



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.

C09D 183/04 (2006.01)

C09D 183/02 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0011650

(43) 공개일자 2007년01월24일

(21) 출원번호 10-2007-7000050(분할)

(22) 출원일자 2007년01월02일

심사청구일자 없음

번역문 제출일자 2007년01월02일

(62) 원출원 특허10-2004-7005964

원출원일자 : 2004년04월22일

심사청구일자

2004년04월22일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2002/010981

(87) 국제공개번호

WO 2003/035780

국제출원일자 2002년10월23일

국제공개일자

2003년05월01일

(30) 우선권주장

JP-P-2001-00327878

2001년10월25일

일본(JP)

(71) 출원인

마츠시다 덴코 가부시기가이샤

일본 오사카후 가도마시 오아자 가도마 1048반지

(72) 발명자

야마키 다케유키

일본 오사카후 가도마시 오아자 가도마 1048반지 마츠시다 덴코가부시
기가이샤 내

요코가와 히로시

일본 오사카후 가도마시 오아자 가도마 1048반지 마츠시다 덴코가부시
기가이샤 내

다카하마 고이치

일본 오사카후 가도마시 오아자 가도마 1048반지 마츠시다 덴코가부시
기가이샤 내

요코야마 마사루

일본 오사카후 가도마시 오아자 가도마 1048반지 마츠시다 덴코가부시
기가이샤 내

츠지모토 아키라

일본 오사카후 가도마시 오아자 가도마 1048반지 마츠시다 덴코가부시
기가이샤 내

이토우 노리히로

일본 오사카후 가도마시 오아자 가도마 1048반지 마츠시다 덴코가부시
기가이샤 내

가와노 겐지

일본 오사카후 가도마시 오아자 가도마 1048반지 마츠시다 덴코가부시
기가이샤 내

기시가미 야스히사

일본 오사카후 가도마시 오아자 가도마 1048반지 마츠시다 덴코가부시
기가이샤 내

이데 노부히로

일본 오사카후 가도마시 오아자 가도마 1048반지 마츠시다 덴코가부시
기가이샤 내

(74) 대리인

방해철

석해선

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 코팅재 조성물 및 그것에 의해 형성된 피막을 가지는 물품

(57) 요약

적어도 중공미립자 및 매트릭스 형성재료를 포함하여 이루어지는 코팅재 조성물로서, 코팅재 조성물을 도포하여 건조함으로써 저굴절률의 피막을 형성하는데 있어서, 매트릭스 형성재료는 다공질 매트릭스를 형성하는, 코팅재 조성물을 제공한다.

특허청구의 범위

청구항 1.

적어도 중공미립자 및 매트릭스 형성재료를 포함하여 이루어지는 코팅재 조성물로서, 코팅재 조성물을 도포하여 건조시킴으로써 피막을 형성하는데 있어서, 매트릭스 형성재료는 다공질의 매트릭스를 형성하는 것이며, 상기 매트릭스 형성재료는 SiX_4 ($\text{X}=\text{OR}$, R은 1가의 탄화수소기)로 나타내어지는 테트라알콕시실란을 몰비 ' $\text{H}_2\text{O}/\text{OR}$ '이 1.0~5.0이 되는 양의 물의 존재하, 및 산촉매의 존재하에서 가수분해하여 얻어진, 중량평균 분자량이 2000이상인 부분 가수분해물 및/또는 완전 가수분해물을 함유하는, 코팅재 조성물.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

중공미립자의 외곽이 금속산화물 또는 실리카로 이루어져 있는 코팅재 조성물.

청구항 3.

제 1 항에 있어서,

중공미립자의 굴절률이 1.20~1.40인 코팅재료.

청구항 4.

제 1 항에 있어서,

중공미립자의 입자 직경이 5~2000nm인 코팅재료.

청구항 5.

제 1 항에 있어서,

매트릭스 형성재료의 피막 굴절률이 1.35~1.50인 코팅재료.

청구항 6.

제 1 항 있어서,

매트릭스 형성재료는 친수성인 코팅재 조성물.

청구항 7.

제 1 항에 있어서,

코팅재 조성물을 기재에 도포하고 건조하여 얻은 피막의 굴절률이 1.1~1.35인 코팅재 조성물.

청구항 8.

제 1 항에 있어서,

코팅재 조성물을 기재에 도포하고 건조하여 얻은 피막의 공극률이 10~95%인 코팅재 조성물.

청구항 9.

제 1 항에 있어서,

코팅재 조성물을 기재에 도포하고 건조하여 얻은 피막의 표면물방울 접촉각이 20°이하인 코팅재 조성물.

청구항 10.

제 1 항 있어서,

경화촉매를 더 포함하여 이루어지는 코팅재 조성물.

청구항 11.

제 1 항 있어서,

콜로이달 실리카(colloidal silica)를 더 포함하여 이루어지는 코팅재 조성물.

청구항 12.

제 1 항 있어서,

실란커플링제를 더 포함하여 이루어지는 코팅재 조성물.

청구항 13.

제 1 항 있어서,

광반도체 미립자를 더 포함하여 이루어지는 코팅재 조성물.

청구항 14.

제 1 항 있어서,

유기다공질 필러를 더 포함하여 이루어지는 코팅재 조성물.

청구항 15.

제 1 항 있어서,

도전성 재료를 더 포함하여 이루어지는 코팅재 조성물.

청구항 16.

제 1 항에 있어서,

포함되는 중공미립자에 대한 매트릭스 형성재료의 중량비가 95/5~30/70인 코팅재 조성물.

청구항 17.

제 1 항에 기재된 코팅재 조성물을 사용하여 형성한 피막을 가지는 물품.

청구항 18.

제 17 항에 있어서,

상기 물품은 디스플레이, 렌즈, 건축재, 차량유리 또는 스크린인 물품.

청구항 19.

제 17 항에 있어서,

상기 물품은 터치패널용 기관, 백라이트 유니트 부품, 액정 휘도향상 필름(프리즘, 반투과 필름), 태양전지 최표면, 조명 램프, 반사렌즈 또는 LCD 컬러필터인 물품.

청구항 20.

제 17 항에 있어서,

상기 물품은 유기 EL 발광소자, 무기 EL 발광소자 또는 형광체 발광소자인 물품.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 출원은 일본국 특허출원제 2001-327878호(2001년 10월 25일 출원, 발명의 명칭: 코팅재 조성물 및 그 도장품)에 근거하여 파리조약에 규정된 우선권을 주장하며, 이 인용에 의해 상기 출원에 기재된 내용은 본 명세서의 일부분을 구성한다.

본 발명은 저굴절률을 가지는 피막을 형성하기 위하여 사용하는 코팅재 조성물 및 그 피막을 가지는 물품에 관한 것이다.

저굴절률 재료로는 무기재료의 경우, MgF_2 (굴절률 1.38), SiO_2 (굴절률 1.47) 등을 들 수 있으며, 또한 유기재료의 경우, 퍼플루오로(perfluoro) 수지(굴절률 1.34~1.40)를 들 수 있다. 통상, MgF_2 는 진공증착, 스퍼터법 등의 기상법으로, SiO_2 는 MgF_2 와 마찬가지로의 기상법 및 졸겔법에 의한 액상법으로, 또한, 퍼플루오로 수지는 액상법으로 형성된다.

예를 들어, 디스플레이 등의 화상표시 패널의 반사방지를 목적으로 하여 상기와 같은 저굴절 재료를 사용하는데 있어서는, 대부분의 경우, 글라스 등의 기판표면에 고굴절률 재료층과 저굴절률 재료층의 2층 이상을 형성함으로써, 반사방지 성능을 얻는다. 그리고, 이러한 층들을 형성하는 고굴절 재료와 저굴절 재료의 굴절률 차이는 적정 범위는 존재하나, 클수록 반사율의 보름값(극소치)이 작아진다고 알려져 있다. 종래, 소다글라스 기판(굴절률 1.54)의 표면에 층을 형성하는 경우, 현재 가장 낮은 굴절률을 가지는 재료인 퍼플루오로 수지(굴절률 1.34)를 사용하여도, 굴절률의 차는 0.20밖에 나지 않아, 높은 반사방지 성능을 얻기 위해서는 기재와 저굴절률 재료층 사이의 중간층에 고굴절률 재료층이 필요하였다. 하지만, 퍼플루오로 수지보다 낮은 굴절률을 가지는 재료를 얻을 수 있다면, 이 저굴절률 재료를 소다글라스 기판의 표면에 도장함으로써, 한층만으로도 반사방지 성능을 향상시킬 수 있다고 기대되었다. 또한, 반사방지 성능 이외에, 대전(帶電)방지 성능 등을 필요로 하는 경우에는, 기재표면에 별도의 층이 필요하게 되어, 복수층이 되는데, 퍼플루오로 수지보다 낮은 굴절률을 가지는 재료를 얻을 수 있다면, 복수의 층을 설계하는데 있어, 그 자율성이 넓어져, 보다 뛰어난 반사방지 성능을 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

그런데, 퍼플루오로 수지보다 낮은 굴절률을 가지는 구형(球型)의 중공실리카계 미립자가, 일본 특허출원 공개 제2001-233611호 공보(P2001-233611A)에 개시되어 있다. 이 미립자는 외곽(또는 껍질)에 포위된 공동(空洞)(또는 캐비티(cavity))을 가지며, 미립자 자체의 굴절률은 1.30이하가 될 수 있다고 기재되어 있다. 이와 같은 미립자를 매트릭스 형성재료 중에 분산시켜 얻은 코팅재 조성물을 도포하여 건조시킴으로써, 저굴절률의 투명피막을 형성할 수 있는 것이 시사되어 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

상술한 바와 같이 중공미립자를 사용함으로써, 저굴절률 피막을 형성할 수 있는 것 자체는 일반적으로 알려져 있지만, 그와 같은 피막을 형성하기 위하여 필요한 구체적인 기술사항은 아직 불충분하다.

그래서, 본 발명에서는 중공미립자 및 매트릭스 형성재료를 포함하는 코팅재 조성물에 대하여 거듭 검토하고, 저굴절률을 가지는 피막을 형성하기 위하여 공업적으로 실용가능한 조성물의 제공을 목적으로 하여, 그 결과 저굴절률의 피막을 형성하기 위해서는 매트릭스 형성재료가 특정 성질을 가지는 것이 중요하다는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하는데 이르렀다.

발명의 구성

본 발명자들이 세밀한 검토를 거듭한 결과, 중공미립자 및 매트릭스 형성재료를 포함하는 코팅재 조성물에 있어서, 저굴절률 피막을 형성하기 위해서는 매트릭스 형성재료가 다공질의 매트릭스를 형성하는 성질을 가지는 것이 중요하다는 것을 알게 되었다. 이에 근거하여 다시 검토를 진행한 결과, 기계적 강도를 가진 피막을 형성할 수 있는 것도 알게 되었다.

따라서, 본 발명은 적어도 중공미립자 및 매트릭스 형성재료를 포함하여 이루어지는 코팅재 조성물로서, 코팅재 조성물을 도포하여 건조시킴으로써 피막을 형성하는데 있어서, 매트릭스 형성재료가 다공질의 매트릭스를 형성하는 것을 특징으로 하는 코팅재 조성물을 제공한다. 이와 같은 본 발명의 조성물을 사용하면, 저굴절률의 피막을 기재 위에 형성할 수 있다. 이와 같은 피막에서 중공미립자는 필러(filler)로서 존재하고, 매트릭스 형성재료가 형성되는 피막에서 매트릭스를 형성하며, 이 매트릭스는 필러로서 피막 안에 존재하는 미립자를 결합하는 바인더로서 작용하여, 그 결과 얻어진 피막 안에서 중공미립자가 구속상태로 유지된다.

매트릭스 형성재료가 상술한 바와 같이 다공질 매트릭스를 형성하는 성질을 가진다. 이 '다공질 매트릭스를 형성하는 성질'이란, '매트릭스 형성재료를 그것이 용해할 수 있는 적절한 액체용매(예를 들어, 물, 유기용매 등)에 용해시켜 얻은 액체혼합물을, 기재에 도포하여 형성되는 도막을 건조하여 얻는 피막으로서의 '필름형상물'이 미세한 공극(空隙)을 포함하는 다공질체가 되는 물질'을 의미한다. 공극의 형태는 특별히 한정되는 것은 아니다. 공극은 독립기포와 같이 독립되어 있거나, 연속기포와 같이 이어져 있어도 좋다. 공극의 모양은 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 구형이거나 길고 가는 구멍모양이어도 좋다. 본 발명의 조성물을 도포하여 건조시킴으로써 형성되는 피막에 있어서, 매트릭스와 중공미립자 사이의 경계부에 공극이 존재하는 경우 및/또는 중공미립자끼리의 사이의 경계부에 공극이 존재하는 경우, 이들의 '그밖의 공극'도 매트릭스의 '다공질'을 구성하는 미세한 공극과 실질적으로 같은 것으로 취급한다.

상술한 도막의 건조에 있어서는, 매트릭스 형성재료가 매트릭스로 전환되는 동안, 매트릭스 재료는 화학적으로 변화하여도 좋고, 화학적으로 변화하지 않아도 좋다. 이와 같은 화학적 변화는 예를 들어, 가수분해 반응 및 그 후의 축합반응, 가교반응, 축합반응 등에 기인하는 매트릭스 형성재료의 변화이어도 좋다. 화학적으로 변화하지 않는 경우이더라도, 매트릭스 형성재료는 액체에 용해된 상태에서 다공질 상태로 구조가 변한다. 건조라는 것은, 도포에 의해 형성한 도막의 액체성분이 실질적으로 남지 않게 하여, 고체의 피막이 남도록 하는 처리이며, 이 건조는 가열에 의해 이루어져도 좋다(본 명세서에서는 이와 같이 건조하여 얻은 피막을 '건조피막'이라고 한다). 한편, 본 발명의 코팅재 조성물로부터 피막을 형성하기 위하여 코팅 조성물을 도포하여 얻은 도막의 건조에 대해서도, 그 의미는 마찬가지이며, 건조를 가열하에서 실시하여도 좋다.

