

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-123766

(P2004-123766A)

(43) 公開日 平成16年4月22日(2004.4.22)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C09D 201/00	C09D 201/00	2H048
C09D 5/00	C09D 5/00	2K009
C09D 7/12	C09D 7/12	4J038
C09D 183/02	C09D 183/02	
C09D 183/04	C09D 183/04	
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 27 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2002-285363 (P2002-285363)	(71) 出願人	000010087
(22) 出願日	平成14年9月30日 (2002.9.30)		東陶機器株式会社
			福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号
		(72) 発明者	安藤 茂
			福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内
		(72) 発明者	柴戸 雅博
			福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内
		(72) 発明者	小林 敏男
			福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内
		Fターム(参考)	2H048 FA04 FA05 FA07 FA09 FA12 FA24
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コーティング用組成物

(57) 【要約】

【課題】 ガラスやプラスチックなどの基材に波長選択反射などの機能を有する光学多層膜を形成する際に利用可能なナトリウムD線波長における屈折率が1.9以上の高屈折率膜を備えた製膜体を形成するコーティング用組成物を提供する。

【解決手段】 高屈折率塗膜を形成するコーティング用組成物において、少なくとも下記の成分(A)及び成分(B)、成分(C)、成分(D)を含有し、成分(A)の含有される量が成分(C)100重量部に対して350～1200重量部である。

(A) 粒子直径1～100nmの微粒子であり、ルチル型の結晶構造を有する酸化チタン、(B) 複素環系窒素化合物、(C) バインダー前駆体、(D) 有機溶剤。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

高屈折率塗膜形成用のコーティング用組成物において、少なくとも下記の成分（A）及び成分（B）、成分（C）、成分（D）を含有し、成分（A）の含有される量が成分（C）100重量部に対して350～1200重量部であることを特徴とする高屈折率塗膜形成用のコーティング用組成物。

（A）粒子直径1～100nmの微粒子であり、ルチル型の結晶構造を有する酸化チタン。

（B）複素環系窒素化合物。

（C）バインダー前駆体。

（D）有機溶剤。

10

【請求項 2】

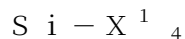
前記成分（A）が、平均粒子径がD50で50nm以下で分散したルチル型の結晶構造を有する酸化チタンであることを特徴とする請求項1に記載の高屈折率塗膜形成用のコーティング用組成物。

【請求項 3】

前記成分（B）が、ピリジンであることを特徴とする請求項1から2に記載の高屈折率塗膜形成用のコーティング用組成物。

【請求項 4】

下記一般式



で表される有機ケイ素化合物または／およびその高重合体（式中、 X^1 は加水分解性基、または水酸基を表す。）である成分（E）

を含有することを特徴とする請求項1から3に記載の高屈折率塗膜形成用のコーティング用組成物。

20

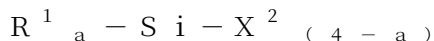
【請求項 5】

前記成分（C）が、電子線、放射線、紫外線、赤外線、熱から選ばれる少なくとも1種のエネルギーを与えることによって、架橋反応を示すような反応性官能基を有する有機ケイ素化合物であることを特徴とする請求項1から4に記載の高屈折率塗膜形成用のコーティング用組成物。

30

【請求項 6】

前記成分（C）が、一般式



で表される有機ケイ素化合物（式中、 R^1 は炭素数が3以上の置換又は非置換の有機基を表し、 X^2 は加水分解性基、または水酸基を表す。 a は1～3の整数である。）および／またはその高重合体であることを特徴とする請求項1から5に記載の高屈折率塗膜形成用のコーティング用組成物。

【請求項 7】

光重合開始剤を含有することを特徴とする請求項5から6に記載の高屈折率塗膜形成用のコーティング用組成物。

40

【請求項 8】

縮合触媒を含有することを特徴とする請求項5から7に記載の高屈折率塗膜形成用のコーティング用組成物。

【請求項 9】

前記成分（A）、前記成分（B）、前記成分（C）、光重合開始剤および縮合触媒の合計濃度が30重量％以下であることを特徴とする、請求項1から8に記載の高屈折率塗膜形成用のコーティング用組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

50

本発明は、プラスチックやガラス上に多層コートして特定波長を選択反射、または透過する機能性膜に利用される高屈折率塗膜を形成するコーティング用組成物に関する。くわしくは、建築物の窓ガラスや車載ガラス及びそれらに貼着して利用するフィルム、眼鏡用レンズ、カメラ用レンズ、ディスプレイ用フィルター等のプラスチックやガラス上に多層コートすることで特定波長を選択反射、または透過する機能性膜を実現するために、印刷、スピコート、ディップコート、スプレーコート、バーコート、ロールコート等のコーティング法などの湿式による成膜方法を用いて成膜するに好適な高屈折率塗膜を形成するコーティング用組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、スパッタ法、イオンプレーティング法、化学気相反応法を代表とする気相成長法による薄膜成形技術の進歩により、光学的多層干渉膜などの多層膜の研究が活発に行われている。例えば、2色フィルター、コールドミラー、ホットミラーなどには反射または反射防止膜の機能を有する多層干渉膜が用いられている。例えば所望の波長範囲を選択反射するためにガラス基板上に高屈折率の薄膜と低屈折率の薄膜を $\lambda/4$ なる光学厚みで交互に積層して得られる光の干渉効果を利用した多層膜が知られている。

【0003】

しかしながら例えば、窓ガラスを通して建物の内部に侵入する太陽光中の赤外線を遮断して室内温度の上昇を抑えて省エネルギーを行おうとする利用分野においては遮蔽したい面積が大であることが多く、このような薄膜成形技術を用いた光の干渉効果で実現しようとするならば、非常に高価なものになり経済的に実現することは困難である。

【0004】

また例えば、植物プラントにおいては、赤・遠赤色光可逆的反応の光受容体（フィトクロム）が発芽の生理反応に関与していることが明らかにされており、特定波長を遮蔽することで育成を早めることが期待されている。しかしながら植物プラントなどの利用分野においては遮蔽したい面積が大であることが多く、このような薄膜成形技術を用いた光の干渉効果で実現しようとするならば、非常に高価なものになり経済的に実現することは困難である。

【0005】

また例えば、ビニールハウスではハウス内が高温になりすぎると植物が発病するため、植物育成に必要な青色から赤色波長域は透過し、近赤外域だけを遮蔽することが期待されている。しかしながらビニールハウスなどの利用分野においては遮蔽したい面積が大であることが多く、このような薄膜成形技術を用いた光の干渉効果で実現しようとするならば、非常に高価なものになり経済的に実現することは困難である。

【0006】

また例えば、電子画像表示装置であるプラズマディスプレイパネル（PDP）では、発光体が周辺機器を誤動作させる近赤外線を発生させるため、近赤外域の遮蔽が求められている。しかしながら発光体の近赤外波長を遮蔽して誤動作を抑えるような利用分野においては遮蔽したい面積が大であることが多く、このような薄膜成形技術を用いた光の干渉効果で実現するならば、非常に高価なものになり経済的な負担が大きくなる。

【0007】

以上の例により、光の干渉効果による波長選択反射の機能を有し、利用面積が大であり、経済的に実現可能な製膜体が要望されていることが明らかにされた。この明らかにされた要望を実現するために有用な、高屈折率膜に関する技術提案がいくつものなされている。

【0008】

従来、屈折率が1.7以上の微粒子を含む有機ポリマー樹脂からなる膜が提案されている（例えば、特許文献1参照）。特許文献1では微粒子の添加量が、空気が混入しない65体積%以下が望ましいとし、屈折率が最大2.31の高屈折率被膜が提案されている。特許文献1は提案した膜の構造については言及していないが、記載内容から図1に示すような有機ポリマー101中に微粒子102が散在している状態を提案していると考えられ、

10

20

30

40

50

図 2 に示すような微粒子 202 を含む有機ポリマー 201 中に空気 203 が混入した構造は望ましくないとしている。本発明者は屈折率 2 以上を示した特許文献 1 に記載の実施例 3 および 5 の確認を試行錯誤で試したが再現するに至らなかった。記載とおりの結果が得られなかったのは、本発明者の実験方法に問題があったのではなく、特許文献 1 に発明の不備があったと考えるに至った。なぜなら特許文献 1 の実施例 3 においては屈折率 2.7 の酸化チタン 40 体積%と樹脂 60 体積%に配合したコーティング液を作成し屈折率 2.10 を得ているが、この実施例 3 の調合から算術的に求められる屈折率は、熱硬化型アクリル樹脂の屈折率が一般に 1.47 であるから、式 1 となり、屈折率 1.96 にしか成り得ない。

$$\text{式 1} \quad 2.7 \times 0.4 + 1.47 \times 0.6 = 1.96$$

10

さらには、配合表に界面活性剤が酸化チタンに対して 2 重量%と記載されているが、一般に界面活性剤の比重は 1、ルチル型酸化チタンの比重は 4.2 であるから、体積換算すると 8 体積%程度となり、式 1 の結果と合わせると、実施例 3 の調合から得られる材料の屈折率は 1.90 を下回る値しか得られない。また実施例 5 においては屈折率 2.2 の酸化ジルコニウムと屈折率 1.47 の紫外線硬化樹脂を配合して屈折率 2.14 の膜を得ているが、一般に微粒子の最密充填は 70% を越えることはなく、式 2 に示すように、実施例 5 で得られる材料は最大でも 1.98 にしか成り得ない。

$$\text{式 2} \quad 2.2 \times 0.65 + 1.47 \times 0.35 = 1.98$$

以上、特許文献 1 の請求項には屈折率 2.31 の膜を発明したように記載されているが、以上に述べた理由から、屈折率は 1.90 以上を達成することはできず、特許文献 1 の発明は未完成であると言わざるを得ない。

