

(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
2017年1月12日(12.01.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/007023 A1

- (51) 国際特許分類:
G03B 21/60 (2014.01) C03C 17/25 (2006.01)
B05D 5/06 (2006.01) G02B 5/02 (2006.01)
B05D 7/24 (2006.01) G03B 21/62 (2014.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/070283
- (22) 国際出願日: 2016年7月8日(08.07.2016)
- (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 2015-137945 2015年7月9日(09.07.2015) JP
- (71) 出願人: セントラル硝子株式会社(CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部5253番地 Yamaguchi (JP). ビジョン開発株式会社(VISION DEVELOPMENT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1040031 東京都中央区京橋2-8-21 喜久家ビル7F Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 橋本 郁哉(HASHIMOTO Ikuya); 〒5150001 三重県松阪市大町1510番地 セントラル硝子株式会社 硝子研究所内 Mie (JP). 荒田 忍(ARATA Shinobu); 〒5150001 三重県松阪市大町1510番地 セントラル硝子株式

社 硝子研究所内 Mie (JP). 村田 敬介(MURATA Keisuke); 〒5150001 三重県松阪市大町1510番地 セントラル硝子株式会社 硝子研究所内 Mie (JP). 扇谷 幸宏(OUGITANI Yukihiro); 〒5150001 三重県松阪市大町1510番地 セントラル硝子株式会社 硝子研究所内 Mie (JP). 藤村 忠正(FUJIMURA Tadamasa); 〒1040031 東京都中央区京橋2-8-21 喜久家ビル7F ビジョン開発株式会社内 Tokyo (JP). 塩崎 茂(SHIOZAKI Shigeru); 〒1040031 東京都中央区京橋2-8-21 喜久家ビル7F ビジョン開発株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 西島 孝喜, 外(NISHIJIMA Takaki et al.); 〒1008355 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号 新東京ビル 中村合同特許法律事務所 Tokyo (JP).

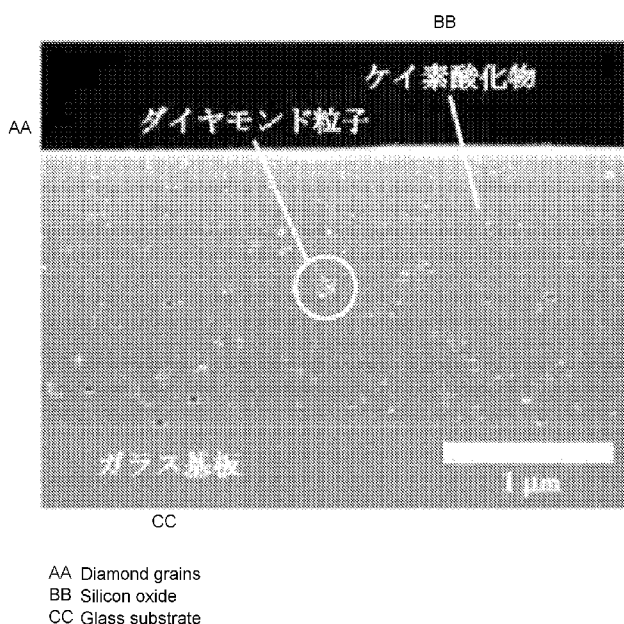
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,

[続葉有]

(54) Title: TRANSPARENT SCREEN HAVING LIGHT-SCATTERING FILM, AND COATING LIQUID FOR FORMING LIGHT-SCATTERING FILM

(54) 発明の名称: 光散乱性被膜を有する透明スクリーン及び光散乱性被膜形成用塗布液

[図1]



(57) Abstract: The present invention provides a light-scattering film that has "transparency" and "light scattering" properties while using inorganic oxide polymers as a medium. This light-scattering film contains high-refractivity grains of diamond, etc., inorganic oxide polymers having a higher refractive index than the refractive index of the high-refractivity grains, and a surface-modifying polymer for dispersing the high-refractivity grains in the inorganic oxide polymers. In the light-scattering film, taking the total value (A+B+C) of the mass (A) of the high-refractivity grains, the mass (B) of the surface-modifying polymer, and the mass (C) of the inorganic oxide polymer medium to be 100% by mass, the A/(A+B+C) is 1.0 to 10.0% by mass and B/A is 4.0 or greater. A transparent screen having a light-scattering film provided to a transparent base material is also disclosed. Furthermore, a method for manufacturing a light-scattering film and a transparent screen is also disclosed.

(57) 要約: 無機酸化物高分子を媒体としながら、「透明性」と「光散乱性」を併せ持つ、光散乱性被膜を提供する。この光散乱性被膜は、ダイヤモンド等の高屈折率粒子と、前記高屈折率粒子の屈折率よりも小さい屈折率を有する無機酸化物高分子と、無機酸化物高分子中において、高屈折率粒子を分散させる表面修飾用重合体と、を含む。光散乱性被膜においては、高屈折率粒子の質量(A)、表面修飾用重合体の質量(B)、無機酸化物高分子媒体の質量(C)の合計値(A+B+C)を100質量%としたとき、 $A/(A+B+C)$ が1.0~10.0質量%であり、かつ B/A が4.0以上である。また、透明基材に光散乱性被膜を設けた透明スクリーンも開示される。さらに、光散乱性被膜及び透明スクリーンの製造方法も開示される。

C) が1.0~10.0質量%であり、かつ B/A が4.0以上である。また、透明基材に光散乱性被膜を設けた透明スクリーンも開示される。さらに、光散乱性被膜及び透明スクリーンの製造方法も開示される。



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.

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).

- (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,

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

光散乱性被膜を有する透明スクリーン及び光散乱性被膜形成用塗布液

技術分野

[0001] 本発明は、光散乱性被膜を有する透明スクリーン及び光散乱性被膜形成用塗布液に関する。

背景技術

[0002] 商業ビルのショーウィンドウや案内板等に、光透過性を保持したまま広告等の情報を投影表示する透明スクリーンが、建築物分野において近年注目を集めている。また、建築物分野だけでなく、自動車のフロントガラスに位置情報等を投影するディスプレイとしての透明スクリーンの利用も近年盛んに研究されており、自動車分野でも注目を集めている。

[0003] 透明スクリーンとして、2枚のガラスの間にホログラムを封入した合わせガラスタイプ、透明基材表面に光散乱体を含有する樹脂フィルムを貼ったフィルムタイプ、光散乱体を透明基材に練りこんだパネルタイプ、透明な分散媒体中に光散乱体を分散させた光散乱性被膜をガラス等の透明基材表面に塗布した塗膜タイプなどが知られている。

[0004] ショーウィンドウや案内板等に用いられる透明スクリーンは、正面からだけでなく、斜めからも見られることが多く、スクリーン面の外観が白濁等しておらず、光散乱性が良好なことや、斜めの角度からでもスクリーン面の映像を鮮明に見られることが求められる。

[0005] また、街を練り歩く人々や自動車のドライバーが、透明スクリーンの表面に触れることが想定されるため、塗膜タイプの場合は簡単には表面の塗膜が剥がれないように、実使用に耐えうる硬度を有する透明スクリーンが望まれている。

[0006] 特許文献1には、ナノダイヤモンド粒子をポリビニルアルコール（PVA）によって被覆（表面改質）し、これをさらにシクロオレフィンポリマー（

COP)中に分散させてなる「ナノダイヤモンド複合体」が開示されている。当該「ナノダイヤモンド複合体」を含有する樹脂シートは、透明性が高く、かつ適度な光散乱性を有するため、当該樹脂シートをガラス基板上に配置することによって、優れた透明光拡散体を得られることが、記載されている。該透明光拡散体の実施例のうち、最も鉛筆硬度の高いものは5Hである(特許文献1の実施例13)。

[0007] 特許文献2には、高屈折率ナノ粒子として、ナノダイヤモンドを用い、これをポリビニルアルコール(PVA)またはシクロオレフィンポリマー(COP)中に分散させた上で、シート(ナノダイヤモンド複合体)に成型する技術が開示されている。このシート(ナノダイヤモンド複合体)は、透明であり、かつ良好な光散乱性を兼ね備えるため、透明スクリーン用に好適に使用できることが報告されている。

[0008] 特許文献3には、シリカ、アルミナ、ガラスビーズ、透明ポリマービーズなどの微粒子を光拡散材とし、これらを反応性シリル基含有エポキシ化合物の存在下、ポリエステル系樹脂等の媒体(結合剤)に分散させてなる、光拡散層形成用塗布液が開示されている。該塗布液をガラス基材上に塗布し、乾燥・硬化したところ、密着性、透明性に優れた、光拡散板が作製できたことが報告されている。

[0009] 特許文献4には、ダイヤモンド微粒子のコアと有機ポリマー又はシリカのシェルとからなるコア/シェル型複合粒子を作製し、この粒子を光散乱体としてポリビニルブチラール樹脂中に分散させ、塗膜を得る技術が開示されている。該塗膜をガラス表面に接着させたところ、優れた透過型スクリーンが得られたことが、記載されている。