상술한 바와 같이, 본 발명에서 '다공질 매트릭스'란, 본 발명의 코팅재 조성물을 사용하여 형성된 피막에 있어서, 중공미립자의 주위에 존재하여 바인더로서 작용하는 매트릭스가 그 안에 미세한 공극을 다수 포함하는 상태를 의미한다. 따라서, 매트릭스의 겉보기 비중이 매트릭스를 구성하는 재료자체(즉, 공극이 실질적으로 존재하지 않는 경우의 재료)의 진비중보다 작다. 매트릭스의 진비중에 대한 매트릭스의 겉보기 비중의 비율은, 바람직하게는 0.90이하, 보다 바람직하게는 0.75이하이며, 예를 들어, 0.05~0.75이다. 한편, 이 비율은 도막이 상술한 '그밖의 공극'을 포함하는 경우, 그와 같은 공극의 체적도 포함하여 산출되는 값이다. 또한, 매트릭스내의 공극은 통상, 피막의 주변 기체를 포함한다.

매트릭스 형성재료에 의해 형성되는 매트릭스는 예를 들어, 퍼플루오로 수지, 실리카계 수지(예를 들어, 일반적으로 실리콘 수지로서 알려져 있는 것) 등의 다공질인 것이어도 좋다. 퍼플루오로 수지는 중공실리카 미립자와의 재료궁합이 충분하지 않은 경우가 있으며, 이 경우 코팅재 조성물의 형태에 있어서 중공미립자의 균일분산이 용이하지 않다. 실리카계 수지는 일반적으로 중공실리카 미립자와의 재료궁합이 좋고, 코팅재 조성물의 형태에 있어서 분산안정성이 뛰어나다.

또한, 매트릭스 형성재료를 건조하는데 있어서, 다공질 매트릭스를 전환하는 메카니즘은 적절한 모든 것이 가능하다. 예를 들어, 매트릭스 형성재료를 포함하는 액체혼합물의 도막을 건조하여 '필름형상물'을 얻는 과정에서, 매트릭스 형성재료의 화학적 변화에 의해 '필름형상물' 자체가 다공질 구조를 가지는 메카니즘을 채용할 수 있다. 구체적으로는 매트릭스 형성재료가 가교 및/또는 축합하는데 기인하여 다공질 구조를 고유적으로 가지는 매트릭스를 형성할 수 있다. 또한, 다른 태양에서는 매트릭스 형성재료를 포함하는 액체혼합물의 도막으로부터 액체 성분을 제거한 후에, 액체성분이 미리 차지하고 있던 영역이 그대로 공극으로 남는 메카니즘을 채용할 수 있다. 더욱이, 매트릭스 형성재료의 일부가 비교적 열분해하기 쉬운 관능기를 포함하여, 건조피막 형성 후에 더욱 가열함으로써 관능기가 열분해되어, 관능기가 미리 점하고 있던 영역이 그대로 공극으로 남는 메카니즘도 채용할 수 있다. 또한, 매트릭스 형성재료가 액체상태일 때의 분자구조를 건조피막을 얻는데 즈음하여 전환하는(예를 들어, 3차원 가교/2차원 가교의 비율을 변환하거나 분자량을 변환하는 등) 방법을 채용할 수 있다. 2차원 가교의 비율이 많을 수록, 혹은 분자량이 작을 수록 건조피막은 더욱 다공질이 되는 경향이 있다.

본 발명에서 '중공미립자'란, 외곽에 의해 포위된 공동부를 가지는 입자이다. 중공미립자 자체의 굴절률은 1.20~1.40인 것이 바람직하며, 1.20~1.35인 것이 보다 바람직하다. 한편, 중공미립자의 굴절률은 일본국 특허출원공개 제2001-233611

호 공보(P2001-233611A)에 개시되어 있는 방법에 의해 측정할 수 있다. 중공미립자의 바람직한 외경은 5~2000nm, 보다 바람직하게는 20~100nm이다. 외곽은 바람직한 모든 재료로 이루어져 있으면 된다. 그와 같은 바람직한 재료에는 금속 산화물, 실리카 등이 포함된다. 중공미립자는 그 평균입자 직경에 비하여 외곽의 두께가 얇은 것을 사용하는 것이 바람직하고, 또한, 피막 안에서 차지하는 중공실리카 미립자의 체적이 많은 것이 바람직하다. 이와 같은 중공미립자는 예를 들어, 일본국 특허출원공개 제2001-233611호 공보(P2001-233611A)에 개시되어 있으며, 그곳에 개시되어 있는 중공미립자를 본 발명의 코팅재 조성물로 사용할 수 있다. 이 공보의 내용은 이 인용에 의해 본 명세서의 일부분을 구성하는 것으로 한다.

중공미립자의 외곽을 구성하는 재료로는 보다 구체적으로 SiO_2 , SiO_x , TiO_2 , TiO_x , SnO_2 , CeO_2 , Sb_2O_5 , ITO, ATO, Al_2O_3 등의 단독재료 또는 이 재료들의 모든 조합의 혼합물 형태의 재료를 예로 들 수 있다. 또한, 이 재료들의 모든 조합의 혼합산화물이어도 좋다. 한편, SiO_x 는 산화분위기중에서 소성한 경우, SiO_2 가 되는 것이 바람직하다.

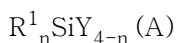
본 발명의 코팅재 조성물의 하나의 태양에서, 중공미립자의 굴절률은 매트릭스 형성재료의 도막을 건조하여 형성되는 '필름형상물'의 굴절률(이 굴절률을 매트릭스 형성재료의 '피막굴절률'이라고 한다)보다 작은 것이 바람직하고, 이 경우 이러한 차이는 적어도 0.05, 바람직하게는 적어도 0.10인 것이 좋다. 이 경우, '필름형상물'의 굴절률은 비교적 낮은 것이 바람직하며, 예를 들어, 1.35~1.50인 것이 특히 바람직하다. 다른 태양에서 중공미립자의 굴절률은 '필름형상물'의 굴절률보다 큰 것이 바람직하며, 이 경우 이 차이들은 적어도 0.10, 바람직하게는 적어도 0.15인 것이 좋다. 또한, '필름형상물'의 굴절률은 본 발명의 코팅재 조성물에 의해 형성되는 피막의 매트릭스 부분의 굴절률에 대응한다고 생각된다.

또한, 본 발명은 피막을 가지는 기재로 이루어지는 물품을 제공하며, 그 피막은 상술 및 후술하는 본 발명의 코팅재 조성물을 기재에 도포하여 건조함으로써 얻으며, 필요에 따라 피막을 열처리하여도 좋다.

[실시예]

본 발명의 코팅재 조성물의 하나의 태양에서는, 다공질의 매트릭스를 형성하는 매트릭스 형성재료는, 실록산(siloxane) 결합을 가지는 규소화합물(간단히 '규소화합물(1)'이라고 한다)이거나, 상술한 바와 같이 '필름형상물'을 형성하는 과정에서, 실록산 결합을 새롭게 초래할 수 있는 규소화합물(간단히 '규소화합물(2)'이라고 한다)이다. 후자의 규소화합물은 실록산 결합을 미리 가지고 있어도 좋다. 이 규소화합물들에는 유기규소화합물(즉, 유기기를 가지는 규소화합물), 할로젠화 규소화합물(예를 들어, 염소, 불소 등의 할로젠을 포함하는 화합물) 및 유기 할로젠화 규소화합물(즉, 유기기 및 할로젠을 포함하는 화합물) 등이 포함된다.

본 발명의 코팅재 조성물에서 사용할 수 있는 규소화합물로서는 일반식 (A):



(식 중, R^1 은 동일 또는 이종의 치환이나 비치환의 탄소수 1~9의 1가 탄화수소기 또는 페닐기를 나타내며, n은 0~2의 정수, Y는 가수분해 가능한 관능기를 나타낸다)

으로 나타내어지는 가수분해 가능한 오르가노실란(organosilane), 그것이 가수분해하여 생성되는 화합물(부분 가수분해하여 생성하는 것을 포함한다), 그 가수분해물이 축합하여 생성하는 화합물 등을 들 수 있다.

상기 일반식 (A)로 나타내어지는 가수분해 가능한 오르가노실란 중의 기 R^1 은 탄소수 1~9의 치환 또는 비치환의 1가의 탄화수소기를 나타내며, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기 등의 알킬기; 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등의 시클로알킬기; 2-페닐에틸기, 2-페닐프로필기, 3-페닐프로필기 등의 아랄킬(aralkyl)기; 페닐기, 트릴기와 같은 아릴(aryl)기; 비닐기, 알릴(allyl)기와 같은 알케닐(alkenyl)기; 클로로메틸기, γ -클로로프로필기, 3,3,3-트리플루오로프로필과 같은 할로젠 치환탄화수소기; γ -메타크릴록시프로필 (methacryloxypropyl)기, γ -글리시독시프로필(glycidoxypopyl)기, 3,4-에폭시시클로헥실에틸기, γ -멜캅토프로필기 등의 치환탄화수소기 등을 예로 들 수 있다. 이들 중에서도 합성의 용이함, 혹은 입수의 용이함이라는 점에서 탄소수 1~4의 알킬기, 페닐기가 바람직하다.

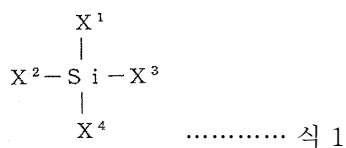
가수분해 가능한 관능기의 Y로서는 알콕시기, 아세톡시(acetoxy)기, 옥심(oxime)기 ($-O-N=C-R(R')$), 에녹시기($-O-C(R)=C(R')R''$), 아미노기, 아미녹시기($-O-N(R)R'$), 아마이드기($-N(R)-C(=O)-R'$)(이들 기에서, R, R', R''은 예를 들어, 각각 독립적으로 수소원자 또는 1가의 탄화수소기 등이다) 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 입수하기 쉽다는 점에서 알콕실기가 바람직하다.

이와 같은 가수분해성 오르가노실란으로서, 상기 일반식 (A) 중의 n이 0~2의 정수인, 디-, 트리-, 테트라-의 각 관능기의 알콕시실란류, 아세톡시실란류, 옥심실란류, 에녹시실란류, 아미노실란류, 아미녹시실란류, 아마이드실란류 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 입수하기 쉽다는 점에서 알콕시실란류가 바람직하다.

특히, n=0인 테트라알콕시실란으로서, 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란 등을 예로 들 수 있으며, n=1인 오르가노트리알콕시실란으로서, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 메틸트라이소프로폭시실란, 페닐트리메톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 3,3,3-트리플루오로프로필트리메톡시실란 등을 예로 들 수 있다. 또한, 2의 디오르가노디알콕시실란으로서, 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 디페닐디에톡시실란, 메틸페닐디메톡시실란 등을 예로 들 수 있다.

본 발명의 코팅재 조성물의 매트릭스 형성재료가, 실록산(siloxane) 결합을 새롭에 일으킬 수 있는 규소화합물인 경우, 가수분해 가능한 치환기 및 수산기로부터 선택되는 기의 적어도 2개가, 같거나 다른 규소원자에 결합된 규소화합물인 것이 바람직하다. 이들의 적어도 2개의 기는, 같거나 혹은 달라도 된다. 가수분해 가능한 치환기는 물의 존재하에서 가수분해하여 수산기를 가지는 화합물(실라놀(silanol) 화합물)이 된다. 따라서, 가수분해 가능한 치환기 및 수산기에서 선택되는 기의 적어도 2개가 같거나 다른 규소원자에 결합된 규소화합물은, 물의 존재하에서, 가수분해 가능한 치환기 및 수산기에서 선택되는 기의 적어도 2개가 같거나 다른 규소원자에 결합된 같은 종류 또는 다른 종류의 규소화합물과 축합하여 새롭게 실록산 결합을 가져온다.

하나의 태양에서는 본 발명의 코팅재 조성물에 있어서, 매트릭스 형성재료로서 사용할 수 있는 규소화합물은, 일반식 1:



(식 중, 치환기 X^1 , X^2 , X^3 및 X^4 는 수소, 할로젠(예를 들어, 염소, 불소 등), 1가의 탄화수소기, OR(R은 1가의 탄화수소기이다)로 나타내어지는 알콕시기 및 OH로 나타내어지는 수산기로부터 선택되는 기이며, 이들은 서로 다르거나, 부분적으로 다르거나, 혹은 전부 같아도 되며, 이들 중 적어도 2개는 각각 알콕시기 및 수산기에서 선택된 기이다)로 나타내어지는 실란화합물이다(본 명세서에서, 이것을 '실란화합물(1)'이라고 한다). 이 실란화합물(1)은 상기 규소화합물(2)에 상당하며, 적어도 2개, 바람직하게는 3개, 보다 바람직하게는 4개의 같거나 다른 알콕실기 및/또는 수산기를 가진다. 매트릭스 형성재료는 실란화합물(1)의 적어도 1개의 알콕실기가 가수분해된 것이어도 좋다.

다른 태양에서 매트릭스 형성재료로서의 규소화합물은 상기 실란화합물(1)의 1종 또는 그 이상이, 가수분해 가능한 경우에는 가수분해된 후, 축합함으로써 생성되는 실록산 화합물 또는 폴리실록산 화합물(본 명세서에서, 이들을 총칭하여 '(폴리)실록산 화합물(1)'이라고 한다)이다. 한편, 폴리실록산 화합물이란 2개 이상의 실록산 결합을 가지는 화합물을 의미한다. 이 (폴리)실록산 화합물은 상기 규소화합물(1)에 상당한다. 이 (폴리)실록산 화합물(1)은 적어도 2개의 알콕시기 및/또는 수산기를 치환기로서 가지는 것이 바람직하고(본 명세서에서 이와 같은 (폴리)실록산 화합물을 '(폴리)실록산 화합물(2)'이라고 한다), 이 경우 이 (폴리)실록산 화합물은 실록산 결합을 미리 가지는데, 상기 규소화합물(2)에 상당한다.

