

(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
2015年8月6日(06.08.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/115377 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 183/06 (2006.01) G02B 1/10 (2015.01)
B32B 27/00 (2006.01) G02B 1/11 (2015.01)
C09D 7/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/052056
- (22) 国際出願日: 2015年1月26日(26.01.2015)
- (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 2014-015215 2014年1月30日(30.01.2014) JP
- (71) 出願人: 日産化学工業株式会社(NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町三丁目7番地1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 古川 智規(FURUKAWA, Tomonori); 〒2990266 千葉県袖ヶ浦市北袖11番1 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP). 小山 欣也(KOYAMA, Yoshinari); 〒2990266 千葉県袖ヶ浦市北袖11番1 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP). 浅田 根子(ASADA, Motoko); 〒2990266 千葉県袖ヶ浦市北袖11番1 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人はなぶさ特許商標事務所(HANABUSA PATENT & TRADEMARK OFFICE); 〒1010062 東京都千代田区神田駿河台3丁目2番地 新御茶ノ水アーバントリニティ Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: COATING COMPOSITION AND OPTICAL MEMBER

(54) 発明の名称: コーティング組成物及び光学部材

(57) Abstract: [Problem] To provide: a coating composition in which a formed coated object has excellent transparency and weather resistance, and particularly has excellent close adhesion to a substrate after weather resistance testing; and an optical member. [Solution] A coating composition containing: colloidal particles (A) as a nucleus having a silicon-containing substance as a component (S) and a metal oxide having a primary particle diameter of 2 to 60 nm as a component (T); and colloidal particles (D) in which an organic compound having a ureido group is bound to the surface of modified metal oxide colloidal particles (C) having a primary particle diameter of 3 to 100 nm obtained by partially or entirely covering the surface of the colloidal particles (A) with a coating (B) composed of acid oxide colloidal particles.

(57) 要約: 【課題】形成した被覆物が透明性、耐候性に優れ、特に基材との耐候性試験後の密着性に優れたコーティング組成物及び光学部材を提供する。【解決手段】(S)成分であるケイ素含有物質と、(T)成分である2~60nmの一次粒子径を有する金属酸化物のコロイド粒子(A)を核として、その表面を酸性酸化物のコロイド粒子からなる被覆物(B)で部分的又は全体的に被覆して得られた3~100nmの一次粒子径を有する変性金属酸化物コロイド粒子(C)の表面にウレイド基を有する有機ケイ素化合物が結合されているコロイド粒子(D)、を含有するコーティング組成物による。



WO 2015/115377 A1

明 細 書

発明の名称：コーティング組成物及び光学部材

技術分野

[0001] 本発明は、形成した被覆物が基材との密着性に優れ、更にこの被覆物上に無機酸化物の蒸着膜（反射防止膜など）を施した場合でも被覆物の耐候性、耐光性が低下せず、特に紫外線による変色がほぼ完全に抑制されたコーティング組成物及び光学部材に関する。

背景技術

[0002] プラスチック成形物は、軽量、易加工性、耐衝撃性等の長所を生かして多量に使用されているが、反面、硬度が不十分で傷が付きやすい、溶媒に侵されやすい、帯電して埃を吸着する、耐熱性が不十分等であるため、眼鏡レンズ、窓材等として使用するには、無機ガラス成形体に比べて実用上の欠点があった。そこでプラスチック成形体に保護コートを施すことが提案されている。コートに使用されるコーティング組成物は、実に多数の種類が提案されている。

[0003] 無機系に近い硬い被膜を与えるものとして、有機ケイ素化合物又はその加水分解物を主成分（樹脂成分又は塗膜形成成分）とするコーティング組成物が眼鏡レンズ用として使用されている（特許文献1を参照。）。

[0004] 上記コーティング組成物も未だ耐擦傷性が不満足であるため、更にこれにコロイド状に分散した二酸化珪素ゾルを添加したものが提案され、これも眼鏡レンズ用として実用化されている（特許文献2を参照。）。

[0005] ところで、従来プラスチック製眼鏡レンズは、大半がジエチレングリコールビスアリルカーボネートというモノマーを注型重合することによって製造されていた。しかし、このレンズは、屈折率が約1.50であり、ガラスレンズの屈折率約1.52に比べ低いことから、近視用レンズの場合、縁の厚さがより厚肉なものになるという欠点を有している。そのため近年、ジエチレングリコールビスアリルカーボネートより屈折率の高いモノマーの開発が

進められ、高屈折率樹脂材料が提案されている（特許文献3～4を参照。）

。

[0006] このような高屈折率樹脂レンズに対して、Sb、Tiの金属酸化物微粒子のコロイド分散体をコーティング材料に用いる方法も提案されている（特許文献5～6を参照。）。

[0007] また、シランカップリング剤と、2～60nmの一次粒子径を有する金属酸化物のコロイド粒子（A）を核として、その表面を酸性酸化物のコロイド粒子からなる被覆物（B）で被覆して得られた粒子（C）を含有し、且つ（C）を金属酸化物に換算して2～50質量%の割合で含み、そして2～100nmの一次粒子径を有する安定な変性金属酸化物ゾルからなるコーティング組成物が開示されている。そして、用いられるコロイド粒子の具体例としては、アルキルアミン含有五酸化アンチモンで被覆された変性酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合コロイド等が開示されている（特許文献7を参照。）。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開昭52-11261号公報
特許文献2：特開昭53-111336号公報
特許文献3：特開昭55-13747号公報
特許文献4：特開昭64-54021号公報
特許文献5：特開昭62-151801号公報
特許文献6：特開昭63-275682号公報
特許文献7：特開2001-123115号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] しかしながら、二酸化珪素ゾルを添加したコーティング組成物は、塗膜に干渉縞が生じ、レンズの見栄えが悪いという問題点があった。また、レンズ

表面には、塗膜の上に反射防止膜（光学干渉理論に基づく無機酸化物薄膜の多層構造膜からなる）を形成することが多い。この場合、反射防止膜が、例えば極薄い緑色の反射色を呈するが、この反射色がレンズ表面の位置に応じて変わり、むらがあるという問題点もあった。

[0010] 更に、酸化チタンゾルを使用したコーティング組成物の場合、酸化チタンゾルのシランカップリング剤やその加水分解物に対する相溶性に問題があり、安定性が悪く、またこのコーティング組成物により形成したコーティング層は耐水性に劣り、紫外線照射により酸化チタンが光励起されて青色に着色するという欠点があった。また、高屈折率樹脂レンズはコーティング組成物との密着性に劣り、膜剥れ等の課題がある。