[0010] 特許文献5には、特定の方法で製造したダイヤモンド粒子、及びガラス質材料粉末(ガラスフリット)を、アクリル樹脂、酢酸セルロース等の媒体(バインダー)に分散させて塗料を作製する技術が開示されている。該塗料をガラス基材に塗装したところ、光散乱性(映像の鮮鋭性)と透明性を両立する透過型スクリーンが得られたことが、記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：特開2013-164569号公報

特許文献2：特開2014-153708号公報

特許文献3：再公表WO2008-016088号公報

特許文献4：特開2011-113068（特許5214577）号公報

特許文献5：特開2011-215568（特許5255023）号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] 実用上、透明性の要求されるガラスに対する「映像の鮮鋭性」の要求度は高い。その点、上記の通り、特許文献1～5においては、光拡散材（高屈折率粒子）を有機高分子（樹脂）に分散させ、得られた高屈折率粒子／有機高分子の複合体を、ガラス等の基材上に配置することによって、透明性と光散乱性（映像の鮮鋭性に対応する）を両立する透過型スクリーンを作製することに、成功している。

[0013] しかし、これらは何れも有機高分子（樹脂）を媒体とするものである。一方で、これらの媒体を配置する基材として最も典型的なのは、無機物質である「ガラス」である。すなわち、これらの発明においては、ガラスを基材として用いる場合、「有機高分子（樹脂）」と「ガラス」という、異質なものをどうしを接着させることになる。このため、両者の接着において、「密着性」を確保することが比較的難しい、という技術的制約があった。

[0014] なお、上記特許文献1～5の技術によっても、ガラス基材と被膜の間の一定の密着性は満足する。しかし、風雨に晒されたり、日光に晒されたりする場所に設置される透明スクリーンなど、耐久性を要求される場合には、ガラス基材に対する密着性の一段と高い「無機酸化物高分子（例えばシリカ高分子）」を媒体とする光散乱性被膜の開発が、求められていた。

[0015] ところが、ナノダイヤなどの高屈折率粒子を、無機酸化物高分子中に良好

に分散させることは大変難しい。本発明者らが種々検討を行った限り、「透明性」と「光散乱性」が両立する光散乱性被膜は、簡単に作製できるものではなかった。つまり、「透明性」を確保しようとする、「光散乱性」は十分でなく、逆に「光散乱性」を確保しようとする、「透明性」が十分でなく、無機酸化物高分子を媒体とする場合には、光散乱性被膜はなかなか作製することができなかった（後述の「比較例」を参照）。

[0016] すなわち、高屈折率粒子を、シリカなどの無機酸化物高分子媒体に分散させることで、「透明性」と「光散乱性」が両立する光散乱性被膜を得る技術が、強く求められていた。

課題を解決するための手段

[0017] 本発明者らは、上記課題に鑑み、種々検討した結果、以下の技術要素（１）（２）を共に満たすことによって、上記課題を解決できることを見出した。

（１）高屈折率粒子の表面が、表面修飾用重合体によって修飾された、被修飾高屈折率粒子（以下、被修飾粒子とも呼ぶ）を、無機酸化物高分子媒体中に分散させて、「被修飾粒子－無機酸化物高分子複合体」（以下「複合体」とも称する）を形成し、この「複合体」を、光散乱性被膜とすること。

（２）前記「高屈折率粒子」の質量（Ａ）、前記「表面修飾用重合体」の質量（Ｂ）、前記「無機酸化物高分子」の質量（Ｃ）の合計値（ $A + B + C$ ）を１００としたとき、 $A / (A + B + C)$ が１．０～１０．０質量％であり、かつ B / A が４．０以上であること。

本発明によれば、上記構成により、光散乱性と透明性とを両立することのできる光散乱性被膜を得ることができる。この光散乱性被膜は、単独の被膜として利用することができるとともに、透明基材と組合せることにより、光散乱性透明スクリーンとすることができる。

[0018] 上記「被修飾粒子」は、例えば、「ナノダイヤモンド等の高屈折率粒子」を、「ポリビニルピロリドン（ＰＶＰ）等の「表面修飾用重合体」が溶剤に溶解または分散した液体」に接触させ、ホモジェナイザー等を用いて液相中

に分散させることによって、「被修飾粒子を含む分散液」（これを「第１の分散液」とも呼ぶこととする）を形成することで、作製することができる。この中の有効成分が前述の「被修飾粒子」である。

[0019] こうして作製した「第１の分散液」を、シリカ等の「無機酸化物高分子」中にさらに分散させることによって、前記「複合体」を有効成分として含む液（これを「第２の分散液」と呼ぶことにする）が得られる。この「第２の分散液」が、本発明における「光散乱性被膜形成用塗布液」として利用できる。

[0020] 具体的には、該「第１の分散液」を、「加水分解されて無機酸化物高分子に変換する前駆体化合物（例えばオルトケイ酸テトラエチル）」、「酸」「水」及び「有機溶媒」と混合し、所定時間、攪拌することにより、「第２の分散液」が好ましく調製できる。この攪拌を行うことによって、前記「前駆体」が加水分解を受け、OH基が生成し、それらが脱水縮合を起こして、無機酸化物高分子（シリカ等）が形成されていく。

[0021] 本発明においては、該「高屈折率粒子」を「表面修飾用重合体」によって処理して、「被修飾粒子」を形成することが大変重要である。なぜならば、「表面修飾用重合体」を用いずに、高屈折率粒子を直接、シリカ等の「無機酸化物高分子」中に分散させたとしても、「透明性」と「光散乱性」が両立する光散乱性被膜は得られないからである（後述の比較例を参照）。

[0022] こうした事実から、「被修飾粒子」の基本構造は、その後、「無機酸化物高分子」中に分散させ「複合体」としてからも保持され、本発明の光散乱性被膜の優れた物性に反映していると考えられる。また、複合体中においては、高屈折率粒子が、表面修飾用重合体中に分散した状態で存在している。

[0023] さらに、上記（２）に示した通り、本発明においては、高屈折率粒子の質量（A）、表面修飾用重合体の質量（B）、無機酸化物高分子の質量（C）相互の関係も重要である。まず高屈折率粒子の相対的な含有量、 $A / (A + B + C)$ が所定の値の範囲内にあることが必要である。これはナノダイヤ等の高屈折率粒子が、本発明の作用効果を生じる上で、不可欠の役割を果たして

いることを示している。

[0024] また、 B/A の比率が4.0以上であることも重要である。表面修飾用重合体が、高屈折率粒子に比べて、「過剰量（質量にして4倍以上）」求められることは、一見すると意外であるが、そうすることで、「透明性」と「光散乱性」が両立する光散乱性被膜が、特異的に得られることが判った（後述の実施例と比較例を参照）。

[0025] なお、本発明における「無機酸化物高分子の質量（C）」としては、加水分解／脱水硬化を完全に行った後の化学形態（シリカであれば SiO_2 ）に換算した質量を用いる。

[0026] このように、発明者らは、上記（1）（2）の技術要素を組み合わせた結果、シリカ等の無機酸化物高分子を媒体とする「透明性と光散乱性を両立する光散乱性被膜」を得ることに、初めて成功した。

[0027] 本発明において「被膜」とは、ガラスなどの基材の上に形成された、透明スクリーンとしての性質を付与するための膜を指し、膜の基材上への形成方法によっては限定されない。すなわち、前記「第2の分散液」を液体の状態で基材上に塗布し、かかる後に溶剤を揮発させて固化しても良いし（このようなものを「塗膜」とも呼ぶ）、「第2の分散液」を一旦固化しフィルムに加工した上で、基材の上に配置してもよい。本発明において「被膜」とは、これらのどちらをも指す用語として用いる。

[0028] なお、前記特許文献1～5に開示される「有機高分子（樹脂）」を媒体とする被膜の場合、一般には「軟らかい膜」となることが多い。例えば、特許文献1では硬度5Hの被膜も作製されているものの、有機高分子が媒体であることから、高硬度の被膜を得るための組成の自由度の幅は、比較的狭いものとなる。これ対し、本発明においては、シリカ等の「無機酸化物高分子」が媒体となるため、硬度のアップを図る上での組成の自由度が大きい（例えば、媒体である「無機酸化物高分子」を増やすことにより、硬度を向上しやすい）。このため、本発明においては、キズのつきにくい透明スクリーン用被膜を設計しやすい、というメリットがある。このようなメリットはあくま