20

【0009】

また、従来、粒径 100 nm 以下の酸化チタンと特定の有機シラン化合物とを主成分としたコーティング膜が提案されている（例えば、特許文献 2 参照）。第 9 頁に記載されているように特許文献 2 で述べる屈折率は W_a を微粒子の重量%、 W_d をバインダーの重量%、 f を空隙率として式 3 で表される。そして式 3 から屈折率は空隙率 f が 0 の時に最大となり約 2 に近い値が設定できるとしている。しかしながら屈折率 2.05 の微粒子を用いて屈折率 2 の膜を形成するには、膜に空隙など微粒子以外の成分がない、完全に微粒子で緻密化されている必要があるがそのような膜を形成する手段については明記されておらず、実施例においても最大で 1.73 に過ぎない。

30

式 3

$$(2.05 W_a + 1.48 W_d) \times (1 - f) / 100 + 1.00 f$$

なお、式 3 に示される W_a 、 W_d は重量%となっているが、理論上、一般には体積%が正しい。以上、特許文献 2 は、屈折率が 1.90 以上の膜を提供するものではない。

【0010】

また、従来、シクロヘキサンを主たる有機溶剤とする樹脂バインダー中に 100 nm 以下の微粒子を 60 重量%以内の範囲で分散混合することにより、高い屈折率の膜を得ることが提案されている（例えば、特許文献 3 参照）。高屈折率膜を得るための実施例の記載がなく期待できる屈折率ならびにその膜構造は予想するしかないが、特許文献 3 の提案はバインダーに対する微粒子の量が少なく、屈折率 1.9 以上の高屈折率膜を得ることはでき

40

【0011】

また、従来、酸化チタン微粒子と有機ケイ素化合物と多官能アクリル化合物を主成分とする組成物で有機無機ハイブリッド膜を形成することが提案されている（例えば、特許文献 4 参照）。酸化チタンの配合比は 40 から 80 重量%が最適とし実施例では屈折率 1.89 を得ている。本発明者が特許文献 4 にしたがって試験を行ったところでも実施例に記載されている程度の膜しか得ることはできなかった。特許文献 4 の提案は特許文献 3 と同じくバインダーに対する微粒子の量が少なく、本発明者が後述する課題の屈折率 1.9 以上の高屈折率膜を得ることはできないと推測される。

【0012】

50

以上に示したように、多数の詳細な検討が行われ様々な特許が出願されているにもかかわらず、光の干渉効果による波長選択反射の優れた機能を有し、利用面積が大であり、経済的に実現可能な製膜体は未だ実在しない。

【0013】

【特許文献1】

特開平08-110401号公報

【特許文献2】

特開昭63-247702号公報

【特許文献3】

特開2000-26773号公報

【特許文献4】

特開2001-164117号公報

【0014】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明は、これら問題を解決し、ガラスやプラスチックなどの基材に波長選択反射などの機能を有する光学多層膜を形成する際に利用可能なナトリウムD線波長における屈折率が1.9以上の高屈折率膜を備えた製膜体を形成するコーティング用組成物を提供することを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、高屈折率塗膜形成用のコーティング用組成物において、少なくとも下記の成分(A)及び成分(B)、成分(C)、成分(D)を含有し、成分(A)の含有される量が成分(C)100重量部に対して350～1200重量部であることを特徴とする高屈折率塗膜形成用のコーティング用組成物を提供することで課題を解決するに至った。

(A) 粒子直径1～100nmの微粒子であり、ルチル型の結晶構造を有する酸化チタン。

(B) 複素環系窒素化合物。

(C) バインダー前駆体。

(D) 有機溶剤。

【0016】

本発明のコーティング用組成物を基材に成膜し固定させるに十分な値のエネルギーを与え製膜すると、ナトリウムD線波長における屈折率が1.9以上の高い屈折率を有する透明な塗膜となる。1.9以上の高い屈折率を実現するためには、高い屈折率を有する物質が製膜体の構造内部において高い分散性を維持しながら緻密に充填され、塗膜体積を占める割合を極力高めることが必須条件となる。

【0017】

この条件を現実のものとするために、経済的に発現するのに必要となる材料を理論と実験の両面から苦慮検討した結果、本発明のコーティング用組成物においては、高い屈折率を有する物質として、工業的に経済的でかつ屈折率が高い酸化チタンにおいて最も屈折率が高いルチル構造の酸化チタンを用い、かつその大きさが粒子直径1～100nmの微粒子であるルチル型酸化チタン微粒子、成分(A)を用いる。

【0018】

また、本発明のコーティング用組成物では、1.9以上の高い屈折率の塗膜を得るために、成分(A)の含有量は成分(C)バインダー前駆体100重量部に対して350～1200重量部とする。

成分(A)が1200重量部以上では、コーティング後の乾燥工程や塗膜硬化工程において、微粒子が緻密に充填されず塗膜内部が隙間だらけの塗膜になったり、表面が凸凹の塗膜になったり、クラックが生じたりして、屈折率の低下、白濁を招く恐れがある。350重量部以下ではバインダーの含有率が多くなり、通常使用される屈折率1.5程度のバイ

10

20

30

40

50

ンダーでは1.9以上の高屈折率塗膜を得られない。

【0019】

そして、成分(A)の分散を向上させるための物質として、成分(A)の表面を修飾させるために成分(B)複素環系窒素化合物を用いる。

一般に結晶性が高いルチル型酸化チタンは、有機溶剤中における分散性は悪く、しかも粒子径が小さくなるほど比面積が大きくなるため、さらに分散性が悪化する。そこで、本発明者は、成分(A)の分散性向上に苦慮検討した結果、成分(A)を有機化合物の高分子体からなる界面活性剤で表面処理し分散させることなく、成分(B)複素環系窒素化合物で表面処理して分散させることに成功した。それによって成分(A)の同士は高分子の界面活性剤など分散剤で表面処理したときよりも略近接して骨格を形成し、成分(A)の体積割合は高くなり、また骨格により形成される空隙は小さくなり、高い屈折率を得やすくなる。

【0020】

そして、製膜の際に、成分(A)と基材、及び成分(A)同士の間隙を極力少なくするように補充することで強固に結合させ、かつ空隙による屈折率の低下を抑える働きをするバインダーとなる、成分(C)バインダー前駆体を用いる。本発明における成分(C)バインダー前駆体は特に限定されないが、コーティング用組成物の製膜体を形成する基材によって要求特性が変わってくる。例えば、柔軟性、可撓性があり熱膨張性が高い金属基材や金属基材よりも耐熱性が低い有機基材やさらに透明性がある有機基材ならば、それら特性に適合させ易い樹脂系バインダー前駆体が好ましい。樹脂系バインダー前駆体の中では、製膜の際に与えられた外部エネルギーによって架橋反応を起こし高分子化し固化しやすい熱硬化性樹脂が好ましい。また、さらに耐候性、耐熱性を付与するならば、シリカ元素、または／およびフッ素元素などを分子構造中に含有した樹脂系バインダー前駆体が好ましい。また、ガラスなどのように剛性があり、熱膨張性が少ない無機酸化物系の基材には、樹脂系バインダー前駆体に限定されず、金属元素、例えばシリカ元素、チタニウム元素、ジルコニウム元素、アルミニウム元素などの異なる1種、または2種以上から選ばれた金属元素から構成される金属酸化物系バインダー前駆体が好ましい。

【0021】

また、これら成分(A)、成分(B)、成分(C)を高い分散性を維持させて、かつ湿式のコーティング方法で成膜できるよう施された成分(D)有機溶剤を用いる。

本発明のコーティング用組成物の成分(D)有機溶剤は、特に限定されないが、前記の成分(A)、成分(B)、成分(C)を高い分散性を維持させて、かつ湿式のコーティング方法で成膜できるよう施されたものである。有機溶剤は、好ましくはアルコール類、ケトン類であり、特にイソプロパノールが好ましい。またイソプロパノールを主成分とし他のアルコール類、ケトン類、または／およびエステル類を混合した溶媒も好適に用いられる。

【0022】

本発明の好ましい態様については、前記成分(A)が、平均粒子径がD50で50nm以下で分散した酸化チタンであることを特徴とするコーティング用組成物であるようにする。

高屈折率塗膜は、ただ単に成分(A)を塗膜内部に存在させるだけでは実現しない。成分(A)を平均粒子径がD50で50nm以下レベルまで高分散させたコーティング用組成物であることが好ましい。ここでD50とは、レーザー回折／散乱法、動的光散乱法等によって確認される数平均で算出した積算値50%の粒子径のことである。このレベルで分散させた当該コーティング用組成物を用いると、塗膜内部に成分(A)が平均粒径レベルのまま、もしくはそれに近いレベルの状態を高充填し、その隙間にバインダーが埋まるような状態になり、透明かつ高い屈折率の塗膜を実現する。

【0023】

本発明の好ましい態様については、前記の成分(B)が、ピリジンであることを特徴とするコーティング用組成物であるようにする。

10

20

30

40

50

本発明者は、前述したように前記の成分（B）複素環系窒素化合物で成分（A）を表面処理して分散性を向上させることに成功した。それによって成分（A）の同士は2 nm未満に略近接して骨格を形成し、成分（A）の体積割合は高くなり、また骨格により形成される空隙は小さくなり、高い屈折率を得やすくなる。なお、成分（B）複素環系窒素化合物は、当該コーティング用組成物だけでなく、コーティング用組成物調合の前の工程で調整されるスラリー、またはゾルにおいても活用でき、成分（A）の分散安定性を向上させる。その複素環系窒素化合物の中では、特に分散向上性に優れ、安価で入手しやすい物質である、ピリジンが好ましい。

【0024】

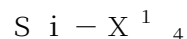
なお成分（A）にピリジンが表面処理されたか否かは、例えば、赤外分光法による解析で確認することができる。赤外吸収スペクトルを透過法もしくは反射法で測定し、3020から3080 cm^{-1} および1600から1450 cm^{-1} のピリジン環由来の吸収スペクトルで知ることができる。（参考文献：色材、Vol. 57（8）、Page. 447-455、1984） 10

【0025】

例えば、ポリオキシエチレンアルキルアミン（花王（株）製 アミート320）などで代表されるアミン系界面活性剤などの有機化合物の高分子体（以下、有機高分子）を成分（A）表面に吸着させ立体構造を形成して分散状態を安定させる従来方法をいくら駆使しても、分散原理が有機高分子からなる立体構造にあり、成分（A）表面に6 nm以上の厚みの有機高分子からなる膜が形成され、その結果屈折率が低下し、目標を達成することができない。なお、有機高分子の厚みは、TEMと分散スラリーの粒子径測定との差から求めることができる。（参考文献：色材、Vol. 62（10）、Page. 587-593、1989） 20