또한, 상술한 실란화합물(1) 및 (폴리)실록산 화합물(2)은, 알콕실기를 가지는 경우, 알콕실기가 가수분해하여 생성하는 수산기를 가질 수 있다. 그 결과, 이들 실란화합물(1) 및 (폴리)실록산 화합물(2)도, 코팅재 조성물을 도포하여 건조하는데 있어서, 적어도 부분적으로 축합하여 가교(架橋)하며, 다공질의 매트릭스를 형성할 수 있다. 따라서, 이 축합시에는, 생성하는 모든 수산기가 축합에 관여한다고 한정할 수 없으며, 일반적으로 일부분의 수산기는 그 상태 그대로 남게된다. 한편, (폴리)실록산 화합물(1)은 알콕시기 및/또는 수산기의 치환기를 가지지 않는 경우에도, 코팅재 조성물을 도포하여 건조하는데 있어서, 다공질의 매트릭스를 형성할 수 있다.

이와 같이, 실란화합물(1) 및 (폴리)실록산 화합물(2)은 가교하여 다공질의 매트릭스를 형성하는데, 치환기의 수산기, 또는 치환기가 알콕시기인 경우에는 그것이 가수분해하여 생성하는 수산기는, 규소화합물끼리의 축합에 의한 가교를 일으키는 동시에, 가교에 관여하지 않고 잔존하는 것은, 친수성기로서 기능하여 기재 등으로의 밀착성을 향상시킬 수 있다. 또한, 피막이 대전하기 어려워진다.

이와 같은 실란화합물(1)은 그 분자량이 40~200인 것이 바람직하고, 100~200인 것이 보다 바람직하다. 또한, 상술한 (폴리)실록산 화합물(1) 및 (폴리)실록산 화합물(2)는, 건조피막의 기계적 강도가 요구되는 경우, 그 중량평균 분자량이 약 200~2000인 것이 바람직하고, 600~1200인 것이 보다 바람직하다. 분자량이 이 범위안인 경우, 건조피막의 강도 향상 및 매트릭스의 다공률(즉, 매트릭스내 공극의 비율)의 증가를 달성하기 쉬운 경향이 있다. 또한, 상술한 (폴리)실록산 화합물(1) 및 (폴리)실록산 화합물(2)는 건조피막에 커다란 기계적 강도가 요구되지 않는 경우에는, 그 중량평균 분자량이 약 2000이상인 것이 바람직하고, 3000이상인 것이 보다 바람직하며, 예를 들어, 3000~5000이다. 이와 같이 보다 커다란 분자량일 경우, 가수분해 반응이 더욱 진행되어, 미반응의 알콕시기가 거의 존재하지 않고, 건조피막의 다공도(多孔度)와 함께, 축합물로서의 굴절률이 작아지기 때문에, 형성되는 바인더가 보다 쉽게 낮은 굴절률을 가지게 되는 경향이 있다.

이와 같은 매트릭스 형성재료는, 도료의 형태로 중공미립자와 함께 사용하여 기재에 도포하여 도막을 형성한 후, 건조하면, 다공질의 피막을 형성한다. 한편, 상술한 바와 같이, 이 건조는 가열과 함께 실시하여도 좋다.

본 발명의 바람직한 하나의 태양에서, 코팅재 조성물은 SiX_4 (X는 가수분해 가능한 1가의 유기치환기, 예를 들어 알콕실기)로 나타내어지는 4관능 가수분해 가능한 오르가노실란을 매트릭스 형성재료로서 포함한다. 이 4관능 가수분해 가능한 오르가노실란은 실란화합물(1)에 포함되는 것이다. 본 발명의 바람직한 또 하나의 태양에서 코팅재 조성물은 SiX_4 (X는 가수분해 가능한 유기치환기, 예를 들어 알콕실기)로 나타내어지는 4관능 가수분해 가능한 오르가노실란의 부분 가수분해물 및/또는 완전 가수분해물이 축합하여 생성하는 실록산 결합을 가지는 화합물, 바람직하게는 복수의 실록산 결합을 가지는 수지(이 화합물 및 수지를 총칭하여 본 명세서에서는 '실리콘레진-M(Silicone Resin-M)'이라고 특히 부른다. 이와 같은 '실리콘레진-M'은 일반적으로 실리콘 수지로서 알려져 있는 것과 같을 필요는 없다. 본 명세서에서 사용하는 용어 '실리콘레진-M'은 상기 특정 화합물 및 수지를 의미한다)를 매트릭스 형성재료로서 포함한다. 이와 같은 것은 (폴리)실록산 화합물(1)에 포함되지만, 실리콘레진-M이 규소에 결합한 수산기 또는 가수분해 가능한 유기치환기를 가지는 축합성인 경우에는, (폴리)실록산 화합물(2)에 상당한다. 모든 태양에서, 코팅재 조성물은, 중공미립자로서 평균입자 직경이 5nm~2 μm 인 중공실리카 미립자와 실리콘레진-M을 필수 성분으로서 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 완전 가수분해물이란 가수분해 가능한 유기치환기가 전부 가수분해한 것, 즉 테트라히드록시실란($\text{Si}(\text{OH})_4$)을 의미하며, 부분 가수분해물이란 그 이외의 가수분해물(즉, 디 또는 트리히드록시실란)을 의미한다. 이와 같은 실리콘레진-M에 대해서도, 중량평균 분자량이 약 200~2000인 것이 바람직하며, 600~1200인 것이 보다 바람직하다.

상술한 바와 같은 실란화합물(1), (폴리)실록산 화합물(1) 및 (폴리)실록산 화합물(2), 4관능 가수분해 가능한 오르가노실란과 실리콘레진-M은, 그것에 의해 형성되는 상술한 '필름형상물'이 친수성인 것이 바람직하며, 예를 들어, 석영 글라스 기판의 표면에 막두께 100nm가 되도록 도포하여 건조하고, 100℃의 열처리에 의해 얻어지는 경화피막의 표면 물방울 접촉각이 20°이하, 바람직하게는 10°이하가 되는 '필름형상물'을 형성할 수 있는 것이 바람직하다.

상술한 실리콘레진-M은 SiX_4 (X=OR, R은 1가의 탄화수소기)로 나타내어지는 테트라알콕시실란을, 몰비 $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{OR}]$ 이 1.0이상, 예를 들어, 1.0~5.0, 바람직하게는 1.0~3.0이 되는 양의 물의 존재하, 및 바람직하게는 산 또는 염기촉매 존재하에서, 가수분해하여 얻어진 부분 가수분해물 및/또는 완전 가수분해물을 사용하여 얻을 수 있다. 특히, 산촉매 존재하에서, 가수분해하여 얻어지는 부분 가수분해물 및/또는 완전 가수분해물은, 2차원 가교구조를 쉽게 형성하기 때문에, 건조피막의 다공도가 증가하는 경향이 있다. 1.0미만의 몰비에서는 미반응 알콕실기의 양이 많아져, 피막의 굴절률을 높인다는 악영향을 미칠 우려가 있으며, 역으로 5.0보다 큰 경우에는 축합반응이 매우 빨리 진행되어, 코팅재 조성물의 겔화를 초래할 우려가 있다. 이 경우, 가수분해는 모든 적당한 조건에서 실시할 수 있다. 예를 들어, 5℃~30℃의 온도에서 10분~2시간, 이러한 재료를 교반하여 혼합함으로써 가수분해할 수 있다. 또한, 분자량을 2000이상으로 하여, 매트릭스 자신의 굴절률을 보다 작게하기 위해서는, 얻어진 가수분해물을 예를 들어 40~100℃에서 2~100시간 반응시켜 원하는 실리콘레진-M을 얻을 수 있다.

상술한 바와 같이 실리콘레진-M을, 특히 분자량 2000이상의 실리콘레진-M을 얻는데 있어서, SiX_4 와 물과 희석 신나(예를 들어, 메탄올, 에탄올, 프로판올 등의 알코올류)와 그 밖의 성분(존재하는 경우, 예를 들어 촉매, 촉매로서 콜로이드 실리카(colloidal silica)를 사용하는 경우에는 실리카 등)의 합계량(즉, 전체량)에 대하여, 5중량% 이상 20중량% 이하의

SiO₂ 환산의 고품분(SiX₄에 포함되는 Si가 모두 SiO₂로 변환된다고 가정한 경우의 SiO₂의 양)이 되는 양의 SiX₄를 사용하여 가수분해 반응하여 얻어지는 부분 가수분해물 및/또는 가수분해물을 사용하는 것이 특히 바람직하다. SiX₄의 양이 5 중량% 미만일 때는, 상술한 양의 물을 배합하여도 미반응 알콕실기의 양이 많아지는 경우가 있어, 얻어지는 매트릭스의 굴절률을 높인다는 악영향을 미칠 우려가 있고, 역으로 20중량%보다 커지면, 상술한 양의 물을 배합하여도 코팅재 조성물의 겔화를 초래할 우려가 있다.

본 발명의 코팅재 조성물에 있어서, 중공미립자는 외곽의 내부에 공동이 형성된 것이며, 모든 적당한 기존의 중공미립자를 사용할 수 있다. 특히 바람직하게 사용할 수 있는 중공미립자는 실리카계 중공미립자이다. 그 평균입자 직경, 굴절률은 앞서 설명한 바와 같아도 좋다. 구체적으로는 이하의 것을 사용할 수 있다:

실리카계 무기산화물로 이루어지는 외곽(껍질)의 내부에 공동을 가진 중공실리카 미립자를 사용할 수 있다. 실리카계 무기산화물이란 (A) 실리카 단일층, (B) 실리카와 실리카 이외의 무기산화물로 이루어지는 복합산화물의 단일층, 및 (C) 상기 (A)층과 (B)층의 이중층을 포함하는 것을 말한다. 외곽은 미세 구멍을 가지는 다공질의 것이어도 좋고, 혹은 미세 구멍이 폐색되어 공동이 외곽의 바깥쪽에 대하여 밀봉되어 있는 것이어도 좋다. 외곽은 안쪽의 제 1 실리카 피복층 및 바깥쪽의 제 2 실리카 피복층으로 이루어지는 복수의 실리카계 피복층인 것이 바람직하다. 바깥쪽으로 제 2 실리카 피복층을 형성함으로써, 외곽의 미세 구멍을 폐색하여 외곽을 치밀화하거나, 또한 내부의 공동을 밀봉한 중공실리카 미립자를 얻을 수 있다.

외곽의 두께는 1~50nm, 특히 5~20nm의 범위인 것이 바람직하다. 외곽의 두께가 1nm 미만이면, 중공미립자가 소정의 입자 형상을 유지하지 않는 경우가 있다. 역으로, 외곽의 두께가 50nm를 넘으면, 중공실리카 미립자 안의 공동이 작아 그 결과, 공동의 비율이 감소하여 굴절률의 저하가 불충분하다는 문제점이 있다. 또한, 외곽의 두께는 중공미립자의 평균입자 직경의 1/50~1/5의 범위에 있는 것이 바람직하다. 상술한 바와 같이 제 1 실리카 피복층 및 제 2 실리카 피복층을 외곽으로서 형성하는 경우, 이 층들의 두께의 합계가 상기 1~50nm의 범위가 되도록 하면 좋고, 특히 치밀화된 외곽으로는 제 2 실리카 피복층의 두께가 20~40nm의 범위에 있는 것이 바람직하다.

한편, 공동에는 중공실리카 미립자를 조제할 때 사용한 용매 및/또는 건조시에 침입하는 기체가 존재하여도 된다. 후술하는 공동을 형성하기 위한 전구체 물질이 공동에는 존재하여도 된다. 전구체 물질은 외곽에 부착하여 소량 잔존하는 경우도 있으며, 공동내의 대부분을 차지하는 경우도 있다. 여기서, 전구체 물질이란, 외곽에 의해 포위된 핵입자로부터, 핵입자의 구성성분의 일부를 제거한 후에 잔존하는 다공질 물질이다. 핵입자로는 실리카와 실리카 이외의 무기산화물로 이루어지는 다공질의 복합산화물 입자를 사용한다. 무기산화물로서는 Al₂O₃, B₂O₃, TiO₂, ZrO₂, SnO₂, Ce₂O₃, P₂O₅, Sb₂O₃, MoO₃, ZnO₂, WO₃ 등의 1종 또는 2종 이상을 들 수 있다. 2종 이상의 무기산화물로서 TiO₂-Al₂O₃, TiO₂-ZrO₂ 등을 예로 들 수 있다. 한편, 이 다공질물질의 미세 구멍안에도 상기 용매 혹은 기체가 존재하여도 된다. 이 때의 핵입자의 구성성분의 제거량이 많아지면 공동의 용적이 증대하여, 굴절률이 낮은 중공실리카 미립자가 얻어지며, 이 중공실리카 미립자를 배합하여 얻어진 투명피막은 낮은 굴절률로 반사 방지성능이 뛰어나다.

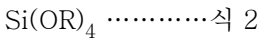
상술한 바와 같이 본 발명에서 중공실리카 미립자의 평균입자 직경은 5nm~2 μ m의 범위에 있다. 5nm보다 평균입자 직경이 작으면, 중공에 의해 저굴절률이 되는 효과가 작고, 역으로 2 μ m보다 평균입자 직경이 크면, 투명성이 매우 나빠져, 확산반사(Anti-Glare)에 의한 기여가 커져버린다. 본 발명의 코팅재 조성물을 사용하여 형성되는 피막이 높은 투명성을 가질 것으로 요구되는 용도에는, 예를 들어 디스플레이의 최표면 등의 반사방지 용도가 있다. 이를 위해서는 사용하는 중공실리카 입자직경은 5~100nm의 범위 내에 있는 것이 바람직하다. 또한, 본 명세서에서 사용하는 입자 직경은 투과형 전자 현미경 관찰에 의한 수평균 입자직경이다.