で副次的なものであるが、「無機酸化物高分子」を媒体とする光散乱性被膜が実現したことによって、もたらされたものである。

[0029] すなわち、本発明の透明スクリーンは、基材と、該基材上の少なくとも一部に光散乱性被膜を有する透明スクリーンであって、該光散乱性被膜は、ダイヤモンド、金属酸化物、複合金属酸化物の少なくとも１種からなる屈折率が $1.5 \sim 3.5$ の高屈折率粒子の表面が、表面修飾用重合体によって修飾された、「被修飾高屈折率粒子（以下、被修飾粒子とも呼ぶ）」が、無機酸化物高分子媒体中に分散した「被修飾粒子－無機酸化物高分子複合体」（以下「複合体」とも称する）を含んでなるものであり、前記高屈折率粒子の質量（A）、前記表面修飾用重合体の質量（B）、前記無機酸化物高分子媒体の質量（C）の合計値（ $A + B + C$ ）を100質量%としたとき、 $A / (A + B + C)$ が $1.0 \sim 10.0$ 質量%であり、かつ B / A が4.0以上であること、を特徴とする透明スクリーンである。

[0030] さらに、本発明は、上述の光散乱性被膜を形成するための、光散乱性被膜形成用塗布液（上記、第2の分散液に相当する）も提供する。

[0031] さらに、本発明は、上述の透明スクリーンの好ましい製造方法を提供する。

発明の効果

[0032] 本発明によれば、「高屈折率粒子」を「無機酸化物高分子媒体」に分散させた被膜としては珍しい「透明性と光散乱性を両立する被膜」が提供されるという効果を奏する。また、そのための光散乱性被膜形成用塗布液が提供される、という効果を奏する。

[0033] 上記被膜を、ガラスなどの基材上に配置することによって、光散乱性被膜を有する透明スクリーンが提供される、という効果を奏する。

[0034] すなわち、透明性と画像鮮鋭性が両立する、無機酸化物高分子型の被膜を持つ、透明スクリーンが、本発明によって実現した。

図面の簡単な説明

[0035] [図1]本発明の透明スクリーンにおける光散乱性被膜の1例の断面を示す、走

査型電子顕微鏡写真である。

発明を実施するための形態

[0036] 以下、本発明の実施形態について具体的に説明する。しかしながら、本発明は、以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を変更しない範囲において適宜変更して適用することができる。

[0037] 本発明の透明スクリーンにおいては、前記無機酸化物高分子の被膜が、ケイ素酸化物高分子（シリカ）被膜であることが好ましい。ケイ素酸化物高分子は、平滑な被膜を形成する媒体であり、基材がガラスなどの無機物である場合には、基材との密着性を確保しやすい。ケイ素酸化物高分子を媒体とする場合、上述の「第1の分散液」を、「加水分解されてケイ素酸化物高分子（シリカ）に変換する前駆体化合物（例えばオルトケイ酸テトラエチル）」、「加水分解用の酸」「水」及び「有機溶媒」と混合し、所定時間、攪拌すると、前記「前駆体化合物」が加水分解を受けて、ケイ素酸化物高分子（シリカ）が生成する。その一方で、前記「第1の分散液」が生成したシリカ中に分散していき、前記「第2の分散液」が、温和な条件で円滑に調製できる。この方法は、安定した被膜を作製しやすいので、シリカを媒体とする被膜を作製する場合には、特に好ましい。

[0038] 本発明の透明スクリーンにおいては、前記高屈折率粒子が、ダイヤモンド粒子（いわゆるナノダイヤモンド粒子）であることが、光散乱性能が適度であり、安定した品質のナノダイヤに加工しやすく、光透過性にも優れることから、特に好ましい。

[0039] 本発明の透明スクリーンにおいては、前記表面修飾用重合体が、親水性重合体であると、無機酸化物高分子との親和性が優れることから、好ましい。

[0040] 本発明の透明スクリーンにおいては、前記無機酸化物高分子被膜が、ケイ素酸化物高分子被膜であり、前記高屈折率粒子が、ダイヤモンド粒子であり、かつ前記表面修飾用重合体]が、親水性重合体であることが好ましい。

[0041] 本発明においては、上述の通り、被膜の硬度を高める設計がしやすい。具体的には、「被膜全体の中に占める、高屈折率粒子と無機酸化物高分子の占

める質量比」である「 $(A + C) / (A + B + C)$ 」が50%以上であると、被膜の硬度3H以上を達成しやすく、好ましい。この質量比をさらに高めていけば、硬度5Hあるいはそれ以上を達成する被膜も作製できる（実施例を参照）。このように硬度を適宜高めた透明スクリーンは、自動車のディーラーやコンビニ等の窓ガラスなど、不特定多数の人が触れる可能性があるガラスとして、特に好適に使用できる。

[0042] 以下、本発明について、さらに詳細に説明する。

[0043] [1] 無機酸化物高分子について

本発明において「媒体」として用いられる無機酸化物高分子としては、シリカ等のケイ素酸化物、アルミナ、チタニア、ジルコニア、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化すず、酸化ハフニウム、酸化タングステンなどを挙げることができ、またこれらを混合して用いることもできる。これらは何れも、酸素原子を介して、中心元素（金属・半金属原子）が互いに結合され、網目上の高分子構造を呈する。中でも、ケイ素酸化物が、環境にとりわけ優しい材料である点や、耐久性が高い点から特に好ましい。

[0044] 尤も、本発明において「媒体」は、高屈折率粒子に比べて屈折率が小さいことが必要である（高屈折率粒子の、媒体中における比屈折率を確保するため）。したがって、実際に何を無機酸化物高分子として採用するかは、「高屈折率粒子」の種類に応じて決める必要がある。

[0045] その点、無機酸化物高分子の中でも、ケイ素酸化物は、屈折率が1.40から1.45付近であり、これは、特許文献1～5における有機重合体（樹脂）の屈折率と比べて、遜色ない程度に、十分低いから、好ましい。例えば特許文献1に開示されているCOPの屈折率は1.55であるが、ケイ素酸化物の屈折率はそれよりもさらに小さい値のため、光散乱性被膜中の高屈折率粒子の比屈折率を一層上げやすく、結果として、被膜の散乱光強度を高める効果がある。

[0046] 本発明の透明スクリーンにおける光散乱性被膜の膜厚は、1～15 μm が好ましい。1 μm 未満では、被膜中の高屈折率粒子の単位面積当たりの含有

量が小さくなり、光散乱性を良好にしにくい。15 μm を超えると、被膜の硬度を大きくするのが難しくなる。なお、光散乱性被膜中に高屈折率粒子が完全に埋まっている状態、被膜の表面に高屈折率粒子の一部が露出している状態、両状態が混合されている状態のいずれであっても良い。

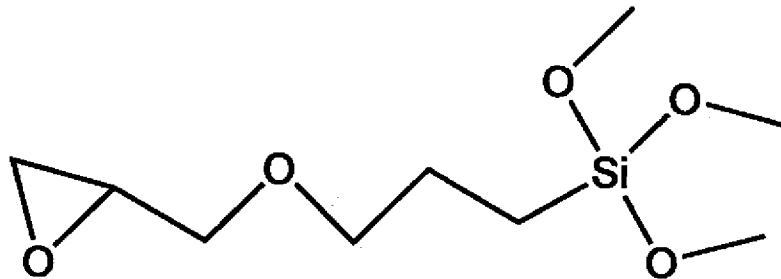
[0047] 本発明において、「無機酸化物高分子」「ケイ素酸化物」「シリカ」としては、「中心原子が全て酸素と結合した純粋な酸化物（例えば SiO_2 で表される網目状の高分子）」に限定されず、「中心元素の一部が、別の置換基と結合した化学種」も使用可能である。むしろ後者（中心元素の一部が、別の置換基と結合した化学種）の方が、1～15 μm という安定した膜厚の被膜を形成するには適していることが多い。

[0048] 具体的には、シリカを例にとると、該無機酸化物高分子を形成するための「前駆体」としては、 $\text{R}^{1(4-a)}-\text{Si}-\text{X}_a$ （但し、 R^1 は、水素原子、または、C原子で中心のSi原子と結合する1価の有機基、Xは炭素数1～3のアルコキシ基又はハロゲン、aは1～4の整数）から選ぶことができる。それらは次の（a）（b）、2つのタイプに分類できる。

[0049] （a）タイプ：上記「前駆体」の化学式において、aが4である場合。この場合、Siの4つの結合手の全てが加水分解を受けて「OH基」に変換する。具体的には、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラクロロシランが挙げられる。

[0050] （b）タイプ：上記「前駆体」の化学式において、aが1、2、または3である場合。この場合、Siの4つの結合手の一部のみが加水分解を受けて「OH基」に変換する。残る R^1 基は不変のままである。具体的には、モノメチルトリエトキシシラン、モノメチルトリメトキシシラン、トリクロロシラン、モノメチルトリクロロシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジクロロシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシランが挙げられる。例えば、次の γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

[化1]