【0026】

本発明の好ましい態様については、下記成分（E）一般式



で表される有機ケイ素化合物または／およびその高重合体（式中、 X^1 は加水分解性基、または水酸基を表す。）

を含有することを特徴とするコーティング用組成物であるようにする。

高屈折率を実現するためには、前述したように成分（B）複素環系窒素化合物を成分（A）の分散剤として用い、コーティング用組成物だけでなく、コーティング用組成物調合の前の工程で調整されるスラリー、またはゾルにおいて平均粒子径がD50で50 nm以下レベルまで高分散させることが好ましい。このような高いレベルの分散性を、さらに容易に、かつ安定に実現させるため、成分（A）の表面を修飾しバランスをとるような成分（E）の有機ケイ素化合物または／およびその高重合体を加えることが好ましい。 30

【0027】

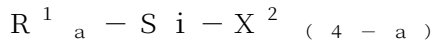
本発明の好ましい態様については、前記成分（C）が、放射線、電子線、紫外線、赤外線、熱のいずれか1種または2種以上のエネルギーを与えることによって、架橋反応を示すような反応性官能基を有する有機ケイ素化合物であることを特徴とするコーティング用組成物であるようにする。 40

成分（C）バインダー前駆体は、製膜の際に成分（A）と基材、及び成分（A）同士の間の空隙を極力少なくするよう補充することで強固に結合させ、かつ空隙による屈折率の低下を抑える働きをする以外に、放射線、電子線、紫外線、赤外線、熱などを利用した一般的な湿式硬化システムで架橋反応を示すような反応性官能基を有する化合物であることが好ましい。なお、湿式硬化システムは、経済的、製膜する基材などの制約によって製膜条件が種々選択できるので、限定されるものではない。しかし、樹脂基材の場合、耐熱温度よりも高い温度や出力100ワット以上の紫外線を長時間暴露することは避けたほうが良い。さらに、成分（A）には、光（紫外線）エネルギーを受けると活性を帯び、強い酸化分解力により有機物を分解するという特性を有する（以下、光触媒活性と称す）ため、その光触媒活性の分解力に長期期間、耐えうる結合エネルギーを有する結合を分子構造内に 50

含有する化合物であることが好ましい。また、経済的にも入手しやすく多様な特徴を付与できる化合物であることが好ましい。このような特性をもつ好ましいバインダー前駆体は、 $\text{Si}-\text{O}$ 結合を含有する有機ケイ素化合物である。

【0028】

本発明の好ましい態様については、前記成分（C）が、一般式



で表される有機ケイ素化合物（式中、 R^1 は炭素数が3以上の置換又は非置換の有機基を表し、 X^2 は加水分解性基、または水酸基を表す。 a は1～3の整数である。）および／またはその高重合体であることを特徴とするコーティング用組成物であるようにする。

成分（C）バインダー前駆体は、前述したように成分（A）の光触媒活性の分解力に長期間、耐えうる結合エネルギーを有する $\text{Si}-\text{O}$ 結合を分子構造内に含有する有機ケイ素化合物であることが好ましく、かつ一般的な湿式硬化システムで架橋反応を示すような反応性官能基を有する有機ケイ素化合物であることがさらに好ましい。その好ましい構造は、前記一般式 $\text{R}^1_a - \text{Si} - \text{X}^2_{(4-a)}$ に示すもの、および／またはその高重合体であり、特に R^1 は重合可能な反応性官能基であることが好ましい。その具体例は、ビニル基、アリル基、（メタ）アクリル基、1-メチルビニル基、エポキシ基、メルカプト基、アミノ基、シアノ基、イソシアノ基などがある。これら重合可能な反応性官能基による重合構造部分が塗膜に必要な柔軟性、可撓性を付与する。

【0029】

本発明の好ましい態様については、前記のコーティング用組成物に、さらに光重合開始剤を含有することを特徴とするコーティング用組成物であるようにする。

成分（C）バインダー前駆体が含有する架橋反応可能な反応性官能基がラジカル重合反応を起こす不飽和二重結合を有するビニル基、アリル基、（メタ）アクリル基、1-メチルビニル基である場合、経済的に光（紫外線）を利用した一般的な湿式硬化システムで架橋反応を起こさせるために、光（紫外線）を吸収することでラジカルを発生する光重合開始剤を添加することが好ましい。

【0030】

本発明の好ましい態様については、前記のコーティング用組成物に、さらに縮合触媒を含有することを特徴とするコーティング用組成物であるようにする。

成分（C）バインダー前駆体が含有する架橋反応可能な反応性官能基が縮合反応を起こす加水分解基、水酸基である場合、経済的に安価で赤外線、熱を利用した一般的な湿式硬化システムで架橋反応を起こさせるために、縮合反応を速やかに促進させる縮合触媒を添加することが好ましい。

【0031】

本発明の好ましい態様については、前記成分（A）、前記成分（B）、前記成分（C）、光重合開始剤と、縮合触媒の合計濃度が30重量%以下であることを特徴とするコーティング用組成物であるようにする。コーティング組成物の安定性、成膜方法、成膜体の特性などのバランスを考慮すると、合計濃度は30重量%以下にすることが好ましい。合計成分濃度が30重量%以下の場合、各種仕様（膜厚、成膜方法など）に合うように設定できるが、30重量%を超えると組成物中の固形物の分散性が悪くなり、組成物の安定性が著しく低下しゲル化が生じ易くなる。また、高濃度になると成膜性、組成物の成膜体と基材との密着性が著しく低下するようになるので好ましくない。

【0032】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明について順次説明する。

【0033】

製膜した塗膜のナトリウムD線波長における屈折率が1.9以上の高い屈折率を実現するため、本発明のコーティング用組成物においては、使用される高い屈折率を有する物質はルチル型の結晶構造を有する酸化チタンに限定した。一般には、高屈折率材料として金属の酸化物、窒化物、炭化物、フッ化物などの誘電体を主成分とした単一材料もしくは複合

材料があるが、屈折率 2.0 以上の代表的な材料を列記すれば、硫化アンチモン ($n = 3 \sim 4$)、酸化鉄 ($n = 2.7 \sim 3.2$)、硫化カドニウム ($n = 2.4 \sim 2.5$)、酸化チタン ($n = 2.5 \sim 2.9$)、硫化鉛 ($n = 3.91$)、酸化鉛 ($n = 2.5$)、炭化ケイ素 ($n = 2.6$)、チタン酸カルシウム ($n = 2.34$) などが挙げられる。しかしながら、高い屈折率を有し安価で実用的な材料は、屈折率 2.7 以上であるルチル型の結晶構造を有する酸化チタンである。

【0034】

また、防汚目的であるならば、主成分であるルチル型酸化チタンよりも強い光触媒活性を有するアナターゼ型、ブルッカイト型の結晶構造をもつ酸化チタンを、1 種類または 2 種類を添加した混合物を用いることもできる。

10

【0035】

本発明におけるコーティング用組成物に好ましいルチル型酸化チタンの形態、および大きさは、粒子直径 $1 \sim 100 \text{ nm}$ の微粒子である。より好ましくは、 $1 \sim 50 \text{ nm}$ 、さらに好ましくは $5 \sim 35 \text{ nm}$ の微粒子である。また、これら平均粒子径 $D50$ が異なる 2 種以上の成分 (A) を混合させても構わない。そのような成分 (A) を用いた場合、成分 (C) バインダー前駆体 100 重量部に対して 350 重量部以上の成分 (A) を含有させることが可能となり、塗膜構造が緻密であり、透明であり、かつ 1.9 以上の高い屈折率を有する塗膜を実現できる。なお、粒子形状については、球状、またはそれに近い形状であることが好ましい。針状などのアスペクト比が大きな形状である場合、塗膜内部の緻密性が低下し高い屈折率の塗膜は得られない場合がある。

20

【0036】

さらに、本発明のコーティング用組成物では、1.9 以上の高い屈折率の塗膜を得るために、成分 (C) バインダー前駆体 100 重量部に対して 350 $\sim$ 1200 重量部の成分 (A) を含有させることが必要である。好ましくは、400 $\sim$ 1000 重量部である。さらに高い屈折率 2.0 以上を目指すならば、500 $\sim$ 700 重量部の成分 (A) が必要である。成分 (A) が 1200 重量部以上では、コーティング後の乾燥工程や塗膜硬化工程において、微粒子が緻密に充填されず塗膜内部が隙間だらけの塗膜になったり、表面が凸凹の塗膜になったり、クラックが生じたりして、屈折率の低下、白濁を招く恐れがある。350 重量部以下ではバインダーの含有率が多くなり、通常使用される屈折率 1.5 程度のバインダーでは 1.9 以上の高屈折率塗膜を得られない。

30

【0037】

本発明のコーティング用組成物では、成分 (A) が、平均粒子径が $D50$ で 50 nm 以下で分散されたコーティング用組成物であることが好ましい。さらに好ましくは平均粒子径が $D50$ で 30 nm 以下で高分散されたコーティング用組成物である。このレベルで分散させた当該コーティング用組成物を用いると、塗膜内部に成分 (A) がコーティング組成物の平均粒子径 $D50$ レベルのまま、もしくはそれに近いレベルの状態を高充填し、その隙間にバインダーが埋まるような状態になり、透明かつ高屈折率の塗膜を実現する。平均粒子径が $D50$ で 50 nm 以上のコーティング用組成物を使うと塗膜外観がコーティングした時、または製膜した際に凝集、クラックなどに白濁したり、屈折率が低下しやすくなる。

40

【0038】

そして、本発明のコーティング用組成物においては、成分 (A) の分散を平均粒子径が $D50$ で 50 nm 以下にするため、成分 (A) の表面を修飾する機能がある成分 (B) 複素環系窒素化合物を用いる。また、コーティング用組成物だけでなく、コーティング用組成物調合の前の工程で調整されるスラリー、またはゾルにおいても成分 (B) を用いることができる。

