

申請日期	91 年 10 月 24 日
案 號	91124799
類 別	C09D 183/00

A4

C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	塗佈材料組成物及具有以其所形成被膜之物品
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(1) 山木健之 (2) 橫川弘 (3) 高濱孝一
	國 籍	(1) 日本國大阪府門真市大字門真一〇四八番地 松下電工株式會社內
	住、居所	(2) 日本國大阪府門真市大字門真一〇四八番地 松下電工株式會社內 (3) 日本國大阪府門真市大字門真一〇四八番地 松下電工株式會社內
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 松下電工股份有限公司 松下電工株式會社
	國 籍	(1) 日本
	住、居所 (事務所)	(1) 日本國大阪府門真市大字門真一〇四八番地
	代 表 人 姓 名	(1) 西田一成

申請日期	91 年 10 月 24 日
案 號	91124799
類 別	

A4

C4

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(4) 橫山勝 (5) 辻本光 (6) 伊藤宜弘
	國 籍	(4) 日本國大阪府門真市大字門真一〇四八番地 松下電工株式會社內
	住、居所	(5) 日本國大阪府門真市大字門真一〇四八番地 松下電工株式會社內 (6) 日本國大阪府門真市大字門真一〇四八番地 松下電工株式會社內
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

申請日期	91 年 10 月 24 日
案 號	91124799
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(7) 河野謙司 (8) 岸上泰久 (9) 井出伸弘
	國 籍	(7) 日本國大阪府門真市大字門真一〇四八番地 松下電工株式會社內
	住、居所	(8) 日本國大阪府門真市大字門真一〇四八番地 松下電工株式會社內 (9) 日本國大阪府門真市大字門真一〇四八番地 松下電工株式會社內
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝 訂 線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號：，☐有 ☐無主張優先權日本 2001 年 10 月 25 日 2001-327878 ☒有主張優先權

有關微生物已寄存於：，寄存日期：，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明（1）

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關一種形成低折射率被膜之塗佈材料組成物及具有以其所形成被膜之物品。

【先前技術】

低折射率材料，在無機材料方面可以使用 MgF_2 （氟化鎂、折射率為 1.38）、 SiO_2 （二氧化矽、折射率為 1.47）等，有機材料方面可使用全氟樹脂（Perfluoro Resin、折射率 1.34 ~ 1.40）等；一般而言，氟化鎂是在真空蒸著、噴鍍（Sputter）等氣相法使用，二氧化矽可以與氟化鎂一樣使用於氣相法，也可使用於溶凝膠（Solgel）法之液相法，而全氟樹脂則以液相法形成。

例如為防止顯像幕面板之反射，而使用上述之低折射率材料時，由於幾乎所有的玻璃等之基材表面，都以高折射率材料層與低折射率材料層之兩層以上所形成，因而可達到防止反射之性能；高屈折材料與低屈折材料形成層膜之折射率差，有適度的範圍存在，大程度反射率之極小值（Bottom 值）會變小；已往在鈉玻璃（Soda Glass）基材（折射率 1.54）表面形成層膜時，使用目前折射率最低的材料 - 全氟樹脂（折射率 1.34），其折射率之差也只有 0.20，為獲得最大的防止反射性能，在基材與低折射率材料層之間的中間層，有必要置入高折射率材料層；如果能取得折射率比全氟樹脂還要低的材料，而此低折射率材料只需要在鈉玻璃基材的表面上塗佈一層即可提高防止反射性能

五、發明說明(2)

，是所希望的；又，除了防止反射性能之外，亦有防止帶電性能等之必要時，基材表面上則應另加一層，成為複數層，若可獲得折射率較全氟樹脂為低之材料，則複數層設計時之自由度將更寬廣，可以獲得更優越的防止反射性能，是所期待的。

具有比全氟樹脂較低折射率的中空球形矽系微粒子，日本專利第 2001- 233611 號公報 (P2001- 233611A) 上揭示，此微粒子具有外殼 (或外皮) 被包圍之空洞 (或空穴)，微粒子本體之折射率為 1.30 以下等之記載，將此微粒子分散於基質形成材料中而得之塗佈材料組成物，經塗佈、乾燥後即形成低折射率之透明被膜。

雖然了解使用上述中空微粒子，可形成低折射率之被膜，但是對於形成被膜所必須的具體的技術事項，並不十分清楚。

本發明對含有中空微粒子以及基質形成材料的塗佈材料組成物做重重的檢討，以提供工業上可實用的形成具有低折射率被膜之組成物為目的，其結果發現欲形成低折射率被膜，最重要的是基質形成材料必須具有某些特定的性質，本發明終於完成。

【發明內容】

1. 發明之揭示

本發明的同仁，經重重的檢討結果發現，含有中空微粒子以基質形成材料的塗佈組成物，欲形成低折射率

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(3)

被膜，最重要的是基質形成材料必須具有形成多孔質之基質的性質；以此為基礎再進一步的檢討發現，亦可以形成具有機械強度之被膜。

本發明提供一種至少含有中空微粒子及基質形成材料之塗佈材料組成物；塗佈材料組成物於塗佈、乾燥後形成被膜之際，基質形成材料即形成多孔質之基質；使用本發明之組成物，可在基材上形成低折射率之被膜，在被膜內，中空微粒子是以充填劑之形態而存在，基質形成材料則在形成之被膜內形成基質，此基質與微粒子結合而具黏著成份之作用，其結果使存在被膜內之中空微粒子保持在拘束的狀態。

基質形成材料，具有如上述形成多孔質之基質的性質，此處所謂的「形成多孔質基質的性質」，有如下的意思：將基質形成材料以可溶解之適當液體溶媒（如水、有機溶媒等）溶解之而得液體混合物，以此液體混合物塗佈於基材上形成被膜，乾燥而得之「薄膜狀物」被膜，形成含有微細空隙之多孔質體的性質；空隙可為獨立之氣泡或連續之氣泡，空隙的形狀沒有特別的限制，可為球形、亦可為細長孔狀，本發明之組成物經塗佈乾燥後所形成之被膜中，於基質與中空微粒子之間的界面有空隙存在時，及/或中空微粒子與中空微粒子之間的界面有空隙存在時，此等「其他的空隙」，實質上可視同構成基質「多孔質」之微細空隙。

上述塗膜乾燥之際，基質形成材料轉換成基質之期間

五、發明說明(4)

，基質材料起化學變化也可以，或不起化學變化也好，所謂起化學變化，係指由於起水解反應以及其後之縮合反應、架橋反應、縮合反應等而導致基質形成材料之變化，不起化學變化是指母體形成材料溶解於液體之後的狀態，因構造上之變化而呈多孔質狀態，乾燥是指在塗佈後形成之塗膜中的液體成份實質上不殘留，只留下固體被膜之處理步驟，乾燥之際，可以加熱進行之，（本說明稱呼由此而得之被膜為「乾燥被膜」）；由本發明之塗佈材料組成物以形成被膜時，將塗佈組成物塗佈而得之塗膜，其乾燥之意義與上述相同，亦可進行加熱乾燥。

如上所述，本發明所謂的「多孔質的基質」，是使用本發明之塗佈材料組成物所形成之被膜中，存在於中空微粒子四周且具有黏著作用的基質裏，含有多數的微細空隙之意；基質的假比重較構成基質材料本身（即空隙實質上不存在時之材料）之真比重為小；假比重與真比重之比率以 0.90 以下為宜，較佳為 0.75 以下，例如 0.50 ~ 0.75；此比率在塗膜含有上述之「其他空隙」時，應包含空隙之體積而算出之值；基質內之空隙，通常包含被膜之周邊氣體。

以基質形成材料來形成基質，可以使用如全氟樹脂、矽系樹脂（如一般之聚矽氧樹脂）等之多孔質樹脂；全氟樹脂與中空矽微粒子之材料相存性並不十分良好，使中空微粒子在塗佈材料組成物中不易均勻分散；而矽系樹脂與一般之中空矽微粒子之材料相存性則很好，於塗佈材料組

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明(5)

成物之形態中具有優良的分散安定性。

基質形成材料乾燥時轉換成多孔質之基質，其轉換機構(Machanism)以任何型式為之都可以；例如含有基質形成材料之液體混合物之塗膜，乾燥而得「薄膜狀物」的過程，是採用基質形成材料經化學變化，而使「薄膜狀物」本身具有多孔質構造的機構；具體的說，基質形成材料可以經由架橋及/或縮合，而形成具有多孔質構造；另外一種形態是，將含有基質形成材料之液體混合物的塗膜，除去液體成份後，液體成份所佔之領域就成為空隙殘留下來，也可以採用這種機構；也可以採用另一種機構，就是基質形成材料中之一部份含有比較容易起熱分解之官能基，於乾燥被膜形成後再加熱之，此官能基起加熱分解，官能基所佔之領域就成為空隙殘留下來；更可以採用將基質形成材料之液狀下的分子構造，於獲得乾燥被膜之際轉換的方法（例如改變三次之架橋/二次元架橋之比率，改變分子量等）；二次元架橋之比率較多或分子量變小，均有使乾燥被膜造成多孔質之傾向。

本發明所謂的「中空微粒子」是指具有外殼被包圍的空洞部份之粒子而言；中空微粒子本身之折射率以 1.20 ~ 1.40 為宜，而在 1.20 ~ 1.35 之間則較佳；中空微粒子之折射率，以日本專利第 2001- 233611 公報 (P2001- 233611A) 所揭示之方法測定之；中空微粒子之外徑以 5 ~ 2000nm 為宜，而以 20 ~ 100nm 較佳；外殼可以選擇任何適當之材料為之，所謂適當的材料包括金屬氧化物、矽等；中空微粒

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(6)

子，與其平均粒子徑相比，外殼的厚度以較薄者為佳，而被膜中，中空矽微粒子所佔之體積愈多愈好；日本專利第2001-233611號公報(P0021-233611A)所揭示的中空微粒子可使用於本發明之塗佈材料組成物，此公報之內容，成為構成本說明之一部份。

中空微粒子外殼構成之材料，具體的可使用二氧化矽(SiO_2)、多氧化矽(SiO_x)、二氧化鈦(TiO_2)、多氧化鈦(TiO_x)、二氧化錫(SnO_2)、二氧化鈾(CeO_2)、五氧化二銻(Sb_2O_5)、ITO、ATO、三氧化二鋁(Al_2O_3)等之單獨材料或此等材料之任何組合的混合物形態之材料；亦可使用此等材料之任何組合的複合氧化物；多氧化矽(SiO_x)於氧化大氣中燒成時，以形成二氧化矽(SiO_2)者為宜。