は、加水分解処理を行うと、3つのメトキシ基は全て加水分解され、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ の網目構造に取り込まれるが、「 γ -グリシドキシプロピル基」だけは反応せず、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合による網目構造とは別の「側鎖」として、「無機酸化物高分子」中に残り続ける。このような「側鎖」を部分的に残す高分子も、本発明の「無機酸化物高分子」媒体として有効に機能することから、本発明では、こうしたものも「無機酸化物高分子」「ケイ素酸化物」「シリカ」の概念に含まれる。そして上述の「質量(C)」として、こうした「側鎖を持つ無機酸化物高分子」を考えると、全て、「中心原子が全て酸素と結合した化学種（例えばシリカの場合は、 SiO_2 ）」の質量に換算して考える。

[0051] この中では、テトラエトキシシラン（TEOS）と γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（GPTMS）を併用して、前駆体として用いると、上述した「 $1 \sim 15 \mu\text{m}$ 」という膜厚の膜を安定的に得やすいので、特に好ましい。両者の混合比に特別な制限はないが、 SiO_2 の質量換算で、TEOS 99～60%に対して、GPTMS 1～40%の割合で用いることは好ましい態様である。

[0052] [2] 高屈折率粒子について

本発明の透明スクリーンにおける光散乱性被膜に含まれる「高屈折率粒子」は、光散乱性被膜の屈折率を高め、光散乱性を向上させるための成分である。屈折率は、 $1.5 \sim 3.5$ であり、 $2.0 \sim 3.1$ であることがさらに好ましい。例えば、ダイヤモンドや、ジルコニア、チタニア、酸化すず、酸

化鉄等の金属酸化物粒子や、チタン酸バリウム等の複合金属酸化物等の粒子が挙げられ、これらの粒子を合わせて用いても良い。但し、前記「無機酸化物高分子」の媒体に比べて屈折率の高いものを使う必要があり、何れの物質を媒体にするかによって、高屈折率粒子の選択肢は、異なることがある。

[0053] 中でも、ダイヤモンド粒子は屈折率 (2.4195) が高く、色収差が小さいことに加え、硬度が高いため、ダイヤモンド粒子を含む光散乱性被膜の光散乱性や耐久性を向上させやすい。

[0054] 屈折率が 2.0～3.5 の高屈折率粒子としては、ダイヤモンドの他にも、カーボン (2.00)、臭化ヨウ化タリウム (2.395)、ジンクセレン (2.40)、ケイ素 (3.4179)、錫 (2.00)、酸化亜鉛 (2.00)、アンチモン酸鉛 (2.01～2.28)、酸化水酸化鉄 (2.00～2.40)、塩化銀 (2.09)、硫化カドミウム (2.35～2.48)、鉄 (2.36)、鉄－クロム－ニッケル合金 (ステンレス鋼) (2.36～2.40)、クロム (2.40)、亜鉛 (2.40)、黒鉄 (2.42)、酸化クロム (III) (2.50)、酸化チタン (2.50～2.72)、チタニウム (2.71)、酸化銅 (2.71)、タングステン (2.76)、硫化水銀 (2.81～3.14)、水銀 (2.95)、白金 (2.95)、酸化第二鉄 (3.01)、ウルツ鉱 (2.356)、閃亜鉛鉱 (2.37)、ウルフェナイト (2.405)、ルチル (2.616～2.90)、ヘマタイト (2.940) などが知られている。

[0055] 但し、これらの中には、環境への影響を無視できない重金属類や、化学的に安定でないもの (例えばゼロ価の金属) も含まれている。

[0056] これらを考慮すると、本発明の高屈折率粒子としては、「ダイヤモンド粒子 (ナノダイヤモンド)」が、環境にも優しい上に、安定した品質 (屈折率等) の微細粒子に加工する技術が確立していることから、特に好ましい材料とすることが出来る。

[0057] 前記高屈折率粒子の平均粒径は、150～550 nm が好ましく、150～350 nm がさらに好ましい。該平均粒径が 150 nm より小さいと、前記高屈折率粒子を含む光散乱性被膜を有する透明スクリーンの光散乱性を向上させにくい。一方、該平均粒径が 550 nm より大きいと、前記高屈折率

粒子を含む光散乱性被膜の外観が、白濁等の不良を生じやすくなる。なお、ここで平均粒径とは、動的光散乱法でメタノール溶媒中での体積分布を測定して得られた粒度分布におけるD50値（累積50%粒径）を言う。

[0058] 前記高屈折率粒子としてダイヤモンド粒子を用いる場合、爆射法で得られたダイヤモンド粒子が好ましい。爆射法で得られた未精製のダイヤモンドを含む微粒子は、ダイヤモンドの表面をグラファイト系炭素が覆ったコア／シェル構造を有しており、黒く着色している。用途によってはこのまま用いても良いが、より着色の少ない光散乱膜を得るためには、ダイヤモンドを含む微粒子を、酸素等によって酸化処理し、またはフッ素等によってフッ素化処理し、前記グラファイト相を除去して用いるのが好ましい。グラファイト相を除去することにより、着色成分はほとんどなくなるが、微量に残ったグラファイト系炭素の表面には —COOH 、 —OH 等の親水性官能基が、通常は存在する。

[0059] なお、フッ素ガスで酸化処理したダイヤモンド粒子は「フッ素化ナノダイヤ」とも呼ばれ、本発明に好適に使用できる。本発明においては、フッ素を初めとする各種酸化剤で処理したダイヤモンドも含めて、「ダイヤモンド」「ナノダイヤモンド」と称する。但し、本発明においては、敢えてフッ素化処理を行わない、通常のナノダイヤであっても十分に性能を発揮できる。

[0060] 酸化処理して得られたダイヤモンドは、2～10nm程度のナノサイズの一次粒子が凝集してなる平均粒径30～250nmの二次粒子なので、そのままでは可視光を散乱させるには粒径が小さい。従って、この粒子を、可視光に対する光散乱体として使用する場合、更にミー散乱が起こる程度の平均粒径（150～550nm）に凝集させて使用するのが好ましい。

[0061] 酸化処理して得られた精製ダイヤモンド粒子は、精製度が高くグラファイト系炭素の残存量が少ないほどダイヤモンドの比率が多くなるので比重が大きくなる。本発明で用いる精製ダイヤモンド粒子の比重は 3.38 g/cm^3 より大きいのが好ましい。精製ダイヤモンド粒子の比重は、グラファイト系炭素（グラファイトの比重： 2.25 g/cm^3 ）の残存量が少なくなればなるほどダ

イヤモンドの比重（3.50 g/cm³）に近づく。

[0062] グラファイト系炭素の残存量が多いと少量添加の場合は問題ないが、量が多いと黒くなり透明性が損なわれることがある。透明性を特に重視する場合には、天然ダイヤモンドを粉砕して使用してもよい。

[0063] [3] 表面修飾用重合体について

本発明において、「表面修飾用重合体」とは、前記高屈折率粒子を分散状態で保持するための媒体であり、前記高屈折率粒子と接触させることで、前記「被修飾粒子」を形成する。

[0064] 高屈折率粒子を、表面修飾用重合体で処理することなく、直接、ケイ素酸化物等の無機酸化物高分子中に分散させようとしても、該高屈折率粒子は容易に凝集してしまい、そのような分散性が良くない塗布液を用いて被膜を形成しても、被膜の外観が白濁してしまっていた（後述の比較例1参照）。ところが、発明者らは、該高屈折率粒子を所定量の「表面修飾用重合体」に分散させてから、無機酸化物高分子中に分散させたところ、被膜の外観は格段に向上し、透明性と光散乱性の双方を両立する優れた被膜が得られることを見出したのである。

[0065] 本発明の光散乱性被膜形成用塗布液及び光散乱性被膜に用いられる、高屈折率粒子を分散させるためのポリマーの質量平均分子量は、20万～50万が好ましく、30～40万がさらに好ましい。該質量平均分子量が20万より小さ過ぎると、塗布液中での高屈折率粒子と、有機溶媒や水との親和性を向上させにくく、高屈折率粒子の分散性を向上させる効果が小さくなり、結果として被膜の外観に不具合が生じることがある。一方、該質量平均分子量が50万より大き過ぎると、塗布液中での高屈折率粒子表面の修飾が不十分であったり、不均一になったりすることで、高屈折率粒子の分散性を向上させる効果が小さくなり、結果として被膜の外観に不具合が生じることがある。

[0066] 本発明の光散乱性被膜形成用塗布液及び光散乱性被膜に用いられる、高屈折率粒子の表面を修飾するためのポリマーとしては、親水性重合体（側鎖と

して親水性基を有する重合体をいう)が、好ましい。例えば、ポリビニルピロリドン(PVP)、ポリビニルアルコール、ポリビニル酢酸、ポリビニルアミンなどの親水性ポリビニル化合物を始め、ポリ尿素、ポリウレタン、ポリアミド、ポリイミド、ポリアクリル酸等が挙げられる。中でも親水性ポリビニル化合物が好ましく、さらに、ポリビニルピロリドンは、優れた透明スクリーン用の被膜を形成する上で、一層好ましい。

