、高沸点溶剤として沸点が２３０℃のジエチレングリコールモノブチルエーテルと、水としての脱イオン水と、を配合し、混合撹拌することによってコーティング組成物を調製する。このコーティング組成物において、シリカ微粒子の含有量を１質量％とし、酸化スズ微粒子の含有量を０.２質量％とし、ジエチレングリコールモノブチルエーテルの含有量を５０質量％とし、脱イオン水の含有量を残部とする。

【００７８】

得られたコーティング組成物を、不織布（クラレクラフレックス株式会社製、製品名：クラクリーン（登録商標）ワイパー、使用繊維：レーヨン）に含侵させて、ポリカ―ボネート製のブロックに固定する。不織布面をガラス基材（５０ｍｍ×５０ｍｍ×１ｍｍ）に密着させて滑らせた後、２５℃で２４時間乾燥させて、コーティング膜を形成する。

【００７９】

［実施例２］

高沸点溶剤のジエチレングリコールモノブチルエーテルの含有量を２０質量％に変更すること以外は実施例１と同様にしてコーティング組成物を調製する。また、実施例１と同様にして、ガラス基材上にコーティング膜を形成する。

【００８０】

［実施例３］

高沸点溶剤のジエチレングリコールモノブチルエーテルの含有量を２１質量％に変更すること以外は実施例１と同様にしてコーティング組成物を調製する。また、実施例１と同様にして、ガラス基材上にコーティング膜を形成する。

【００８１】

［実施例４］

高沸点溶剤のジエチレングリコールモノブチルエーテルの含有量を５５質量％に変更すること以外は実施例１と同様にしてコーティング組成物を調製する。また、実施例１と同様にして、ガラス基材上にコーティング膜を形成する。

【００８２】

［実施例５］

高沸点溶剤のジエチレングリコールモノブチルエーテルの含有量を６９質量％に変更すること以外は実施例１と同様にしてコーティング組成物を調製する。また、実施例１と同様にして、ガラス基材上にコーティング膜を形成する。

【００８３】

［実施例６］

高沸点溶剤のジエチレングリコールモノブチルエーテルの含有量を７０質量％に変更すること以外は実施例１と同様にしてコーティング組成物を調製する。また、実施例１と同様にして、ガラス基材上にコーティング膜を形成する。

【００８４】

［実施例７］

高沸点溶剤のジエチレングリコールモノブチルエーテルの代わりに、沸点が１７１℃のジプロピレングリコールジメチルエーテルを用いること以外は実施例１と同様にしてコーティング組成物を調製する。また、実施例１と同様にして、ガラス基材上にコーティング膜を形成する。

【００８５】

［実施例８］

シリカ微粒子の含有量を０．２質量％に変更すること以外は実施例１と同様にしてコーティング組成物を調製する。また、実施例１と同様にして、ガラス基材上にコーティング膜を形成する。

【００８６】

［実施例９］

シリカ微粒子の含有量を４質量％に変更すること以外は実施例１と同様にしてコーティング組成物を調製する。また、実施例１と同様にして、ガラス基材上にコーティング膜を形成する。

【００８７】

［実施例１０］

シリカ微粒子の平均粒径を５ｎｍに変更すること以外は実施例１と同様にしてコーティング組成物を調製する。また、実施例１と同様にして、ガラス基材上にコーティング膜を形成する。

【００８８】

［実施例１１］

シリカ微粒子の平均粒径を２０ｎｍに変更すること以外は実施例１と同様にしてコーティング組成物を調製する。また、実施例１と同様にして、ガラス基材上にコーティング膜を形成する。

【００８９】

［実施例１２］

酸化スズ微粒子の含有量を０．７質量％に変更すること以外は実施例１と同様にしてコーティング組成物を調製する。また、実施例１と同様にして、ガラス基材上にコーティング膜を形成する。

【００９０】

［実施例１３］

酸化スズゾルを平均粒径１０ｎｍの酸化ジルコニウムを含む酸化ジルコニウム分散液（堺化学工業株式会社、ＳＺＲ－ＧＣＷ）に変更すること以外は実施例１と同様にしてコーティング組成物を調製する。また、実施例１と同様にして、ガラス基材上にコーティング膜を形成する。