本發明之塗佈材料組成物的形態之一是，中空微粒子之折射率以比基質形成材料之塗膜乾燥後形成「薄膜狀物」之折射率(此折射率稱之為基質形成材料之「被膜折射率」)小者為宜；此折射率之差最少為0.05，以至少0.10為佳；「薄膜狀物」之折射率以較低為宜，例如1.35~1.50最好；另外一種形態是，中空微粒子之折射率以比「薄膜狀物」之折射率大者為宜，其差至少為0.10，而至少0.15較佳；「薄膜狀物」之折射率，可考慮與本發明之塗佈材料組成物所形成被膜之基質之部份的折射率相對應。

本發明提供具有以其所形成被膜之物品；其被膜係以上述及後述之本發明的塗佈材料組成物塗佈在基材上經乾

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(7)

燥而得，必要時被膜可以熱處理之。

2. 用以實施發明之最佳形態

本發明之塗佈材料組成物的形態之一是，以具矽氧烷(Siloxane)結合之矽化合物〔簡稱為矽化合物(1)〕，做為形成多孔質之基質的母體形成材料；或是如上述形成「薄膜狀物」之過程中新獲得矽氧烷結合之矽化合物〔簡稱為矽化合物(2)〕；後者之矽化合物，以既已具有矽氧烷結合者亦可；此等矽化合物可為有機矽化合物（具有有機基之矽化合物）、鹵化矽化合物（如含有氯、氟等鹵素之化合物）以及有機鹵化矽化合物（含有有機基及鹵素之化合物）以及有機鹵化矽化合物（含有有機基及鹵素之化合物）等等。

本發明之塗佈材料組成物，其可使用之矽化合物，如一般式(A)表示之有水解可能之有機矽烷。



R^1 : 表示相同或相異之置換或非置換的碳原子數 1 ~ 9 之一價烴基或苯基。

n : 表示 0 ~ 2 之整數。

Y : 表示可能水解之官能基

其水解生成之化合物（包括部份水解之生成物）再經縮合而生成之化合物等可供使用。

上述式(A)表示之可能水解的有機矽烷中之 R^1 基為碳原子數 1 ~ 9 的置換或非置換之一價烴基，可以使用如甲

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(8)

基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基等之烷基；環戊基、環己基等之環烷基；2-苯基乙基、2-苯基丙基、3-苯基丙基等之芳烷基；苯基、甲苯基等之芳基；乙烯基、丙烯基等之鏈烯基；氯甲基、 γ -氯丙基、3,3,3-三氟丙基等之鹵素置換烴基； γ -甲基丙烯氧基丙基(γ -Methacryloxy Propyl)、 γ -環氧丙氧基丙基(γ -Glycidoxy Propyl)、3,4-環氧環己基乙基(3,4-Epoxy Cyclo Hexyl Ethyl)、 γ -巰硫基丙基(γ -Mercapto Propyl)等之置換烴基；其中容易合成或容易取得的，以碳原子數1~4之烷基、苯基為宜。

具水解可能之官能基有烷氧基(Alkoxy)、乙醯氧基(Acetoxy)、肟基[Oxime、 $-O-N=CR(R')$]、烯氧基[Enoxy、 $-O-C(R)=C(R')(R'')$]、氨基、氮氧基(Aminoxy、 $-O-N(R)R'$)、醯胺基[Amido、 $-N(R)-C(=O)-R'$] (此等基中之R, R', R"可為氫原子或一價之烴基)；其中以較易取得之烷氧基為適宜。

水解性之有機矽烷，由於上述(A)式中之n為0~2之整數，故2-、3-、4-之各官能性的烷氧基矽烷(Alkoxy Silane)類、乙醯氧基矽烷(Acetoxy Silane)類、肟基矽烷(Oxime Silane)類、烯氧基矽烷(Enoxy Silane)類、氨基矽烷類、氮氧基矽烷(Aminoxy Silane)類、醯胺基矽烷(Amido Silane)類等均可使用，其中以較易取得之烷氧基矽烷為佳。

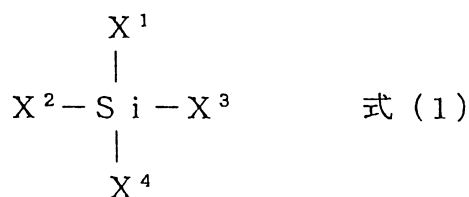
n=0時之四烷氧基矽烷，可用四甲氧基矽烷、四乙氧

五、發明說明(9)

基矽烷等； $n=1$ 時之有機三烷氧基矽烷，可用甲基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、甲基三異丙氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷、3,3,3-三氟丙基三甲氧基矽烷等； $n=2$ 時之二有機二烷氧基矽烷，可用二甲氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、二苯基二甲氧基矽烷、二苯基二乙氧基矽烷、甲基苯基二甲氧基矽烷等等。

本發明之塗佈材料組成物的基質形成材料，為新獲得矽氧烷結合之矽化合物時，以至少二個選自水解可能置換基及羥基之基，與相同或相異之矽原子結合的矽化合物為宜，此至少二回之基，為相同或相異者均可；水解可能之置換基在水之存在下進行水解，成為具有羥基之化合物（矽烷醇、Silanol）；至少兩個選自水解可能之置換基及羥基之基，與相同或相異之矽原子結合而成之矽化合物，在水之存在下，至少兩個選自水解可能之置換基及羥基之基，與相同或相異之矽原子結合，再和同種類或別種類之矽化合物行縮合反應，獲得新的矽氧烷（Siloxane）結合。

形態之一，可用為本發明之塗佈材料組成物的基質形成材料之矽化合物，以下式（1）表示之。



（置換基 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 可為氫原子、鹵素原子、一價

五、發明說明(10)

之烴基、OR (R 爲一價之烴基) 代表之烷氧基及 - OH 代表之烴基中選擇之；此等基可相互不同、部份不同或全部相同，至少兩個選自烷氧基以及烴基)。

本說明簡稱上述矽烷化合物爲「矽烷化合物 (1)」；此矽烷化合物 (1) 與上述的矽化合物 (2) 相當，具有至少 2 個、以 3 個較佳，最好 4 個之相同或相異的烷氧基及/或烴基；基質形成材料，亦可使用矽烷化合物 (1) 之至少一個之烷氧基的水解物。

另外一種形態，將上述矽烷化合物 (1) 之一種或以上行水解後再經縮合生成矽氧烷 (Siloxane) 化合物或聚矽氧烷化合物 (本說明以總稱「聚矽氧烷化合物 (1)」稱呼之)；聚矽氧烷化合物是指含有 2 個以上的矽氧烷結合的化合物之意；此聚矽氧烷化合物與上述的矽化合物 (1) 相當；聚矽氧烷化合物 (1)，以至少具有兩個之烷氧基及/或烴基的置換基爲佳 (本說明稱呼此種聚矽氧烷化合物爲「聚矽氧烷化合物 (2)」)；此聚矽氧烷化合物，具既有之矽氧烷結合，與上述矽化合物 (2) 相當。

上述之矽烷化合物 (1) 以及聚矽氧烷化合物 (2)，含有烷氧基時，烷氧基行水解可以生成含有烴基者；此矽烷化合物 (1) 以及聚矽氧烷化合物 (2)，當塗佈材料組成物塗佈後乾燥之際，至少有一部份經縮合、架橋、而形成多孔質之基質；縮合之際，並不侷限於全部之烴基都將進行縮合，仍有一部份烴基依然殘留著；聚矽氧烷化合物 (1) 不含烷氧基及/或烴基之置換基時，當塗佈材料組成物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (11)

塗佈後乾燥之際，也能形成多孔質基質。

因此，矽烷化合物 (1) 及聚矽氧烷化合物 (2)，經架橋可形成多孔質之基質；置換基之羥基或烷氧基經水解後生成之羥基，則於矽化合物與矽化合物之縮合時共同架橋，與架橋無關而殘存者因具親水性基之機能，可提高對基材之密著性；而且被膜不易帶電。

矽烷化合物 (1) 之分子量，以 40 ~ 300 為宜，100 ~ 200 較佳；上述聚矽氧烷化合物 (1) 及 (2)，如被要求乾燥被膜之機械強度時，其重量平均分子量以 200 ~ 2000 為宜，而以 600 ~ 1200 較佳；此範圍之分子量，對提高乾燥被膜之強度以及增加基質之多孔率（即基質中空隙之比率）有易於達成之傾向；上述聚矽氧烷化合物 (1) 及 (2)，對於乾燥被膜不要求很高的機械強度時，其重量平均分子量以 2000 以上為宜，3000 以上則較好，例如 3000 ~ 5000 之間；大於此範圍之分子量時，其於進行水解反應之際，未反應之烷氧基幾乎都不存在，乾燥被膜之多孔度以及縮合物之折射率都將減小，形成之黏著結合 (Binder) 有易於成為低折射率之傾向。

如此之基質形成材料，在塗料之形態中與中空微粒子一起使用，塗佈於基材上形成塗膜後，經乾燥而形成多孔質之改質之被膜；乾燥可以加熱同時進行。

本發明適宜之一種形態，是在塗佈材料之組成物中，含有以 SiX_4 (X 表示水解可能之一價有機置換基，如烷氧基) 為代表之四官能水解可能之有機矽烷做為基質之形成材

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (12)

料；此四官能水解可能之有機矽烷，包含矽烷化合物 (1) 在內；本發明適宜之另一種形態，是在塗佈材料組成物中，含有以 SiX_4 (X 表示水解可能之有機置換基，如烷氧基) 為代表之四官能水解可能之有機矽烷的部份水解物及/或完全水解物經縮合生成矽氧烷結合之化合物，以具有複數之矽氧烷結合之樹脂較為適合 [此種化合物及樹脂，本說明以矽氧樹脂 M (Silicone Resin-M) 總稱之，此矽氧樹脂 M 與一般所知之矽氧樹脂不一定要相同，本說明之用語「矽氧樹脂 M」是指上述特定之化合物及樹脂之意] 做為基質之形成材料；聚矽氧烷化合物 (1) 含有之矽氧樹脂 M，具有與矽原子結合之羥基或水解可能之有機置換基，如有縮合性時，則和聚矽氧烷化合物 (2) 相當；任何一種形態之塗佈材料組成物，以含有用為中空微粒子平均粒子徑 $5\text{nm} \sim 2\text{nm}$ 之中空矽微粒子與矽氧樹脂 M 等必須成份為佳；所謂安全水解物就是水解可能之有機置換基，全部起水解之生成物，也就是四羥基矽烷 $[\text{Si}(\text{OH})_4]$ 之意；而部份水解物即為除此之外的水解物 (即二或三羥基矽烷) 之意；此矽氧樹脂 M，其重量平均分子量以 $200 \sim 2000$ 為宜， $600 \sim 1200$ 較佳。