[0067] [4] 各材料の量比について

本発明の透明スクリーン用の被膜においては、「高屈折率粒子」の質量(A)、前記「表面修飾用重合体」の質量(B)、前記「無機酸化物高分子」の質量(C)の合計値(A+B+C)を100としたとき、 $[A / (A + B + C)]$ が1.0~10.0質量%であることが必要である。なお、前述の通り、「C」は、SiO₂に換算した値である。この、 $[A / (A + B + C)]$ は、3.0~7.0質量%であることが特に好ましい。 $[A / (A + B + C)]$ が1.0質量%より少ないと、被膜の光散乱性が低下しやすくなる。一方、10.0質量%より多いと被膜の光散乱性が高くなり過ぎて透明性が失われやすくなる。

[0068] 本発明の透明スクリーン用の被膜においては、前記B/Aの値が4.0以上であることも必要である。このB/Aとしては、4.3以上であることが一層好ましい。4.0未満であると、後述の比較例2、3に示すように、透明度、光散乱性が共に優れる被膜を形成するには至らない。このように、高屈折率粒子に比べて、敢えて過剰の表面修飾用重合体を用いることが、本発明の大きな特徴である。

[0069] なお、B/Aの上限値には特に制限はないが、この値をあまり大きく設定すると、残る材料である「無機酸化物高分子」の量が相対的に減ることになり、「無機酸化物高分子」を媒体とする透明スクリーンの優れた特長が十分発現しなくなることがある。具体的に、B/Aは7.5以下であることが好ましく、6.0以下であると、被膜の硬度を特に大きくしやすいため、一層好ましい。

[0070] 本発明の透明スクリーン用の被膜においては、「高屈折率粒子」と「無機酸化物高分子」が、「被膜の硬度」を向上させる効果を持つ。すなわち「高屈折率粒子」と「無機酸化物高分子」含量が高い方が、硬度は大きい。より具体的には、 $[(A+C)/(A+B+C)]$ が0.50以上であると、被膜の硬度は3H以上になりやすい。 $[(A+C)/(A+B+C)]$ が0.60以上であると、硬度はより大きくなりやすいので、硬度を重視する場合には、一層好ましい。

[0071] 尤も「高屈折率粒子」の量（A）は、前述のように、本発明においては10質量%よりも大きい値を取ることがないので、實際上「被膜の硬度」に主として寄与するのは、「無機酸化物高分子」の量（C）である。そして、この「C」は、「高屈折率粒子」の量（A）と、「表面修飾用重合体」の量（B）の残余の量として決まってくるものである。つまり、本発明において $[(A+C)/(A+B+C)]$ を無制限に高めることはできない。

[0072] [5] 被膜の製造方法について

本発明の透明スクリーンは、少なくとも、

- (1) 基材を準備する基材準備工程、
- (2) 光散乱性被膜形成用塗布液を調整する塗布液調製工程、
- (3) 該光散乱性被膜形成用塗布液を該基材表面に塗布する塗布工程、
- (4) 該塗布工程後の基材を加熱して被膜を硬化させて、該基材表面に光散乱性被膜を形成する被膜形成工程を含み、かつ、前記塗布液調整工程が、
 - (2a) ダイヤモンド、金属酸化物、複合金属酸化物の少なくとも1種からなる屈折率が1.5～3.5の高屈折率粒子を、表面修飾用重合体と接触させ、「被修飾高屈折率粒子（以下、被修飾粒子とも呼ぶ）」を形成する工程、
 - (2b) 前記、被修飾粒子を、少なくとも、溶媒の存在下、無機酸化物高分子媒体中に分散させ、「被修飾粒子－無機酸化物高分子複合体」（以下「複合体」とも称する）を含む液を形成し、この液を前記塗布液とする工程、を含むことを特徴とし、

前記高屈折率粒子の質量（A）、前記表面修飾用重合体の質量（B）、前記無機酸化物高分子媒体の質量（C）の合計値（A + B + C）を100質量%としたとき、 $A / (A + B + C)$ が1.0~10.0質量%であり、かつ B / A が4.0以上であること、

を特徴とする方法によって、製造することができる。

[0073] 本発明における被膜の製造方法としては、この方法が特に好ましい方法であるため、以下、詳述を加える。

[0074] （１）基材準備工程について

基材を準備する基材準備工程においては、ガラス板等の基材を準備する。この際、密着性を確保するために、酸化セリウム等で十分に研磨することにより、表面の汚れ等を丁寧に除去しておくことが好ましい。

[0075] （２）塗布液調整工程について

光散乱性被膜形成用塗布液を調製する塗布液調製工程は、例えば次のように実施することができる。

[0076] すなわち、高屈折率粒子に、「高屈折率粒子を分散させるための有機溶媒（アルコールなど）」を加え、ホモジナイザー等を用いて、「高屈折率粒子の有機溶媒への分散液」を得る。そうして得た分散液を、「表面修飾用重合体（ポリビニルピロリドン等）」と接触させ、再びホモジナイザー等を用いて再び、分散させる。こうして「被修飾粒子」の分散液を得ることができる。この「被修飾粒子の分散液」を、前述の通り、「加水分解によって無機酸化物高分子に変換する前駆体」、および、加水分解用の酸と水と接触させ（この段階で、有機溶媒を追加してもよい）、所定温度で反応を行うと、目的とする光散乱性被膜形成用塗布液が得られる。

[0077] 前記高屈折率粒子の有機溶媒への分散液、及び、「被修飾粒子」の分散液の調製においては、高屈折率粒子に水やアルコール等の有機溶媒を添加し、超音波ホモジナイザーや超音波洗浄槽、高圧ホモジナイザー、ビーズミル、ジェットミルによって分散することが好ましい。必要に応じて遠心分離などで分級しても良い。

[0078] 該有機溶媒には、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ペンチレングリコール、ヘキシレングリコール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、エチルラクテート、ブチルラクトン、プロピレングリコール1-モノメチルエーテル2-アセタート、2-プロパノン、2-ブタノン、4-メチル-2-ペンタノン、2-ヘプタノン、2,4-ペンタンジオン、アセトニトリル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ノルマルプロピル、酢酸イソブチル、酢酸ノルマルブチル、ホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、モルフォリン、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレン等を用いることが出来る。この中ではメタノール、エタノールが高屈折率粒子を分散しやすく好ましい。

[0079] 本発明の光散乱性被膜形成用塗布液中に有機溶媒は、1～99質量%含有されていることができる。有機溶媒は、最終的に基材に塗布された後は揮発し、被膜中には残らない成分であるが、高屈折粒子や被修飾粒子を円滑に分散させ、塗布を滞りなく行うためには、比較的多めに有機溶媒を使うことが望ましい。高屈折粒子を有機溶媒に分散させるに際して、分散液に対する高屈折率粒子の含量は1～10質量%が好ましい態様の1つである。その後、「表面修飾用重合体」「無機酸化物高分子の前駆体」と接触させていくにつれ、必要に応じ、有機溶媒を追加し、分散状態を良好に保つことが好ましい。このような有機溶剤の最適の量は、当業者が最適化することができる。

[0080] 光散乱性被膜形成用塗布液には、前記無機酸化物高分子前駆体の加水分解・重縮合反応を進行させるために水が添加されている。原料として液体の水や水溶液を用いても良いし、大気中から取り込まれる水分を利用しても良い。また、別途加える酸が、水溶液である場合には、その水でも代用できる。

[0081] 塗布液中に水は、0.1～90質量%含有されていることができる。無機酸化物高分子がシリカである場合、前駆体（TEOSなど）の加水分解は、

触媒的に進行する。そのため、一般にはそれほど過剰な量の水は必要とされない。「前駆体」の量（合計）が1 gであれば、水の量は0.1～1 gで足りることが多く、これも当業者の知識で最適化できる。

[0082] 光散乱性被膜形成用塗布液には、前記無機酸化物高分子前駆体の加水分解や重縮合反応を促進するために酸が添加されている。光散乱性被膜形成用塗布液に用いる酸としては、硝酸、塩酸、硫酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、無水トリフルオロ酢酸、クエン酸、スルホン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ビニルスルホン酸、マレイン酸、グリコール酸等を用いることが出来る。この中では硝酸が、大量の入手が容易である上、「前駆体」を加水分解する作用が大きく、塗布液を円滑に製造できるから好ましい。

[0083] 本発明の光散乱性被膜形成用塗布液中の酸の濃度は、0.01～50質量％であることが好ましい。0.01質量％より少な過ぎると、前記無機酸化物高分子前駆体の加水分解や重縮合反応を促進する効果が小さく、50質量％より多過ぎると上記反応が早く進み過ぎて、塗布液のポットライフが短くなりやすい。

