(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 12 月 29 日(29.12.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/208735 A1

(51) 国際特許分類:

C09D 201/00 (2006.01)	***C09D 7/12*** (2006.01)
B05D 5/08 (2006.01)	***F21S 8/10*** (2006.01)
B05D 7/24 (2006.01)	***F21V 3/04*** (2006.01)
C09D 5/02 (2006.01)	***G08G 1/095*** (2006.01)
C09D 5/16 (2006.01)	***G09F 7/00*** (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/068871

(22) 国際出願日: 2016 年 6 月 24 日(24.06.2016)

(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 2015-127879 2015 年 6 月 25 日(25.06.2015) JP

(71) 出願人: 旭化成株式会社 **(ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA)** [JP/JP]; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目１０５番地 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 伊勢田　一也 **(ISEDA, Kazuya)**; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目１０５番地 Tokyo (JP). 山根　三知代 **(YAMANE, Michiyo)**; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目１０５番地 Tokyo (JP). 高野橋　寛朗 **(TAKANOHASHI, Hiroaki)**; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目１０５番地 Tokyo (JP). 廣瀬　淳一 **(HIROSE, Junichi)**; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目１０５番地 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 稲葉　良幸，外 **(INABA, Yoshiyuki** et al.); 〒1066123 東京都港区六本木６－１０－１　六本木ヒルズ森タワー２３階　ＴＭＩ総合法律事務所 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)）

WO 2016/208735 A1

(54) **Title**: COATING FILM

(54) 発明の名称 : 塗膜

(57) **Abstract**: The present invention provides a coating film which comprises a metal oxide and polymer particles, and has a ten-point mean roughness of 5nm to 300nm.

(57) 要約: 本発明は、金属酸化物と重合体粒子とを含み、十点平均粗さが、５ｎｍ以上３００ｎｍ以下である、塗膜を提供する。

明　細　書

発明の名称 ： 塗膜

技術分野

[0001] 本発明は、塗膜及びその製造方法、コーティング組成物の利用、機能性部材、ＬＥＤ信号機、ＬＥＤヘッドランプ、ＬＥＤ用レンズ、ヘッドランプ、並びに屋外用表示板に関する。

背景技術

[0002] 自動車、屋根材等の屋外で使用される部材に、防汚性（セルフクリーニング）を付与する目的で、有機無機複合材料を素材とするコーティング剤を塗布する技術が知られている（例えば、特許文献１及び２参照）。

[0003] また、積雪地域において、信号機、電線、列車、橋桁、鉄塔、車両、航空機、電気通信施設、道路交通標識、遮音壁、建築物の屋根、側壁、流雪溝の内壁、投雪口等への着雪が問題である。着雪防止の対策としてヒーター等の発熱体を用いるのは有効な手段ではあるが、設備の付加は経済性の観点からは好ましくなく、その設置及び維持が非常に煩瑣である。

[0004] 着雪を防止する方法として、例えば、基材を、フッ素樹脂等を主成分とする撥水塗料により被覆する方法が種々提案されている（例えば、特許文献３～９参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第２００７／０６９５９６号パンフレット

特許文献2：国際公開第２０１０／１０４１４６号パンフレット

特許文献3：特開平７－３３１１２２号公報

特許文献4：特開平９－２７９０５６号公報

特許文献5：特開平１０－８８０６１号公報

特許文献6：特開平１１－２９７２２号公報

特許文献7：特開２００２－３７０３１７号公報

特許文献8：特開２０１１－１４８２８８号公報

特許文献9：特開２００２－１８００３５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、少なくとも上記特許文献１、２に記載の塗膜によれば、自動車のヘッドランプ等、屋外で使用される部材は、他の部材との接触の機会が多いことに起因して、その部材に用いられている塗膜が剥離してしまうといった問題が生じる。その塗膜の剥離に対して、塗膜に対するより優れた密着性が求められるようになってきている。よって、従来技術よりも優れた密着性を有し、かつ防汚性も有する塗膜が求められている。

[0007] 一方、着雪を防止する技術である、少なくとも上記特許文献３～９に記載の塗膜によれば、塗膜が雨水をはじいてしまうことに起因して、防汚性（セルフクリーニング）を付与することが困難である。よって、滑雪性と防汚性とを両立する塗膜も求められている。

[0008] また、道路交通標識、遮音壁等のように、付着した雪が比較的容易に（重力で）落ちることが期待できる部材と比べて、建築物の屋根、太陽光発電パネル等のように、水平に近い低角度で設置される部材の場合には、より高い着雪防止性が求められる。しかし、このような高い滑雪性に応えられる塗膜も提案されていない。

[0009] さらに、部材が使用される地域又は季節によって、雪の性質は異なる。例えば、水分を多く含んだボタ雪と水分の少ない粉雪とでは、雪自体の着雪のしやすさが大きく異なる。地域によって使用する塗膜を変えることは可能ではあるものの、季節によって塗膜を変えることは困難であるため、雪の性質に依存しない滑雪性を部材に付与することができる塗膜が求められている。

[0010] 他に、特に近年では、ＬＥＤを用いている信号機、ヘッドランプ、及びレンズ、自動車のヘッドランプ、屋外用表示板等において、それらの部材表面の温度が従来の光源を用いた場合よりも低いことに起因して、より着雪が進むという問題が生じている。これらの特定の部材に対しては、より高い水準

の滑雪性を付与できる塗膜が求められている。

[0011] そこで、本発明は、防汚性及び密着性に優れた塗膜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

[0012] 本発明者らは、上記従来技術の課題を解決すべく鋭意検討した結果、金属酸化物と重合体粒子とを含み、十点平均粗さ（Ｒｚ）が特定範囲内にある塗膜が、防汚性及び密着性に優れることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0013] すなわち、本発明は以下のとおりである。

［１］

金属酸化物と重合体粒子とを含み、

十点平均粗さが、５ｎｍ以上３００ｎｍ以下である、

塗膜。

［２］

前記十点平均粗さに対する算術平均粗さが、０．０以上３．０以下である、

［１］に記載の塗膜。

［３］

水接触角が、４０度以下である、

［１］又は［２］に記載の塗膜。

［４］

塗膜表面の水酸基存在割合が、０．０３以上０．２以下である、

［１］～［３］のいずれかに記載の塗膜。

［５］

塗膜の空隙率が、２０％未満である、

［１］～［４］のいずれかに記載の塗膜。

［６］

前記金属酸化物の平均粒子径が、１．０ｎｍ以上４００ｎｍ以下である、

［１］～［５］のいずれかに記載の塗膜。

［７］

前記重合体粒子の平均粒子径が、１０ｎｍ以上８００ｎｍ以下である、

［１］～［６］のいずれかに記載の塗膜。

［８］

基材の少なくとも片面に、金属酸化物と重合体エマルジョン粒子とを含むコーティング組成物を、塗布及び乾燥して得られる、

［１］～［７］のいずれかに記載の塗膜。

［９］

基材と直接接触する塗膜であって、基材と直接接触する面に少なくとも１層の中間層を備える、

［１］～［８］のいずれかに記載の塗膜。

［１０］

前記中間層は、ウレタン樹脂、アクリルウレタン樹脂、カチオン性樹脂、及びアクリルシリコーン樹脂からなる群より選ばれる少なくとも１種を含む、

［９］に記載の塗膜。

［１１］

前記中間層は、ハードコート層を含み、

前記ハードコート層は、金属酸化物を含む、

［９］に記載の塗膜。

［１２］

前記ハードコート層は、下記式（１）で表される原子団を１分子中に３～２０個有する多官能シランをさらに含む、

［１１］に記載の塗膜。

$R^1_nSiX_{3-n}A-$　　（１）

（式中、R^1は水素、炭素数１～１０のアルキル基、アルケニル基若しくはアルキニル基、又はアリール基を示し、これらの置換基上にさらにハロゲン基

、ヒドロキシ基、メルカプト基、アミノ基、（メタ）アクリロイル基、又はエポキシ基を有していてもよく、Ｘは、加水分解基を示し、ｎは、０～２の整数であり、Ａは、メチレン基を２～２０個含む部位を示し、メチレン基上にさらに置換基を有してもよい。）

［１３］

着雪防止用又は防曇用である、

［１］～［１２］のいずれかに記載の塗膜。

［１４］

金属酸化物と重合体エマルジョン粒子とを含むコーティング組成物を塗布する、塗布工程と、

５．０℃以上８０℃以下で乾燥する、乾燥工程と、

３０℃以上１５０℃以下、及び湿度４０％ＲＨ以上１００％ＲＨ以下の環境下で養生する、養生工程と、

を有する、［１］～［１３］のいずれかに記載の塗膜の製造方法。

［１５］

前記塗布工程は、スプレーコーティング法で塗布、又はＤＩＰコーティング法で基材の両面を同時に塗布する工程である、

［１４］に記載の塗膜の製造方法。

［１６］

着雪防止性を付与するための、金属酸化物と重合体エマルジョン粒子とを含むコーティング組成物の利用。

［１７］

基材と、該基材上に［１］～［１３］のいずれかに記載の塗膜とを含む、

機能性部材。

［１８］

設置角度を、地面に対して１０度以上１４０度以下にして用いられる、

［１７］に記載の機能性部材。

［１９］

前記基材の形状が、非平面である、

［１７］又は［１８］に記載の機能性部材。

［２０］

［１７］～［１９］のいずれかに記載の機能性部材を備える、

ＬＥＤ信号機、ＬＥＤヘッドランプ、ＬＥＤ用レンズ、ヘッドランプ、及び屋外用表示板からなる群より選択される、

屋外用部材。

発明の効果

[0014] 本発明に係る塗膜によれば、防汚性及び密着性に優れる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]本実施形態における弾性回復率及び最大押込み変形量を説明するためのＦ－ｈ曲線である。

[図2]製造例１の塗膜を微小硬度試験に供した結果を示すＦ－ｈ曲線である。

[図3]製造例９の塗膜を微小硬度試験に供した結果を示すＦ－ｈ曲線である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明を実施するための形態（以下、「本実施形態」という。）について、詳細に説明する。以下の本実施形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明を以下の内容に限定する趣旨ではない。本発明は、その要旨の範囲内で適宜変形して実施できる。

[0017] 〔塗膜〕

本実施形態の塗膜は、金属酸化物と重合体粒子とを含み、十点平均粗さ（以下、「十点平均粗さ（Ｒｚ）」ともいう。）が５ｎｍ以上３００ｎｍ以下である。金属酸化物と重合体粒子とを含むことにより、滑雪性、及び寒暖差に対する塗膜の耐クラック性に優れる。さらに、十点平均粗さ（Ｒｚ）が５ｎｍ以上３００ｎｍ以下であることにより、防汚性と防曇性と密着性とのバランスに優れた塗膜となる。

[0018] 塗膜は、十点平均粗さ（Ｒｚ）が５ｎｍ以上３００ｎｍ以下である。十点平均粗さ（Ｒｚ）がこのような範囲であることにより、密着性及び防汚性に

優れた塗膜となる。十点平均粗さ（Ｒｚ）は、好ましくは２０ｎｍ以上３００ｎｍ以下、より好ましくは２０ｎｍ以上２００ｎｍ以下、さらに好ましくは４０ｎｍ以上１２０ｎｍ以下である。十点平均粗さ（Ｒｚ）が５ｎｍ以上であることにより、低温下においても滑雪性が優れ、十点平均粗さ（Ｒｚ）が３００ｎｍ以下であることにより、低角度における滑雪性に優れる。

[0019] 十点平均粗さ（Ｒｚ）は、後述する金属酸化物及び重合体粒子の粒子径及びアスペクト比、並びに金属酸化物と重合体粒子との含有量比によって制御することができる。また、塗膜を構成するために塗布されるコーティング組成物において、金属酸化物と重合体エマルジョン粒子とをナノコンポジット化する、又は第三成分（後述するアルコキシシラン類等）を配合することで、金属酸化物と重合体エマルジョン粒子との高次構造を制御する方法、金属酸化物と重合体エマルジョン粒子の混合方法、アルコキシシラン類の加水分解速度による制御する方法、さらに、塗膜の製造方法における乾燥工程、養生工程の各種条件を制御することによっても、制御することができる。（数）平均粒子径が大きい金属酸化物又は重合体エマルジョン粒子を用いることにより、十点平均粗さ（Ｒｚ）は大きくなる傾向にある。

[0020] 滑雪性向上の観点からも、十点平均粗さ（Ｒｚ）が５ｎｍ以上３００ｎｍ以下である。雪の粒子は、塗膜の表面に着雪するとその界面で溶解し、その後再融着することによって、雪の滑性が妨げられていると推定できる。この推定を前提として、本実施形態の作用機序を次のように考えられる（ただし、作用機序はこれに限定されない）。本実施形態の塗膜は、塗膜の少なくとも十点平均粗さ（Ｒｚ）を制御することによって、着雪した雪粒子と塗膜との接触面積を極めて小さくなることに起因して、塗膜と雪との界面での雪の粒子の溶解を抑制する。また、本実施形態の塗膜は、表面積が極めて大きいこと、塗膜の表面に親水性の官能基が多いこと及びＮ原子を含有する低分子成分が存在すること等の理由から、塗膜表面に吸着している水が、低温でも凝固しにくいことに起因して、速やかに溶解した雪の粒子を流し落とし、滑雪性が向上している。

[0021] 表面粗さの物性としては、十点平均粗さの他に算術平均粗さも知られている。本実施形態の塗膜は、算術平均粗さ（以下、「算術平均粗さ（Ｒａ）」ともいう）が、５ｎｍ以上１００ｎｍ以下であることが好ましく、より好ましくは５ｎｍ以上６０ｎｍ以下であり、さらに好ましくは５ｎｍ以上２０ｎｍ以下である。算術平均粗さが上記範囲にあることにより、雪の粒子の溶解を抑制する傾向にある。算術平均粗さが上記範囲にあるような塗膜を得るためには、例えば、金属酸化物及び重合体粒子の粒子径及びアスペクト比の調整、乾燥工程での条件制御で得る事ができる。

[0022] 十点平均粗さ及び算術平均粗さの表面粗さは、後述の実施例に記載する方法により測定することができる。

[0023] 十点平均粗さ（Ｒｚ）に対する算術平均粗さ（Ｒａ）が、０．０以上３．０以下であることが好ましく、より好ましくは０．０１以上２０以下であり、さらに好ましくは０．０２以上０．５以下であり、よりさらに好ましくは０．０７以上０．１以下である。（Ｒａ／Ｒｚ）が上記範囲にあることにより、雪の粒子の溶解を抑制する傾向にある。（Ｒａ／Ｒｚ）が上記範囲にあるような塗膜を得るためには、上述したＲｚ、Ｒａの制御方法を組み合わせればよい。

[0024] 塗膜の水接触角は、滑雪性向上の観点から、４０度以下であることが好ましく、より好ましくは３０度以下であり、さらに好ましくは２０度以下である。水接触角は、後述の実施例に記載する方法により測定することができる。

[0025] 本実施形態の塗膜は、滑雪性を有するため、着雪防止用であることが好適である。また、塗膜が着雪防止用として用いられるためには、後述する機能性部材に含まれて用いられることが好ましい。

[0026] 本実施形態の塗膜は、後述するヘイズ変化量を所定値以下に制御することができるため、防曇用であることが好適である。また、塗膜が防曇用として用いられるためには、後述する機能性部材に含まれて用いられることが好ましい。

[0027] 塗膜表面の水酸基存在割合は、滑雪性向上の観点から、０．０３以上０．２以下であることが好ましく、より好ましくは０．０５以上０．１以下であり、さらに好ましくは０．０６以上０．０８以下である。ここで、塗膜表面に存在するＳｉＯＨをフッ素化合物と反応させた後に、ＸＰＳ測定を行い、得られたフッ素と珪素との濃度比を塗膜表面の水酸基存在割合とする。具体的には、後述の実施例に記載する方法により測定することができる。

[0028] 塗膜の空隙率は、滑雪性向上の観点から、２０％未満であることが好ましく、より好ましくは１５％以下であり、さらに好ましくは１０％以下である。ここで、空隙率％は以下のように定義される。

空隙率（％）＝（１．４６－（５５０ｎｍにおける膜の屈折率））／０．４６×１００　・・・（２）

式（２）における屈折率は、反射分光膜厚計（大塚電子製　型式：ＦＥ－３０００）を用い、２３０～８００ｎｍの波長ごとの反射率を測定し、ガラス基材の裏側に対して、上記反射分光膜厚計を用いてガラス基材の屈折率を測定して求める。さらに、膜側の２３０～８００ｎｍ間を２ｎｍ間隔でのガラス基材と膜とで干渉している反射した光の強度を測定し、測定した波長ごとのガラス基材の屈折率及び干渉している反射した光の強度を用い、膜の屈折率及び膜厚を計算上サーチすることで最小二乗法により測定値のフィッティングを行い、膜の屈折率及び膜厚（ｎｍ）を求める。ここで、空気の屈折率を１、シリカの屈折率を１．４６とした。

[0029] ＜金属酸化物＞

本実施形態の金属酸化物は、金属の酸化物が粒子状に形成されている。金属酸化物としては、以下に限定されるものではないが、例えば、ケイ素、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、亜鉛、スズ、インジウム、ガリウム、ゲルマニウム、アンチモン、モリブデン等の酸化物が挙げられる。この中でも、シリカ（ケイ素酸化物）、ジルコニア（ジルコニウム酸化物）が好ましい。これらの金属酸化物は、１種のみを単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。ここで、粒子状とは、後述するアスペクト比が３．０以上の

