

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-201908

(P2008-201908A)

(43) 公開日 平成20年9月4日(2008.9.4)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08J 3/12 (2006.01)	C08J 3/12 C F H Z	4 F 0 7 0
C09D 183/07 (2006.01)	C09D 183/07	4 J 0 3 8
C09D 183/08 (2006.01)	C09D 183/08	
C09D 183/04 (2006.01)	C09D 183/04	
C09D 201/04 (2006.01)	C09D 201/04	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2007-39813 (P2007-39813)	(71) 出願人	000000941
(22) 出願日	平成19年2月20日 (2007.2.20)		株式会社カネカ
			大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
		(72) 発明者	向井 竜太郎
			大阪府摂津市鳥飼西5丁目1-1 株式会社
			カネカ内
		(72) 発明者	高木 彰
			大阪府摂津市鳥飼西5丁目1-1 株式会社
			カネカ内
		Fターム(参考)	4F070 AA60 DA32 DA40 DB03 DC03
			DC07 DC11
			4J038 CD121 DL021 DL031 DL091 DL101
			KA12 KA21 MA07 MA10 NA19
			PB08 PB09

(54) 【発明の名称】 中空シリコン系微粒子とフッ素系樹脂を含む被膜を有する被膜付基材

(57) 【要約】

【課題】高い空隙率を持ち低い屈折率を示し、生産性も良く、壊れ難く、しかも粒子径分布の狭い1 μm 以下の粒子径を有する中空シリコン系微粒子と屈折率の低い被膜形成用フッ素系樹脂とからなる被膜によって、反射率が低く膜強度の高い透明な被膜付基材を提供する。

【解決手段】有機高分子粒子および/または有機溶剤からなる粒子を、特定のシリコン系化合物で被覆したコアシェル粒子中の有機高分子粒子および/または有機溶剤を除去することを特徴とした中空シリコン系微粒子と被膜形成用フッ素系樹脂とからなる被膜により、低反射率で高い膜強度をもつ透明な基材が得られた。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記工程 (a) ~ 工程 (c) からなる被膜付基材の製造方法。

(a) 有機高分子粒子 (A) および / または有機溶剤 (B) からなる粒子を、 $\text{SiO}_{4/2}$ 単位、 $\text{RSiO}_{3/2}$ 単位 (式中、R は、炭素数 1 乃至 4 のアルキル基、炭素数 6 乃至 24 の芳香族基、ビニル基、 γ - (メタ) アクリロキシプロピル基又は SH 基をもつ有機基の少なくとも 1 種を示す) および $\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$ 単位 (式中、R は、炭素数 1 乃至 4 のアルキル基、炭素数 6 乃至 24 の芳香族基、ビニル基、 γ - (メタ) アクリロキシプロピル基又は SH 基をもつ有機基の少なくとも 1 種を示す) からなる群より選ばれる 1 単位又は 2 単位以上からなり、 $\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$ 単位の割合が 20 モル % 以下、 $\text{RSiO}_{3/2}$ 単位の割合が 50 モル % 以上であるシリコン系化合物 (C) により被覆して、コアシェル粒子 (D) を製造する工程

10

(b) コアシェル粒子 (D) 中の有機高分子粒子 (A) および / または有機溶剤 (B) からなる粒子を除去して体積平均粒子径 $0.001 \sim 1 \mu\text{m}$ の中空シリコン系微粒子 (E) を製造する工程

(c) 中空シリコン系微粒子 (E) と被膜形成用フッ素系樹脂 (F) を含む被膜 (G) を単独または他の被膜とともに基材表面上に形成する工程

【請求項 2】

前記有機高分子粒子 (A) および / または有機溶剤 (B) との合計量と、シリコン系化合物 (C) との重量比率が $2/98 \sim 95/5$ であることを特徴とする、請求項 1 記載の被膜付基材の製造方法。

20

【請求項 3】

有機溶剤を用いて前記コアシェル粒子 (D) 中の有機高分子粒子 (A) および / または有機溶剤 (B) からなる粒子を除去することを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の被膜付基材の製造方法。

【請求項 4】

外周部が $\text{SiO}_{4/2}$ 単位、 $\text{RSiO}_{3/2}$ 単位 (式中、R は、炭素数 1 乃至 4 のアルキル基、炭素数 6 乃至 24 の芳香族基、ビニル基、 γ - (メタ) アクリロキシプロピル基又は SH 基をもつ有機基の少なくとも 1 種を示す) および $\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$ 単位 (式中、R は、炭素数 1 乃至 4 のアルキル基、炭素数 6 乃至 24 の芳香族基、ビニル基、 γ - (メタ) アクリロキシプロピル基又は SH 基をもつ有機基の少なくとも 1 種を示す) からなる群より選ばれる 1 単位又は 2 単位以上からなり、 $\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$ 単位の割合が 20 モル % 以下、 $\text{RSiO}_{3/2}$ 単位の割合が 50 モル % 以上であるシリコン系化合物 (C) からなる体積平均粒子径 $0.001 \sim 1 \mu\text{m}$ の中空シリコン系微粒子 (E) と被膜形成用フッ素系樹脂 (F) を含む被膜 (G) を単独または他の被膜とともに基材表面上に有する被膜付基材。