[0084] また、光散乱性被膜形成用塗布液中には、本発明の目的を損なわない限りにおいて、公知の界面活性剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、赤外線吸収剤、難燃剤、加水分解防止剤、防黴剤等の成分が含有されていてもよい。界面活性剤としては、例えば、シリコン系界面活性剤（商品名「BYK-322」、「BYK-323」、「BYK-345」、「BYK-346」、「BYK-370」、「BYK-377」、「BYK-378」、「BYK-3455」、以上BYK社）やアクリル系界面活性剤（商品名「BYK-350」、「BYK-355」、「BYK-356」、「BYK-392」、「BYK-394」、「BYK-3441」、以上BYK社）等が挙げられる。

[0085] （3）塗布工程について

光散乱性被膜形成用塗布液を基材表面に塗布する塗布工程においては、生

産性などの面からは、例えば、スピンコート法、バーコート法、リバーロールコート法、その他のロールコート法、カーテンコート法、スプレーコート法、ディップコート法、ノズルコート法、ディスペンサーコート法、スクリーン印刷法、インクジェット印刷法などの公知手段が採用でき、適宜マスキングすることにより、部分的な成膜はもちろん、任意の形状、図柄に被膜を形成することができる。なお、これらの塗布法で塗布成膜する際の光散乱性被膜形成用塗布液中の全固形分濃度としては0.1～20質量%程度が好ましい。

[0086] (4) 被膜形成工程について

塗布工程後の基材を加熱して、該基材表面に光散乱性被膜を形成する被膜形成工程では、塗布工程後の基材を50～300℃で1～120分間加熱を行うことで、光散乱性被膜を形成することが出来る。加熱は、常圧下、加圧下、減圧下、不活性雰囲気下で行っても良い。

[0087] 前記の加熱温度よりも高い耐熱温度を有するものであれば、光散乱性被膜が形成される基材は特に限定されるものではない。例えば、車両用窓ガラス、建築物用窓ガラスに通常使用されているフロート板ガラス、又はロールアウト法で製造されたソーダ石灰ガラス、又はダウンドロー法で製造されたガラス等無機質の透明性がある板ガラスを使用できる。基材の厚みは適宜選択すればよく、薄いものを用いて浮遊感のある外観を得たり、厚いものを用いて立体感のある外観を得たりできる。また安全性などの観点から、基材として強化ガラス、フィルム貼付ガラス、合わせガラスを使用することができ、省エネなどの観点から、基材として複層ガラスを使用することができる。さらに、光散乱性被膜と基材との間や、光散乱性被膜の上層に屈折率を調整する層を形成していてもよいし、基材の光散乱性被膜が塗布されていない反対側の面に低反射層や低放射層、防汚層などを形成していてもよく、既知のスパッタリングなどの物理成膜法、化学蒸着や湿式コーティングなどの化学成膜法、フィルム貼付にて形成できる。

[0088] 前記基材の他に、プラスチック製の基材、例えば、ポリカーボネート樹脂

、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリメチルメタアクリレート樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、その他のプラスチック製の透明基材を使用することがある。耐熱性、耐候性などの耐久性の点からは、プラスチック製の透明基材よりも、ガラス等の金属酸化物の透明基材が好ましい。

[0089] 光散乱性被膜が形成される基材としては、表面が平坦な基材だけでなく、表面に凹凸がある基材やパターンを形成した基材、曲率を持った形状の基材でも良い。表面に凹凸がある基材やパターンを形成した基材に光散乱性被膜を塗布した透明スクリーンでは、光散乱性に加えて表面の凹凸やパターンによる光学反射の効果も得られ、表面が平坦な基材に光散乱性被膜を形成した透明スクリーンとは異なる外観を得ることが出来る。例えば、透明スクリーンを見る角度によって色が変わる、ホログラムのような外観を得られ、意匠性を高めることができる。

[0090] [6] 光散乱性被膜形成用塗布液について

本発明は、前記の通り、光散乱性被膜形成用塗布液も提供する。該「塗布液」としては、上述の[5](2)の「光散乱性被膜形成用塗布液を調整する塗布液調製工程」における「塗布液」の構成が、再び挙げられる。

[0091] すなわち、本発明の光散乱性被膜形成用塗布液においては、有機溶媒（アルコールなど）の溶媒中において、高屈折率粒子が表面修飾用重合体に分散された状態で、無機酸化物高分子媒体中に分散している。

[0092] 上記[5]に示すような「系内での加水分解」によって無機酸化物高分子を作製した場合は、この他に、水、酸も共存することとなるが、酸や水によって腐食される基材でない限り、水、酸が共存していても、塗布液として何ら問題はない。例えば、基材がガラスである場合、塗布液中に水、酸が共存していても良い。これら水、酸は、最終的には揮発して、被膜の構成成分ではなくなる。

[0093] 好ましい「高屈折率粒子」「表面修飾用重合体」「無機酸化物高分子」「溶媒」は、これまでに既に説明したものを、再び挙げる事ができる。

実施例

[0094] 実施例により本発明を具体的に説明する。本実施例および比較例で得られた光散乱性被膜を有する透明スクリーンは、以下に示す方法により品質評価を行った。本実施例および比較例で作製した透明スクリーンは、ガラス基板の片側の全面に光散乱性被膜を有する構成である。なお、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0095] [外観]

目視にて被膜表面を観察し、膜むら、白濁、クラックなどの外観上の不具合が無いものを合格とした。

[0096] [膜硬度]

J I S - K - 5 6 0 0 に準拠して、基材上の被膜の鉛筆硬度を測定した。鉛筆硬度 3 H 以上のものを合格とした。

[0097] [光散乱性]

透明スクリーンに特定波長の光を垂直入射し、検出器の位置を垂直透過位置から徐々に変化させていき、垂直入射面に対する検出器の傾き（検出角度）が 10° のときの波長 550 nm での透過率を測定した。測定装置には、日本分光社の分光光度計 A R S N - 7 3 3 を用いた。

[0098] [ヘーズ、透過率]

J I S - R 3 2 1 2 の規格に準拠して、ヘーズメーター（日本電色工業製、N D H 2 0 0 0）を用いて透明スクリーンのヘーズ及び透過率を測定した。

[0099] [膜厚]

基材上の被膜の断面を走査型電子顕微鏡（日立社製、S - 5 4 0 0）で撮影し、被膜の膜厚を測定した。例えば、実施例 2 の透明スクリーンの被膜の断面の走査型電子顕微鏡写真は図 1 に示されている。

[0100] [官能評価]

プロジェクタからの光線に対して膜面が垂直になるように設置した透明スクリーンに、プロジェクタを用いて映像を投影し、透過性、映像の鮮鋭性、視野角を以下の方法により評価した。

[0101] [透過性]

プロジェクタと反対側において、プロジェクタからの光線に対して水平方向から、透明スクリーン越しに、プロジェクタ方向の背景の様子を目視し、評価した。

- 1 : プロジェクタ方向の背景がきわめてくっきりと見える。
- 2 : プロジェクタ方向の背景がくっきりと見える。
- 3 : プロジェクタ方向の背景がやや白っぽくなるが十分見える。
- 4 : プロジェクタ方向の背景が白っぽくなるがわずかに見える。
- 5 : プロジェクタ方向の背景が白っぽくなりほぼ見えない。
- 6 : プロジェクタ方向の背景が全く見えない。

[0102] [映像の鮮鋭性]

プロジェクタ側およびプロジェクタと反対側において、プロジェクタからの光線に対して水平方向から、投影された映像の様子を目視し、評価した。

- 1 : 投射された映像の発色が極めて鮮やかで、輪郭が極めてはっきりと見える。
- 2 : 投射された映像の発色が鮮やかで、輪郭がはっきりと見える。
- 3 : 投射された映像の発色がよく、輪郭が十分見える。
- 4 : 投射された映像が全体的に白っぽく、輪郭が薄い。
- 5 : 投射された映像の色合いがほとんど区別できず、輪郭がほとんど認識できない。
- 6 : 投射された映像が見えない。

[0103] [視野角]

プロジェクタ側およびプロジェクタの反対側それぞれにおいて、プロジェクタからの光線に対して斜め80°方向から、投影された映像の様子を目視し、評価した。

- 1 : 斜め80°方向からでも投射された映像の発色が鮮やかで、輪郭がはっきりと見える。
- 2 : 斜め80°方向からでも投射された映像の発色がよく、輪郭が十分見え

る。

3：斜め80° 方向から映像が見えない。

[0104] [実施例1]

(基材の準備)

10cm角で厚さ2.0mmのフロートガラス板の表面を酸化セリウムで研磨した後、イオン交換水で洗浄後、乾燥させて基材を準備した。

(光散乱性被膜形成用塗布液の調製)