【００９１】

［実施例１４］

酸化スズゾルを平均粒径８ｎｍの酸化セリウムゾル（多木化学株式会社製、Ｂ－１０）に変更すること以外は実施例１と同様 にしてコーティング組成物を調製する。また、実施例１と同様にして、ガラス基材上にコーティング膜を形成する。

【００９２】

［実施例１５］

フッ素樹脂粒子としてＰＴＦＥ粒子（三井・デュポンフロロケミカル株式会社製、製品名：３１ＪＲ）を、シリカ微粒子に対して１０質量％添加すること以外は実施例１と同様にしてコーティング組成物を調製する。ＰＴＦＥ粒子の平均粒径は０．２５μｍである。また、実施例１と同様にして、ガラス基材上にコーティング膜を形成する。

【００９３】

［実施例１６］

フッ素樹脂粒子としてＰＴＦＥ粒子（三井・デュポンフロロケミカル株式会社製、製品名：３１ＪＲ）を、シリカ微粒子に対して４０質量％添加すること以外は実施例１と同様

にしてコーティング組成物を調製する。ＰＴＦＥ粒子の平均粒径は０．２５μｍである。また、実施例１と同様にして、ガラス基材上にコーティング膜を形成する。

【００９４】

［実施例１７］

非揮発性親水性有機物としてポリエチレングリコール（東京化成工業株式会社製、製品名：ポリエチレングリコール４００）を、シリカ微粒子に対して１５質量％添加すること以外は実施例１と同様にしてコーティング組成物を調製する。ポリエチレングリコールの平均分子量は３８０以上４２０以下である。また、実施例１と同様にして、ガラス基材上にコーティング膜を形成する。

【００９５】

［実施例１８］

非揮発性親水性有機物としてポリエチレングリコール（東京化成工業株式会社製、製品名：ポリエチレングリコール４００）を、シリカ微粒子に対して３５質量％添加すること以外は実施例１と同様にしてコーティング組成物を調製する。ポリエチレングリコールの平均分子量は３８０以上４２０以下である。また、実施例１と同様にして、ガラス基材上にコーティング膜を形成する。

【００９６】

［実施例１９］

実施例１のコーティング組成物を、アクリル基材（ＡＢＳ（Acrylonitrile Butadiene Styrene）、５０mm×５０mm×２mm）に塗布すること以外は、実施例１と同様にコーティング膜を形成する。

【００９７】

［実施例２０］

実施例１のコーティング組成物を、ガラス基材（５０mm×５０mm×１mm）にスプレー塗布した後、２５℃で２４時間乾燥させ、コーティング膜を形成する。

【００９８】

［比較例１］

高沸点溶剤のジエチレングリコールモノブチルエーテルの含有量を１５質量％に変更すること以外は実施例１と同様にしてコーティング組成物を調製する。また、実施例１と同様にして、ガラス基材上にコーティング膜を形成する。

【００９９】

［比較例２］

高沸点溶剤のジエチレングリコールモノブチルエーテルの含有量を１９質量％に変更すること以外は実施例１と同様にしてコーティング組成物を調製する。また、実施例１と同様にして、ガラス基材上にコーティング膜を形成する。

【０１００】

［比較例３］

高沸点溶剤のジエチレングリコールモノブチルエーテルの含有量を７１質量％に変更すること以外は実施例１と同様にしてコーティング組成物を調製する。また、実施例１と同様にして、ガラス基材上にコーティング膜を形成する。

【０１０１】

［比較例４］

高沸点溶剤のジエチレングリコールモノブチルエーテルの含有量を７５質量％に変更すること以外は実施例１と同様にしてコーティング組成物を調製する。また、実施例１と同様にして、ガラス基材上にコーティング膜を形成する。

【０１０２】

［比較例５］

高沸点溶剤のジエチレングリコールモノブチルエーテルの代わりに、沸点が８７℃のエタノールを用いること以外は実施例１と同様にしてコーティング組成物を調製する。また、実施例１と同様にして、ガラス基材上にコーティング膜を形成する。