用上述之矽烷化合物 (1)、聚矽氧烷化合物 (1) 及 (2)、四官能水解可能之有機矽烷以及矽氧樹脂 M 所形成上述之「薄膜狀物」，以具親水性為佳，如石英玻璃材之表面上，塗佈至膜厚 100nm 止，乾燥之，於 100°C 下進行熱處理，所得之硬化被膜，其表面水滴接觸角在 20 度以下

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 (13)

為宜，最好在 10 度以下可形成「薄膜狀物」。

上述之矽氧樹脂 - M，以 SiX_4 ($\text{X} = \text{OR}$ ，R 為一價之烴基) 為代表之四烷氧基矽烷，其 $[\text{H}_2\text{O}] / [\text{OR}]$ 之分子比在 1.0 以上，例如 1.0 ~ 5.0，最好為 1.0 ~ 3.0 之間，此時於水之存在下，並有適宜的酸觸媒或鹼觸媒之存在，起水解而得之部份水解物及/或完全水解物，即可因而獲得；特別於酸觸媒之存在下，水解而得之部份水解物及/或完全水解物，容易形成二次元之架橋構造，乾燥被膜之多孔度有增加之傾向；分子比低於 1.0 時，未反應烷氧基之量太多，被膜之折射率升高，恐有不良影響；相反的大於 5.0 時，縮合反應之進行極為快速，恐將招致塗佈材料組成物之膠化；此時之水解可在任何適當之條件下進行；例如將此材料於 5 °C ~ 30 °C 之溫度下，攪拌混合 10 分鐘 ~ 2 小時，可以進行水解；又，分子量達 2000 以上，為了降低基質本身的折射率，將所得之水解物，在 40 ~ 100 °C 之溫度下反應 2 ~ 100 小時，可得所希望之矽氧樹脂 - M。

上述之矽氧樹脂 - M，特別是分子量 2000 以上之矽氧樹脂 - M，其獲得之際，以 SiX_4 與水、稀釋劑（如甲醇、乙醇、丙醇等醇類）及其他成份 [如觸媒，使用膠體二氧化矽 (Colloidal Silica) 為觸媒時之矽等] 之合計量而言，5 重量% ~ 20 重量%之 SiO_2 換算之固形份 (SiX_4 中所含 Si 之量假定全部變換為 SiO_2 ，此時之 SiO_2 的量) 的 SiX_4 經水解反應，所得之部份水解物及/或水解物最為適合使用； SiX_4 之量低於 5 重量%時，與上述量之水配合之，其未反應烷

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (14)

氧基還是太多，基質之折射率太高，恐有不良影響；相反的大於 20 重量 % 時，上述量之水配合之，塗佈材料組成物將導致膠化。

本發明之塗佈材料組成物中之中空微粒子，其外殼的內部形成空洞，任何一種適當之中空微粒子都可以使用；特別適宜使用之中空微粒子為矽系中空微粒子，其平均粒子徑、折射率以先前所說明者為佳，具體的可以下列各物使用之。

可以使用由矽系無機氧化物形成，外殼之內部呈空洞之中空矽微粒子；矽系無機氧化物為 (A) 單一層矽、(B) 單一層矽與矽以外之無機氧化物形成之複合氧化物以及 (C) 包含上述 (A) 層與 (B) 層之二重層；外殼可為具有細孔之多孔質物，亦可為細孔閉塞、外殼內部空洞、外側密封者；以由外殼內側之第一矽被覆層與外側之第二矽被覆層形成之複數矽系被覆層最為適用；外側之第二矽被覆層經由設計，可以獲外殼之微細孔閉塞、精緻化，而內部之空洞密封之中空矽微粒子。

外殼之厚度以 1 ~ 50nm 為宜，在 5 ~ 20nm 之範圍最佳；外殼厚度低於 1nm 時，中空微粒子不能保持所定之粒子形狀，超過 50nm 時，中空矽微粒子之空洞太小，空洞的比例減少，恐不能充份降低折射率；外殼之厚度，以中空微粒子之平均粒子徑之五十分之一到五分之一之範圍為宜；上述第一矽被覆層及第二矽被覆層做為外殼時，雙層厚度合計，以如上述 1 ~ 50nm 之範圍為佳；特別是緻密化的外殼

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明（15）

，第二矽被覆層之厚度以 20 ~ 40nm 之範圍最好。

空洞可以因調製中空矽微粒子時所使用之溶媒產生、及/或乾燥時侵入之氣體存在而產生；或因後述之前驅體物質於空洞中殘存亦可，前驅物質附著被外殼而殘存，佔據了空洞內之大部份空間；前驅物質是，被外殼包圍的核粒子，其構成成份之一部份除去後，核粒子殘存的多孔質物質；核粒子使用矽與矽以外之無機氧化物所形成的複合氧化物粒子；無機氧化物可使用三氧化二鋁、三氧化二硼、二氧化鈦、二氧化鋯、二氧化錫、三氧化二銻、五氧化二磷、三氧化二銻、三氧化鉬、二氧化鋅、三氧化鎢等之一種或二種以上；兩種以上之無機氧化物可使用二氧化鈦-三氧化二鋁、二氧化鈦-二氧化鋯等；多孔質物質之細孔內可以留存上述之溶媒或氣體，此時核粒子的構成成份之除去量較多時，將會增大空洞之容積而獲得折射率低之中空矽微粒子，使用此中空矽微粒子而得之透明被膜，其折射率低、防止反射性能優良。

如上所述本發明之中空矽微粒子，其平均粒子徑在 5nm ~ 2 μ m 之範圍；平均粒子徑小於 5nm 時，因中空而得低母型卡止具之效果很小，平均粒子徑大於 2nm 時，透明性極端不良，擴散反射（Anti- Glare）增大；使用本發明之塗佈材料組成物以形成之被膜，因用途上之需要必須具有很高的透明性，例如顯像銀幕之最表面等的防止反射用；因此中空矽微粒子之使用粒子徑在 5 ~ 100nm 之範圍內較佳；本發明之使用粒子徑係由透過型電子顯微鏡觀察而得之

五、發明說明(16)

數平均粒子徑。

上述之中空矽微粒子的製造方法，日本專利第 2001-233611 號公報 (P2001- 233611A) 上有詳細的記載，本發明之塗佈材料組成物中使用之中空矽微粒子，以其記載之方法為基礎，業者可以製造。

本發明之塗佈材料組成物的一種形態是，上述以 SiX_4 (X 表示水解可能之置換基) 代表之四官能水解可能之有機矽烷，其部份水解物及水解物，和此等之縮合物 (即矽氧樹脂 - M)，由其中至少選擇一種做為基質形成材料；此等材料中之任何一種，其中空矽微粒子之分散安定性優良；其他之金屬氧化物微粒子或有機系中空微粒子之分散安定性並不良好，其所得乾燥被膜之機械強度也有比矽系中空微粒子為小之傾向；不過，其他之金屬氧化物微粒子或有機系中空微粒子，其外殼最表面以矽系材料被覆時，分散安定性、乾燥被膜之機械強度都可以提昇，此時即可適用於本發明；此等四官能水解可能之有機矽烷及其由來之材料、三官能水解可能之有機矽烷、二官能水解可能之有機矽烷、其部份水解物及水解物、以及此等矽烷之縮合生成樹脂做為基質形成材料時比較之；四官能水解可能之有機矽烷及其由來之材料所得之「薄膜狀物」之折射率較小、被膜之架橋密度較高。

適用於本發明之塗佈材料組成物的基質形成材料之四官能水解可能之有機矽烷，以下式 (2) 可以代表四官能烷氧基矽烷。

五、發明說明 (17)



上述化學式 (2) 中之烷氧基 [OR] 之 [R] 爲一價之烴基時，並沒有特別的制限，以碳原子數 1 ~ 8 之一價烴基較爲適合；可以使用甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基等之烷基；烷氧基中所含烷基，其碳原子數 3 以上之直鏈狀者可以使用正丙基、正丁基等，具有側鏈的可以使用異丙基、異丁基、第三丁基等。

使用四官能烷氧基矽烷等之四官能水解可能之有機矽烷以調製矽氧樹脂 - M 時，將四官能水解可能之有機矽烷行水解（以下含部份水解）後縮合之即得；所得矽氧樹脂 - M 之重量平均分子量沒有特別的制限，對塗佈材料組成物而言，以矽氧樹脂 - M 之使用比率較少，而能使被膜獲得較大的機械強度，其重量平均分子量以 200 ~ 2000 之範圍最爲適宜；重量平均分子量小於 200 時，被膜形成之能力變差，超過 2000 時，被膜之機械強度恐會劣化；對於不需要高機械強度之用途，爲使基質本身之折射率變小，提高平均分子量至 2000 以上有其效果：分子量之測定以後述之 GPC 測定之。

一般而言，四官能水解可能之有機矽烷（以 SiX_4 代表）經水解，縮合而得之矽氧樹脂 - M，其分子內之未反應基（也就是水解可能之置換基 X，有一部份當殘留狀態）經縮合而高分子化（含低級聚合體）；使用本發明之塗佈材料組成物形成被膜時，做爲基質形成材料之矽氧樹脂 - M，其分子內有未反應基殘留，形成之基質也含有未反應之置換基

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (18)

，乾燥所得之被膜經超過 300 °C 高溫之熱處理而得硬化被膜，未反應基之分解，並沒有對最終所得硬化被膜的折射率帶來不良的影響；熱處理通常在 50 ~ 300 °C 進行，可為 50 ~ 150 °C，特別在 50 ~ 120 °C 之較低溫進行時，未反應基並未分解，直接殘留在硬化被膜中；其結果，基質之折射率，恐有上昇之不良影響。

考慮及此時，以四官能水解可能之有機矽烷的完全水解物做為基質之形成材料，比部份水解物適宜；或者使用完全水解物來調製矽氧樹脂 - M，以當做基質形成材料，較部份水解物為適合；使用完全水解物時，基質之形成材料一般為分子量 2000 以上之高分子物質，所得乾燥被膜，其機械強度並不十分強大，此可適用於顯像銀幕之最表面以外的，不需強大機械強度的用途；完全水解物之分子末端僅含有 - OH 基，使用此完全水解物以形成被膜時，被膜所具有之殘留基，僅有 - OH 基，因而被膜表面具有優良之親水性，表面水滴接觸角較小。

對於要求強大機械強度之用途，以分子量 600 ~ 2000 之矽氧樹脂 - M 最為有效，可用部份水解物以得到此分子量範圍之矽氧樹脂 - M；由矽氧樹脂 - M 形成之基質，其本身之折射率大於使用由完全水解物所得矽氧樹脂 - M 所形成基質之折射率，低分子量之矽氧樹脂 - M 所形成之乾燥被膜有高多孔度之傾向；其結果使乾燥被膜中之中空矽微粒子與矽氧樹脂 - M 之縮合物（即黏著成份）所佔之比率昇高（被膜之折射率隨之變小），被膜之機械強度得以保持；使用