金属酸化物も含む。

[0030] 金属酸化物の平均粒子径は、１．０ｎｍ以上４００ｎｍ以下であることが好ましく、より好ましくは１．０ｎｍ以上１００ｎｍ以下であり、さらに好ましくは１．０ｎｍ以上５０ｎｍ以下であり、よりさらに好ましくは１．０ｎｍ以上１０ｎｍ以下である。金属酸化物の数平均粒子径を上記範囲に調整することにより、塗膜としたときの十点平均粗さ等の表面粗さを制御することができる傾向にある。１．０ｎｍ以上１００ｎｍ以下の範囲にある金属酸化物を得るためには、例えば、市販の平均粒子径が既知の金属酸化物を複数種組み合わせて平均粒子径を制御すればよい。また例えば、開口の大きさが既知のふるいを用いることにより、金属酸化物の平均粒子径を制御することもできる。

[0031] ここで、金属酸化物の平均粒子径とは、当該金属酸化物が一次粒子の形で存在している場合には一次粒子径を、凝集粒子の形で存在している場合は凝集粒子径（二次粒子径）の平均粒子径であるものとする。また、上記平均粒子径は、以下の方法により求めることができる。

[0032] すなわち、金属酸化物が１００個～２００個を写るように調整した後に、その金属酸化物を透過型顕微鏡（ＴＥＭ）で撮影する。撮影した写真の中に存在している金属酸化物の粒子径（二軸平均径、すなわち短径と長径との平均値）を測定し、測定された各粒子径の平均値を算出する。この各粒子径の平均値を、金属酸化物の平均粒子径とすることができる。

[0033] 金属酸化物のアスペクト比（短径に対する長径の比率）は、特に限定されないが、３．０以上であってもよい。金属酸化物としては、例えば、（微）粒子である一次粒子が数珠状に連結した複合粒子、繊維状粒子、針状粒子、板状粒子、及びそれらの中空粒子が挙げられる。

[0034] ＜重合体粒子＞

重合体粒子の重合体としては、以下に限定されるものではないが、例えば、ポリウレタン系重合体、ポリエステル系重合体、ポリ（メタ）アクリレート系重合体、ポリ（メタ）アクリレート－シリコーン系共重合体が挙げられ

る。この中でも、ポリ（メタ）アクリレート－シリコーン系共重合体が好ましい。また、重合体粒子の中でも、コアシェル型の重合体粒子であることが好ましく、コアの主成分としてシリコーン系重合体を含み、シェルの成分としてアクリルアミドが共重合されたポリ（メタ）アクリレート－シリコーン系共重合体を含む重合体粒子が好ましい。

[0035] 重合体粒子の平均粒子径（一次粒子の数平均粒子径）は、３．０ｎｍ以上８００ｎｍ以下であることが好ましく、より好ましくは５．０ｎｍ以上８００ｎｍ以下であり、さらに好ましくは１０．０ｎｍ以上８００ｎｍ以下である。重合体粒子の平均粒子径を上記範囲に調整することにより、十点平均粗さ等の塗膜の表面粗さを制御することができる傾向にある。重合体粒子の平均粒子径は、１０．０ｎｍ以上１００ｎｍ以下であることがよりさらに好ましく、さらにより好ましくは２０ｎｍ以上９０ｎｍ以下であり、特に好ましくは２５ｎｍ以上５０ｎｍ以下である。平均粒子径が上記範囲にあるような重合体粒子を得るためには、後述する重合体エマルジョン粒子の数平均粒子径を制御すればよい。重合体粒子の平均粒子径は、後述の実施例に記載する方法により測定することができる。

[0036] 十点平均粗さ等の表面粗さを所望の範囲に制御する観点から、重合体粒子の平均粒子径よりも金属酸化物の平均粒子径が小さい方が好ましい。また、重合体粒子の粒子数（ｎＢ）と金属酸化物の粒子数（ｎＡ）が、ｎＢ＜ｎＡの関係にあることが好ましく、（ｎＡ／ｎＢ）＞１．２の関係にあることがより好ましい。粒子数（ｎＡ）、粒子数（ｎＢ）は、各々の比重、粒子径、及び質量から計算できる。具体的には、粒子径＝ｄ、比重＝αとして、粒子総質量１ｇ中の粒子数ｄ＝｛（１／α）／（４／３×π）｝×10^{21}個の式から計算できる。

[0037] ここで、重合体粒子の一部が、金属酸化物を構成する成分又は後述する成分で被覆されていても構わない。表面粗さを所望の範囲に制御する観点から、重合体粒子の表面の一部を金属酸化物で被覆し、引き続いて異なる金属酸化物で被覆することが好ましい。ここで、同種の金属酸化物を使用する場合

は、粒径が異なる金属酸化物を使用する事ができる。

[0038] ＜基材＞

本実施形態の塗膜は、塗膜を所望の形状で固定するために、基材を備えることが好ましい。塗膜は、この基材の少なくとも片面に、後述する金属酸化物と重合体エマルジョン粒子とを含むコーティング組成物を、塗布及び乾燥して得られることが好ましい。基材の成分としては、以下に限定されるものではないが、金属、樹脂、及びそれらの組み合わせが挙げられる。樹脂の具体例としては、以下に限定されるものではないが、例えば、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレンテレフタレート、ＡＢＳ樹脂、及びそれらの複合物が挙げられる。この中でも、ポリカーボネートが、基材の強度の点から好ましい。

[0039] 基材の形状としては、以下に限定されるものではないが、例えば、平板状、非平板状、曲面、凹凸形状、及びそれらの組合せが挙げられる。

[0040] 塗膜は、基材と直接接触する塗膜であって、基材と直接接触する面に少なくとも１層の中間層をさらに備えることが、密着性及び寒暖差に対する耐クラック性の観点から好ましい。中間層とは、塗膜の最表面層と基材との間に位置する層をいう。

[0041] 中間層の含有成分は、以下に限定されるものではないが、例えば、アクリルエマルジョン樹脂、スチレンエマルジョン樹脂、アクリルスチレンエマルジョン樹脂、アクリルシリコーンエマルジョン樹脂、シリコーンエマルジョン樹脂、ウレタン樹脂、ウレタンエマルジョン樹脂、アクリルウレタン樹脂、アクリルシリコーン樹脂カチオン性樹脂が挙げられる。この中でも、中間層は、ウレタン樹脂、アクリルウレタン樹脂、カチオン性樹脂、及びアクリルシリコーン樹脂からなる群より選ばれる少なくとも１種を含むことが、密着性、柔軟性の観点から好ましい。密着性の観点からは、ウレタンエマルジョン樹脂が好ましい。これらの中間層の成分は、１種のみを単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0042] アニオン型ポリウレタン樹脂の市販品として、以下に限定されるものでは

ないが、例えば、第一工業製薬社製商品名「スーパーフレックス１２６」、「スーパーフレックス１３０」、「スーパーフレックス１５０」、「スーパーフレックス１７０」、「スーパーフレックス２１０」、「スーパーフレックス３００」、「スーパーフレックス４２０」、「スーパーフレックス４６０」、「スーパーフレックス４７０」、「スーパーフレックス７４０」、「スーパーフレックス８００」、「スーパーフレックス８６０」；ＤＭＳ社製商品名「ＮｅｏＲｅｚ　Ｒ－９６６０」、「ＮｅｏＲｅｚ　Ｒ－９７２」、「ＮｅｏＲｅｚ　Ｒ－９６３７」、「ＮｅｏＲｅｚ　Ｒ－９６７９」、「ＮｅｏＲｅｚ　Ｒ－９８９」、「ＮｅｏＲｅｚ　Ｒ－２１５０」、「ＮｅｏＲｅｚ　Ｒ－９６６」、「ＮｅｏＲｅｚ　Ｒ－９６７」、「ＮｅｏＲｅｚ　Ｒ－９６０３」、「ＮｅｏＲｅｚ　Ｒ－９４０」、「ＮｅｏＲｅｚ　Ｒ－９４０３」；三洋化成社製商品名「ユーコートＵＸ－４８５」、「ユーコートＵＷＳ－１４５」、「パーマリンＵＡ－３６８Ｔ」、「パーマリンＵＡ－２００」、「ユープレンＵＸＡ３０７」；ＤＳＭ社製商品名「ＮｅｏＲｅｚ　Ｒ－６００」、「ＮｅｏＲｅｚ　Ｒ－６５０」、「ＮｅｏＲｅｚ　Ｒ－９６１７」、「ＮｅｏＲｅｚ　Ｒ－９６２１」、「ＮｅｏＲｅｚ　Ｒ－９３３０」が挙げられる。非イオン型ポリウレタン粒子の市販品として、以下に限定されるものではないが、例えば、第一工業製薬社製商品名「スーパーフレックス５００Ｍ」、「スーパーフレックスＥ２０００」、「スーパーフレックスＥ４８００」が挙げられる。カチオン型ポリウレタン粒子の市販品として、以下に限定されるものではないが、例えば、第一工業製薬社製商品名「スーパーフレックス６２０」、「スーパーフレックス６５０」が挙げられる。

[0043] 本実施形態の塗膜は、耐擦過性の観点からハードコート層を含むことができる。ハードコート層の十点平均粗さが上述の十点平均粗さの範囲（５ｎｍ以上３００ｎｍ以下）にある場合は、塗膜の最表面がハードコート層であってもよい。また、塗膜における中間層がハードコート層を含んでいてもよい。

[0044] 本実施形態のハードコート層は、微小硬度試験から測定される弾性回復率

W_{ER}が、０．５５以上であり、かつ、最大押込み変形量h_{max}が、０．２０μｍ以上０．５０μｍ以下であることが好ましい。このように構成されているため、ハードコート層は、単層でも優れた擦過性と柔軟性とを両立でき、透明性にも優れる。

[0045] ［微小硬度試験］

本実施形態における微小硬度試験とは、フィッシャー・インストルメンツ製フィッシャースコープ（型番：Ｈ－１００ＣＳ）を用いた押込み試験（試験条件；圧子：ビッカース四角錐ダイヤモンド圧子、荷重条件：１ｍＮ／２０ｓｅｃ、クリープ：５ｓｅｃ、除荷条件：－１ｍＮ／２０ｓｅｃ、測定荷重範囲０．４ｍＮ～１ｍＮ、荷重時および除荷時にそれぞれ２００点ずつ等間隔に測定、クリープ時に１０点等間隔に測定）をいう。この微小硬度試験は、一定荷重を加えてできる圧痕（くぼみ）の面積又は深さから変形のしにくさ（硬さ）を評価するものであり、図１のようなＦ（荷重）－ｈ（押込み変形量）曲線が得られる。ここで図１において、塗膜に圧子で連続的に０（ゼロ）からＦまで荷重をかけたときの塗膜の押込み変形量を本実施形態でいう最大押込み変形量h_{max}とすると、塗膜がh_{max}変形するために使用されたエネルギー（初期塑性変形エネルギー：$E_{p,initial}$）は下記式（３）で与えられる。

[0046] [数1]

$$E_{p,initial} = \int_0^{hmax} F_1(h) \qquad (3)$$

[0047] その後、除荷（荷重ゼロ）したときに変形量がh_{min}まで戻るとすると、h_{max}からh_{min}まで変形量が戻る際に使用されたエネルギー（弾性回復エネルギー：E_e）は下記式（４）で与えられる。

[0048] [数2]

$$E_e = \int_{hmax}^{hmin} F_2(h) \qquad (4)$$

[0049] したがって、最終的にこの微小硬度試験で塑性変形に使用されたエネルギーE_pは、下記式（５）で与えられる。

$$E_p = E_{p,initial} - E_e \qquad (5)$$

[0050] 本実施形態における弾性回復率W_{ER}は、微小硬度試験で消費された全エネルギーのうち弾性回復性に使用されたエネルギーの割合を示したものをいい、下記式（６）で与えられる。

$$W_{ER} = E_e / (E_e + E_p) \qquad (6)$$

[0051] ここで、同様の押込み試験により得られうる従来の材料硬さの指標であるマルテンス硬さやビッカース硬さと、本実施形態における弾性回復率及び最大押込み変形量との違いについて説明する。マルテンス硬さは、図１の荷重Ｆと最大押込み変形量h_{max}の乗で表される材料硬さであり、押込み試験より簡便に材料の硬さを計算するといった特長があるが、材料の弾性・塑性が考慮されないため、同じ荷重を与えたときの変形量が同じでも、その後、ゴムのように変形が回復する材料と柔らかいゼリーのように変形が回復しない材料の差を判別することができない。

[0052] ビッカース硬さは、押込み試験後に塗膜表面に形成された圧痕の大きさを試験機に付随している顕微鏡で観察し、圧痕の対角線長さから求めた硬度で、マルテンス硬さと比較して弾性を考慮した物性値となっているものの、F_2（ｈ）が線形関数で無い場合を考慮すると、塗膜の塑弾性が必ずしも結果に反映されるとはいえず、正確さからは改良の余地があるといえる。

[0053] 一方、本実施形態における弾性回復率及び最大押込み変形量により硬度を評価した場合、例えば、弾性回復率が同様に高い材料であっても最大押込み量が大きい場合は、ゴムのような材料であることがあることが判別できたり、最大押込み量が小さい場合は、鋼金属のような硬い材料であることが分かる。

[0054] ここで、本実施形態における弾性回復率W_{ER}のとりうる値は$0 \leqq W_{ER} \leqq 1$であり、ハードコート層が衝撃を受けた時に傷がつかない（つまり耐擦過性の）観点から、当該弾性回復率W_{ER}が０．５５以上であり、この範囲であれば値が大きいほど好ましい。より具体的には、弾性回復率W_{ER}が０．６０以上であると好ましく、より好ましくは０．６５以上である。また本実施形態

のハードコート塗膜は、衝撃を受けた時の衝撃吸収能の観点から、最大押込み変形量h_{max}が０．２０以上０．５０以下であり、好ましくは最大押込み変形量h_{max}が０．２０以上０．４０以下、より好ましくは最大押込み変形量h_{max}が０．２５以上０．４０以下である。

[0055] ハードコート層は、金属酸化物を含むことができる。ここで、金属酸化物は塗膜に用いられる上述の金属酸化物と同様のものが挙げられ、この中でもシリカが好ましい。また、ハードコート層は、塗膜に用いられるものと同様の重合体粒子や加水分解性珪素化合物をさらに含むこともできる。

[0056] ハードコート層の弾性回復性は及び最大押込み変形量は、具体的には、後述する実施例に記載の方法により測定される。なお、弾性回復率及び最大押込み変形量は、例えば、架橋密度、架橋剤の種類、塗膜乾燥及び熱処理の温度・時間、架橋剤の添加量、金属酸化物／加水分解性珪素化合物／重合体粒子の存在比、各成分の粒子径、塗膜厚、加水分解性珪素化合物の官能基数やアルキル基の長さ等によって適宜調整できる。より具体的には、例えば、金属酸化物及び加水分解性珪素化合物に対する重合体粒子の組成比を増加させること、多官能の加水分解性珪素化合物を使用すること（後述する加水分解性珪素化合物：式（１０）よりも加水分解性珪素化合物：式（９）が好ましい）、後述する式（１）で表される加水分解性珪素化合物におけるR^2の炭素数を１～６に調整すること等により、弾性回復率の値が増加する傾向にある。また、金属酸化物及び重合体粒子の粒径を小さくすること、金属酸化物の含有量を増加させること、ハードコート層の膜厚を増加させること、ハードコート層製造の際に熱処理の温度及び時間を増加させること等により、「最大押込み変形量」の値が減少する傾向にある。

[0057] 本実施形態のハードコート層は、擦過性の観点から、下記で示されるヘイズ変化量が５．０以下であることが好ましく、より好ましくは３．０以下であり、さらに好ましくは１．５以下である。

[0058] ＪＩＳ Ｋ７１３６に規定される方法により、下記スチールウール試験前のハードコート塗膜のヘイズ値（H_0）を測定する。更に、スチールウール試

験として、ハードコート塗膜をスチールウール（＃０）を用いて圧力は１３０～１５０ｇｆ／ｃｍ^2、速度は約１ｃｍ／秒にて往復５回擦る。前記スチールウール試験により表面に生じたスチールウールの粉を除去した後、再度ヘイズ値を測定する（H_1）。スチールウール試験前後のヘイズの差（H_1-H_0）をヘイズ変化量と定義する。

[0059] 本実施形態のハードコート層は、その膜厚（厚さ）が２００μｍ以下であると好ましく、０．１μｍ以上２００μｍ以下であるとより好ましく、１μｍ以上１５０μｍ以下であるとさらに好ましく、５μｍ以上１００μｍ以下であるとよりさらに好ましく、５μｍ以上５０μｍ以下であるとさらにより好ましい。膜厚が０．１μｍ以上２００μｍ以下の範囲にあることにより、光学特性を低下させずに、より良好な擦過性を発現できる傾向にある。ここで、ハードコート塗膜の膜厚は、その膜を５０％ＲＨの恒温恒湿の室内で十分に静置した後、公知の膜厚計（例えば、株）スペクトラスコープ製、品番：ＭＨＡＡ－１００Ｗ）を用いて測定される値をいう。

[0060] ハードコート層の膜厚は、例えば、塗工溶液の固形分量、塗工ＷＥＴ膜厚、塗工速度、塗膜成分のモルフォロジ制御等によって、その数値を上記範囲に調整することができる。

[0061] 本実施形態に係るハードコート層の少なくとも１面に形成された粘着剤層をさらに備えてもよい。粘着剤層としては、一般的に使用される粘着剤を用いることができ、特に限定されず、例えば、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、ゴム・エラストマーなどが挙げられるが、アクリル系樹脂、アクリルウレタン系樹脂、ウレタン系樹脂、シリコーン系樹脂等が好ましい。また、上記粘着剤は、必要に応じて、任意の適切な添加剤を含んでもよい。添加剤としては、以下に限定されないが、例えば、架橋剤、粘着付与剤、可塑剤、顔料、染料、充填剤、老化防止剤、導電材、紫外線吸収剤、光安定剤、剥離調整剤、軟化剤、界面活性剤、難燃剤、酸化防止剤等が挙げられる。架橋剤としては、イソシアネート系架橋剤、エポキシ系架橋剤、カルボジイミド系架橋剤、オキサゾリン系架橋剤、アジリジン系架橋剤、アミン系架橋剤過酸化物系