30

【請求項 5】

前記中空シリコン系微粒子 (E) が、有機高分子粒子 (A) および / または有機溶剤 (B) からなる粒子を前記シリコン系化合物 (C) により被覆したコアシェル粒子 (D) 中から有機高分子粒子 (A) および / または有機溶剤 (B) からなる粒子を除去して得られる中空シリコン系微粒子であることを特徴とする、請求項 4 に記載の被膜付基材。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機高分子粒子等からなるコア粒子をシリコンで被覆したコアシェル粒子のコア成分を除去した中空シリコン系微粒子と被膜形成用フッ素系樹脂とからなる被膜が表面に形成された被膜付基材に関するものである。

【背景技術】

【0002】

透明基材の最外層に基材より低屈折率の物質からなる低屈折率層 (減反射層) を可視光波長の $1/4$ の膜厚み (約 100 nm) で形成すると表面反射率が低減することが知られ

50

ている。この原理を応用したフィルムやガラスの反射防止透明基材は電気製品、光学製品、建材等の分野で広く使用されている。

【0003】

減反射層の形成方法としては、フッ化マグネシウム等を蒸着またはスパッタリングするドライコーティング法と低屈折率材料の溶液を基材に塗布するウエットコーティング法が知られている。近年、適用できる基材の制約が少なく、連続生産性やコスト面でも優位なウエットコーティング法が注目されている。

【0004】

ウエットコーティング法の低屈折率材料としては、まずフッ素系樹脂が知られている（特許文献1および2参照）。これらは比較的優れた反射防止性能を示すが、膜強度が低いという問題を残している。

10

【0005】

ウエットコーティング法の低屈折率材料としては、多孔質あるいは中空シリカと被膜形成用マトリックスとからなる材料も知られている（特許文献3参照）。

【0006】

粒子径が0.1～300μm程度の中空シリカとその製造法はすでに公知である（特許文献4および5参照）。特許文献4に開示された技術では、先ず珪酸塩等の無機物に有機溶剤を添加混合して水中油滴型（O/W型）乳化液を作り、これに親油性界面活性剤を含む有機溶剤を添加混合して油中水中油滴型（O/W/O型）乳濁液を作り、最後に無機酸や無機酸のアンモニウム塩等により無機化合物を水不溶性沈殿物に変え無機中空微粒子を得ている。その後も中空シリカ粒子の様々な製造法が開示されている（特許文献6乃至8参照）。特許文献6では、アルカリ金属等の珪酸塩等とアルカリ可溶な無機化合物をpH10以上のアルカリ水溶液でコロイド粒子にし、この粒子の珪素と酸素以外の元素の一部を除去した後、この粒子を加水分解性有機珪素化合物等で被覆する方法が開示されている。特許文献7では、水を可溶化したテトラアルコキシシランを界面活性剤で有機溶剤中にエマルジョン化すると、加水分解・縮合反応が起こり、含水率が高い場合にはミクロンサイズの中空シリカ粒子が合成できることが開示されている。また、特許文献8では、珪酸アルカリ金属から活性シリカをシリカ以外の材料のコア上に沈殿させ、コアを除去することにより中空シリカを得る製法が開示されている。

20

【0007】

しかしながら、これらの技術では、シリカ層中の多数の細孔や薄いシリカ層の厚みのために加工時に壊れ易いとか空洞内に核粒子のかなりの部分が残る空隙率が上がらないという課題、粒子径分布の広いミクロンサイズのものしか製造できないため用途が限定されるという課題、あるいは反応時間が長く工程が多いため生産性が悪いという課題など、多くの問題を残している。

30

【特許文献1】特開平4-355401号公報

【特許文献2】特開平9-203801号公報

【特許文献3】特開2001-233611号公報

【特許文献4】特開昭63-258642号公報

【特許文献5】特開平6-330606号公報

40

【特許文献6】特開平7-133105号公報

【特許文献7】特開平11-29318号公報

【特許文献8】特表2000-500113号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、高い空隙率を持ち低い屈折率を示し、生産性も良く、壊れ難く、しかも粒子径分布の狭い1μm以下の粒子径を有する中空シリコン系微粒子と屈折率の低い被膜形成用フッ素系樹脂とからなる被膜によって、反射率が低く膜強度の高い透明な被膜付基材を提供することを目的とする。

50

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、上記課題に鑑み、鋭意検討を重ねた結果、有機高分子粒子および／または有機溶剤からなる粒子を、特定のシリコン系化合物で被覆したコアシェル粒子中の有機高分子粒子および／または有機溶剤を除去することを特徴とした中空シリコン系微粒子と被膜形成用フッ素系樹脂とからなる被膜により、目的の低反射率で高い膜強度をもつ透明な基材が得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0010】

すなわち本発明は、下記工程(a)～工程(c)からなる被膜付基材の製造方法に関する。

(a) 有機高分子粒子(A)および／または有機溶剤(B)からなる粒子を、 $\text{SiO}_{4/2}$ 単位、 $\text{RSiO}_{3/2}$ 単位(式中、Rは、炭素数1乃至4のアルキル基、炭素数6乃至24の芳香族基、ビニル基、 γ -(メタ)アクリロキシプロピル基又はSH基をもつ有機基の少なくとも1種を示す)および $\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$ 単位(式中、Rは、炭素数1乃至4のアルキル基、炭素数6乃至24の芳香族基、ビニル基、 γ -(メタ)アクリロキシプロピル基又はSH基をもつ有機基の少なくとも1種を示す)からなる群より選ばれる1単位又は2単位以上からなり、 $\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$ 単位の割合が20モル%以下、 $\text{RSiO}_{3/2}$ 単位の割合が50モル%以上であるシリコン系化合物(C)により被覆して、コアシェル粒子(D)を製造する工程