상술한 바와 같은 중공실리카 미립자의 제조방법은, 일본국 특허출원공개 제 2001-233611호 공보(P2001-233611A)에 상세히 기재되어 있으며, 본 발명의 코팅재 조성물로 사용할 수 있는 중공실리카 미립자는 그것에 기재된 방법에 따라 당업자라면 제조할 수 있다.

본 발명의 코팅재 조성물에서, 하나의 태양에서는 상기 SiX₄(X는 가수분해 가능한 치환기)로 나타내어지는 4관능 가수분해 가능한 오르가노실란, 그 부분 가수분해물이나 가수분해물, 및 이들이 축합한 것(즉, 실리콘레진-M)으로부터 선택되는 적어도 1종을 매트릭스 형성재료로서 사용한다. 이 재료들은, 모두 중공실리카 미립자의 분산안정성이 뛰어나다. 다른 금속산화물 미립자 또는 유기계 중공미립자에서는 분산안정성이 반드시 충분하지 않으며, 또한 얻어지는 건조피막의 기계적 강도가 실리카계 중공미립자보다 작은 경향이 있다. 하지만, 다른 금속산화물 미립자 또는 유기계 중공미립자에서도, 외곽 최표면이 실리카계 재료로 피복되어 있는 경우에는, 분산안정성, 건조피막의 기계적 강도를 향상시킬 수 있으며, 그 경우

에는, 본 발명에서 적절하게 사용할 수 있다. 또한, 이들 4관능 가수분해 가능한 오르가노실란 및 그것에 유래하는 재료는, 3관능 가수분해 가능한 오르가노실란, 2관능 가수분해 가능한 오르가노실란, 그 부분 가수분해물 및 가수분해물, 및 이 실란들이 축합하여 생기는 레진을 매트릭스 형성재료로서 사용하는 경우와 비교하여, 얻어지는 '필름형상물의 굴절률을 보다 낮게 하고, 더욱이 피막의 가교밀도를 보다 높일 수 있다.

본 발명의 코팅재 조성물의 매트릭스 형성재료로서 바람직하게 사용할 수 있는 4관능 가수분해 가능한 오르가노실란으로서 하기 식 2로 나타내어지는 4관능 알콕시실란을 들 수 있다.



상기 식 2 중 알콕실기 'OR'의 'R'은, 1가의 탄화수소기이면 특히 한정되지 않지만, 탄소수 1~8의 1가의 탄화수소기가 적합하다. 예를 들어, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 켈틸기, 옥틸기 등의 알킬기 등을 예로 들 수 있다. 알콕실기 중에 함유되는 알킬기 중, 탄소수가 3이상인 것에 대해서는 n-프로필기, n-부틸기 등과 같이 직쇄모양의 것이어도 좋으며, 이소프로필기, 이소부틸기, t-부틸기 등과 같이 분기를 가지는 것이어도 좋다.

4관능 알콕시실란 등의 4관능 가수분해 가능한 오르가노실란을 사용하여 실리콘레진-M을 조제하는데 있어서는 4관능 가수분해 가능한 오르가노실란을 가수분해(이하, 부분 가수분해도 포함)하여 축합한다. 여기서, 얻어지는 실리콘레진-M의 중량평균 분자량은 특히 한정되지 않지만, 코팅재 조성물에 있어서, 보다 적은 비율의 실리콘레진-M에 의해, 얻어진 피막의 보다 큰 기계적 강도를 얻기 위해서는, 중량평균 분자량은 200~2000의 범위에 있는 것이 바람직하다. 중량평균 분자량이 200보다 작으면 피막 형성능력이 떨어질 우려가 있으며, 역으로 2000을 넘으면 피막의 기계적 강도가 떨어질 우려가 있지만, 그 정도로 커다란 기계적 강도를 필요로 하지 않는 용도에서는 매트릭스 자신의 굴절률을 작게 하기 위해서는 분자량 2000이상이 유효하다. 또한, 분자량은 후술하는 바와 같이, GPC를 사용하여 측정하였다.

일반적으로 4관능 가수분해 가능한 오르가노실란 SiX_4 를 가수분해하여 축합함으로써 얻어지는 실리콘레진-M은 분자내에 미반응기 즉, 가수분해 가능한 치환기 X가 일부 남겨진 상태에서 축합하여 고분자화(올리고마화를 포함)되어 있다. 본 발명의 코팅재 조성물을 사용하여 피막을 형성하는 경우, 매트릭스 형성재료로서의 실리콘레진-M이 그 분자내에 미반응기가 잔류해 있어, 그 결과, 형성되는 매트릭스가 미반응의 치환기를 가지고 있어도, 건조하여 얻어진 피막을 300℃를 넘는 온도에서 열처리하여 경화피막을 얻는 경우에는, 미반응기는 분해되기 때문에, 최종적으로 얻어지는 경화피막의 굴절률에 악영향을 줄 수 없다. 열처리가 50~300℃, 예를 들어 50℃~150℃, 특히 50℃~120℃와 같이 비교적 낮은 온도에서 이루어지는 경우에는, 미반응기는 분해되지 않고 경화피막안에 남는 경우가 있어, 그 결과, 매트릭스로서의 굴절률이 높아진다는 악영향을 미칠 우려가 있다.

이것을 고려하면, 4관능 가수분해 가능한 오르가노실란은, 부분 가수분해물보다 완전히 가수분해된 상태에서 매트릭스 형성재료로서 사용하거나 혹은 완전히 가수분해한 상태의 것을 사용하여 실리콘레진-M을 조제하여, 그것을 매트릭스 형성재료로서 사용하는 것이 바람직하지만, 완전 가수분해물을 사용하는 경우, 매트릭스 형성재료는 일반적으로는 분자량 2000이상의 고분자 물질이 되기 때문에, 얻어지는 건조피막의 기계적 강도는 반드시 충분하지 않다. 이 경우, 디스플레이 등의 최표면 이외와 같이 그 정도로 커다란 기계적 강도를 필요로 하지 않는 용도에 유효하다. 완전 가수분해물은 분자말단에 -OH기만을 가지고 있기 때문에, 이 완전 가수분해물을 사용하여 피막을 형성한 경우, 피막이 가질 수 있는 잔존하는 기는 -OH뿐이어서, 이 피막의 표면은 친수성이 뛰어나게 되며, 표면 물방울 접촉각이 작아진다.

특히 커다란 기계적 강도를 필요로 하는 용도에는, 분자량 600~2000의 실리콘레진-M이 유효하며, 이 분자량 범위의 실리콘레진-M을 얻기 위해서는 부분 가수분해물을 사용할 수 있다. 그와 같은 실리콘레진-M으로부터 형성되는 매트릭스 자신의 굴절률은, 완전 가수분해물로부터 얻어지는 실리콘레진-M을 사용하는 경우보다 커지는데, 낮은 분자량의 실리콘레진-M으로부터 형성되는 건조피막은 다공도가 보다 높아지는 경향이 있다. 그 결과, 건조피막 안에 차지하는 중공실리카 미립자/실리콘레진-M 축합물(즉, 바인더)의 비율이 높아져도(따라서, 피막의 굴절률은 작아져도), 피막의 기계적 강도를 유지하는 것이 가능하다. 분자량 2000이상의 실리콘레진-M을 사용하는 경우에는 중공실리카 미립자/실리콘레진-M 축합물의 비율에 상관없이, 기계적 강도는 기대할 수 없는 경우가 있다.

구체적으로는 본 발명의 코팅재 조성물에 있어서, 그만큼 커다란 기계적 강도를 필요로 하지 않는 용도에 있어서, 매트릭스 형성재료로 사용하는 실리콘레진-M으로는, 이것을 석영 글라스 기재의 표면에 도막의 두께가 100nm이 되도록 도포하여 건조하고, 100℃로 열처리하여 얻어진 경화피막의 표면 물방울 접촉각이 20°이하, 바람직하게는 10°이하(실질상의 하한은 0°)인 것을 사용하는 것이 바람직하다. 즉, 이와 같은 실리콘레진-M을 매트릭스 형성재료로서 사용하면, 피막을 저온에서 처리하여도 -OH 이외의 미반응기가 잔류하지 않고, 경화피막의 굴절률이 상승하는 것을 쉽게 억제할 수 있으며,

역으로 상기 표면 물방울 접촉각이 20°를 넘게 되는 실리콘레진-M을 사용하는 경우, 피막을 보다 높은 온도에서 열처리하지 않는 경우에는, 경화피막의 굴절률의 상승을 억제하기 어려워지는 경우가 있다. 또한, 분자량 2000이하의 실리콘레진-M을 사용하는 경우에는, 상술한 바와 같은 방법으로 표면 물방울 접촉각을 측정하여도, 표면 물방울 접촉각은 20°이하로는 되지 않는다. 매트릭스내에 미반응기가 잔류하고 있기 때문이다. 본 발명의 코팅재 조성물로부터 형성되는 피막의 물방울 접촉각은, 사용하는 중공미립자의 종류, 실리콘레진-M의 종류, 그 분자량, 중공미립자/실리콘레진-M 축합물의 비율에 따라 다르지만, 예를 들어, 중공미립자로서 중공실리카 미립자를 사용하고, 매트릭스 형성재료로서 4관능 알콕시실란의 부분 가수분해물 및/또는 가수분해물로부터 얻어지는 실리콘레진-M을 사용하는 경우, 실리콘레진-M의 분자량이 2000보다 크며, 상술한 실리콘레진-M 단독의 건조피막의 물방울 접촉각이 20°이하인 경우, 코팅재 조성물에서의 중공실리카 미립자/실리콘레진-M의 비율, 피막을 열처리하는 온도에 상관없이, 경화피막의 표면 물방울 접촉각은 20°이하가 된다. 또한, 실리콘레진-M의 분자량이 2000이하인 경우에는, 피막을 산화분위기하에서 300℃ 이상의 고온으로 열처리하면, 코팅재 조성물에서의 중공실리카 미립자/실리콘레진-M의 비율에 상관없이, 경화피막의 표면 물방울 접촉각은 20°이하가 되는데, 열처리 온도가 300℃ 이하이면, 코팅재 조성물에서의 중공실리카 미립자/실리콘레진-M의 비율이 60/40이상이 아니면, 경화피막의 물방울 접촉각이 20°이하로 되지 않는 경향이 있다.

본 발명의 코팅재 조성물에 있어서, 포함되는 중공미립자의 양과 매트릭스 형성재료의 양은, 적당한 비율이면 되는데, 일반적으로는 중공미립자의 중량 매트릭스 형성재료에 대한 중량비(즉, 중공미립자 중량/매트릭스 형성재료 중량)는, 30/70~95/5인 것이 바람직하며, 예를 들어 실리콘레진-M을 사용하는 경우에 있어서, 실리콘레진-M의 분자량이 2000보다 큰 경우에는, 30/70~60/40인 것이 보다 바람직하고, 실리콘레진-M의 분자량이 2000이하인 경우에는, 70/30~90/10인 것이 보다 바람직하다.

한편, 피막안에 차지하는 중공미립자(예를 들어, 중공실리카 미립자)의 비율이 클수록, 피막의 굴절률을 저하시킬 수 있는데, 그 반면 피막의 기계적 강도가 떨어진다. 따라서, 중공실리카 미립자의 비율을 크게 함으로써, 상대적으로 비율이 적어진 매트릭스 재료에 의해 피막의 기계적 강도를 향상시킬 필요가 있다. 이를 위해서는 4관능 가수분해 가능한 알콕시실란 또는 그것에 유래하는 축합성 실리콘레진-M을 매트릭스 재료로서 사용하는 경우(특히 실리콘레진-M의 분자량이 2000이하인 경우) 피막의 형성시에, 이들을 축합하여 매트릭스를 형성하는 경우, 그 가교밀도를 향상시킬 수 있다.

매트릭스 형성재료를 조제하기 위해, 실란화합물(1), 특히 4관능 알콕시 실란 등의 4관능 가수분해 가능한 오르가노실란을 가수분해하는 경우, 필요에 따라 촉매를 사용하여도 좋다. 사용하는 촉매는 특히 한정되는 것은 아니지만, 얻어지는 부분 가수분해물 및/또는 가수분해물이 2차원 가교구조가 되기 쉽고, 그 축합화합물이 다공질화하기 쉬운 점, 및 가수분해에 필요한 시간을 단축한다는 점에서, 산촉매(또는 산성 촉매)가 바람직하다. 이와 같은 산촉매로서는 특히 한정되지 않지만, 예를 들어 유기산(예를 들어, 초산, 클로로초산, 쿠엔산, 안식향산, 디메틸말론산(dimethylmalonic acid), 포름산, 프로피온산, 글루타르산(glutaric acid), 글리콜산(glycolic acid), 마레인산, 마론산, 톨루엔술포산, 옥살산(oxalic acid)), 무기산(예를 들어, 염산, 질산, 할로젠화 실란 등), 산성 졸상태의 필러(예를 들어, 산성 콜로이드 실리카, 산화 티타니아졸 등)를 들 수 있으며, 이들의 1종 또는 그 이상을 사용할 수 있다. 알콕시드의 가수분해는 필요에 따라(예를 들어, 그 정도로 커다란 기계적 강도를 필요로 하지 않는 경우) 가온하여 행하여도 좋고, 특히 40~100℃의 조건하에서 2~100시간에 걸쳐 가수분해 반응을 촉진시키면, 미반응 알콕시드기를 끝없이 적게할 수 있어, 그 결과, 매트릭스 재료 자신의 굴절률이 저하하여 바람직하다. 상기 온도범위나 시간범위를 벗어나 가수분해하면, 미반응 알콕시드기가 잔류할 우려가 있다. 또한, 상기 산성 촉매 대신에, 수산화 나트륨, 수산화 칼슘 등의 알칼리 금속 혹은 알칼리토류 금속의 수산화물의 수용액, 암모니아수, 아민류의 수용액 등의 염기촉매(또는 염기성 촉매)를 사용하여도 좋다. 하지만, 염기촉매를 사용하는 경우, 3차원 가교를 형성하기 쉽고, 그 결과 건조 피막의 다공도가 낮아지며, 또한 쉽게 겔화하기 때문에, 산촉매가 바람직하다. 본 발명의 코팅재 조성물은 매트릭스 형성재료로서 가수분해 가능한 치환기를 가지는 경우에는, 이와 같은 가수분해 촉매를 포함하여도 좋다.

