(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
2003 年5 月1 日 (01.05.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/035780 A1

(51) 国際特許分類[7]: C09D 183/00, 7/12, G02B 1/11

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/10981

(22) 国際出願日: 2002 年10 月23 日 (23.10.2002)

(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 2001-327878
2001 年10 月25 日 (25.10.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電工株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS, LTD.) [JP/JP]; 〒571-8686 大阪府 門真市 大字門真１０４８番地 Osaka (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山木 健之 (YAMAKI,Takeyuki) [JP/JP]; 〒571-8686 大阪府 門真市 大字門真１０４８番地 松下電工株式会社内 Osaka (JP). 横川 弘 (YOKOGAWA,Hiroshi) [JP/JP]; 〒571-8686 大阪府 門真市 大字門真１０４８番地 松下電工株式会社内 Osaka (JP). 高濱 孝一 (TAKAHAMA,Koichi) [JP/JP]; 〒571-8686 大阪府 門真市 大字門真１０４８番地 松下電工株式会社内 Osaka (JP). 横山 勝 (YOKOYAMA,Masaru) [JP/JP]; 〒571-8686 大阪府 門真市 大字門真１０４８番地 松下電工株式会社内 Osaka (JP). 辻本 光 (TSUJIMOTO,Akira) [JP/JP]; 〒571-8686 大阪府 門真市 大字門真１０４８番地 松下電工株式会社内 Osaka (JP). 伊藤 宜弘 (ITOU,Norihiro) [JP/JP]; 〒571-8686 大阪府 門真市 大字門真１０４８番地 松下電工株式会社内 Osaka (JP). 河野 謙司 (KAWANO,Kenji) [JP/JP]; 〒571-8686 大阪府 門真市 大字門真１０４８番地 松下電工株式会社内 Osaka (JP). 岸上 泰久 (KISHIGAMI,Yasuhisa) [JP/JP]; 〒571-8686 大阪府 門真市 大字門真１０４８番地 松下電工株式会社内 Osaka (JP). 井出 伸弘 (IDE,Nobuhiro) [JP/JP]; 〒571-8686 大阪府 門真市 大字門真１０４８番地 松下電工株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 青山 葆, 外 (AOYAMA,Tamotsu et al.); 〒540-0001 大阪府 大阪市 中央区城見１丁目３番７号 ＩＭＰビル 青山特許事務所 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) **Title:** COATING MATERIAL COMPOSITION AND ARTICLE HAVING COATING FILM FORMED THEREWITH

(54) 発明の名称: コーティング材組成物及びそれにより形成された被膜を有する物品

(57) **Abstract:** A coating material composition which comprises fine hollow particles and a matrix-forming material, wherein when the coating material composition is applied and dried to form a coating film having a low refractive index, the matrix-forming material forms a porous matrix.

(57) 要約:

少なくとも中空微粒子およびマトリクス形成材料を含んで成るコーティング材組成物であって、コーティング材組成物を塗布して乾燥することによって低屈折率の被膜を形成するに際して、マトリクス形成材料は多孔質のマトリクスを形成する、コーティング材組成物を提供する。

WO 03/035780 A1

# 明　細　書

## コーティング材組成物及びそれにより形成された被膜を有する物品

### 関連出願の相互参照

本願は、日本国特許出願第２００１－３２７８７８号（２００１年１０月２５日出願、発明の名称：コーティング材組成物およびその塗装品）に基づいてパリ条約に規定される優先権を主張し、この引用により、上記出願に記載された内容は、本明細書の一部分を構成する。

### 技術分野

本発明は、低屈折率を有する被膜を形成するために用いるコーティング材組成物及びその被膜を有する物品に関する。

### 背景技術

低屈折率材料としては、無機材料の場合、$MgF_2$（屈折率１．３８）、$SiO_2$（屈折率１．４７）等を挙げることができ、また、有機材料の場合、パーフルオロ樹脂（屈折率１．３４～１．４０）を挙げることができる。通常、$MgF_2$は真空蒸着、スパッタ法等の気相法で、$SiO_2$は$MgF_2$と同様の気相法及びゾルゲル法による液相法で、また、パーフルオロ樹脂は液相法で形成されている。

例えばディスプレイ等の画像表示パネルの反射防止を目的として上記のような低屈折材料を用いるにあたっては、ほとんどの場合、ガラス等の基材表面に高屈折率材料層と低屈折率材料層の２層以上を形成することによって、反射防止性能を得ている。そして、これらの層を形成する高屈折材料と低屈折材料との屈折率の差は、適性範囲は存在するものの、大きいほど反射率のボトム値（極小値）が小さくなることが知られている。従来、ソーダガラス基材（屈折率１．５４）の表面に層を形成する場合には、現在最も低い屈折率を有する材料であるパーフルオロ樹脂（屈折率１．３４）を用いても、屈折率の差は０．２０しかなく、大きい反射防止性能を得るためには基材と低屈折率材料層との間の中間層に高屈折率

材料層が必要であった。しかし、パーフルオロ樹脂よりもより低い屈折率を有する材料を得ることができれば、この低屈折率材料をソーダガラス基材の表面に塗装することによって、１層のみで反射防止性能を向上させることができると期待される。また、反射防止性能以外に、帯電防止性能等を必要とする場合は、基材表面に別の層が必要となり、複数の層が必要となるが、パーフルオロ樹脂よりもより低い屈折率を有する材料を得ることができれば、複数の層を設計する際の自由度が広がり、より優れた反射防止性能を得ることができると期待される。

ところで、パーフルオロ樹脂よりも低い屈折率を有する球形の中空シリカ系微粒子が、日本国特許出願公開第２００１－２３３６１１号公報（Ｐ２００１－２３３６１１Ａ）に開示されている。その微粒子は、外殻（またはシェル）に包囲された空洞（またはキャビティ）を有し、微粒子自体の屈折率は１．３０以下にできると記載されている。そのような微粒子をマトリクス形成材料中に分散させて得られるコーティング材組成物を塗布して乾燥することによって低屈折率の透明被膜を形成できることが示唆されている。

上述のように中空微粒子を使用することによって低屈折率の被膜を形成できること自体は一般的に知られているが、そのような被膜を形成するために必要とされる具体的な技術事項は未だに十分ではない。

そこで、本発明では、中空微粒子およびマトリクス形成材料を含むコーティング材組成物について検討を重ねて、低屈折率を有する被膜を形成するために工業的に実用可能な組成物を提供することを目的とし、その結果、低屈折率の被膜を形成するにはマトリクス形成材料が特定の性質を有することが重要であることを見出し、本発明を完成するに到った。

発明の開示

発明者らが鋭意検討を重ねた結果、中空微粒子およびマトリクス形成材料を含むコーティング材組成物において、低屈折率の被膜を形成するにはマトリクス形成材料が多孔質のマトリクスを形成する性質を有することが重要であることが見出された。これに基づいて更に検討を進めると、機械的強度を有する被膜を形成できることも見出された。

従って、本発明は、少なくとも中空微粒子およびマトリクス形成材料を含んで成るコーティング材組成物であって、コーティング材組成物を塗布して乾燥することによって被膜を形成するに際して、マトリクス形成材料は多孔質のマトリクスを形成することを特徴とするコーティング材組成物を提供する。このような本発明の組成物を用いると、低屈折率の被膜を基材上に形成できる。そのような被膜において、中空微粒子はフィラーとして存在し、マトリクス形成材料は、形成される被膜においてマトリクスを形成し、このマトリクスはフィラーとして被膜中に存在する微粒子を結合するバインダーとして作用し、その結果、得られる被膜中で中空微粒子が拘束状態で保持される。

マトリクス形成材料は、上述のように多孔質のマトリクスを形成する性質を有する。この「多孔質のマトリクスを形成する性質」とは、次のことを意味する：マトリクス形成材料を、それが溶解し得る適切な液体溶媒（例えば水、有機溶媒等）に溶解させて得られる液体混合物を、基材に塗布して形成される塗膜を乾燥して得られる被膜としての「フィルム状物」が微細な空隙を含む多孔質体となる性質。空隙の形態は特に限定されるものではない。空隙は、独立気泡のように独立していても、あるいは連続気泡のようにつながっていてもよい。空隙の形状は、特に限定されるものではなく、例えば球形であっても、あるいは細長い孔状であってもよい。本発明の組成物を塗布して乾燥することによって形成される被膜において、マトリクスと中空微粒子との間の境界部に空隙が存在する場合、および／または中空微粒子同士の間の境界部に空隙が存在する場合、これらの「他の空隙」もマトリクスの「多孔質」を構成する微細な空隙と実質的に同じであるとして扱う。

上述の塗膜の乾燥に際しては、マトリクス形成材料がマトリクスに転換される間、マトリクス材料は化学的に変化してもよく、あるいは化学的に変化しなくてもよい。そのような化学的な変化は、例えば加水分解反応およびその後の縮合反応、架橋反応、縮合反応等に起因するマトリクス形成材料の変化であってよい。化学的に変化しない場合であっても、マトリクス形成材料は、液体に溶解した状態から多孔質状態に構造が変化する。乾燥とは、塗布によって形成した塗膜の液体成分が実質的に残らないようにして、固体の被膜が残るようにする処理であり、

この乾燥に際しては、加熱してもよい（本明細書では、このように乾燥して得られる被膜を「乾燥被膜」とも呼ぶ）。尚、本発明のコーティング材組成物から被膜を形成するためにコーティング組成物を塗布して得られる塗膜の乾燥についても、その意味は同様であり、乾燥を加熱下で実施してよい。

上述のように、本発明において「多孔質のマトリクス」とは、本発明のコーティング材組成物を用いて形成された被膜において、中空微粒子の周囲に存在してバインダーとして作用するマトリクスがその中に微細な空隙を多数含む状態を意味する。従って、マトリクスの見かけ比重がマトリクスを構成する材料自体（即ち、空隙が実質的に存在しない場合の材料）の真比重より小さい。マトリクスの真比重に対するマトリクスの見かけ比重の割合は、好ましくは０．９０以下、より好ましくは０．７５以下であり、例えば０．５０～０．７５である。尚、この割合は、塗膜が上述の「他の空隙」を含む場合、そのような空隙の体積をも含んで算出される値である。尚、マトリクス内の空隙は、通常、被膜の周辺気体を含む。

マトリクス形成材料によって形成されるマトリクスは、例えばパーフルオロ樹脂、シリカ系樹脂（例えば一般的にシリコーン樹脂として知られているもの）等の多孔質のものであってよい。パーフルオロ樹脂は中空シリカ微粒子との材料相性が十分ではないことがあり、その場合、コーティング材組成物の形態において中空微粒子の均一分散が容易ではない。シリカ系樹脂は、一般的に中空シリカ微粒子との材料相性が良く、コーティング材組成物の形態において分散安定性に優れている。

尚、マトリクス形成材料が乾燥に際して多孔質のマトリクスを転換するメカニズムは、いずれの適当なものであってもよい。例えば、マトリクス形成材料を含む液体混合物の塗膜を乾燥して「フィルム状物」を得る過程において、マトリクス形成材料の化学的変化によって「フィルム状物」自体が多孔質構造を有するメカニズムを採用できる。具体的には、マトリクス形成材料が架橋および／または縮合することに起因して多孔質構造を固有的に有するマトリクスを形成できる。また、別の態様では、マトリクス形成材料を含む液体混合物の塗膜から液体成分を除去した後に、液体成分が予め占めていた領域がそのまま空隙として残るメカ

ニズムを採用することができる。更に、マトリクス形成材料の一部が、比較的熱分解しやすい官能基を含み、乾燥被膜形成後に更に加熱することにより官能基が熱分解され、官能基が予め占めていた領域がそのまま空隙として残るメカニズムも採用できる。更には、マトリクス形成材料の液状での分子構造を、乾燥被膜を得る際して転換する（例えば３次元架橋／２次元架橋の比率を変える、分子量を変える等）方法を採用することができる。２次元架橋の割合が多いほど、あるいは分子量が小さいほど乾燥被膜はより多孔質になる傾向にある。