架橋剤、メラミン系架橋剤、尿素系架橋剤、金属アルコキシド系架橋剤、金属キレート系架橋剤、金属塩系架橋剤等が挙げられる。

[0062] 上記粘着剤層の厚さは、好ましくは０．１μｍ以上１００μｍ以下であり、より好ましくは０．５μｍ以上５０μｍ以下である。

[0063] また本実施形態に係るハードコート層の少なくとも１面に機能層をさらに備えてもよい。機能層としては、以下に限定されないが、例えば、反射防止層、偏光層、衝撃吸収層等が挙げられる

[0064] 〔塗膜の製造方法〕

本実施形態の塗膜の製造方法は、金属酸化物（Ａ）（「成分（Ａ）」、「（Ａ）成分」ともいう）と重合体エマルジョン粒子（Ｂ）（「成分（Ｂ）」、「（Ｂ）成分」ともいう）とを含むコーティング組成物を基材に塗布する塗布工程と、５．０℃以上８０℃以下で乾燥する乾燥工程と、３０℃以上１５０℃以下、及び湿度４０％ＲＨ以上１００％ＲＨ以下の環境下で養生する養生工程と、を有する。

[0065] 〔塗布工程〕

本実施形態の塗布工程は、後述するようにして調製したコーティング組成物を、目的とする所定の材料（基材）に塗布する。

[0066] ＜コーティング組成物＞

本実施形態のコーティング組成物は、金属酸化物（Ａ）と重合体粒子を形成する重合体エマルジョン粒子（Ｂ）とを含む。コーティング組成物は、金属酸化物（Ａ）と重合体エマルジョン粒子（Ｂ）とを含み、上述した塗膜に着雪防止性を付与するために用いられることが好ましい。また、コーティング組成物は、アルコキシシラン類（「アルコキシシラン類（Ｃ）」「成分（Ｃ）」、「（Ｃ）成分」ともいう）をさらに含むことが好ましい。アルコキシシラン類（Ｃ）を含むことによって、塗膜の表面粗さを所望の範囲に制御し、かつ、基材との密着性をより優れたものにすることができる傾向にある。特に、本実施形態の塗膜を地面に対して低角度に設置される部材（例えば、住宅の屋根材）の塗膜として用いる場合には、金属酸化物（Ａ）及びアル

コキシシラン類（Ｃ）を含むことに起因して、表面に親水性を付与することができるため好ましい。

[0067] ＜金属酸化物（Ａ）＞

コーティング組成物に含まれる金属酸化物（Ａ）は、金属酸化物が液体中に分散しているコロイド（ゾル）の状態であることが好ましい。コロイドとしては、特に限定されないが、例えば、コロイダルシリカ、コロイダルジルコニア、乾式シリカ（フュームドシリカ）が挙げられる。

[0068] 金属酸化物（Ａ）を形成する材料の市販品としては、以下に限定されるものではないが、例えば、日産化学工業株式会社製商品名「スノーテックス－Ｏ（登録商標）」、「スノーテックス－ＯＳ（登録商標）」、「スノーテックス－ＯＸＳ（登録商標）」、「スノーテックス－Ｏ４０（登録商標）」「ライトスター（登録商標）」；ＮａｌｃｏＣｏｍｐａｎｙ社製水分散コロイダルシリカ　商品名「ＮＡＬＣＯ１１１５」、「ナノユースＺＲ－４０ＢＬ（登録商標）」、「ナノユースＺＲ－３０ＢＳ（登録商標）」、「ナノユースＺＲ－３０ＢＦＮ（登録商標）」、「ナノユースＺＲ－３０ＡＬ（登録商標）」、「ナノユースＺＲ－２０ＡＳ（登録商標）」、「ナノユースＺＲ－３０ＡＨ（登録商標）」、「セルナックスＣＸ－Ｚ３３０Ｈ（登録商標）」、「セルナックスＣＸ－Ｚ６１０Ｍ（登録商標）」、「セルナックスＣＸ－Ｚ４１０Ｋ（登録商標）」が挙げられる。また、気相法で作製したシリカとしては、日本アエロジル社製商品名「フュームドシリカＡ２００」、「フュームドシリカＡ３００」、「フュームドシリカＡ３８０」が挙げられる。これらは、水に分散して用いることができる。他にも、日産化学工業株式会社製商品名「スノーテックス－ＯＵＰ（登録商標）」、「スノーテックス－ＵＰ（登録商標）」、「スノーテックス－ＰＳＳＯ（登録商標）」、「スノーテックス－ＰＳＳ（登録商標）」、アルミナゾル、擬ベーマイト系アルミナ、旭硝子株式会社製の鱗片状シリカ商品名「サンラブリー」が挙げられる。

[0069] 上記の金属酸化物（Ａ）は、１種のみを単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0070] ＜重合体エマルジョン粒子（Ｂ）＞

コーティング組成物に含まれる重合体エマルジョン粒子（Ｂ）は、特に低温時の基材密着性、及びクラック抑制の観点から、加水分解性珪素化合物（以下、「加水分解性珪素化合物（ｂ１）」、単に「（ｂ１）」ともいう）を重合して得られることが好ましく、より好ましくは、ビニル単量体（以下、「ビニル単量体（ｂ２）」、単に「（ｂ２）」ともいう）も重合して得られることがより好ましい。具体的には、水及び乳化剤の存在下で、加水分解性珪素化合物（ｂ１）と、重合体エマルジョン粒子は、ビニル単量体（ｂ２）とを重合して得られる、重合体エマルジョン粒子であることがより好ましい。

乳化剤としては、乳化作用と触媒としての機能を併せ持つことにより安定な重合性を発現するという観点からドデシルベンゼンスルホン酸及び又はそれらの誘導体や異性体た好ましい。乳化剤の添加量は、（Ｂ）成分の固形分１００質量部に対して、重合安定性や粒子径制御の観点から０．１質量部から２０質量部が好ましい。

[0071] 重合体エマルジョン粒子（Ｂ）の水相成分の含有率は、雪の粒子の溶解を抑制する観点から、１．０％以上３０％以下であることが好ましく、より好ましくは５．０％以上１５％以下である。含有率は、後述する実施例に記載の方法により測定できる。

[0072] 重合体エマルジョン粒子は、（ｂ１）と（ｂ２）とが共重合したもの、（ｂ１）及び（ｂ２）が、各々単独で重合したもの及びそれらの混合物及び複合物のいずれを含んでいてもよく、これらの２種以上を含んでいてもよい。

[0073] 加水分解性珪素化合物（ｂ１）としては、以下に限定されるものではないが、例えば、下記式（７）で表される化合物及びその縮合生成物、シランカップリング剤が挙げられる。

ＳｉＷｘＲｙ　　・・・（７）

（式（７）中、Ｗは、炭素数１～２０のアルコキシ基、水酸基、炭素数１～２０のアセトキシ基、ハロゲン原子、水素原子、炭素数１～２０のオキシム

基、エノキシ基、アミノキシ基、及びアミド基からなる群より選ばれる少なくとも１種の基を表す。Ｒは、直鎖状又は分岐状の炭素数が１～３０個のアルキル基、炭素数５～２０のシクロアルキル基、及び置換されていない又は炭素数１～２０のアルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基若しくはハロゲン原子で置換されている炭素数６～２０のアリール基からなる群より選ばれる少なくとも１種の炭化水素基を表す。ｘは、１以上４以下の整数であり、ｙは、０以上３以下の整数である。また、ｘ＋ｙ＝４である。）

[0074] 上記シランカップリング剤とは、ビニル重合性基、エポキシ基、アミノ基、メタクリル基、メルカプト基、イソシアネート基等の有機物と反応性を有する官能基が分子内に存在する、加水分解性珪素化合物である。この中では、ビニル重合性基を有するシランカップリング剤を用いることが、光学用途における塗膜の耐候性の観点から、より好ましい。

[0075] 加水分解性珪素化合物（ｂ１）の具体例としては、以下に限定されるものではないが、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－ブトキシシラン等のテトラアルコキシシラン類；メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ｎ－プロピルトリメトキシシラン、ｎ－プロピルトリエトキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリエトキシシラン、ｎ－ブチルトリメトキシシラン、ｎ－ブチルトリエトキシシラン、ｎ－ペンチルトリメトキシシラン、ｎ－ヘキシルトリメトキシシラン、ｎ－ヘプチルトリメトキシシラン、ｎ－オクチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、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、３－クロロプロピルトリメトキシシラン、３－クロロプロピルトリエトキシシラン、３，３，３－トリフロロプロピルトリメトキシシラン、３，３，３－トリフロロプロピルトリエトキシシラン、３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－ア

ミノプロピルトリエトキシシラン、２－ヒドロキシエチルトリメトキシシラン、２－ヒドロキシエチルトリエトキシシラン、２－ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、２－ヒドロキシプロピルトリエトキシシラン、３－ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、３－ヒドロキシプロピルトリエトキシシラン、３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、３－メルカプトプロピルトリエトキシシラン、３－イソシアナートプロピルトリメトキシシラン、３－イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、２－（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、２－（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、３－（メタ）アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、３－（メタ）アタクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、３－（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリｎ－プロポキシシラン、３－（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリイソプロポキシシラン、３－ウレイドプロピルトリメトキシシラン、３－ウレイドプロピルトリエトキシシラン等のトリアルコキシシラン類；ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジ－ｎ－プロピルジメトキシシラン、ジ－ｎ－プロピルジエトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、ジイソプロピルジエトキシシラン、ジ－ｎ－ブチルジメトキシシラン、ジ－ｎ－ブチルジエトキシシラン、ジ－ｎ－ペンチルジメトキシシラン、ジ－ｎ－ペンチルジエトキシシラン、ジ－ｎ－ヘキシルジメトキシシラン、ジ－ｎ－ヘキシルジエトキシシラン、ジ－ｎ－ヘプチルジメトキシシラン、ジ－ｎ－ヘプチルジエトキシシラン、ジ－ｎ－オクチルジメトキシシラン、ジ－ｎ－オクチルジエトキシシラン、ジ－ｎ－シクロヘキシルジメトキシシラン、ジ－ｎ－シクロヘキシルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、３－（メタ）アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン等のジアルコキシシラン類；トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン等のモノアルコキシシラン類が挙げられる。

[0076] 加水分解性珪素化合物（ｂ１）は、縮合生成物であってもよい。かかる場合、縮合生成物のＧＰＣ（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）測定によるポリスチレン換算重量平均分子量は、好ましくは２００以上５０００以下であり、より好ましくは３００以上１０００以下である。

[0077] また、これらの加水分解性珪素化合物（ｂ１）は、１種のみを単独で使用してもよく、２種以上を混合して使用してもよい。

[0078] 加水分解性珪素化合物（ｂ１）の使用量は、特に低温時の基材密着性及びクラック抑制の観点から、得られる重合体エマルジョン粒子（Ｂ）に対する質量比（（ｂ１）／（Ｂ））として、０．１以上０．９５以下の範囲であることが好ましい。ここで、重合体エマルジョン粒子（Ｂ）の質量は、ビニル単量体（ｂ２）及び加水分解性珪素化合物（ｂ１）が全て重合した場合に得られる重合生成物の質量であるものとする。

[0079] ビニル単量体（ｂ２）としては、以下に限定されるものではないが、例えば、Ｎ－メチルアクリルアミド、Ｎ－メチルメタアクリルアミド、Ｎ－エチルアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルメタアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルアクリルアミド、Ｎ－エチルメタアクリルアミド、Ｎ－メチル－Ｎ－エチルアクリルアミド、Ｎ－メチル－Ｎ－エチルメタアクリルアミド、Ｎ－イソプロピルアクリルアミド、Ｎ－ｎ－プロピルアクリルアミド、Ｎ－イソプロピルメタアクリルアミド、Ｎ－ｎ－プロピルメタアクリルアミド、Ｎ－メチル－Ｎ－ｎ－プロピルアクリルアミド、Ｎ－メチル－Ｎ－イソプロピルアクリルアミド、Ｎ－アクリロイルピロリジン、Ｎ－メタクリロイルピロリジン、Ｎ－アクリロイルピペリジン、Ｎ－メタクリロイルピペリジン、Ｎ－アクリロイルヘキサヒドロアゼピン、Ｎ－アクリロイルモルホリン、Ｎ－メタクリロイルモルホリン、Ｎ－ビニルピロリドン、Ｎ－ビニルカプロラクタム、Ｎ，Ｎ’－メチレンビスアクリルアミド、Ｎ，Ｎ’－メチレンビスメタクリルアミド、Ｎ－ビニルアセトアミド、ダイアセトンアクリルアミド、ダイアセトンメタアクリルアミド、Ｎ－メチロールアクリルアミド、Ｎ－メチロールメタアクリルアミド、ジメチルアミノ

エチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート四級化物が挙げられる。

[0080] 上記（メタ）アクリレートとしては、以下に限定されるものではないが、例えば、アルキル部の炭素数が１～５０の（メタ）アクリル酸アルキルエステル、及びエチレンオキシド基の数が１～１００個の（ポリ）オキシエチレンジ（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0081] アルキル部の炭素数が１～５０の（メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、以下に限定されるものではないが、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ｎ－ブチル、（メタ）アクリル酸２－エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸メチルシクロヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸ドデシルが挙げられる。

[0082] エチレンオキシド基の数が１～１００個の（ポリ）オキシエチレンジ（メタ）アクリレートとしては、以下に限定されるものではないが、例えば、ジ（メタ）アクリル酸エチレングリコール、ジ（メタ）アクリル酸ジエチレングリコール、メトキシ（メタ）アクリル酸ジエチレングリコール、ジ（メタ）アクリル酸テトラエチレングリコールが挙げられる。

[0083] （ｂ２）の他に併用できるビニル単量体（「ビニル単量体（ｂ３）」、単に「（ｂ３）」ともいう。）として、以下に限定されるものではないが、例えば、スチレン、ビニルトルエン等の芳香族ビニル化合物；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物；（メタ）アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸、マレイン酸等の２塩基酸のハーフエステル等のカルボキシル基含有ビニル単量体；２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、３－ヒドロキシプロピ（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、３－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸のヒドロキシアルキルエステル；ジ－２－ヒドロキシエチル

フマレート、モノ－２－ヒドロキシエチルモノブチルフマレート等のフマル酸のヒドロキシアルキルエステル；アリルアルコール及びエチレンオキシド基の数が１～１００個の（ポリ）オキシエチレンモノ（メタ）アクリレート；プロピレンオキシド基の数が１～１００個の（ポリ）オキシプロピレンモノ（メタ）アクリレート；「プラクセルＦＭ、ＦＡモノマー」（ダイセル化学（株）製の、カプロラクトン付加モノマーの商品名）、その他のα，β－エチレン性不飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステル類等の水酸基含有ビニル単量体、グリシジル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテル、アリルジメチルグリシジルエーテル等のエポキシ基含有ビニル単量体；ダイアセトンアクリルアミド等のカルボニル含有ビニル単量体が挙げられる。また、反応性乳化剤としてのスルホン酸基又はスルホネート基を有するビニル単量体（ｂ３）としては、以下に限定されるものではないが、例えば、ラジカル重合性の二重結合を有し、かつスルホン酸基のアンモニウム塩、ナトリウム塩又はカリウム塩である基により一部が置換された、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数２～４のアルキルエーテル基、炭素数２～４のポリアルキルエーテル基、炭素数６又は１０のアリール基及びコハク酸基からなる群から選ばれる置換基を有する化合物；スルホン酸基のアンモニウム塩、ナトリウム塩又はカリウム塩である基が結合しているビニル基を有するビニルスルホネート化合物が挙げられる。

[0084] 上記スルホン酸基のアンモニウム塩、ナトリウム塩又はカリウム塩である基により一部が置換されたコハク酸基を有する化合物としては、以下に限定されるものではないが、例えば、アリルスルホコハク酸塩が挙げられる。これらの市販品としては、以下に限定されるものではないが、例えば、「エレミノールＪＳ－２」（三洋化成（株）製商品名）、「ラテムルＳ－１２０」、「ラテムルＳ－１８０Ａ」、「ラテムルＳ－１８０」（花王（株）製商品名）が挙げられる。スルホン酸基のアンモニウム塩、ナトリウム塩又はカリウム塩である基により一部が置換された、炭素数２～４のアルキルエーテル基又は炭素数２～４のポリアルキルエーテル基を有する化合物としては、以

下に限定されるものではないが、例えば、「アクアロンＨＳ－１０」、「アクアロンＫＨ－１０２５」（第一工業製薬（株）製商品名）、「アデカリアソープＳＥ－１０２５Ｎ」、「アデカリアソープＳＲ－１０２５」（旭電化工業（株）製商品名）が挙げられる。

[0085] 水酸基含有ビニル単量体、エポキシ基含有ビニル単量体、又はカルボニル基含有ビニル単量体を使用すると、重合体エマルジョン粒子（Ｂ）が反応性を有するものとなる。その反応性により、ヒドラジン誘導体、カルボン酸誘導体、又はイソシアネート誘導体により架橋させることによって、塗膜の弾性が向上することに起因して、低温でのクラック発生を抑制可能となる傾向にある。

[0086] 基材に対する密着性の観点から、重合体エマルジョン粒子（Ｂ）に用いられるビニル単量体（ｂ２）は、単量体の総量（１００質量％）に対して、５．０質量％以上８０質量％以下であることが好ましく、より好ましくは１０質量％以上５０％質量％以下であり、さらに好ましくは１５質量％以上４０質量％以下である。（ｂ２）が８０質量％以下であることで、塗膜の耐候性に優れる傾向にあり、５．０質量％以上であることにより、基材に対する密着性が向上する傾向にある。