【０１０３】
［比較例６］
シリカ微粒子の代りにリチウムシリケート（日産化学工業株式会社製、製品名：リチウムシリケート４５）に変更すること以外は実施例１と同様にしてコーティング組成物を調製する。また、実施例１と同様にして、ガラス基材上にコーティング膜を形成する。
【０１０４】
［比較例７］
シリカ微粒子の平均粒径を３０ｎｍに変更すること以外は実施例１と同様にしてコーティング組成物を調製する。また、実施例１と同様にして、ガラス基材上にコーティング膜を形成する。
【０１０５】
［比較例８］
シリカ微粒子の含有量を０．０５質量％に変更すること以外は実施例１と同様にしてコーティング組成物を調製する。また、実施例１と同様にして、ガラス基材上にコーティング膜を形成する。
【０１０６】
［比較例９］
シリカ微粒子の含有量を７質量％に変更すること以外は実施例１と同様にしてコーティング組成物を調製する。また、実施例１と同様にして、ガラス基材上にコーティング膜を形成する。
【０１０７】
［比較例１０］
酸化スズ微粒子を添加しないこと以外は実施例１と同様にしてコーティング組成物を調製する。また、実施例１と同様にして、ガラス基材上にコーティング膜を形成する。
【０１０８】
［比較例１１］
フッ素樹脂粒子としてＰＴＦＥ粒子（三井・デュポンフロロケミカル株式会社製、製品名：３１ＪＲ）を、シリカ微粒子に対して６０質量％添加すること以外は実施例１と同様にしてコーティング組成物を調製する。ＰＴＦＥ粒子の平均粒径は０．２５μｍである。また、実施例１と同様にして、ガラス基材上にコーティング膜を形成する。
【０１０９】
［比較例１２］
非揮発性親水性有機物であるポリエチレングリコール（東京化成工業株式会社製、製品名：ポリエチレングリコール４００）を、シリカ微粒子に対して５０質量％添加すること以外は実施例１と同様にしてコーティング組成物を調製する。ポリエチレングリコールの平均分子量は３８０以上４２０以下である。また、実施例１と同様にして、ガラス基材上にコーティング膜を形成する。
【０１１０】
＜コーティング膜の評価方法＞
実施例１から２０および比較例１から１２のコーティング組成物で形成されるコーティング膜について膜厚を測定し、透明性の評価、耐フォギング性の評価、フォギング試験後の外観評価、さらに透明性および防汚性を評価する。
【０１１１】
・膜厚の測定
基材上に形成されるコーティング膜を一部削りとり、３Ｄ測定レーザ顕微鏡（オリンパス株式会社製）を用いて、コーティング膜と基材との段差を測定することで、膜厚を測定する。コーティング膜の膜厚の測定結果を、以下の基準によって分類する。
１：膜厚が２０ｎｍ未満のもの
２：膜厚が２０ｎｍ以上で２５０ｎｍ以下のもの
３：膜厚が２５０ｎｍを超えるもの