本発明において、「中空微粒子」とは、外殻によって包囲された空洞部を有する粒子である。中空微粒子自体の屈折率は、１．２０～１．４０であるのが好ましく１．２０～１．３５であるのがより好ましい。尚、中空微粒子の屈折率は、日本国特許出願公開第２００１－２３３６１１号公報（Ｐ２００１－２３３６１１Ａ）に開示されている方法によって測定できる。中空微粒子の好ましくは外径は５～２０００ｎｍ、より好ましくは２０～１００ｎｍである。外殻は、いずれの好ましい材料からできていてもよい。そのような好ましい材料には、金属酸化物、シリカ等が含まれる。中空微粒子は、その平均粒子径に比べて外殻の厚みが薄いものを用いるのが好ましく、また、被膜中に占める中空シリカ微粒子の体積が多いことが好ましい。このような中空微粒子は、例えば日本国特許出願公開第２００１－２３３６１１号公報（Ｐ２００１－２３３６１１Ａ）に開示されており、そこに開示されている中空微粒子を本発明のコーティング材組成物に使用することができる。この公報の内容は、この引用によって本明細書の一部分を構成するものとする。

中空微粒子の外殻を構成する材料としては、より具体的には、$SiO_2$、ＳｉＯｘ、$TiO_2$、ＴｉＯｘ、$SnO_2$、$CeO_2$、$Sb_2O_5$、ＩＴＯ、ＡＴＯ、$Al_2O_3$等の単独材料またはこれらの材料のいずれかの組み合わせの混合物の形態の材料を例示できる。また、これらの材料のいずれかの組み合わせの複合酸化物であってもよい。尚、ＳｉＯｘは、酸化雰囲気中で焼成した場合に、$SiO_2$となるものが好ましい。

本発明のコーティング材組成物の１つの態様では、中空微粒子の屈折率は、マトリクス形成材料の塗膜を乾燥して形成される「フィルム状物」の屈折率（この

屈折率を、マトリクス形成材料の「被膜屈折率」と呼ぶ）より小さいのが好ましく、その場合、これらの差は少なくとも０．０５、好ましくは少なくとも０．１０である。この場合、「フィルム状物」の屈折率は比較的低いのが好ましく、例えば１．３５～１．５０であるのが特に好ましい。別の態様では、中空微粒子の屈折率は、「フィルム状物」の屈折率より大きいのが好ましく、その場合、これらの差は少なくとも０．１０、好ましくは少なくとも０．１５である。尚、「フィルム状物」の屈折率は、本発明のコーティング材組成物により形成される被膜のマトリクスの部分の屈折率に対応すると考えられる。

更に、本発明は、被膜を有する基材を有して成る物品を提供し、その被膜は、上述および後述の本発明のコーティング材組成物を基材に塗布して乾燥することによって得られ、必要に応じて被膜を熱処理してよい。

発明の実施の形態

本発明のコーティング材組成物の１つの態様では、多孔質のマトリクスを形成するマトリクス形成材料は、シロキサン結合を有する珪素化合物（簡単のため「珪素化合物（１）」と呼ぶ）であるか、あるいは上述のように「フィルム状物」を形成する過程において、シロキサン結合を新たにもたらし得る珪素化合物（簡単のため「珪素化合物（２）」と呼ぶ）である。後者の珪素化合物は、既にシロキサン結合を既に有していてもよい。これらの珪素化合物には、有機珪素化合物（即ち、有機基を有する珪素化合物）、ハロゲン化珪素化合物（例えば、塩素、フッ素等のハロゲンを含む化合物）および有機ハロゲン化珪素化合物（即ち、有機基およびハロゲンを含む化合物）等が含まれる。

本発明のコーティング材組成物において使用できる珪素化合物としては、一般式（Ａ）：

$$R^{1}{}_{n}SiY_{4-n} \qquad (A)$$

（式中、$R^{1}$は同一又は異種の置換もしくは非置換の炭素数１～９の１価炭化水素基又はフェニル基を示し、ｎは０～２の整数、Ｙは加水分解可能官能基を示す。）

で表される加水分解可能オルガノシラン、それが加水分解して生成する化合物

（部分加水分解して生成するものをも含む）、その加水分解物が縮合して生成する化合物等を挙げることができる。

上記一般式（A）で表される加水分解可能オルガノシラン中の基$R^1$は炭素数１～９の置換又は非置換の一価の炭化水素基を示し、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基などのアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基；２－フェニルエチル基、２－フェニルプロピル基、3-フェニルプロピル基などのアラルキル基；フェニル基、トリル基のようなアリール基；ビニル基、アリル基のようなアルケニル基；クロロメチル基、γ－クロロプロピル基、３，３，３－トリフルオロプロピル元のようなハロゲン置換炭化水素基；γ－メタクリロキシプロピル基、γ－グリシドキシプロピル基、３，４-エポキシシクロヘキシルエチル基、γ－メルカプトプロピル基等の置換炭化水素基などを例示することができる。これらの中でも、合成の容易さ、あるいは入手の容易さから炭素数１～４のアルキル基、フェニル基が好ましい。

加水分解可能官能基のＹとしてはアルコキシ基、アセトキシ基、オキシム基（－Ｏ－Ｎ＝Ｃ－Ｒ（Ｒ’））、エノキシ基（－Ｏ－Ｃ（Ｒ）＝Ｃ（Ｒ’）Ｒ”）、アミノ基、アミノキシ基（－Ｏ－Ｎ（Ｒ）Ｒ’）、アミド基（－Ｎ（Ｒ）－Ｃ（＝Ｏ）－Ｒ’）（これらの基において、Ｒ、Ｒ’、Ｒ”は、例えば、それぞれ独立に水素原子又は一価の炭化水素基等である）等が挙げられる。これらの中でも、入手の容易さからアルコキシル基が好ましい。

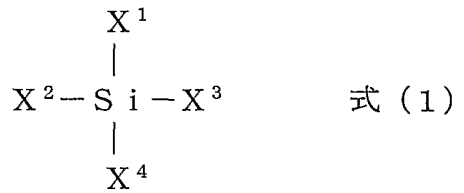
このような加水分解性オルガノシランとしては、上記一般式（Ａ）中のｎが０～２の整数である、ジー、トリー、テトラーの各官能性のアルコキシシラン類、アセトキシシラン類、オキシムシラン類、エノキシシラン類、アミノシラン類、アミノキシシラン類、アミドシラン類等が挙げられる。これらの中でも、入手の容易さからアルコキシシラン類が好ましい。

特に、ｎ＝０のテトラアルコキシシランとしてはテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等を例示でき、ｎ＝１のオルガノトリアルコキシシランとしては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、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、

３，３，３－トリフルオロプロピルトリメトキシシラン等を例示できる。又、２のジオルガノジアルコキシシランとしては、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン等を例示できる。

本発明のコーティング材組成物のマトリクス形成材料が、シロキサン結合を新たにもたらし得る珪素化合物である場合、加水分解可能置換基および水酸基から選択される基の少なくとも２つが、同じまたは異なる珪素原子に結合している珪素化合物であるのが好ましい。これらの少なくとも２つの基は、同じであっても、あるいは異なってもよい。加水分解可能置換基は水の存在下で加水分解して水酸基を有する化合物（シラノール化合物）となる。従って、加水分解可能置換基および水酸基から選択される基の少なくとも２つが同じまたは異なる珪素原子に結合している珪素化合物は、水の存在下、加水分解可能置換基および水酸基から選択される基の少なくとも２つが同じまたは異なる珪素原子に結合している同じ種類または別の種類の珪素化合物と縮合して新たにシロキサン結合をもたらす。

１つの態様では、本発明のコーティング材組成物において、マトリクス形成材料として使用することができる珪素化合物は、一般式（１）：



式（１）

（式中、置換基$X^1$、$X^2$、$X^3$および$X^4$は水素、ハロゲン（例えば塩素、フッ素等）、１価の炭化水素基、ＯＲ（Ｒは１価の炭化水素基である）で表されるアルコキシ基およびＯＨで表される水酸基から選択される基であり、これらは相互に異なっても、部分的に異なっても、あるいは全部同じであってもよく、これらの少なくとも２つは、それぞれアルコキシ基および水酸基から選択される基である。）

で表されるシラン化合物である（本明細書において、これを「シラン化合物（１）」と呼ぶ）。このシラン化合物（１）は、上記珪素化合物（２）に相当し、少なくとも２つ、好ましくは３つ、より好ましくは４つの同じまたは異なるアルコキシル基および／もしくは水酸基を有する。マトリクス形成材料は、シラン化

合物（１）の少なくとも１つのアルコキシル基が加水分解されているものであってもよい。

別の態様では、マトリクス形成材料としての珪素化合物は、上記シラン化合物（１）の１種またはそれ以上が、加水分解可能な場合には加水分解した後、縮合することによって生成するシロキサン化合物またはポリシロキサン化合物（本明細書において、これらを総称して「（ポリ）シロキサン化合物（１）」と呼ぶ）である。尚、ポリシロキサン化合物とは２以上のシロキサン結合を有する化合物を意味する。この（ポリ）シロキサン化合物は、上記珪素化合物（１）に相当する。この（ポリ）シロキサン化合物（１）は、少なくとも２つのアルコキシ基および／または水酸基を置換基として有するのが好ましく（本明細書において、このような（ポリ）シロキサン化合物を「（ポリ）シロキサン化合物（２）」と呼ぶ）、その場合、この（ポリ）シロキサン化合物は、シロキサン結合を既に有するが、上記珪素化合物（２）に相当する。

尚、上述のシラン化合物（１）および（ポリ）シロキサン化合物（２）は、アルコキシル基を有する場合、アルコキシル基が加水分解して生成する水酸基を有することができる。その結果、これらのシラン化合物（１）および（ポリ）シロキサン化合物（２）も、コーティング材組成物を塗布して乾燥するに際して、少なくとも部分的に縮合して架橋し、多孔質のマトリクスを形成できる。従って、この縮合に際しては、生成する全ての水酸基が縮合に関与するとは限らず、一般的には、一部分の水酸基は、そのままの状態で残る。尚、（ポリ）シロキサン化合物（１）は、アルコキシ基および／または水酸基の置換基を有さない場合であっても、コーティング材組成物を塗布して乾燥するに際して、多孔質のマトリクスを形成できる。

このように、シラン化合物（１）および（ポリ）シロキサン化合物（２）は、架橋して多孔質のマトリクスを形成するが、置換基の水酸基、または置換基がアルコキシ基の場合はそれが加水分解して生成する水酸基は、珪素化合物同士の縮合による架橋をもたらすと共に、架橋に関与せずに残存するものは、親水性基として機能して基材等への密着性を向上させることができる。また、被膜が帯電しにくくなる。

このようなシラン化合物（1）はその分子量が４０～３００であるのが好ましく、１００～２００であるのがより好ましい。また、上述の（ポリ）シロキサン化合物（1）および（2）は、乾燥被膜の機械的強度が要求される場合は、その重量平均分子量が約２００～２０００であるのが好ましく、６００～１２００であるのがより好ましい。この範囲の分子量は、乾燥被膜の強度の向上およびマトリクスの多孔率（即ち、マトリクス中の空隙の割合）の増加を達成しやすい傾向にある。また、上述の（ポリ）シロキサン化合物（1）および（2）は、乾燥被膜に大きな機械的強度が要求されない場合は、その重量平均分子量が約２０００以上であるのが好ましく、３０００以上であるのがより好ましく、例えば、３０００～５０００である。このようにより大きい分子量であると、加水分解反応がより進み、未反応のアルコキシ基がほとんど存在せず、乾燥被膜の多孔度と共に、縮合物としての屈折率が小さくなるため、形成されるバインダーがより低屈折率になり易い傾向にある。

このようなマトリクス形成材料は、塗料の形態で中空微粒子と一緒に用いて基材に塗布して塗膜を形成した後、乾燥すると、多孔質の被膜を形成する。尚、上述のように、この乾燥は加熱と共に実施してよい。

本発明の好ましい１つの態様では、コーティング材組成物は、$SiX_4$（Xは加水分解可能な１価の有機置換基、例えばアルコキシル基）で表される４官能加水分解可能オルガノシランをマトリクス形成材料として含む。この４官能加水分解可能オルガノシランは、シラン化合物（1）に含まれるものである。本発明の好ましいもう１つの態様では、コーティング材組成物は、$SiX_4$（Xは加水分解可能な有機置換基、例えばアルコキシ基）で表される４官能加水分解可能オルガノシランの部分加水分解物及び／又は完全加水分解物が縮合して生成するシロキサン結合を有する化合物、好ましくは複数のシロキサン結合を有する樹脂（この化合物および樹脂を総称して本明細書では「シリコーンレジンーM」（SILICONE RESIN-M）と特に呼ぶ。そのような「シリコーンレジンーM」は、一般的にシリコーン樹脂として知られているものと同じである必要はない。本明細書において用いる用語「シリコーンレジンーM」は上記の特定の化合物および樹脂を意味する。）をマトリクス形成材料として含む。このようなは（ポリ）シロ