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (19)

分子量超過 2000 之矽氧樹脂 - M 時，不管中空矽微粒子與矽氧樹脂 - M 之縮合物的比率多少，都不能對機械強度有所期待。

具體的說，本發明之塗佈材料組成物，對於不需強大機械強度之用途，以使用矽氧樹脂 - M 做為基質形成材料，將此塗佈於石英玻璃之基材表面，塗膜厚度達 100nm 乾燥之，經 100 °C 之熱處理所得之硬化被膜，其表面水滴接觸角在 20 度以下，最好在 10 度以下（實質上之下限為 0 度）較適宜；也就是說，使用這樣的矽氧樹脂 - M 做為基質形成材料時，被膜就是以低溫處理，其未反應基除了 - OH 以外都不會殘留，硬化被膜之折射率上昇比較容易抑制；相反的，使用上述表面水滴接觸角大於 20 度之矽氧樹脂 - M 時，被膜若不經較高溫度之熱處理，硬化被膜之折射率上昇，則難以抑制；又，使用分子量在 2000 以下之矽氧樹脂 - M 時，以上述之方法測定表面水滴接觸角，因為基質內有未反應基殘留之故，其表面水滴接觸角不能達到 20 度以下；本發明之塗佈材料組成物所形成被膜之水滴接觸角，隨使用之中空微粒子的種類、矽氧樹脂 - M 的種類，其分子量、中空微粒子與矽氧樹脂 - M 縮合物的所佔比率而異；例如中空微粒子使用中空矽微粒子、基質形成材料使用四官能烷氧基矽烷之部份水解物及 / 或水解物而得之矽氧樹脂 - M 時，矽氧樹脂 - M 之分子量大於 2000，此矽氧樹脂 - M 單獨乾燥被膜之水滴接觸角在 20 度以下，不管塗佈材料組成物中空矽微粒子與矽氧樹脂 - M 之比率以及被膜之熱處理溫度

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明（20）

，硬化被膜之表面水滴接觸角可達 20 度以下；矽氧樹脂 - M 之分子量 2000 以下時，被膜若於氧化大氣中 300 °C 以上之高溫進行熱處理，不管塗佈材料組成物中之中空矽微粒子與矽氧樹脂 - M 之比率，硬化被膜之表面水滴接觸角可達 20 度以下；熱處理溫度在 300 °C 以下，塗佈材料組成物中，中空矽微粒子與矽氧樹脂 - M 之比率小於 60/40 時，硬化被膜之水滴接觸角有不能達到 20 度以下之傾向。

本發明之塗佈材料組成物，其所含中空微粒子之量與基質形成材料之量，以任何適當之比率均可；一般來說，中空微粒子與基質形成材料之重量比（即中空微粒子重量 / 基質形成材料重量），以 30/70 ~ 95/5 為適宜；例如使用矽氧樹脂 - M，而其分子量大於 2000 時，其重量比以 30/70 ~ 60/40 為佳，其分子量小於 2000 時，其重量比則以 70/30 ~ 90/10 較佳。

被膜中之中空微粒子（如中空矽微粒子）所佔之比率多，則雖然被膜之折射率可以降低，但是相反的其機械強度也會下降；中空矽微粒子之比率較多，相對的比率較少的基質形成材料，必須提高其被膜之機械強度；因此之故，於使用四官能水解可能之烷氧基矽烷或由其而來之縮合性矽氧樹脂 - M 做為基質材料（特別是矽氧樹脂 - M 之分子量在 2000 以下時），當其被膜形成之際，經縮合而形成基質，其架橋密度可以提高。

調製基質形成材料，於矽烷化合物（1）（特別是四官能烷氧基矽烷等之四官能水解可能之有機矽烷）行水解時，

五、發明說明 (21)

基於需要可以使用觸媒；使用之觸媒沒有特別的限制，以容易進行部份水解物及/或水解物之二次元架橋構造，其縮合化合物易於多孔質化、以及能縮短水解所需時間等來評估，則酸觸媒（或酸性觸媒）較為適合；此酸觸媒沒有特別的限制，可以使用有機酸 [如醋酸、氯醋酸、檸檬酸、安息香酸、二甲基丙二酸 (Di Methyl Malonic Acid)、蟻酸、丙酸、戊二酸 (Glutaric Acid)、乙醇酸 (Glycollic Acid)、馬來酸 (Maleic Acide)、丙二酸 (Malonic Acid)、甲苯磺酸 (Toluene Sulfonic Acid)、草酸等]、無機酸 (如鹽酸、硝酸、鹵化矽烷等)、酸性液狀 (Sol 狀) 充填劑 [如酸性膠矽 (Colloidal Silica)、氧化二氧化鈦液 (氧化 Titaniasol) 等] 等，可以使用一種或一種以上；烷氧基金屬 (Alkoxide) 之水解如有需要 (不必強大之機械強度時) 可加溫進行，特別是在 40 ~ 100 °C 之溫度下 2 ~ 100 小時之水解反應，未反應之烷氧基可無限的減少，其結果可使基質本身之折射率下降，適宜使用；在上述溫度範圍、時間範圍之外進行水解時，未反應烷氧基恐有殘留之慮；上述酸性觸媒也可以如下之鹼性觸媒代替之，鹼性觸媒可以使用，如氫氧化鈉、氫氧化鈣等之鹼金屬或鹼土金屬之氫氧化物的水溶液、氨水、胺類之水溶液等之鹼觸媒（或鹼性觸媒）；不過，使用鹼觸媒時容易形成三次元之架橋，其結果使乾燥被膜之多孔度降低，也易起膠化現象，還是以酸觸媒較為適宜；本發明灰塗佈材料組成物，其基質形成材料如具有水解置換基時，亦可包含上述水解觸媒。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(22)

本發明之塗佈材料組成物係由包括上述之中空微粒子(最好是中空矽微粒子)以及上述之基質形成材料而成;由塗佈材料組成物塗佈於基材上形成塗膜,以及基質形成材料至少要有部份起水解為宜之觀點來看,以含有水或水與其他液體之混合物較為適合;此其他液體為親水性有機溶媒,如甲醇、乙醇、異丙醇(IPA)、正丁醇、異丁醇等低級脂肪族醇類;乙二醇、乙二醇(單)丁醚(Ethylene Glycol Mono Butyl Ether)、醋酸乙二醇(單)乙醚等之乙二醇誘導體;二乙二醇、二乙二醇(單)丁醚等之二乙二醇誘導體;以及雙丙酮醇(Di Acetone Alcohol)等,可以一種或二種以上選自上述所成群之有機溶媒使用之;也可用一種或兩種以上之下列所成群之溶媒與上述之親水性有機溶媒併用之,如甲苯、二甲苯、己烷、戊烷、醋酸乙酯、醋酸丁酯、甲基乙基酮、甲基異丙基酮、甲基乙基酮肟(Methyl Ethyl Ketoxime)等。

本發明之塗佈材料組成物之基質形成材料,可以下列三種形態(a)、(b)、及(c)分類之;

(a)一種形態是,以上述之矽烷化合物(1)(以四官能水解可能之有機矽烷為宜,最好是以四官能水解可能之烷氧基矽烷為佳)做為基質之形成材料;矽烷化合物(1)在塗佈材料組成物之調製期間,及/或調製後塗佈於基材上之塗膜乾燥期間,在水之存在下縮合而形成基質;所謂「調製」是指將塗佈材料組成物之構成成份,調配混合之的意思。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (23)

(b) 另一種形態是，以聚矽氧烷 (2) (以縮合性矽氧樹脂 - M 為佳) 做為基質形成材料；聚矽氧烷化合物 (2) 於塗佈材料組成物之調製期間，及/或調製後塗佈於基材上之塗膜乾燥期間，在水之存在下縮合形成基質；縮合之生成程度，比上述含有矽烷化合物 (1) 之基質形成材料為小。

(c) 再一種形態是，以聚矽氧烷 (1) (以矽氧樹脂 - M 為宜) 做為基質形成材料，此化合物實質上是不含羥基及水解可能置換基之化合物；聚矽氧烷化合物 (1) 於塗佈材料組成物之調製期間、以及調製後塗佈於基材上之塗膜乾燥期間，沒有縮合反應而形成多孔質之基質。

以本發明之塗佈材料組成物所得之被膜，含有中空微粒子以及多孔質基質，其空隙率為 10 ~ 95% ，以 30 ~ 80% 較佳，最好在 40 ~ 60% 之範圍；於空隙率很大時，可以形成具有低折射率之被膜；在塗佈材料組成物調製之際，可以適應中空微粒子及基質形成材料在配方上之種之變化，而達成上述範圍之空隙率；此空隙率可以 XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) 測定被膜中以固體存在的元素種類以及平均元素比率，由此比率可算出固體份之真密度 (ds) ；又，不能測出氫時，由於其原子量很小，可以忽略；被膜之厚度以橢圓對稱器 (Ellipsometer) 測定之，進而求得被膜之重量；為使測定誤差減小，以鋁箔做為基板，基板之尺寸為 300 公厘正方，形成被膜之厚度以約 1mm 為佳；由被膜之厚度及面積可求得被膜之假體積，再由被膜之重

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (24)

量及被膜之假體積求得被膜之假密度 (df) : 空隙率可由下式算出:

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

爲因應需要而加入其他成份時，空隙率也可以改變。

本發明之塗佈材料組成物，包含有上述 (a) 及 (b) 之形態的基質形成材料時，以含有基質形成材料架橋用硬化觸媒爲佳；將塗佈材料組成物在基材上塗佈之，形成塗膜乾燥之際，硬化觸媒可促進縮合反應，使被膜中之架橋密度昇高，有提高被膜之耐水性、耐鹼性之效果：此等硬化觸媒包含金屬螯合化合物 (Chelate Compound、如鈦螯合化合物、鋯螯合化合物等)、有機酸等；金屬螯合化合物，在以四官能烷氧基矽烷爲原料，調製基質形成材料時特別有效。

特別適宜的硬化觸媒是有機鋯 (Zirconium Zr)，如上述之硬化觸媒的效果，使用有機鋯時，特別顯著；有機鋯沒有特別的限制，如一般式： $ZrO_n R^2_m (OR^1)_p$ (其中 m 、 p 爲 $0 \sim 4$ 之整數， n 爲 0 或 1 ， $2n + m + p = 4$)。

