

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5304638号  
(P5304638)

(45) 発行日 平成25年10月2日(2013.10.2)

(24) 登録日 平成25年7月5日(2013.7.5)

(51) Int.Cl. F I  
**CO1B 33/12 (2006.01)** CO1B 33/12 A  
**CO9D 7/12 (2006.01)** CO9D 7/12  
**CO9D 201/00 (2006.01)** CO9D 201/00

請求項の数 7 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2009-505205 (P2009-505205)	(73) 特許権者	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
(86) (22) 出願日	平成20年3月14日(2008.3.14)	(74) 代理人	100106909 弁理士 棚井 澄雄
(86) 国際出願番号	PCT/JP2008/054788	(74) 代理人	100064908 弁理士 志賀 正武
(87) 国際公開番号	W02008/114744	(74) 代理人	100094400 弁理士 鈴木 三義
(87) 国際公開日	平成20年9月25日(2008.9.25)	(74) 代理人	100106057 弁理士 柳井 則子
審査請求日	平成22年9月9日(2010.9.9)	(72) 発明者	河合 洋平 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2007-69317 (P2007-69317)		
(32) 優先日	平成19年3月16日(2007.3.16)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 中空微粒子、その製造方法、塗料組成物および塗膜が形成された物品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

SiO<sub>2</sub>を主成分とし、Zrを含む中空微粒子であり、  
 Zrの含有量(ZrO<sub>2</sub>換算)が、SiO<sub>2</sub>の100質量部に対して0.1~15質量部であり、  
Zrが、中空微粒子のシェルの最外層に偏析している、ことを特徴とする中空微粒子。

【請求項2】

請求項1に記載の中空微粒子と、分散媒とを含む、塗料組成物。

【請求項3】

さらに、バインダーを含む請求項2に記載の塗料組成物。

【請求項4】

基材上に、請求項2又3に記載の塗料組成物からなる塗膜が形成された物品。

【請求項5】

SiO<sub>2</sub>を主成分とし、Zrを含む中空微粒子の製造方法であって、  
 (a) SiO<sub>2</sub>前駆物質およびコア微粒子を含む分散液中にて、コア微粒子表面に、SiO<sub>2</sub>からなるシェルを析出させた後、さらにジルコニウム化合物を添加して、シェルの最外層にZrを偏析させ、コア-シェル粒子を得る工程と、  
 (b) コア-シェル粒子のコア微粒子を溶解または分解する工程とを有し、  
 ジルコニウム化合物の量(ZrO<sub>2</sub>換算)が、SiO<sub>2</sub>前駆物質の量(SiO<sub>2</sub>換算)の100質量部に対して0.1~15質量部である、中空微粒子の製造方法。

## 【請求項 6】

$\text{SiO}_2$  前駆物質が、ケイ酸若しくはケイ酸塩、又は加水分解性のシランである請求項 5 に記載の中空微粒子の製造方法。

## 【請求項 7】

ジルコニウム化合物が、ジルコニウムキレート化合物、ジルコニウムアルコレート化合物、ジルコニウムの有機酸若しくは無機酸である請求項 5 または 6 に記載の中空微粒子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、中空微粒子、その製造方法、塗料組成物、および反射防止効果が高く、耐アルカリ性に優れた塗膜が形成された物品に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

反射防止膜としては、従来、下記のもの知られている。

(1)  $\text{SiO}_2$  からなる中空微粒子と、バインダーとを含む反射防止膜(特許文献 1)

(2)  $\text{SiO}_2$  からなる中空微粒子と、有機ジルコニウムを含有するバインダーより形成された反射防止膜(特許文献 2)。

## 【0003】

上記(1)の反射防止膜は、中空微粒子の耐アルカリ性が不十分なため、アルカリにさらされると、中空微粒子による反射防止効果が低下する。また、上記(2)の反射防止膜は、バインダーの耐アルカリ性が良好であるものの、中空微粒子自体の耐アルカリ性が不十分なため、アルカリにさらされると、中空微粒子による反射防止効果が低下する。

【特許文献 1】特開 2001-233611 号公報

【特許文献 2】特開 2003-298087 号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

本発明は、反射防止効果が高く、耐アルカリ性に優れた塗膜を得ることができる中空微粒子、その製造方法、反射防止効果が高く、耐アルカリ性に優れた塗膜を形成できる塗料組成物、および高い反射防止効果を長期間維持できる物品を提供する。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0005】