[0011] そこで、コーティング組成物中にウレイドアルキル基を有するシランを用いることで密着性を改善する提案がなされているが、膜の緻密性が低下し、染色性が高くなりすぎる問題点があった。

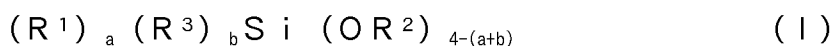
[0012] 従って、本発明は $n_D = 1.58 \sim 1.76$ の高屈折率プラスチック成形物に対して、塗膜に干渉縞が生じず、かつ反射色にむらがなく、紫外線照射による変色がほぼ完全に抑制され、かつ基材に対する密着性に優れた塗膜を与えるコーティング組成物及び該コーティング組成物により形成される硬化膜を有する光学部材を提供することにある。

[0013] また、本発明は、耐擦傷性、表面硬度、耐摩耗性、可とう性、透明性、帯電防止性、染色性、耐熱性、耐水性、耐薬品性等に優れたプラスチック成形物用コーティング組成物及び該コーティング組成物により形成される硬化膜を有する光学部材を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0014] 本発明の第1観点としては、下記（S）成分及び（T）成分：

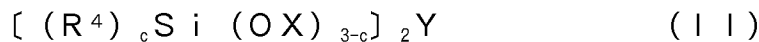
（S）成分：一般式（I）、



（式中、 R^1 及び R^3 は、それぞれ炭素原子数1～10のアルキル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、アルケニル基、又は

エポキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、メルカプト基、ウレイド基、アミノ基若しくはシアノ基を有する有機基であって、且つ Si-C 結合によりケイ素原子と結合しているものであり、R²はそれぞれ炭素原子数1～8のアルキル基、アルコキシアルキル基又はアシル基であり、a及びbはそれぞれ0、1又は2の整数であり、a+bは0、1又は2の整数である。)及び

一般式 (11)、



(式中、R⁴は炭素原子数1～5のアルキル基であり、Xはそれぞれ炭素原子数1～4のアルキル基又はアシル基であり、Yはメチレン基又は炭素原子数2～20のアルキレン基であり、cは0又は1の整数である。)で表される有機ケイ素化合物、並びにそれらの加水分解物からなる群より選ばれる少なくとも1種のケイ素含有物質、

(T)成分：2～60nmの一次粒子径を有する金属酸化物のコロイド粒子(A)を核として、その表面を1～4nmの一次粒子径を有する酸性酸化物のコロイド粒子からなる被覆物(B)で部分的又は全体的に被覆された3～100nmの一次粒子径を有する変性金属酸化物コロイド粒子(C)の表面にウレイド基を有する有機ケイ素化合物が結合されているコロイド粒子(D)、

を含有するコーティング組成物であり、

第2観点としては、前記変性金属酸化物コロイド粒子(C)の表面に結合されたウレイド基を有する有機ケイ素化合物が、変性金属酸化物コロイド粒子(C)中の総金属酸化物に対して3～30質量%の量で存在する第1観点到に記載のコーティング組成物であり、

第3観点としては、前記金属酸化物のコロイド粒子(A)が、Ti、Fe、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、In、Sn、Sb、Ta、W、Pb、Bi及びCeから成る群から選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物である第1観点又は第2観点到に記載のコーティング組成物であり、

第4観点としては、前記被覆物（B）が、Si、Sn、Mo、Sb及びWからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物である第1観点～第3観点のうちいずれか一つに記載のコーティング組成物であり、

第5観点としては、金属塩、金属アルコキシド及び金属キレート化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の硬化触媒を更に含有してなる第1観点～第4観点のうちいずれか一つに記載のコーティング組成物であり、

第6観点としては、チオール化合物を少なくとも含有してなる第1観点～第5観点のうちいずれか一つに記載のコーティング組成物であり、

第7観点としては、光学基材の表面に第1観点～第6観点のうちいずれか一つに記載のコーティング組成物により形成された硬化膜を有する光学部材であり、

第8観点としては、第7観点に記載の光学部材の表面に更に反射防止膜が形成されていることを特徴とする光学部材である。

発明の効果

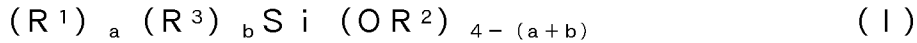
[0015] 本発明のコーティング組成物は、耐擦傷性、表面硬度、耐摩耗性、透明性、耐熱性、耐光性、耐候性に優れた硬化膜を形成させることができ、特に高屈折樹脂レンズとの密着性に優れたコーティング層を形成させることができる。そしてこのコーティング層の上に形成される反射防止膜（無機酸化物やフッ化物などから形成される。）、金属蒸着膜などとの接着性も良好である。

[0016] 本発明の光学部材は、耐擦傷性、表面硬度、耐摩耗性、透明性、耐熱性、耐光性、耐候性や、特に耐水性に優れたものであり、しかも屈折率が1.58以上の高屈折率の部材に塗工しても干渉縞の見られない高透明性で外観良好の光学部材となる。

[0017] 本発明のコーティング組成物により作製される硬化膜を有する光学部材は、眼鏡レンズのほか、カメラ用レンズ、自動車の窓ガラス、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイなどに付設する光学フィルターなどに使用することができる。

発明を実施するための形態

[0018] 本発明のコーティング組成物に使用される (S) 成分中の一般式 (I)、



においては、 R^1 と R^3 が同一の有機基又は異なる有機基である場合や、 a と b が同一の整数又は異なる整数である場合の有機ケイ素化合物を含む。

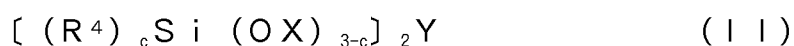
[0019] 上記 (S) 成分中の一般式 (I) で示される有機ケイ素化合物は、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ n -プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ n -ブトキシシラン、テトラアセトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、メチルトリアミロキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、メチルトリベンジルオキシシラン、メチルトリフェネチルオキシシラン、グリシドキシメチルトリメトキシシラン、グリシドキシメチルトリエトキシシラン、 α -グリシドキシエチルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシエチルトリエトキシシラン、 β -グリシドキシエチルトリメトキシシラン、 β -グリシドキシエチルトリエトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 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、 γ -グリシドキシプロピルトリプロポキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリブトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリフェノキシシラン、 α -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 β -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 δ -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 δ -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、(3, 4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリメトキシシラン、(3, 4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリエトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシ

シラン、 β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリエトキシシラン、 β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリプロポキシシラン、 β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリブトキシシラン、 β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリフェノキシシラン、 γ -（3，4-エポキシシクロヘキシル）プロピルトリメトキシシラン、 γ -（3，4-エポキシシクロヘキシル）プロピルトリエトキシシラン、 δ -（3，4-エポキシシクロヘキシル）ブチルトリメトキシシラン、 δ -（3，4-エポキシシクロヘキシル）ブチルトリエトキシシラン、グリシドキシメチルメチルジメトキシシラン、グリシドキシメチルメチルジエトキシシラン、 α -グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、 α -グリシドキシエチルメチルジエトキシシラン、 β -グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、 β -グリシドキシエチルエチルジメトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジプロポキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジブトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジフェノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルエチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルビニルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルビニルジエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリエトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリアセトキシシラン、3，3，3-トリフロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メ

ルカプトプロピルトリエトキシシラン、 β -シアノエチルトリエトキシシラン、クロロメチルトリメトキシシラン、クロロメチルトリエトキシシラン、N-(β -アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル) γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(β -アミノエチル) γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(β -アミノエチル) γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチルジエトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトメチルジエトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、メチルビニルジエトキシシラン等が挙げられ、これらを単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

[0020] また、本発明のコーティング組成物に使用される(S)成分中の一般式(1)の有機ケイ素化合物の加水分解物は、上記一般式(1)の有機ケイ素化合物が加水分解されることにより、上記R²の一部又は全部が水素原子に置換された化合物となる。これらの一般式(1)の有機ケイ素化合物の加水分解物は、単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。加水分解は、上記の有機ケイ素化合物中に、塩酸水溶液、硫酸水溶液、酢酸水溶液等の酸性水溶液を添加し攪拌することにより行われる。

[0021] 本発明のコーティング組成物に使用される(S)成分中の一般式(11)



で表される有機ケイ素化合物は、例えば、メチレンビスメチルジメトキシシラン、エチレンビスエチルジメトキシシラン、プロピレンビスエチルジエト

キシシラン、ブチレンビスメチルジエトキシシラン等が挙げられ、これらを単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

[0022] また、本発明のコーティング組成物に使用される(S)成分中の一般式(11)の有機ケイ素化合物の加水分解物は、上記一般式(11)の有機ケイ素化合物が加水分解されることにより、上記Xの一部又は全部が水素原子に置換された化合物となる。これらの一般式(11)の有機ケイ素化合物の加水分解物は、単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。加水分解は、上記の有機ケイ素化合物中に、塩酸水溶液、硫酸水溶液、酢酸水溶液等の酸性水溶液を添加し攪拌することにより行われる。

[0023] 本発明のコーティング組成物に使用される(S)成分は、一般式(1)及び一般式(11)で表される有機ケイ素化合物、並びにそれらの加水分解物からなる群より選ばれた少なくとも1種のケイ素含有物質である。

[0024] 本発明のコーティング組成物に使用される(S)成分は、好ましくは一般式(1)で表される有機ケイ素化合物、及びその加水分解物から成る群より選ばれた少なくとも1種のケイ素含有物質である。特に、 R^1 及び R^3 のうちいずれか一方がエポキシ基を有する有機基であり、 R^2 がアルキル基であり、且つa及びbがそれぞれ0又は1であり、 $a + b$ が1又は2の条件を満たす一般式(1)の有機ケイ素化合物及びその加水分解物が好ましい。

[0025] 一般式(1)で表される有機ケイ素化合物の好ましい例としては、グリシドキシメチルトリメトキシシラン、グリシドキシメチルトリエトキシシラン、 α -グリシドキシエチルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシエチルトリエトキシシラン、 β -グリシドキシエチルトリメトキシシラン、 β -グリシドキシエチルトリエトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 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、 γ -グリシドキシプロピルトリプロポキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリブトキシシラン、 γ -グリシドキシプロ

ピルトリフェノキシシラン、 α -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 β -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 δ -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 δ -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、グリシドキシメチルメチルジメトキシシラン、グリシドキシメチルメチルジエトキシシラン、 α -グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、 α -グリシドキシエチルメチルジエトキシシラン、 β -グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、 β -グリシドキシエチルエチルジメトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジプロポキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジブトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジフェノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルエチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルビニルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルビニルジエトキシシランである。更に好ましくは、 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メチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシランであり、これらを単独で又は混合物として使用することができる。

[0026] また、 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メチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシランは、更に一般式(1)において $a + b = 0$ に相当する4官能の化合物を併用することができる。4官能に相当する化合物の例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ n -プロポキシシラン、テトラ n -ブトキシシラン、テトラtert

ープトキシシラン、テトラセープトキシシラン等が挙げられる。

[0027] 本発明のコーティング組成物に使用される (T) 成分は、2~60 nm の一次粒子径を有する金属酸化物のコロイド粒子 (A) を核として、その表面を 1~4 nm の一次粒子径を有する酸性酸化物のコロイド粒子からなる被覆物 (B) で部分的又は全体的に被覆された 3~100 nm の一次粒子径を有する変性金属酸化物コロイド粒子 (C) の表面にウレイド基を有する有機ケイ素化合物が結合されているコロイド粒子 (D) である。該 (T) 成分は、金属酸化物成分として 2~50 質量%の変性金属酸化物ゾルの形態で用いることが好ましい。

[0028] 本発明において一次粒子径は、透過型電子顕微鏡観察によって測定することが出来る。

[0029] 前記金属酸化物のコロイド粒子 (A) は、公知の方法、例えば、イオン交換法、解膠法、加水分解法、反応法により製造することが出来る。上記のイオン交換法の例としては、上記金属の酸性塩を水素型イオン交換樹脂で処理する方法、あるいは上記金属の塩基性塩を水酸基型陰イオン交換樹脂で処理する方法が挙げられる。上記解膠法の例としては、上記金属の酸性塩を塩基で中和するか、あるいは上記金属の塩基性塩を酸で中和させることによって得られるゲルを洗浄した後、酸又は塩基で解膠する方法が挙げられる。上記加水分解法の例としては、上記金属のアルコキシドを加水分解する方法、あるいは上記金属の塩基性塩を加熱下加水分解した後、不要の酸を除去する方法が挙げられる。上記反応法の例としては、上記金属の粉末と酸とを反応させる方法が挙げられる。