【0039】

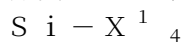
本発明に使われる複素環系窒素化合物の具体例としては、ピリジン、3-ピリジンカルボン酸、2-ピリジンメタノール、ピリジン N-オキシド、4-tert-ブチルピリジン、3,5-ジメチルピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、ピロール、2H-ピロール

50

、イミダゾール、ピラゾール、イソチアゾール、イソオキサゾールから選択される化学物質であることが好ましい。特に好ましいのは最も安価で入手しやすく、分散向上性に優れたピリジンである。これらの複素環系窒素化合物の添加量は成分（A）の重量に対して0.5～40重量％程度の範囲内で加える必要がある。好ましくは、1～30重量％である。

【0040】

また、本発明のコーティング用組成物においては、成分（A）の分散を向上させるための物質として、さらに下記の一般式



で表される有機ケイ素化合物または／およびその高重合体（式中、 X^1 は加水分解性基、または水酸基を表す。）である成分（E）を含有させることが好ましい。

本発明においてコーティング用組成物、スラリー、またはゾル中において成分（A）の平均粒子径がD50で50nm以下の状態で分散安定化させることを、さらに容易、かつ安定に実現させるため、さらに成分（A）の表面を修飾しバランスをとるような成分（E）の有機ケイ素化合物または／およびその高重合体を加えることが好ましい。添加の際の成分（E）の官能基 X^1 は、加水分解性のままの官能基であっても、加水分解した水酸基であってもよい。また処理後は、加水分解性基が成分（A）の水酸基と反応した状態が好ましいが、一部残存した状態でも安定性には問題はない。これらの有機ケイ素化合物の添加量は成分（A）の重量に対して1～50wt％程度の範囲内で加えることが好ましい。さらに好ましくは5～30wt％である。

10

20

【0041】

成分（E）の具体例としては、テトラクロロシラン、テトラブロムシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、ジメトキシジエトキシシランがある。また、高重合体としては、メチルシリケート51、エチルシリケート40、コルコート（株）社製のHAS-1、HAS-10などのHASシリーズ、三菱化学（株）社製のMCKシリケートシリーズなどがある。

【0042】

本発明のコーティング用組成物においては、製膜の際に、成分（A）と基材、及び成分（A）同士の間を空隙を極力少なくするよう補充することで強固に結合させ、かつ空隙による屈折率の低下を抑える働きをするバインダーとなる、成分（C）バインダー前駆体を用

30

いる。本発明における成分（C）バインダー前駆体は特に限定されないが、コーティング用組成物の製膜体を形成する基材によって要求特性が変わってくる。例えば、柔軟性、可撓性があり熱膨張性が高い金属基材や金属基材よりも耐熱性が低い有機基材やさらに透明性がある有機基材ならば、それら特性に適合させ易い樹脂系バインダー前駆体が好ましい。樹脂系バインダー前駆体の中では、製膜の際に与えられた外部エネルギーによって架橋反応を起こし高分子化し固化しやすい熱硬化性樹脂が好ましく、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、不飽和ポリエステル樹脂などが使用できる。また、さらに耐候性、耐熱性などを付与するならば、シリカ元素、または／およびフッ素元素などを分子構造中に含有した樹脂系バインダー前駆体が好ましい。例えば、シリ

40

【0043】

また、ガラスなどのように剛性があり、熱膨張性が少ない無機酸化物系の基材には、樹脂系バインダーに限定されず、金属元素、例えばシリカ元素、チタニウム元素、ジルコニウム元素、アルミニウム元素などの異なる1種、または2種以上から選ばれた金属元素から構成される金属酸化物系バインダー前駆体が好ましい。例えば、シランアルコキシド、チタンアルコキシド、ジルコニウムアルコキシド、アルミニウムアルコキシドなどの単量体、重合度が大きい高重合体を使用できる。

【0044】

本発明のコーティング用組成物については、前記の成分（C）が、前述した塗膜の物理的

50

・光学的な物性向上のためのバインダーとしての役割以外に、放射線、電子線、紫外線、赤外線、熱のいずれか1種または2種以上のエネルギーを与えることによって、架橋反応を示すような反応性官能基を有する有機ケイ素化合物であることが好ましい。このような反応性官能基は、ラジカル反応を起こす官能基、イオン性の反応を起こす官能基などであり、化合物の分子構造中に架橋反応の種類が異なる反応性官能基を1種類、または2種類以上の反応性官能基を含有しても構わない。なお、湿式硬化システムは、経済的、製膜する基材などの制約によって製膜条件が種々選択できるので、特に限定されるものではない。ただ、熱や紫外線に弱い樹脂基材の場合は注意が必要である。耐熱温度よりも高い温度や出力100ワット以上の紫外線を長時間暴露させると、変色などの激しい組成変化を起こす危険性がある。

10

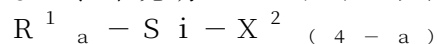
【0045】

また、バインダー前駆体は、酸化チタンに光触媒活性がある場合には、その分解力に耐える化合物であり、経済的にも入手しやすく多様な特徴を付与できる化合物であるSi-O結合を含有する有機ケイ素化合物であることが好ましい。そして、Si-O結合を分子構造中に含む含有率は、これを硬化させた塗膜に含まれるSi-OをすべてSiO₂に換算した値で表せば、10wt%以上であることが好ましい。さらに好ましくは25wt%以上である。10wt%以下であれば、シリコン系の特徴が消失して耐候性や高硬度等の利点が得られなくなる。使用環境によるが、成分(A)の光触媒活性に長時間堪えることができず、塗膜がチョーキング、白濁現象を起こす。

【0046】

20

また、本発明のコーティング用組成物については、前記の成分(C)が、一般式



で表される有機ケイ素化合物(式中、R¹は炭素数が3以上の置換又は非置換の有機基を表し、X²は加水分解性基、または水酸基を表す。aは1~3の整数である。)および/またはその高重合体であることが好ましい。

前述したように成分(C)バインダー前駆体の構造は、前記一般式 $R^1_a - Si - X^2_{(4-a)}$ に示すもの、および/またはその高重合体であり、R¹の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基、ヘキシル基、デシル基、オクタデシル基、シクロヘキシル基等のアルキル基、ビニル基、アリル基等のアルケニル基、フェニル基等のアリール基、トリフルオロプロピル基、パーフルオロブチルエチル基、パーフルオロオクチルエチル基、3-クロロプロピル基、2-(クロロメチルフェニル)エチル基等の、水素原子の一部又は全部をハロゲン置換した基、3-グリシジロキシプロピル基、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル基、5,6-エポキシヘキシル基、9,10-エポキシデシル基等のエポキシ官能基含有基; 3-アミノプロピル基、N-(2-アミノエチル)アミノプロピル基、3-(N-フェニルアミノ)プロピル基、3-ジブチルアミノプロピル基等のアミノ基含有基、3-メタクリロキシプロピル基、3-アクリロキシプロピル基等の(メタ)アクリル基含有基、3-メルカプトプロピル基、2-(4-メルカプトメチルフェニル)エチル基等の含硫黄基、ポリオキシエチレンオキシプロピル基等のアルキルエーテル等、3-ヒドロキシカルボニルプロピル基等のアニオン性基、3-トリブチルアンモニウムプロピル基等の4級アンモニウム塩構造含有基、を挙げることができる。特に好ましいR¹は重合可能な反応性官能基であり、その具体例はビニル基、アリル基、(メタ)アクリル基、1-メチルビニル基、エポキシ基、メルカプト基、アミノ基、シアノ基、イソシアノ基などである。これら重合可能な反応性官能基による重合構造部分が塗膜に必要な柔軟性、可撓性を付与する。また、X²は加水分解可能な官能基、または水酸基である。加水分解可能な官能基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基等のアルコキシ基、もしくは、クロロ基、ブロモ基等のハロゲン基、もしくは、アシルオキシ基等があげられる。特に好ましいのは、水酸基、またはメトキシ基である。このR¹、X²の数は塗膜の柔軟性、可撓性や硬度、耐候性などの諸物性のバランスを考慮して好適に決められる。

30

40

【0047】

50

本発明のコーティング用組成物の成分（C）に該当し、前記一般式 $R^1_a - Si - X^2_{4-a}$ で表される有機ケイ素化合物の具体例としては、ビニルトリアルコキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリ（ β -メトキシエトキシ）シラン、アリルトリアルコキシシラン、アクリルオキシプロピルトリアルコキシシラン、（メタ）アクリルオキシプロピルトリアルコキシシラン、 γ -グリシドオキシプロピルトリアルコキシシラン、 β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）-エチルトリアルコキシシラン、メルカプトプロピルトリアルコキシシラン、 γ -アミノプロピルトリアルコキシシラン等がある。

【0048】

本発明のコーティング用組成物には、シロキサン結合のネットワークとビニルポリマー鎖とを結合させて被膜を形成させるために、紫外線や電子線等の高エネルギー線照射によるビニル重合が可能な（メタ）アクリル官能基、及び、架橋反応することが可能な、アルコキシ基等に代表される加水分解性基やシラノール基等とを、同一分子中に含有するもの、を含有させてもよい。本発明で使用する有機ケイ素化合物に含有される（メタ）アクリル官能基は特に限定されるものではなく、例えば、3-（メタ）アクリロキシプロピル基、（メタ）アクリロキシメチル基、1，1-（メタ）アクリロキシウンデシル基等が挙げられる。特に（メタ）アクリロキシ官能性の有機ケイ素化合物の具体例として、3-（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-（メタ）アクリロキシトリエトキシシラン、3-（メタ）アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-（メタ）アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン等がある。