【０１１２】
・透明性の評価
　ヘイズガードｉ（ＢＹＫ社製）を用いて、コーティング膜のクラリティを測定する。コーティング膜のクラリティの測定結果を、以下の基準によって評価し、クラリティが９０％以上であると透明性が高いと判断する。
１：クラリティが９５％以上のもの
２：クラリティが９５％未満９０％以上のもの
３：クラリティが９０％未満のもの
【０１１３】
・耐フォギング性の評価
　直径９ｃｍ、高さ１９ｃｍのガラス瓶にフタル酸ビス（２―エチルヘキシル）を１ｍＬ入れ、コーティングしたサンプル板でガラス瓶の口を覆う。ガラス瓶の底を８０℃の湯浴で３０分間加熱した後、サンプル板のヘイズをヘイズガードｉ（ＢＹＫ社製）で測定し、フォギング試験前の初期値と比較した。ヘイズ値の差ΔＨａｚｅが４未満であると耐フォギング性が高いと判断する。
１：ΔＨａｚｅが２未満
２：ΔＨａｚｅが３以上７未満
３：ΔＨａｚｅが７以上
【０１１４】
・フォギング試験後の外観評価
　ヘイズガードｉ（ＢＹＫ社製）を用いて、フォギング試験後のコーティング膜のクラリティを測定する。コーティング膜のクラリティの測定結果を、以下の基準によって評価し、クラリティが９０％以上であると透明性が高いと判断する。
１：クラリティが９５％以上のもの
２：クラリティが９５％未満９０％以上のもの
３：クラリティが９０未満％以上のもの
【０１１５】
・防汚性の評価
　防汚性能として、コーティング膜に対する親水性汚損物質である砂塵の固着性を評価する。具体的には、温度２５℃、湿度５０％の条件下で、１μｍ以上３μｍ以下の範囲を中心粒径とするＪＩＳ（Japanese Industrial Standards）試験用紛体である関東ローム粉塵をエアでコーティング膜に吹き付ける。その後、コーティング膜に吹きつけた関東ローム粉塵をメンディングテープ（住友スリーエム株式会社製）に転写する。粉塵を転写したテープを貼り付けた別の透明基材において、分光光度計（株式会社島津製作所製、製品名：ＵＶ－３１００ＰＣ）によって波長５５０ｎｍにおける吸光度を測定する。吸光度は、以下の基準によって評価し、吸光度が０．３未満であると防汚性が高いと判断する。
１：吸光度が０．２未満のもの
２：吸光度が０．２以上０．３未満のもの
３：吸光度が０．３以上のもの
【０１１６】
　図１７は、実施例１から２０と比較例１から１２の評価結果をまとめた図である。図１７に示されるように、実施例１から１４のコーティング組成物は、シリカ微粒子の平均粒径が３ｎｍ以上２５ｎｍ以下の範囲にあり、コーティング組成物中のシリカ微粒子の含有量が０．１質量％以上５質量％以下の範囲にある。また、実施例１から１４のコーティング組成物は、金属酸化物微粒子を含んでいる。また、実施例１から１４のコーティング組成物は、高沸点溶剤の沸点が１５０℃以上３００℃以下の範囲にあり、コーティング組成物中の高沸点溶剤の含有量が２０質量％以上７０質量％以下の範囲にある。そのため、これらのコーティング組成物を用いて形成されるコーティング膜は、透明性、耐フォギング性、フォギング試験後の透明性、および防汚性が良好である。
【０１１７】

また、実施例１５，１６のコーティング組成物は、フッ素樹脂粒子を、シリカ微粒子に対して５質量％以上５０質量％以下の範囲で含むので、透明性、耐フォギング性、フォギング試験後の外観評価、および防汚性が良好である。同様に、実施例１７，１８のコーティング組成物は、シリカ微粒子に対する非揮発性親水性有機物の含有量が１０質量％以上４０質量％以下の範囲で非揮発性親水性有機物を含むので、透明性、耐フォギング性、フォギング試験後の透明性、および防汚性が良好である。

【０１１８】

さらに、実施例１９でアクリル基材に形成されるコーティング膜、および実施例２０でスプレー塗布によって形成されるコーティング膜も、透明性、耐フォギング性、フォギング試験後の外観評価、および防汚性が良好である。すなわち、コーティング膜は、基材がガラスであってもアクリルであっても透明性、耐フォギング性、フォギング試験後の透明性、および防汚性性が良好である。不織布を用いた塗布によって形成されるコーティング膜でもスプレー塗布によって形成されるコーティング膜でも、透明性、耐フォギング性、フォギング試験後の透明性、および防汚性は良好である。

【０１１９】

これに対して、比較例１，２では、透明性、フォギング試験後の透明性、および防汚性の評価が低い。これは、高沸点溶剤の添加量が不十分であることから、均一膜を形成する効果を十分に得られないためであると考えられる。比較例３，４では、透明性、フォギング試験後の透明性、および防汚性の評価が低い。これは、高沸点溶剤の添加量が過剰であることから、シリカ微粒子および金属酸化物の分散性が低下し、コーティング膜の表面の凹凸が大きくなるためであると考えられる。