キサン化合物（１）に含まれるが、シリコーンレジンーMが、珪素に結合した水酸基または加水分解可能な有機置換基を有する縮合性である場合には、（ポリ）シロキサン化合物（２）に相当する。いずれの態様においても、コーティング組成物は、中空微粒子として平均粒子径が５ｎｍ～２μｍである中空シリカ微粒子とシリコーンレジンーMとを必須成分として含むのが好ましい。尚、完全加水分解物とは加水分解可能な有機置換基が全て加水分解したもの、即ち、テトラヒドロキシシラン（Ｓｉ（ＯＨ）$_4$）を意味し、部分加水分解物とはそれ以外の加水分解物（即ち、ジまたはトリヒドロキシシラン）を意味する。このようなシリコーンレジンーMについても、重量平均分子量が約２００～２０００であるのが好ましく、６００～１２００であるのがより好ましい。

上述のようなシラン化合物（１）、（ポリ）シロキサン化合物（１）および（２）、４官能加水分解可能オルガノシランならびにシリコーンレジンーMは、それによって形成される上述の「フィルム状物」が親水性となるものが好ましく、例えば、石英ガラス基材の表面に膜厚１００ｎｍとなるように塗布して乾燥し、１００℃における熱処理によって得られる硬化被膜の表面水滴接触角が２０°以下、好ましくは１０°以下となるような「フィルム状物」を形成できるのが好ましい。

上述のシリコーンレジンーMは、ＳｉＸ$_4$（Ｘ＝ＯＲ、Ｒは１価の炭化水素基）で表されるテトラアルコキシシランを、モル比［$H_2O$］／［ＯＲ］が１．０以上、例えば１．０～５．０、好ましくは１．０～３．０となる量の水の存在下、ならびに好ましくは酸又は塩基触媒存在下で、加水分解して得られた部分加水分解物及び／又は完全加水分解物を用いて得ることができる。特に酸触媒存在下で、加水分解して得られる加水分解解物及び／又は完全加水分解物は、２次元架橋構造を形成しやすいため、乾燥被膜の多孔度が増加する傾向がある。１．０未満のモル比では未反応アルコキシル基の量が多くなり、被膜の屈折率を高くするといった悪影響を及ぼすおそれがあり、逆に、５．０より大きい場合には縮合反応が極端速くに進み、コーティング材組成物のゲル化を招くおそれがある。この場合、加水分解は、いずれの適当な条件で実施してもよい。例えば、５℃～３０℃の温度で１０分～２時間、これらの材料を撹拌して混合することによって加

水分解できる。また、分子量を２０００以上にして、マトリクス自身の屈折率をより小さくするためには、得られた加水分解物を、例えば４０～１００℃で２～１００時間反応させて所望のシリコーンレジンーMを得ることができる。

上述のようにシリコーンレジンーMを、特に分子量２０００以上のシリコーンレジンーMを得るに際して、$SiX_4$と水と希釈シンナー（例えばメタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類）と他の成分（存在する場合、例えば触媒、触媒としてコロイダルシリカを使用する場合はシリカ等）の合計量（即ち、全体量）に対して、５重量%以上２０重量%以下の$SiO_2$換算の固形分（$SiX_4$に含まれるSiが全て$SiO_2$に変換されると仮定した場合の$SiO_2$の量）となるような量の$SiX_4$を用いて加水分解反応して得られる部分加水分解物及び／又は加水分解物を用いるのが特に好ましい。$SiX_4$の量が５重量%未満では、上述の量の水を配合しても未反応アルコキシル基の量が多くなる場合があり、得られるマトリクスの屈折率を高くするといった悪影響を及ぼすおそれがあり、逆に、２０重量%より大きくなると、上述の量の水を配合してもコーティング材組成物のゲル化を招くおそれがある。

本発明のコーティング材組成物において、中空微粒子は、外殻の内部に空洞が形成されたものであり、いずれの適当な既知の中空微粒子を使用してもよい。特に使用するのが好ましい中空微粒子は、シリカ系中空微粒子である。その平均粒子径、屈折率は先に説明した通りであってよい。具体的には、以下のようなものを用いることができる：

シリカ系無機酸化物からなる外殻（シェル）の内部に空洞を有した中空シリカ微粒子を用いることができる。シリカ系無機酸化物とは、（A）シリカ単一層、（B）シリカとシリカ以外の無機酸化物とからなる複合酸化物の単一層、及び（C）上記（A）層と（B）層との二重層を包含するものをいう。外殻は細孔を有する多孔質なものであってもよく、あるいは細孔が閉塞されて空洞が外殻の外側に対して密封されているものであってもよい。外殻は、内側の第１シリカ被覆層及び外側の第２シリカ被覆層からなる複数のシリカ系被覆層であることが好ましい。外側に第２シリカ被覆層を設けることにより、外殻の微細孔を閉塞させて外殻を緻密化したり、さらには、内部の空洞を密封した中空シリカ微粒子を得る

ことができる。

外殻の厚みは１～５０ｎｍ、特に５～２０ｎｍの範囲であるのが好ましい。外殻の厚みが１ｎｍ未満であると、中空微粒子が所定の粒子形状を保持していない場合がある。逆に、外殻の厚みが５０ｎｍを超えると、中空シリカ微粒子中の空洞が小さく、その結果、空洞の割合が減少して屈折率の低下が不十分であるおそれがある。更に、外殻の厚みは、中空微粒子の平均粒子径の１／５０～１／５の範囲にあることが好ましい。上述のように第１シリカ被覆層および第２シリカ被覆層を外殻として設ける場合、これらの層の厚みの合計が、上記１～５０ｎｍの範囲となるようにすればよく、特に、緻密化された外殻には、第２シリカ被覆層の厚みは２０～４０ｎｍの範囲が好適である。

尚、空洞には中空シリカ微粒子を調製するときに使用した溶媒及び／又は乾燥時に浸入する気体が存在してもよい。また、後述する空洞を形成するための前駆体物質が空洞には残存していてもよい。前駆体物質は、外殻に付着してわずかに残存していることもあるし、空洞内の大部分を占めることもある。ここで、前駆体物質とは、外殻によって包囲された核粒子から、核粒子の構成成分の一部を除去した後に残存する多孔質物質である。核粒子には、シリカとシリカ以外の無機酸化物とからなる多孔質の複合酸化物粒子を用いる。無機酸化物としては、$Al_2O_3$、$B_2O_3$、$TiO_2$、$ZrO_2$、$SnO_2$、$Ce_2O_3$、$P_2O_5$、$Sb_2O_3$、$MoO_3$、$ZnO_2$、$WO_3$等の１種又は２種以上を挙げることができる。２種以上の無機酸化物として、$TiO_2$－$Al_2O_3$、$TiO_2$－$ZrO_2$等を例示することができる。なお、この多孔質物質の細孔内にも上記溶媒あるいは気体が存在してよい。このときの核粒子の構成成分の除去量が多くなると空洞の容積が増大し、屈折率の低い中空シリカ微粒子が得られ、この中空シリカ微粒子を配合して得られる透明被膜は低屈折率で反射防止性能に優れる。

上述したように本発明において中空シリカ微粒子の平均粒子径は５ｎｍ～２μｍの範囲にある。５ｎｍよりも平均粒子径が小さいと、中空によって低屈折率になる効果が小さく、逆に２μｍよりも平均粒子径が大きいと、透明性が極端に悪くなり、拡散反射（Anti-Glare）による寄与が大きくなってしまう。本発明のコーティング材組成物を用いて形成される被膜が高い透明性を有することが要求さ

れる用途として、例えばディスプレイの最表面等の反射防止用途がある。そのためには、使用する中空シリカ微粒子の粒子径は５～１００ｎｍの範囲内にあるのが好ましい。尚、本明細書にて使用する粒子径は、透過型電子顕微鏡観察による数平均粒子径である。

上述のような中空シリカ微粒子の製造方法は、日本国特許出願公開第２００１－２３３６１１号公報（Ｐ２００１－２３３６１１Ａ）に詳細に記載されており、本発明のコーティング組成物に使用できる中空シリカ微粒子は、そこに記載された方法に基づいて当業者であれば製造できる。

本発明のコーティング材組成物において、１つの態様では、上記$SiX_4$（Ｘは加水分解可能置換基）で表される４官能加水分解可能オルガノシラン、その部分加水分解物及び加水分解物、ならびにこれらが縮合したもの（即ち、シリコーンレジンーM）から選択される少なくとも１種をマトリクス形成材料として用いる。これらの材料は、いずれも中空シリカ微粒子の分散安定性に優れている。他の金属酸化物微粒子または有機系中空微粒子では分散安定性が必ずしも十分ではなく、また、得られる乾燥被膜の機械的強度が、シリカ系中空微粒子より小さい傾向にある。しかしながら、他の金属酸化物微粒子または有機系中空微粒子でも、外殻最表面がシリカ系材料で被覆されている場合は、分散安定性、乾燥被膜の機械的強度を向上させることができ、その場合には、本発明において好適に使用できる。また、これらの４官能加水分解可能オルガノシランおよびそれに由来する材料は、３官能加水分解可能オルガノシラン、２官能加水分解可能オルガノシラン、その部分加水分解物及び加水分解物、ならびにこれらのシランが縮合して生じるレジンをマトリクス形成材料として用いる場合と比較して、得られる「フィルム状物」の屈折率をより小さくし、更に、被膜の架橋密度をより高くすることができる。

本発明のコーティング材組成物のマトリクス形成材料として使用するのが好ましい４官能加水分解可能オルガノシランとしては、下記式（２）で表される４官能アルコキシシランを挙げることができる。

$Si(OR)_4$　　式（２）

上記化学式（２）中のアルコキシル基「ＯＲ」の「Ｒ」は１価の炭化水素基で

あれば特に限定されるものではないが、炭素数１～８の１価の炭化水素基が好適である。例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ペプチル基、オクチル基等のアルキル基等を例示することができる。アルコキシル基中に含有されるアルキル基のうち、炭素数が３以上のものについては、ｎ－プロピル基、ｎ－ブチル基等のように直鎖状のものであってもよいし、イソプロピル基、イソブチル基、ｔ－ブチル基等のように分岐を有するものであってもよい。

４官能アルコキシシラン等の４官能加水分解可能オルガノシランを用いてシリコーンレジン－Ｍを調製するにあたっては、４官能加水分解可能オルガノシランを加水分解（以下、部分加水分解も含む）して縮合する。ここで、得られるシリコーンレジン－Ｍの重量平均分子量は特に限定されるものではないが、コーティング材組成物において、より少ない割合のシリコーンレジン－Ｍによって、得られる被膜のより大きい機械的強度を得るためには、重量平均分子量は２００～２０００の範囲にあることが好ましい。重量平均分子量が２００より小さいと被膜形成能力に劣るおそれがあり、逆に２０００を超えると被膜の機械的強度に劣るおそれがあるが、それほど大きな機械的強度を必要としない用途では、マトリクス自身の屈折率を小さくするためには分子量２０００以上が有効である。尚、分子量は、後述するようにＧＰＣを用いて測定した。

一般的に、４官能加水分解可能オルガノシラン$SiX_4$を加水分解して縮合することによって得られるシリコーンレジン－Ｍは、分子内に未反応基、即ち、加水分解可能置換基Ｘが一部残った状態で縮合して高分子化（オリゴマー化を含む）されている。本発明のコーティング材組成物を用いて被膜を形成する場合、マトリクス形成材料としてのシリコーンレジン－Ｍがその分子内に未反応基が残留しており、その結果、形成されるマトリクスが未反応の置換気を有していても、乾燥して得られる被膜を３００℃を超える温度で熱処理して硬化被膜を得る場合には、未反応基は分解されるので、最終的に得られる硬化被膜の屈折率に悪影響を及ぼすことはない。熱処理が５０～３００℃、例えば５０℃～１５０℃、特に５０℃～１２０℃のように比較的低温で行われる場合には、未反応基は分解されることなく硬化被膜中に残留することがあり、その結果、マトリクスとしての屈