高屈折率粒子としてダイヤモンド粒子、表面修飾用重合体としてポリビニルピロリドン(PVP)、無機酸化物高分子の前駆体として、オルトケイ酸テトラエチル、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、有機溶媒としてメタノール、水としてイオン交換水を用いた。また、無機酸化物高分子の前駆体の加水分解や重縮合を促進するための酸として硝酸を用いた。

[0105] ダイヤモンド粒子(ビジョン開発製、平均粒径250nm、粒径分布150~550nm)5gとメタノール95gを、超音波ホモジナイザーを用いて20℃で1時間分散し、5質量%のダイヤモンド粒子分散液(a)を用意した。さらにポリビニルピロリドン(PVP、キシダ化学製、質量平均分子量36万)をメタノールに溶解し、20質量%のPVP溶液(b)を用意した。

[0106] 次に、ダイヤモンド粒子分散液(a)20g、PVP溶液(b)25g、メタノール5gを、超音波ホモジナイザーを用いて20℃で20分間分散し、PVPによってダイヤモンド粒子の表面を修飾した被修飾粒子の分散液(c)を得た。さらに、前記(c)2.52gに、メタノール2.28g、オルトケイ酸テトラエチル1.18g、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン0.47g、イオン交換水0.68g、1規定硝酸0.08gを添加して、室温(20℃)で2時間攪拌して固形分濃度10質量%の光散乱性被膜形成用塗布液(d)を得た。イオン交換水は、無機酸化物高分子前駆体の加水分解・重縮合反応を促進するために添加した。

[0107] (光散乱性被膜を有する透明スクリーンの作製)

上記基材表面に、上記光散乱性被膜形成用塗布液をスピンコート法で塗布

し、70℃の乾燥器内で10分間乾燥させたのち、さらに200℃の電気炉内で10分間焼成し、光散乱性被膜を有する透明スクリーンを作製した。

[0108] 上記の評価方法に記載した要領で評価したところ、表2に示すとおり、官能評価において「透過性」「画像の鮮鋭性」「視野角」ともに良好な評価となった。定量的に測定した光散乱性(0.14%)や透過率(88.9%)も良好であった。外観に白濁や膜ムラはなく良好であった。また、鉛筆硬度は8Hと大きかった。これは、被膜材料の設計において、前記 $\left[\frac{(A+C)}{(A+B+C)} \right]$ の値を、66.7%と、比較的大きく設定できたことに起因すると考えられる。

[0109] [実施例2～6、比較例1～4]

表1に示すとおり、高屈折率粒子の質量%、表面修飾用重合体の質量%及び無機酸化物高分子)の固形分の質量%(前述の通り、SiO₂に換算したもの)の合計を100質量%としたときの、高屈折率粒子の質量%、表面修飾用重合体の質量%、無機酸化物高分子の固形分の質量%を変え、それ以外は実施例1と同様に実施した。

[0110] 各実施例及び各比較例について、光散乱性被膜形成用塗布液の各成分とその比率を表1に示す。また、各実施例及び各比較例で得られた、光散乱性被膜を有する透明スクリーンに関し、外観の観察結果、膜硬度、光散乱性、ヘーズ、透過率、膜厚、官能評価の測定結果を下記の表2に示す。なお、表2中の「-」は、未評価の項目を意味する。

[0111]

[表1]

	光散乱性被膜形成用塗布液				
	高屈折率粒子 (質量%)	表面修飾用重合体 (質量%)	無機酸化合物高分子 (質量%)	高屈折率粒子+無機酸 化合物高分子(質量%)	表面修飾用重合体/高 屈折率粒子(質量比)
実施例 1	6.7	33.3	60.0	66.7	5.0
実施例 2	4.0	20.0	76.0	80.0	5.0
実施例 3	8.6	42.9	48.6	57.2	5.0
実施例 4	6.9	31.0	62.1	69.0	4.5
実施例 5	5.9	41.2	52.9	58.8	7.0
実施例 6	5.6	44.4	50.0	55.6	8.0
比較例 1	10	0	90.0	100	0
比較例 2	7.7	23.1	69.2	76.9	3.0
比較例 3	7.4	25.9	66.7	74.1	3.5
比較例 4	0.5	2.5	97.0	97.5	5.0

[0112]

[表2]

光散乱性被膜を有する透明スクリーン									
	外観	膜硬度	550nmにおける 光散乱性 (%)	ヘーズ (%)	透過率 (%)	膜厚 (μm)	官能評価		
							透過性	映像の 鮮鋭性	視野角
実施例 1	○	8H	0.14	6.4	88.9	3.0	2	2	2
実施例 2	○	9H	0.10	1.5	90.3	1.5	1	3	2
実施例 3	○	4H	0.29	17.0	80.5	5.0	3	1	1
実施例 4	○	8H	0.08	4.8	89.7	2.5	2	3	2
実施例 5	○	4H	0.15	6.7	88.8	5.5	2	2	2
実施例 6	○	3H	0.17	6.7	88.5	7.0	2	2	2
比較例 1	×	—	—	—	—	—	5	5	3
比較例 2	×	—	—	—	—	—	4	5	3
比較例 3	×	—	—	—	—	—	4	5	3
比較例 4	○	9H	0.00	0.2	90.8	0.4	1	6	3

[0113] 表2より明らかなように、実施例1と同様、実施例2～6についても、膜むら、白濁、クラックなどの外観上の不具合が無く、透過性と光散乱性（映

像の鮮鋭性)も満足すべきレベルであった。特にナノダイヤの含量が5.0～7.0質量%の範囲に入る実施例1、5および6では透過性と鮮鋭性のバランスが特によく取れているという結果であった。実施例1～6は比較例1～4に比べて、官能評価の結果が、大幅に向上していることから、本発明の優れた作用効果は裏付けられる。

[0114] なお、実施例2は、ヘーズが1.5%と小さいながらも映像の鮮鋭性が良好で、比較例4よりも映像を鮮明に投影することができており、さらにヘーズを17.0%と大きくした実施例3では、映像の鮮鋭性がより良好であることが分かった。

[0115] 通常、透明性の良好なスクリーンに、映像を鮮明に投影することは難しい。そのため、通常のスクリーンでは、透明性を低くして白色にし、映像を鮮明に投影している。透明性と鮮鋭性はトレードオフの関係にあり、一般的には両立は難しい。それに対し、実施例1～6においては、透過性と映像の鮮鋭性を両立することが出来ている。

[0116] 実施例1～6では、膜硬度は3～9Hにわたっているが、いずれも十分実用的なレベルである。前記 $\left[(A+C) / (A+B+C) \right]$ が60質量%を超えている実施例1、2および4でとりわけ高い硬度が達成されていることが分かる。

[0117] [比較例1]

表面修飾用重合体を用いなかった以外は、実施例1と同じ条件で透明スクリーンを作製したが、外観を観察すると、目視で確認できるサイズの粒子凝集による凹凸や白濁が見られた。

[0118] [比較例2、3]

表面修飾用重合体の質量を高屈折率粒子の質量で割った値 (B/A) を3.0、3.5とした以外は、実施例1と同じ条件で透明スクリーンを作製したが、外観を観察すると、目視で確認できるサイズの粒子凝集による凹凸や白濁が見られた。

[0119] [比較例4]

$[A / (A + B + C)]$ を 0.5 とした以外は、実施例 1 と同じ条件で透明スクリーンを作製したが、光散乱性は不十分であった。すなわち、高屈折粒子の含量 $[A / (A + B + C)]$ が小さいと、透明スクリーン用の良好な被膜は得られないことが判った。

産業上の利用可能性

[0120] 本発明の光散乱性被膜を有する透明スクリーンは、建築物分野や自動車分野において、例えばプロジェクタ投影用のスクリーン、ディスプレイ、照明機器の光拡散体として用いることが出来る。

請求の範囲

- [請求項1] 光散乱性被膜形成用塗布液であって、溶媒中において、
- (1) ダイヤモンド、金属酸化物、複合金属酸化物の少なくとも1種からなる屈折率が1.5～3.5の高屈折率粒子と、
 - (2) 前記高屈折率粒子の屈折率よりも小さい屈折率を有する無機酸化物高分子と、
 - (3) 前記無機酸化物高分子中において、前記高屈折率粒子を分散させる表面修飾用重合体と、
- を含む光散乱性被膜形成用塗布液であって、
- 前記高屈折率粒子の質量(A)、前記表面修飾用重合体の質量(B)、前記無機酸化物高分子媒体の質量(C)の合計値(A+B+C)を100質量%としたとき、 $A/(A+B+C)$ が1.0～10.0質量%であり、かつ B/A が4.0以上であることを特徴とする光散乱性被膜形成用塗布液。
- [請求項2] 前記無機酸化物高分子が、ケイ素酸化物である、請求項1に記載の光散乱性被膜形成用塗布液。
- [請求項3] 前記高屈折率粒子が、ダイヤモンド粒子である、請求項1又は2に記載の光散乱性被膜形成用塗布液。
- [請求項4] 前記表面修飾用重合体が、親水性重合体である、請求項1～3のいずれかに記載の光散乱性被膜形成用塗布液。
- [請求項5] 前記無機酸化物高分子が、ケイ素酸化物であり、前記高屈折率粒子が、ダイヤモンド粒子であり、かつ前記表面修飾用重合体が、親水性重合体である、請求項1に記載の光散乱性被膜形成用塗布液。
- [請求項6] 前記無機酸化物高分子が、ケイ素酸化物であり、前記高屈折率粒子が、ダイヤモンド粒子であり、かつ前記表面修飾用重合体が、ポリビニルピロリドンである、請求項1に記載の光散乱性被膜形成用塗布液。
- [請求項7] 光散乱性被膜であって、