[0030] 前記金属酸化物のコロイド粒子 (A) は、Ti、Fe、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、In、Sn、Sb、Ta、W、Pb、Bi及びCeから成る群から選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物である。この金属酸化物のコロイド粒子 (A) は原子価 2~6 の金属の酸化物であり、それら金属の酸化物の形態として、例えば TiO_2 、 Fe_2O_3 、 CuO 、 ZnO 、 Y_2O_3 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 MoO_3 、 In_2O_3 、 SnO_2 、 Sb_2O_5 、 Ta_2O_5 、

WO₃、PbO、Bi₂O₃等を例示することができる。そしてこれらの金属酸化物は単独で用いることも組み合わせて用いることもできる。組み合わせとしては、上記金属酸化物を数種類混合する方法や、上記金属酸化物を複合化させる方法、又は上記金属酸化物を原子レベルで固溶体化する方法が挙げられる。

[0031] 例えば、SnO₂粒子とWO₃粒子とがその界面で化学的な結合を生じて複合化されたSnO₂-WO₃複合コロイド粒子、SnO₂粒子とZrO₂粒子とがその界面で化学的な結合を生じて複合化されたSnO₂-ZrO₂複合コロイド粒子、TiO₂とZrO₂とSnO₂とが原子レベルで固溶体を形成して得られたTiO₂-ZrO₂-SnO₂複合コロイド粒子が挙げられる。

[0032] また前記金属酸化物のコロイド粒子(A)は、金属成分の組み合わせにより化合物として用いることもでき、例えばZnSb₂O₆、InSbO₄、ZnSnO₃が挙げられる。

[0033] 本発明では、(T)成分として金属酸化物のコロイド粒子(A)を核として、その表面を1~4nmの一次粒子径を有する酸性酸化物のコロイド粒子からなる被覆物(B)で部分的又は全体的に被覆して得られた粒子(C)を得て、その表面にウレイド基を有する有機ケイ素化合物を結合させてコロイド粒子(D)を得る。

[0034] 前記被覆物(B)に用いられる酸性酸化物は、Si、Sn、Mo、Sb及びWからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物のコロイド粒子である。前記被覆物(B)は、金属の酸化物の形態として、例えばSiO₂、SnO₂、MoO₃、Sb₂O₅、WO₃等を例示することができる。そしてこれらの金属酸化物は単独で用いることも組み合わせて用いることもできる。組み合わせとしては、前記金属酸化物を数種類混合する方法や、前記金属酸化物を複合化させる方法、又は前記金属酸化物を原子レベルで固溶体化する方法が挙げられる。

[0035] 例えば、SnO₂粒子とWO₃粒子とがその界面で化学的な結合を生じて複合化されたSnO₂-WO₃複合コロイド粒子、SnO₂粒子とSiO₂粒子と

がその界面で化学的な結合を生じて複合化された $\text{SnO}_2 - \text{SiO}_2$ 複合コロイド粒子、 SnO_2 粒子と WO_3 粒子と SiO_2 粒子とがその界面で化学的な結合を生じて複合化された $\text{SnO}_2 - \text{WO}_3 - \text{SiO}_2$ 複合コロイド粒子、 SnO_2 粒子と MoO_3 粒子と SiO_2 粒子とがその界面で化学的な結合を生じて複合化された $\text{SnO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{SiO}_2$ 複合コロイド粒子、 Sb_2O_5 粒子と SiO_2 粒子とがその界面で化学的な結合を生じて複合化された $\text{Sb}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$ 複合コロイド粒子が挙げられる。

[0036] 前記被覆物 (B) は、公知の方法、例えば、イオン交換法、酸化法により製造することができる。上記のイオン交換法の例としては、上記金属の酸性塩を水素型イオン交換樹脂で処理する方法が挙げられる。上記酸化法の例としては、金属又は金属酸化物の粉末と過酸化水素とを反応させる方法が挙げられる。

[0037] 前記 (T) 成分の構成要素である変性金属酸化物コロイド粒子 (C) の製造方法としては、例えば下記の第1方法、第2方法が挙げられる。第1方法としては、核としての金属酸化物のコロイド粒子 (A) を含有する水性ゾルと、被覆物 (B) とを、その金属酸化物に換算した (B) / (A) の質量割合で 0.05 ~ 0.5 に混合した後、その水性媒体を加熱する方法である。例えば、金属酸化物のコロイド粒子 (A) を含有する水性ゾルと、アルキルアミンをアルカリ成分として含有する $\text{Sb}_2\text{O}_5 / \text{SiO}_2$ の質量割合で 0.1 ~ 5 の $\text{Sb}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$ 複合コロイド粒子を含有するゾルとを上記割合で混合し、水性媒体を加熱することにより、コロイド粒子 (A) を核としてその表面をアルカリ成分含有五酸化アンチモンコロイド粒子で部分的又は全体的に被覆した粒子 (C) からなる変性金属酸化物ゾルが得られる。

[0038] また第2方法としては、核としての金属酸化物のコロイド粒子 (A) を含有する水性ゾルと、被覆物 (B) として水溶性酸化第二スズアルカリ塩と酸化ケイ素アルカリ塩とを、その金属酸化物に換算した $\text{SnO}_2 / \text{SiO}_2$ の質量割合で 0.1 ~ 5 とを混合した後、陽イオン交換を行う方法である。この第2方法に用いられる水溶性アルカリ塩の水溶液は、ナトリウム塩の水溶液

が好ましく用いることができる。例えば、金属酸化物のコロイド粒子（A）を含有する水性ゾルと、被覆物（B）としてスズ酸ナトリウムと珪酸ナトリウムの水溶液を混合した後に陽イオン交換することで得られる $\text{SnO}_2-\text{SiO}_2$ 複合コロイド粒子とを、 $(\text{SnO}_2-\text{SiO}_2) / (\text{A})$ の質量割合で0.05～0.5混合し、70～200℃で加熱することで、金属酸化物のコロイド粒子（A）を $\text{SnO}_2-\text{SiO}_2$ 複合コロイド粒子からなる被覆物（B）で部分的又は全体的に被覆された変性金属酸化物コロイド粒子（C）のゾルが得られる。