折率が高くなるという悪影響を及ぼすおそれがある。

これを考慮すると、４官能加水分解可能オルガノシランは、部分加水分解物よりも完全に加水分解した状態でマトリクス形成材料として使用する、あるいは、完全に加水分解した状態のものを用いてシリコーンレジンーMを調製して、それをマトリクス形成材料として用いる方が好ましいが、完全加水分解物を使用する場合、マトリクス形成材料は、一般的には分子量２０００以上の高分子物質になるため、得られる乾燥被膜の機械的強度は必ずしも十分ではない。この場合、ディスプレイ等の最表面以外のようにそれほど大きな機械的強度を必要としない用途に有効である。完全加水分解物は分子末端にーOH基のみを有しているので、この完全加水分解物を用いて被膜を形成した場合、被膜が有し得る残存している基はーOHのみとなるので、この被膜の表面は親水性に優れたものとなり、表面水滴接触角は小さくなる。

特に大きな機械的強度を必要とする用途には、分子量６００～２０００のシリコーンレジンーMが有効であり、この分子量範囲のシリコーンレジンーMを得るには部分加水分解物を使用できる。そのようなシリコーンレジンーMから形成されるマトリクス自身の屈折率は、完全加水分解物から得られるシリコーンレジンーMを用いる場合より大きくなるが、低い分子量のシリコーンレジンーMから形成される乾燥被膜は多孔度がより高くなる傾向にある。その結果、乾燥被膜中に占める中空シリカ微粒子/シリコーンレジンーM縮合物（即ち、バインダー）の比率が高くなっても（従って、被膜の屈折率は小さくなっても）、被膜の機械的強度を保つことが可能である。分子量２０００以上のシリコーンレジンーMを用いる場合では、中空シリカ微粒子／シリコーンレジンーM縮合物の比率にかかわらず、機械的強度は期待できない場合がある。

具体的には、本発明のコーティング材組成物において、それほど大きな機械的強度を必要としない用途においては、マトリクス形成材料に用いるシリコーンレジンーMとしては、これを石英ガラス基材の表面に塗膜の厚さが１００ｎｍとなるように塗布して乾燥し、１００℃で熱処理して得られた硬化被膜の表面水滴接触角が２０° 以下、好ましくは１０° 以下（実質上の下限は、0° ）となるものを用いるのが好ましい。即ち、そのようなシリコーンレジンーMをマトリクス

形成材料として用いれば、被膜を低温で処理しても－ＯＨ以外の未反応基が残留せず、硬化被膜の屈折率が上昇するのを容易に抑制することができ、逆に、上記表面水滴接触角が２０°を超えることになるシリコーンレジン－Ｍを用いる場合には、被膜をより高い温度で熱処理しない場合には、硬化被膜の屈折率の上昇を抑制するのは困難となる場合がある。また、分子量２０００以下のシリコーンレジン－Ｍを用いる場合は、上述のような方法で表面水滴接触角を測定しても、表面水滴接触角は２０°以下にはならない。マトリクス内に未反応基が残留しているためである。本発明のコーティング材組成物から形成される被膜の水滴接触角は、使用する中空微粒子の種類、シリコーンレジン－Ｍの種類、その分子量、中空微粒子／シリコーンレジン－Ｍ縮合物の割合によって異なるが、例えば、中空微粒子として中空シリカ微粒子を使用し、マトリクス形成材料として４官能アルコキシシランの部分加水分解物及び／あるいは加水分解物から得られるシリコーンレジン－Ｍを使用する場合、シリコーンレジン－Ｍの分子量が２０００より大きく、かつ、上述シリコーンレジン－Ｍ単独の乾燥被膜の水滴接触角が２０°以下の場合は、コーティング組成物における中空シリカ微粒子／シリコーンレジン－Ｍの割合、被膜を熱処理する温度にかかわらず、硬化被膜の表面水滴接触角は２０°以下になる。また、シリコーンレジン－Ｍの分子量が２０００以下の場合は、被膜を酸化雰囲気下で３００℃以上の高温で熱処理すれば、コーティング組成物における中空シリカ微粒子／シリコーンレジン－Ｍの割合にかかわらず、硬化被膜の表面水滴接触角は２０°以下になるが、熱処理温度が３００℃以下の温度であれば、コーティング組成物における中空シリカ微粒子／シリコーンレジン－Ｍの割合が６０／４０以上でないと、硬化被膜の水滴接触角は２０°以下にならない傾向にある。

本発明のコーティング材組成物において、含まれる中空微粒子の量とマトリクス形成材料の量は、いずれの適当な割合であってよいが、一般的には、中空微粒子の重量のマトリクス形成材料に対する重量比（即ち、中空微粒子重量／マトリクス形成材料重量）は、３０／７０～９５／５であるのが好ましく、例えばシリコーンレジン－Ｍを使用する場合において、シリコーンレジン－Ｍの分子量が２０００より大きい場合は、３０／７０～６０／４０であるのがより好ましく、シ

リコーンレジンーMの分子量が２０００以下の場合は、７０／３０～９０／１０であるのがより好ましい。

尚、被膜中に占める中空微粒子（例えば中空シリカ微粒子）の割合が多いほど、被膜の屈折率を低下させることができるが、その反面、被膜の機械的強度が低下する。従って、中空シリカ微粒子の割合を多くすることによって、相対的に少ない割合となったマトリクス材料によって被膜の機械的強度を向上させる必要がある。そのためには、４官能加水分解可能アルコキシシランまたはそれに由来する縮合性のシリコーンレジンーMをマトリクス材料として使用する場合（特にシリコーンレジンーMの分子量が２０００以下の場合）被膜の形成に際して、これらを縮合させてマトリクスを形成する場合、その架橋密度を向上させることができる。

マトリクス形成材料を調製するために、シラン化合物（１）、特に４官能アルコキシシラン等の４官能加水分解可能オルガノシランを加水分解する場合、必要に応じて触媒を使用してよい。使用する触媒は、特に限定されるものではないが、得られる部分加水分解物及び／あるいは加水分解物が２次元架橋構造になりやすく、その縮合化合物が多孔質化しやすい点、および加水分解に要する時間を短縮する点から、酸触媒（または酸性触媒）が好ましい。このような酸触媒としては、特に限定されないが、例えば、有機酸（例えば酢酸、クロロ酢酸、クエン酸、安息香酸、ジメチルマロン酸、蟻酸、プロピオン酸、グルタール酸、グリコール酸、マレイン酸、マロン酸、トルエンスルホン酸、シュウ酸等）、無機酸（例えば塩酸、硝酸、ハロゲン化シラン等）、酸性ゾル状フィラー（例えば酸性コロイダルシリカ、酸化チタニアゾル等）を挙げることができ、これらの１種又はそれ以上を使用することができる。アルコキシドの加水分解は、必要に応じて（例えば、それほど大きな機械的強度を必要としない場合）加温して行ってもよく、特に４０～１００℃の条件下で２～１００時間かけて加水分解反応を促進させると、未反応アルコキシド基を限りなく少なくすることができ、その結果、マトリクス材料自身の屈折率が低下して好ましい。上記の温度範囲や時間範囲を外れて加水分解すると、未反応アルコキシド基が残留するおそれがある。尚、上記酸性触媒の代わりに、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム等のアルカリ金属あるいはアル

カリ土類金属の水酸化物の水溶液、アンモニア水、アミン類の水溶液等の塩基触媒（または塩基性触媒）を用いてもよい。しかしながら、塩基触媒を用いる場合、３次元架橋を形成しやすく、その結果、乾燥被膜の多孔度が低くなり、また、ゲル化し易いので、酸触媒の方が好ましい。本発明のコーティング材組成物は、マトリクス形成材料として加水分解可能置換基を有する場合には、このような加水分解触媒を含んでよい。

本発明のコーティング材組成物は、上述の中空微粒子、好ましくは中空シリカ微粒子および上述のマトリクス形成材料を含んでなる。尚、コーティング組成物は、基材に塗布して塗膜を形成すること、また、マトリクス形成材料の少なくとも部分的な加水分解が起こるのが好ましい場合があることの点から、水または水と他の液体との混合物を含むのが好ましい。そのような他の液体としては、例えば親水性有機溶媒があり、それには、メタノール、エタノール、イソプロパノール（ＩＰＡ）、ｎ－ブタノール、イソブタノール等の低級脂肪族アルコール類、エチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコール誘導体、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のジエチレングリコール誘導体、及びジアセトンアルコール等が含まれる。また、これらからなる群より選ばれる１種あるいは２種以上を使用することができる。更に、これらの親水性有機溶媒と併用して、トルエン、キシレン、ヘキサン、ヘプタン酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトオキシム等の１種あるいは２種以上のものを使用することができる。

本発明のコーティング材組成物において、マトリクス形成材料は、以下の３つの態様（ａ）、（ｂ）および（ｃ）に分類できる：

（ａ）１つの態様では、マトリクス形成材料は、上述のシラン化合物（１）（好ましくは４官能加水分解可能オルガノシラン、より好ましくは４官能加水分解可能アルコキシシラン）である。この場合、シラン化合物（１）は、コーティング材組成物を調製する間、および／または、調製後に基材に塗布して塗膜を乾燥する間、水の存在下で縮合してマトリクスを形成する。尚、「調製」とは、コーティング材組成物の構成成分を配合して混合することを意味する。

（ｂ）別の態様では、マトリクス形成材料は、（ポリ）シロキサン化合物（２）（好ましくは縮合性シリコーンレジンーM）である。この場合、（ポリ）シロキサン化合物（２）は、コーティング材組成物を調製する間、および／または、調製後に基材に塗布して塗膜を乾燥する間、水の存在下で縮合してマトリクスを形成する。尚、縮合が生じる程度は、マトリクス形成材料としてシラン化合物（１）が含まれる上述の態様より小さい。

（ｃ）更にもう１つの態様では、マトリクス形成材料は、（ポリ）シロキサン化合物（１）（好ましくはシリコーンレジンーM）であって、この化合物は水酸基も加水分解可能置換基も実質的に有さない化合物である。この場合、（ポリ）シロキサン化合物（１）は、コーティング材組成物を調製する間および調製後に基材に塗布して塗膜を乾燥する間、縮合することなく多孔質のマトリクスを形成する。

本発明のコーティング材組成物によって、得られる被膜は、中空微粒子および多孔質マトリクスを有し、その空隙率は１０～９５％、好ましくは３０～８０％、より好ましくは４０～６０％の範囲に存する。特に大きい空隙率である場合に、特に低い屈折率を有する被膜を形成できる。コーティング材組成物を調製する際に、配合する中空微粒子およびマトリクス形成材料の処方を種々変えることによって、上述の範囲の空隙率を達成できる。ここで空隙率とは、ＸＰＳ（Ｘ－レイ・ホトエレクトロン・スペクトロスコピィー）によって被膜中に固体として存在する元素種及び平均元素割合を測定し、その割合から固体部の真密度：ｄｓを算出する。尚、水素は検出されないが、原子量が小さいので無視してよい）。また、被膜の膜厚をエリプソメーターで測定し、更に、被膜の重量を求める。測定誤差を少なくするため、基板としてはアルミ箔、基板サイズは３００ｍｍ角程度、形成する被膜の厚さは約１μｍが好ましい。被膜の厚さおよび面積から見掛け被膜の体積を求め、被膜の重量および被膜の見掛け体積から、被膜の見掛け密度：ｄｆを算出する。空隙率は、下記の式に基づいて算出する：

ｄｓ×（１－空隙率／１００）＝ｄｆ

尚、必要に応じてその他の成分を加えることによって、空隙率を変えることもできる。

また、本発明のコーティング材組成物は、上記（ａ）および（ｂ）の態様のマトリクス形成材料を含む場合、マトリクス形成材料を架橋する硬化触媒を含むのが好ましい。これによって、コーティング材組成物を基材に塗布して塗膜を形成して乾燥する際に、縮合反応が促進されて被膜中の架橋密度が高くなり、被膜の耐水性及び耐アルカリ性を向上させることができる効果がある。そのような硬化触媒には、金属キレート化合物（例えばＴｉキレート化合物、Ｚｒキレート化合物等）、有機酸等が含まれる。金属キレート化合物は、マトリクス形成材料が４官能アルコキシシランを原料に調製する場合に特に有効である。