本発明は以下を要旨とするものである。

1.  $\text{SiO}_2$  を主成分とし、Zr を含む中空微粒子であり、  
Zr の含有量 ( $\text{ZrO}_2$  換算) が、 $\text{SiO}_2$  の 100 質量部に対して 0.1 ~ 15 質量部であり、

Zr が、中空微粒子のシェルの最外層に偏析している、ことを特徴とする中空微粒子

2. 上記 1 に記載の中空微粒子と、分散媒とを含む、塗料組成物。

3. さらに、バインダーを含む上記 2 に記載の塗料組成物。

4. 基材上に、上記 2 又は 3 に記載の塗料組成物からなる塗膜が形成された物品。

5.  $\text{SiO}_2$  を主成分とし、Zr を含む中空微粒子の製造方法であって、

(a)  $\text{SiO}_2$  前駆物質およびコア微粒子を含む分散液中にて、コア微粒子表面に、 $\text{SiO}_2$  からなるシェルを析出させた後、さらにジルコニウム化合物を添加して、シェルの最外層に Zr を偏析させ、コア-シェル粒子を得る工程と、

(b) コア-シェル粒子のコア微粒子を溶解または分解する工程とを有し、

ジルコニウム化合物の量 ( $\text{ZrO}_2$  換算) が、 $\text{SiO}_2$  前駆物質の量 ( $\text{SiO}_2$  換算) の 100 質量部に対して 0.1 ~ 15 質量部である、中空微粒子の製造方法。

10

20

30

40

50

6.  $\text{SiO}_2$  前駆物質が、ケイ酸若しくはケイ酸塩、又は加水分解性のシランである上記 5 に記載の中空微粒子の製造方法。

7. ジルコニウム化合物が、ジルコニウムキレート化合物、ジルコニウムアルコレート化合物、ジルコニウムの有機酸若しくは無機酸である上記 5 または 6 に記載の中空微粒子の製造方法。

【発明の効果】

【0006】

本発明の中空微粒子によれば、反射防止効果が高く、耐アルカリ性に優れる塗膜を得ることができる。

本発明の塗料組成物は、反射防止効果が高く、耐アルカリ性に優れる塗膜を形成できる。

本発明の物品は、高い反射防止効果を長期間維持できる。

本発明の中空微粒子の製造方法によれば、反射防止効果が高く、耐アルカリ性に優れる塗膜を得ることができる中空微粒子を製造できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

(中空微粒子)

中空微粒子は、外殻の内部に空隙を有する粒子である。中空微粒子としては、球状中空微粒子、繊維状中空微粒子、チューブ状中空微粒子、シート状中空微粒子等が挙げられる。繊維状中空微粒子は、伸長方向の長さが、伸長方向に垂直な方向の長さに比べて大きい中空微粒子である。繊維状中空微粒子は、一次粒子であってもよく、複数の中空微粒子が凝集した二次粒子であってもよい。

【0008】

中空微粒子は、 $\text{SiO}_2$  を主成分とし、 $\text{Zr}$  を含む。 $\text{Zr}$  は、中空微粒子の耐アルカリ性の点から、 $\text{Si}$  とともに複合酸化物を形成していることが好ましい。 $\text{Zr}$  は、中空微粒子のシェル全体に存在するよりも、シェルの最外層に偏析する方が内部の  $\text{SiO}_2$  層を保護する効果が高いため、耐アルカリ性に優れるので好ましい。

$\text{SiO}_2$  の割合は、中空微粒子の屈折率を低く抑える点から、中空微粒子 (100 質量%) のうち、好ましくは 90 質量% 以上が好ましい。

【0009】

$\text{Zr}$  の含有量 ( $\text{ZrO}_2$  換算) は、 $\text{SiO}_2$  の 100 質量部に対して 0.1 ~ 15 質量部であり、0.3 ~ 10 質量部が好ましい。 $\text{Zr}$  の量 ( $\text{ZrO}_2$  換算) が 0.1 質量部以上であれば、中空微粒子の耐アルカリ性が良好となる。 $\text{Zr}$  の量 ( $\text{ZrO}_2$  換算) が 15 質量部以下であれば、中空微粒子の屈折率が低く抑えられる。

【0010】

中空微粒子の平均凝集粒子径は、5 ~ 300 nm が好ましく、10 ~ 100 nm がより好ましい。中空微粒子の平均凝集粒子径が 5 nm 以上であれば、隣接する中空微粒子間に十分な空隙が形成されるため、塗膜の屈折率が低くなり、反射防止効果が高くなる。中空微粒子の平均凝集粒子径が 300 nm 以下であれば、光の散乱が抑えられるため、透明性の高い塗膜が得られる。