【０１２０】

比較例５では、透明性、耐フォギング性、フォギング試験後の透明性、および防汚性の評価が低い。これは、溶剤として使用したエタノールの沸点が８７℃であり、他の高沸点溶剤の沸点と比較して低いためであると考えられる。比較例６では緻密な膜となるため透明性、耐フォギング性、フォギング試験後の透明性、および防汚性の評価が低い。比較例７ではシリカ微粒子の粒径が大きすぎるため、透明性、フォギング試験後の透明性、および防汚性の評価が低い。比較例８ではシリカ微粒子の添加量が少なく薄膜となるため、耐フォギング性、フォギング試験後の透明性、および防汚性の評価が低い。比較例９ではシリカ微粒子の添加量が多く厚膜となるため、透明性、フォギング試験後の透明性、および防汚性の評価が低い。比較例１０ではフォギング試験後の透明性の評価が低い。コーティング膜が金属酸化物を含んでおらず、フォギングの原因となる有機物が浸透した際のむらが目立つためである。比較例１１では、透明性およびフォギング試験後の透明性の評価が低い。これは、フッ素樹脂粒子の添加量が過剰であることから、凹凸が大きくなり白濁するためであると考えらえる。比較例１２では、耐フォギング性、フォギング試験後の透明性、および防汚性の評価が低い。これは、非揮発性親水性有機物の添加量が過剰であることから、フォギングの原因となる有機物の浸透の効果が小さくなり、さらに汚れが付着しやすくなるためである。

【０１２１】

＜物品にコーティング組成物を適用した実施例＞

［実施例２１］

実施例１のコーティング組成物を不織布（クラレクラフレックス株式会 社製、製品名：クラクリーンワイパー、使用繊維：レーヨン）に含侵させ、ヘッドライトのアウターの内側に密着させ滑らせて塗布した後、２５℃で２４時間自然乾燥させ、コーティング膜を形成する。

【０１２２】

［実施例２２］

ガラス製照明のカバーの内側に、実施例１のコーティング組成物をスプレー塗布し、２５℃で２４時間自然乾燥させる。

【０１２３】

実施例２１および２２では、コーティング膜をそれぞれの基材に形成したが、基材の見た目に変化はない。すなわち、実施例２１おおび２２で形成されるコーティング膜は、高い透明性を有している。

【０１２４】

直径９ｃｍ、高さ１９ｃｍのガラス瓶にフタル酸ビス（２―エチルヘキシル）を１ｍＬ入れ、ガラス瓶上部に切断した基材を固定し、ガラス瓶を密閉する。ガラス瓶の底を８０℃の湯浴で３０分間加熱した後、基材のヘイズを測定する。ヘイズガードｉ（ビッグガードナー社製）を用いてヘイズを測定したところ、５％以下であり高い耐フォギング性を有していることが分かる。また、温度２５℃、湿度５０％の条件下で、１μｍ以上３μｍ以下の範囲を中心粒径とするＪＩＳ試験用紛体である関東ローム粉塵をエアで吹き付けた後、それぞれの物品に軽く振動を与える。その結果、実施例２１および２２のコーティング膜を形成した各物品において、粉塵が落下することから、実施例２１および２２で形成されるコーティング膜は、高い防汚性を有していることが分かる。

【０１２５】

以上の実施の形態に示した構成は、一例を示すものであり、別の公知の技術と組み合わせることも可能であるし、実施の形態同士を組み合わせることも可能であるし、要旨を逸脱しない範囲で、構成の一部を省略、変更することも可能である。