特に好ましい硬化触媒は有機ジルコニウムであり、上述のような硬化触媒の効果の点で使用するのが特に好ましい。有機ジルコニウムとしては、特に限定されるものではないが、例えば、一般式$ZrO_nR^2_m(OR^1)_p$（m，ｐは０～４の整数、ｎは０又は１、２ｎ＋ｍ＋ｐ＝４）表され、この化学式中のアルコキシル基（$OR^1$）の官能基（$R^1$）が式（２）と同様のものを用いることができる。また、$R^2$としては、例えば$C_5H_7O_2$であるもの（アセチルアセトネート錯体）や$C_6H_9O_3$であるもの（エチルアセトアセテート錯体）を挙げることができる。$R^1$と$R^2$しては、１つの分子中に同一あるいは異種のものが存在していてもよい。特に有機ジルコニウムとして、$Zr(OC_4H_9)_4$、$Zr(OC_4H_9)_3(C_5H_7O_2)$及び$Zr(OC_4H_9)_2(C_5H_7O_2)(C_6H_9O_3)$のうち少なくともいずれかを用いると、被膜の機械的強度を一層向上させることができるものである。例えば、中空シリカ微粒子に対して（ポリ）シロキサン化合物（２）、例えば４官能加水分解可能アルコキシシランを縮合して得られるシリコーンレジンーMの割合が少ないコーティング材組成物を用いて被膜を形成すると、この被膜の機械的強度は不足する場合があるが、有機ジルコニウムを添加することによって、被膜の機械的強度を向上させることができる。また、このコーティング材組成物を基材に塗布した後に、これを比較的低温である１００℃で乾燥して、その後、その温度で熱処理して得られる硬化被膜は、有機ジルコニウムを添加しないで被膜を得て、それを３００℃を超える高温で熱処理を行う場合と通常同じ程度の強度を有する。

また、有機ジルコニウムの添加量は、$ZrO_2$換算でコーティング材組成物中における固形分全量に対して、０．１～１０重量％であることが好ましい。添加

量が０．１重量%未満では有機ジルコニウムによる効果がみられないおそれがあり、逆に、１０重量%を超えるとコーティング材組成物がゲル化したり、凝集等が起こったりするおそれがある。尚、固形分とは、コーティング材組成物の全重量に対する加熱残分の重量%であり、この加熱は酸素雰囲気下、３００℃以上の温度（一般的に３００℃でよい）にて実施する。中空微粒子が中空シリカ微粒子であり、マトリクス形成材料が珪素化合物である場合には、加熱残分がこれらの２つの材料から生成する場合には、中空粒子の仕込み重量およびマトリクス形成材料の縮合化合物換算重量（例えばテトラアルコキシシランの場合は存在するＳｉが$SiO_2$であるとしての重量、トリアルコキシシランの場合は、$SiO_{1.5}$であるとしての重量）から、固形分量を求めることができる。

本発明のコーティング材組成物は、中空ではない微粒子、例えばシリカ粒子（以下、単に「シリカ粒子」ともいう）を含むのが好ましい。そのような微粒子を共存させることによって、形成される被膜の機械的強度を向上させることができ、更には、表面平滑性と耐クラック性をも改善することができる。

上記のシリカ粒子の形態としては、特に限定されるものではなく、例えば、粉体状の形態でもゾル状の形態でもよい。シリカ粒子をゾル状の形態、すなわちコロイダルシリカとして使用する場合、特に限定されるものではないが、例えば、水分散コロイダルシリカあるいはアルコール等の親水性の有機溶媒に分散したコロイダルシリカを使用することができる。一般にこのようなコロイダルシリカは、固形分としてのシリカを２０～５０重量%含有しており、この値からシリカ配合量を決定することができる。

ここで、水分散コロイダルシリカを使用する場合には、このコロイダルシリカ中に固形分以外として存在する水は、シラン化合物（１）、例えば４官能加水分解可能オルガノシランの加水分解に使用することができる。従って、この加水分解の際の水の量には、水分散性コロイダルシリカの水を加算する必要がある。水分散性コロイダルシリカは通常、水ガラスから作られるものであり、市販品を容易に入手して使用することができる。

また、有機溶媒分散コロイダルシリカは、上記の水分散コロイダルシリカの水を有機溶媒と置換することによって容易に調製することができる。このような有

機溶媒分散コロイダルシリカも、水分散コロイダルシリカと同様に、市販品を容易に入手して使用することができる。有機溶媒分散コロイダルシリカにおいて、コロイダルシリカが分散している有機溶媒の種類は、特に限定されるものではないが、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール（ＩＰＡ）、ｎ－ブタノール、イソブタノール等の低級脂肪族アルコール類、エチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコール誘導体、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のジエチレングリコール誘導体、及びジアセトンアルコール等の親水性有機溶媒を挙げることができ、これらからなる群より選ばれる１種あるいは２種以上を使用することができる。更に、これらの親水性有機溶媒と併用して、トルエン、キシレン、ヘキサン、ヘプタン酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトオキシム等の１種あるいは２種以上のものを使用することができる。

また、非中空の微粒子、即ち、外殻の内部が空洞ではないもの、例えば上記のシリカ粒子の添加量は、コーティング材組成物中における固形分全量に対して、０．１～３０重量%であることが好ましい。０．１重量%未満ではこのシリカ粒子の添加による効果がみられないおそれがあり、逆に３０重量%を超えると、被膜の屈折率を高くする悪影響を及ぼすおそれがある。

また、本発明のコーティング材組成物は、低屈折率を有する被膜を形成することとなるため、この被膜は色を帯びることがある。その場合には、予めコーティング材組成物中に色素化合物を含有させておくと、被膜の色を調節することができる。色素化合物としては、無機・有機の限定は特になく、被膜の屈折率に大きな影響を与えない範囲で所望する色調となるように、市販されているものを適量添加すればよい。

本発明のコーティング材組成物は、シランカップリング剤を更に含んで成ってよい。シランカップリング剤を含むことによって、本発明のコーティング材組成物を用いて基材に被膜を形成する場合、基材と被膜との間の密着性が向上する。また、乾燥被膜、特に硬化被膜の表面に撥水性も付与する効果もある。乾燥被膜、特に硬化被膜の表面に撥水性を付与するためには、特に好ましいシランカップリ

ング剤は、フッ素原子を含むもの、いわゆるフッ素系シランカップリング剤である。但し、フッ素原子を含むシランカップリング剤は基材との被膜との間の密着性を向上させる効果は期待できないので、フッ素系以外のシランカップリング剤と併用して使用することが好ましい。本発明のコーティング材組成物中におけるフッ素系シランカップリング剤は、被膜表面に撥水性を付与することが主たる目的であるので、マトリクス形成材料とは共重合しないほうが望ましく、共重合せずに、被膜形成時にフッ素系シランカップリング剤が表面に移行・配向し、被膜形成時に被膜表面で縮合するのが望ましい。

好ましいシランカップリング剤の具体例としては、次のものを挙げることができる：

$CF_3CF_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$

$C_3F_7-(OCF_2CF_2CF_2)_{24}-(OCF_2)_2-CH_2CH_2-(OCH_3)_3$

$C_3F_7-(OCF(CF_3)CF_2)_{10-24}-OCF_2CONH-CH_2CH_2CH_2-Si(OCH_3)_3$

$CH_2-CHCH_2O(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$

$CH_2-CHCH_2O(CH_2)_3SiCH_3(OCH_3)_2$

特に、後の２つのシランカップリング剤は密着性を向上させる。

本発明のコーティング材組成物は、光半導体微粒子を更に含んで成ってよい。光応答型、例えば紫外光応答型の光半導体、いわゆる光触媒は光照射によって励起され、活性酸素等の活性種を発生するが、その活性種は酸化力が非常に強いため、被膜表面に付着する有機汚れ（例えば、指紋「一般にはオレイン酸」）を分解除去できる効果（いわゆる防汚染効果「セルフクリーン」）を提供する。また、そのような光半導体は、被膜表面に－ＯＨ基を形成して表面を超親水性とする効果を提供する。この後者の効果は、被膜の表面に帯電防止機能（塵、埃を付着させにくくさせる機能）を付与するという利点がある。コーティング材組成物が、光半導体微粒子を含んでいる場合、そのような効果を被膜に提供できる。

特に好ましい光半導体微粒子には、可視光応答型半導体の微粒子が含まれ、こ

れは、いわゆる可視光応答型光触媒と呼ばれる半導体材料（例えば$TiO_2$等の金属ドープしたタイプ、$TiO_2$の酸素欠陥タイプ、$TiO_2$ルチルタイプ、$TiO_2$窒素置換タイプ等）の微粒子である。その場合、室内の照明光またはディスプレイの場合はディスプレイ内部からの発光から上述の防汚染効果及び帯電防止機能が発現する。添加量は特に限定ないが、要求される防汚染レベル、帯電防止レベルを発揮できるよう適宜、光半導体種、量を選択すればよい。一般に光半導体材料は高屈折材料であるので、それを含むことは、被膜の屈折率を増加させることなるので、より少ない量が好ましい。十分な防汚染レベル、帯電防止レベルを発揮するために光半導体材料を必要量添加すると、被膜の屈折率が極端に上昇する場合は、光半導体微粒子の形状を中空に変える等の工夫が必要である。

また、光半導体微粒子を添加する場合、マトリクスはシリコーンレジンーMから形成されるもの及びパーフルオロ樹脂から選択するのが好ましく、いずれの場合でも、ＳｉまたはＦ元素の含有量が大きいの好ましい。これは光半導体の分解効果で、Ｓｉ－およびＦ－以外の結合は切断され、バインダーとしての能力を失活するためである。逆に、シリコーンレジンーMをマトリクス形成材料として利用する場合、分子構造の一部に光半導体の分解効果によって分解されやすいＣ－Ｃ結合を主体とする有機官能基をマトリクス形成材料に導入することによって、硬化被膜の屈折率を下げることも可能である。

本発明のコーティング材組成物は、多孔質フィラーを更に含んで成ってよい。そのようなフィラーは、例えば中空形態のもの、ミクロポアを有するもの、マクロポアを有するもの等、いずれの形態であってもよい。材質は特に限定さえるものではないが、例えば有機質のものであってよく、具体的には炭素系、フッ素系の材料のフィラーであってよい。そのようなフィラーは、本発明のコーティング組成物に加えることによって、得られる被膜の屈折率を低くするのが好ましく、そのような効果をもたらすもの構造であれるものが好ましい。具体的には、有機材料（例えばフッ素系材料、具体的には、ＰＴＦＥ（４フッ化エチレン樹脂）、ＰＦＡ（４フッ化エチレンーパーフルオロアルコキシーエチレン共重合樹脂）、ＦＥＰ（４フッ化エチレン－６フッ化プロピレン共重合樹脂）、ＥＴＦＥ（エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体）、ＰＣＴＥＥ（ポリクロロトリフルオ

ロエチレン共重合体）、ＥＣＴＦＥ（エチレンークロロトリフルオロエチレン共重合体）、PVDＦ（ポリビニリデンフルオライド）、ＰＶＦ（ポリビニルフルオライド）等）の外殻からなる中空微粒子、シリカエアロゲル微粒子、メソポーラスシリカ微粒子、カーボンナノチューブ等のようなフィラーを例示できる。

また、得られる被膜の屈折率を低くする観点から、本発明のコーティング材組成物は金属フッ化物のフィラーを更に含んで成ってよい。具体的には、$CaF_2$、ＮａＦ、$MgF_2$等のフィラーを例示できる。また、マトリクス形成材料がシリコーンレジンーＭ（特に４官能アルコキシシランの部分加水分解物あるいは加水分解物）からなる場合は、分散性及び硬化被膜の機械的強度をより向上させるために、金属フッ化物フィラーの表面をシリカで被覆しているものがより好ましい。