[0087] 上述したハードコート層に重合体粒子（Ｂ）を用いる場合には、コア／シェル層構造を有していることが好ましい。さらには、重合体粒子（Ｂ）は、コア層とシェル層とにおいて、柔軟性が異なるものであることが好ましく、ハードコート塗膜の弾性の観点からシェル層がコア層よりも硬度が高いことがより好ましい。つまりコア層がシェル層よりも柔軟であることが好ましい。

[0088] ハードコート層の硬度は、例えば、シェル層に加水分解性珪素化合物（ｂ１）を含有させることでも制御できる。すなわち、ハードコート塗膜の硬度は、前記加水分解性珪素化合物（ｂ１）として、加水分解性官能基を３個以上含む加水分解性珪素化合物（ｂ１－３）を用い、当該加水分解性官能基を３個以上含む加水分解性珪素化合物（ｂ１－３）の、前記２級及び／又は３

級アミド基を有するビニル単量体（ｂ２－２）と全加水分解性珪素化合物（ｂ１）の合計量に対する質量比率を規定することにより制御することができる。

[0089] さらに、シェル層中における、加水分解性官能基を３個以上含む加水分解性珪素化合物（ｂ１－３）成分の割合が、全加水分解性珪素化合物（ｂ１）と、前記２級及び／又は３級アミド基を有するビニル単量体（ｂ２－２）との合計量に対する質量比率で、０．０１＜（ｂ１－３）／（（ｂ１）＋（ｂ２－２））＜０．２０が好ましく、０．１＜（ｂ１－３）／（（ｂ１）＋（ｂ２－２））＜０．３がより好ましい。これによりハードコート塗膜の強度がより向上する傾向にある。

[0090] さらにまた、ハードコート塗膜の強度を向上する目的で、コア層中における、加水分解性官能基を３個以上含む加水分解性珪素化合物（ｂ１－３）成分の割合が、全加水分解性珪素化合物（ｂ１）と、前記２級及び／又は３級アミド基を有するビニル単量体（ｂ２－２）との合計量に対する質量比率で、（ｂ１－３）／（（ｂ１）＋（ｂ２－２））≧０．２０とすることが好ましく、より好ましくは０．３５以上である。

[0091] なお、ハードコート塗膜の強度及び光学性能の観点から、前記重合体粒子（Ｂ）に含まれる、ビニル単量体（ｂ２）の質量比率は、２０質量％以上であることが好ましく、より好ましくは４０％質量％以上、さらに好ましくは５０質量％以上である。コア層中のビニル単量体（ｂ２）に限れば７０質量％以上が好ましく、より好ましくは８０質量％以上、さらには好ましくは９０質量％以上である。

[0092] ＜アルコキシシラン類（Ｃ）＞

本実施形態の塗膜は、上述した金属酸化物（Ａ）、重合体エマルジョン粒子（Ｂ）に加え、アルコキシシラン類（Ｃ）を、さらに含有してもよい。なお、上述した加水分解性珪素化合物（ｂ１）は、重合体エマルジョン粒子（Ｂ）を構成する成分であり、成分（Ｂ）中に一体として組み込まれているため、アルコキシシラン類（Ｃ）は、成分（Ａ）及び成分（Ｂ）とは別個独立

して添加されるものであり、上述した加水分解性珪素化合物（ｂ１）とは明確に区別される。

[0093] アルコキシシラン類（Ｃ）は、下記式（８）、（９）、（１０）及び（１）で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも１種の加水分解性珪素化合物であることが好ましい。

$R^1_nSiX_{4-n}$ ・・・（８）

（式（８）中、R^1は、水素原子、又はハロゲン基、ヒドロキシ基、メルカプト基、アミノ基、（メタ）アクリロイル基、及びエポキシ基からなる群より選ばれる少なくとも１種を有してもよい、炭素数１～１０のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、若しくはアリール基を表す。Ｘは、加水分解性基を表し、ｎは０～３の整数である。）

[0094] $X^3Si-R^2_n-SiX^3$ ・・・（９）

（式（９）中、X^3は、加水分解性基を表し、R^2は、炭素数１～６のアルキレン基又はフェニレン基を表す。ｎは０又は１である。）

[0095] $R^3-(O-Si(OR^3)_2)_n-OR^3$ ・・・（１０）

（式（１０）中、R^3は、炭素数１～６のアルキル基を表す。ｎは２～８の整数である。）

[0096] 弾性回復率W_{ER}の向上の観点から、下記式（１）で表される原子団を１分子中に３～２０個有する多官能シランを使用することができる。

$R^1_nSiX_{3-n}A-$ （１）

（式（１）中、R^1は水素、炭素数１～１０のアルキル基、アルケニル基若しくはアルキニル基、又はアリール基を示し、これらの置換基上にさらにハロゲン基、ヒドロキシ基、メルカプト基、アミノ基、（メタ）アクリロイル基、又はエポキシ基を有していてもよく、Ｘは加水分解基を示し、ｎは、０～２の整数であり、Ａは、メチレン基を２～２０個含む部位を示し、メチレン基上にさらに置換基を有してもよい。）

[0097] アルコキシシラン類（Ｃ）の具体例としては、以下に限定されるものではないが、例えば、テトラメトキシシランの部分加水分解縮合物（例えば、多

摩化学工業社製の商品名「Mシリケート５１」、コルコート社製の商品名「ＭＳＩ５１」、三菱化学社製の商品名「ＭＳ５１」、「ＭＳ５６」）、テトエトキシシランの部分加水分解縮合物（例えば、多摩化学工業社製の商品名「シリケート３５」、「シリケート４５」、コルコート社製の商品名「ＥＳＩ４０」、「ＥＳＩ４８」）、テトラメトキシシランとテトラエトキシシランとの共部分加水分解縮合物（例えば、多摩化学工業社製の商品名「ＦＲ－３」、コルコート社製の商品名「ＥＭＳｉ４８」）が挙げられる。その他にも成分（Ｃ）として、例えば、信越化学社製の商品名「ＫＢＥ－４０２」、「ＫＢＭ－８０３」、「ＫＢＭ－８０２」、「ＫＢＥ－４０３」、「ＫＢＭ－３０３」、「ＫＢＭ－１４０３」、「ＫＢＭ－９６５９」、「ＫＢＭ－５８５」、「ＫＢＭ－８４６」、「ＫＢＭ－９００７」、「ＫＰ－６４」、「ＫＰ－８５１」、「ＫＲ－２２０Ｌ」、「ＫＲ－２４２Ａ」、「ＫＲ－２５１」、「ＫＣ－８９」、「ＫＲ－５００」、「ＫＲ－４００」、「ＫＲ－２５５」、「ＫＲ－２７１」、「ＫＲ－２８２」、「ＫＲ－３００」、「ＫＲ－３１１」、「ＫＲ－２１２」、「ＫＲ－２１３」、「ＫＲ－９２１８」等の各種シランカップリング剤が挙げられる。これらは１種単独で用いてもよく、２種以上併用してもよい。

[0098] アルコキシシラン類（Ｃ）は、縮合して縮合物（Ｃ’）を形成できる。縮合物（Ｃ’）の重量平均分子量は、ポリスチレン換算で、８０００以上５００００以下であることが好ましく、より好ましくは８０００以上２０００００以下であり、さらに好ましくは８０００以上１００００以下であり、よりさらに好ましくは２００００以上８５０００以下であり、さらにより好ましくは１００００以上５００００以下である。重量平均分子量が８０００以上であることで、塗膜の親水性が維持される傾向にあり、５００００以上であることにより、塗膜が脆くなり剥離することを抑制する傾向にある。重量平均分子量がこのような範囲にあるアルコキシシラン類（Ｃ）の縮合物を得るためには、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸のような酸触媒の存在下、水及びアルコールの混合溶媒中で酸の添加量、溶媒の混合比、反応温

度、反応時間を制御すればよい。

[0099] 本実施形態の塗膜を形成するコーティング組成物は、塗膜としたときの表面粗さの観点から、重合体エマルジョン粒子（Ｂ）に対する金属酸化物（Ａ）の質量比（（Ａ）／（Ｂ））が、１０／１００以上１０００／１００以下であることが好ましく、より好ましくは５０／１００以上３００／１００であり、さらに好ましくは８０／１００以上２５０／１００である。

[0100] アルコキシシラン類（Ｃ）に対する金属酸化物（Ａ）の質量比（（Ａ）／（Ｃ））は、水接触角を所望の範囲に制御する観点から、０．５／１００以上５００／１００以下であることが好ましく、より好ましくは５／１００以上３００／１００であり、さらに好ましくは１５／１００以上１００／１００である。ここで、アルコキシシラン類（Ｃ）の質量とは、アルコキシシラン類（Ｃ）が完全に加水分解、及び縮合したとして、それのSiO_2換算での質量であるものとする。

[0101] 本実施形態のコーティング組成物の固形分は、該コーティング組成物の総量（１００質量％）に対して、０．１質量％以上５０質量％以下であることが好ましく、より好ましくは０．２質量％以上２５質量％以下であり、さらに好ましくは０．５質量％以上１０質量％以下である。固形分が５０質量％以下であることにより、乾燥工程後の膜厚を所望の膜厚に制御することが容易となる傾向にある。また、固形分が０．１質量％以上であることにより、所望の乾燥膜厚を得るためにコーティング組成物を厚く塗装する必要がなく、膜厚の制御が容易になる傾向にある。

[0102] コーティング組成物の粘度は、２５℃において、０．１ｍＰａ・ｓ以上２０００ｍＰａ・ｓ以下であることが好ましく、より好ましくは１．０ｍＰａ・ｓ以上２００ｍＰａ・ｓ以下であり、さらに好ましくは２．０ｍＰａ・ｓ以上５０ｍＰａ・ｓ以下である。

[0103] コーティング組成物を調製する際の混合順は、成分（Ａ）、成分（Ｂ）、成分（Ｃ）の順が好ましい。例えば、次のように調製する。成分（Ａ）を計量した後、撹拌しながら成分（Ｂ）を０．４ｇ／ｓ以上の速度で滴下して混

合する。次に、成分（Ｃ）を２０℃～３０℃の状態で添加し、２時間以上撹拌を継続することが好ましい。２時間以上撹拌を継続することにより、成分（Ｃ）の加水分解と縮合が促進され、塗膜の表面粗さが大きくなりすぎる事や塗膜の接触角が上昇することが抑制される。

さらに、２００メッシュ以下、好ましくは４００メッシュ以下の口径のろ布を用いて濾過する。

ここで、成分（Ａ）はエタノール等で希釈して用いることが好ましい。これにより、成分（Ａ）と成分（Ｂ）の凝集が抑制され、表面粗さが大きくなりすぎる事が抑制される。希釈剤としては、エタノール、メタノール、イソプロピルアルコール、工業用アルコール等を用いることができる。

[0104] 上述のコーティング組成物を基材に塗布する方法としては、以下に限定されるものではないが、例えば、スプレー法、フローコーティング法、ロールコート法、刷毛塗り法、ＤＩＰコーティング法（ディップコーティング法）、スピンコーティング法、スクリーン印刷法、キャスティング法、グラビア印刷法、フレキソ印刷法が挙げられる。この中では、生産性の観点から、ロールコート法、スクリーン印刷法、グラビア印刷法が好ましい。また、複雑な形状の基材上へ塗布する目的においては、スプレーコーティング法、ＤＩＰコーティング法が好ましく、平板の基材に対して塗布する場合には、ロールコート法が好ましい。さらに、この中でも、ＤＩＰコーティング法が、基材の両面を同時に塗布可能で簡便であるためより好ましい。すなわち、本実施形態の塗布工程は、スプレーコーティング法で塗布、又はＤＩＰコーティング法で基材の両面を同時に塗布する工程であることが好ましく、ＤＩＰコーティング法で基材の両面を同時に塗布する工程であることがより好ましい。

[0105] ＤＩＰコーティング法による塗装前に、両面をコロナ処理、又はプラズマ処理で前処理し、水接触角が４０度以下になるまで処理することが好ましく、より好ましくは２０度以下になるまで処理する。その後に、例えば、コーティング組成物の容器に基材を沈め、１．０ｃｍ／ｓの速度で基材を引き揚

げて塗布することができる。

[0106] ＤＩＰコーティング法による塗装の他にも、フローコーティング法でコーティング組成物を塗布してもよい。フローコーティング法は、基材を地面に対して４５度～９０度に設置し、基材の最上部からスポイト等でコーティング組成物を基材全体に流れるように塗布する。なお、塗布する前の前処理は、ＤＩＰコーティング法と同様に処理することができる。

[0107] コーティング組成物を基材に塗布する膜厚は、０．０５μｍ以上５０μｍ以下であることが好ましく、より好ましくは０．５μｍ以上１５μｍ以下であり、さらに好ましくは１．０μｍ以上１０μｍ以下である。膜厚が５０μｍ以下であることにより、均一な塗膜が得られ易くなる傾向にあり、外観上好ましい。

[0108] 本実施形態のハードコート層において、弾性回復性の観点から、ハードコート層中、重合体粒子（Ｂ）１００質量部に対して、アルコキシシラン類（Ｃ）が５質量部以上含まれることが好ましく、より好ましくは１０質量部以上であり、さらに好ましくは３５質量部以上である。

[0109] 本実施形態のハードコート層において、成膜性および最大押込み変形量の制御の観点から、ハードコート層中、金属酸化物（Ａ）１００質量部に対して、アルコキシシラン類（Ｃ）が５質量部以上含まれることが好ましく、より好ましくは１０質量部以上であり、さらに好ましくは３５質量部以上である。

[0110] 本実施形態のハードコート層において、金属酸化物（Ａ）、アルコキシシラン類（Ｃ）及び重合体粒子（Ｂ）が含まれる場合、これらの存在は、例えば、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）観察等により確認することができる。すなわち、本実施形態の塗膜が上記（Ａ）～（Ｃ）成分を含む場合、これをＳＥＭ観察すると、典型的には、いわゆる海島構造が観察されうる。ここで観察される海部には、金属酸化物（Ａ）及び加水分解性珪素化合物（Ｂ）が含まれ得る。また、島部には、アルコキシシラン類（Ｃ）及び重合体粒子（Ｂ）が含まれ得る。なお、本実施形態の塗膜に含まれうる金属酸化物（Ａ）、ア

ルコキシシラン類（Ｃ）及び重合体粒子（Ｂ）が上述した好ましい量的関係を満たすことは、上記海部と島部との面積比が１００：０～３０：７０であることから確認することができる。

[0111] 〔乾燥工程〕

本実施形態の乾燥工程は、５．０℃以上８０℃以下で乾燥する工程である。乾燥方法としては、以下に限定されるものではないが、例えば、自然乾燥、冷風乾燥、熱風乾燥、赤外線乾燥、及びこれらの組み合わせが挙げられる。

[0112] 乾燥工程における乾燥温度は、生産性及び塗膜としたときの十点平均粗さ（Ｒｚ）の制御の観点から、５．０℃以上８０℃以下であり、好ましくは１０℃以上６０℃以下であり、より好ましくは２０℃以上４０℃以下である。ここで、乾燥の際に風をあてて、比較的早く乾燥させると、十点平均粗さ（Ｒｚ）が大きくなる傾向にあり、湿度を高めてゆっくり乾燥すると、十点平均粗さ（Ｒｚ）が小さくなる傾向になる。

[0113] 〔養生工程〕

本実施形態の養生工程は、３０℃以上１５０℃以下、及び湿度４０％ＲＨ以上１００％ＲＨ以下の環境下で養生する工程である。塗膜としたときの十点表面粗さ（Ｒｚ）を制御する観点、並びに塗膜の密着性及びコーティング組成物に含まれる各種成分がブリードアウトすることを抑制する観点から、上記環境下で養生する。養生温度は、３０℃以上１５０℃以下であり、好ましくは６０℃以上１４０℃以下であり、より好ましくは９０℃以上１３０℃以下である。また、養生湿度は、４０％ＲＨ以上１００％ＲＨ以下であり、好ましくは６０％ＲＨ以上９５％ＲＨ以下であり、より好ましくは７０％ＲＨ以上９０％ＲＨ以下である。

[0114] 本実施形態のハードコート層（塗膜）の製法は、特に限定されるものではないが、例えば水等の溶媒等に溶解または分散させた組成物を、上記基材に塗工し、熱乾燥等することにより得ることができる。本実施形態において、上述した（Ａ）～（Ｃ）成分を用いて水系の組成物とする場合、環境負荷の

観点から好ましいだけでなく、従来の溶剤系のコーティング組成物と比べても十分な成膜性及び成形性が確保できる傾向にある。ここで、水分散体の固形分濃度としては、好ましくは０．０１～６０質量％、より好ましくは１～４０質量％である。また、水分散体の粘度としては、好ましくは２０℃において０．１～１００００００ｍＰａ・ｓ、好ましくは１～１００００ｍＰａ・ｓである。さらに、前記塗工方法としては、以下に限定されないが、例えばスプレー吹付法、フローコート法、刷毛塗法、ディップコーティング法、スピンコーティング法、スクリーン印刷法、キャスティング法、グラビア印刷法、フレキソ印刷法等が挙げられる。なお、前記塗工された分散組成物は、好ましくは室温～５００℃、より好ましくは４０℃～２５０℃での熱処理や紫外線照射等により乾燥することができる。