(b) コアシェル粒子(D)中の有機高分子粒子(A)および／または有機溶剤(B)からなる粒子を除去して体積平均粒子径0.001～1 μm の中空シリコン系微粒子(E)を製造する工程

(c) 中空シリコン系微粒子(E)と被膜形成用フッ素系樹脂(F)を含む被膜(G)を単独または他の被膜とともに基材表面上に形成する工程。

【0011】

好ましい実施態様は、前記有機高分子粒子(A)および／または有機溶剤(B)との合計量と、シリコン系化合物(C)との重量比率が2/98～95/5であることを特徴とする、前記の被膜付基材の製造方法に関する。

【0012】

好ましい実施態様は、有機溶剤を用いて前記コアシェル粒子(D)中の有機高分子粒子(A)および／または有機溶剤(B)からなる粒子を除去することを特徴とする、前記の被膜付基材の製造方法に関する。

【0013】

さらに、本発明は、外周部が $\text{SiO}_{4/2}$ 単位、 $\text{RSiO}_{3/2}$ 単位(式中、Rは、炭素数1乃至4のアルキル基、炭素数6乃至24の芳香族基、ビニル基、 γ -(メタ)アクリロキシプロピル基又はSH基をもつ有機基の少なくとも1種を示す)および $\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$ 単位(式中、Rは、炭素数1乃至4のアルキル基、炭素数6乃至24の芳香族基、ビニル基、 γ -(メタ)アクリロキシプロピル基又はSH基をもつ有機基の少なくとも1種を示す)からなる群より選ばれる1単位又は2単位以上からなり、 $\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$ 単位の割合が20モル%以下、 $\text{RSiO}_{3/2}$ 単位の割合が50モル%以上であるシリコン系化合物(C)からなる体積平均粒子径0.001～1 μm の中空シリコン系微粒子(E)と被膜形成用フッ素系樹脂(F)を含む被膜(G)を単独または他の被膜とともに基材表面上に有する被膜付基材に関する。

【0014】

好ましい実施態様は、前記中空シリコン系微粒子(E)が、有機高分子粒子(A)および／または有機溶剤(B)からなる粒子を前記シリコン系化合物(C)により被覆したコアシェル粒子(D)中から有機高分子粒子(A)および／または有機溶剤(B)からなる粒子を除去して得られる中空シリコン系微粒子であることを特徴とする、前記の被膜付基材に関する。

【発明の効果】

【 0 0 1 5 】

本発明の中空シリコン系微粒子は、高い空隙率を持ち低い屈折率を示し、生産性も良く、壊れ難く、しかも粒子径分布の狭い $1\ \mu\text{m}$ 以下の粒子径を有するため、その微粒子と屈折率の低い被膜形成用フッ素系樹脂とからなる被膜を基材の表面に形成することにより、安定的に反射率が非常に低く膜強度の高い透明な被膜付基材を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 6 】

本発明は、下記工程 (a) ~ 工程 (c)

(a) 有機高分子粒子 (A) および / または有機溶剤 (B) からなる粒子を、 $\text{SiO}_{4/2}$ 単位、 $\text{RSiO}_{3/2}$ 単位および $\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$ 単位からなる群より選ばれる 1 単位又は 2 単位以上からなり、 $\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$ 単位の割合が 20 モル % 以下、 $\text{RSiO}_{3/2}$ 単位の割合が 50 モル % 以上であるシリコン系化合物 (C) により被覆して、コアシェル粒子 (D) を製造する工程

(b) コアシェル粒子 (D) 中の有機高分子粒子 (A) および / または有機溶剤 (B) からなる粒子を除去して体積平均粒子径 $0.001 \sim 1\ \mu\text{m}$ の中空シリコン系微粒子 (E) を製造する工程

(c) 中空シリコン系微粒子 (E) と被膜形成用フッ素系樹脂 (F) を含む被膜 (G) を単独または他の被膜とともに基材表面上に形成する工程
からなる被膜付基材の製造方法を提供するものである。

【 0 0 1 7 】

また、本発明は、外周部が $\text{SiO}_{4/2}$ 単位、 $\text{RSiO}_{3/2}$ 単位および $\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$ 単位からなる群より選ばれる 1 単位又は 2 単位以上からなり、 $\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$ 単位の割合が 20 モル % 以下、 $\text{RSiO}_{3/2}$ 単位の割合が 50 モル % 以上であるシリコン系化合物 (C) からなる体積平均粒子径 $0.001 \sim 1\ \mu\text{m}$ の中空シリコン系微粒子 (E) と被膜形成用フッ素系樹脂 (F) を含む被膜 (G) を単独または他の被膜とともに基材表面上に有する被膜付基材を提供するものである。

【 0 0 1 8 】

本発明の有機高分子粒子 (A) の組成については限定されるものではなく、例えば、ポリアクリル酸ブチル、ポリブタジエン、アクリル酸ブチル - ブタジエン共重合体等に代表される軟質重合体でもよく、アクリル酸ブチル - スチレン共重合体、アクリル酸ブチル - アクリロニトリル共重合体、アクリル酸ブチル - スチレン - アクリロニトリル共重合体、スチレン - アクリロニトリル共重合体等の硬質重合体でも問題なく使用できる。後の凝固工程での除去性という点から、これらのうち軟質重合体が好ましく、ポリアクリル酸ブチルがより好ましい。