[0039] 金属酸化物のコロイド粒子（A）と被覆物（B）との混合は0～100℃の温度、好ましくは室温から60℃で行うことができる。そして混合後の加熱は、好ましくは70～300℃で行われる。

[0040] 前記（T）成分に用いられる変性金属酸化物コロイド粒子（C）のゾルは、本発明の目的が達成される限り、他の任意の成分を含有することができる。特にオキシカルボン酸類を全金属酸化物の合計量に対し約30質量%以下に含有させると分散性等の性能が更に改良されたコロイドが得られる。用いられるオキシカルボン酸の例としては、乳酸、酒石酸、クエン酸、グルコン酸、リンゴ酸、グリコール等が挙げられる。

[0041] また（T）成分に用いられる変性金属酸化物コロイド粒子（C）のゾルは、アルカリ成分を含有することができ、例えば、Li、Na、K、Rb、Cs等のアルカリ金属水酸化物、アンモニア、エチルアミン、トリエチルアミン、イソプロピルアミン、n-プロピルアミン等のアルキルアミン、ベンジルアミン等のアラルキルアミン、ピペリジン等の脂環式アミン、モノエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミンである。これらは2種以上を混合して含有することができる。これらを全金属酸化物の合計量に対し約30質量%以下に含有させることができる。また前記のオキシカルボン酸と併用することができる。

[0042] 前記の変性金属酸化物ゾルの濃度を更に高めたいときは、最大約50質量%まで常法、例えば蒸発法、限外濾過法等により濃縮することができる。ま

たこのゾルのpHを調整したいときには、濃縮後に、前記アルカリ金属、有機塩基（アミン）、オキシカルボン酸等をゾルに加えることによって行うことができる。特に、金属酸化物の合計濃度が10～40質量%であるゾルは実用的に好ましい。

[0043] 前記変性金属酸化物コロイド粒子（C）のゾルが水性ゾルであるときは、この水性ゾルの水媒体を親水性有機溶媒で置換することによりオルガノゾルが得られる。この置換は、蒸留法、限外濾過法等通常の方法により行うことができる。この親水性有機溶媒の例としてはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール、ジメチルホルムアミド、N，N' -ジメチルアセトアミド等の直鎖アミド類、N -メチル-2 -ピロリドン等の環状アミド類、エチルセロソルブ、エチレングリコール等のグリコール類が挙げられる。

[0044] 本発明に用いられる（T）成分は、前記変性金属酸化物コロイド粒子（C）の表面にウレイド基を有する有機ケイ素化合物が結合させることにより得ることができる。

[0045] 本発明のコーティング組成物は、有機ケイ素化合物100質量部に対して、2～60nmの一次粒子径を有する金属酸化物のコロイド粒子（A）を核として、その表面を1～4nmの一次粒子径を有する酸性酸化物のコロイド粒子からなる被覆物（B）で部分的又は全体的に被覆された3～100nmの一次粒子径を有する変性金属酸化物コロイド粒子（C）の表面にウレイド基を有する有機ケイ素化合物が結合されているコロイド粒子（D）を含有する。

[0046] 本発明のコーティング組成物に用いられる変性金属酸化物コロイド粒子（C）の表面に結合させるウレイド基を有する有機ケイ素化合物の具体的な例示としては、ウレイドメチルトリメトキシシラン、ウレイドエチルトリメトキシシラン、ウレイドプロピルトリメトキシシラン、ウレイドメチルトリエトキシシラン、ウレイドエチルトリエトキシシラン、ウレイドプロピルトリエトキシシラン等を挙げることができる。

- [0047] 前記変性金属酸化物（C）の表面へのウレイド基を有する有機ケイ素化合物の結合量は、変性金属酸化物コロイド粒子（C）の総金属酸化物に対して3～30質量%が好ましく、より好ましくは5～20質量%である。
- [0048] 前記コロイド粒子（D）は、前記変性金属酸化物コロイド粒子（C）のゾルに前記ウレイド基を有する有機ケイ素化合物を所定量添加し、希塩酸等の触媒により該ウレイド基を有する有機ケイ素化合物を加水分解させて、変性金属酸化物コロイド粒子（C）の表面に結合させることにより得ることができる。
- [0049] 本発明のコーティング組成物は、前記（S）成分及び前記（T）成分を含有しているが、前記（T）成分の含有割合は1～70質量%であることが好ましく、前記（S）成分は30～99質量%であることが好ましい。該コーティング組成物中の（T）が1質量%未満では硬化膜の屈折率が低くなり、基材への応用範囲が著しく限定される。また、70質量%を越えると硬化膜と基板との間にクラック等が生じやすくなり、さらに透明性の低下をきたす可能性が大きくなるためである。
- [0050] 本発明のコーティング組成物には、硬化反応を促進するために硬化触媒を含有させることができる。硬化触媒の例としては、アリルアミン、エチルアミン等のアミン類、有機カルボン酸、クロム酸、次亜塩素酸、ほう酸、過塩素酸、臭素酸、亜セレン酸、チオ硫酸、オルトケイ酸、チオシアン酸、亜硝酸、アルミン酸、炭酸等の有機酸若しくは無機酸又はそれらの金属塩、アルミニウム、ジルコニウム又はチタニウムのアルコキシド、アルミニウムアセチルアセトネート等の金属キレート化合物が挙げられる。
- [0051] また、基板となるレンズとの屈折率を合わせるために種々の微粒子状金属酸化物を含有させることができる。微粒子状金属酸化物としては、一次粒子径2～60nmの酸化アルミニウム、酸化チタン、五酸化アンチモン、酸化ジルコニウム、二酸化ケイ素、酸化セリウムなどの微粒子があげられる。
- [0052] また、基材に対する濡れ性を向上させ、硬化膜の平滑性を向上させる目的で各種の界面活性剤を含有させることができる。さらに、紫外線吸収剤、酸