[0115] 本実施形態のハードコート塗膜は単層で優れた光学特性及び擦過性を有する。したがって、ハードコート塗膜の用途としては、特に限定されないが、例えば、建材、自動車部材や電子機器や電機製品などが挙げられる。建材用途としては、例えば、壁紙表皮材、看板、ガラス代替、外壁材トップコートが挙げられる。自動車部材では、例えば、バンパー、ドアミラーなどの外装部材、センターパネル、ドアパネルなどの内装部材、ヘッドランプ、リアランプ部材、さらにはガラス代替部材が挙げられる。電機製品では、例えば、携帯電話、パソコン、携帯ゲーム機などに好ましく用いられる。さらには信号機部材や機械・装置のトップコート材等としても用いることができる。

[0116] 〔機能性部材〕

本実施形態の機能性部材は、基材と、該基材上に上述した塗膜とを含む。機能性部材は、密着性及び防汚性に優れることから、以下に限定されるものではないが、例えば、建材、建物外装、窓枠、窓ガラス、構造部材、乗物の外装及び塗装、表示機器及びそのカバー、交通標識、各種表示装置、電子黒板、広告塔等の表示物；道路用、鉄道用等の遮音壁；橋梁、ガードレールの外装及び塗装、トンネル内装及び塗装、碍子、太陽電池カバー、太陽熱温水器集熱カバー等の外部で使用される電子、電気機器の外装部；農業用フィル

ム、ビニールハウス、温室、カメラレンズ、レンズ用フィルター、ヘッドランプレンズ、ヘッドランプカバー(内面、外面)、テールランプカバー（内面、外面）、パワコン用絶縁シート、壁紙、油水分離フィルター、衣料、繊維等が挙げられる。

[0117] 本実施形態の基材は、非平面であることが好ましい。非平面としては、例えば球面や半球面が挙げられる。

[0118] 機能性部材は、設置角度を地面に対して低角度にして用いられることが好ましく、より好ましくは１０度以上１４０度以下にして用いられる。このような設置角度で用いられる物品としては、例えば、屋根材、太陽光発電パネルが挙げられる。

[0119] 本実施形態のコーティング組成物は、基材に着雪防止性を付与することができる。基材にコーティング組成物を塗布した機能性部材は、滑雪性を有している観点から、積雪地域で使用されることができる。特に、機能性部材は、屋根、太陽光発電パネル、電線、電線用鉄塔、道路標識、信号機、屋外用表示板、自動車等のヘッドランプに備えられることが好適である。機能性部材は、表面温度が低い場合でも着雪防止性に優れることから、ＬＥＤ信号機、ＬＥＤヘッドランプ、ＬＥＤ用レンズ及び屋外用表示板からなる群より選択される屋外用部材に備えられることも好ましい。

実施例

[0120] 以下、具体的な実施例及び比較例を挙げて本実施形態をさらに詳細に説明するが、本実施形態はその要旨を超えない限り、これらの実施例及び比較例によって何ら限定されるものではない。後述する後述する合成例、実施例及び比較例における各種の物性は、下記の方法で測定した。

[0121] （物性１）重合体エマルジョン粒子の数平均粒子径

後述する合成例により得られた重合体エマルジョン粒子（Ｂ）の数平均粒子径を、動的光散乱式粒度分布測定装置（日機装社製、商品名「マイクロトラックＵＰＡ」）により測定した。

[0122] （物性２）重合体エマルジョン粒子の水相成分の含有率

後述する合成例により得られた重合体エマルジョン粒子（Ｂ）を、重合体エマルジョン粒子（Ｂ）を分画分子量５０，０００でろ過し、そのろ過したろ液及び残渣を蒸発乾固した。ろ液及び残渣が蒸発乾固した後の総量を全固形分質量、ろ液の蒸発乾固した後の質量をろ液の乾燥質量として、下記式から水相成分の含有率を求めた。

水相成分の含有率（％）=（重合体エマルジョン粒子（Ｂ）を分画分子量５０，０００でろ過した、ろ液の乾燥質量）／（重合体エマルジョン粒子（Ｂ）の全固形分質量）×１００

[0123] 上記蒸発乾固した後のろ液を、熱分解ガスクロ装置で定量して窒素含有成分の有無を確認した。熱分解ガスクロ装置は、以下の熱分解装置と、ＧＣ（ガスクロマトグラフィー）装置と、検出器のＭＳ（マススペクトロメトリー）装置を用いた。

熱分解装置：フロンティアラボ社製、商品名「２０２０ｉＤ」

注入口温度：３２０℃

ＧＣ装置：Ａｇｉｌｅｎｔ　ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ社製、商品名「７８９０Ａ」

カラム：Ｊ＆Ｗ社製、商品名「ＤＢ－１」（０．２５ｍｍ×３０ｍ、液相厚み：０．２５μｍ）

温度条件初期温度：４０℃（５Ｍｍｉｎ保持）、昇温速度：２０℃／ｍｉｎ

注入口温度：３２０℃（６ｍｉｎ保持）

注入モード：Ｓｐｌｉｔ法、Ｃｏｎｓｔａｎｔ　ｆｌｏｗ：１ｍＬ／ｍｉｎ

ＭＳ装置：Ａｇｉｌｅｎｔ　ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ社製、商品名「５９７５Ｃ」

スキャン条件：ＳＣＡＮ　ｍ／ｚ＝１０～８００

検出法：イオン化法電子イオン化（ＥＩ）法

インターフェース温度：３２０℃

[0124] （物性３）表面粗さ（十点平均粗さ（Ｒｚ）及び算術平均粗さ（Ｒａ））

後述する実施例及び比較例で得られた部材上の塗膜を試料として、十点平均粗さ（Ｒｚ）及び算術平均粗さ（Ｒａ）を、装置：ＢｒｕｋｅＲｚＸＳ社製商品名「Ｄｉｍｅｎｓｉｏｎ　Ｉｃｏｎ」を用いて、測定モード；ＳｃａｎＡｓｙｓｔ、プローブ；ＳｃａｎＡｓｙｓｔ－Ａｉｒ型Si_3N_4プローブ（先端径２ｎｍ）により、ＪＩＳ　Ｂ　０６０１－１９９４に準じて測定した。その結果をデータ処理し、取得した画像に傾き補正（Ｐｌａｎｅ　Ｆｉｔ　Ｘ１次、Ｙ１次）を施し、Ｒｚ及びＲａを算出した。

[0125] （物性４）水接触角（°）

後述する実施例及び比較例で得られた部材上の塗膜に対して、脱イオン水の滴（１．０μＬ）を乗せ、２５℃で１０秒間放置した。その後、日本国協和界面科学社製商品名「ＣＡ－Ｘ１５０型接触角計」を用いて初期接触角を測定した。光学塗膜に対する水の接触角が小さいほど、塗膜表面の親水性が高いことを示す。

[0126] （物性５）水酸基存在割合

下記（１）～（５）の操作を行った。

（１）反応容器（ＰＦＡ製６０ｍＬ容器）内に試料（後述する実施例及び比較例で得られた塗膜を含む部材）を置き、Arグローブ BOX（露点：く－１００℃）で一昼夜静置した。

（２）反応容器にフタをしてArグローブBOXから取り出した。

（３）ドラフト内でフタを開け、直ぐに下記のＦ化合物試薬数μＬを容器内に滴下し、また直ぐフタを閉めた。

（４）所定の時間静置した後、試料を容器から取り出した。

（５）提供試料に2mmφのマスクを被せてXPS測定に供した。測定条件は、下記の通りとした。

Ｆ化合物試薬：C_6F_{13}-CH_2CH_2-$Si(CH_3)_2Cl$

XPS測定条件

使用機器　：サーモフィッシャー ESCALAB250

励起源　　：単色化.AlKα 15kV×10mA

分析サイズ：約1mm （形状は楕円）

取込領域

Survey scan　　：0～1,100eV

Narrow scan　　：C 1s/K 2p、N 1s、Si 2p、O 1s、Cl 2p、Na 1s、Ca 2p、S 2p

C 1sとK 2pはピークが近いため、一緒にデータを取り込んだ。

Pass Energy

Survey scan　　：100eV

Narrow scan　　：20eV

XPSによりフッ素と珪素の元素濃度(atomic%)を測定し、フッ素と珪素の濃度比（F/Si）を水酸基存在割合とした。

[0127] （物性６）空隙率

空隙率（％）＝（１．４６－（５５０ｎｍにおける膜の屈折率））／０．４６×１００　　・・・（２）

式（２）における屈折率は、反射分光膜厚計（大塚電子製　型式：ＦＥ－３０００）を用い、２３０～８００ｎｍの波長ごとの反射率を測定し、ガラス基材の裏側に対して、上記反射分光膜厚計を用いてガラス基材の屈折率を測定して求めた。さらに、膜側の２３０～８００ｎｍ間を２ｎｍ間隔でのガラス基材と膜とで干渉している反射した光の強度を測定し、測定した波長ごとのガラス基材の屈折率及び干渉している反射した光の強度を用い、膜の屈折率及び膜厚を計算上サーチすることで最小二乗法により測定値のフィッティングを行い、膜の屈折率及び膜厚（ｎｍ）を求めた。ここで、空気の屈折率を１、シリカの屈折率を１．４６とした。

[0128] （評価１）防汚性

後述する実施例及び比較例で得られた部材を水平状態にし、標準の砂（ＩＳＯ１２１０３－１に規定されたアリゾナ砂（粒子密度：２．６５ｇ／ｃｍ^3

））を２．０ｇ／ｃｍ^{2}になるように均等に振り掛けた。その後、部材を垂直に立てかけ、部材表面への砂の付着程度を目視で以下の基準にて評価した。

○：砂がほとんど付着していない

△：若干砂が付着している

×：砂の付着量が多い

[0129] （評価２）密着性

後述する実施例及び比較例で得られた部材を－４０℃で、１時間保持した後、５０℃まで昇温し、さらに１時間保持した。これを１サイクルとして、さらに５サイクル繰り返した。その後に、セロテープ（登録商標）を貼り付けて、９０度の角度でセロテープ（登録商標）を剥離し、剥離した後の塗膜の状態を目視で以下の基準にて評価した。

◎：剥離がない

○：剥離が一部ある

△：剥離が半分程度ある

×：完全に剥離している

[0130] （評価３）滑雪性１

基材（５ｃｍ×５ｃｍのポリカーボネート）を、２ｍｍ厚みのポリメチルメタクリレート樹脂基材に替えて、後述する実施例及び比較例と同様の方法により、厚み５００ｎｍの塗膜を形成し、５℃の環境下で１時間静置した。その後、水平に設置した塗膜に、５℃の水滴（約０．４ｃｃ）を滴下し、徐々に基材の角度を垂直に傾けていった。そのとき、水滴が動き始めた角度を転落角として評価した。この転落角が低い方が、雪がより滑り落ちやすく、滑雪性が高いことを示す。また２０℃での転落角も同様にして評価した。

[0131] （評価４）滑雪性２

北陸地方のある場所の冬の降雪時にて、部材を地面に対して３０度の角度で設置し、着雪が始まって１５分程度観察し、積雪時の滑雪性を以下の基準で評価した。

○：直ぐに滑雪する（滑雪性良好）

△：徐々に滑雪する

×：滑雪しない（滑雪性不良）

[0132] （評価５）防曇性

後述する実施例及び比較例で得られた部材を、８０℃の蒸気に１０秒間、塗膜面を曝した後に、目視で曇り度合いを判定し、防曇性を以下の基準で評価した。

〇：良好（曇りなし）

△：部分的に曇り有り

×：曇りあり

[0133] 以下、後述する実施例及び比較例において用いた重合体エマルジョン粒子（Ｂ）の合成例を記載する。

[0134] （合成例１）重合体エマルジョン粒子（Ｂ－１）

還流冷却器、滴下槽、温度計及び撹拌装置を有する反応器に、イオン交換水１６００ｇ、及びドデシルベンゼンスルホン酸１２ｇを投入した後、撹拌しながら８０℃に加温して混合液（１）を得た。

[0135] 得られた混合液（１）に、コア層としてジメチルジメトキシシラン１８５ｇ、及びフェニルトリメトキシシラン１５１ｇの混合液（２）を、反応器中の温度を８０℃に保った状態で約２時間かけて滴下して混合液（３）を得た。

[0136] その後、反応器中の温度が８０℃の状態で混合液（３）を約１時間撹拌した。次に、得られた混合液（３）に、シェル層としてアクリル酸ブチル１５０ｇ、テトラエトキシシラン３０ｇ、フェニルトリメトキシシラン１４５ｇ、及び３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン１．３ｇの混合液（４）と、ジエチルアクリルアミド１６５ｇ、アクリル酸３ｇ、反応性乳化剤（商品名「アデカリアソープＳＲ－１０２５」、旭電化（株）製、固形分２５質量％水溶液）１３ｇ、過硫酸アンモニウムの２質量％水溶液４０ｇ、及びイオン交換水１９００ｇの混合液（５）とを、反応器中の温度を８０℃に保った状態で約２時間かけて同時に滴下して混合物（６）を得た。

[0137] さらに熱養生として、反応器中の温度が８０℃の状態で混合物（６）を約２時間撹拌した。その後、混合物（６）を室温まで冷却し、１００メッシュの金網で濾過し、精製水で濃度を調整して数平均粒子径４０ｎｍの重合体エマルジョン粒子（Ｂ－１）（以下、単に「Ｂ－１」ともいう）の水分散体（固形分１０質量％、ｐＨ３．２）を得た。Ｂ－１の水相成分量は２１％で水相成分からジエチルアミンが検出された。

[0138]（合成例２）重合体エマルジョン粒子（Ｂ－２）

還流冷却器、滴下槽、温度計及び撹拌装置を有する反応器に、イオン交換水２６００ｇ、ドデシルベンゼンスルホン酸１３ｇ、及びポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルの２５％水溶液（商品名「エマルゲン９５０」、花王（株）製）２０ｇを投入した後、撹拌しながら８０℃に加温して混合液（１）を得た。

[0139] 得られた混合液（１）に、コア層としてメタクリル酸１８ｇ、メタクリル酸メチル２１６ｇ、アクリル酸ブチル２１６ｇ、３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン６．９ｇ、メチルトリメトキシシラン１０１ｇ、及び過硫酸アンモニウムの２質量％水溶液４０ｇの混合液（２）を反応器中の温度を８０℃に保った状態で約２時間かけて滴下して混合液（３）を得た。

[0140] その後、反応器中の温度が８０℃の状態で混合液（３）を約１時間撹拌した。次に、得られた混合液（３）に、シェル層としてアクリル酸ブチル２３５ｇ、メタクリル酸メチル２４５ｇ、アクリル酸１０ｇ、メタクリル酸グリシジル１０ｇ、反応性乳化剤（商品名「アデカリアソープＳＲ－１０２５」、旭電化（株）製、固形分２５質量％水溶液）１３ｇ、過硫酸アンモニウムの２質量％水溶液４０ｇ、及びイオン交換水１９００ｇの混合液（５）を、反応器中の温度を８０℃に保った状態で約２時間かけて同時に滴下して混合物（６）を得た。

[0141] さらに熱養生として、反応器中の温度が８０℃の状態で混合物（６）を約２時間撹拌した。その後、混合物（６）を室温まで冷却し、１００メッシュの金網で濾過し、精製水で濃度を調整して数平均粒子径１３０ｎｍの重合体

エマルジョン粒子（Ｂ－２）（以下、単に「Ｂ－２」ともいう）の水分散体（固形分１０質量％、ｐＨ３．２）を得た。Ｂ－２の水相成分量は１０％で水相成分からＮ含有物質は検出されなかった。

[0142] （合成例３）重合体エマルジョン粒子（Ｂ－３）

還流冷却器、滴下槽、温度計及び撹拌装置を有する反応器に、イオン交換水１６００ｇ、及びドデシルベンゼンスルホン酸３ｇを投入した後、撹拌しながら８０℃に加温して混合液（１）を得た。

[0143] 得られた混合液（１）に、コア層としてジメチルジメトキシシラン１８５ｇ、及びフェニルトリメトキシシラン１５１ｇの混合液（２）を、反応容器中の温度を８０℃に保った状態で約２時間かけて滴下して混合液（３）を得た。

[0144] その後、反応器中の温度が８０℃の状態で混合液（３）を約１時間撹拌した。次に、得られた混合液（３）に、シェル層としてアクリル酸ブチル１５０ｇ、テトラエトキシシラン３０ｇ、フェニルトリメトキシシラン１４５ｇ、及び３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン１．３ｇの混合液（４）と、ジエチルアクリルアミド１６５ｇ、アクリル酸３ｇ、反応性乳化剤（商品名「アデカリアソープＳＲ－１０２５」、旭電化（株）製、固形分２５質量％水溶液）１３ｇ、過硫酸アンモニウムの２質量％水溶液４０ｇ、及びイオン交換水１９００ｇの混合液（５）とを、反応器中の温度を８０℃に保った状態で約２時間かけて同時に滴下して混合物（６）を得た。

[0145] さらに熱養生として、反応器中の温度が８０℃の状態で混合物（６）を約２時間撹拌した。その後、混合物（６）を室温まで冷却し、１００メッシュの金網で濾過し、製水で濃度を調整して数平均粒子径１８０ｎｍの重合体エマルジョン粒子（Ｂ－３）（以下、単に「Ｂ－３」ともいう）の水分散体（固形分１０質量％、ｐＨ３．９）を得た。Ｂ－３の水相成分量は１９％で水相成分からジエチルアミンが検出された。

[0146] 〔実施例１〕

表１に記載の配合比率で、球状の金属酸化物（Ａ）の原料として平均粒子

径８ｎｍの水分散コロイダルシリカ（商品名「スノーテックスＯＳ（表中、「ＳＴ－ＯＳ」と記載する）」、日産化学工業（株）製、固形分２０質量％）に２０％エタノール水を加え、次に合成例１で合成した重合体エマルジョン粒子（Ｂ－１）を加えてから最後にアルコキシシラン類（Ｃ）としてテトラエトキシシラン（信越化学工業（株）製、商品名「ＫＢＥ－０４」、表中「ＴＥＯＳ」と記載する）と加えて室温で３時間撹拌して固形分６質量％のコーティング組成物を得た。