此化學式中之烷氧基 (OR^1) 之官能基 (R^1) 可以使用與式 (2) 相同者； R^2 可使用如 $C_5H_7O_2$ (Acetyl Acetate 錯體)、 $C_6H_9O_3$ (Ethyl Aceto Acetate 錯體) 等； R^1 與 R^2 ，可在 1 分子中以相同或相異之基存在；特別是在 $Zr (OC_4H_9)_4$ 、 $Zr (OC_4H_9)_3 (C_5H_7O_2)$ 以及 $Zr (OC_4H_9)_2 (C_5H_7O_2) (C_6H_9O_3)$ 等有機鋯中，至少使用一種，就可使被膜之機械強度有更上一層的提昇；使用聚矽氧烷化合物 (2) (例如四官能水

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (25)

解可能之烷氧基矽烷經縮合而得之矽氧樹脂 - M) 對中空矽微粒子之比率較少之塗佈材料組成物形成被膜時，此被膜之機械強度會有不足之情況，添加有機鋇後其機械強度可以增加；此塗佈材料組成物塗佈於基材上後，以較低的溫度 100 °C 乾燥之，其後以此溫度熱處理之，所得之硬化被膜，為不添加有機鋇之被膜，再行 300 °C 以上之熱處理，可得與通常相同程度之強度。

有機鋇之添加量以二氧化鋇 (ZrO_2) 換算之，在塗佈材料組成物之固形份全量的 0.1 ~ 10 重量%之間為宜；添加量低於 0.1 重量%時，恐見不到有機鋇之效果，超過 10 重量%時，塗佈材料組成物恐會起膠化、凝集等現象；固形份是指於氧化大氣中 300 °C 以上之溫度下加熱之，其加熱殘份對塗佈材料組成物全重量之重量%；以中空矽微粒子做為中空微粒子、矽化合物做為基質形成材料，則其加熱殘份為此二種材料所生成，由中空微粒子加入之重量以及基質形成材料之縮合化合物換算重量（如為四烷氧基矽烷時，存在的 Si 換算成 SiO_2 之重量；為三烷氧基矽烷時；則換算成 $SiO_{1.5}$ 之重量），可求出固形份之重量。

本發明之塗佈材料組成物，以含有如矽粒子（以下簡稱「矽粒子」）之非中空微粒子為宜；由於此種非中空微粒子之共存，而使形成之被膜的機械強度得以提高，亦能改善表面平滑性及耐龜裂性。

上述之矽粒子之形態沒有特別的限制，如粉體狀之形態、溶膠 (Sol) 狀之形態都可以；矽粒子為溶膠狀之形態

五、發明說明 (26)

，即使用膠體矽 (Colloidal Silica) 時，並沒有特別的限制，如水分散膠體矽或醇類等之親水性有機溶媒分散之膠體矽均可使用；一般而言，膠體矽之固形份 (矽) 含有量在 20 ~ 50 重量 % 之間，以此值可以決定矽之調配量。

使用水分散膠體矽時，此膠體矽中除了固形份之外存在的水，可以在矽烷化合物 (1) (如四官能水解可能之有機矽烷) 水解時使用；此水解時之水量，水分散性膠體矽之水應算進去；水分散性膠體矽通常由水玻璃製成，很容易由市販品取得。

有機溶媒分散膠體矽是，上述水分散膠體矽之水由有機溶媒置換而成，很容易調製；此種有機分散膠體矽，和水分散膠體矽一樣，很容易由市販品取得；使膠體矽分散之有機溶媒的種類，沒有特別的限制，可以使用如甲醇、乙醇、異丙醇 (IPA)、正丁醇、異丁醇等之低級脂肪族醇類；乙二醇、乙二醇 (單) 丁醚、醋酸乙二醇 (單) 乙醚等之乙二醇誘導體；二乙二醇、二乙二醇 (單) 丁醚等之二乙二醇誘導體，以及雙丙酮醇等之親水性有機溶媒；可以一種或兩種以上選自上述所成群之有機溶媒使用之；也可用一種或兩種以上之下列所成群之溶媒與上述之親水性有機溶媒併用之，如甲苯、二甲苯、己烷、戊烷、醋酸乙酯、醋酸丁酯、甲基乙基酮、甲基異丙基酮、甲基乙基酮肟等。

非中空之微粒子 (即外殼之內部並非空洞者)，如上述之矽粒子，其添加量以對塗佈材料組成物之固形份全量

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(27)

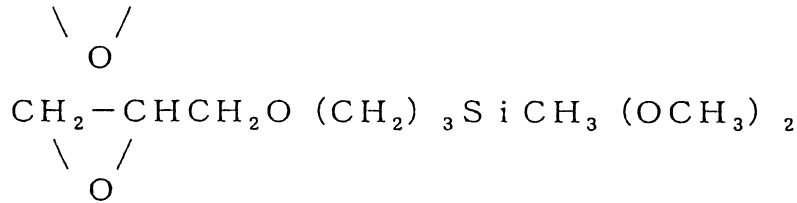
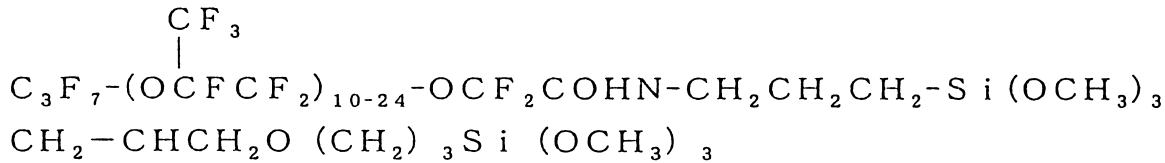
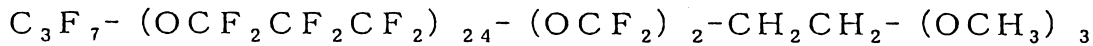
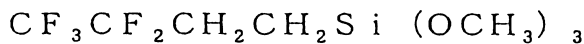
而言，在 0.1 ~ 30 重量%之間為宜；低於 0.1 重量%時，此矽粒子之添加效果恐見不到，超過 30 重量%時，被膜之折射率恐有昇高的不良影響。

本發明之塗佈材料組成物，為形成具低折射率之被膜，此被膜可以帶有顏色；於塗佈材料組成物中加入色素化合物，被膜之顏色可以加以調整；色素化合物對於有機、無機並沒有特別的限制，在對被膜之折射率沒有太大影響之範圍內，可以調整所期望的色調，可以市販品適量添加之。

本發明之塗佈材料組成物，以含有矽烷偶合劑較佳；使用含有矽烷偶合劑之本發明的塗佈材料組成物，其於基材上形成被膜時，基材與被膜之間的密著性會增強；對乾燥被膜、特別是硬化被膜之表面有授與撥水性之效果；為授與乾燥被膜，特別是硬化被膜表面之撥水性，以矽烷偶合劑最為適宜；矽烷偶合劑為含氟元素者，即所謂之氟系矽烷偶合劑；但是含有氟元素之矽烷偶合劑，不能使基材與被膜之間的密著性增加，以其和氟系之外的偶合劑併用為佳；本發明之塗佈材料組成物中，含有氟系矽烷偶合劑用為佳；本發明之塗佈材料組成物中，含有氟系矽烷偶合劑之主要目的，在授與被膜表面之撥水性，因而不希望和基質形成材料行共聚合反應，不進行共聚合，被膜形成時氟系矽烷偶合劑會移向表面，期望被膜形成時在被膜表面進行縮合。

適宜之矽烷偶合劑，可以使用如下之具體例子。

五、發明說明 (28)



特別的，後二者矽烷偶合劑可提高密著性。

本發明之塗佈材料組成物，更可以含有光半導體微粒子；光應對型，如紫外線光應對型之光半導體，是所謂的光觸媒，其一經光照射即活躍起來，產生活性氧等之活性基種，此活性基種之氧化力非常強，可提供將被膜表面附著之有機污物（如指紋、「一般為油酸」）分解除去之效果（所謂防污染效果、「Self Clean」）；又，此光半導體之被膜表面會形成-OH基，可提供超親水性之效果；後者之效果，具有授與被膜表面防止帶電之機能（塵埃不易附著之機能）；塗佈材料組成物含有光半導體微粒子時，可以提供被膜這些效果。

特別適宜之光半導體微粒子是，含有可視光應對型之光半導體微粒子；是所謂的可視光應對型光觸媒半導體材料[如二氧化鈦等之金屬塗料（Dope）型、二氧化鈦之缺氧型、二氧化鈦金紅石（Rutile）型、二氧化鈦氮置換型等]之微粒子；此時，由於室內之照明光或顯像銀幕內部之發光，可以發現上述之防污染效果及防止帶電機能；其添加量

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (29)

沒有特別的限制，依被要求之防污染水準、防止帶電水準，可以選擇適宜的光半導體種類及其用量；一般而言，光半導體材料是高折射率材料，含有光半導體材料，被膜之折射率會增加，以少量添加為宜；為發揮充分的防污染水準、防止帶電水準，必須添加光半導體材料而導致被膜之折射率大幅上揚時，必要時光半導體微粒子之形狀變為中空形態。

添加光半導體微粒子時，基質以選擇來自矽氧樹脂 - M 形成者以及來自全氟樹脂者為宜，任何一方均以矽或氟元素之含量大者為佳；由於光半導體之分解效果，使黏著之能力消失，切斷了矽及氟以外之結合；相反的，使用矽氧樹脂 - M 做為基質形成材料時，分子構造之一部份因光半導體之分解效果，而將以 C - C 結合為主體，且易於分解之有機官能基導入基質形成材料中，使硬化被膜之折射率有可能下降。

本發明之塗佈材料組成物，以含有多孔質充填劑為佳；充填劑如中空形態者，有細孔者 (Micro Pore)、粗孔者 (Macro Pore)，任一形態均可使用；材質沒有特別的限制，以有機質的為宜，如碳系、氟系之材料的充填劑為佳；

此類充填劑加入本發明之塗佈材料組成物中，以使被膜獲得低折射率者為佳，具有此效果之構造物亦適合使用；可以使用之充填劑，如由有機材料之外殼形成之中空微粒子、矽氣溶膠 (Silica Aerosol) 微粒子、中度多孔性 (Mesoporous) 矽微粒子、碳奈米管 (Carbon Nano Tube) 等

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明（30）

；其中有機材料，如四氟化乙烯樹脂（PTFE）、四氟化乙烯-全氟烷氧基-乙烯共聚合樹脂（PTA）、四氟化乙烯-六氟化丙烯共聚合樹脂（FEP）、乙烯-四氟化乙烯共聚合體（ETFE）、聚氯三氟乙烯共聚合體（PCTFE）、乙烯-氯三氟乙烯共聚合體（ECTFE）、聚偏氟乙烯（Poly Vinylidene Fluoride、PVDF）、聚氟化乙烯（PVF）等等。

從降低被膜之折射率的觀點來看，本發明之塗佈材料組成物，以含有金屬氟化物之充填劑為佳；此金屬氟化物之充填劑，可以使用氟化鈣（ CaF_2 ）、氟化鈉（ NaF ）、氟化鎂（ MgF_2 ）等；又，基質形成材料如由矽氧樹脂-M而來時（特別是四官能烷氧矽烷之部份水解物或水解物），為为了提高分散性及硬化被膜之機械強度，以矽被覆在金屬氟化物之充填劑表面較佳。