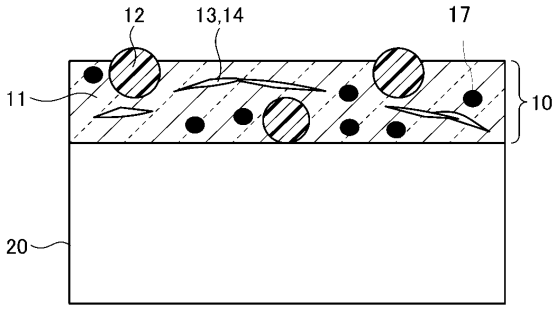
【符号の説明】

【０１２６】

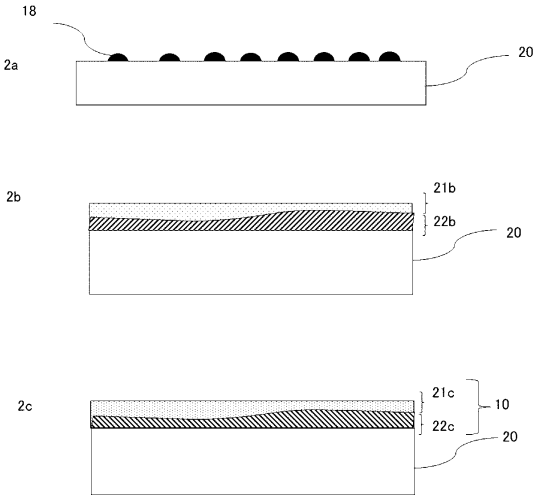
１０　コーティング膜、１０Ａ　液膜、１１　シリカ微粒子層、１２　フッ素樹脂粒子、１３　クラック、１４　非揮発性親水性有機物、１５　シリカ微粒子、１６　溶媒、１７ 金属酸化物微粒子、１８ 曇りの原因となる有機物、２０　基材、２１ｂ シリカ微粒子のみからなる膜における有機物を吸収した部分、２１ｃ コーティング膜における有機物を吸収した部分、２２ｂ シリカ微粒子のみからなる膜における有機物を吸収していない部分、２２ｃ コーティング膜における有機物を吸収していない部分、３０　ブロック、３１　布状物、４０ リフレクターを有するヘッドライト、４１ リフレクター、 ４２、５２ アウター、 ４３、５３、６３ 光源、５０ レンズとアウターを有するヘッドライト、 ５４、６４　レンズ、６０ レンズを有するヘッドライト、１００　カメラ、１１０，３１０　筐体、１１１　カメラ本体部、１１２　レンズ、２００　照明機器、２１０　本体部、２１１　照明カバー。