【 0 0 1 9 】

本発明の有機高分子粒子 (A) の製造法は、特に限定されず、乳化重合法、マイクロサスペンション重合法、ミニエマルション重合法、水系分散重合法など公知の方法が使用できる。なかでも、粒子径の制御が容易であり、工業生産にも適する点から、乳化重合法により製造することが特に好ましい。

【 0 0 2 0 】

前記有機高分子粒子 (A) の重合にはラジカル重合開始剤が用いられうる。ラジカル重合開始剤の具体例としては、例えば、クメンハイドロパーオキシド、*t*-ブチルハイドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、パラメンタンハイドロパーオキシドなどの有機過酸化物、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの無機過酸化物、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルパレロニトリルなどのアゾ化合物などが挙げられる。上記重合を、例えば、硫酸第一鉄 - ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ - エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na 塩、硫酸第一鉄 - グルコース - ピロリン酸ナトリウム、硫酸第一鉄 - ピロリン酸ナトリウム - リン酸ナトリウムなどのレドックス系で行うと、低い重合温度でも効率的に重合を完了することができる。

【0021】

本発明の有機高分子粒子(A)は、後の段階で行なわれる有機高分子の除去を有機溶媒により行う場合を考慮すると非架橋高分子であることが好ましく、有機高分子粒子(A)の分子量は低い方が好ましい。具体的には、重量平均分子量が3000未満であることが好ましく、さらには1000未満であることがより好ましい。有機高分子粒子(A)の重量平均分子量を低くするためには、例えば、連鎖移動剤の使用、高い重合温度に設定、多量の開始剤を使用するなど種々の手段を適宜組み合わせて選択することができる。有機高分子粒子(A)の重量平均分子量の下限值は特に制限されるものではないが、合成の難易度の点から、概ね200程度である。なお、重量平均分子量は、例えば、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)による分析(ポリスチレン換算)によって測定できる。

10

【0022】

本発明においては、有機高分子粒子(A)の粒子径分布を狭くするためにシード重合法を利用することもできる。中空シリコン系粒子が均一な屈折率を有するという点からは、有機高分子粒子(A)の粒子径分布は狭い方が好ましい。なお、ラテックス状態の有機高分子粒子(A)やコアシェル粒子(D)の体積平均粒子径は、光散乱法または電子顕微鏡観察から求められうる。体積平均粒子径および粒子径分布は、例えば、リード&ノースラップインストルメント(LEED & NORTHROP INSTRUMENTS)社製のMICROTRAC UPAを用いることにより測定することができる。

20

【0023】

本発明における有機溶剤(B)は、水に溶けず、乳化剤により微粒子を形成できるものであればよく、具体例としては、トルエン、ベンゼン、キシレン、n-ヘキサン等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0024】

本発明においては、有機高分子粒子(A)および/または有機溶剤(B)からなる粒子がコアシェル粒子(D)の製造におけるコアとして用いられうる。本発明では最終的に有機高分子(A)および/または有機溶剤(B)を除去するので、除去が容易となるように有機高分子粒子(A)に対し有機溶剤(B)を併用するのが好ましいが、各々の単独使用でも良い。前記粒子において、有機高分子粒子(A)および有機溶剤(B)を併用する場合の使用割合については、重量比で有機高分子粒子(A)/有機溶剤(B)が100/0~1/99の範囲が好ましい。

30

【0025】

本発明のコアシェル粒子(D)において被覆部となるシリコン系化合物(C)は、 $\text{SiO}_{4/2}$ 単位、 $\text{RSiO}_{3/2}$ 単位および $\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$ 単位からなる群より選ばれる1単位又は2単位以上からなり、 $\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$ 単位の割合が20モル%以下、 $\text{RSiO}_{3/2}$ 単位の割合が50モル%以上である。

【0026】

前記 $\text{SiO}_{4/2}$ 単位の原料としては、例えば、四塩化ケイ素、テトラアルコキシシラン、水ガラスおよび金属ケイ酸塩からなる群より選択される1種または2種以上が挙げられる。テトラアルコキシシランの具体例としては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、およびそれらの縮合物などが挙げられる。

40

【0027】

前記 $\text{RSiO}_{3/2}$ 単位中のRは、炭素数1乃至4のアルキル基、炭素数6乃至24の芳香族基、ビニル基、 γ -(メタ)アクリロキシプロピル基又はSH基をもつ有機基から少なくとも1種が選択される。基材によっては、Rに少量のビニル基、 γ -(メタ)アクリロキシプロピル基又はSH基をもつ有機基と、多量のアルキル基または芳香族基を選択する場合もありうる。 $\text{RSiO}_{3/2}$ 単位の原料としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリプロポキシシラン、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、フェニルトリプロポキシシラン、 γ -メルカプトブ

50

ロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等を挙げることができ、これらは1種または2種以上を組み合わせで適宜使用できる。

【0028】

本発明の $R_2SiO_{2/2}$ 単位（Rは、 $RSiO_{3/2}$ 単位中のRと同様の群から選択される）の原料としては、例えば、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、メチルフェニルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、エチルフェニルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、エチルフェニルジエトキシシランなど、ヘキサメチルシクロトリシロキサン（D3）、オクタメチルシクロテトラシロキサン（D4）、デカメチルシクロペンタシロキサン（D5）、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン（D6）、トリメチルトリフェニルシクロトリシロキサンなどの環状化合物のほかに、直鎖状あるいは分岐状のオルガノシロキサンや、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン等があげられる。