本発明のコーティング材組成物は、導電性材料を更に含んで成ってよい。そのような導電性材料は、いずれの形態であってもよく、例えば微粒子、ファイバー、ウイスカー等の形態であってよい。導電性材料は、帯電防止機能、電磁波吸収機能等を有するものが好ましい。導電性材料は、例えばＡｕ、Ａｇ、Ｐｔ、Ｃｕ、Ｎｉの金属、ＩＴＯ（スズドープ酸化インジウム）、ＡＴＯ（アンチモンドープ酸化スズ）、$ZnSb_2O_6$、$SnO_2$、$TiO_{2-X}$（ｘは0より大きく、２未満の数値である。）等の金属酸化物、カーボンブラック、グラファイト等の炭素系材料からできているものであってよい。このような導電性材料が含まれていることによって、コーティング材組成物を適用する基材に、導電性材料固有の機能を付加する。同時に色調補正が必要される用途（例えばＰＤＰ用光学フィルター）には色調補正機能も同時に付与できる。更に、導電性金属酸化物は赤外線遮蔽機能も有するので、帯電防止機能、電磁波吸収機能、色調補正機能、赤外線遮蔽機能を同時に付与する可能である。添加量は特に限定ないが、光半導体と同じように、導電性材料は一般に高屈折材料であるので、被膜の屈折率を上げる方向になってしますので、より少ない量が好ましい。帯電防止機能、電磁波吸収機能を十分に発揮するために必要量添加して、被膜の屈折率が極端に上昇する場合は、導電性材料の形状を中空に変える等の工夫が必要である。

また、本発明のコーティング材組成物には、必要に応じてレベリング材や粘度調整剤を添加することもできる。

そして、本発明に係るコーティング材組成物は、上述したシリコーンレジンーMのようなマトリクス材料に中空シリカ微粒子を添加し、さらに必要に応じて上述のようなその他の成分を必要に応じて添加することによって得ることができる。このとき、コーティング材組成物において、その他の固形分との重量割合は、特に限定されるものではないが、中空シリカ微粒子とマトリクス材料の合計固形分／その他の固形分＝９９／１～７０／３０の範囲であることが好ましく、９９／１～８０／２０であるのがより好ましい。その他の固形分が３０より多いと、被膜の機械的強度を得ることが難しくなるおそれがある。尚、その他の固形分とは、先に説明した固形分から中空シリカ微粒子とマトリクス材料の合計固形分に由来する固形分を差し引いた量を意味する。

なお、上記のようにして得られるコーティング材組成物は、必要に応じて有機溶媒や水で希釈してもよく、またコーティング材組成物を調製するにあたって、予め個々の成分を必要に応じて有機溶媒、水等で希釈しておいてもよく、これらを希釈シンナーと呼ぶことができる。希釈する際の有機溶媒としては、特に限定されるものではないが、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール（ＩＰＡ）、ｎ－ブタノール、イソブタノール等の低級脂肪族アルコール類；エチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコール誘導体；ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のジエチレングリコール誘導体、及びジアセトンアルコール等を挙げることができ、これらからなる群より選ばれる１種あるいは２種以上を使用することができる。更に、これらの親水性有機溶媒と併用して、トルエン、キシレン、ヘキサン、ヘプタン酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトオキシム等の１種あるいは２種以上のものを使用することができる。

そして、上記のようにして調製したコーティング材組成物を基材の表面に塗布して塗膜を形成し、この塗膜を乾燥することによって低屈折率の被膜を得ることができ、従って、表面に低屈折率を有する被膜が形成された物品、即ち、塗装品を得ることができる。このように被膜を形成する場合、気相法や液相法よりも大面積の被膜を容易に得ることができ、被膜形成スピードを高めることができる。

コーティング材組成物による被膜を形成する基材としては、特に限定されるものではないが、例えば、ガラスに代表される無機系基材、金属基材、ポリカーボネートやポリエチレンテレフタレート、アクリル樹脂、フッ素樹脂、トリアセチルセルロース、ポリイミド樹脂に代表される有機系基材を挙げることができる。基材の形状としては、板状やフィルム状等を挙げることができる。そのような基材は単独でも構わないし、異種材料が積層されているものでも構わない。更に、基材表面に予め別の層が少なくとも１つ以上の層が形成されていても構わない。例えば、別の層として、紫外線硬化型ハードコート層、電子線硬化型ハードコート層、熱硬化型ハードコート層が挙げられる。ハードコート層の材質は、アクリル樹脂、ウレタン樹脂を主体とする有機樹脂系とシリコーン樹脂系に大別される。また、ハードコート層中に上述の帯電防止剤、色素等を添加することによって、電磁波シールド機能、帯電防止機能、赤外線遮蔽機能、色調補正機能を付与することも可能である。更に、ハードコート層内に大粒子系（１μｍ以上）の粒子を添加して、ＡＧ（アンチーグレイジング）の機能も付与可能である。ハードコート層の屈折率が高くなると、その上に形成する低屈折硬化被膜との屈折率差がより大きくなり、より低反射性、高透過性が達成できる。基材フィルムに帯電防止剤、色素を添加して、同様の機能を付与可能なことは言うまでもない。

また、本発明のコーティング材組成物において、マトリクス形成材料としてシリコーンレジンーＭ（特に４官能アルコキシシランの部分加水分解物あるいは加水分解物）を使用する場合、被膜の直下の層に、シランカップリング剤、金属酸化物（特に$SiO_2$）微粒子を含有しておくことが、硬化被膜との密着性を向上させるために好ましい。もちろん、被膜の直下に位置する層のバインダー成分がシリコーン系樹脂であることが密着性をアップさせることは言うまでもない。

また、本発明のコーティング材組成物によって形成した被膜上に、１またはそれ以上の層が形成されていても構わない。具体的には、表面の防汚染性（撥水性：イージークリーン）を付与させるために、フッ素処理、撥水性シリコーン処理等の撥水処理により形成した撥水層が挙げられる。撥水処理には、フッ素系、シリコーン系カップリング剤を塗布する方法と、蒸着により付着させる方法がある。いずれも、その撥水層の膜厚は、反射、透過特性に影響のないよう５０ｎｍ

以下にする必要がある。また、表面の防汚染性（分解性、即ち、セルフクリーン機能）を付与させるためには、光半導体を含有するコーティング層を形成すればよく、その形成方法は、液体塗布方法、蒸着法、スパッタ法、ＣＶＤ法が挙げられる。この場合でも、その膜厚は、反射、光透過特性に影響のないよう５０ｎｍ以下にする必要がある。

また、透明電極の透過率を向上させるために、透明電極と基材との間に本発明のコーティング材組成物によって被膜を形成することが好ましい場合がある。一般的に透明電極は、ＩＴＯ、ＩＺＯからなるが、その形成方法は蒸着、スパッタ、塗布（ＩＴＯまたはＩＺＯ微粒子がバインダー中で分散したコーティング材組成物の塗布）のいずれでもよく、この場合は、透明電極の膜厚に制限はなく、透明電極の用途に対して、必要な抵抗値が得られるような膜厚を選択できる。

更に、本発明のコーティング組成物によって形成した被膜上に、高屈折率層を形成することで、優れた増反射膜（即ち、光反射が多い膜）も形成できる。各種反射板基材上に本発明コーティング材組成物による被膜と高屈折層（材料限定、形成方法の限定なし）を順次積層して最外表面が高屈折層になれば、増反射膜になる。

尚、コーティング材組成物を基材の表面に塗布する際に、被膜が均一に形成されるように、又は被膜と基材との密着性が向上するように、基材の表面を前洗浄しておくのが好ましい。前洗浄の方法としては、アルカリ洗浄、ふっ化アンモニウム洗浄、プラズマ洗浄（減圧プラズマおよび大気圧プラズマを含む）、ＵＶオゾン洗浄、酸化セリウム洗浄、コロナ放電による洗浄等を挙げることができる。

また、コーティング材組成物を基材の表面に塗布するにあたって、その方法は特に限定されるものではないが、例えば、刷毛塗り、スプレーコート、浸漬（ディップコート）、ロールコート、グラビアコート、マイクログラビアコート、フローコート、カーテンコート、ナイフコート、スピンコート、テーブルコート、シートコート、枚葉コート、ダイコート、バーコート、リバースコート、キャップコート等の通常の各種塗布方法、インクジェットコーターを用いるパターン状に塗布する方法等を選択することができる。

基材の表面に形成した被膜を乾燥させた後に、これに熱処理を行うのが好まし

い。この熱処理によって、被膜の機械的強度をさらに向上させることができるものである。熱処理の際の温度は、特に限定されるものではない。尚、本明細書を通じて、熱処理後の被膜を、硬くなった被膜という意味で「硬化被膜（hardened coating）」と呼んでいる。

本発明のコーティング材組成物において、中空微粒子とマトリクス形成材料と共に希釈シンナーを使用して、そのコーティング材組成物を基材に塗布して塗膜を形成して乾燥することによってシロキサン結合を有する被膜を形成した後、酸化雰囲気下で熱処理することによって不必要な置換基等を除去して実質的に$SiO_2$（屈折率１．４７）から形成される被膜を形成することができる。また、このような熱処理によって、マトリクスの安定性が向上し、機械的強度が向上し、また、置換基が存在していた領域を空隙に変えることができる。更に、熱処理によって、最終的な機械的な強度まで短時間で到達させることができる。

このような熱処理は、ある種の珪素化合物については３００℃以上の高温で処理する必要があり、それより低い温度の熱処理では、硬化被膜内に未反応基、例えばアルコキシド基が残留して屈折率を１．４７まで低下させることはできないことがある。しかしながら、後述するような別の珪素化合物については、例えば１００～３００℃の比較的低温の熱処理でも残留する基が非常に少なく、１．４７またはそれに近い屈折率、または１．４７以下を達成することが可能である。

例えば４官能アルコキシレジンから形成したシリコーンレジンーMをマトリクス形成材料として使用するコーティング材組成物を用いて被膜を形成する場合、低温、好ましくは１００～３００℃、より好ましくは５０～１５０℃で５～３０分熱処理する。このように低温で熱処理を行っても、高温で熱処理を行う場合と実質的に同等の機械的強度を得ることができるので、この場合には、被膜の形成コストを低減することが可能となる。また、高温による熱処理の場合のように、基材の種類が制限されることがなくなる。しかも、例えばガラス基材の場合には熱伝導率が低いため、温度の上昇と冷却に時間がかかり、高温による熱処理ほど処理スピードが遅くなるのに対し、低温による熱処理では逆に処理スピードを早めることができる。

また、基材の表面に形成する皮膜の膜厚は、使用用途、目的等に応じて適宜選

択することができ、特に限定されるものではないが、０．０１～１０．０μｍの範囲が好ましく、被膜にクラックが発生するのを抑制するためには、０．０１～０．５μｍの範囲がより好ましい。

しかして、本発明に係るコーティング材組成物を用いれば、低屈折率を有する被膜を容易に形成することができる。使用する材料の種類および量によって異なるが、本発明のコーティング組成物を用いると、被膜の屈折率は、一般的に１．１０～１．４０、好ましくは１．２５～１．３５となる。例えば、中空微粒子として外殻厚さ５～１０ｎｍ、平均径３０～１００ｎｍの中空シリカ微粒子（外殻材料：シリカ）を使用し、マトリクス形成材料として４官能シリコーンレジンーＭを使用するコーティング材組成物の場合、硬化被膜の屈折率を例えば１．１０～１．４０、好ましくは１．１０～１．３５、より好ましくは１．２０～１．３０にできる。

本発明のコーティング組成物によって形成できる被膜は、反射防止用途に好適である。例えば、基材の屈折率が１．５０以下の場合には、この基材の表面に屈折率が１．５０以上の被膜を形成してこれを中間層とし、さらにこの中間層の表面に、本発明に係るコーティング材組成物による被膜を形成するのが有効である。中間層を形成するための被膜は、公知の高屈折率材料を用いて形成することができ、またこの中間層の屈折率は１．５０以上であれば、本発明に係るコーティング材組成物による被膜との屈折率の差が大きくなり、反射防止性能に優れた反射防止基材を得ることができるものである。また反射防止基材の被膜の着色を緩和するために、中間層を屈折率の異なる複数の層で形成してもよい。反射防止の用途としては、例えば、ディスプレイ（その最表面、光学フィルター、保護フィルター等）、各種レンズ、自動車のミラーおよびガラス（サイドミラー、フロントガラス、サイドガラス、リアガラスの内面等）、その他車両用ガラス、建材ガラス、スクリーン等への用途を挙げることができる。従って、本発明は、本発明のコーティング材料によって形成された被膜を有するこれらの物品を塗装品として提供する。

また、特殊反射防止用途として、半導体回路形成、カラーフィルターの形成、透明電極等のパターン形成に、一般的にフォトリソグラフィーが使用されている

が、より微細なパターン形成のために、紫外線レーザーが光源として使用される。紫外線レーザーの反射光がパターンの微細化が悪影響を及ぼすため、反射防止膜が必要になる。本発明のコーティング材料組成物によって得られる被膜も適用でき、特に中空シリカ微粒子およびマトリクス材料としての上記シリコーンレンジは、紫外域に吸収を有さないため、そのような被膜は、優れた微細パターン形成に有効である。