本發明之塗佈材料組成物，以含有導電性材料為宜；導電性材料以任何形態呈現都可以，如微粒子、纖維、晶鬚（Whisker）等；導電性材料以具有防止帶電機能、吸收電磁波機能等為宜；導電性材料，可以使用金、銀、鉑、銅、鎳等金屬；錫塗佈氧化銦（ITO）、銻塗佈氧化錫（ATO）、 ZnSb_2O_6 、二氧化錫、 $\text{TiO}_2 \cdot x$ （ x 為大於0，小於2之數值）等金屬氧化物；碳黑、石墨等碳系材料；含有導電性材料之塗佈材料組成物用於適當之基材上，可授與導電性材料固有之機能，同時可授與補正色調之機能，以用在必須補正色調之用途（如PDP用光學濾光鏡）；導電性金屬氧化物具有遮蔽紅外線機能，可同時授與防止帶電機

五、發明說明 (31)

能、吸收電磁波機能、補正色調機能、遮蔽紅外線機能；其添加量沒有特別的限制，與光半導體一樣的，導電性材料一般為高折射率材料，會使被膜之折射率上昇，以少量使用為宜；為充分發揮防止帶電機能、吸收電磁波機能必須添加至必要量，而導致被膜之折射率大幅上昇時，必要使導電性材料之形狀變成中空形態。

本發明之塗佈材料組成物，因應需求可添加平滑材料、粘度調整劑等等。

本發明之塗佈材料組成物中，上述如矽氧樹脂 - M 之基質材料內可以添加中空矽微粒子，因應需求，也可以添加上述之其他成份；此時塗佈材料組成物與其他固形份之重量比率沒有特別的限制，中空矽微粒子與矩陣組織材料之合計固形份/其他之固形份以 99 /1 ~ 70/30 之範圍為宜，以 99 /1 ~ 80/20 較佳，其他之固形份比 30 多時，被膜之機械強度恐難以獲得；所謂其他之固形份，以前已述及之固形份減去中空矽微粒子之與基質形成材料之合計固形份的差即是。

由上述所得之塗佈材料組成物，可以有機溶媒或水稀釋之；當塗佈材料組成物調製之際，也可用有機溶媒或水將個個成份預先稀釋之；稀釋時之有機溶媒沒有特別的限制，可用甲醇、乙醇、異丙醇 (IPA)、正丁醇、異丁醇等低級脂肪族醇類；乙二醇、乙二醇 (單) 丁 (基) 醚、醋酸乙二醇 (單) 乙醚等之乙二醇誘導體；二乙二醇、二乙二醇 (單) 丁醚等之二乙二醇誘導體以及雙丙酮醇等；可

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (32)

以一種或二種以上選自上述所成群之有機溶媒使用之；也可用一種或兩種以之下列所成群之溶媒與上述之親水性有機溶媒併用之，如甲苯、二甲苯、己烷、戊烷、醋酸乙酯、醋酸丁酯、甲基乙基酮、甲基異丙基酮、甲基乙基酮肟等等。

如上所述調製而成之塗佈材料組成物，塗佈於基材表面形成塗膜，塗膜乾燥後可得低折射率之被膜，接著可獲得表面已形成具有低折射率被膜之物品，即獲得塗裝品；此被膜形成時，氣相法較液相法更容易得到大面積之被膜，可以高速度形成被膜。

使用塗佈材料組成物以形成被膜之基材，並沒有特別的制限，可以使用以玻璃為代表之無機系基材、金屬基材、以及聚碳酸酯、聚對苯二甲酸酯、丙烯酸樹脂、氟樹脂、三乙醯基纖維素 (Tri Acetyl Cellulose)、聚醯亞胺樹脂 (Poly Imide) 等代表之有機系基材；基材之形狀，可使用板狀、薄膜狀等；此基材可單獨使用，亦可與異種材料成積層使用；於基材表面預先塗佈之別層，至少形成一層也可以；別層有紫外線硬化型硬塗 (Hard Coat) 層、電子線硬化型硬塗層、熱硬化型硬塗層等；硬塗層之材質可大略分為，以丙烯酸樹脂、氨基甲酸酯樹脂為主體之有機樹脂系及矽氧樹脂系；在硬塗層中添加上述之帶電防止劑、色素等也可能授與防止帶電機能、遮蔽紅外線機能、補正色調機能、吸收電磁波機能；硬塗層內添加大粒子系 ($1\mu\text{m}$ 以上) 之粒子，可能授與 AG (Anti-Gleizing、耐灰粘化) 之機

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (33)

能；硬塗層之折射率升高時，與其上形成之低折射率硬化被膜之折射率差變大，可達到低反射性及高透過性；基材薄膜上添加帶電防止劑、色素等，亦可能授與同樣的機能，自不待言。

本發明之塗佈材料組成物，使用矽氧樹脂 - M (特別是四官能烷氧基矽烷之部份水解物或水解物) 做為基質形成材料時，被膜之下一層含有矽烷偶合劑、金屬氧化物 (特別是二氧化矽) 微粒子，可以提高硬化被膜與其之密著性；當然，被膜之下一層之黏著成份為矽系樹脂時，其密著性可增強自不待言。

以本發明之塗佈材料組成物形成之被膜，其上可以形成一個或以上之層；具體的說，為授與表面之防污染性 [撥水性 (Easy Clean)]，以氟處理，撥水性矽氧處理之撥水處理，以形成撥水層；撥水處理，有以氟系、矽氧系偶合劑塗佈之方法，有蒸著附著之方法；其撥水層之膜厚，以不影響反射、透過特性之 $50\mu\text{m}$ 以下為必要；又，為授與表面之防污染性 (分解性，即 Self-Clean)，以形成含有光半導體之塗佈層為佳；其形成之方法，有液體塗佈法、蒸著法、噴鍍法 (Sputter)、CVD 法等；此時其膜厚，以不影響反射、透過特性之 $50\mu\text{m}$ 以下為必要。

為提高透明電極之透過率，在透明電極與基材之間，使用本發明之塗佈材料組成物以形成被膜，是很適宜的；一般的透明電極是以 ITO、IZO 形成的，其形成方法以蒸著、噴鍍、塗佈 (ITO 或 IZO 微粒子分散和黏著成份之塗佈

五、發明說明 (34)

材料組成物之塗佈)等之任一法行之均可;透明電極之膜厚沒有限制,隨透明電極用途之不同,可選擇適當的膜厚。

使用本發明之塗佈材料組成物形成之被膜,於其上形成高折射率層,可以形成優良之增反射層(即光反射增多之膜);在各種反射板基材上,以本發明之塗佈材料組成物形成被膜,其與高屈折層(材料及形成方法均無限制)依順序積層之,最外表面如為高折射率時,即形成增反射膜。

當塗佈材料組成物於基材表面塗佈時,為形成均一之被膜,提高被膜與基材之密著性,基材之表面以經前洗淨處理為佳;前洗淨之方法,有鹼洗淨、氟化銨洗淨、等離子體(Plasma)洗淨(包含減壓 Plasma 及大氣壓 Plasma)、UV 臭氧洗淨、氧化銻洗淨、電暈(Corona)放電洗淨等。

塗佈材料組成物塗佈於基材之表面時,其塗佈方法沒有特別之限制,可以使用毛刷塗刷、噴霧塗佈、浸漬(Dip Coating)、滾輪塗佈、凸板塗佈(Gravure Coat)、微凸板塗佈、流動(Flow)塗佈、簾式(Curtain)塗佈、刀式(Knife)塗佈、旋轉式(Spin)塗佈、桌式(Table)塗佈、平板(Sheet)塗佈、枚葉塗佈、板牙式(Die)塗佈、棒式(Bar)塗佈、反向式(Reverse)塗佈、罩蓋式(Cap)塗佈等通常之各種塗佈方法,使用噴墨塗佈機(Ink Jet Coater)於晶體點陣上塗佈之方法等。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (35)

基材表面形成之被膜經乾燥後，立即進行熱處理較為適宜；經熱處理後可以增強被膜之機械強度；熱處理時的溫度沒有特別的限制，熱處理後之被膜，本說明稱之為「硬化被膜」(Hardened Coating)。

本發明之塗佈材料組成物中之中空微粒子與基質形成材料以稀釋劑稀釋之，塗佈於基材上形成塗膜，經乾燥形成具有矽氧烷結合之被膜，在氧化大氣下行熱處理而除去不必要的置換基，可形成實質上由二氧化矽(折射率 1.47)形成之被膜；此熱處理可使基質之安定增加、機械強度提高、置換基存在之領域變成空隙；經熱處理，可於短時間內達到最終之機械強度。

此熱處理，某些種類之矽化合物必須在 300 °C 以上之高溫處理，以較低溫度處理時，硬化被膜內會有如烷氧基金屬基之未反應基殘留，使折射率不能降至 1.47；不過，對於後述之別種矽化合物，於較低溫度 100 ~ 300 °C 下行熱處理，其殘留之未反應基非常少，可達成 1.47 或其附近之折射率，甚至可達 1.47 以下。

使用以四官能烷氧基矽烷形成之矽氧樹脂 - M 做為基質形成材料之塗佈材料組成物，其於形成被膜時，以 100 ~ 300 °C 之低溫(溫度以 50 ~ 150 °C 較佳)進行 5 ~ 30 分鐘之熱處理；於此低溫進行熱處理，也可以和進行高溫熱處理獲得實質相同的機械強度之故，被膜形成之成本可能下降；高溫熱處理時，基材之種類沒有限制，但是如使用玻璃基材時，其熱傳導率較低，溫度上昇與冷卻需要較長的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (36)

時間，高溫熱處理時處理速度慢，相反的低溫熱處理之處理速度較快。

基材表面形成被膜之膜厚，可依使用用途、目的等適宜選擇之，膜厚沒有特別的限制，以 $0.01 \sim 10.0 \mu\text{m}$ 之範圍為宜，為抑制被膜發生龜裂以 $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 之範圍為佳。

使用本發明之塗佈材料組成物，可容易形成具低折射率之被膜；隨使用材料種類及用量之不同而異，使用本發明之塗佈材料組成物時，被膜之折射率一般在 $1.10 \sim 1.40$ 之間，以 $1.25 \sim 1.35$ 為佳；使用之中空矽微粒子，其中空微粒子之外殼厚度為 $5 \sim 10\text{nm}$ 、平均徑為 $30 \sim 100\text{nm}$ 、外殼材料為矽；而使用之基質形成材料為四官能矽氧樹脂 - M；此塗佈材料組成物其硬化被膜之折射率為 $1.10 \sim 1.40$ ，以 $1.10 \sim 1.35$ 為佳，以 $1.20 \sim 1.30$ 最佳。