[0147] 基材（５ｃｍ×５ｃｍのポリカーボネート）に、上記コーティング組成物を、ディップコーターを用いて膜厚が５００ｎｍとなるよう塗布した後、２５℃で５分間乾燥し、１３０℃で１０分間乾燥し、更に湿度４０％ＲＨ、温度３０℃の環境下で２４時間養生して部材を得た。得られた部材の評価結果を表１に示す。

[0148] 〔実施例２〕

表１に記載の配合比率で、球状の金属酸化物（Ａ）の原料として平均粒子径８ｎｍの水分散コロイダルシリカ（商品名「スノーテックスＯＳ（表中、「ＳＴ－ＯＳ」と記載する）」、日産化学工業（株）製、固形分２０質量％）に２０％エタノール水を加え、次に合成例１で合成した重合体エマルジョン粒子（Ｂ－１）を加えてから最後にアルコキシシラン類（Ｃ）としてテトラメトキシシランオリゴマーＭＳ５６（三菱化学（株）製商品名、表中「ＭＳ５６」と記載する）とを加えて室温で３時間撹拌して固形分６質量％のコーティング組成物を得た。

[0149] 基材（５ｃｍ×５ｃｍのポリカーボネート）に、上記コーティング組成物を、ディップコーターを用いて膜厚が５００ｎｍとなるよう塗布した後、２５℃で５分間乾燥し、１３０℃で１０分間乾燥し、更に湿度４０％ＲＨ、温度３０℃の環境下で２４時間養生して部材を得た。得られた部材の評価結果を表１に示す。

[0150] 〔実施例３〕

コーティング組成物の配合比率を表１のように変更した以外は実施例２と

同様にして部材を得た。得られた部材の評価結果を表１に示す。

[0151] 〔実施例４〕

表１に記載の配合比率で、球状の金属酸化物（Ａ）の原料として平均粒子径１５ｎｍの水分散コロイダルシリカ（商品名「スノーテックスＯ（表中、「ＳＴ－Ｏ」と記載する）」、日産化学工業（株）製、固形分２０質量％）に２０％エタノール水を加え、次に合成例３で合成した重合体エマルジョン粒子（Ｂ－３）を加えてから最後にアルコキシシラン類（Ｃ）としてテトラメトキシシランオリゴマーＭＳ５６（三菱化学（株）製商品名、表中「ＭＳ５６」と記載する）とを加えて室温で３時間撹拌して固形分６質量％のコーティング組成物を得た。

[0152] 基材（５ｃｍ×５ｃｍのポリカーボネート）に、上記コーティング組成物を、ディップコーターを用いて膜厚が５００ｎｍとなるよう塗布した後、２５℃で５分間乾燥し、１３０℃で１０分間乾燥し、更に湿度４０％ＲＨ、温度３０℃の環境下で２４時間養生して部材を得た。得られた部材の評価結果を表１に示す。

[0153] 〔実施例５〕

重合体エマルジョン粒子（Ｂ－１）を重合体エマルジョン粒子（Ｂ－２）に替えて用いた以外は実施例２と同様にして部材を得た。得られた部材の評価結果を表１に示す。

[0154] 〔実施例６〕

表１に記載の配合比率で、球状の金属酸化物（Ａ）の原料として平均粒子径５ｎｍの水分散コロイダルシリカ（Ａ１、商品名「スノーテックスＯＸＳ（表１中、「ＳＴ－ＯＸＳ」と記載する）」、日産化学工業（株）製、固形分１０質量％）とを混合した後に、平均粒子径２５ｎｍの水分散コロイダルシリカ（Ａ２、商品名「スノーテックスＯ－４０（表１中、「ＳＴＯ－４０」と記載する）」、日産化学工業（株）製、固形分２０質量％）を混合し、次に２０％エタノール水を加え、次に合成例１で合成した重合体エマルジョン粒子（Ｂ－１）を加えてから最後にアルコキシシラン類（Ｃ）としてテト

ラメトキシシランオリゴマーＭＳ５６（三菱化学（株）製商品名、表中「ＭＳ５６」と記載する）とを加えて室温で３時間撹拌して固形分６質量％のコーティング組成物を得た。

[0155] 基材（５ｃｍ×５ｃｍのポリカーボネート）に、上記コーティング組成物を、ディップコーターを用いて膜厚が５００ｎｍとなるよう塗布した後、２５℃で５分間乾燥し、１３０℃で１０分間乾燥し、更に湿度４０％ＲＨ、温度３０℃の環境下で２４時間養生して部材を得た。得られた部材の評価結果を表１に示す。

[0156] 〔実施例７〕

表１に記載の配合比率で、球状の金属酸化物（Ａ）の原料として平均粒子径８ｎｍの水分散コロイダルシリカ（商品名「スノーテックスＯＳ」、日産化学工業（株）製、固形分２０質量％）に２０％エタノール水を加え、次に合成例１で合成した重合体エマルジョン粒子（Ｂ－１）を加えてから最後にアルコキシシラン類（Ｃ）としてテトラメトキシシランオリゴマーＭＳ５６（三菱化学（株）製商品名、表中「ＭＳ５６」と記載する）とを加えて室温で３時間撹拌して固形分６質量％のコーティング組成物を得た。

[0157] 基材（５ｃｍ×５ｃｍのポリカーボネート）に、中間層の原料として第一工業製薬社製商品名「スーパーフレックス１５０（表中、「ＳＦ１５０」と記載する）」を用い、スピンコーターにより膜厚が１００ｎｍとなるよう塗布した後、８０℃で１０分間乾燥して基材上に中間層を設けた。

[0158] 次に、上記コーティング組成物を、ディップコーターを用いて膜厚が５００ｎｍとなるよう塗布した後、２５℃で５分間乾燥し、更に湿度４０％ＲＨ、温度１３０℃で１０分間乾燥し３０℃の環境下で２４時間養生して部材を得た。得られた部材の評価結果を表１に示す。

[0159] 〔実施例８〕

重合体エマルジョン粒子（Ｂ－１）を重合体エマルジョン粒子（Ｂ－４）（商品名「ＮｅｏＣｒｙｌ　Ａ－６１４」、ＤＳＭ社製アクリルエマルジョン、固形分３２％、ｐＨ８．０、粘度２００ｍＰａ・ｓ、ガラス転移温度７

４℃、最低成膜温度１０℃水相成分量は１１％、水相成分からＮ含有成分は検出されなかった）に替えて用いた以外は実施例２と同様して部材を得た。得られた部材の評価結果を表１に示す。

[0160] 〔実施例９〕

コーティング組成物の配合比率を表２のように変更した以外は実施例２と同様にして部材を得た。得られた部材の評価結果を表２に示す。

[0161] 〔実施例１０〕

表２に記載の配合比率で、球状の金属酸化物（Ａ）の原料として平均粒子径８ｎｍの水分散コロイダルシリカ（商品名「スノーテックスＯＳ」、日産化学工業（株）製、固形分２０質量％）に２０％エタノール水を加え、次に合成例１で合成した重合体エマルジョン粒子（Ｂ－１）を加えてから最後にアルコキシシラン類（Ｃ）としてテトラメトキシシランオリゴマーＭＳ５６（三菱化学（株）製商品名、表中「ＭＳ５６」と記載する）とを加えて室温で３時間撹拌して固形分６質量％のコーティング組成物を得た。

[0162] 基材（５ｃｍ×５ｃｍのポリカーボネート）に、中間層として重合体エマルジョン粒子（Ｂ－１）を、スピンコーターを用いて膜厚が１００ｎｍとなるよう塗布した後、８０℃で１０分間、更に温度１２０℃で１０分乾燥して基材上に中間層を設けた。

[0163] 次に、上記コーティング組成物を、ディップコーターを用いて膜厚が５００ｎｍとなるよう塗布した後、２５℃で５分間乾燥し、１３０℃で１０分間乾燥し、更に湿度４０％ＲＨ、温度３０℃の環境下で２４時間養生して部材を得た。得られた部材の評価結果を表２に示す。

[0164] 〔実施例１１〕

コーティング組成物の配合比率を表２のように変更した以外は実施例２と同様にして部材を得た。得られた部材の評価結果を表２に示す。

[0165] 〔実施例１２〕

実施例１と同様にしてコーティング組成物を得た。次に、基材（５ｃｍ×５ｃｍのポリカーボネート）に、上記コーティング組成物を、ディップコー

ターを用いて膜厚が５００ｎｍとなるよう塗布した後、２５℃で２４時間乾燥して部材を得た。得られた部材の評価結果を表２に示す。

[0166] 〔比較例１〕

表２に記載の配合比率で、球状の金属酸化物（Ａ）の原料として平均粒子径５ｎｍの水分散コロイダルシリカ（商品名「スノーテックスＯＸＳ」、日産化学工業（株）製、固形分１０質量％）に２０％エタノール水を加え、次に合成例１で合成した重合体エマルジョン粒子（Ｂ－１）を加えてから最後にアルコキシシラン類（Ｃ）としてテトラメトキシシランオリゴマーＭＳ５６（三菱化学（株）製商品名、表中「ＭＳ５６」と記載する）とを加えて室温で３時間撹拌して固形分６質量％のコーティング組成物を得た。

[0167] 基材（５ｃｍ×５ｃｍのポリカーボネート）に、上記コーティング組成物を、ディップコーターを用いて膜厚が５００ｎｍとなるよう塗布した後、２５℃で５分間乾燥し、１３０℃で１０分間乾燥し、更に湿度４０％ＲＨ、温度３０℃の環境下で２４時間養生して部材を得た。得られた部材の評価結果を表２に示す。

[0168] 〔比較例２〕

表２に記載の配合比率で、球状の金属酸化物（Ａ）の原料として平均粒子径２５ｎｍの水分散コロイダルシリカ（商品名「スノーテックスＯ４０」、日産化学工業（株）製、固形分２０質量％）に２０％エタノール水を加え、次に合成例１で合成した重合体エマルジョン粒子（Ｂ－１）を加えてから最後にアルコキシシラン類（Ｃ）としてテトラメトキシシランオリゴマーＭＳ５６（三菱化学（株）製商品名、表中「ＭＳ５６」と記載する）とを加えて室温で３時間撹拌して固形分６質量％のコーティング組成物を得た。

[0169] 基材（５ｃｍ×５ｃｍのポリカーボネート）に、上記コーティング組成物を、ディップコーターを用いて膜厚が５００ｎｍとなるよう塗布した後、２５℃で５分間乾燥し、温度１３０℃で１０分間乾燥し、更に湿度４０％ＲＨ、温度３０℃の環境下で２４時間養生して部材を得た。得られた部材の評価結果を表２に示す。

[0170] 〔比較例３〕

基材（５ｃｍ×５ｃｍのポリカーボネート）に、フッ素系樹脂（商品名「サイトップ　ＣＴＸ－８０７Ｍ」、旭硝子（株）製）を、スピンコーターを用いて膜厚が５００ｎｍとなるよう塗布した後、８０℃で３０分間乾燥し、次に１２０℃で６０分養生して部材を得た。得られた部材の評価結果を表２に示す。

〔比較例４〕

合成例３で合成した重合体エマルジョン粒子（Ｂ－３）に、球状の金属酸化物（Ａ）の原料として平均粒子径１５ｎｍの水分散コロイダルシリカ（商品名「スノーテックスＯ」

の順番に表２に記載の配合比率で混合、撹拌し、最後に固形分が６％となるように２０％エタノール水で調整してコーティング組成物を得た。

基材（５ｃｍ×５ｃｍのポリカーボネート）に、上記コーティング組成物を、ディップコーターを用いて膜厚が５００ｎｍとなるよう塗布した後、２５℃で１週間乾燥して部材を得た。得られた部材の評価結果を表２に示す。

〔比較例５〕

表２に記載の配合比率で、球状の金属酸化物（Ａ）の原料として平均粒子径８ｎｍの水分散コロイダルシリカ（商品名「スノーテックスＯＳ（表中、「ＳＴ－ＯＳ」と記載する）」、日産化学工業（株）製、固形分２０質量％）に２０％エタノール水を加え、次に合成例１で合成した重合体エマルジョン粒子（Ｂ－１）を加えてから最後にアルコキシシラン類（Ｃ）としてテトラエトキシシラン（信越化学工業（株）製、商品名「ＫＢＥ－０４」、表中「ＴＥＯＳ」と記載する）と加えて室温で１０分のみ撹拌して固形分６質量％のコーティング組成物を得た。引き続き、すぐに、基材（５ｃｍ×５ｃｍのポリカーボネート）に、上記コーティング組成物を、ディップコーターを用いて膜厚が５００ｎｍとなるよう塗布した後、２５℃で５分間乾燥し、１３０℃で１０分間乾燥し、更に湿度４０％ＲＨ、温度３０℃の環境下で２４時間養生して部材を得た。得られた部材の評価結果を表２に示す。

[0171] 上述した実施例及び比較例の評価結果を下記表１及び表２に示す。

[0172] [表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
基材		PC	PC	PC	PC	PC	PC	PC	PC
中間層		—	—	—	—	—	—	SF150	—
金属酸化物(A)	(A1)	ST-OS	ST-OS	ST-OS	ST-O	ST-OS	ST-OXS	ST-OS	ST-OS
	平均粒子径(nm)	8	8	8	15	8	5	8	8
	(A2)	—	—	—	—	—	STO-40	—	—
	平均粒子径(nm)	—	—	—	—	—	25	—	—
重合体エマルジョン粒子(B)	種類	B−1	B−1	B−1	B−3	B−2	B−1	B−1	B−4
	(物性1)数平均粒子径	40	40	40	180	130	40	40	100
アルコキシシラン類(C)		TEOS	MS56	MS56	MS56	MS56	MS56	MS56	MS56
A(A1／A2)／B／C		100/100/161	100/100/161	100/100/52	50/100/52	100/100/161	30/70/100/52	100/100/52	100/100/161
A(A1／A2)／B'／C'		100/100/45	100/100/90	100/100/30	50/100/30	100/100/90	30/70/100/30	100/100/30	100/100/90
(物性3)表面粗さ	Rz(nm)	80	85	90	300	80	120	90	250
	Ra(nm)	8.0	6.0	9.0	9.0	5.0	9.0	9.0	5.0
	Ra/Rz	0.1	0.071	0.1	0.03	0.0625	0.075	0.1	0.02
(物性4)水接触角(°)		14	10	5.0	14	14	5.0	5.0	15
(物性5)水酸基存在割合		0.06	0.06	0.08	0.03	0.04	0.06	0.06	0.04
(物性6)空隙率	(%)	15	12	15	18	12	19	15	12
(評価1)防汚性		○	○	○	○	○	○	○	○
(評価2)密着性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
(評価3)滑雪性1	5℃	5.0	5.0	10	25	20	10	10	20
	20℃	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
(評価4)滑雪性2		○	○	○	△	△	○	○	△
(評価5)防曇性		○	○	○	○	○	○	○	○

[0173]

[表2]

			実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
基材			PC	PC	PC	PC	PC	PC	PC	PC	PC
中間層			—	B－1	—	—	—	—	—	—	—
金属酸化物(A)	(A1)		ST-OS	ST-OS	ST-OS	ST-OS	ST-OXS	STO-40	—	ST-O	ST-OS
		平均粒子径(nm)	8	8	8	8	5	25	—	15	8
	(A2)		—	—	—	—	—	—	—	—	—
		平均粒子径(nm)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
重合体エマルジョン粒子(B)	種類		B－1	B－1	B－1	B－1	B－1	B－2	CTX807M	B－3	B－1
	(物性1)数平均粒子径		40	40	40	40	40	130	—	180	40
アルコキシシラン類(C)			TEOS	MS56	TEOS	TEOS	MS56	MS56	—	—	TEOS
A(A1／A2)／B／C			200/100/161	100/100/52	30/100/161	100/100/161	100/10/161	30/100/161	—	100/80/0	100/100/161
A(A1／A2)／B'／C'			200/100/45	100/100/30	30/100/45	100/100/45	100/10/90	30/100/90	—	100/80/0	100/100/45
(物性3)表面粗さ	Rz(nm)		18	90	70	36	4.0	320	4.0	600	800
	Ra(nm)		8.0	9.0	8.0	4.0	5.0	5.0	3.0	15.0	20.0
	Ra/Rz		0.444	0.100	0.114	0.11	1.250	0.016	0.75	0.025	0.025
(物性4)水接触角(°)			3.0	5.0	50	8.0	19	8.0	95	20	60
(物性5)水酸基存在割合			0.04	0.06	0.02	0.05	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01
(物性6)空隙率	(%)		10	15	19	14	12	18	2	18	18
(評価1)防汚性			△	○	△	△	△	△	×	△	×
(評価2)密着性			○	◎	○	△	×	×	○	△	×
(評価3)滑雪性1	5℃		20	10	80	5	90	60	90	30	80.0
	20℃		5	5	45	5	45	30	90	20	60.0
(評価4)滑雪性2			△	○	×	△	×	×	×	×	×
(評価5)防曇性			○	○	×	○	△	○	×	△	×

[0174] 表１及び表２中にて、「Ａ（Ａ１／Ａ２）／Ｂ／Ｃ」は、コーティング組

成物の総量（１００質量％）に対する、各成分の金属酸化物（Ａ）、重合体エマルジョン粒子（Ｂ）、アルコキシシラン類（Ｃ）の質量比（配合比率）を表す。また、「Ａ（Ａ１／Ａ２）／Ｂ’／Ｃ’」は、塗膜としたときの総量（１００質量％）に対する、各成分の金属酸化物（Ａ）、重合体エマルジョン粒子（Ｂ）の縮合物（Ｂ’）、アルコキシシラン類（Ｃ）の縮合物（Ｃ’）の質量比（含有比率）の計算値を表す。