본 발명의 코팅재 조성물은 상술한 중공미립자, 바람직하게는 중공실리카 미립자 및 상술한 매트릭스 형성재료를 포함하여 이루어진다. 한편, 코팅재 조성물은 기재에 도포하여 도막을 형성하는 것, 또한 매트릭스 형성재료의 적어도 부분적인 가수분해가 일어나는 것이 바람직한 경우가 있다는 점에서, 물 또는 물과 그 밖의 액체와의 혼합물을 포함하는 것이 바람직하다. 그와 같은 다른 액체로서는 예를 들어, 친수성 유기용매가 있으며, 그것에는 메탄올, 에탄올, 이소프로판올(IPA), n-부탄올, 이소부탄올 등의 저급 지방족 알코올류, 에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 초산에틸렌글리콜모노에틸에테르 등의 에틸렌글리콜 유도체, 디에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르 등의 디에틸렌글리콜 유도체, 및 디아세톤알코올 등이 포함된다. 또한, 이들로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다. 더욱이 이들의 친수성 유기용매와 병용하여, 톨루엔, 퀴실렌, 헥산, 헵탄초산에틸, 초산부틸, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 메틸에틸케토옥심 등의 1종 또는 2종 이상의 것을 사용할 수 있다.

본 발명의 코팅재 조성물에 있어서, 매트릭스 형성재료는 이하의 3개의 태양 (a), (b) 및 (c)로 분류된다.

(a) 하나의 태양에서는, 매트릭스 형성재료가 상술한 실란화합물(1)(바람직하게는 4관능 가수분해 가능한 오르가노실란, 보다 바람직하게는 4관능 가수분해 가능한 알콕시실란)이다. 이 경우, 실란화합물(1)은 코팅재 조성물을 조제하는 동안, 및/또는 조제 후에 기재에 도포하여 도막을 건조하는 동안, 물의 존재하에서 축합하여 매트릭스를 형성한다. 또한, '조제'란 코팅재 조성물의 구성성분을 배합하여 혼합하는 것을 의미한다.

(b) 다른 태양에서는, 매트릭스 형성재료가 (폴리)실록산 화합물(2)(바람직하게는 축합성 실리코네진-M)이다. 이 경우 (폴리)실록산 화합물(2)는 코팅재 조성물을 조제하는 동안, 및/또는 조제후에 기재에 도포하여 도막을 건조하는 동안, 물의 존재하에서 축합하여 매트릭스를 형성한다. 한편, 축합이 일어나는 정도는, 매트릭스 형성재료로서 실란화합물(1)이 포함되는 상술한 태양보다 작다.

(c) 또 다른 하나의 태양에서는, 매트릭스 형성재료가 (폴리)실록산 화합물(1)(바람직하게는 실리코네진-M)로서, 이 화합물은 수산기도 가수분해 가능한 치환기도 실질적으로 가지지 않는 화합물이다. 이 경우, (폴리)실록산 화합물(1)은 코팅재 조성물을 조제하는 동안 및 조제후에 기재에 도포하여 도막을 건조하는 동안, 축합하지 않고 다공질의 매트릭스를 형성한다.

본 발명의 코팅재 조성물에 의해 얻어지는 피막은, 중공미립자 및 다공질 매트릭스를 가지며, 그 공극률은 10~95%, 바람직하게는 30~80%, 보다 바람직하게는 40~60%의 범위에 존재한다. 특히 큰 공극률인 경우, 특히 낮은 굴절률을 가지는 피막을 형성할 수 있다. 코팅재 조성물을 조제할 때, 배합하는 중공미립자 및 매트릭스 형성재료의 처방을 여러가지 변화시킴으로써, 상술한 범위의 공극률을 달성할 수 있다. 여기서 공극률이란, XPS(X-레이·핫일렉트론·스펙트로스코피)에 의해 피막중에 고체로 존재하는 원소종류 및 평균원소 비율을 측정하고, 그 비율로부터 고체부의 순밀도:ds를 산출한다. 한편, 수소는 검출되지 않지만, 원자량이 작기 때문에 무시하여도 좋다. 또한, 피막의 두께를 엘립소메터(ellipsometer)로 측정하고, 다시 피막의 중량을 구한다. 측정오차를 적게하기 위하여, 기판으로는 알루미늄호일, 기판사이즈는 300mm각정도, 형성하는 피막의 두께는 약 1 μ m가 바람직하다. 피막의 두께 및 면적으로부터 겉보기 피막의 체적을 구하고, 피막의 중량 및 피막의 겉보기 체적으로부터, 피막의 겉보기 밀도: df를 산출한다. 공극률은 하기의 식에 근거하여 산출한다:

$$ds \times (1 - \text{공극률}/100) = df$$

한편, 필요에 따라 그 밖의 성분을 더함으로써, 공극률을 바꿀 수 있다.

또한, 본 발명의 코팅재 조성물은 상기 (a) 및 (b)의 태양의 매트릭스 형성재료를 포함하는 경우, 매트릭스 형성재료를 가교하는 경화촉매를 포함하는 것이 바람직하다. 이에 의해, 코팅재 조성물을 기재에 도포하여 도막을 형성하여 건조할 때, 축합반응이 촉진되어 피막안의 가교밀도가 높아지고, 피막의 내수성 및 내알칼리성을 향상시킬 수 있는 효과가 있다. 이와 같은 경화촉매에는 금속 킬레이트(chelate) 화합물(예를 들어, Ti 킬레이트 화합물, Zr 킬레이트 화합물 등), 유기산 등이 포함된다. 금속 킬레이트 화합물은 매트릭스 형성재료가 4관능 알콕시실란을 원료로 조제하는 경우에 특히 유효하다.

특히 바람직한 경화촉매는 유기 지르코늄이며, 상술한 바와 같은 경화촉매의 효과의 면에서 사용하는 것이 특히 바람직하다. 유기 지르코늄으로서 특히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 일반식 $ZrO_nR_m^2(OR^1)_p$ (m, p는 0~4의 정수, n은 0 또는 1, $2n + m + p = 4$)로 나타내어지며, 이 화학식 중의 알콕실기(OR^1)의 관능기(R^1)가 식 2와 마찬가지로의 것을 사용할 수 있다. 또한, R^2 로서는 예를 들어 $C_5H_7O_2$ 인 것(아세틸아세트네이트 착체)나 $C_6H_9O_3$ 인 것(에틸아세트아세테이트 착체)을 들 수 있다. R^1 과 R^2 로서는 하나의 분자중에 동일 또는 이종의 것이 존재하여도 좋다. 특히 유기 지르코늄으로서 $Zr(OC_4H_9)_4$, $Zr(OC_4H_9)_3(C_5H_7O_2)$ 및 $Zr(OC_4H_9)_2(C_5H_7O_2)(C_6H_9O_3)$ 중 적어도 어느 하나를 사용하면, 피막의 기계적 강도를 한층 향상시킬 수 있다. 예를 들어, 중공실리카 미립자에 대하여 (폴리)실록산 화합물(2), 예를 들어, 4관능 가수분해 가능한 알콕시실란을 축합하여 얻어지는 실리코네진-M의 비율이 적은 코팅재 조성물을 사용하여 피막을 형성하면, 이 피막의 기계적 강도는 부족한 경우가 있는데, 유기 지르코늄을 첨가함으로써, 피막의 기계적 강도를 향상시킬 수 있다. 또한, 이 코팅재 조성물을 기재에 도포한 후에, 이것을 비교적 저온인 100℃에서 건조하고, 그 후 그 온도에서 열처리하여 얻어지는 경화피막은, 유기 지르코늄을 첨가하지 않고 피막을 얻어, 그것을 300℃를 넘는 고온에서 열처리하는 경우와 통상 같은 정도의 강도를 가진다.

또한, 유기 지르코늄의 첨가량은 ZrO_2 환산으로 코팅재 조성물 중의 고형분 전체량에 대하여 0.1~10중량%인 것이 바람직하다. 첨가량이 0.1중량%미만에서는 유기 지르코늄에 의한 효과가 보이지 않을 우려가 있으며, 역으로 10중량%를 넘으

면 코팅재 조성물이 겔화하거나, 응집 등이 일어날 우려가 있다. 한편, 고형분이란 코팅재 조성물의 전체 중량에 대한 가열 잔여분의 중량%이며, 이 가열은 산소분위기하, 300℃ 이상의 온도(일반적으로 300℃이면 좋다)에서 실시한다. 중공미립자가 중공실리카 미립자이며, 매트릭스 형성재료가 규소화합물인 경우, 가열잔여분이 이들의 2개의 재료로부터 생성하는 경우에는, 중공입자 혼합중량 및 매트릭스 형성재료의 축합화합물 환산중량(예를 들어, 테트라알콕시실란의 경우에는 존재하는 Si가 SiO_2 라고 했을 때의 중량, 트리알콕시실란의 경우에는 $\text{SiO}_{1.5}$ 일 때의 중량)으로부터 고형분량을 구할 수 있다.

본 발명의 코팅재 조성물은 중공이 아닌 미립자, 예를 들어 실리카 입자(이하, 단순히 '실리카 입자'라고 함)를 포함하는 것이 바람직하다. 이와 같은 미립자를 공존시킴으로써, 형성되는 피막의 기계적 강도를 향상시킬 수 있으며, 더욱이 표면평활성과 내클랙성도 개선시킬 수 있다.

상기 실리카 입자의 형태로서는 특히 한정되지 않으며, 예를 들어, 가루형태이거나 졸상태이어도 좋다. 실리카 입자를 졸상태의 형태, 즉 콜로이달 실리카로서 사용하는 경우, 특히 한정되지 않지만 예를 들어, 수분산 콜로이달 실리카 혹은 알코올 등의 친수성 유기 용매에 분산한 콜로이달실리카를 사용할 수 있다. 일반적으로 이와 같은 콜로이달 실리카는 고형분으로서의 실리카를 20~50중량% 함유하고 있으며, 이 값으로부터 배합량을 결정할 수 있다.

여기서, 수분산 콜로이달 실리카를 사용하는 경우에는, 이 콜로이달 실리카 중에 고형분 이외로서 존재하는 물은, 실란화합물(1), 예를 들어 4관능 가수분해 가능한 오르가노실란의 가수분해에 사용할 수 있다. 따라서, 이 가수분해시의 물의 양에는 수분산성 콜로이달 실리카의 물을 가산할 필요가 있다. 수분산성 콜로이달 실리카는 통상, 물 글라스로부터 만들어지는 것으로, 시판품을 쉽게 입수하여 사용할 수 있다.

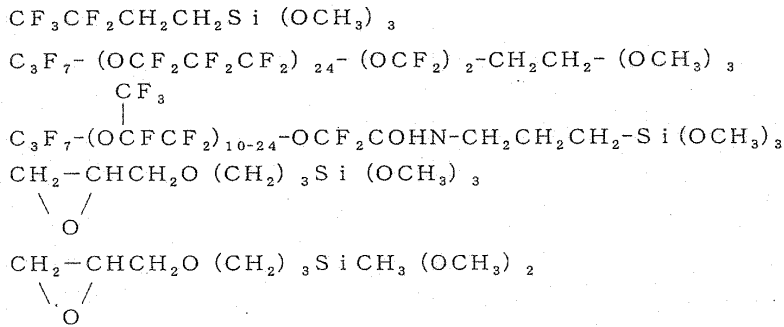
또한, 유기용매 분산 콜로이달 실리카는 상기 수분산 콜로이달 실리카의 물을 유기용매와 치환함으로써 쉽게 조제할 수 있다. 이와 같은 유기용매 분산 콜로이달실리카도, 수분산 콜로이달 실리카와 마찬가지로, 시판품을 쉽게 입수하여 사용할 수 있다. 유기용매 분산 콜로이달 실리카에 있어서, 콜로이달 실리카가 분산된 유기용매의 종류는 특히 한정되지 않지만, 예를 들어, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올(IPA), n-부탄올, 이소부탄올 등의 저급 지방족 알코올류, 에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 초산에틸렌글리콜모노에틸에테르 등의 에틸렌글리콜 유도체, 디에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르 등의 디에틸렌글리콜 유도체, 및 디아세톤알코올 등의 친수성 유기용매를 들 수 있고, 이들로 이루어지는 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다. 더욱이, 이들의 친수성 유기용매와 병용하여, 톨루엔, 퀴실렌, 헥산, 헵탄초산에틸, 초산부틸, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 메틸에틸케토옥심 등의 1종 또는 2종 이상의 것을 사용할 수 있다.

또한, 비중공의 미립자 즉, 외곽의 내부가 공동이 아닌 것, 예를 들어 상기의 실리카 입자의 첨가량은 코팅재 조성물 중의 고형분 전체량에 대하여 0.1~30중량%인 것이 바람직하다. 0.1중량%미만에서는 이 실리카 입자의 첨가에 의한 효과가 나타나지 않을 우려가 있으며, 역으로 30%중량을 넘으면, 피막의 굴절률을 높이는 악영향을 미칠 우려가 있다.

또한, 본 발명의 코팅재 조성물은 저굴절률을 가지는 피막을 형성하게 되기 때문에, 이 피막은 색을 띄게 된다. 이 경우에는 미리 코팅재 조성물 중에 색소화합물을 함유시켜 두면, 피막의 색을 조절할 수 있다. 색소 화합물로서는 무기·유기의 한정이 특별히 없으며, 피막의 굴절률에 큰 영향을 주지 않는 범위에서 원하는 색조가 되도록, 시판되고 있는 것을 적당량 첨가하면 된다.