10

【0029】

本発明では、中空シリコーン系微粒子に柔軟性を持たせたい場合等に $R_2SiO_{2/2}$ 単位を少量混入することができる。コアシェル粒子（D）におけるシリコーン系化合物（C）中の $R_2SiO_{2/2}$ 単位の割合は20モル%以下である。さらには10モル%以下であることがより好ましい。 $R_2SiO_{2/2}$ 単位の割合が20モル%を越えると最終の中空シリコーン系微粒子が柔軟になり過ぎて形状保持性に問題が起こる場合がある。なお、シリコーン系化合物（C）中の $R_2SiO_{2/2}$ 単位の割合の下限値は0モル%である。

20

【0030】

本発明において、シリコーン系化合物（C）中の $SiO_{4/2}$ 単位の割合は、中空シリコーン微粒子の形状保持性と相溶性とのバランスの観点から、0～50モル%である。0～25モル%であることが好ましく、更には0～10モル%であることがより好ましい。 $SiO_{4/2}$ 単位の割合が50モル%を越えると被膜形成用マトリックスとの相溶性が低下して被膜中で微粒子が凝集し、被膜つき基材の透明性が大きく低下する。

【0031】

したがって、本発明のシリコーン系化合物（C）中の $RSiO_{3/2}$ 単位の割合は、コアシェル粒子の粒子径分布の安定性の観点から、50～100モル%である。75～100モル%であることが好ましく、更には90～100モル%であることがより好ましい。

30

【0032】

本発明では、有機高分子粒子（A）および/または有機溶剤（B）との合計量と、シリコーン系化合物（C）との重量比率は必ずしも制限されるものではないが、2/98～95/5であることが好ましく、さらには10/90～50/50がより好ましい。当該比率が2/98より小さいと最終の中空シリコーン系微粒子の空隙率が低くなり過ぎる場合がある。また、逆に比率が95/5より大きいと中空シリコーン系微粒子の強度が不足して加工中に壊れる場合がある。

【0033】

本発明のコアシェル粒子（D）の体積平均粒子径は0.001～1 μm の範囲であることが好ましく、更には0.002～0.5 μm の範囲であることがより好ましい。0.001 μm より小さい粒子や1 μm より大きな粒子を合成することは可能であるが、安定的に合成することは難しい傾向がある。

40

【0034】

本発明のコアシェル粒子（D）の粒子径分布は特に制限されるものではないが、中空シリコーン系粒子が均一な屈折率を有するという点からは、有機高分子粒子（A）の粒子径分布は狭い方が好ましい。

【0035】

本発明では、例えば、有機高分子粒子（A）および/または有機溶媒（B）と、酸触媒

50

を含む5～120の水に対し、乳化剤、 $\text{SiO}_{4/2}$ 単位の原料、 $\text{RSiO}_{3/2}$ 単位の原料、および $\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$ 単位の原料と水の混合物をラインミキサーやホモジナイザーで乳化した乳化液を一括あるいは連続的に追加することにより、シリコーン系化合物(C)で被覆されたコアシェル粒子(D)を得ることができる。乳化液の追加は一括でも連続でも構わない。時間的には長くなるがラテックス状粒子の安定性や粒子径分布を重視するなら連続追加を採用することが好ましい。乳化液の追加前に酸触媒を添加して、直ちに加水分解と縮合反応が進む条件で連続追加を行うと、コアシェル粒子は時間とともに大きく成長し、通常のシード重合のように、狭い粒子径分布を示すものを得ることができる。30分ないし1時間の比較的短い時間の連続追加を行うと、比較的良い生産性と狭い粒子径分布を両立することもできる。

10

【0036】

本発明に使用できる乳化剤としては、アニオン系乳化剤やノニオン系乳化剤が好適に使用されうる。アニオン系乳化剤の具体例としては、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルスルホン酸ナトリウム、オレイン酸カリウムなどが挙げられるが、特にドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムが好適に用いられる。ノニオン系乳化剤の具体例としては、例えば、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルやポリオキシエチレンラウリルエーテルなどが挙げられる。

【0037】

本発明に用いることのできる酸触媒は、例えば、脂肪族スルホン酸、脂肪族置換ベンゼンスルホン酸、脂肪族置換ナフタレンスルホン酸などのスルホン酸類、および硫酸、塩酸、硝酸などの鉱酸類が挙げられる。これらの中では、オルガノシロキサン系の乳化安定性に優れる観点から、脂肪族置換ベンゼンスルホン酸が好ましく、n-ドデシルベンゼンスルホン酸が特に好ましい。

20

【0038】

コアシェル粒子(D)を製造する際の反応のための加熱は、適度な重合速度が得られるという点で5～120が好ましく、20～80がより好ましい。

【0039】

本発明において、コアシェル粒子(D)中から有機高分子粒子(A)および/または有機溶剤(B)からなる粒子を除去する方法としては、例えば、有機溶剤を用いる方法、燃焼による方法などがあげられる。コアシェル粒子(D)中の有機高分子粒子(A)および/または有機溶剤(B)からなる粒子を除去するのに使用される有機溶剤としては、コアになる有機高分子粒子(A)および/または有機溶剤(B)からなる粒子を溶解し、シェルになるシリコーン系化合物(C)を溶解しないものが好ましい。具体例としては、アセトン、トルエン、ベンゼン、キシレン、n-ヘキサン等が挙げられる。