中空微粒子の平均凝集粒子径は、分散媒中における中空微粒子の平均凝集粒子径であり、動的光散乱法で測定される。

【0011】

中空微粒子の平均一次粒子径は、5 ~ 100 nm が好ましく、5 ~ 50 nm が特に好ましい。中空微粒子の平均一次粒子径が該範囲内であれば、塗膜の反射防止効果が高くなる。

中空微粒子の平均一次粒子径は、中空微粒子を透過型電子顕微鏡にて観察し、100 個の粒子を無作為に選び出し、各中空微粒子の粒子径を測定し、100 個の中空微粒子の粒子径を平均した値である。なお、繊維状、チューブ状、シート状等の中空微粒子の場合、長軸を粒子径とする。

10

20

30

40

50

## 【0012】

中空微粒子の屈折率は、1.1～1.4が好ましく、1.2～1.35がより好ましい。中空微粒子の屈折率が1.1以上であれば、屈折率が1.2以上の塗膜を得やすく、ガラスを基材とした場合に反射防止効果の高い塗膜が得られる。また、中空微粒子の屈折率が1.1以上であれば、十分な厚さのシェルが形成され、中空微粒子の強度が高くなる。

中空微粒子の屈折率が1.4以下であれば、屈折率が1.4以下の塗膜を得やすく、ガラスを基材とした場合に反射防止効果の高い塗膜が得られる。

中空微粒子の屈折率は、550nmにおける屈折率であり、分散媒に分散した状態またはバインダーとともに塗膜化した状態で屈折計により屈折率を測定し、体積比率より換算することにより算出される。

本発明の中空微粒子は、Si、Zr以外のAl、Cu、Ce、Sn、Ti、Cr、Co、Fe、Mn、Ni、Znなどの金属を、本発明の効果を損なわない範囲で含んでいてもよい。

## 【0013】

(中空微粒子の製造方法)

中空微粒子は、下記(a)工程および(b)工程を有する製造方法にて好ましくは製造される。

(a)分散媒中にSiO<sub>2</sub>前駆物質、ジルコニウム化合物、およびコア微粒子を含む分散液中にて、コア微粒子表面に、SiO<sub>2</sub>を主成分とし、Zrを含むシェルを析出させ、コア-シェル粒子を得る工程。

(b)コア-シェル粒子のコア微粒子を溶解または分解する工程。

## 【0014】

(a)工程：

コア微粒子は、その平均一次粒子径が5～100nm、平均凝集粒子径が5～300nmであるのが好ましい。その材料は、熱分解性有機微粒子(界面活性剤ミセル、水溶性有機ポリマー、スチレン樹脂、アクリル樹脂等)、酸溶解性無機微粒子(ZnO、NaAlO<sub>2</sub>、CaCO<sub>3</sub>、塩基性ZnCO<sub>3</sub>等)、光溶解性無機微粒子(ZnS、CdS、ZnO等)等が挙げられる。

## 【0015】

SiO<sub>2</sub>前駆物質としては、ケイ酸、ケイ酸塩、加水分解性シラン類(テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等の炭素数1～4のテトラアルコキシシラン等)等が好ましい。

## 【0016】

ジルコニウム化合物としては、ジルコニウムキレート化合物、ジルコニウムアルコレート、ジルコニウム有機酸塩、ジルコニウム無機酸塩等が挙げられ、中空微粒子の安定性の点から、ジルコニウムキレート化合物が好ましい。

## 【0017】

ジルコニウムキレート化合物としては、ジルコニウムアセチルアセトナート、ジルコニウムトリプトキシステアレート等が挙げられ、中空微粒子の安定性の点から、ジルコニウムアセチルアセトナートが好ましい。

## 【0018】

ジルコニウムアルコレートとしては、ジルコニウムエトキシド、ジルコニウムプロポキシド、ジルコニウムイソプロポキシド、ジルコニウムブトキシド等が挙げられる。

ジルコニウム有機酸塩としては、酢酸ジルコニウム、ステアリン酸ジルコニウム等が挙げられる。

ジルコニウム無機酸塩としては、硝酸ジルコニウム、硫酸ジルコニウム等が挙げられる。

## 【0019】

上記分散媒中のジルコニウム化合物の含有量(ZrO<sub>2</sub>換算)は、SiO<sub>2</sub>前駆物質の量(SiO<sub>2</sub>換算)の100質量部に対して0.1～15質量部であり、0.3～10質