化防止剤等も硬化膜の物性に影響を与えない限り添加することが可能である。

- [0053] 本発明のコーティング組成物は、分子内に2個以上のメルカプト基を有するチオール化合物を含有することもできる。具体的な例としては、1, 2-エタンジチオール、ビスチオール、3, 6-ジオキサ-1, 8-オクタンジオール、チオシアヌル酸、1, 4-ビス(3-メルカプトブチリルオキシ)ブタン、1, 3, 5-トリス(3-メルカプトブチリルオキシエチル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6(1H, 3H, 5H)-トリオン、ペンタエリスリトール テトラキス(3-メルカプトブチレート)、トリメチロールプロパン トリス(3-メルカプトブチレート)、トリメチロールエタン トリス(3-メルカプトブチレート)等が挙げられる。
- [0054] 本発明のコーティング組成物は、基材上に塗布し、硬化膜を形成させることができる。そして、更に光学用途に適した透明性の基材を用いることにより、硬化膜を有する光学基材を得ることができる。
- [0055] コーティング組成物の硬化は、熱風乾燥又は活性エネルギー線照射によって行うことができる。熱風乾燥の硬化条件としては70~200℃の熱風中で行うことができ、特に90~150℃が好ましい。また、活性エネルギー線としては赤外線、紫外線、電子線等が挙げられ、特に遠赤外線は熱による損傷を低く抑えることができる。
- [0056] 本発明のコーティング組成物を基材に塗布する方法としてはディッピング法、スピン法、スプレー法等の通常行われる方法が適用できる。中でも面積度の観点からディッピング法、スピン法が特に好ましい。
- [0057] また前記コーティング組成物を基材に塗布する前に、酸、アルカリ又は各種有機溶剤若しくは洗剤による化学的処理、プラズマ、紫外線等による物理的処理、により基材と硬化膜との密着性を向上させることができる。さらに各種樹脂を用いたプライマー処理を行うことにより基材と硬化膜との密着性をより向上させることができる。
- [0058] また本発明のコーティング組成物より形成される硬化膜は、高屈折率膜と

して反射膜に使用でき、さらに、防曇、フォトクロミック、防汚等の機能成分を加えることにより、多機能膜として使用することもできる。

[0059] 本発明のコーティング組成物より形成される硬化膜を有する光学部材は、眼鏡レンズのほか、カメラ用レンズ、自動車の窓ガラス、液晶ディスプレイやプラズマディスプレイなどに付設する光学フィルターなどに使用することができる。

[0060] 本発明の光学部材は、光学基材の表面に本発明のコーティング組成物から形成される硬化膜を有しているが、その硬化膜上に無機酸化物の蒸着膜からなる反射防止膜を形成させることができる。該反射防止膜は特に限定されず、従来から知られている無機酸化物の単層又は多層の蒸着膜を使用することができる。反射防止膜の例としては、特開平2-262104号公報、特開昭56-116003号公報に開示されている反射防止膜などがあげられる。

実施例

[0061] 以下に本発明の実施例を示す。尚、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。物性の測定方法は以下に示す。

- ・水分：カールフィッシャー滴定法にて求めた。
- ・粒子径：ゾルを銅メッシュ上に乾燥させ、透過型電子顕微鏡にて観察し、100個の粒子径を測定し平均化した値を一次粒子径として求めた。
- ・比重：浮き秤法にて求めた（20℃）。
- ・粘度：オストワルド粘度計にて求めた（20℃）。

〔製造例1〕

特開2012-31353号公報の製造例5に記載の方法と同様にして得られた酸化第二スズ-二酸化珪素複合コロイドで変性された酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合コロイド粒子のメタノールゾル200gを500MLナス型フラスコに採取し、ウレイドプロピルトリエトキシシランのメタノール溶液（濃度50質量%、信越化学工業（株）製：KBE585）4.8gを攪拌下で添加し、還流下で5時間反応を行い、酸化チタン-

酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合コロイド粒子を核として、酸化第二スズ-二酸化珪素複合コロイドで全体的に被覆された酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合コロイド粒子の表面にウレイドプロピルトリエトキシシランが結合されているメタノールゾル209gを得た。得られたゾルは、比重1.076、粘度2.0mPa・s、総金属酸化物濃度30.5質量%、水分0.9質量%、透過型電子顕微鏡で観察した一次粒子径は9nmであった。

〔製造例2〕

再公表WO11/090084パンフレットの実施例1に記載の方法と同様にして得られたジイソブチルアミンが結合した変性酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合コロイド粒子のメタノールゾル200gを500MLナス型フラスコに採取し、ウレイドプロピルトリエトキシシランのメタノール溶液（濃度50質量%、信越化学工業（株）製：KBE585）6.2gを攪拌下で添加し、還流下で5時間反応を行い、酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合コロイド粒子を核として、二酸化珪素-酸化第二スズ複合コロイドで全体的に被覆された酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合コロイド粒子の表面にウレイドプロピルトリエトキシシランが結合されているメタノールゾル209gを得た。得られたゾルは、比重1.074、粘度2.4mPa・s、総金属酸化物濃度30.3質量%、水分1.0質量%、透過型電子顕微鏡で観察した一次粒子径は12nmであった。

〔実施例1〕

マグネチックスターラーを備えたガラス製の容器に、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン55.8質量部を加え、攪拌しながら0.01規定の塩酸19.5質量部を3時間で滴下した。滴下終了後、0.5時間攪拌を行い、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランの部分加水分解物を得た。前述の製造例1で得た酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合コロイド粒子を核として、酸化第二スズ-二酸化珪素複合コロイドで全体的に被覆された酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合コロイ

ド粒子の表面にウレイドプロピルトリエトキシシランが結合されているメタノールゾル150g（全金属酸化物に換算して30.0質量%を含有する）151.0質量部、ブチルセロソルブ65質量部、更に硬化剤としてアルミニウムアセチルアセトネート0.9質量部を前述した γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランの部分加水分解物75.3質量部と混合し、十分に攪拌してハードコート用コーティング液を作製した。

（硬化膜の形成）

ウレタン系のプラスチックレンズ（屈折率 $n_D=1.60$ ）を用意し、これにディップコート法で上記のハードコート用コーティング液を塗布し（膜厚 $3\mu\text{m}$ ）、 120°C で2時間加熱処理して、塗膜を硬化させた。評価結果を表1に示した。