30

【0040】

また、本発明では、コアを除去したのちさらに中空シリコーン系微粒子(E)を有機溶剤で洗浄することもできる。洗浄に用いることのできる有機溶剤の具体例としては、メタノール、n-ヘキサン等が挙げられる。

【0041】

有機高分子粒子(A)および/または有機溶剤(B)からなる粒子を除去して得られる、本発明の中空シリコーン系微粒子(E)の体積平均粒子径0.001～1μmの範囲であることが好ましく、更には0.002～0.5μmの範囲であることがより好ましい。0.001μmより小さい粒子や1μmより大きな粒子は被膜つき基材の透明性を低下させる傾向がある。

40

【0042】

本発明の中空シリコーン系微粒子(E)は、従来の中空シリカに比較して空隙率が大きいため、少量の使用で反射率を低下させることができる。このため、被膜強度の低下がなく低い反射率を示す被膜つき基材を得ることができる。

【0043】

本発明の被膜形成用フッ素系樹脂(F)としては、ポリテトラフルオロエチレン(PT

50

F E)、パーフルオロアルコキシアルカン (P F A)、エチレンと4フッ化エチレンのコポリマー (E T F E)、パーフルオロエチレンプロペンコポリマー (F E P)、テトラフルオロエチレン - パーフルオロジオキソールコポリマー (T F E / P D D) などやそれらの変性化合物が使用できる。屈折率を低くするためにはフッ素系樹脂のフッ素置換されたアルキル鎖を長くすることが好ましく、一方でアルキル鎖を長くしすぎると形成された低屈折率層の膜強度が低下する問題がある。屈折率や膜形成の際の溶剤溶解、入手のし易さから被膜形成用フッ素系樹脂としては、三菱レイヨンの17FM、旭硝子のCYTOP、デュポンのTEFLON-AFなどが適している。

【0044】

中空シリコン系微粒子 (E) と被膜形成用フッ素系樹脂 (F) を含む被膜 (G) は、これらの他に、必要ならアクリル樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、メラミン樹脂、シリコン樹脂などの塗料用樹脂やアルコキシシラン等の加水分解性有機ケイ素化合物を加えてもよい。

10

【0045】

基材上に中空シリコン系微粒子 (E) と被膜形成用フッ素系樹脂 (F) を含む被膜 (G) を形成するためには、中空シリコン系微粒子 (E) を溶剤に分散させ、この分散液と被膜形成用フッ素系樹脂 (F) とを混合し、基材上に塗布して乾燥させればよい。膜形成の際の溶剤としてはケトン類、エステル類、フェノール類、トルエン等の芳香族炭化水素類、パーフルオロ (2 - ブチルテトラヒドロフラン) 等のフロン類、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコール等のアルコール類等が使用できる。基材上に塗布する方法としては通常コート法、スピナー法、ディップ法、スプレー法等を用いることができる。

20

【0046】

被膜中の中空シリコン系微粒子と被膜形成用フッ素系樹脂の比率は、 $99/1 \sim 1/99$ の範囲であることが好ましく、更には $45/55 \sim 5/95$ の範囲であることがより好ましい。この比率が $99/1$ より大きくなり、中空シリコン系微粒子が多くなると被膜強度が低下する傾向を示す。この比率が $1/99$ より小さくなり、中空シリコン系微粒子が少なくなると被膜の屈折率が低下せず、反射防止効果が小さくなる傾向を示す。

【0047】

被膜 (G) は基材上に単独で形成しても良く、他の被膜とともに形成しても良い。他の被膜としては、例えば保護膜、ハードコート膜、平坦化膜、高屈折率膜、絶縁膜、導電性樹脂膜、導電性金属微粒子膜、導電性金属酸化物微粒子膜、プライマー膜などが挙げられる。

30

【0048】

本発明に使用される基材としては、ポリエチレンテレフタレート (P E T)、ポリカーボネート、アクリル等のプラスチックやガラス等が挙げられる。基材の形状はとくに限定されず、フィルム状でも板状でもレンズ状でも良い。

【実施例】

【0049】

本発明を実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれらだけに限定されない。なお、以下の実施例および比較例における測定および試験はつぎのように行った。

40

【0050】

[体積平均粒子径]

有機高分子粒子、コアシェル粒子の体積平均粒子径をラテックスの状態で測定した。測定装置として、リード&ノースラップインスツルメント (L E E D & N O R T H R U P I N S T R U M E N T S) 社製の M I C R O T R A C U P A を用いて、光散乱法により体積平均粒子径 (μm) を測定した。

【0051】

[有機高分子の重量平均分子量]

有機高分子の重量平均分子量は、GPC 測定データよりポリスチレン標準試料で作成し

50

た検量線を用いて換算して求めた。

【 0 0 5 2 】

〔 コアシェル粒子の確認 〕

ラテックス状態のコアシェル粒子の確認は、ラテックスをエポキシ樹脂に溶解・硬化後、ルテニウムで染色し T E M 観察することにより行った。コアシェル構造であることが確認できたものを○、確認できなかったものを×と判定した。