[0175] ＜ハードコート塗膜＞

下記の製造例におけるハードコート塗膜に関する各種の物性及び評価は、下記の方法で測定及び評価した。

[0176] （１）平均粒子径［ｎｍ］

金属酸化物（Ａ）について、５０，０００～１００，０００倍に拡大し、球状の金属酸化物（Ａ）の粒子が１００個～２００個写るように調整して透過型顕微鏡写真を撮影した。次いで、撮影された各金属酸化物（Ａ）の粒子径（長径と短径）を測定し、それらの平均値（（長径＋短径）／２）を求め、平均粒子径とした。

[0177] （２）膜厚［μｍ］

基材上に塗布されたハードコート塗膜の原料組成物（以下、「コーティング組成物」と称する）をハードコート塗膜としたのち、当該ハードコート塗膜の膜厚を光学式膜厚計（（株）スペクトラスコープ製、品番：ＭＨＡＡ－１００Ｗ）を用いて測定した。

[0178] （３）ヘイズ［％］

後述する実施例及び比較例で製造した試験板（基材及びハードコート塗膜）について、日本国日本電色工業株式会社製濁度計ＮＤＨ２０００を用いて、ＪＩＳ　Ｋ７１３６に規定される方法により、ヘイズ（曇り度）を測定した。

[0179] （４）微小硬度試験

フィッシャー・インストルメンツ製フィッシャースコープ（型番：Ｈ－１００ＣＳ）を用いた押込み試験（試験条件；圧子：ビッカース四角錐ダイヤ

モンド圧子、荷重条件：１ｍＮ／２０ｓｅｃ、クリープ：５ｓｅｃ、除荷条件：－１ｍＮ／２０ｓｅｃ、測定荷重範囲０．４ｍＮ～１ｍＮ、荷重時および除荷時にそれぞれ等間隔に２００点ずつ測定、クリープ時に等間隔に１０点測定）により微小硬度を測定し、下記式（３）～（６）を荷重０．４ｍＮ～１ｍＮの範囲で計算することにより、最大押込み変形量h_{max}及び弾性回復率W_{ER}を算出した。

[0180] ここで、塗膜に圧子で連続的に０（ゼロ）からＦまで荷重をかけたときの塗膜の押込み変形量h_{max}とすると、塗膜がh_{max}変形するために使用されたエネルギー（初期塑性変形エネルギー：$E_{p,initial}$）は下記式（３）で与えられる。

[0181] [数3]

$$E_{p,initial}=\int_0^{hmax}F_1(h) \qquad (3)$$

[0182] その後、除荷（荷重ゼロ）したときに変形量がh_{min}まで戻るとすると、$h_{max}\Rightarrow h_{min}$まで変形が戻るのに使用されたエネルギー（弾性回復エネルギー：E_e）は下記式（４）で与えられる。

[0183] [数4]

$$E_e=\int_{hmax}^{hmin}F_2(h) \qquad (4)$$

[0184] したがって、最終的にこの微小硬度試験で塑性変形に使用されたエネルギーE_pは、下記式（５）で与えられる。

$$E_p=E_{p,initial}-E_e \qquad (5)$$

[0185] 弾性回復率W_{ER}は、微小硬度試験で消費された全エネルギーのうち弾性回復性に使用されたエネルギーの割合を示したものをいい、下記式（６）で与えられる。

$$W_{ER}=E_e/(E_e+E_p) \qquad (6)$$

[0186] （５）重合体エマルジョン粒子の数平均粒子径

後述する合成例により製造した重合体粒子（Ｃ）の数平均粒子径は、動的光散乱式粒度分布測定装置（日機装社製、商品名マイクロトラックＵＰＡ）

により測定した。

[0187] （６）擦過性

ハードコート塗膜表面をスチールウール（＃０）にて手で往復５回こすり、その後ティッシュペーパーやドライエアーにて表面についたスチールウールの粉を除去した後、上記「（３）ヘイズ［％］」に記載の方法で試験後の試験板のヘイズを測定し、スチールウール試験前後のヘイズ変化量から塗膜の擦過性を以下のように評価した。スチールウールで擦ったときの圧力は、１３０～１５０ｇｆ／ｃｍ^2、速度は約１ｃｍ／秒であった。

ヘイズ変化量≦５．０・・・擦過性評価「○」

ヘイズ変化量＞５．０・・・擦過性評価「×」

[0188] （７）防曇性

後述する製造例で得られたハードコート塗膜を、８０℃の蒸気に１０秒間、塗膜面を曝した後に、目視で曇り度合いを判定し、防曇性を以下の基準で評価した。

○：良好（曇りなし）

△：部分的に曇り有り

×：曇りあり

[0189] ［重合体エマルジョン（Ｂ）の調製］

以下、後述する実施例及び比較例において用いた重合体エマルジョン粒子の合成例を記載する。

[0190] ＜重合体エマルジョン粒子（Ｂ－５）水分散体の合成＞

還流冷却器、滴下槽、温度計及び撹拌装置を有する反応器に、イオン交換水４１０ｇ、及びドデシルベンゼンスルホン酸１０％水溶液２２ｇを投入した後、撹拌しながら８０℃に加温して混合液（１）を得た。

[0191] 得られた混合液（１）に、コア層としてジメチルジメトキシシラン６５ｇ及びフェニルトリメトキシシラン（ｂ１－３）３７ｇの混合液（２）を、反応容器中の温度を８０℃に保った状態で約２時間かけて滴下して混合液（３）を得た。その後、反応容器中の温度が８０℃の状態で混合液（３）を約１

時間撹拌した。

[0192] 次に、得られた混合液（３）に、シェル層としてアクリル酸ブチル５０ｇ、ジエチルアクリルアミド９０ｇ、テトラエトキシシラン（ｂ１－３）１２０ｇ、フェニルトリメトキシシラン（ｂ１－３）５０ｇ、及び３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（ｂ１－３）１．３ｇの混合液（４）と、アクリル酸３ｇ、反応性乳化剤（商品名「アデカリアソープＳＲ－１０２５」、旭電化（株）製、固形分２５質量％水溶液）８ｇ、過硫酸アンモニウムの２質量％水溶液３３ｇ、及びイオン交換水１０００ｇの混合液（５）とを、反応容器中の温度を８０℃に保った状態で約２時間かけて同時に滴下して混合物（６）を得た。さらに熱養生として、反応容器中の温度が８０℃の状態で混合物（６）を約２時間撹拌した。

[0193] その後、混合物（６）を室温まで冷却し、１００メッシュの金網で濾過し、製水で濃度を調整して数平均粒子径６０ｎｍの重合体エマルジョン粒子（Ｂ－５）の水分散体（固形分１４質量％、ｐＨ３．２）を得た。

[0194] ＜重合体エマルジョン粒子（Ｂ－６）水分散体の合成＞

還流冷却器、滴下槽、温度計及び撹拌装置を有する反応器に、イオン交換水１０４０ｇ、及びドデシルベンゼンスルホン酸の１０％水溶液（ライポンＬＨ－２００、花王（株）製）６０ｇを投入した後、撹拌しながら８０℃に加温して混合液（１）を得た。

[0195] 得られた混合液（１）に、メチルトリメトキシシラン０．４ｇ、ジメチルジメトキシシラン１７ｇ及びフェニルトリメトキシシラン（ｂ１－３）１１ｇの混合液（２）を反応容器中の温度を８０℃に保った状態で約２時間かけて滴下して混合液（３）を得た。その後、反応容器中の温度が８０℃の状態で混合液（３）を約１時間撹拌した。

[0196] 次に、得られた混合液（３）に、シェル層としてアクリル酸ブチル１１ｇ、ジエチルアクリルアミド５９ｇ、アクリル酸４ｇ、反応性乳化剤（商品名「アデカリアソープＳＲ－１０２５」、旭電化（株）製、固形分２５質量％水溶液）３．０ｇ、過硫酸アンモニウムの２質量％水溶液３０ｇ、及びイオ

ン交換水９００ｇの混合液（４）とを、反応容器中の温度を８０℃に保った状態で約２時間かけて同時に滴下して混合物（５）を得た。さらに熱養生として、反応容器中の温度が８０℃の状態で混合物（５）を約２時間撹拌した。

[0197] その後、混合物（５）を室温まで冷却し、１００メッシュの金網で濾過し、精製水で濃度を調整して数平均粒子径１９ｎｍの重合体エマルジョン粒子（Ｂ－６）の水分散体（固形分６．２質量％、ｐＨ３．２）を得た。

[0198] 〔製造例１〕

重合体エマルジョン（Ｂ）として上記で調整した「Ｂ－５」、金属酸化物（Ａ）として水分散コロイダルシリカ「Ａ－１」（商品名「スノーテックスＯＸＳ」（ＳＴ－ＯＸＳ）、日産化学工業（株）製、固形分１０質量％、平均粒子径５ｎｍ）、及びアルコキシシラン（Ｃ）としてトリス－（トリメトキシシリルプロピル）イソシアヌレート（商品名「ＫＢＭ９６５９」、信越化学工業（株）製）を表３に記載の固形分質量比（Ａ：Ｃ：Ｂ質量比率）で混合した。

[0199] 上記のようにして得られたコーティング組成物を、バーコーターを用いて膜厚が６．０μｍとなるように基材（タキロン（株）製ポリカーボネートプレート（品番：１６００、厚み：２μｍ）へ塗布した後、１３０℃で３０分間乾燥し、ハードコート塗膜を得た。

[0200] このとき、上記塗膜中の組成比（コーティング組成物の固形分換算で計算した各成分の質量比率と同様）は、（Ａ）／（Ｃ）／（Ｂ）＝１００／１００／１００となった。評価結果を表３に示す。また、微小硬度試験に供した結果得られたＦ－ｈ曲線を図２に示す。

[0201] 〔製造例２〕

金属酸化物（Ａ）として水分散コロイダルシリカ「Ａ－２」（商品名「スノーテックスＯＳ」（ＳＴ－ＯＳ）、日産化学工業（株）製、固形分２０質量％、平均粒子径８～１１ｎｍ）に変更した以外は製造例１と同様にしてハードコート塗膜を得た。評価結果を表

３に示す。

[0202] 〔製造例３〕

アルコキシシラン（Ｃ）として１，６－ビス（トリメトキシシリル）ヘキサン（商品名「ＫＢＭ－３０６６」、信越化学工業（株）製）に変更した以外は実施例１３と同様にしてハードコート塗膜を得た。評価結果を表３に示す。

[0203] 〔製造例４〕

重合体粒子（Ｂ）を用いなかった以外は、製造例１と同様にしてハードコート塗膜を得た。評価結果を表３へ示す。

[0204] 〔製造例５〕

重合体エマルション粒子（Ｂ）を上記で調整した「Ｂ－６」に変更した以外は、製造例１と同様にしてハードコート塗膜を得た。評価結果を表３へ示す。

[0205] 〔製造例６〕

アルコキシシラン（Ｃ）としてメチルトリメトキシシラン（商品名「ＫＢＭ－１３」、信越化学工業（株）製）に変更した以外は製造例１と同様にしてハードコート塗膜を得た。評価結果を表３に示す。

[0206] 〔製造例７〕

アルコキシシラン（Ｃ）としてテトラエトキシシラン（商品名「ＫＢＥ－０４」、信越化学工業（株）製）に変更し、さらに（Ｃ）の組成比を表３に示すように変更した以外は製造例１と同様にしてハードコート塗膜を得た。評価結果を表３に示す。

[0207] ［製造例８］

製造例１と同様の基材の片側の表面に粘着剤層として、ＡＤ－１（東日本塗料性スーパーエクセルプライマー）をスプレーにて塗布し、２５℃、５０％ＲＨ雰囲気下で２４時間乾燥させた。その後、基材を上記粘着剤層付きとし、さらに（Ｃ）の組成比を表３に示すように変更した以外は製造例１と同様にしてハードコート塗膜を得た。評価結果を表３に示す。

[0208] ［製造例９］

アルコキシシラン（Ｃ）として３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（商品名「ＫＢＭ－４０３」、信越化学工業（株）製）に変更した以外は製造例１と同様にしてハードコート塗膜を得た。評価結果を表３に示す。また、微小硬度試験に供した結果得られたＦ－ｈ曲線を図３に示す。

[0209]

[表3]

	製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5	製造例6	製造例7	製造例8	製造例9
金属酸化物(A)	ST-OXS	ST-OS	ST-OXS	ST-OXS	ST-OXS	ST-OXS	ST-OXS	ST-OXS	ST-OXS
加水分解性珪素化合物(C)	KBM9659	KBM9659	KBM3066	KBM9659	KBM9659	KBM13	KBE04	KBM9659	KBM403
重合体エマルジョン粒子(B)	B−5	B−5	B−5	-	B−6	B−5	B−5	B−5	B−5
(A)の組成比	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(C)の組成比	100	100	100	100	100	100	10	10	100
(B)の組成比	100	100	100	0	100	100	100	100	100
基材	PC	PC	PC	PC	PC	PC	PC	PC	PC
(2)膜厚[μm]	5.0	5.0	5.0	2.8	4.6	7.6	4.2	3.0	4.8
(3)ヘイズ[%]	1.3	0.8	8.3	0.6	1.3	1.5	2.3	1.2	1.0
(4)h_{max}	0.42	0.37	0.31	0.23	0.28	0.29	0.44	0.37	0.39
(4)W_{ER}	0.56	0.54	0.72	0.70	0.69	0.64	0.51	0.56	0.45
(5)重合体エマルジョン粒子の数平均粒子径	60nm	60nm	60nm	60nm	40nm	19nm	60nm	40nm	60nm
(6)擦過性	○	○	○	○	○	○	○	○	×
(7)防曇性	△	△	△	×	△	△	△	△	△

[0210] 〔実施例１３〕

表４に記載の配合比率で、実施例１と同様にしてコーティング組成物を得た。次に、基材（５ｃｍ×５ｃｍのポリカーボネート）に、上記コーティング組成物を、ディップコーターを用いて膜厚が５００ｎｍとなるよう塗布した後、２５℃で２４時間乾燥して部材を得た。得られた部材の評価結果を表４に示す。

[0211] 〔実施例１４〕

表４に記載の配合比率で、実施例１と同様にしてコーティング組成物を得た。次に、基材（５ｃｍ×５ｃｍのポリカーボネート）に、上記コーティング組成物を、ディップコーターを用いて膜厚が５００ｎｍとなるよう塗布した後、２５℃で２４時間乾燥して部材を得た。得られた部材の評価結果を表４に示す。

[0212] 〔比較例６〕

表４に記載の配合比率で、実施例１と同様にしてコーティング組成物を得た。次に、基材（５ｃｍ×５ｃｍのポリカーボネート）に、上記コーティング組成物を、ディップコーターを用いて膜厚が５００ｎｍとなるよう塗布した後、２５℃で２４時間乾燥して部材を得た。得られた部材の評価結果を表４に示す。

[0213]

[表4]

		実施例13	実施例14	比較例6
基材		PC	PC	PC
中間層(ハードコート層)		―	―	―
金属酸化物(A)	(A1)	ST-OXS	ST-OXS	ST-OXS
	平均粒子径(nm)	5	5	5
	(A2)	―	―	―
	平均粒子径(nm)	―	―	―
重合体エマルジョン粒子(B)	種類	B－1	B－1	B－1
	(物性1)数平均粒子径	40	40	40
アルコキシシラン類(C)		MS56	MS56	MS56
A(A1／A2)／B／C		100/100/71	100/100/53	100/100/17.8
A(A1／A2)／B'／C'		100/100/40	100/100/30	100/100/10
(物性3)表面粗さ	Rz(nm)	200	300	400.0
	Ra(nm)	8.0	6.0	5.0
	Ra/Rz	0.04	0.020	0.013
(物性4)水接触角(°)		9	8	7
(物性5)水酸基存在割合		1.2	1.5	2.4
(物性6)空隙率	(%)	19	19	35
(評価1)防汚性		○	○	×
(評価2)密着性		◎	◎	×
(評価3)滑雪性1	5℃	7.0	8.0	15.0
	20℃	5.0	5.0	5.0
(評価4)滑雪性2		○	○	×
(評価5)防曇性		○	○	○

[0214] ＜ハードコート層／防汚層の積層＞

〔実施例１５〕

製造例２で得たハードコート層の上部に実施例１と同様にして得たコーティング組成物ディップコーターを用いて膜厚が５００ｎｍとなるよう塗布した後、２５℃で２４時間乾燥して部材を得た。得られた部材の評価結果を表５に示す。

[0215] 〔実施例１６〕

製造例３で得たハードコート層の上部に実施例１と同様にして得たコーティング組成物ディップコーターを用いて膜厚が５００ｎｍとなるよう塗布した後、２５℃で２４時間乾燥して部材を得た。得られた部材の評価結果を表５に示す。

[0216]

[表5]

		実施例15	実施例16
基材		PC	PC
中間層(ハードコート層)		製造例2	製造例3
金属酸化物(A)	(A1)	ST-OS	ST-OS
	平均粒子径 (nm)	8	8
	(A2)	―	―
	平均粒子径 (nm)	―	―
重合体エマルジョン粒子(B)	種類	B－1	B－1
	(物性1)数平均粒子径	40	40
アルコキシシラン類(C)		TEOS	TEOS
A(A1／A2)／B／C		100/100/161	100/100/161
A(A1／A2)／B'／C'		100/100/45	100/100/45
(物性3)表面粗さ	Rz (nm)	80	80
	Ra (nm)	8.0	8.0
	Ra/Rz	0.1	0.1
(物性4)水接触角(°)		14	14
(物性5)水酸基存在割合		0.06	0.06
(物性6)空隙率	(%)	15	15
(評価1)防汚性		○	○
(評価2)密着性		◎	◎
(評価3)滑雪性1	5℃	5.0	5.0
	20℃	5.0	5.0
(評価4)滑雪性2		○	○
(評価5)防曇性		○	○