〔実施例2〕

マグネチックスターラーを備えたガラス製の容器に、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン55.8質量部を加え、攪拌しながら0.01規定の塩酸19.5質量部を3時間で滴下した。滴下終了後、0.5時間攪拌を行い、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランの部分加水分解物を得た。前述の製造例2で得た酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合コロイド粒子を核として、二酸化珪素-酸化第二スズ複合コロイドで全体的に被覆された酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合コロイド粒子の表面にウレイドプロピルトリエトキシシランが結合されているメタノールゾル150g（全金属酸化物に換算して30.0質量%を含有する）151.0質量部、ブチルセロソルブ65質量部、更に硬化剤としてアルミニウムアセチルアセトネート0.9質量部を前述した γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランの部分加水分解物75.3質量部と混合し、十分に攪拌してハードコート用コーティング液を作製した。

（硬化膜の形成）

ウレタン系のプラスチックレンズ（屈折率 $n_D=1.60$ ）を用意し、これにディップコート法で上記のハードコート用コーティング液を塗布し（膜厚

3 μm)、120°Cで2時間加熱処理して、塗膜を硬化させた。評価結果を表1に示した。

〔比較例1〕

特開2012-31353号公報の製造例5に記載の方法と同様にして得られた酸化第二スズ-二酸化珪素複合コロイドで変性された酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合コロイド粒子のメタノールゾルをそのまま使用した以外は、実施例1における硬化膜の形成と同様に行った。

〔比較例2〕

再公表WO11/090084パンフレットの実施例1に記載の方法と同様にして得られたジイソブチルアミンが結合した変性酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合コロイド粒子のメタノールゾルをそのまま使用した以外は、実施例1における硬化膜の形成と同様に行った。

〔比較例3〕

マグネチックスターラーを備えたガラス製の容器に、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン27.9質量部とウレイドプロピルトリエトキシシラン27.9質量部を加え、攪拌しながら0.01規定の塩酸19.5質量部を3時間で滴下した。滴下終了後、0.5時間攪拌を行い、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランとウレイドプロピルトリメトキシシランの混合部分加水分解物を得た。前述の製造例1で用いた酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合コロイド粒子を核として、酸化第二スズ-二酸化珪素複合コロイドで変性された酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合コロイド粒子のメタノールゾル150g（全金属酸化物に換算して30.0質量%を含有する）151.0質量部、ブチルセロソルブ65質量部、更に硬化剤としてアルミニウムアセチルアセトネート0.9質量部を前述した γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランの部分加水分解物75.3質量部に加え、十分に攪拌してハードコート用コーティング液を作製した。

(硬化膜の形成)

ウレタン系のプラスチックレンズ（屈折率 $n_D = 1.60$ ）を用意し、これにディップコート法で上記のハードコート用コーティング液を塗布（膜厚 $3 \mu\text{m}$ ）し、 120°C で2時間加熱処理して、塗膜を硬化させた。評価結果を表1に示した。

〔比較例4〕

マグネチックスターラーを備えたガラス製の容器に、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン41.9質量部とウレイドプロピルトリエトキシシラン13.9質量部を加え、攪拌しながら0.01規定の塩酸19.5質量部を3時間で滴下した。滴下終了後、0.5時間攪拌を行い、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランとウレイドプロピルトリメトキシシランの混合部分加水分解物を得た。前述の製造例2で用いた酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合コロイド粒子を核として、二酸化珪素-酸化第二スズ複合コロイドで変性された酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合コロイド粒子のメタノールゾル150g（全金属酸化物に換算して30.0質量%を含有する。）151.0質量部、ブチルセロソルブ65質量部、更に硬化剤としてアルミニウムアセチルアセトネート0.9質量部を前述した γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランの部分加水分解物75.3質量部と混合し、十分に攪拌してハードコート用コーティング液を作製した。

（硬化膜の形成）

ウレタン系のプラスチックレンズ（屈折率 $n_D = 1.60$ ）を用意し、これにディップコート法で上記のハードコート用コーティング液を塗布し、 120°C で2時間加熱処理して、塗膜を硬化させた。評価結果を表1に示した。

[0062] 上記の実施例及び比較例で得られた硬化膜を有する光学部材は、以下に示す試験方法により諸物性を評価した。

（1）耐擦傷性試験

スチールウール#0000で硬化膜表面を擦り、傷の付きにくさを目視で判断した。判断基準は下記の通りである。

A：全く傷が確認できない

B：若干の傷が確認できる

C：目立った傷が確認できる

(2) 表面染色性試験

500mlビーカーに純水300g、Brain Power Inc (U. S. A) のBPI BLACK 0.6gを秤とり、80度に加熱し、ハードコートしたレンズを30分間浸し、全光線透過率を測定した。染色濃度を下記の基準で評価した。

A：染色濃度40%以上

B：染色濃度20%～40%未満

C：染色濃度20%未満

(3) 密着性試験

硬化膜に1mm間隔で100目クロスカットを施し、このクロスカットした部分に粘着テープ（セロハンテープ、ニチバン（株）製品）を強く貼り付けた後、粘着テープを急速に剥がし、粘着テープを剥がした後の硬化膜の剥離の有無を調べた。評価基準は下記の通りである。

A：全く剥離が無い

B：100目中1～30目剥離が確認できる

C：100目中31～60目剥離が確認できる

D：100目中61～90目剥離が確認できる

E：100目中91目以上剥離が確認できる

(4) 耐候性試験後の密着性試験

硬化膜をキセノンウェザーメーター（照射強度40mW/m²）で100hr照射後にクロスカットを施し、(2) 密着性試験と同様の試験を行ない、粘着テープを剥がした後の硬化膜の剥離の有無を調べた。評価基準は(2) 密着性試験を用いた。

(5) 透明性試験

暗室内、蛍光灯下で硬化膜の曇りの有無を目視で調べた。判断基準は次の通りである。A：曇りの発生がほとんど無いもの

B：曇りが透明硬化膜として問題がない程度のももの

C：白化が顕著に表れるもの

[0063] [表1]

表1

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
耐擦傷性	A	A	A	A	C	B
表面染色性	A	A	A	B	C	C
密着性	A	A	A	A	A	A
耐候性試験後の密着性	A	A	D	D	B	C
透明性	A	A	A	A	A	A