【 0 0 5 3 】

〔 被膜中の中空シリコン系微粒子の確認 〕

被膜中の中空シリコン系微粒子の確認は、被膜をルテニウムで染色し T E M 観察することにより行った。

10

【 0 0 5 4 】

〔 コアシェル粒子からの有機高分子等の除去の確認 〕

凝固後のコアシェル粒子に対ラテックス 5 倍量の n - ヘキサンを加えて混合・攪拌・静置・分別を行い、透明な上澄み液中のポリアクリル酸ブチル量を求めることによりコアの除去を確認した。コアが除去されていることが確認できたものを○、確認できなかったものを×と判定した。

【 0 0 5 5 】

〔 反射率の測定 〕

塗布面と反対側の P E T フィルム表面をサンドペーパーで荒し、黒色塗料で塗りつぶしたものを分光光度計（日本分光株式会社製 紫外可視分光光度計 V - 5 6 0 型、積分球装置 I S V - 4 6 9 型）により反射率を測定し、可視光域での極小値を読み取った。

20

【 0 0 5 6 】

〔 全光線透過率の測定 〕

ヘイズメーター（日本電色工業株式会社製 N D H - 3 0 0 A ）を用いて全光線透過率の測定を行なった。

【 0 0 5 7 】

〔 密着性の測定 〕

被膜付基材の表面にナイフで縦横 1 m m の間隔で 1 1 本の平行な傷をつけ 1 0 0 個の升目をつくり、セロファンテープをこれに接着した。その後セロファンテープを剥し、被膜が残っている升目の数により密着性を判定した。残存升目が 95 ~ 100 であるものを A、残存升目が 90 ~ 94 であるものを B、残存升目 0 ~ 89 であるものを C とした。

30

【 0 0 5 8 】

〔 耐消しゴム性測定 〕

市販の消しゴム（クラウン社製）を用いて 1 K g 加重で 5 回の往復運動の後、被膜付基材の表面の傷の有無を評価した。

【 0 0 5 9 】

（ 実施例 1 ）

攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた 5 口フラスコに、水 4 0 0 重量部（種々の希釈水も含む水の総量）およびドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ（S D B S）2 重量部（固形分）をとり混合した後、5 0 に昇温し、液温が 5 0 に達した後、窒素置換を行った。その後、ブチルアクリレート 1 0 重量部、t - ドデシルメルカプタン 3 重量部、パラメンタンヒドロパーオキサイド 0 . 0 1 重量部の混合液を加えた。3 0 分後、硫酸第一鉄（F e S O₄・7 H₂O）0 . 0 0 2 重量部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2 N a 塩 0 . 0 0 5 重量部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ 0 . 2 重量部を加えてさらに 1 時間重合させた。その後ブチルアクリレート 9 0 重量部、t - ドデシルメルカプタン 2 7 重量部、パラメンタンヒドロパーオキサイド 0 . 1 重量部の混合液を 3 時間かけて連続追加した。2 時間の後重合を行い、有機高分子ラテックス（P - 1）を得た。このラテックスの体積平均粒子径は 0 . 1 μ m、重量平均分子量は 6 0 0 0 であった。

40

【 0 0 6 0 】

50

攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた5口フラスコに、水500重量部（種々の希釈水も含む水の総量）、ドデシルベンゼンスルホン酸（DBSA）3重量部、有機高分子（P-1）25重量部（固形分）を混合した。この時のpHは1.8であった。80に昇温し、窒素置換を行った。その後、別途純水100重量部、SDBS（固形分）0.5重量部、メチルトリメトキシシラン（MTMS）25重量部の混合物を30分かけて一定速度で全量を追加した。追加終了後、5時間攪拌を続けた後、25に冷却して20時間放置し、ラテックス状のコアシェル粒子を得た。このコアシェル粒子の体積平均粒子径の確認結果を表1に示した。また、TEM観察によりコアシェル構造を確認し結果を表1に示した。

【0061】

つづいて、ラテックス状のコアシェル粒子100重量部に対し、アセトンをまず50重量部を加えて5分間攪拌し、その後アセトン150重量部を加えて25分間攪拌した。3時間静置すると凝固粒子層と透明な上澄層に分離する。上澄液を除いた後、濾紙を用いて凝固粒子層を単離した。それをメタノール70重量%、n-ヘキサン30重量%の混合溶剤300重量部に分散させた。この分散液を3時間静置すると凝固粒子層と透明な上澄層に分離する。濾紙を用いて凝固粒子層を単離した。このコアシェル粒子からの有機高分子の除去の確認結果を表1に示した。単離された濾過粒子をトルエンに分散させ、粒子濃度が1重量%の分散液を得た。

【0062】

この分散液と予めトルエンに1重量%の濃度で溶解しておいた被膜形成用フッ素系樹脂を混合し、中空シリコン系粒子とフッ素系樹脂の割合が表1の通りになるよう調整した。被膜形成用フッ素系樹脂としては、17FM（三菱レイヨン製）を使用した。