【0049】

本発明のコーティング用組成物には、架橋剤として作用し、接着性を向上させるために、ケイ素原子を含有しない多官能（メタ）アクリル化合物を含有させても良い。該化合物は（メタ）アクリル官能基を1分子中に2個以上有しているものである限り特に限定されることはない。その具体例としては、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1，3-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1，6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、1，9-ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-1，3ジ（メタ）アクリロキシプロパン、2，2-ビス〔4-（（メタ）アクリロキシエトキシ）フェニル〕プロパン、2，2-ビス〔4-（（メタ）アクリロキシ・ポリエトキシ）フェニル〕プロパン、などの2官能性（メタ）アクリレート；トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリス〔（メタ）アクリロキシエチル〕イソシアヌレート等の3官能性（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、等の4官能性（メタ）アクリレート、等を例示することができる。また、ジビニルベンゼン等の、高エネルギー線照射により重合し、架橋剤として作用するものであればいかなるものでも応用可能である。なお、ケイ素原子を含有しない多官能（メタ）アクリル化合物は、本発明で使用する有機ケイ素化合物100重量部に対して、500重量部以下が好ましく、特に200重量部以下とすることが好ましい。500重量部を越えて使用すると、シリコン系の特徴が消失して耐候性や高硬度等の利点が得られなくなる。

【0050】

本発明のコーティング用組成物の成分（C）の高重合体の具体例としては、特許第3222386号、特公平6-29382号、特許第3053353号、特許第2738235号、特許第2762206号、特許第2782405号、特許第2587340号、特許第2639286号、特許第2647285号など、に示されるようなコーティング用組成物が挙げられるものが好ましい。これらに挙げられた高重合体の分子構造中に含むSi-O結合の含有率は、これを硬化させた塗膜に含まれるSi-OをすべてSiO₂に換算した値で表せば、10wt%以上であることが好ましい。さらに好ましくは25wt%以上である。10wt%以下であれば、シリコン系の特徴が消失して耐候性や高硬度等の

利点を得られなくなる。使用環境によるが、酸化チタンの光触媒活性に長時間堪えることができず、塗膜がチョーキング、白濁現象を起こす。また、上市されている具体的な例としては（商品名）、信越化学シリコン社（株）製の X-12-2400、X-12-2450 などが挙げられ、当該コーティング用組成物の成分（C）に好ましいバインダー前駆体である。

【0051】

本発明のコーティング用組成物については、前記のコーティング用組成物に、さらに光重合開始剤を含有することが好ましい。

成分（C）バインダー前駆体が含有する架橋反応可能な反応性官能基がラジカル重合反応を起こす不飽和二重結合を有するビニル基、アリル基、（メタ）アクリル基、1-メチルビニル基である場合、経済的に光（紫外線）を利用した一般的な湿式硬化システムで架橋反応を起こさせるために、光（紫外線）などの高エネルギーを吸収することでラジカルを発生する光重合開始剤を添加することができる。なお、この光重合開始剤の添加量は、成分（C）バインダー前駆体 100 重量部に対して、0.01～10 重量部であることが好ましく、特に、0.5～1 重量部の範囲内で使用することが好ましい。その使用量が 0.01 重量部未満では硬化速度が遅くなり、良好な生産性が得られないことがあり、また、10 重量部を超えると硬化被膜が軟化することがある。

10

【0052】

本発明で使用する光重合開始剤は特に限定されず、公知のものの中から適宜選択することができる。具体的には、ベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテルなどのベンゾイン誘導体；2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-（4-イソプロピルフェニル）-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン等の2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-誘導体、ジメトキシアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノンなどのアセトフェノン誘導体、ベンゾフェノン、4,4'-ビス（ジメチルアミノ）ベンジルジメチルケタール、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイドなどが挙げられる。

20

【0053】

本発明のコーティング用組成物については、前記のコーティング用組成物に、さらに縮合触媒を含有することが好ましい。

成分（C）バインダー前駆体が含有する架橋反応可能な反応性官能基が縮合反応を起こす加水分解基、水酸基である場合、赤外線、熱を利用した一般的な湿式硬化システムでより経済的に架橋反応を起こさせるために、縮合反応を速やかに促進させる縮合触媒を添加することができる。

30

【0054】

この縮合触媒は公知のものの中から適宜選択して使用することが可能である。本発明で使用する縮合触媒の具体例としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメチラート、酢酸ナトリウム、蟻酸ナトリウム、n-ヘキシルアミン、トリブチルアミン、ジアザビスクロウンデセン等の塩基性化合物類；テトライソプロピルチタネート、テトラブチルチタネート、アルミニウムトリイソブトキシド、アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムアセチルアセトナート、過塩素酸アルミニウム、塩化アルミニウム、コバルトオクチレート、コバルトアセチルアセトナート、亜鉛オクチレート、亜鉛アセチルアセトナート、鉄アセチルアセトナート、スズアセチルアセトナート、ジブチルスズオクチレート、ジブチルスズラウレート等の含金属化合物類；p-トルエンスルホン酸、トリクロル酢酸の様な酸性化合物類等が挙げられる。

40

【0055】

また、縮合触媒の使用量は、当該成分（C）バインダー前駆体 100 重量部に対して、0.01～10 重量部であることが好ましく、特に 0.1～5 重量部の範囲であることが好ましい。使用量が 0.01 重量部未満では、硬化速度が遅くなり良好な生産性が得られないことがあり、また、10 重量部を超えると有機ケイ素化合物の加水分解物の保存安定性

50

が低下することがある。

【0056】

また、本発明のコーティング用組成物においては、当該成分（C）バインダー前駆体の保存安定性を向上させるために、下記一般式



（式中、 R^3 は、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基などの炭素数1～6の1価の炭化水素基を示し、 R^4 は、 R^3 と同様の炭素数1～6の1価の炭化水素基のほか、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 i -プロポキシ基、 n -ブトキシ基、 sec -ブトキシ基、 t -ブトキシ基、ラウリルオキシ基、ステアリルオキシ基などの炭素数1～16のアルコキシ基を示す）で表されるβ-ジケトン類およびβ-ケトエステル類、カルボン酸化合物、ジヒドロキシ化合物、アミン化合物、およびオキシアルデヒド化合物からなる群から選択される少なくとも1種を添加することができる。このような成分は、特に、上記縮合触媒として有機金属化合物等を使用する場合に併用することが好ましい。

10

【0057】

前記一般式 $R^3 \quad COCH_2 \quad COR^4$ で表される成分は、組成物の安定性向上剤として作用するものである。すなわち、前記一般式 $R^3 \quad COCH_2 \quad COR^4$ で表される成分が上記縮合触媒有機金属化合物等の金属原子に配位して、当該有機金属化合物等による成分（C）バインダー前駆体のシラノール基の縮合反応を促進する作用を適度にコントロールすることにより、得られる組成物の保存安定性をさらに向上させる作用をなすものと推定される。その成分の使用量は、上記有機金属化合物等における有機金属化合物1モルに対して、通常、2モル以上、好ましくは3～20モルである。この場合、前記一般式 $R^3 \quad COCH_2 \quad COR^4$ で表される成分の使用量が2モル未満では、得られる組成物の保存安定性の向上効果が不充分となる傾向がある。

20

【0058】

前記一般式 $R^3 \quad COCH_2 \quad COR^4$ で表される成分の具体例としては、アセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸- n -プロピル、アセト酢酸- i -プロピル、アセト酢酸- n -ブチル、アセト酢酸- sec -ブチル、アセト酢酸- t -ブチル、ヘキサ-2,4-ジオン、ヘプタ-2,4-ジオン、ヘプタ-3,5-ジオン、オクタ-2,4-ジオン、ノナ-2,4-ジオン、5-メチルヘキサ-2,4-ジオン、マロン酸、シュウ酸、フタル酸、グリコール酸、サリチル酸、アミノ酢酸、イミノ酢酸、エチレンジアミン四酢酸、グリコール、カテコール、エチレンジアミン、2,2-ビピリジン、1,10-フェナントロリン、ジエチレントリアミン、2-エタノールアミン、ジメチルグリオキシム、ジチゾン、メチオニン、サリチルアルデヒドなどを挙げることができる。これらのうち、アセチルアセトン、アセト酢酸エチルが好ましい。前記一般式 $R^3 \quad COCH_2 \quad COR^4$ で表される成分は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

30

【0059】

本発明のコーティング用組成物の成分（C）バインダー前駆体においては、シラノール基を含有する有機ケイ素化合物の場合、シラノール基の安定性を更に向上させるために、 pH を3～6に調整することが好ましい。 pH を調節するための緩衝液としては、酸・塩基性化合物を組み合わせたものを用いれば良い。例えば、酢酸と酢酸ナトリウム、リン酸水素二ナトリウムとクエン酸等の組み合わせがある。また、本発明のコーティング用組成物においても、 pH 調整を行う方法が適宜に用いられる。

40

【0060】

本発明のコーティング用組成物の成分（D）有機溶剤は、前記の成分（A）、成分（B）、成分（C）を高い分散性を維持させて、かつ湿式のコーティング方法で成膜できるように施されたものにする。これら当該コーティング用組成物によって、ナトリウムD線波長における屈折率が高い屈折率を有する被膜が得られる。

50

成分（D）有機溶剤の具体例としては、メチルエチルケトン（MEK）、メチルイソブチルケトン（MIBK）、アセチルアセトン等のケトン類、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、イソブタノール、t-ブタノール、t-アミノアルコールブチルセロソルブ、3-メチル-3-メトキシブタノール、ダイアセトンアルコール（DAA）等のアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等のエーテル類、酢酸エチル、酢酸イソブチル等のエステル類などが挙げられる。好ましい有機溶剤は、アルコール類、ケトン類であり、特にイソプロパノールが好ましい。またイソプロパノールを主成分とし他のアルコール類、ケトン類、または／およびエステル類を混合した溶媒も好適に用いられる。

10

【0061】

本発明に用いられる組成物には、得られる塗膜の着色、成膜性改善のために、別途添加剤を添加・分散させることもできる。特に本発明の組成物の耐候性、耐久密着性を向上させる目的で、有機系紫外線吸収剤、紫外線安定剤、光安定剤などを添加してもよい。有機系紫外線吸収剤としては、サリチル酸系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、シアノアクリレート系、トリアジン系などが挙げられる。また、紫外線安定剤としては、ピペリジン系などが挙げられる。また、光安定剤としては、ヒンダートアミン系などが挙げられる。