【図面】

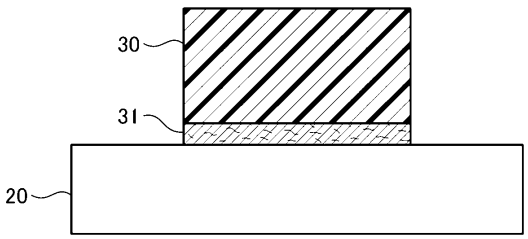
【図１】



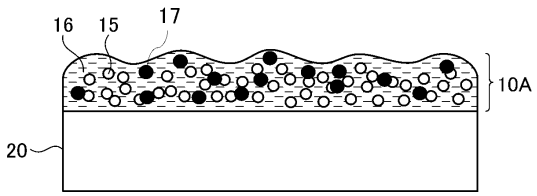
【図２】



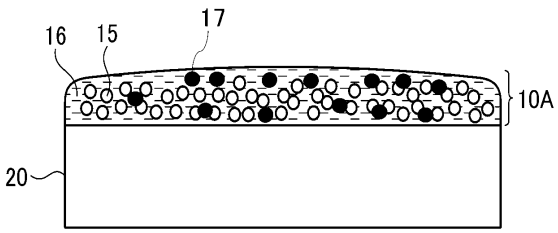
【図３】



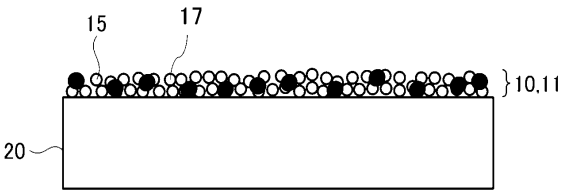
【図４】



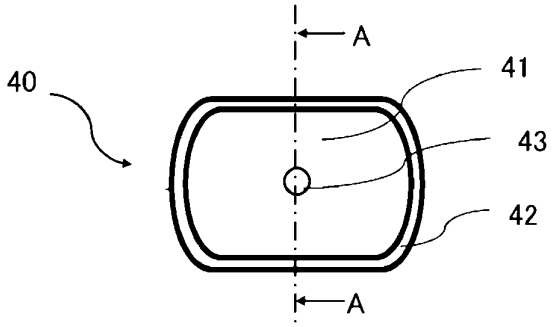
【図５】



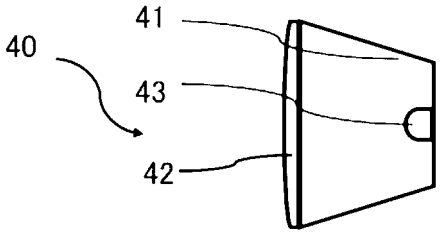
【図６】



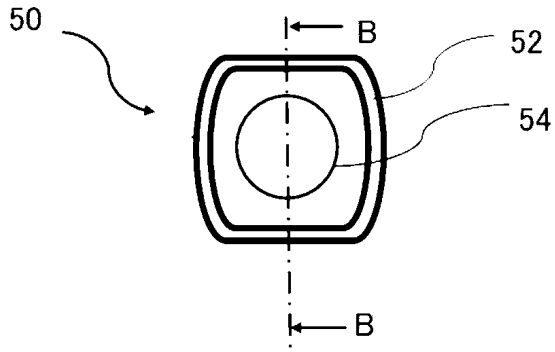
【図７】



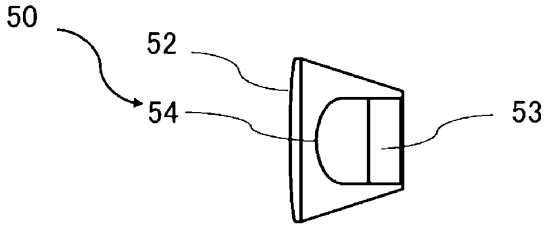
【図８】



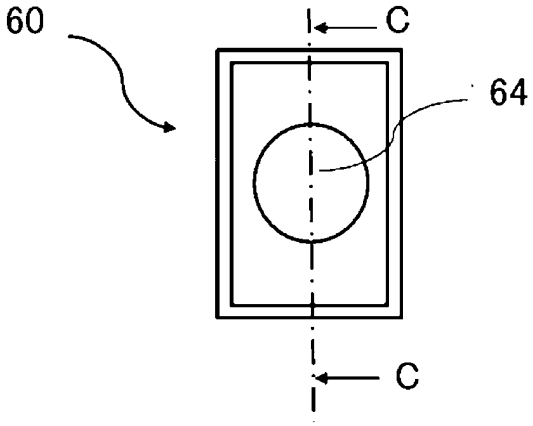
【図９】



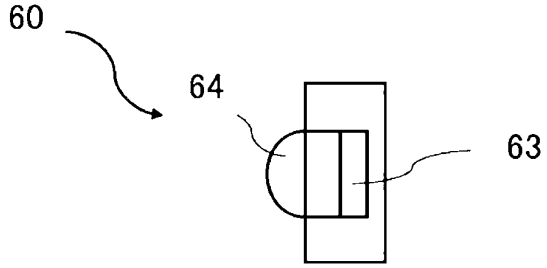
【図１０】



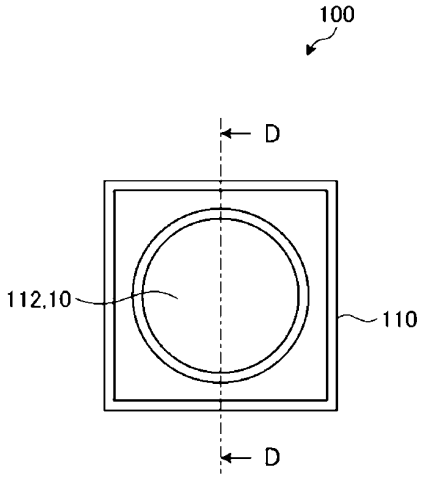
【図１１】



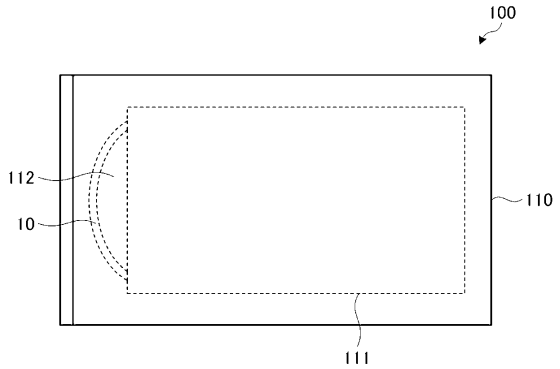
【図１２】



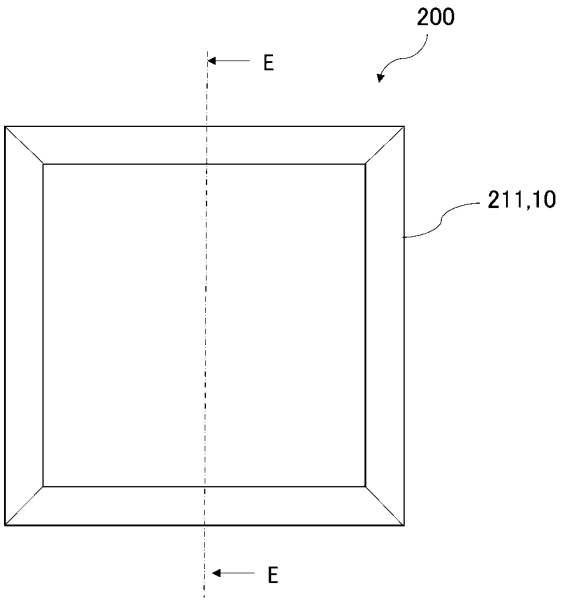
【図１３】



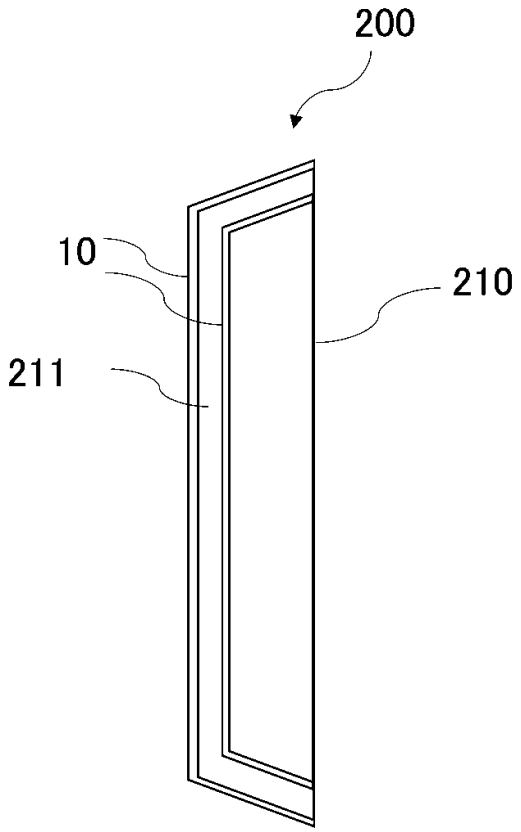
【図１４】



【図１５】



【図１６】



【図１７】

	（１） 膜厚	（２） 透明性	（３） 耐フォギング性	（４） フォギング試験後の透明性	（５） 防汚性