【0063】

この塗膜液をPETフィルムにディップ法で塗布し、その後110で20分間乾燥し、被膜の厚さが0.1~0.2μmの被膜付基材を得た。

【0064】

この被膜付基材の反射率を測定し可視光域での最低反射率を求めた。また、同基材の全光線透過率、耐消しゴム性、密着性の評価結果も表1に示した。

【0065】

（実施例2~4、比較例2~3）

攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた5口フラスコに、水400重量部（種々の希釈水も含む水の総量）およびドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ（SDBS）12重量部（固形分）をとり混合した後、50に昇温し、液温が50に達した後、窒素置換を行った。その後、ブチルアクリレート10重量部、t-ドデシルメルカプタン3重量部、パラメンタンヒドロパーオキサイド0.01重量部の混合液を加えた。30分後、硫酸第一鉄（ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ）0.002重量部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na塩0.005重量部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ0.2重量部を加えてさらに1時間重合させた。その後ブチルアクリレート90重量部、t-ドデシルメルカプタン27重量部、パラメンタンヒドロパーオキサイド0.1重量部の混合液を3時間かけて連続追加した。2時間の後重合を行い、有機高分子ラテックス（P-2）を得た。このラテックスの体積平均粒子径は0.015μm、重量平均分子量は6000であった。

【0066】

攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた5口フラスコに、水500重量部（種々の希釈水も含む水の総量）、ドデシルベンゼンスルホン酸（DBSA）3重量部、有機高分子（P-2）25重量部（固形分）を混合した。この時のpHは1.8であった。80に昇温し、窒素置換を行った。その後、別途純水100重量部、SDBS（固形分）0.5重量部、メチルトリメトキシシラン（MTMS）75重量部の混合物を30分かけて一定速度で全量を追加した。追加終了後、5時間攪拌を続けた後、25に冷却して20時間放置し、ラテックス状のコアシェル粒子を得た。このコアシェル

10

20

30

40

50

粒子の体積平均粒子径の確認結果を表 1 に示した。また、TEM 観察によりコアシェル構造を確認し結果を表 1 に示した。

【0067】

つづいて、ラテックス状のコアシェル粒子 100 重量部に対し、アセトンをまず 50 重量部を加えて 5 分間攪拌し、その後アセトン 150 重量部を加えて 25 分間攪拌した。3 時間静置すると凝固粒子層と透明な上澄層に分離する。上澄液を除いた後、濾紙を用いて凝固粒子層を単離した。それをメタノール 70 重量%、n-ヘキサン 30 重量%の混合溶剤 300 重量部に分散させた。この分散液を 3 時間静置すると凝固粒子層と透明な上澄層に分離する。濾紙を用いて凝固粒子層を単離した。このコアシェル粒子からの有機高分子の除去の確認結果を表 1 に示した。単離された濾過粒子をトルエンに分散させ、粒子濃度が 1 重量%の分散液を得た。

10

【0068】

この分散液と予め表 1 に示した溶剤に 1 重量%の濃度で溶解しておいた被膜形成用フッ素系樹脂（とアクリル樹脂）を混合し、中空シリコン系粒子とフッ素系樹脂（とアクリル樹脂）の割合が表 1 の通りになるよう調整した。溶剤としては、トルエンまたはフリナート FC（住友 3M 製、パーフルオロ（2-ブチルテトラヒドロフラン））を使用した。被膜形成用フッ素系樹脂としては、17FM（三菱レイヨン製）、TEFLON AF1600（デュポン製）、または CYTOP（旭硝子製）を使用した。アクリル樹脂としては、ヒタロイド 1007（日立化成製）を使用した。

20

【0069】

この塗膜液を PET フィルムにディップ法で塗布し、その後 110 で 20 分間乾燥し、被膜の厚さが 0.1 ~ 0.2 μm の被膜付基材を得た。

【0070】

この被膜付基材の反射率を測定し可視光域での最低反射率を求めた。また、同基材の全光線透過率、耐消しゴム性、密着性の評価結果も表 1 に示した。

（比較例 1）

なにも塗布しない PET フィルムの評価結果を表 1 に示した。

【0071】

【表 1】

表 1

	実施例				比較例		
	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3
微 粒 子	有機高分子(重量部)	P-1(25)	P-2(25)	P-2(25)			P-2(25)
	MTMS(重量部)	75	75	75			75
	コアシェル粒子体積平均粒子径(μm)	0.13	0.02	0.02			0.02
	コアシェル粒子の確認	○	○	○			○
	コアシェル粒子から有機高分子除去確認	○	○	○			○
被 膜 付 基 材	塗膜液中の微粒子量(重量%)	33	33	33	0	0	33
	塗膜液中のフッ素系樹脂量(重量%)	17FM (67)	17FM (67)	TEFLON AF1600 (67)	0	17FM (100)	0
	塗膜液中のアクリル樹脂量 (重量%)	0	0	0	0	0	ビタロイト 1007 (67)
	溶剤種	トルエン	トルエン	フロンナートFC-75	—	トルエン	トルエン
	反射率(%)	0.6	0.5	0.5	6.0	1.0	0.8
	耐消しゴム性	傷なし	傷なし	傷なし	—	傷あり	傷なし
	密着性	A	A	A	—	B	A
	全光線透過率(%)	93.0	93.5	93.5	89.5	92.5	93.0

$1/2$ 単位からなるシリコン系化合物で被覆したコアシェル粒子中の有機高分子を除去した体積平均粒子径 $0.001 \sim 1 \mu\text{m}$ の中空シリコン系微粒子と被膜形成用フッ素系樹脂を含む被膜を持つ実施例 1 ~ 4 の PET フィルムは、比較例 1 ~ 3 の PET フィルムよりも低い反射率を示した。また、実施例 1 ~ 4 の PET フィルムは、比較例 2 の PET フィルムよりも高い密着性、膜強度を示した。