また、本発明に係るコーティング材組成物は、これをガラス等の透明基材に塗布して低屈折率の被膜を形成し、この表面にＩＴＯに代表される透明電極層を形成することによって、光の取り出し効率に優れた液晶ディスプレイのＬＥＤバックライト、有機ＥＬ（エレクトロルミネッセンス）バックライト、無機ＥＬバックライト等の素子、蛍光体発光素子などを製造することができるものである。従って、本発明は、本発明のコーティング材料によって形成された被膜を有するこれらの素子を塗装品として提供する。

また、本発明に係るコーティング材組成物は、これをガラス等の透明基材に塗布して低屈折率の被膜を形成して、基材を透過する光の透過率あるいは反射率を向上させる用途に使用できる。そのような用途には、例えば、タッチパネル用基板、バックライトユニット部品（例えば導光板、冷陰極管、反射シート等）液晶輝度向上フィルム（例えばプリズム、半透過フィルム等）、太陽電池最表面部材、照明ランプ、反射レンズ、ＬＣＤカラーフィルター、各種反射板、増幅レーザー光源等がある。従って、本発明は、本発明のコーティング材料によって形成された被膜を有するこれらの物品を塗装品として提供する。

発明の効果

上記のように本発明のコーティング材組成物は、中空微粒子および多孔質マトリクスを形成するマトリクス形成材料を含むので、組成物を基材に塗布して乾燥して得られる被膜の屈折率を低下させることができる。特に、本発明のマトリクス形成材料が、$SiX_4$（Ｘは加水分解可能置換基）で表される４官能加水分解可能オルガノシランの部分加水分解物及び／又は加水分解物から得られるシリコーンレジン－Ｍと、平均粒子径が５ｎｍ～２μｍであり、かつ、外殻の内部に空

洞が形成された中空シリカ微粒子とを含む場合、被膜の屈折率を低下させることができると共に、そのようなシリコーンレジンーMによってマトリクスを形成する場合には、被膜を高温処理しない場合であっても、低温処理により機械的強度を確保することができる。

実施例

以下、本発明を実施例によって具体的に説明する。なお、特に断らない限り、「部」は全て「重量部」を、「%」は、後述する全光線透過率、反射率及びヘーズ率を除き、全て「重量%」を表す。また、重量分子量はＧＰＣ（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）により、測定機として東ソー（株）のＨＬＣ８０２０を用いて、標準ポリスチレンで検量線を作成し、その換算値として測定したものである。

＜実施例１＞

テトラエトキシシラン２０８部にメタノール３５６部を加え、更に水１８部及び０．０１Ｎの塩酸水溶液１８部（「$H_2O$」／「ＯＲ」＝０．５）を加え、これをディスパーを用いてよく混合して混合液を得た。この混合液を２５℃恒温槽中で２時間撹拌して、重量平均分子量を８５０に調整したシリコーンレジンーM（A）をマトリクス形成材料として得た。

次に、中空シリカ微粒子として中空シリカＩＰＡ（イソプロパノール）分散ゾル（固形分２０重量%、平均一次粒子径約３５ｎｍ、外殻厚み約８ｎｍ、触媒化成工業製）を用い、これをシリコーンレジンーM（A）に加え、中空シリカ微粒子／シリコーンレジンーM（縮合化合物換算）が固形分基準で重量比が７０／３０となるように配合し、その後、全固形分が１%になるようにメタノールで希釈することによって、本発明のコーティング材組成物を調製した。

このコーティング材組成物を１時間放置した後に、予め酸化セリウム微粒子で研磨洗浄しておいたソーダライムガラス（厚み１ｍｍ、トップ面（フロート法で溶融スズに接していない面、屈折率：１．５４）の表面にワイヤーバーコーターによって塗布して厚さ約１００ｎｍの塗膜を形成し、さらに１時間放置して乾燥して被膜を得た後に、被膜を２００℃で１０分間酸素雰囲気下で熱処理して硬化

被膜を得た。

＜実施例２＞

実施例１において、中空シリカ微粒子／シリコーンレジンーM（縮合化合物換算）が固形分基準で重量比が８０／２０となるように配合した以外は、実施例１と同様にしてコーティング材組成物を調製した。

そして、このコーティング材組成物を実施例１と同様にして塗布して乾燥し、その後熱処理することによって、硬化被膜を得た。

＜実施例３＞

実施例１において、中空シリカ微粒子／シリコーンレジンーM（縮合化合物換算）が固形分基準で重量比が９０／１０となるように配合した以外は、実施例１と同様にしてコーティング材組成物を調製した。

そして、このコーティング材組成物を実施例１と同様にして塗布して乾燥し、その後熱処理することによって、硬化被膜を得た。

＜実施例４＞

実施例１において、中空シリカ微粒子成分として中空シリカＩＰＡ分散ゾル（固形分２０重量%、平均一次粒子径約６０ｎｍ、外殻厚み約１５ｎｍ、触媒化成工業製）を用い、中空シリカ微粒子／シリコーンレジンーM（縮合化合物換算）が固形分基準で重量比が８０／２０となるように配合した以外は、実施例１と同様にしてコーティング材組成物を調製した。

そして、このコーティング材組成物を実施例１と同様にして塗布して乾燥し、その後熱処理することによって、硬化被膜を得た。

＜実施例５＞

実施例１において、中空シリカ微粒子成分として中空シリカ水分散ゾル（固形分２０重量%、平均一次粒子径約１５ｎｍ、外殻厚み約３ｎｍ、触媒化成工業製）を用い、中空シリカ微粒子／シリコーンレジンーM（縮合化合物換算）が固形分基準で重量比が８０／２０となるように配合した以外は、実施例１と同様にしてコーティング材組成物を調製した。

そして、このコーティング材組成物を実施例１と同様にして塗布して乾燥し、その後熱処理することによって、硬化被膜を得た。

＜実施例６＞

実施例１において、中空シリカ微粒子成分として中空シリカ水分散ゾル（固形分２０重量%、平均一次粒子径約５０ｎｍ、外殻厚み約５ｎｍ、触媒化成工業製）を用い、中空シリカ微粒子／シリコーンレジンーM（縮合化合物換算）が固形分基準で重量比が８０／２０となるように配合した以外は、実施例１と同様にしてコーティング材組成物を調製した。

そして、このコーティング材組成物を実施例１と同様にして塗布して乾燥し、その後熱処理することによって、硬化被膜を得た。

＜実施例７＞

有機ジルコニウム成分としてＺｒ（$OC_4H_9$）$_3$（$C_5H_7O_2$）を更に用い、これをコーティング材組成物の全固形分に対して$ZrO_2$換算固形分で１%重量配合した以外は、実施例２と同様にしてコーティング材組成物を調製した。

そして、このコーティング材組成物を実施例２と同様にして塗布して乾燥し、その後熱処理することによって、硬化被膜を得た。

＜実施例８＞

中空シリカ微粒子／シリコーンレジンーM（縮合化合物換算）が固形分基準で重量比が８０／１５となるように配合し、更に、外殻の内部に空洞が形成されていないシリカ微粒子としてシリカメタノールゾル（日産化学工業（株）製、商品名「MA－ＳＴ」：平均粒子径１０～２０ｎｍ）を用い、これをコーティング材組成物の全固形分に対して$SiO_2$換算固形分で５%添加するようにした以外は、実施例１と同様にしてコーティング材組成物を調製した。

そして、このコーティング材組成物を実施例１と同様にして塗布して乾燥し、その後熱処理することによって、硬化被膜を得た。

＜実施例９＞

有機ジルコニウム成分としてＺｒ（$OC_4H_9$）$_3$（$C_5H_7O_2$）を用い、これをコーティング材組成物の全固形分に対して$ZrO_2$換算固形分で１%添加するようにした以外は、実施例８と同様にしてコーティング材組成物を調製した。

そして、このコーティング材組成物を実施例８と同様にして塗布して乾燥し、その後熱処理することによって、硬化被膜を得た。

＜実施例１０＞

テトラエトキシシラン２０８部にメタノール３５６部を加え、更に水１２６部及び０．０１Ｎの塩酸１８部（「$H_2O$」／「ＯＲ」＝２．０）を加え、これをディスパーを用いてよく混合して混合液を得た。この混合液を２５℃恒温槽中で２時間撹拌して、重量平均分子量を４０００に調整することにより、シリコーンレジン－Ｍ（Ｂ）を得た。

次に、中空シリカ微粒子成分として中空シリカＩＰＡ分散ゾル（固形分２０％、平均一次粒子径約３５ｎｍ、外殻厚み約８ｎｍ、触媒化成工業製）を用い、シリコーンレジン－Ｍ（Ｂ）に、中空シリカ微粒子／シリコーンレジン－Ｍ（縮合化合物換算）が固形分基準で重量比が８０／２０となるように添加し、その後、全固形分が１％になるようにメタノールで希釈することによって、コーティング材組成物を調製した。

そして、このコーティング材組成物を１時間放置した後に、予め酸化セリウム微粒子で研磨洗浄しておいたソーダライムガラス（厚み１ｍｍ、トップ面）の表面にワイヤーバーコーターによって塗布して膜厚が約１００ｎｍの塗膜を形成して１時間放置して乾燥した後に、被膜を２００℃で１０分間酸素雰囲気下で熱処理し、硬化被膜を得た。

＜実施例１１＞

テトラエトキシシラン２０８部にメタノール３５６部を加え、更に水１２６部及び０．０１Ｎの塩酸１８部（「$H_2O$」／「ＯＲ」＝２．０）を混合し、これをディスパーを用いてよく混合して混合液を得た。この混合液を２５℃恒温槽中で２時間撹拌し、６０℃恒温槽中で２０時間加熱して、重量平均分子量を６０００に調整することにより、シリコーンレジン－Ｍ（Ｃ）を得た。

次に、中空シリカ微粒子成分として中空シリカＩＰＡ分散ゾル（固形分２０％、平均一次粒子径約３５ｎｍ、外殻厚み約８ｎｍ、触媒化成工業製）を用い、シリコーンレジン－Ｍ（Ｃ）に、中空シリカ微粒子／シリコーンレジン－Ｍ（縮合化合物換算）が固形分基準で重量比が８０／２０となるように添加し、更に全固形分が１％になるようにメタノールで希釈することによって、コーティング材組成物を調製した。

そして、このコーティング材組成物を１時間放置した後に、予め酸化セリウム微粒子で研磨洗浄しておいたソーダライムガラス（厚み１ｍｍ、トップ面）の表面にワイヤーバーコーターによって塗布して膜厚が約１００ｎｍの塗膜を形成し、その後１時間放置して乾燥して被膜を得、その後に２００℃で１０分間熱処理して硬化被膜を得た。

＜実施例１２＞

有機ジルコニウム成分としてＺｒ（$OC_4H_9$）$_3$（$C_5H_7O_2$）を用い、これをコーティング材組成物の全固形分に対して$ZrO_2$換算固形分で１重量％添加するようにした以外は、実施例１１と同様にしてコーティング材組成物を調製した。

そして、このコーティング材組成物を実施例１１と同様にして塗布して乾燥し、その後熱処理することによって、硬化被膜を得た。

＜実施例１３＞

メチルトリエトキシシラン１７８部にメタノール３５６部を加え、更に水９０部及び０．０１Ｎの塩酸１８部（「$H_2O$」／「ＯＲ」＝２．０）を混合し、これをディスパーを用いてよく混合して混合液を得た。この混合液を２５℃恒温槽中で２時間撹拌して、重量平均分子量を８００に調整することにより、シリコーンレジンーＭ（Ｄ）を得た。

次に、中空シリカ微粒子成分として中空シリカＩＰＡ分散ゾル（固形分２０％、平均一次粒子径約３５ｎｍ、外殻厚み約８ｎｍ、触媒化成工業製）を用い、シリコーンレジンーＭ（Ｄ）に、中空シリカ微粒子／シリコーンレジンーＭ（縮合化合物換算）が固形分基準で重量比が８０／２０となるように添加し、更に全固形分が１％になるようにメタノールで希釈することによって、コーティング材組成物を調製した。