【0062】

また、本発明のコーティング用組成物のコーティング性をより向上させるためにレベリング剤を配合することができる。このようなレベリング剤のうち、フッ素系のレベリング剤（商品名。以下同様）としては、例えば、ビーエムヘミー（BM-CHEMIE）社のBM1000、BM1100；エフカケミカルズ社のエフカ772、エフカ777；共栄社化学（株）製のフローレンシリーズ；住友スリーエム（株）のFCシリーズ；東邦化学（株）のフルオナルTFシリーズなどを挙げることができ、シリコン系のレベリング剤としては、例えば、ビッケミー社のBYKシリーズ；シュメグマン（Sshmegmann）社のSshmeggoシリーズ；エフカケミカルズ社のエフカ30、エフカ31、エフカ34、エフカ35、エフカ36、エフカ39、エフカ83、エフカ86、エフカ88などを挙げる事ができ、エーテル系またはエステル系のレベリング剤としては、例えば、日信化学工業（株）のサーフィノール；花王（株）のエマルゲン、ホモゲノールなどを

20

30

【0063】

本発明のコーティング用組成物では、前記成分（A）、成分（B）、成分（C）、成分（E）、光重合開始剤、および縮合触媒の合計濃度が30重量%以下であることが好ましい。

合計濃度はコーティング組成物の安定性、成膜方法、成膜体の特性などのバランスを考慮すると上記範囲が好ましい。また、さらに成分（A）～（E）、光重合開始剤、縮合触媒に前記一般式 $R^3-COCH_2-COR^4$ で表される成分を含有させた合計成分濃度が30重量%以下にすることが好ましい。合計成分濃度が30重量%以下の場合、各種仕様（膜厚、成膜方法など）に合うように設定できるが、30重量%を超えると組成物中の固形物の分散性が悪くなり、組成物の安定性が著しく低下しゲル化が生じ易くなる。また、高濃度になると成膜性、組成物の成膜体と基材との密着性が著しく低下するようになるので好ましくない。

40

【0064】

また、本発明のコーティング用組成物を調整するに際しては、縮合触媒と前記一般式 $R^3-COCH_2-COR^4$ で表される成分とを使用しない場合は、各成分の混合方法は特に限定されないが、縮合触媒と前記一般式 $R^3-COCH_2-COR^4$ で表される成分とを

50

使用する場合は、好ましくは、成分（Ａ）～（Ｅ）、と光重合開始剤、と縮合触媒との混合物を得たのち、これに前記一般式 $R^3-COCH_2-COR^4$ で表される成分成分を添加する方法が採用される。

【００６５】

なお、本発明のコーティング用組成物を調整する工程について一例を示すと、本発明のコーティング用組成物の成分（Ａ）～（Ｅ）、と光重合開始剤を一度に混合し、作業環境温度、またはコーティング用組成物の温度で $0 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $5 \sim 30^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $5 \sim 15^{\circ}\text{C}$ の範囲で $1 \sim$ 数十時間、もしくは数日間のビーズミル処理を行う方法が好適に用いられる。また、成分（Ａ）、成分（Ｂ）、成分（Ｄ）、または／および成分（Ｅ）を前述と同様な工程で成分（Ａ）が平均粒子径が $D50$ で 50nm 以下で分散したスラリーまたはゾルを調整し、得られたスラリーまたはゾルに成分（Ｃ）、光重合開始剤、または／および縮合触媒を必要量添加しビーズミル処理などを行う方法も好適に用いられる。なお、本発明のコーティング用組成物のコーティング性をより向上させるためのレベリング剤を配合する方法としては、組成物を調製する際に配合してもよく、また塗膜を形成する段階で組成物に配合してもよく、さらには組成物の調製と塗膜の形成との両方の段階で配合してもよい。

【００６６】

本発明のコーティング用組成物を用いるのに好適な基材としては、例えば、鉄、アルミニウム、ステンレスなどの金属；セメント、コンクリート、ＡＬＣ、フレキシブルボード、モルタル、スレート、石膏、セラミックス、レンガなどの無機窯業系材料；フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ＡＢＳ樹脂（アクリロニトリル－ブタジエンスチレン樹脂）などのプラスチック成型品；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルアルコール、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリウレタン、ポリイミドなどのプラスチックフィルムや、木材、紙、ガラスなどを挙げることができる。これらの基材には、下地調整、密着性向上、多孔質基材の目止め、平滑化、模様付けなどを目的として、予め表面処理を施すこともできる。金属系基材に対する表面処理としては、例えば、研磨、脱脂、メッキ処理、クロメート処理、火炎処理、カップリング処理などを挙げることができ、プラスチック系基材に対する表面処理としては、例えば、ブラスト処理、薬品処理、脱脂、火炎処理、酸化処理、蒸気処理、コロナ放電処理、紫外線照射処理、プラズマ処理、イオン処理などを挙げることができ、無機窯業系基材に対する表面処理としては、例えば、研磨、目止め、模様付けなどを挙げることができ、木質基材に対する表面処理としては、例えば、研磨、目止め、防虫処理などを挙げることができ、紙質基材に対する表面処理としては、例えば、目止め、防虫処理などを挙げることができ、さらに劣化塗膜に対する表面処理としては、例えば、ケレンなどを挙げることができる。

【００６７】

本発明のコーティング用組成物には、必要に応じてプライマーを用いても良い。例えば、金属系基材の場合、防錆の必要があれば、本発明のコーティング用組成物以外に、プライマーを用い、無機窯業系基材の場合、基材の特性（表面荒さ、含浸性、アルカリ性など）により塗膜の隠ぺい性が異なるため、プライマーを用いる場合がある。また、劣化塗膜の再塗装の場合、旧塗膜の劣化が著しいときはプライマーを用いる。それ以外の基材、例えば、プラスチック、木材、紙、ガラスなどの場合は、用途に応じてプライマーを用いても用いなくてもよい。プライマーの種類は特に限定されず、基材と組成物との密着性を向上させる作用を有するものであればよく、基材の種類、使用目的に応じて選択する。プライマーは、単独でまたは２種以上を混合して使用することができ、また顔料などの着色成分を含むエナメルでも、該着色成分を含まないクリヤーでもよい。

【００６８】

プライマーの種類としては、例えば、アルキド樹脂、アミノアルキド樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、フッ素樹脂、アクリルシリコン樹脂、アクリル樹脂エマルジョン、エポキシ樹脂エマルジョン、ポリウレタンエマルジョン、ポリ

エステルエマルジョンなどを挙げることができる。また、これらのプライマーには、厳しい条件での基材と塗膜との密着性が必要な場合、各種の官能基を付与されたプライマーを用いることもできる。このような官能基としては、例えば、水酸基、カルボキシル基、カルボニル基、アミド基、アミン基、グリシジル基、アルコキシシリル基、エーテル結合、エステル結合などを挙げることができる。さらに、プライマーには、紫外線吸収剤、紫外線安定剤などが配合されていてもよい。

【0069】

本発明のコーティング用組成物を基板に塗布する方法としては、刷毛、ロールコーター、フローコーター、遠心コーター、超音波コーター、（マイクロ）グラビアコーターなどを用いたり、ディップコート、流し塗り、スプレー、スクリーンプロセス、電着、蒸着などが挙げられる。特に、本発明のコーティング用組成物の好ましい湿式塗布方法は、例えば、前計量系のリバースロールコータ法、正回転ロール法、グラビアコート法、キスコータ法、ロールディップコータ法、スロットオリフィルコータ法など、後計量系のブレード法、ロッド法、スピンコーティング法、スクリーンコート法などがある。なお、上記に挙げた塗布方法はプライマーにも活用することができ、プライマーをあらかじめ基板に下塗りを施して、本発明の組成物を塗布することもできる。

【0070】

本発明に用いられるコーティング用組成物の塗膜を形成する工程について、一例を示すと、乾燥膜厚として、1回塗りで厚さ10～1,000nm程度、その後、常温で乾燥するか、あるいは、30～200℃程度の温度で、通常、1～60分程度加熱して乾燥し、電子線または紫外線を必要量照射することにより塗膜を形成することができる。また、赤外線にて組成物を乾燥し、電子線または紫外線を必要量照射し塗膜を形成することもできる。また、形成した塗膜の上に2回目の塗工を施し塗膜を形成することもできる。また、塗膜仕様において積層塗膜、多層塗膜を形成する必要がある場合は、本発明のコーティング用組成物から得られる塗膜を3回以上積層することも可能である。また、例えば本発明のコーティング用組成物と当該コーティング用組成物よりも低い屈折率の塗膜を形成する組成物、またはコーティング用組成物を交互に成膜、多層に積層した近赤外線熱線遮断膜、紫外線遮断膜などに使用されるような波長選択性機能膜を得ることもできる。

【0071】

【実施例】

次に本発明の実施例を具体的に示す。ただし、本発明はこれによって限定されるものではない。また、本発明では以下の測定手段を用いた。

（平均粒子径）

本発明ではコーティング用組成物、またはスラリー、またはゾル中に分散した微粒子の平均粒子径D50は、動的光散乱法によって測定される数平均値である。測定には、例えば日機装（株）の“マイクロトラップUPA150”を用いることが出来る。また、粒子は、コロイド状態での粒子を指し、一次粒子、二次粒子は問わない。

なお、原料微粒子に関して記載した粒子径は、製造メーカーのカatalog値である。

（間隙の平均直径）

断面をSEM、TEM等の手段によって確認される気孔の観察写真から各気孔の面積を算出し、円として計算したときの直径をその気孔の直径とし、観察視野の気孔の最頻度値を気孔の平均直径とした。

（屈折率）

本発明では、基材の屈折率は多波長アッペ屈折計 アタゴ製DR-M2、低屈折率層および高屈折率層は分光エリプソメーター JOVIN YVON製 UVISEL を用いた薄膜屈折率測定手段により測定した、ナトリウムD線波長（波長589nm）に対する値である。

（光学厚み）

本発明では、分光エリプソメーター JOVIN YVON製 UVISEL を用いた薄膜厚み測定手段により測定した膜厚みと屈折率を乗じた値である。

(反射率)