본 발명의 코팅재 조성물은 실란커플링제를 더 포함하여 이루어져도 좋다. 실란커플링제를 포함함으로써, 본 발명의 코팅재 조성물을 사용하여 기재에 피막을 형성하는 경우, 기재와 피막 사이의 밀착성이 향상된다. 또한, 건조피막, 특히 경화피막의 표면에 발수성을 부여하는 효과도 있다. 건조피막, 특히 경화피막의 표면에 발수성을 부여하기 위해서 특히 바람직한 실란커플링제는 불소원자를 포함하는 것, 이른바 불소계 실란커플링제이다. 단, 불소원자를 포함하는 실란커플링제는 기재와 피막 사이의 밀착성을 향상시키는 효과는 기대할 수 없기 때문에, 불소계 이외의 실란커플링제와 병용하여 사용하는 것이 바람직하다. 본 발명의 코팅재 조성물 안의 불소계 실란커플링제는 피막표면에 발수성을 부여하는 것이 주된 목적이기 때문에, 매트릭스 형성재료와는 공중합하지 않는 것이 바람직하며, 공중합하지 않고, 피막형성시에 불소 실란커플링제가 표면에 이행·배향하고, 피막형성시에 피막표면에서 축합하는 것이 바람직하다.

바람직한 실란커플링제의 구체예로서는 다음의 것을 들 수 있다.



특히, 위의 2개의 실란커플링제는 밀착성을 향상시킨다.

본 발명의 코팅재 조성물은 광반도체 미립자를 더 포함하여 이루어져도 좋다. 광응답형, 예를 들어, 자외광 응답형의 광반도체, 이른바 광촉매는 광조사에 의해 여기되어, 활성산소 등의 활성종(活性種)을 발생하는데, 그 활성종은 산화력이 매우 강하기 때문에, 피막표면에 부착하는 유기 오염물(예를 들어, 지문 '일반적으로 올레인산')을 분해 제거할 수 있는 효과(이른바 오염방지 효과 '셀프클린')를 제공한다. 또한 그와 같은 광반도체는 피막표면에 -OH기를 형성하여 표면을 초친수성으로 하는 효과를 제공한다. 이 후자의 효과는 피막의 표면에 대전방지 기능(먼지, 때의 부착을 어렵게 하는 기능)을 부여한다는 이점이 있다. 코팅재 조성물이 광반도체 미립자를 포함하고 있는 경우, 그와 같은 효과를 피막에 제공할 수 있다.

특히 바람직한 광반도체 미립자로는 가시광 응답형 반도체의 미립자가 포함되며, 이것은 이른바 가시광 응답형 광촉매라 불리는 반도체 재료(예를 들어, TiO_2 등의 금속 도프된 타입, TiO_2 의 산소 결함 타입, TiO_2 의 루틸(rutile) 타입, TiO_2 의 질소 치환 타입 등)의 미립자이다. 그 경우, 실내의 조명광 또는 디스플레이의 경우에는 디스플레이 내부로부터의 발광으로부터 상술한 오염 방지효과 및 대전방지 기능이 발현된다. 첨가량은 특히 한정되지 않지만, 요구되는 오염방지 레벨, 대전방지 레벨을 발휘할 수 있도록 적절히, 광반도체종류, 양을 선택하면 된다. 일반적으로 광반도체 재료는 고굴절 재료이기 때문에, 그것을 포함하는 것은 피막의 굴절률을 증가시키는 것이 되어, 보다 적은 양이 바람직하다. 충분한 오염방지 레벨, 대전방지 레벨을 발휘하기 위하여 광반도체 재료를 필요량 첨가하여, 피막의 굴절률이 크게 상승하는 경우에는, 광반도체 미립자의 형상을 중공으로 바꾸는 등의 고안이 필요하다.

또한, 광반도체 미립자를 첨가하는 경우, 매트릭스는 실리콘레진-M으로부터 형성되는 것 및 퍼플루오로 수지로부터 선택되는 것이 바람직하며, 모든 경우에 Si 또는 F 원소의 함유량이 큰 것이 바람직하다. 이것은 광반도체의 분해효과로 Si-및 F-이외의 결합은 절단되어, 바인더로서의 능력을 없애기 때문이다. 역으로 실리콘레진-M을 매트릭스 형성재료로서 이용하는 경우, 분자구조의 일부에 광반도체의 분해효과에 의해 분해되기 쉬운 C-C 결합을 주체로 하는 유기관능기를 매트릭스 형성재료에 도입함으로써, 경화피막의 굴절률을 낮출 수 있다.

본 발명의 코팅재 조성물은 다공질 필러를 더 포함하여 이루어져도 좋다. 그와 같은 필러는 예를 들어 중공형태의 것, 마이크로포어(micropore)를 가지는 것, 매크로포어(macropore)를 가지는 것 등, 어떠한 형태여도 좋다. 재질은 특히 한정되지 않지만, 예를 들어 유기질인 것이면 좋고, 구체적으로는 탄소계, 불소계 재료의 필러이면 좋다. 이와 같은 필러는 본 발명의 코팅재 조성물에 더함으로써, 얻어지는 피막의 굴절률을 낮추는 것이 바람직하고, 이와 같은 효과를 일으키는 구조인 것이 바람직하다. 구체적으로는 유기재료(예를 들어, 불소계 재료, 구체적으로는 PTFE(4불화 에틸렌 수지), PFA(4불화 에틸렌-퍼플루오로알콕시-에틸렌 공중합 수지), FEP(4불화 에틸렌-6불화 프로필렌 공중합 수지), ETFE(에틸렌-테트라플로로에틸렌 공중합체), PCTEE(폴리클로로트리플루오로에틸렌 공중합체), ECTFE(에틸렌-클로로트리플로로에틸렌 공중합체), PVDF(폴리비닐리덴플루오라이드 (polyvinylidene fluoride)), PVF(폴리비닐플로라이드) 등)의 외곽으로 이루어지는 중공미립자, 실리카 에어로젠 미립자, 메소포러스(Mesoporous) 실리카 미립자, 카본나노튜브 등과 같은 필러를 예로 들 수 있다.

또한, 얻어진 피막의 굴절률을 낮게한다는 관점에서, 본 발명의 코팅재 조성물은 금속 불화물의 필러를 더욱 포함하여 이루어져도 좋다. 구체적으로는 CaF_2 , NaF, MgF_2 등의 필러를 예로 들 수 있다. 또한, 매트릭스 형성재료가 실리콘레진-M(특히 4관능 알콕시실란의 부분 가수분해물 혹은 가수분해물)으로 이루어지는 경우에는, 분산성 및 경화피막의 기계적 강도를 보다 향상시킬 수 있기 때문에, 금속 불화물 필러의 표면을 실리카로 피복하고 있는 것이 보다 바람직하다.

본 발명의 코팅재 조성물은 도전성 재료를 더욱 포함하여 이루어지는 것이 좋다. 이와 같은 도전성 재료는 어떠한 형태여도 좋고, 예를 들어 미립자, 화이버, 위스커 등의 형태여도 좋다. 도전성 재료는 대전 방지기능, 전자파 흡수기능 등을 가지

는 것이 바람직하다. 도전성 재료는 예를 들어, Au, Ag, Pt, Cu, Ni의 금속, ITO(주석도프 산화 인듐), ATO(안티몬 도프 산화 주석), ZnSb_2O_6 , SnO_2 , TiO_{2-x} (x는 0보다 크고, 2미만인 수치) 등의 금속산화물, 카본블랙, 흑연 등의 탄소계 재료로 이루어지는 것이어도 좋다. 이와 같은 도전성 재료가 포함되어 있음으로써, 코팅재 조성물을 적용하는 기재에, 도전성 재료 고유의 기능을 부가한다. 동시에 색조 보정이 필요한 용도(예를 들어, PDP용 광학필터)에는 색조보정 기능도 동시에 부여할 수 있다. 더욱이, 도전성 금속산화물은 적외선 차단기능도 가지기 때문에, 대전방지 기능, 전자파 흡수기능, 색조 보정기능, 적외선 차단기능을 동시에 부여할 수 있다. 첨가량은 특히 한정되지 않지만, 광반도체와 마찬가지로, 도전성 재료는 일반적으로 고굴절 재료이기 때문에, 피막의 굴절률을 향상시키는 방향으로 되어있기 때문에, 보다 적은 양이 바람직하다. 대전방지 기능, 전자파 흡수기능을 충분히 발휘하기 위하여 필요량 첨가하여, 피막의 굴절률이 크게 상승된 경우에는 도전성 재료의 형상을 중공으로 바꾸는 등의 고안이 필요하다.

또한, 본 발명의 코팅재 조성물에는 필요에 따라 레벨링제나 점도 조정제를 첨가할 수 있다.

그리고, 본 발명에 따른 코팅재 조성물은, 상술한 실리콘레진-M과 같은 매트릭스 재료에 중공실리카 미립자를 첨가하고, 더욱 필요에 따라 상술한 바와 같은 그 밖의 성분을 첨가함으로써 얻을 수 있다. 이 때, 코팅재 조성물에 있어서, 그 밖의 고형분과의 중량비율은 특별히 한정되지 않지만, 중공실리카 미립자와 매트릭스 재료의 합계 고형분/그 밖의 고형분=99/1~70/30의 범위인 것이 바람직하고, 99/1~80/20인 것이 보다 바람직하다. 그 밖의 고형분이 30보다 많으면, 피막의 기계적 강도를 얻기 어려워질 우려가 있다. 또한, 그 밖의 고형분이란, 앞서 설명한 고형분으로부터 중공실리카 미립자와 매트릭스 재료의 합계 고형분에 유래하는 고형분을 뺀 양을 의미한다.

한편, 상술한 바와 같이 하여 얻어진 코팅재 조성물은, 필요에 따라 유기 용매나 물로 희석하여도 좋고, 또한 코팅재 조성물을 조제하는데 있어, 미리 개개의 성분을 필요에 따라 유기용매, 물 등으로 희석해 두어도 좋으며, 이들을 희석 신나라고 부른다. 희석할 때의 유기 용매로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 메탄올, 에탄올, 이소프로판올(IPA), n-부탄올, 이소부탄올 등의 저급지방족 알코올류; 에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 초산에틸렌글리콜모노에틸에테르 등의 에틸렌글리콜 유도체; 디에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르 등의 디에틸렌글리콜 유도체, 및 디아세톤알코올 등을 들 수 있고, 이들로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다. 더욱이 이들의 친수성 유기 용매와 병용하여, 톨루엔, 키킬렌, 헥산, 헵탄초산에틸, 초산부틸, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 메틸에틸케토옥심 등의 1종 또는 2종 이상의 것을 사용할 수 있다.

그리고, 상술한 바와 같이 하여 제조한 코팅재 조성물을 기재의 표면에 도포하여 도막을 형성하고, 이 도막을 건조함으로써 저굴절률의 피막을 얻을 수 있으며, 따라서 표면에 저굴절률을 가지는 피막이 형성된 물품, 즉 도장품을 얻을 수 있다. 이와 같이 피막을 형성하는 경우, 기상법이나 액상법보다도 큰 면적의 피막을 쉽게 얻을 수 있어, 피막 형성 속도를 높일 수 있다.

코팅재 조성물에 의한 피막을 형성하는 기재로서는 특히 한정되지 않지만, 예를 들어, 글라스로 대표되는 무기계 기재, 금속기재, 폴리카보네이트나 폴리에틸렌테레프탈레이트, 아크릴수지, 불소수지, 트리아세틸셀룰로오스, 폴리이미드 수지로 대표되는 유기계 기재를 들 수 있다. 기재의 형상으로는 기판형상이나 필름형상 등을 들 수 있다. 이와 같은 기재는 단독이어도 상관없으며, 이종재료가 적층되어 있는 것이어도 상관없다. 또한, 기재표면에 미리 다른 층이 적어도 1층 이상이 형성되어 있어도 상관없다. 예를 들어, 다른 층으로서, 자외선 경화형 하드코트층, 전자선 경화형 하드코트층, 열경화형 하드코트층을 들 수 있다. 하드코트층의 재질은 아크릴수지, 우레탄 수지를 주체로 하는 유기수지계와 실리콘 주지계로 크게 구별된다. 또한, 하드코트층 안에 상술한 대전방지제, 색소 등을 첨가함으로써, 전자파 실드기능, 대전방지 기능, 적외선 차단기능, 색조보정기능을 부여할 수도 있다. 더욱이, 하드코트층안에 대입자계(1 μm 이상)의 입자를 첨가하여 AG(안티-그레이징 (anti-grazing)) 기능도 부여할 수 있다. 하드코트층의 굴절률이 높아지면, 그 위에 형성하는 저굴절 경화피막과의 굴절률차가 보다 커져, 저반사성, 고투과성을 더욱 달성할 수 있다. 기판필름에 대전방지제, 색소를 첨가하여, 마찬가지로 기능을 부여할 수 있는 것도 당연하다.

또한, 본 발명의 코팅재 조성물에 있어서, 매트릭스 형성재료로서 실리콘레진-M(특히, 4관능 알콕시실란의 부분 가수분해물 혹은 가수분해물)을 사용하는 경우, 피막의 바로 아랫층에, 실란커플링제, 금속산화물(특히 SiO_2) 미립자를 함유해두는 것이, 경화피막과의 밀착성을 향상시키기 때문에 바람직하다. 물론, 피막의 바로 아래에 위치하는 층의 바인더 성분이 실리콘계 수지일 경우 밀착성을 상승시키는 것은 말할 것도 없다.

또한, 본 발명의 코팅재 조성물에 의해 형성한 피막 위에, 1 또는 그 이상의 층이 형성되어 있어도 상관없다. 구체적으로는 표면의 오염 방지성(발수성: 이지클린)을 부여하기 위하여, 불소처리, 발수성 실리콘 처리 등의 발수처리에 의해 형성한 발수층을 들 수 있다. 발수처리에는 불소계, 실리콘계 커플링제를 도포하는 방법과, 증착에 의해 부착시키는 방법이 있다. 모

두, 그 발수층의 두께는 반사 투과특성에 영향이 없도록 50nm이하로 할 필요가 있다. 또한, 표면의 오염방지성(분해성, 즉 셀프클리닝 기능)을 부여하기 위해서는, 광반도체를 함유하는 코팅층을 형성하면 좋고, 그 형성방법은 액체도포방법, 증착법, 스퍼터법, CVD법을 들 수 있다. 이 경우에도, 그 막두께는 반사, 광투과특성에 영향이 없도록 50nm이하로 할 필요가 있다.