以本發明之塗佈材料組成物形成之被膜，適用於防止反射用途；基材之折射率為 1.50 以下時，此基材之表面形成折射率 1.50 以上之被膜做為中間層，中間層之表面以本發明之塗佈材料組成物形成被膜是有效的方法；形成中間層的被膜，可以眾所周知之高折射率材料形成之，中間層之折射率在 1.50 以上時，與本發明之塗佈材料組成物形成之被膜的折射率差變大，可以獲得防止反射性能優異的防止反射基材；又，為緩和防止反射基材被膜之著色，在中間層可形成折射率不同之複數層；防止反射之用途，有顯像銀幕（其最表面）、光學過濾鏡、保護過濾鏡、各種透鏡、汽車之視鏡及玻璃（側視鏡、前窗玻璃、側窗玻璃、

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明(37)

後窗玻璃之內面等)、其他車輛用玻璃、建材玻璃、銀幕等等;本發明提供具有以本發明之塗佈材料組成物形成被膜之物品的塗裝品。

防止反射之特殊用途,有半導體電路之形成、濾色鏡之形成、透明電極等之晶體點陣形成等等;一般的光蝕刻法也使用,爲了形成更微細之晶體點陣,都以紫外線雷射做爲光源;爲防止紫外線雷射之反射光對晶體點陣之微細化產生不良影響,有必要形成防止反射膜;使用本發明之塗佈材料組成物所得之被膜也能適用,特別是中空矽微粒子以及做爲基質形成材料之上述矽氧樹脂,在紫外域不會吸收,因此其被膜對形成優質的微細晶體點陣有效。

以本發明之塗佈材料組成物,塗佈於玻璃等透明基材上形成低折射率之被膜,其表面形成以錫塗佈氧化銦(ITO)爲代表之透明電極層,可以用來製造光抽出效率優良之液晶顯像幕的LED背光(Backlight)、有機電致發光(Electroluminescence、EL)背光、無機EL背光等之元件、螢光體發光元件等;本發明提供具有以本發明之塗佈材料組成物形成被膜之元件的塗裝品。

以本發明之塗佈材料組成物,塗佈於玻璃等透明基材上形成低折射率之被膜,可使用於提昇基材之光透過率或反射率之用途;此類用途,有接觸面板(Touch Panel)用基板、背光單品零件(如導光板、冷陰極管、反射薄板等)、液晶亮度提昇薄膜(稜鏡、半透過薄膜等)、太陽電池最表層材料、照明燈、反射鏡、LCD濾色鏡、各種反射板

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 (38)

、加寬雷射光源等等；本發明提供具有以本發明之塗佈材料組成物形成被膜之物品的塗裝品。

發明之效果

如上所述，本發明之塗佈材料組成物，係因含有以中空微粒子及多孔質基質形成之基質形成材料之故，組成物塗佈於基材上乾燥後，所得之被膜的折射率可以降低；特別的是，本發明之基質形成材料，含有由 SiX_4 (X 為水解可能置換基) 為代表之四官能水解可能之有機矽烷的部份水解物及 / 或水解物得來之矽氧樹脂 - M，與平均粒子徑為 $5\text{nm} \sim 2\mu\text{m}$ 、外殼之內部呈空洞而形成之中空矽微粒子時，可使被膜之折射率下降，同時以矽氧樹脂 - M 形成基質時，被膜不經高溫處理，只以低溫處理也能確保其機械強度。

實施方式

[實施例]

以實施例對本發明做具體的說明；沒有特別的限制時，重量以重量份表示、「%」除後述之全光線透過率、反射率及霾霧 (Haze) 率外，全部表示重量%；重量分子量以凝膠滲透色層分析法 (Gel Permeation Chromatograph) 使用東曹 (株) 之 HLC8020 測定機，作成標準聚苯乙烯 (Polystyrene) 之檢量線，測定其換算值。

[實施例 1]

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(39)

於四乙氧基矽烷 208 重量份中，將 356 重量份之甲醇加入之，再加入水 18 重量份及 0.01N 之鹽酸水溶液 18 重量份（「H₂O」/「OR」= 0.5），以分散機混合之而得混合液；此混合液置於 25 °C 恆溫槽中攪拌 2 小時，重量平均分子量調整至 850，即可獲得做為基質形成材料之矽氧樹脂 - M (A)。

其次，將用為中空矽微粒子之中空矽異丙醇分散液膠（其固形份 20 重量%、平均一次粒子徑約為 35nm、外殼厚度約 8nm、觸媒化成工業公司製）加入矽氧樹脂 - M (A) 中，中空矽微粒子/矽氧樹脂 - M（縮合化合物換算）以固形份為基準之重量比為 70/30 之比率調配之，其後以甲醇稀釋至全固形份在 1 重量%左右，即調製成本發明之塗佈材料組成物。

此塗佈材料組成物放置 1 小時後，在經氧化鈾微粒子研磨洗淨之鈉鈣玻璃（Soda Lime Glass）（厚度 1mm、頂面折射率 1.54）之表面以線棒塗佈機（Wire- Bar Coater）塗佈之，形成膜厚約 100nm 之塗膜，再放置 1 小時乾燥之，所得被膜置於氧氣之大氣中，在 200 °C 下進行熱處理 10 分鐘，即得硬化被膜。

[實施例 2]

[實施例 1] 之中空矽微粒子/矽氧樹脂 - M（縮合化合物換算）以固形份為基準之重量比更改為 80 /20 之比率調配之，其他都和實施例 1 相同，即調製成塗佈材料組成物。

五、發明說明（40）

此組成物與實施例 1 相同，經塗佈、乾燥、熱處理，而得硬化被膜。

[實施例 3]

[實施例 1] 之中空矽微粒子/矽氧樹脂 - M（縮合化合物換算）以固形份為基準之重量比更改為 90 /10 之比率調配之，其他都和實施例 1 相同，即調製成塗佈材料組成物。

此組成物與實施例 1 相同，經塗佈、乾燥、熱處理，而得硬化被膜。

[實施例 4]

[實施例 1] 用為中空矽微粒子成份之中空矽異丙醇分散溶膠（固形份 20 重量%、平均一次粒子徑約為 60nm、外殼厚度約 15nm、觸媒化成工業公司製），加入矽氧樹脂 - M 中，中空矽微粒子/矽氧樹脂 - M（縮合化合物換算）以固形份為基準之重量比更改為 80/20 之比率調配之，其他都和實施例 1 相同，即調製成塗佈材料組成物。

此組成物與實施例 1 相同，經塗佈、乾燥、熱處理，而得硬化被膜。

[實施例 5]

[實施例 1] 用為中空矽微粒子成份之中空矽水分散溶膠（固形份 20 重量%、平均一次粒子徑約為 15nm、外殼厚度約 3nm、觸媒化成工業公司製），加入矽氧樹脂 - M

五、發明說明(41)

中，中空矽微粒子/矽氧樹脂-M(縮合化合物換算)以固形份為基準之重量比更改為80/20之比率調配之，其他都和實施例1相同，即調製成塗佈材料組成物。

此組成物與實施例1相同，經塗佈、乾燥、熱處理，而得硬化被膜。

[實施例6]

[實施例1] 用為中空矽微粒子成份之中空矽水分散溶膠(固形份20重量%、平均一次粒子徑約為50nm、外殼厚度約5nm、觸媒化成工業公司製)，加入矽氧樹脂-M中，中空矽微粒子/矽氧樹脂-M(縮合化合物換算)以固形份為基準之重量比更改為80/20之比率調配之，其他都和實施例1相同，即調製成塗佈材料組成物。

此組成物與實施例1相同，經塗佈、乾燥、熱處理，而得硬化被膜。

[實施例7]

使用 $Zr(OC_4H_9)_3(C_5H_7O_2)$ 為有機鋇成份；此有機鋇成份換算成二氧化鋇(ZrO_2)固形份，其對塗佈材料組成物之全固形份的比率，以1重量%調配之，其他都和實施例2相同，即調製成塗佈材料組成物。

此組成物與實施例2相同，經塗佈、乾燥、熱處理，而得硬化被膜。

五、發明說明 (42)

[實施例 8]

中空矽微粒子 / 矽氧樹脂 - M (縮合化合物換算) 以固形份為基準之重量比更改為 80/15 之比率調配之; 將用為外殼內部不形成空洞之矽粒子的矽甲醇液膠 (日產化學工業公司製, 商品名為「MA-ST」、平均粒子徑 10 ~ 20nm) 加入上述矽氧樹脂 - M 之混合物中, 換算成二氧化矽 (SiO_2) 固形份, 其加入量與塗佈材料組成物之全固形份之比率為 5 重量%, 其他都和實施例 1 相同, 即調製成塗佈材料組成物。

此組成物與實施例 1 相同, 經塗佈、乾燥、熱處理, 而得硬化被膜。

[實施例 9]

使用 $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)$ 為有機鋇成份; 換算成二氧化鋇 (ZrO_2) 固形份, 其添加量與塗佈材料組成物全固形份之比率為 1 重量%; 其他都和實施例 8 相同, 即調製成塗佈材料組成物。

此組成物與實施例 8 相同, 經塗佈、乾燥、熱處理, 而得硬化被膜。

[實施例 10]

於四乙氧基矽烷 208 重量份中, 將 356 重量份之甲醇加入之, 再加入水 126 重量份及 0.01N 之鹽酸 18 重量份 (「 H_2O 」/「OR」= 2.0), 以分散機混合之而得混合液; 此

五、發明說明 (43)

混合液置入 25 °C 恆溫槽中攪拌 2 小時，重量平均分子量調整至 4000，即可獲得矽氧樹脂 - M (B)。

其次，將用為中空矽微粒子成份之中空矽異丙醇分散液膠（固形份 20 重量%，平均一次粒子徑約 35nm、外殼厚度約 8nm、觸媒化成工業公司製）加入矽氧樹脂 - M (B) 中，中空矽微粒子 / 矽氧樹脂 - M（縮合化合物換算）以固形份為基準，添加調配至重量比為 80 / 20，其後以甲醇稀釋至全固形份之 1 重量%左右，即調製成本發明之塗佈材料組成物。

此塗佈材料組成物放置 1 小時後，在經氧化鈣微粒子研磨洗淨之鈉鈣玻璃（厚度 1mm，頂面）之表面以線棒塗佈機塗佈之，形成膜厚約 100nm 之塗膜，再放置 1 小時乾燥之，所得被膜置於氧氣之大氣中，於 200 °C 下進行熱處理 10 分鐘，即得硬化被膜。

[實施例 11]