本発明では、分光光度計 日立製 U-4000 により測定した入射角度 5° に対する値である。

(透過率)

本発明では、分光光度計 日立製 U-4000 により測定した入射角度 0° に対する値である。

(空気層の体積比率)

SEM により観察される膜厚みと、蛍光 X 線から推測した膜厚みを比較して算出される値を空気層の体積比率とした。

【0072】

10

(実施例 1)

表 1 のように原料を配合しボールミルにて 4 時間分散させ、分散粒子径が D50 で 20 nm に達したのを確認後、紫外線硬化バインダー（信越化学工業製 X-12-2400、有効成分 30 重量%）1.5 重量部、触媒（信越化学工業製 DX-2400）0.15 重量部配合し、ボールミルにて 1 時間分散させ、分散粒子径が D50 で 16 nm に達したのを確認し、これを高屈折率コーティング液 A とした。これを PET フィルム（厚さ 50 μm）にバーコーター No. 08 にて乾燥膜厚み 100 nm になるように塗布し、100℃乾燥後、紫外線を照射し、硬化させ、屈折率を測定した。その結果を表 2 に、断面の電子顕微鏡観察結果を図 3 に示す。微粒子が 40 体積% 以上、バインダーが 10 体積% 以上、空気が 40 体積% 以下になり、透明性（ヘイズ 1.4）、密着性に優れた、屈折率 2.17 の製膜体を得られた。

20

【0073】

【表 1】

実施例 1 の原料の配合

イソプロピルアルコール（和光純薬製 試薬特級）	100 重量部
ピリジン（和光純薬製 試薬特級）	3 重量部
エチルシリケート溶液	5 重量部
（コルコート製 HAS-1、有効成分 30 重量%）	
ルチル型酸化チタン微粒子（石原産業製 55N）	10 重量部

30

【0074】

【表 2】

	55N	150W	シリシレン	IIAS -1	IIAS -10	X 12 2400	微粒子 体積率	バインダー 体積率	空気 体積率	分散 粒子径 D50	屈折 率
実施 例 1	1 0		3	5		1 . 5	5 9 %	3 6 %	5 %	1 6 n m	2.17
実施 例 2	1 0		0 . 1	5		1 . 5	4 5 %	2 8 %	2 7 %	4 5 n m	2.04
実施 例 3	1 0		0 . 5	5		1 . 5	5 2 %	3 2 %	1 6 %	4 0 n m	1.90
実施 例 4	1 0		1 . 0	5		1 . 5	4 9 %	3 0 %	2 1 %	2 2 n m	1.98
実施 例 5	1 0		1 0	5		1 . 5	5 6 %	3 5 %	1 0 %	1 7 n m	2.11
実施 例 6	1 0		3	1		1 . 5	5 2 %	1 4 %	3 4 %	4 0 n m	1.96
実施 例 7	1 0		3	3		1 . 5	5 3 %	2 4 %	2 3 %	2 3 n m	2.02
実施 例 8	1 0		3	1 0		1 . 5	4 5 %	4 7 %	8 %	1 5 n m	1.99
実施 例 9	1 0		3		5	1 . 8	5 1 %	3 2 %	1 7 %	2 8 n m	2.02
実施 例 1 0		1 0	3	5		1 . 8	4 5 %	2 8 %	2 7 %	1 1 n m	1.90
比較 例 1	1 0			5		1 . 8	3 7 %	1 6 %	4 7 %	1 5 0 n m	1.70
比較 例 2	1 0		3			1 . 8	4 1 %	6 %	5 2 %	7 0 n m	1.73
比較 例 3	1 0		3	5			3 9 %	1 1 %	5 0 %	1 6 n m	1.71

(配合量は重量部)

【0075】

(実施例 2～8)

表 2 と表 3 に基づき、原料を配合し、ボールミルにて 4 時間分散させ、分散粒子径が D 5 0 で 5 0 n m 以下に達したのを確認後、紫外線硬化バインダー（信越化学工業製 X-1 2-2 4 0 0）1 . 5 重量部、触媒（信越化学工業製 DX-2 4 0 0）0 . 1 5 重量部配合し、ボールミルにて 1 時間分散させ、分散粒子径が D 5 0 で 5 0 n m 以下に達した高屈折率コーティング液を得た。これらを P E T フィルム（厚さ 5 0 μ m）にパーコーター N o . 0 8 にて乾燥膜厚み 1 0 0 n m になるように塗布し、1 0 0 ℃乾燥後、紫外線を照射し、硬化させ、屈折率を測定した。その結果を表 2 に示す。いずれも微粒子が 4 0 体積 % 以上、バインダーが 1 0 体積 % 以上、空気が 4 0 体積 % 以下になり、透明性（ヘイズ 2 以下）、密着性に優れた、屈折率 1 . 9 0 以上の製膜体を得られた。

【0076】

【表 3】

10

20

30

40

(実施例 2 から 8 の原料の配合)

イソプロピルアルコール (和光純薬製 試薬特級)	100 重量部
ピリジン (和光純薬製 試薬特級)	0.1 ~ 10 重量部
エチルシリケート溶液 (コルコート製 HAS-1)	1 ~ 10 重量部
ルチル型酸化チタン微粒子 (石原産業製 55N)	10 重量部

10

【0077】

(実施例 9)

表 4 のように原料を配合し、ボールミルにて 4 時間分散させ、分散粒子径が D50 で 20 nm に達したのを確認後、紫外線硬化バインダー (信越化学工業製 X-12-2400) 1.8 重量部、触媒 (信越化学工業製 DX-2400) 0.09 重量部配合し、ボールミルにて 1 時間分散させ、分散粒子径が D50 で 20 nm 以下に達したのを確認し、これを高屈折率コーティング液 B とした。これを PET フィルム (厚さ 50 μ m) にバーコーター No. 08 にて乾燥膜厚み 100 nm になるように塗布し、100 $^{\circ}$ C 乾燥後、紫外線を照射し、硬化させ、屈折率を測定した。その結果を図 3 に示す。微粒子が 40 体積%以上、バインダーが 10 体積%以上、空気が 40 体積%以下になり、透明性 (ヘイズ 2 以下)、密着性に優れた、屈折率 2.02 の製膜体が得られた。

20

【0078】

【表 4】

(実施例 9 の原料の配合)

イソプロピルアルコール (和光純薬製 試薬特級)	100 重量部
ピリジン (和光純薬製 試薬特級)	3 重量部
エチルシリケート溶液 (コルコート製 HAS-10)	5 重量部
ルチル型酸化チタン微粒子 (石原産業製 55N)	10 重量部

30

【0079】

(実施例 10)

表 5 のように原料を配合し、ボールミルにて 4 時間分散させ、分散粒子径が D50 で 20 nm に達したのを確認後、紫外線硬化バインダー (信越化学工業製 X-12-2400) 1.8 重量部、触媒 (信越化学工業製 DX-2400) 0.09 重量部配合し、ボールミルにて 1 時間分散させ、分散粒子径が D50 で 20 nm 以下に達したのを確認し、これを高屈折率コーティング液 C とした。これを PET フィルム (厚さ 50 μ m) にバーコーター No. 08 にて乾燥膜厚み 100 nm になるように塗布し、100 $^{\circ}$ C 乾燥後、紫外線を照射し、硬化させ、屈折率を測定した。その結果を図 3 に示す。使用したルチル型酸化チタン微粒子 150W は略直方体の形状をしていたが、微粒子が 40 体積%以上、バインダーが 10 体積%以上、空気が 40 体積%以下になり、透明性 (ヘイズ 2 以下)、密着

40

50

性に優れた、屈折率 1.90 の製膜体が得られた。

【0080】

【表 5】

(実施例 10 の原料の配合)

イソプロピルアルコール (和光純薬製 試薬特級)	100 重量部	
ピリジン (和光純薬製 試薬特級)	3 重量部	10
エチルシリケート溶液 (コルコート製 HAS-1)	5 重量部	
ルチル型酸化チタン微粒子 (テイカ製 150W)	10 重量部	

【0081】

(比較例 1)

表 6 のように原料を配合し、ボールミルにて 4 時間分散させた。分散粒子径が D50 で 150 nm に達したのを確認後、紫外線硬化バインダー (信越化学工業製 X-12-2400) 1.8 重量部、触媒 (信越化学工業製 DX-2400) 0.09 重量部配合し、ボールミルにて 1 時間分散させ、分散粒子径が D50 で 150 nm に達したのを確認し、これをコーティング液 D とした。これを PET フィルム (厚さ 50 μ m) にバーコーター No. 08 にて乾燥膜厚み 100 nm になるように塗布し、100 $^{\circ}$ C 乾燥後、紫外線を照射し、硬化させ、屈折率を測定した。その結果を図 3 に示す。微粒子が 40 体積% 以下、空気が 40 体積% 以上になり、透明性に欠け (ヘイズ 11)、密着性に劣った、屈折率 1.70 の製膜体を得られた。

【0082】

【表 6】

(比較例 1 の原料の配合)

イソプロピルアルコール (和光純薬製 試薬特級)	100 重量部	
エチルシリケート溶液 (コルコート製 IIAS-1)	5 重量部	
ルチル型酸化チタン微粒子 (石原産業製 55N)	10 重量部	

【0083】

(比較例 2)

表 7 のように原料を配合し、ボールミルにて 4 時間分散させ、分散粒子径が D50 で 100 nm に達したのを確認後、紫外線硬化バインダー (信越化学工業製 X-12-2400) 1.8 重量部、触媒 (信越化学工業製 DX-2400) 0.09 部配合し、ボールミルにて 1 時間分散させ、分散粒子径が D50 で 100 nm 以下に達したのを確認し、これをコーティング液 E とした。これを PET フィルム (厚さ 50 μ m) にバーコーター No. 08 にて乾燥膜厚み 100 nm になるように塗布し、100 $^{\circ}$ C 乾燥後、紫外線を照射し、硬化させ、屈折率を測定した。その結果を図 3 に示す。バインダーが 10 体積% 以下、空気が 40 体積% 以上になり、透明性に欠け (ヘイズ 8)、密着性に劣る、屈折率 1.73 の製膜体を得られた。