[0217] 本出願は、２０１５年６月２５日に日本国特許庁へ出願された日本特許出願（特願２０１５－１２７８７９号）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0218] 本発明に係る塗膜は、雪の付着する可能性のある、屋外の各種部材に用いることが可能である。特に、熱が発生しにくいＬＥＤ信号機、ＬＥＤヘッドランプ、及びＬＥＤレンズに加えて、屋外用表示板、及び樹脂窓に含まれる機能性部材に対して、雪の除去の軽減及び安全性の観点から、産業上の利用可能性を有している。

請求の範囲

[請求項1] 金属酸化物と重合体粒子とを含み、

十点平均粗さが、５ｎｍ以上３００ｎｍ以下である、

塗膜。

[請求項2] 前記十点平均粗さに対する算術平均粗さが、０．０以上３．０以下である、

請求項１に記載の塗膜。

[請求項3] 水接触角が、４０度以下である、

請求項１又は２に記載の塗膜。

[請求項4] 塗膜表面の水酸基存在割合が、０．０３以上０．２以下である、

請求項１～３のいずれか一項に記載の塗膜。

[請求項5] 塗膜の空隙率が、２０％未満である、

請求項１～４のいずれか一項に記載の塗膜。

[請求項6] 前記金属酸化物の平均粒子径が、１．０ｎｍ以上４００ｎｍ以下である、

請求項１～５のいずれか一項に記載の塗膜。

[請求項7] 前記重合体粒子の平均粒子径が、１０ｎｍ以上８００ｎｍ以下である、

請求項１～６のいずれか一項に記載の塗膜。

[請求項8] 基材の少なくとも片面に、金属酸化物と重合体エマルジョン粒子とを含むコーティング組成物を、塗布及び乾燥して得られる、

請求項１～７のいずれか一項に記載の塗膜。

[請求項9] 基材と直接接触する塗膜であって、基材と直接接触する面に少なくとも１層の中間層を備える、

請求項１～８のいずれか一項に記載の塗膜。

[請求項10] 前記中間層は、ウレタン樹脂、アクリルウレタン樹脂、カチオン性樹脂、及びアクリルシリコーン樹脂からなる群より選ばれる少なくとも１種を含む、

請求項９に記載の塗膜。

[請求項11] 前記中間層は、ハードコート層を含み、

前記ハードコート層は、金属酸化物を含む、

請求項９に記載の塗膜。

[請求項12] 前記ハードコート層は、下記式（１）で表される原子団を１分子中に３～２０個有する多官能シランをさらに含む、

請求項１１に記載の塗膜。

$R^1{}_nSiX_{3-n}A-$ （１）

（式中、R^1は水素、炭素数１～１０のアルキル基、アルケニル基若しくはアルキニル基、又はアリール基を示し、これらの置換基上にさらにハロゲン基、ヒドロキシ基、メルカプト基、アミノ基、（メタ）アクリロイル基、又はエポキシ基を有していてもよく、Ｘは、加水分解基を示し、ｎは、０～２の整数であり、Ａは、メチレン基を２～２０個含む部位を示し、メチレン基上にさらに置換基を有してもよい。）

[請求項13] 着雪防止用又は防曇用である、

請求項１～１２のいずれか一項に記載の塗膜。

[請求項14] 金属酸化物と重合体エマルジョン粒子とを含むコーティング組成物を塗布する、塗布工程と、

５．０℃以上８０℃以下で乾燥する、乾燥工程と、

３０℃以上１５０℃以下、及び湿度４０％ＲＨ以上１００％ＲＨ以下の環境下で養生する、養生工程と、

を有する、請求項１～１３のいずれか一項に記載の塗膜の製造方法。

[請求項15] 前記塗布工程は、スプレーコーティング法で塗布、又はＤＩＰコーティング法で基材の両面を同時に塗布する工程である、

請求項１４に記載の塗膜の製造方法。

[請求項16] 着雪防止性を付与するための、金属酸化物と重合体エマルジョン粒

子とを含むコーティング組成物の利用。

[請求項17] 基材と、該基材上に請求項１～１３のいずれか一項に記載の塗膜とを含む、

機能性部材。

[請求項18] 設置角度を、地面に対して１０度以上１４０度以下にして用いられる、

請求項１７に記載の機能性部材。

[請求項19] 前記基材の形状が、非平面である、

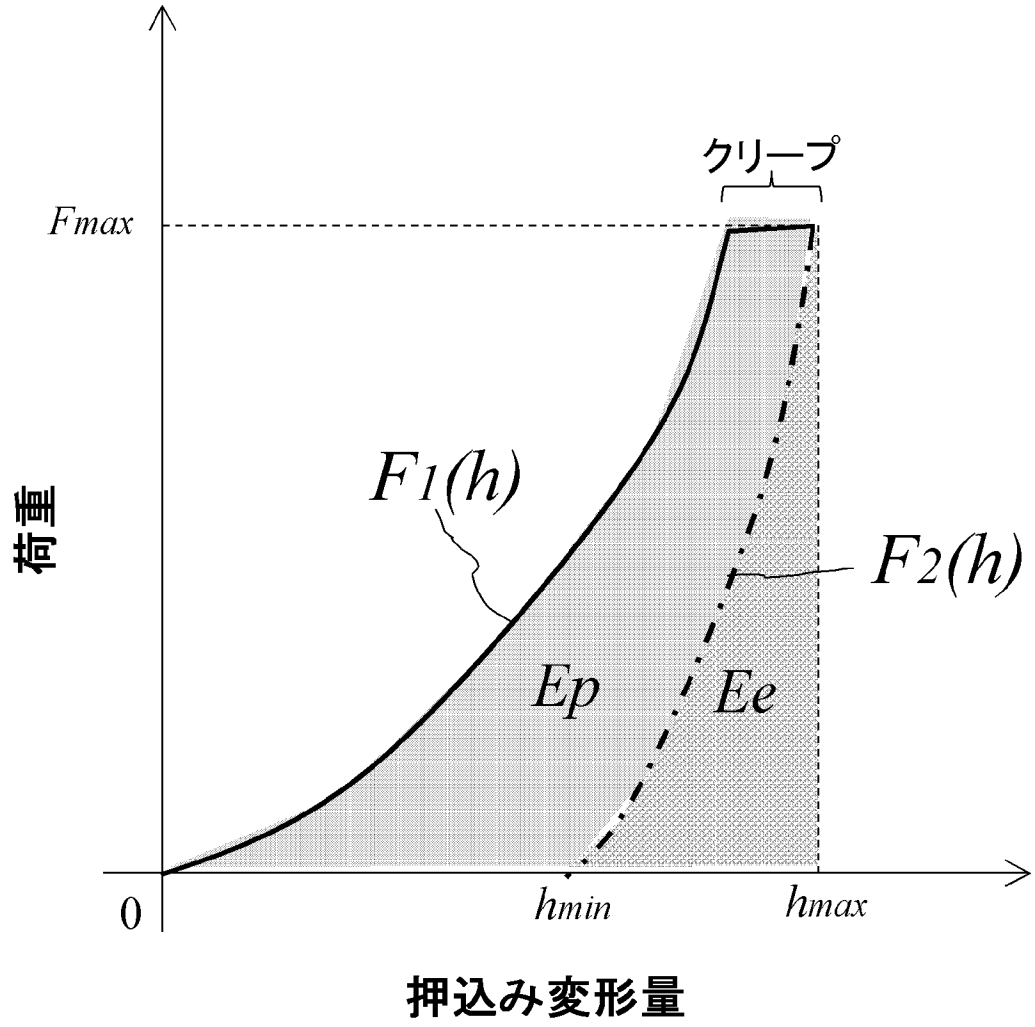
請求項１７又は１８に記載の機能性部材。

[請求項20] 請求項１７～１９のいずれか一項に記載の機能性部材を備える、

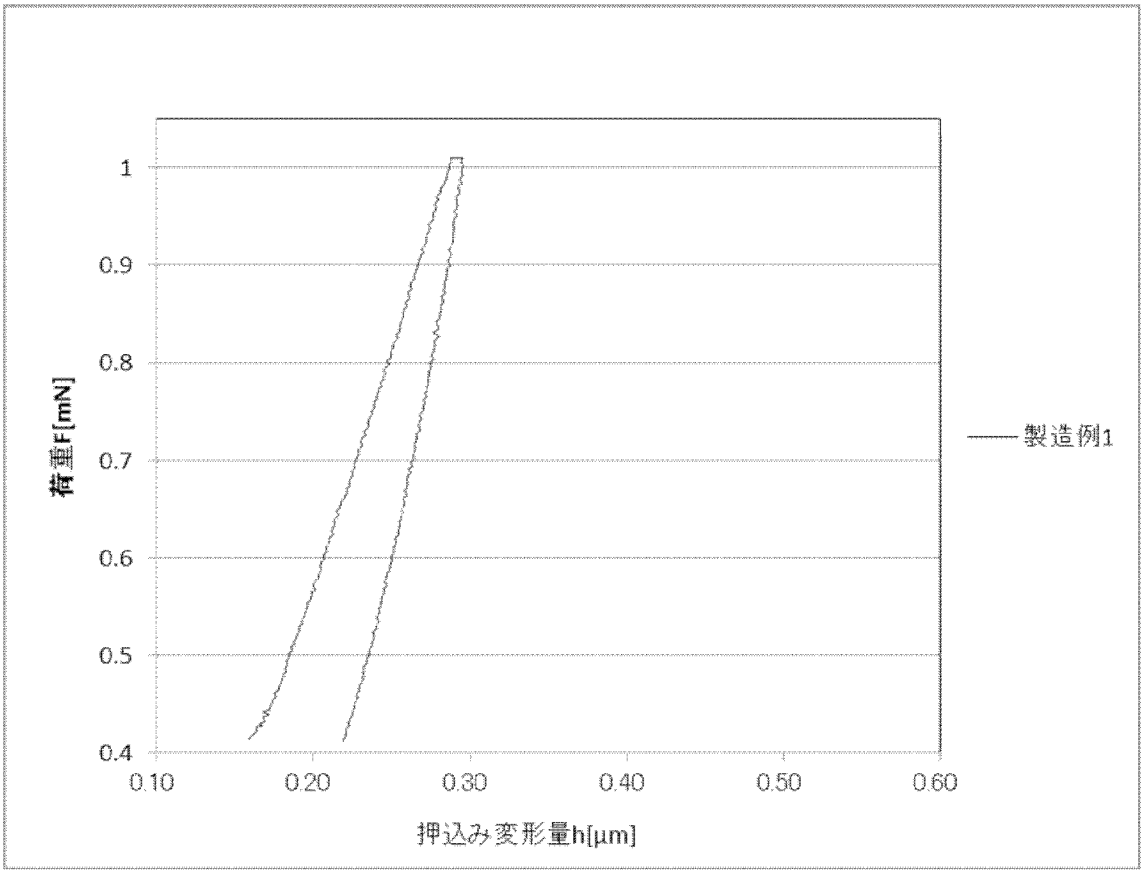
ＬＥＤ信号機、ＬＥＤヘッドランプ、ＬＥＤ用レンズ、ヘッドランプ、及び屋外用表示板からなる群より選択される、

屋外用部材。

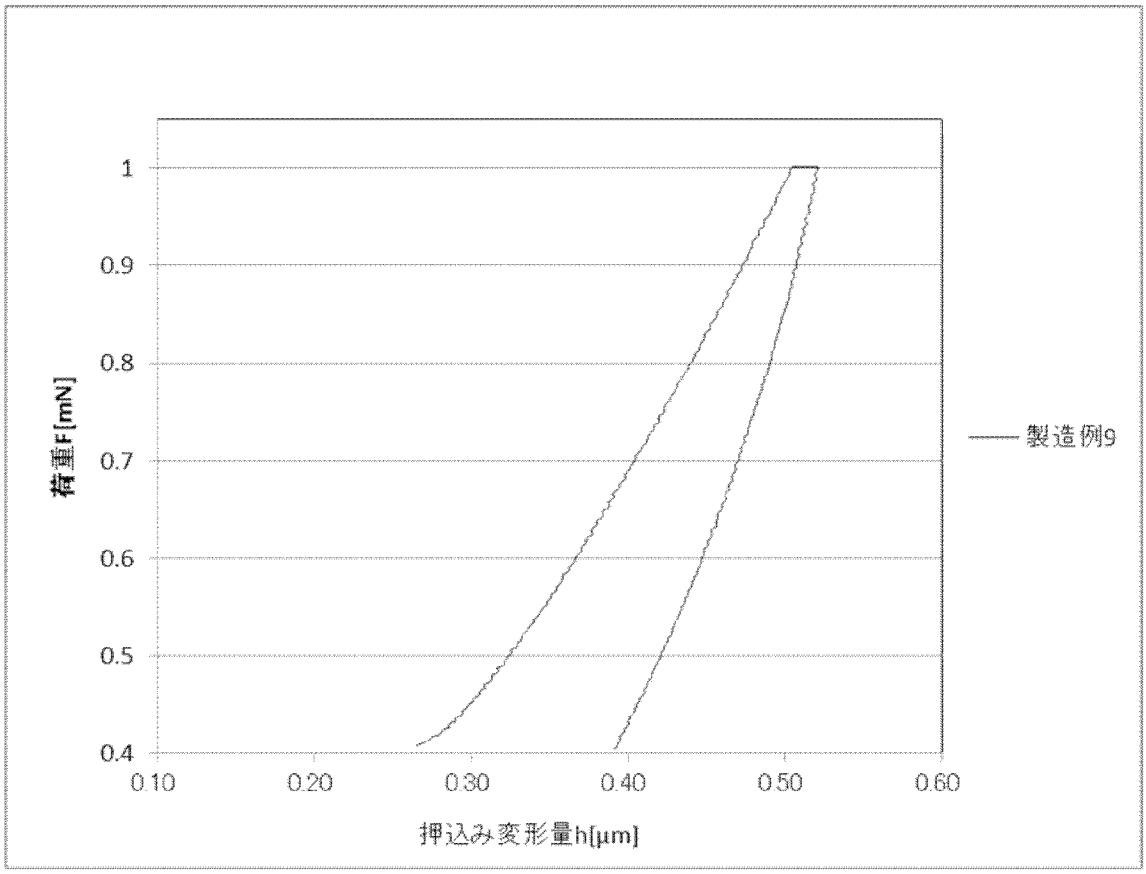
[図1]



[図2]


荷重F[mN]
1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.10
0.20
0.30
0.40
0.50
0.60
押込み変形量h[μm]
製造例1

[図3]


荷重F[mN]
1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.10
0.20
0.30
0.40
0.50
0.60
押込み変形量h[μm]
製造例9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/068871

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C09D201/00(2006.01)i, *B05D5/08*(2006.01)i, *B05D7/24*(2006.01)i, *C09D5/02*(2006.01)i, *C09D5/16*(2006.01)i, *C09D7/12*(2006.01)i, *F21S8/10*(2006.01)i, *F21V3/04*(2006.01)i, *G08G1/095*(2006.01)i, *G09F7/00*(2006.01)i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09D1/00-201/10, B05D5/08, B05D7/24, F21S8/10, F21V3/04, G08G1/095, G09F7/00, C09L3/18, B32B1/00-43/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2009-255490 A (Fujifilm Corp.), 05 November 2009 (05.11.2009), claims 1, 2; paragraphs [0001], [0022], [0024], [0025], [0122], [0127], [0136]; examples (Family: none)	1-15,17-20
Y	JP 2014-205736 A (Asahi Kasei Corp.), 30 October 2014 (30.10.2014), claim 1; paragraph [0083] (Family: none)	1-15,17-20
Y	JP 2001-106973 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 17 April 2001 (17.04.2001), claims 1, 8; paragraphs [0001], [0016]; examples (Family: none)	16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"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)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"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
"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
"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
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
25 July 2016 (25.07.16)	02 August 2016 (02.08.16)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/068871

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 2001-131480 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 15 May 2001 (15.05.2001), claim 1; paragraph [0014]; examples (Family: none)	16
Y	JP 2011-111533 A (Asahi Kasei E-materials Corp.), 09 June 2011 (09.06.2011), claim 1; paragraphs [0006], [0026] to [0031] (Family: none)	16

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０６８８７１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09D201/00(2006.01)i, B05D5/08(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, C09D5/02(2006.01)i, C09D5/16(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, F21S8/10(2006.01)i, F21V3/04(2006.01)i, G08G1/095(2006.01)i, G09F7/00(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09D1/00-201/10, B05D5/08, B05D7/24, F21S8/10, F21V3/04, G08G1/095, G09F7/00, C09L3/18, B32B1/00-43/00

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

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

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）

Ｃ．　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 2009-255490 A（富士フイルム株式会社）2009.11.05, 請求項１、２、段落[0001]、[0022]、[0024]、[0025]、[0122]、[0127]、[0136]、実施例（ファミリーなし）	1-15, 17-20
Y	JP 2014-205736 A（旭化成株式会社）2014.10.30, 請求項１、段落[0083]（ファミリーなし）	1-15, 17-20
Y	JP 2001-106973 A（昭和電工株式会社）2001.04.17, 請求項１、８、段落[0001]、[0016]、実施例（ファミリーなし）	16

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「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
「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
「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）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「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
「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
「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
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２５．０７．２０１６	０２．０８．２０１６

国際調査機関の名称及びあて先
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

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｚ　３６４６
吉岡　沙織
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８０

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 2001-131480 A (昭和電工株式会社) 2001.05.15, 請求項１、段落[0014]、実施例（ファミリーなし）	16
Y	JP 2011-111533 A (旭化成イーマテリアルズ株式会社) 2011.06.09, 請求項１、段落[0006]、[0026]～[0031]（ファミリーなし）	16