於四乙氧基矽烷 208 重量份中，將 356 重量份之甲醇加入之，再加入水 126 重量份及 0.01N 之鹽酸 18 重量份（「H₂O」 / 「OR」 = 2.0），以分散機混合之而得混合液；此混合液置入 25 °C 恆溫槽中攪拌 2 小時，在 60 °C 恆溫槽中加熱 20 小時，重量平均分子量調整至 6000，即可獲得矽氧樹脂 - M (C)。

其次，將用為中空矽微粒子成份之中空矽異丙醇分散液膠（固形份 20 重量%，平均一次粒子徑約 35nm、外殼

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

錄

五、發明說明 (44)

厚度約 8nm、觸媒化成工業公司製) 加入矽氧樹脂 - M (C) 中，中空矽微粒子/矽氧樹脂 - M (縮合化合物換算) 以固形份為基準，添加調配至重量比為 80 /20，其後以甲醇稀釋至全固形份之 1 重量%左右，即調製成本發明之塗佈材料組成物。

此塗佈材料組成物放置 1 小時後，在經氧化銻微粒子研磨洗淨之鈉鈣玻璃 (厚度 1mm，頂面) 之表面以線棒塗佈機塗佈之，形成膜厚約 100nm 之塗膜，再放置 1 小時乾燥之，所得被膜於 200 °C 下進行熱處理 10 分鐘，即得硬化被膜。

[實施例 12]

使用 $Zr(OC_4H_9)_3$ ($C_5H_7O_2$) 為有機鋇成份；換算成二氧化鋇 (ZrO_2) 固形份，其添加量與塗佈材料組成物全固形份之比率為 1 重量%；其他都和實施例 11 相同，即調製成塗佈材料組成物。

此組成物與實施例 11 相同，經塗佈、乾燥、熱處理，而得硬化被膜。

[實施例 13]

於甲基三乙氧基矽烷 178 重量份中，將 356 重量份之甲醇加入之，再加入水 90 重量份及 0.01N 之鹽酸 18 重量份 (H_2O / OR = 2.0)，以分散機混合之而得混合液；此混合液置入 25 °C 恆溫槽中攪拌 2 小時，重量平均分子量調

五、發明說明 (45)

整至 800，即可獲得矽氧樹脂 - M (D)。

其次，將用為中空矽微粒子成份之中空矽異丙醇分散液膠（固形份 20 重量%，平均一次粒子徑約 35nm、外殼厚度約 8nm、觸媒化成工業公司製）加入矽氧樹脂 - M (D) 中，中空矽微粒子/矽氧樹脂 - M（縮合化合物換算）以固形份為基準，添加調配至重量比為 80 /20，其後以甲醇稀釋至全固形份之 1 重量%左右，即調製成本發明之塗佈材料組成物。

此塗佈材料組成物放置 1 小時後，在經氧化鈣微粒子研磨洗淨之鈉鈣玻璃（厚度 1mm，頂面）之表面以線棒塗佈機塗佈之，形成膜厚約 100nm 之塗膜，再放置 1 小時乾燥之，所得被膜於 200 °C 下進行熱處理 10 分鐘，即得硬化被膜。

[比較例 1]

[實施例 2] 之中空矽微粒子，以外殼內部不形成空洞之矽粒子的矽甲醇溶膠（日產化學工業公司製，商品名為「MA-ST」、平均粒子徑 10 ~ 20nm）代替之，其他都和實施例相同，即調製成塗佈材料組成物。

此組成物與實施例 2 相同，經塗佈、乾燥、熱處理，而得硬化被膜。

上述實施例 1 ~ 13 以及比較例 1 之塗佈材料組成物之配合比率如表 1 所示。

五、發明說明 (46)

表 1

(全體固形份為 100 重量份時之調配比率)

	中空矽微粒子	矽氧樹脂-M (SiO ₂ 換算)	矽微粒子	有機鋇 (ZrO ₂ 換算)
實施例 1	70	30		
實施例 2	80	20		
實施例 3	90	10		
實施例 4	80	20		
實施例 5	80	20		
實施例 6	80	20		
實施例 7	79.2	19.8		1
實施例 8	80	15	5	
實施例 9	79.2	15.2	5	1
實施例 10	80	20		
實施例 11	80	20		
實施例 12	79.2	19.8		1
實施例 13	80	20		
比較例 1	80	20		

上述之實施例 1 ~ 13 及比較例 1 所得之硬化被膜，測定其全光線透過率、反射率、霾霧率、折射率及機械強度、硬化被膜之性能評比之。

[全光線透過率]

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 (47)

使用分光光度計 (日立製作所製 U- 3400) 測定波長 550nm 之全光線透過率。

[反射率]

使用分光光度計 (日立製作所製 U- 3400) 測定波長 550nm 之反射率。

[霾霧率]

使用 Hazemeter (日本電色工業製 NDH2000) 測定其霾霧率 (Haze)。

[折射率]

以掃描型電子顯微鏡觀察玻璃之破斷面，測定硬化被膜之膜厚後，以橢圓對稱器 (Ellipsometer、ULVAC 製 EMS- 1) 導出其折射率。

[機械強度]

以鋼絲棉 (Steel Wool) 擦拭硬化被膜表面，以硬化被膜上所發生刮痕之情況，來判定其機械強度。

A: 表示不產生刮痕。

B: 表示僅產生一些刮痕。

C: 表示產生刮痕。

D: 表示產生大量刮痕 (白化或剝離)。

上述之各項試驗結果如表 2 所示。

五、發明說明 (48)

表 2

	全光線透過率%	反射率%	霾霧率%	折射率	機械強度
實施例 1	96.4	0.6	0.4	1.28	A
實施例 2	96.5	0.4	0.5	1.25	B
實施例 3	96.8	0.2	0.5	1.22	C
實施例 4	96.7	0.3	0.5	1.23	B
實施例 5	96.6	0.4	0.5	1.24	B
實施例 6	96.7	0.3	0.6	1.22	B
實施例 7	96.5	0.5	0.4	1.25	A
實施例 8	96.5	0.5	0.4	1.25	A
實施例 9	96.6	0.4	0.4	1.25	A
實施例 10	96.7	0.3	0.3	1.23	C
實施例 11	96.8	0.2	0.3	1.22	C
實施例 12	96.8	0.2	0.3	1.22	B
實施例 13	95.5	1.5	0.5	1.4	D
比較例 1	94.4	2.3	0.3	1.49	A

由表 2 可知，實施例 1 ~ 13，特別是實施例 1 ~ 12 之任何一例，其全光線透過率都很高，反射率、折射率都很低；含有有機鋅之實施例 7、中空矽微粒子與外殼內部不形成空洞的矽微粒子併用之實施例 8、中空矽微粒子與外殼內部都不形成空洞之矽微粒子併用，同時含有有機鋅之實施例 9，其機械強度非常優異。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (49)

對比較例 1 之霾霧率而言，實施例 1 ~ 13 都沒有大變化；如實施例 13，不用三官能水解可能之有機矽烷，與使用四官能水解可能之有機矽烷的實施例 1 ~ 12 比較之，全光線透過率低、反射率及折射率高、機械強度缺乏；不使用中空矽微粒子之比較例 1，其全光線透過率低、反射率及折射率非常高。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

四、中文發明摘要（發明之名稱：塗佈材料組成物及具有以其所形成）
被膜之物品

提供一種至少含有中空微粒子及基質（Matrix）形成材料之塗佈材料組成物；塗佈材料組成物於塗佈、乾燥後，形成低折射率被膜之際，基質形成材料即形成基質。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝

訂

線

英文發明摘要（發明之名稱：）

97.4.16

六、申請專利範圍

第 91124799 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

修正
補充

民國 97 年 4 月 15 日修正

1. 一種塗佈材料組成物，其為至少含有中空微粒子及基質形成材料所成之塗佈材料組成物，其特徵係塗佈塗佈材料組成物，經乾燥形成被膜時，基質形成材料係形成多孔質之基質者，且基質形成材料含有：將 SiX_4 ($\text{X}=\text{OR}$ ， R 為一價之烴基) 表示之四烷氧基矽烷在莫耳比 $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{OR}]$ 成為 $1.0 \sim 5.0$ 之量的水存在下，及酸觸媒存在下，進行水解所得，重量平均分子量為 2000 以上之部份水解物及/或完全水解物，其中中空微粒子之折射率為 $1.20 \sim 1.40$ ，中空微粒子之粒徑為 $5 \sim 2000\text{nm}$ ，基質形成材料之被膜折射率為 $1.35 \sim 1.50$ 。

2. 如申請專利範圍第 1 項之塗佈材料組成物，其中中空微粒子之外殼係以金屬氧化物或矽形成。

3. 如申請專利範圍第 1 項之塗佈材料組成物，其中基質形成材料為親水性。

4. 如申請專利範圍第 1 項之塗佈材料組成物，其係將基質形成材料塗佈於基材上，經乾燥所得之被膜的折射率為 $1.1 \sim 1.35$ 。

5. 如申請專利範圍第 1 項之塗佈材料組成物，其係將塗佈材料組成物塗佈於基材上，經乾燥所得之被膜的空隙率為 $10 \sim 95\%$ 。

6. 如申請專利範圍第 1 項之塗佈材料組成物，其係將

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

塗佈材料組成物塗佈於基材上，經乾燥所得之被膜的表面水滴接觸角在 20 度以下。

7. 如申請專利範圍第 1 項之塗佈材料組成物，其中更含有硬化觸媒。

8. 如申請專利範圍第 1 項之塗佈材料組成物，其中更含有膠體矽。

9. 如申請專利範圍第 1 項之塗佈材料組成物，其中更含有矽烷偶合劑。

10. 如申請專利範圍第 1 項之塗佈材料組成物，其中更含有光半導體微粒子。

11. 如申請專利範圍第 1 項之塗佈材料組成物，其中更含有有機多孔質填充劑。

12. 如申請專利範圍第 1 項之塗佈材料組成物，其中更含有導電性材料。

13. 如申請專利範圍第 1 項之塗佈材料組成物，其中基質形成材料對於所含之中空微粒子之重量比為 95/5 ~ 30/70。

14. 一種塗裝品，其係具有使用申請專利範圍第 1 項之塗佈材料組成物形成的被膜。

15. 如申請專利範圍第 14 項之塗裝品，其係顯示器、透鏡、建材、車輛玻璃或螢幕。

16. 如申請專利範圍第 14 項之塗裝品，其係觸控面板用基板、背光單元構件、液晶亮度提昇薄膜（稜鏡、半透過薄膜）、太陽電池最表面、照明燈、反射鏡或 LCD 彩色

六、申請專利範圍

濾光片。

17. 如申請專利範圍第 14 項之塗裝品，其係有機電致發光 (EL) 元件、無機 EL 發光元件或螢光體發光元件。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線