[0064] 本発明の実施例1、2は、耐擦傷性、表面染色性、密着性、耐候性試験後の密着性、透明性及び屋外暴露後の耐候性に優れるものであったのに対して、比較例1、2では、ウレイド基を有する有機珪素化合物を粒子の表面に結合していないために耐候性試験後の密着性が著しく低いものであった。また、比較例3、4では、ウレイド基を有する有機珪素化合物を粒子の表面には結合させず、(S)成分として用いたが、硬化膜の耐擦傷性と表面染色性が低下する性能劣化が認められ、また、耐候性試験後の密着性も低いものであった。

産業上の利用可能性

[0065] 本発明のコーティング組成物よりなる硬化膜を有する光学部材は、眼鏡レンズのほか、カメラ用レンズ、自動車の窓ガラス、液晶ディスプレイやプラズマディスプレイなどに付設する光学フィルターなどに使用することができる。

請求の範囲

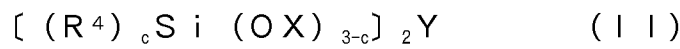
[請求項1] 下記 (S) 成分及び (T) 成分：

(S) 成分：一般式 (I)、



(式中、 R^1 及び R^3 は、それぞれ炭素原子数1～10のアルキル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、アルケニル基、又はエポキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、メルカプト基、ウレイド基、アミノ基若しくはシアノ基を有する有機基であって、且つSi-C結合によりケイ素原子と結合しているものであり、 R^2 はそれぞれ炭素原子数1～8のアルキル基、アルコキシアルキル基又はアシル基であり、 a 及び b はそれぞれ0、1又は2の整数であり、 $a+b$ は0、1又は2の整数である。)及び

一般式 (II)、



(式中、 R^4 は炭素原子数1～5のアルキル基であり、 X はそれぞれ炭素原子数1～4のアルキル基又はアシル基であり、 Y はメチレン基又は炭素原子数2～20のアルキレン基であり、 c は0又は1の整数である。)で表される有機ケイ素化合物、並びにそれらの加水分解物からなる群より選ばれる少なくとも1種のケイ素含有物質、

(T) 成分：2～60 nmの一次粒子径を有する金属酸化物のコロイド粒子 (A) を核として、その表面を1～4 nmの一次粒子径を有する酸性酸化物のコロイド粒子からなる被覆物 (B) で部分的又は全体的に被覆された3～100 nmの一次粒子径を有する変性金属酸化物コロイド粒子 (C) の表面にウレイド基を有する有機ケイ素化合物が結合されているコロイド粒子 (D)、

を含有するコーティング組成物。

[請求項2] 前記変性金属酸化物コロイド粒子 (C) の表面に結合されたウレイド基を有する有機ケイ素化合物が、変性金属酸化物コロイド粒子 (C)

) 中の総金属酸化物に対して3～30質量%の量で存在する請求項1に記載のコーティング組成物。

[請求項3] 前記金属酸化物のコロイド粒子(A)が、Ti、Fe、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、In、Sn、Sb、Ta、W、Pb、Bi及びCeから成る群から選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物である請求項1又は2に記載のコーティング組成物。

[請求項4] 前記被覆物(B)が、Si、Sn、Mo、Sb及びWからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物である請求項1～3のうちいずれか一項に記載のコーティング組成物。

[請求項5] 金属塩、金属アルコキシド及び金属キレート化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の硬化触媒を更に含有してなる請求項1～4のうちいずれか1項に記載のコーティング組成物。

[請求項6] 前記(S)成分が、分子内に2個以上のメルカプト基を有するチオール化合物を少なくとも含有してなる請求項1～5のうちいずれか1項に記載のコーティング組成物。

[請求項7] 光学基材の表面に請求項1～6のうちいずれか1項に記載のコーティング組成物により形成された硬化膜を有する光学部材。

[請求項8] 請求項7に記載の光学部材の表面に更に反射防止膜が形成されていることを特徴とする光学部材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/052056

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C09D183/06(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, G02B1/10(2015.01)i, G02B1/11(2015.01)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)
C09D183/06, B32B27/00, C09D7/12, G02B1/10, G02B1/11

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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.
X	JP 2005-213517 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 11 August 2005 (11.08.2005), claims; 0045, 0056; examples (Family: none)	1-8
X	JP 2001-348528 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 18 December 2001 (18.12.2001), claims; 0043, 0054; examples & US 2002/0010273 A1 & EP 1162247 A2 & DE 60112656 D	1-8

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 02 April 2015 (02.04.15)	Date of mailing of the international search report 14 April 2015 (14.04.15)
---	--

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/JP2015/052056

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/090084 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 28 July 2011 (28.07.2011), examples; claims & US 2012/0316266 A1 & EP 2527293 A1 & CN 102781821 A & KR 10-2012-0127461 A & TW 201138943 A	1-8
A	JP 2003-138211 A (Nidek Co., Ltd.), 14 May 2003 (14.05.2003), claims; examples (Family: none)	1-8
A	JP 2010-505042 A (Momentive Performance Materials Inc.), 18 February 2010 (18.02.2010), claims; examples & EP 2099953 A2 & WO 2008/041976 A2 & CA 2664664 A & CN 101583739 A & BR PI0622060 A	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C09D183/06(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, G02B1/10(2015.01)i, G02B1/11(2015.01)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. C09D183/06, B32B27/00, C09D7/12, G02B1/10, G02B1/11		
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 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015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
X	JP 2005-213517 A (信越化学工業株式会社) 2005. 08. 11, 特許請求の範囲、0045、0056、実施例（ファミリーなし）	1-8
X	JP 2001-348528 A (信越化学工業株式会社) 2001. 12. 18, 特許請求の範囲、0043、0054、実施例 & US 2002/0010273 A1 & EP 1162247 A2 & DE 60112656 D	1-8
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 02.04.2015		国際調査報告の発送日 14.04.2015
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） 西澤 龍彦 電話番号 03-3581-1101 内線 3483
		4 V 5 3 7 6

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	WO 2011/090084 A1 (日産化学工業株式会社) 2011. 07. 28, 実施例、請求の範囲 & US 2012/0316266 A1 & EP 2527293 A1 & CN 102781821 A & KR 10-2012-0127461 A & TW 201138943 A	1-8
A	JP 2003-138211 A (株式会社ニデック) 2003. 05. 14, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2010-505042 A (モメンティブ パフォーマンス マテリアルズ インコーポレイ テッド) 2010. 02. 18, 特許請求の範囲、実施例 & EP 2099953 A2 & WO 2008/041976 A2 & CA 2664664 A & CN 101583739 A & BR PI0622060 A	1-8