또한, 투명전극의 투과율을 향상시키기 위하여, 투명전극과 기재 사이에 본 발명의 코팅재 조성물에 의해 피막을 형성하는 것이 바람직한 경우가 있다. 일반적으로 투명전극은 ITO, IZO로 이루어지지만, 그 형성방법은 증착, 스퍼터, 도포(ITO 또는 IZO 미립자가 바인더 중에서 분산한 코팅재 조성물의 도포) 중 어느 것이어도 좋고, 이 경우에는 투명전극의 막두께에 제한은 없으며, 투명전극의 용도에 대하여 필요한 저항값이 얻어지는 막두께를 선택할 수 있다.

더욱이, 본 발명의 코팅재 조성물에 의해 형성된 피막 위에, 고굴절률층을 형성함으로써, 뛰어난 증반사막(즉, 광반사가 많은 막)도 형성할 수 있다. 각종 반사판 기재 위에 본 발명 코팅재 조성물에 의한 피막과 고굴절층(재료한정, 형성방법의 한정없음)을 차례로 적층하여 가장 바깥쪽 표면이 고굴절층이 되면, 증반사막이 된다.

또한, 코팅재 조성물을 기재 표면에 도포할 때, 피막이 균일하게 형성되도록, 또는 피막과 기재의 밀착성이 향상되도록, 기재의 표면을 미리 세정해 두는 것이 바람직하다. 전세정의 방법으로는, 알칼리 세정, 불화 암모늄 세정, 플라즈마 세정(감압 플라즈마 및 대기압 플라즈마를 포함), UV 오존 세정, 산화셀룰로오스 세정, 코로나 방전에 의한 세정 등을 들 수 있다.

또한, 코팅재 조성물을 기재의 표면에 도포하는데 있어서, 그 방법은 특히 한정되지는 않지만, 예를 들어, 브러시 도장, 스프레이 코트, 침지(딥코트(dip coat)), 롤 코트, 그라비어 코트(gravure coat), 마이크로그라비어 코트, 플로우 코트, 카텐 코트, 나이프 코트, 스핀 코트, 테이블 코트, 시트 코트, 매엽 코트, 다이 코트, 바 코트, 리버스(reverse) 코트, 캡 코트 등의 통상의 각종 도포 방법, 잉크젯 코터를 사용하는 패턴형으로 도포하는 방법 등을 선택할 수 있다.

기재의 표면에 형성된 피막을 건조시킨 후에, 이것을 열처리하는 것이 바람직하다. 이 열처리에 의해, 피막의 기계적 강도를 더욱 향상시킬 수 있는 것이다. 열처리시의 온도는 특별히 한정되지 않는다. 또한, 본 명세서를 통하여 열처리후의 피막을 딱딱해진 피막이라는 의미에서 '경화피막(hardened coating)'이라고 부르고 있다.

본 발명의 코팅재 조성물에 있어서, 중공미립자와 매트릭스 형성재료와 함께 회석 신나를 사용하여, 그 코팅재 조성물을 기재에 도포하여 도막을 형성하고 건조함으로써 실록산 결합을 가지는 피막을 형성한 후, 산화분위기하에서 열처리함으로써 불필요한 치환기 등을 제거하여 실질적으로 SiO_2 (굴절률 1.47)로 형성되는 피막을 형성할 수 있다. 또한, 이와 같은 열처리에 의해 매트릭스의 안정성이 향상되고, 기계적 강도가 향상되며, 치환기가 존재했던 영역을 공극으로 바꿀 수 있다. 더욱이, 열처리에 의해 최종적 기계적인 강도까지 단시간에 도달할 수 있다.

이와 같은 열처리는 어느 종류의 규소화합물에 대해서는 300℃이상의 고온에서 처리할 필요가 있으며, 그보다 낮은 온도의 열처리에서는, 경화피막내에 미반응기, 예를 들어 알콕시드기가 잔류하여 굴절률을 1.47까지 저하시킬 수 없는 경우가 있다. 하지만 후술하는 바와 같은 별도의 규소화합물에 대해서는 예를 들어 100~300℃의 비교적 저온의 열처리로도 잔류하는 기가 매우 적어, 1.47 또는 그에 가까운 굴절률, 또는 1.47 이하를 달성할 수 있다.

예를 들어, 4관능 알콕시레진으로 형성된 실리콘레진-M을 매트릭스 형성재료로서 사용하는 코팅재 조성물을 사용하여 피막을 형성하는 경우, 저온, 바람직하게는 100~300℃, 보다 바람직하게는 50~150℃에서 5~30분 열처리한다. 이와 같이 저온에서 열처리하여도, 고온에서 열처리하는 경우와 실질적으로 마찬가지로의 기계적 강도를 얻을 수 있기 때문에, 이 경우에는 피막의 형성 비용을 저감할 수 있게 된다. 또한, 고온에 따른 열처리 경우와 같이, 기재의 종류가 제한되는 일이 없어진다. 게다가, 예를 들어 글라스 기판의 경우에는 열전도율이 낮기 때문에, 온도의 상승과 냉각에 시간이 걸리며, 고온에 따른 열처리만큼 처리 속도가 느려지게 되는데 반하여, 저온 열처리에서는 역으로 처리 속도를 높일 수 있다.

또한, 기판의 표면에 형성하는 피막의 두께는 사용용도, 목적 등에 따라 적절히 선택할 수 있으며, 특히 한정되는 것은 아니지만, 0.01~10.0 μm 의 범위가 바람직하고, 피막에 클랙이 발생하는 것을 억제하기 위해서는 0.01~0.5 μm 의 범위가 보다 바람직하다.

이렇게 하여, 본 발명에 따른 코팅재 조성물을 사용하면, 저굴절률을 가지는 피막을 쉽게 형성할 수 있다. 사용하는 재료의 종류 및 양에 따라 다르지만, 본 발명의 코팅재 조성물을 사용하면, 피막의 굴절률은 일반적으로 1.10~1.40, 바람직하게

는 1.25~1.35가 된다. 예를 들어, 중공미립자로서 외곽 두께 5~10nm, 평균직경 30~100nm인 중공실리카 미립자(외곽 재료:실리카)를 사용하여, 매트릭스 형성재료로서 4관능 실리콘레진-M을 사용하는 코팅재 조성물의 경우, 경화피막의 굴절률을 예를 들어 1.10~1.40, 바람직하게는 1.10~1.35, 보다 바람직하게는 1.20~1.30으로 할 수 있다.

본 발명의 코팅재 조성물에 의해 형성할 수 있는 피막은 반사방지 용도에 적합하다. 예를 들어, 기재의 굴절률이 1.50이하인 경우에는 이 기재의 표면에 굴절률이 1.50이상인 피막을 형성하여 이것을 중간층으로 하고, 더욱이 이 중간층의 표면에 본 발명에 따른 코팅재 조성물에 따른 피막을 형성하는 것이 유효하다. 중간층을 형성하기 위한 피막은 공지의 고굴절률 재료를 사용하여 형성할 수 있으며, 또한 이 중간층의 굴절률은 1.50이상이면, 본 발명에 따른 코팅재 조성물에 따른 피막과의 굴절률의 차가 커져, 반사방지 성능이 뛰어난 반사방지 기재를 얻을 수 있는 것이다. 또한, 반사방지 기재의 피막의 착색을 완화하기 위하여, 중간층을 굴절률이 다른 복수의 층으로 형성하여도 좋다. 반사방지 용도로서는 예를 들어, 디스플레이(그 최표면, 광학 필터, 보호 필터 등), 각종 렌즈, 자동차의 미러 및 글라스(사이드미러, 프론트 글라스, 사이드글라스, 리어글라스의 내면 등), 그 밖의 차량용 글라스, 건축재 글라스, 스크린 등으로의 용도를 들 수 있다. 따라서, 본 발명은 본 발명의 코팅재 재료에 따라 형성된 피막을 가지는 이 물품을 도장품으로써 제공한다.

또한, 특수반사방지 용도로서, 반도체 회로형성, 컬러필터의 형성, 투명전극 등의 패턴 형성에, 일반적으로 포토리소그래피가 사용되고 있지만, 보다 미세한 패턴 형성을 위하여, 자외선 레이저가 광원으로 사용된다. 자외선 레이저의 반사광이 패턴의 미세화에 악영향을 미치기 때문에, 반사방지막이 필요해진다. 본 발명의 코팅재 조성물에 의해 얻어지는 피막도 적용할 수 있으며, 특히 중공실리카 미립자 및 매트릭스 재료로서의 상기 실리콘레진은 자외선에 흡수를 가지지 않기 때문에, 그와 같은 피막은 뛰어난 미세 패턴 형성에 유효하다.

또한, 본 발명에 따른 코팅재 조성물은 이것을 글라스 등의 투명기재에 도포하여 저굴절률의 피막을 형성하고, 이 표면에 ITO로 대표되는 투명전극층을 형성함으로써 광의 추출 효율이 뛰어난 액정 디스플레이의 LED 백라이트, 유기 EL(일렉트로 루미네센스) 백라이트, 무기 EL 백라이트 등의 소자, 형광체 발광소자 등을 제조할 수 있는 것이다. 따라서 본 발명은 본 발명의 코팅재료에 의해 형성된 피막을 가지는 이 소자들을 도장품으로서 제공한다.

또한, 본 발명에 따른 코팅재 조성물은 이것을 글라스 등의 투명기재에 도포하여 저굴절률의 피막을 형성하여, 기재를 투과하는 광의 투과율 혹은 반사율을 향상시키는 용도로 사용할 수 있다. 그와 같은 용도에는 예를 들어, 터치패널용 기판, 백라이트 유닛 부품(예를 들어, 도광판, 냉음극관, 반사시트 등) 액정 휘도향상 필름(예를 들어, 프리즘, 반투과 필름 등), 태양전지 최표면 부재, 조명 램프, 반사 렌즈, LCD 컬러필터, 각종 반사판, 증폭 레이저 광원 등이 있다. 따라서, 본 발명은 본 발명의 코팅재 재료에 의해 형성된 피막을 가지는 이 물품들을 도장품으로서 제공한다.

(실시예)

이하, 본 발명을 실시예에 따라 구체적으로 설명한다. 한편, 특별히 단정되지 않는 한, '부'는 모두 '중량부'를, '%'는 후술하는 전광선(全光線) 투과율, 반사율 및 헤이즈(haze)율을 제외하고, 모두 '중량%'를 나타낸다. 또한, 중량분자량은 GPC(겔 퍼미에이션 크로마토그래피)에 의해, 측정기로서 토소 가부시키가이샤의 HLC 8020을 사용하여, 표준 폴리스티렌으로 검량선을 작성하고, 그 환산치로서 측정한다.

(참고예 1)

테트라에톡시실란 208부를 메탄올 356부를 더하고, 또한 물 18부 및 0.01N의 염산수용액 18부($H_2O/『OR』=0.5$)를 가하여, 이것을 디스퍼로 잘 혼합하여 혼합액을 얻었다. 이 혼합액을 25℃ 항온조 안에서 2시간 교반하여, 중량평균 분자량 850으로 조정된 실리콘레진-M(A)를 매트릭스 형성재료로서 얻었다.

이어서, 중공실리카 미립자로서 중공실리카 IPA(이소프로판올) 분산 졸(고형분 20중량%, 평균 일차입자 직경 약 35nm, 외곽두께 약 8nm, 촉매 화성공업 제품)을 사용하여, 이것을 실리콘레진-M(A)에 더하여, 중공실리카 미립자/실리콘레진-M(축합화합물 환산)이 고형분 기준으로 중량비가 70/30이 되도록 배합하고, 그 후 전체 고형분이 1%가 되도록 메탄올로 희석함으로써 본 발명의 코팅재 조성물을 제조하였다.

이 코팅재 조성물을 1시간 방치한 후에, 미리 산화셀룰로 미립자로 연마 세정해둔 소다석회 글라스(두께 1mm, 도프면(플로우트(float)법으로 용융 주석에 접하지 않은 면, 굴절률:1.54)의 표면에 와이어 바 코터로 도포하여 두께 약 100nm의 도막을 형성하고, 다시 1시간 방치하고 건조하여 피막을 얻은 후에, 피막을 200℃에서 10분간 산소분위기하에서 열처리하여 경화피막을 얻었다.

(참고예 2)

참고예 1에서 중공실리카 미립자/실리콘레진-M(축합화합물 환산)이 고형분 기준으로 중량비가 80/20이 되도록 배합한 것 이외에는, 참고예 1과 같이 하여 코팅재 조성물을 조제하였다.

그리고, 이 코팅재 조성물을 참고예 1과 마찬가지로 도포하고 건조하며, 그 후 열처리함으로써 경화피막을 얻었다.

(참고예 3)

참고예 1에서 중공실리카 미립자/실리콘레진-M(축합화합물 환산)이 고형분 기준으로 중량비가 90/10이 되도록 배합한 것 이외에는, 참고예 1과 같이 하여 코팅재 조성물을 조제하였다.

그리고, 이 코팅재 조성물을 참고예 1과 마찬가지로 도포하고 건조하며, 그 후 열처리함으로써 경화피막을 얻었다.

(참고예 4)

참고예 1에서 중공실리카 미립자 성분으로서 중공실리카 IPA분산 졸(고형분 20중량%, 평균 일차입자 직경 약 60nm, 외곽두께 약 15nm, 촉매 화성공업 제품)을 사용하고, 중공실리카 미립자/실리콘레진-M(축합화합물 환산)이 고형분기준으로 중량비가 80/20이 되도록 배합한 것 이외에는, 참고예 1과 같이 하여 코팅재 조성물을 조제하였다.

그리고, 이 코팅재 조성물을 참고예 1과 마찬가지로 도포하고 건조하며, 그 후 열처리함으로써 경화피막을 얻었다.