そして、このコーティング材組成物を１時間放置した後に、予め酸化セリウム微粒子で研磨洗浄しておいたソーダライムガラス（厚み１ｍｍ、トップ面）の表面にワイヤーバーコーターによって塗布して膜厚が約１００ｎｍの塗膜を形成し、さらに１時間放置して乾燥した後、被膜を２００℃で１０分間熱処理して硬化被膜を得た。

＜比較例１＞

実施例２において、中空シリカ微粒子の代わりに、外殻の内部に空洞が形成されていないシリカ微粒子としてシリカメタノールゾル（日産化学工業（株）製商品名「ＭＡ－ＳＴ」：平均粒子径１０～２０ｎｍ）を用いるようにした以外は、実施例２と同様にしてコーティング材組成物を調製した。

そして、このコーティング材組成物を実施例２と同様にして塗布して乾燥し、その後処理することによって、硬化被膜を得た。

上記の実施例１～１３及び比較例１のコーティング材組成物における配合比率を表１に示す。

表１

（全体固形分を１００重量部とした場合の配合比率）

| | 中空シリカ微粒子 | シリコーンレジンーＭ（$SiO_2$換算） | シリカ微粒子 | 有機ジルコニウム（$ZrO_2$換算） |
|---|---|---|---|---|
| 実施例１ | ７０ | ３０ | | |
| 実施例２ | ８０ | ２０ | | |
| 実施例３ | ９０ | １０ | | |
| 実施例４ | ８０ | ２０ | | |
| 実施例５ | ８０ | ２０ | | |
| 実施例６ | ８０ | ２０ | | |
| 実施例７ | ７９．２ | １９．８ | | １ |
| 実施例８ | ８０ | １５ | ５ | |
| 実施例９ | ７９．２ | １５．２ | ５ | １ |
| 実施例１０ | ８０ | ２０ | | |
| 実施例１１ | ８０ | ２０ | | |
| 実施例１２ | ７９．２ | １９．８ | | １ |
| 実施例１３ | ８０ | ２０ | | |
| 比較例１ | ８０ | ２０ | | |

上記の実施例１～１３及び比較例１で得た硬化被膜について、全光線透過率、反射率、ヘーズ率、屈折率及び機械的強度を測定し、硬化被膜の性能評価をした。

（全光線透過率）

分光光度計（日立製作所製「Ｕ－３４００」）を使用して、波長５５０ｎｍの全光線透過率を測定した。

（反射率）

分光光度計（日立製作所製「Ｕ－３４００」）を使用して、波長５５０ｎｍの反射率を測定した。

（ヘーズ率）

ヘーズメータ（日本電色工業製「ＮＤＨ２０００」）を使用して測定した。

（屈折率）

走査型電子顕微鏡でガラス破断面を観察し、硬化被膜の膜厚を測定した後、エリプソメーター（ＵＬＶＡＣ製「ＥＭＳ－１」）で屈折率を導出した。

（機械的強度）

スチールウール＃００００で、硬化被膜表面を擦り、硬化被膜に発生するキズの発生レベルで機械的強度を判定した：

Ａ：キズが発生しない。

Ｂ：キズがわずかに発生する。

Ｃ：キズが発生する。

Ｄ：キズが多数発生する（白化あるいは剥離）。

上記の各試験結果を表２に示す。

表２

| | 全光線透過率（%） | 反射率（%） | ヘーズ率（%） | 屈折率 | 機械的強度 |
|---|---|---|---|---|---|
| 実施例１ | ９６．４ | ０．６ | ０．４ | １．２８ | Ａ |
| 実施例２ | ９６．５ | ０．４ | ０．５ | １．２５ | Ｂ |
| 実施例３ | ９６．８ | ０．２ | ０．５ | １．２２ | Ｃ |
| 実施例４ | ９６．７ | ０．３ | ０．５ | １．２３ | Ｂ |
| 実施例５ | ９６．６ | ０．４ | ０．５ | １．２４ | Ｂ |
| 実施例６ | ９６．７ | ０．３ | ０．６ | １．２２ | Ｂ |
| 実施例７ | ９６．５ | ０．５ | ０．４ | １．２５ | Ａ |
| 実施例８ | ９６．５ | ０．５ | ０．４ | １．２５ | Ａ |
| 実施例９ | ９６．６ | ０．４ | ０．４ | １．２５ | Ａ |
| 実施例１０ | ９６．７ | ０．３ | ０．３ | １．２３ | Ｃ |
| 実施例１１ | ９６．８ | ０．２ | ０．３ | １．２２ | Ｃ |
| 実施例１２ | ９６．８ | ０．２ | ０．３ | １．２２ | Ｂ |
| 実施例１３ | ９５．５ | １．５ | ０．５ | １．４ | Ｄ |
| 比較例１ | ９４．４ | ２．３ | ０．３ | １．４９ | Ａ |

表２にみられるように、実施例１～１３、特に実施例１～１２のものはいずれも全光線透過率が高く、反射率及び屈折率が低いことが確認される。また、有機ジルコニウムを含有する実施例７や、中空シリカ微粒子と外殻の内部に空洞が形成されていないシリカ微粒子とを併用する実施例８や、有機ジルコニウムを含有すると共に中空シリカ微粒子と外殻の内部に空洞が形成されていないシリカ微粒子とを併用する実施例９のものについては、機械的強度に非常に優れていることが確認される。

比較例１のヘーズ率については実施例１～１３のものとあまり変わらない。実施例１３のように、３官能加水分解可能オルガノシランを用いていない場合、４官能加水分解可能オルガノシランを用いる実施例１～１２と比較すると、全光線透過率が低く、反射率及び屈折率が高い上に、機械的強度に乏しい。中空シリカ微粒子を用いていない比較例１のものは、全光線透過率が低く、反射率及び屈折率が非常に高い。

# 請 求 の 範 囲

1．少なくとも中空微粒子およびマトリクス形成材料を含んで成るコーティング材組成物であって、コーティング材組成物を塗布して乾燥することによって被膜を形成するに際して、マトリクス形成材料は多孔質のマトリクスを形成する、コーティング材組成物。

2．中空微粒子の外殻が金属酸化物またはシリカでできている請求項１に記載のコーティング材組成物。

3．中空微粒子の屈折率が１．２０～１．４０である、請求項１に記載のコーティング材料。

4．中空微粒子の粒径が５～２０００ｎｍである、請求項１に記載のコーティング材料。

5．マトリクス形成材料の被膜屈折率が１．３５～１．５０である、請求項１に記載のコーティング材料。

6．マトリクス形成材料が有機珪素化合物である、請求項１に記載のコーティング材組成物。

7．マトリクス形成材料が、

（1）式：$SiX^1X^2X^3X^4$

（式中、置換基$X^1$、$X^2$、$X^3$および$X^4$は水素、ハロゲン（例えば塩素、フッ素等）、１価の炭化水素基、ＯＲ（Ｒは１価の炭化水素基である）で表されるアルコキシ基およびＯＨで表される水酸基から選択される基であり、これらは相互に異なっても、部分的に異なっても、あるいは全部同じであってもよく、これらの少なくとも２つは、それぞれアルコキシ基および水酸基から選択される基である。）

で表されるシラン化合物、

（2）該シラン化合物の部分加水分解物および完全加水分解物、ならびに

（3）該シラン化合物、該シラン化合物の該部分加水分解物および該完全加水分解物のいずれかの組み合わせの縮合物

から選択される少なくとも１種である、請求項１に記載のコーティング材組成物。

８．シラン化合物はテトラアルコキシシランである、請求項７に記載のコーティング材組成物。

９．マトリクス形成材料の分子量が２００～５０００である、請求項８に記載のコーティング材組成物。

１０．マトリクス形成材料は、親水性である、請求項９に記載のコーティング材組成物。

１１．コーティング材組成物を基材に塗布して乾燥して得られる被膜の屈折率が１．１～１．３５である、請求項１に記載のコーティング材組成物。

１２．コーティング材組成物を基材に塗布して乾燥して得られる被膜の空隙率が１０～９５％である、請求項１に記載のコーティング材組成物。

１３．コーティング材組成物を基材に塗布して乾燥して得られる被膜の表面水滴接触角が２０°以下である、請求項１に記載のコーティング材組成物。

１４．硬化触媒を更に含んでなる、請求項７に記載のコーティング材組成物。

１５．コロイダルシリカを更に含んでなる、請求項７に記載のコーティング材組成物。

１６．シランカップリング剤を更に含んでなる、請求項７に記載のコーティング材組成物。

１７．光半導体微粒子を更に含んでなる、請求項７に記載のコーティング材組成物。

１８．有機多孔質フィラーを更に含んでなる、請求項７に記載のコーティング材組成物。

１９．導電性材料を更に含んでなる、請求項７に記載のコーティング材組成物。

２０．含まれる中空微粒子に対するマトリクス形成材料の重量比が９５／５～３０／７０である請求項１に記載のコーティング材組成物。

２１．請求項１または７に記載のコーティング材組成物を用いて形成した被膜を有する物品。

２２．物品は、ディスプレイ、レンズ、建材、車両ガラスまたはスクリーンである、請求項２１に記載の物品。

２３．物品は、タッチパネル用基板、バックライトユニット部品、液晶輝度向

上フィルム（プリズム、半透過フィルム）、太陽電池最表面、照明ランプ、反射レンズまたはＬＣＤカラーフィルターである、請求項２１に記載の物品。

２４．物品は、有機ＥＬ発光素子、無機ＥＬ発光素子または蛍光体発光素子である、請求項２１に記載の物品。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/10981

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] C09D183/00, 7/12, G02B1/11

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)
Int.Cl[7] C09D183/00, 7/12, G02B1/11

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

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<br>Y | JP 2001-233611 A (Catalysts & Chemicals Industries Co., Ltd.),<br>28 August, 2001 (28.08.01),<br>Full text<br>(Family: none) | 1-13,20-24<br>1-24 |
| Y | JP 6-3501 A (Dainippon Printing Co., Ltd.),<br>14 January, 1994 (14.01.94),<br>Full text<br>(Family: none) | 1-24 |
| Y | Sadakichi YAMADA, "Gosei Toryo - Gosei Kanseiyu oyobi Gosei Jushi -", 7th edition, Seibundo Shinkosha Publishing Co., Ltd., 25 February, 1963 (25.02.63), pages 158 to 160 | 1-24 |

[X] 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 document 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 | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 27 January, 2003 (27.01.03) | 12 February, 2003 (12.02.03) |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japanese Patent Office<br><br>Facsimile No. | Authorized officer<br><br>Telephone No. |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/10981

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| Y | Edited by Kagaku Daijiten Henshu Iinkai, "Kagaku Daijiten 4", first edition, 2nd print, Kyoritsu Shuppan Co., Ltd., 05 July, 1962 (05.07.62), pages 870 to 871 | 1-24 |

| 国際調査報告 | 国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ０２／１０９８１ |
|---|---|

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））
Ｉｎｔ．Ｃｌ[7] Ｃ０９Ｄ１８３／００，７／１２，Ｇ０２Ｂ１／１１

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[7] Ｃ０９Ｄ１８３／００，７／１２，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

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 | 関連する請求の範囲の番号 |
|---|---|---|
| X<br>Y | ＪＰ　２００１－２３３６１１　Ａ（触媒化成工業株式会社）２００１．０８．２８，全文　（ファミリーなし） | 1-13, 20-24<br>１－２４ |
| Y | ＪＰ　６－３５０１　Ａ（大日本印刷株式会社）１９９４．０１．１４，全文　（ファミリーなし） | １－２４ |
| Y | 山田貞吉著「合成塗料－合成乾性油及び合成樹脂－」第７版，株式会社誠文堂新光社，１９６３．０２．２５，第１５８－１６０頁 | １－２４ |

☒ 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 | 国際調査報告の発送日 |
|---|---|
| ２７．０１．０３ | 12.02.03 |


| 国際調査機関の名称及びあて先 | 特許庁審査官（権限のある職員） | ４Ｖ | ９１６５ |
|---|---|---|---|
| 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）<br>郵便番号１００－８９１５<br>東京都千代田区霞が関三丁目４番３号 | 吉住　和之<br>電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８３ | | |

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ０２／１０９８１

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 | 関連する請求の範囲の番号 |
|---|---|---|
| Ｙ | 化学大辞典編集委員会編「化学大辞典４」初版第２刷，共立出版株式会社，１９６２．０７．０５，第８７０－８７１頁 | １－２４ |