【0084】

【表7】

(比較例2の原料の配合)

イソプロピルアルコール (和光純薬製 試薬特級)	100重量部
ピリジン (和光純薬製 試薬特級)	3重量部
ルチル型酸化チタン微粒子 (石原産業製 55N)	10重量部

10

【0085】

(比較例3)

表8のように原料を配合し、ボールミルにて4時間分散させ、分散粒子径がD50で16nmに達したのを確認後、これをコーティング液Fとした。これをPETフィルム(厚さ50μm)にバーコーターNo. 08にて乾燥膜厚み100nmになるように塗布し、100℃乾燥後、紫外線を照射し、硬化させ、屈折率を測定した。その結果を図3に示す。空気が40体積%以上になり、透明性に優れるものの(ヘイズ1.7)、密着性に劣る、屈折率1.71の製膜体を得られた。

20

【0086】

【表8】

(比較例3の原料の配合)

イソプロピルアルコール (和光純薬製 試薬特級)	100重量部
ピリジン (和光純薬製 試薬特級)	3重量部
エチルシリケート溶液 (コルコート製 HAS-1)	5重量部
ルチル型酸化チタン微粒子 (石原産業製 55N)	10重量部

30

【0087】

(実施例11~14)

表9と表10に基づき原料を配合し、ボールミルにて4時間分散させ、分散粒子径がD50で50nm以下に達したのを確認後、紫外線硬化バインダー(信越化学工業製 X-12-2400)1~10重量部、触媒(信越化学工業製 DX-2400)0.1~1重量部配合し、ボールミルにて1時間分散させ、分散粒子径がD50で20nm以下に達した高屈折率コーティング液を得た。これをPETフィルム(厚さ50μm)にバーコーターNo. 08にて乾燥膜厚み100nmになるように塗布し、100℃乾燥後、紫外線を照射し、硬化させ、屈折率を測定した。その結果を図5に示す。いずれも微粒子が40体積%以上、バインダーが10体積%以上、空気が40体積%以下になり、透明性(ヘイズ2以下)、密着性に優れた、屈折率1.90以上の製膜体を得られた。

40

50

【0088】

【表9】

(実施例11から14の原料の配合)

イソプロピルアルコール（和光純薬製 試薬特級）	100重量部
ピリジン（和光純薬製 試薬特級）	3重量部
エチルシリケート溶液（コロコート製 HAS-1）	0.5～5重量部
ルチル型酸化チタン微粒子（石原産業製 55N）	10重量部

10

【0089】

【表10】

	55N	ピリジン	HAS—1	X-12-2400	微粒子 体積率	バイン ダー 体積率	空気体 積率	分散粒 子径 D50	屈折率
実施例 11	10 重量部	3 重量部	1 重量部	1 重量部	55%	12%	33%	16 nm	2.00
実施例 12	10 重量部	3 重量部	5 重量部	4 重量部	48%	45%	6%	14 nm	2.04
実施例 13	10 重量部	3 重量部	0.5 重量部	1 重量部	63%	11%	27%	17 nm	2.12
実施例 14	10 重量部	3 重量部	5 重量部	10 重量部	43%	48%	9%	17 nm	1.96
比較例 4	10 重量部		5 重量部	10 重量部	31%	36%	33%	250 nm	1.70
比較例 5	10 重量部			10 重量部	28%	24%	48%	480 nm	1.59

20

30

【0090】

(比較例4)

表11のように原料を配合し、ボールミルにて4時間分散させ、分散粒子径がD50で20nmに達したのを確認後、紫外線硬化バインダー（信越化学工業製X-12-2400）10重量部、触媒（信越化学工業製DX-2400）1部配合し、ボールミルにて5時間分散させ、分散粒子径がD50で250nmに達したのを確認し、これを屈折率コーティング液Gとした。これをPETフィルム（厚さ50μm）にパーコーターNo. 08にて乾燥膜厚み100nmになるように塗布し、100℃乾燥後、紫外線を照射し、硬化させ、屈折率を測定した。その結果を図5に示す。微粒子が40体積%以下になり、透明性に劣り（ヘイズ14）、密着性に劣る、屈折率1.70の製膜体を得られた。

40

【0091】

【表11】

(比較例 4 の原料の配合)

イソプロピルアルコール (和光純薬製 試薬特級)	100 重量部
エチルシリケート溶液 (コルコート製 HAS-1)	5 重量部
ルチル型酸化チタン微粒子 (石原産業製 55N)	10 重量部

10

【0092】

(比較例 5)

表 12 のように原料を配合し、ボールミルにて 4 時間分散させ、分散粒子径が D50 で 20 nm に達したのを確認後、紫外線硬化バインダー (信越化学工業製 X-12-2400) 10 重量部、触媒 (信越化学工業製 DX-2400) 1 部配合し、ボールミルにて 5 時間分散させ、分散粒子径が D50 で 480 nm に達したのを確認し、これを屈折率コーティング液 H とした。これを PET フィルム (厚さ 50 μ m) にバーコーター No. 08 にて乾燥膜厚み 100 nm になるように塗布し、100℃乾燥後、紫外線を照射し、硬化させ、屈折率を測定した。その結果を図 5 に示す。微粒子が 40 体積% 以下になり、空気が 40 体積% 以下になり、透明性に劣り (ヘイズ 21)、密着性に劣る、屈折率 1.59 の製膜体が得られた。

20

【0093】

【表 12】

(比較例 5 の原料の配合)

30

イソプロピルアルコール (和光純薬製 試薬特級)	100 重量部
ルチル型酸化チタン微粒子 (石原産業製 55N)	10 重量部

【0094】

40

(応用例)

本発明の応用例では、低屈折率層、高屈折率層を積層し透明層を形成した。

(基材)

厚み 50 μ m、幅 1000 mm、長さ 500 m の PET (帝人ジュポン製 「テイジンテトロン」 フィルム 高透明グレード) (以下、#0 基材) を用いた。表面はスラリーの濡れ性をよくするためにコロナ放電処理を施した。屈折率は 1.62 であった。

(低屈折率層のスラリー組成)

粒子直径 10~20 nm (平均粒子径 15 nm) のシリカゾル (日産化学工業製 「IPA-ST」) 1 重量部、有機溶剤としてイソプロピルアルコール (和光純薬製 試薬特級) を 10 重量部、バインダー前駆体として紫外線硬化バインダー (信越化学工業製 X-1

50

2-2400) 3~10重量部、触媒(信越化学工業製DX-2400) 0.3~1部を配合しスターラー攪拌し低屈折率層用溶液(#1溶液)を得た。シリカゾル(屈折率1.45)の1次粒子径はほぼ揃っており、また2次凝集がほぼない均一に分散したスラリーを得た。形成される膜はシリカがほぼ最密充填され、径が15nm以下の気孔を約26%含んだ膜(平均気孔径11nm)を形成し、屈折率が1.35を示した。

(高屈折率層のスラリー組成)

高屈折率コーティング液Aを利用した。

(積層条件)

#0基材にバーコーターにより#2溶液、#1溶液を交互に8層塗布した。各層は、塗布後ただちに100℃で乾燥し、紫外線硬化処理した。

10

【0095】

得られた製膜体の近赤外波長域(760~1300nm)、可視光領域(400~750nm)それぞれの反射率を求めると0.81、0.11が得られる。吸収率が3%程度あり、すなわち近赤外波長域(760~1300nm)の透過率は16%、可視光領域(400~750nm)の透過率は86%であった。応用例で得られた光学多層膜を有するPETフィルムをフロート板ガラス(旭硝子製、厚み3mm)からなる窓ガラスに貼着すると、太陽光の可視光領域の波長は透過するため人工灯の利用を抑えても十分な採光がとれ、また近赤外波長域のエネルギーを透過しにくいため室温上昇を抑えることができ、省エネルギーに役立つ。

【0096】

20

【発明の効果】

本発明に従えば、経済的に実現可能な、ガラスやプラスチックなどの基材に波長選択反射などの機能を有する光学多層膜を形成する際に利用可能なナトリウムD線波長における屈折率が1.9以上の高屈折率膜を備えた製膜体を形成するコーティング用組成物を提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来技術の断面模式図

【図2】従来技術の参考模式図

【図3】実施例1の断面の電子顕微鏡観察結果を示す図

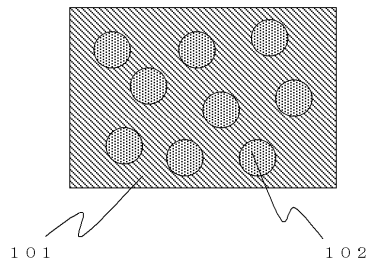
【符号の説明】

30

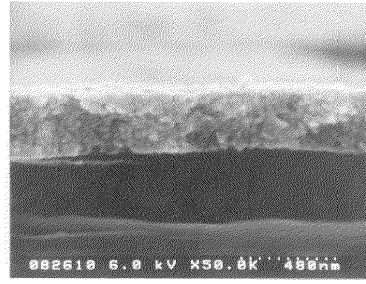
101・・・有機ポリマー、102・・・微粒子、

201・・・有機ポリマー、202・・・微粒子、203・・・空気

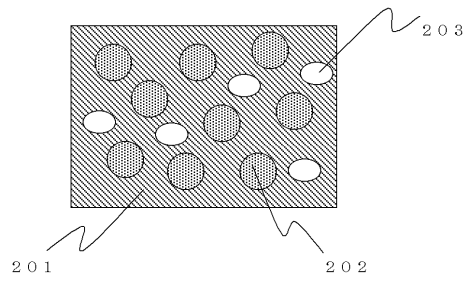
【図 1】



【図 3】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
G O 2 B 1/10	G O 2 B 5/26	
G O 2 B 5/26	G O 2 B 1/10	Z

Fターム(参考) 2K009 BB02 BB11 CC03 CC09 CC21 CC42 DD02 DD06
4J038 DL021 DL031 DL081 DL091 DL101 GA01 GA07 GA09 GA11 GA13
HA216 JB25 JB29 KA03 KA04 KA08 MA06 PA17 PB05 PB08
PC03