(참고예 5)

참고예 1에서 중공실리카 미립자 성분으로서 중공실리카 수분산 졸(고형분 20중량%, 평균 일차입자 직경 약 15nm, 외곽두께 약 3nm, 촉매 화성공업 제품)을 사용하여, 중공실리카 미립자/실리콘레진-M(축합화합물 환산)이 고형분기준으로 중량비가 80/20이 되도록 배합한 것 이외에는, 참고예 1과 같이 하여 코팅재 조성물을 조제하였다.

그리고, 이 코팅재 조성물을 참고예 1과 마찬가지로 도포하고 건조하며, 그 후 열처리함으로써 경화피막을 얻었다.

(참고예 6)

참고예 1에서 중공실리카 미립자 성분으로서 중공실리카 수분산 졸(고형분 20중량%, 평균 일차입자 직경 약 50nm, 외곽두께 약 5nm, 촉매 화성공업 제품)을 사용하고, 중공실리카 미립자/실리콘레진-M(축합화합물 환산)이 고형분기준으로 중량비가 80/20이 되도록 배합한 것 이외에는, 참고예 1과 같이 하여 코팅재 조성물을 조제하였다.

그리고, 이 코팅재 조성물을 참고예 1과 마찬가지로 도포하고 건조하며, 그 후 열처리함으로써 경화피막을 얻었다.

(참고예 7)

유기 지르코늄 성분으로서 $Zr(OC_4H_9)_3(C_5H_7O_2)$ 를 더 사용하여, 이것을 코팅재 조성물의 전체 고형분에 대하여 ZrO_2 환산고형분으로 1% 중량 배합한 것 이외에는 참고예 2와 마찬가지로 하여 코팅재 조성물을 조제하였다.

그리고, 이 코팅재 조성물을 참고예 2와 마찬가지로 도포하고 건조하며, 그 후 열처리함으로써 경화피막을 얻었다.

(참고예 8)

중공실리카 미립자/실리콘레진-M(축합화합물 환산)이 고형분기준으로 중량비가 80/15이 되도록 배합하고, 또한 외곽의 내부에 공동이 형성되지 않은 실리카 미립자로서 실리카 메탄올 졸(닛산카가쿠코교 가부시키키가이샤 제품, 상품명 'MA-ST': 평균입자 직경 10~20nm)을 사용하며, 이것을 코팅재 조성물의 전체 고형분에 대하여 SiO_2 환산고형분으로 5% 첨가하도록 한 것 이외에는, 참고예 1과 같이 하여 코팅재 조성물을 조제하였다.

그리고, 이 코팅재 조성물을 참고예 1과 마찬가지로 도포하고 건조하며, 그 후 열처리함으로써 경화피막을 얻었다.

(참고예 9)

*유기 지르코늄 성분으로서 $Zr(OC_4H_9)_3(C_5H_7O_2)$ 를 사용하여, 이것을 코팅재 조성물의 전체 고형분에 대하여 ZrO_2 환산 고형분으로 1% 첨가하도록 한 것 이외에는 참고예 8과 마찬가지로 하여 코팅재 조성물을 조제하였다.

그리고, 이 코팅재 조성물을 참고예 8과 마찬가지로 도포하고 건조하며, 그 후 열처리함으로써 경화피막을 얻었다.

(실시예 1)

테트라에톡시실란 208부에 메탄올 356부를 더하고, 또한 물 126부 및 0.01N의 염산 18부($H_2O'/OR'=2.0$)를 더하여, 이것을 디스퍼로 잘 혼합하여 혼합액을 얻었다. 이 혼합액을 25℃ 항온조 안에서 2시간 교반하여, 중량평균 분자량을 4000으로 조정함으로써, 실리콘레진-M(B)를 얻었다.

이어서, 중공실리카 미립자 성분으로서 중공실리카 IPA 분산 졸(고형분 20%, 평균 일차입자 직경 약 35nm, 외곽 두께 약 8nm, 촉매 화성공업제품)을 사용하고, 실리콘레진-M(B)에 중공실리카 미립자/실리콘레진-M(축합화합물 환산)이 고형분 기준으로 중량비가 80/20이 되도록 첨가하며, 그 후 전체 고형분이 1%가 되도록 메탄올로 희석함으로써, 코팅재 조성물을 조제하였다.

그리고, 이 코팅재 조성물을 1시간 방치한 후에, 미리 산화셀룰 미립자로 연마 세정해 둔 소다석회 글라스(두께 1nm, 도프면)의 표면에 와이어 바 코터로 도포하여 막두께가 약 100nm인 도막을 형성하고 1시간 방치하여 건조한 후, 피막을 200℃에서 10분간 산소분위기하에서 열처리하여, 경화피막을 얻었다.

(실시예 2)

테트라에톡시실란 208부에 메탄올 356부를 더하고, 또한 물 126부 및 0.01N의 염산 18부($H_2O'/OR'=2.0$)를 혼합하며, 이것을 디스퍼로 잘 혼합하여 혼합액을 얻었다. 이 혼합액을 25℃ 항온조 안에서 2시간 교반하고, 60℃ 항온조 안에서 20시간 가열하여, 중량평균 분자량을 6000으로 조정함으로써, 실리콘레진-M(C)를 얻었다.

이어서, 중공실리카 미립자 성분으로서 중공실리카 IPA 분산 졸(고형분 20%, 평균 일차입경 직경 약 35nm, 외곽 두께 약 8nm, 촉매 화성공업제품)을 사용하여, 실리콘레진-M(C)에 중공실리카 미립자/실리콘레진-M(축합화합물 환산)이 고형분 기준으로 중량비가 80/20이 되도록 첨가하고, 다시 전체 고형분이 1%가 되도록 메탄올로 희석함으로써, 코팅재 조성물을 조제하였다.

그리고, 이 코팅재 조성물을 1시간 방치한 후에, 미리 산화 셀룰 미립자로 연마 세정해 둔 소다석회 글라스(두께 1nm, 도프면)의 표면에 와이어 바 코터로 도포하여 막두께가 약 100nm인 도막을 형성하고, 그 후 1시간 방치하고 건조하여 피막을 얻고, 그 후에 200℃에서 10분간 열처리하여, 경화피막을 얻었다.

(실시예 3)

유기 지르코늄 성분으로서 $Zr(OC_4H_9)_3(C_5H_7O_2)$ 를 사용하고, 이것을 코팅재 조성물의 전체 고형분에 대하여 ZrO_2 환산 고형분으로 1중량% 첨가하도록 한 것 이외에는 실시예 2와 마찬가지로 하여 코팅재 조성물을 조제하였다.

그리고, 이 코팅재 조성물을 실시예 2와 마찬가지로 하여 도포하여 건조하고, 그 후 열처리함으로써 경화피막을 얻었다.

(참고예 10)

메틸트리에톡시실란 178부에 메탄올 356부를 더하고, 또한 물 90부 및 0.01N의 염산 18부($H_2O'/OR'=2.0$)를 혼합하며, 이것을 디스퍼로 잘 혼합하여 혼합액을 얻었다. 이 혼합액을 25℃ 항온조 안에서 2시간 교반하여, 중량평균 분자량을 800으로 조정함으로써, 실리콘레진-M(D)를 얻었다.

이어서, 중공실리카 미립자 성분으로서 중공실리카 IPA 분산 졸(고형분 20%, 평균 일차입자 직경 약 35nm, 외곽 두께 약 8nm, 촉매 화성공업제품)을 사용하여, 실리콘레진-M(D)에 중공실리카 미립자/실리콘레진-M(축합화합물 환산)이 고형분 기준으로 중량비가 80/20이 되도록 첨가하고, 다시 전체 고형분이 1%가 되도록 메탄올로 희석함으로써, 코팅재 조성물을 조제하였다.

그리고, 이 코팅재 조성물을 1시간 방치한 후에, 미리 산화 셀룰 미립자로 연마 세정해 둔 소다석회 글라스(두께 1nm, 도프면)의 표면에 와이어 바 코터로 도포하여 막두께가 약 100nm인 도막을 형성하며, 그 후 1시간 방치하여 건조한 후, 피막을 200℃에서 10분간 열처리하여 경화피막을 얻었다.

(비교예 1)

실시에 2에서 중공실리카 미립자 대신에, 외곽의 내부에 공동이 형성되지 않은 실리카 미립자로서 실리카 메탄올 졸(닛산 카가쿠코교 가부시키가이샤 제품 상품명 'MA-ST': 평균입자 직경 10~20nm)을 사용하도록 한 것 이외에는, 실시예 2와 마찬가지로 하여 코팅재 조성물을 조제하였다.

그리고, 이 코팅재 조성물을 실시예 2와 마찬가지로 도포하고 건조하며, 그 후 열처리함으로써 경화피막을 얻었다.

상기 참고예 1~10, 실시예 1~3 및 비교예 1의 코팅재 조성물의 배합비율을 표 1에 나타낸다.

【표 1】
(전체 고형분을 100중량부로 한 경우의 배합비율)

	중공실리카 미립자	실리콘레진-M (SiO ₂ 환산)	실리카미립자	유기 지르코늄 (ZrO ₂ 환산)
참고예1	70	30		
참고예2	80	20		
참고예3	90	10		
참고예4	80	20		
참고예5	80	20		
참고예6	80	20		
참고예7	79.2	19.8		1
참고예8	80	15	5	
참고예9	79.2	15.2	5	1
실시예1	80	20		
실시예2	80	20		
실시예3	79.2	19.8		1
참고예10	80	20		
비교예1		20	80	

상기 참고예 1~10, 실시예 1~3 및 비교예 1에서 얻은 경화피막에 대하여, 전광선 투과율, 반사율, 헤이즈율, 굴절률 및 기계적 강도를 측정하여, 경화피막의 성능평가를 하였다.

(전광선 투과율)

분광광도계(히타치 세이사쿠쇼 제품 'U-3400')를 사용하여, 파장 550nm의 전광선 투과율을 측정하였다.

(반사율)

분광광도계(히타치 세이사쿠쇼 제품 'U-3400')를 사용하여, 파장 550nm의 반사율을 측정하였다.

(헤이즈율)

헤이즈미터(니폰덴쇼쿠고교 제품 'NDH 2000')를 사용하여 측정하였다.

(굴절률)

주사형(走査型) 전자현미경으로 글라스 파단면을 관찰하고, 경화피막의 막두께를 측정한 후, 에리프소미터(UVLAC제품 'EMS-1')로 굴절률을 도출하였다.

(기계적 강도)

스틸울#0000으로 경화피막 표면을 문지르고, 경화피막에 발생하는 흠집 발생 레벨로 기계적 강도를 판정하였다:

A : 흠집이 발생하지 않는다.

B : 흠집이 약간 발생한다.

C : 흠집이 발생한다.

D : 흠집이 다수 발생한다(백화 또는 박리).

상기 각 시험결과를 표 2에 나타낸다.

[표 2]

	전광선투과율(%)	반사율(%)	헤이즈율(%)	굴절률	기계적 강도
참고예1	96.4	0.6	0.4	1.28	A
참고예2	96.5	0.4	0.5	1.25	B
참고예3	96.8	0.2	0.5	1.22	C
참고예4	96.7	0.3	0.5	1.23	B
참고예5	96.6	0.4	0.5	1.24	B
참고예6	96.7	0.3	0.6	1.22	B
참고예7	96.5	0.5	0.4	1.25	A
참고예8	96.5	0.5	0.4	1.25	A
참고예9	96.6	0.4	0.4	1.25	A
실시예1	96.7	0.3	0.3	1.23	C
실시예2	96.8	0.2	0.3	1.22	C
실시예3	96.8	0.2	0.3	1.22	B
참고예10	95.5	1.5	0.5	1.4	D
비교예1	94.4	2.3	0.3	1.49	A

표 2에서 보는 바와 같이, 참고예 1~10 및 실시예 1~3, 특히 실시예 1~3은 모두 전광선 투과율이 높고, 반사율 및 굴절률이 낮은 것을 확인할 수 있다. 또한, 유기 지르코늄을 함유하는 참고예 7이나, 중공실리카 미립자와 외곽의 내부에 공동이 형성되지 않은 실리카 미립자를 병용하는 참고예 8이나, 유기 지르코늄을 함유하는 동시에 중공실리카 미립자와 외곽의 내부에 공동이 형성되지 않은 실리카 미립자를 병용하는 참고예 9는, 기계적 강도가 매우 뛰어나다는 것을 확인할 수 있다.

비교예 1의 헤이즈율은 참고예 1~10 및 실시예 1~3과 거의 다르지 않다. 참고예 10과 같이, 3관능 가수분해 가능한 오르가노실란을 사용하지 않는 경우, 4관능 가수분해 가능한 오르가노실란을 사용하는 참고예 1~9 및 실시예 1~3과 비교하면, 전광선 투과율이 낮고, 반사율 및 굴절률이 높으며, 기계적 강도가 약하다. 중공실리카 미립자를 사용하지 않는 비교예 1은 전광선 투과율이 낮고, 반사율 및 굴절률이 매우 높다.

발명의 효과

상기와 같이 본 발명의 코팅재 조성물은 중공미립자 및 다공질 매트릭스를 형성하는 매트릭스 형성재료를 함유하기 때문에, 조성물을 기재에 도포하고 건조하여 얻어진 피막의 굴절률을 낮출 수 있다. 특히, 본 발명의 매트릭스 형성재료가 SiX_4 (X는 가수분해 가능한 치환기)로 표현되는 4관능 가수분해 가능한 오르가노실란의 부분 가수분해물 및/또는 가수분해물로부터 얻어지는 실리콘레진-M과, 평균입자 직경이 $5\text{nm} \sim 2\mu\text{m}$ 이며, 외곽의 내부에 공동이 형성된 중공실리카 미립자를 포함하는 경우, 피막의 굴절률을 저하시킬 수 있는 동시에, 그와 같은 실리콘레진-M에 의해 매트릭스를 형성하는 경우에는 피막을 고온처리하지 않는 경우이더라도, 저온처리에 의해 기계적 강도를 확보할 수 있다.