(1) ダイヤモンド、金属酸化物、複合金属酸化物の少なくとも1種からなる屈折率が1.5～3.5の高屈折率粒子と、

(2) 前記高屈折率粒子の屈折率よりも小さい屈折率を有する無機酸化物高分子と、

(3) 前記無機酸化物高分子中において、前記高屈折率粒子を分散させる表面修飾用重合体と、

を含む光散乱性被膜であって、

前記高屈折率粒子の質量(A)、前記表面修飾用重合体の質量(B)、前記無機酸化物高分子媒体の質量(C)の合計値(A+B+C)を100質量%としたとき、 $A/(A+B+C)$ が1.0～10.0質量%であり、かつ B/A が4.0以上であることを特徴とする光散乱性被膜。

[請求項8] 前記無機酸化物高分子が、ケイ素酸化物である、請求項7に記載の光散乱性被膜。

[請求項9] 前記高屈折率粒子が、ダイヤモンド粒子である、請求項7又は8に記載の光散乱性被膜。

[請求項10] 前記表面修飾用重合体が、親水性重合体である、請求項7～9のいずれかに記載の光散乱性被膜。

[請求項11] 前記無機酸化物高分子が、ケイ素酸化物であり、前記高屈折率粒子が、ダイヤモンド粒子であり、かつ前記表面修飾用重合体が、親水性重合体である、請求項7に記載の光散乱性被膜。

[請求項12] 前記無機酸化物高分子が、ケイ素酸化物であり、前記高屈折率粒子が、ダイヤモンド粒子であり、かつ前記表面修飾用重合体が、ポリビニルピロリドンである、請求項7に記載の光散乱性被膜。

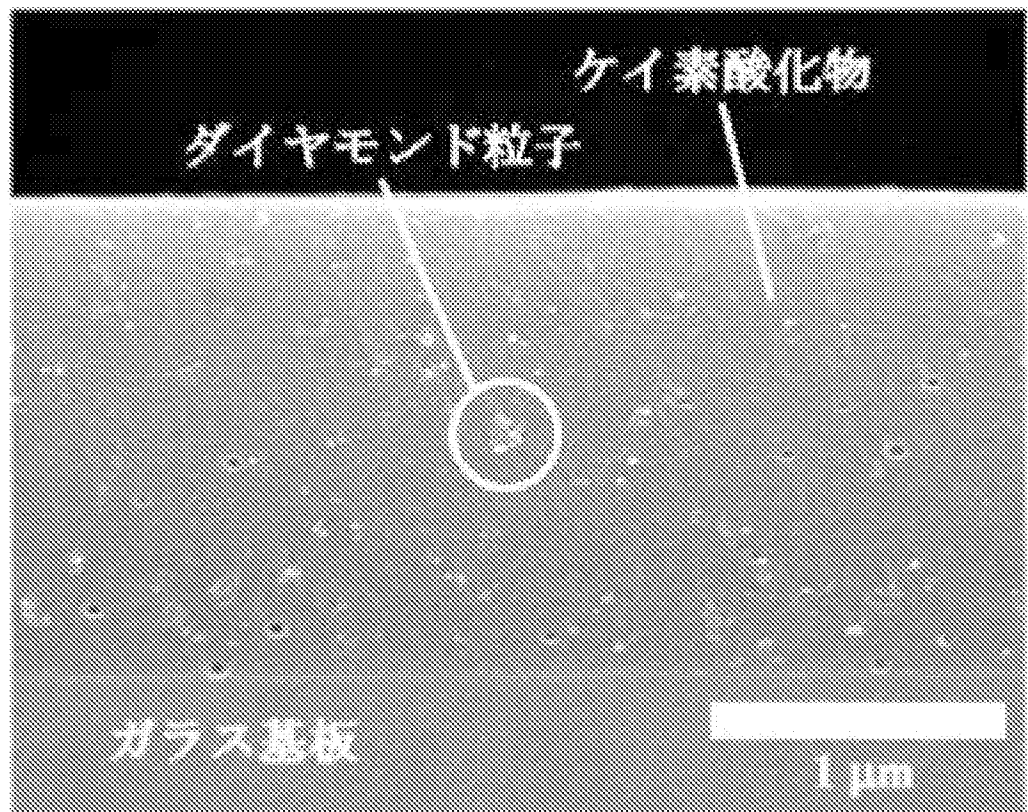
[請求項13] 透明基材の上に設けられた請求項7～12のいずれか1項に記載の光散乱性被膜を有することを特徴とする光散乱性被膜を有する透明スクリーン。

[請求項14] 透明基材と、該透明基材上に設けられた光散乱性被膜を有する透明スクリーンの製造方法であって、

- (1) 透明基材を準備する工程、
 - (2) 請求項 1 に記載の光散乱性被膜形成用塗布液を調整する工程、
 - (3) 該光散乱性被膜形成用塗布液を該透明基材の表面に塗布する工程、
 - (4) 工程 (3) で得られた透明基材を加熱して、該透明基材の上に請求項 7 に記載の光散乱性被膜を形成させる工程、
- を有することを特徴とする、透明スクリーンの製造方法。

[図1]

FIG.1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/070283

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03B21/60(2014.01)i, B05D5/06(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, C03C17/25(2006.01)i, G02B5/02(2006.01)i, G03B21/62(2014.01)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)

G03B21/60, B05D5/06, B05D7/24, C03C17/25, G02B5/02, G03B21/62

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.
A	JP 2013-164569 A (Vision Development Co., Ltd.), 22 August 2013 (22.08.2013), entire text; all drawings (Family: none)	1-14
A	JP 2014-153708 A (Vision Development Co., Ltd.), 25 August 2014 (25.08.2014), entire text; all drawings (Family: none)	1-14
A	WO 2008/016088 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 07 February 2008 (07.02.2008), entire text; all drawings & US 2009/0147365 A1 entire text; all drawings	1-14

☒ 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
15 September 2016 (15.09.16)

Date of mailing of the international search report
27 September 2016 (27.09.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/070283

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-113068 A (Vision Development Co., Ltd.), 09 June 2011 (09.06.2011), entire text; all drawings (Family: none)	1-14
A	JP 2011-215568 A (Vision Development Co., Ltd.), 27 October 2011 (27.10.2011), entire text; all drawings (Family: none)	1-14
A	JP 2013-182141 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 12 September 2013 (12.09.2013), entire text; all drawings & US 2015/0153639 A1 entire text; all drawings	1-14
A	JP 2011-22261 A (Vision Development Co., Ltd.), 03 February 2011 (03.02.2011), entire text; all drawings (Family: none)	1-14
A	JP 2006-119318 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 11 May 2006 (11.05.2006), entire text; all drawings (Family: none)	1-14
A	JP 2009-102188 A (Vision Development Co., Ltd.), 14 May 2009 (14.05.2009), entire text; all drawings (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G03B21/60(2014.01)i, B05D5/06(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, C03C17/25(2006.01)i,
G02B5/02(2006.01)i, G03B21/62(2014.01)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. G03B21/60, B05D5/06, B05D7/24, C03C17/25, G02B5/02, G03B21/62

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
A	JP 2013-164569 A (ビジョン開発株式会社) 2013.08.22, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2014-153708 A (ビジョン開発株式会社) 2014.08.25, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-14
A	WO 2008/016088 A1 (旭硝子株式会社) 2008.02.07, 全文、全図 & US 2009/0147365 A1, 全文、全図	1-14

☑ 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

15.09.2016

国際調査報告の発送日

27.09.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

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)

小野 博之

電話番号 03-3581-1101 内線 3273

21

4072

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
A	JP 2011-113068 A (ビジョン開発株式会社) 2011. 06. 09, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2011-215568 A (ビジョン開発株式会社) 2011. 10. 27, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2013-182141 A (三菱製紙株式会社) 2013. 09. 12, 全文、全図 & US 2015/0153639 A1, 全文、全図	1-14
A	JP 2011-22261 A (ビジョン開発株式会社) 2011. 02. 03, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2006-119318 A (旭硝子株式会社) 2006. 05. 11, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2009-102188 A (ビジョン開発株式会社) 2009. 05. 14, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-14