実施例１	２	２	１	２	２
実施例２	２	２	１	２	２
実施例３	２	２	１	２	２
実施例４	２	２	１	２	２
実施例５	２	２	１	２	２
実施例６	２	２	１	２	２
実施例７	２	２	１	２	２
実施例８	２	１	１	１	２
実施例９	２	２	１	２	２
実施例１０	２	２	１	２	２
実施例１１	２	２	１	２	２
実施例１２	２	２	１	２	２
実施例１３	２	２	１	２	２
実施例１４	２	２	１	２	２
実施例１５	２	２	１	２	１
実施例１６	２	２	１	２	１
実施例１７	２	１	１	１	２
実施例１８	２	１	１	１	２
実施例１９	２	２	１	２	２
実施例２０	２	２	１	２	２
比較例１	２	３	２	３	３
比較例２	２	３	２	３	３
比較例３	２	３	２	３	３
比較例４	２	３	２	３	３
比較例５	２	３	３	３	３
比較例６	２	３	３	３	３
比較例７	３	３	２	３	２
比較例８	１	１	３	３	３
比較例９	３	３	１	３	３
比較例１０	２	１	１	３	２
比較例１１	３	３	２	３	１
比較例１２	３	１	３	３	３

フロントページの続き

(56)参考文献　国際公開第２０１６／１８１６７６（WO，Ａ１）
特開２０１１－２４６６０３（ＪＰ，Ａ）
特開２００６－２６５４６２（ＪＰ，Ａ）
特開２０１３－３２４２１（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１４／０３４５１４（WO，Ａ１）
中国特許出願公開第１０８３２９８５６（ＣＮ，Ａ）

(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０９Ｄ ２０１／００
Ｃ０９Ｄ　７／６１
Ｃ０９Ｄ　７／２０
Ｃ０９Ｄ　７／６５