10

20

30

40

50

量部が好ましい。ジルコニウム化合物の含有量（ $ZrO_2$ 換算）が0.1質量部以上であれば、中空微粒子の耐アルカリ性が良好になる。ジルコニウム化合物の含有量（ $ZrO_2$ 換算）が15質量部以下であれば、中空微粒子の屈折率が低く抑えられる。

【0020】

上記分散媒としては、水、アルコール類（メタノール、エタノール、イソプロパノール等。）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン等。）、エーテル類（テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等。）、エステル類（酢酸エチル、酢酸メチル等。）、グリコールエーテル類（エチレングリコールモノアルキルエーテル等。）、含窒素化合物類（N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド等。）、含硫黄化合物類（ジメチルスルホキシド等。）等が挙げられる。

10

【0021】

分散媒は、 $SiO_2$ 前駆物質の加水分解に水が必要であるため、分散媒100質量%中、好ましくは5~100質量%、特に好ましくは10~50質量%の水を含む。

分散媒のpHは、 $SiO_2$ 前駆物質が三次元的に重合してシェルを形成しやすい点から、7以上が好ましく、8以上が好ましく、9~10が特に好ましい。コア微粒子として酸溶解性無機微粒子を用いる場合は、該微粒子が溶解しないpH、すなわち8以上が好ましい。

(a)工程において、 $SiO_2$ 前駆物質およびコア微粒子を含む分散液中にて、コア微粒子表面に、 $SiO_2$ からなるシェルを析出させる。次いで、ジルコニウム化合物を添加して、シェルの最外層にZrを偏析させるのが好ましい。ジルコニウム化合物は、 $SiO_2$ が、質量基準で、好ましくは1/2以上、特に好ましくは3/4~4/4析出した後に分散液に添加するのがより好ましい。

20

【0022】

(b)工程：

コア微粒子が酸溶解性無機微粒子の場合、酸を添加することによってコア微粒子を溶解、除去できる。

酸としては、無機酸（塩酸、硫酸、硝酸等。）、有機酸（ギ酸、酢酸等。）、酸性カチオン交換樹脂等が挙げられる。

【0023】

(塗料組成物)

本発明の塗料組成物は、中空微粒子と、分散媒と、必要に応じてバインダーとを含む。

30

【0024】

分散媒としては、水、アルコール類（メタノール、エタノール、イソプロパノール等。）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン等。）、エーテル類（テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等。）、エステル類（酢酸エチル、酢酸メチル等。）、グリコールエーテル類（エチレングリコールモノアルキルエーテル等。）、含窒素化合物類（N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド等。）、含硫黄化合物類（ジメチルスルホキシド等。）等が挙げられる。

【0025】

バインダーとしては、加水分解性シラン類（テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等。）、加水分解性シラン類を加水分解して得られるケイ酸オリゴマー、シラノール基を有するケイ素化合物（ケイ酸、トリメチルシラノール等。）、活性シリカ（水ガラス、オルトケイ酸ナトリウム等。）、有機ポリマー（ポリエチレングリコール、ポリアクリルアミド誘導体、ポリビニルアルコール等。）等が挙げられる。

40

バインダーにジルコニウム化合物を添加すると中空微粒子の耐アルカリ性が向上するためより好ましい。

【0026】

中空微粒子とバインダーとの質量比（中空微粒子/バインダー）は、10/0~5/5が好ましく、9/1~7/3がより好ましい。中空微粒子/バインダー（質量比）が該範囲であれば、十分な耐アルカリ性を有し、かつ塗膜の屈折率を低く維持でき、反射防止効

50

果が高い塗膜を形成できる。

【0027】

本発明の塗料組成物の固形分濃度は、0.1～20質量%が好ましい。

本発明の塗料組成物は、本発明の中空微粒子以外の中空微粒子または中実微粒子を、本発明の効果を損なわない範囲で含んでもよい。この場合、本発明の中空微粒子、本発明の中空微粒子以外の中空微粒子または中実微粒子を含む分散媒中におけるこれら無機微粒子の平均凝集粒子径は、5～300nmが好ましく、10～100nmがより好ましい。この平均凝集粒子径は、動的光散乱法で測定される。

本発明の塗料組成物は、Mg、Ca、Sr、Ba等の、塩化物、硝酸塩、硫酸塩、蟻酸塩、酢酸塩等のアルカリ土類金属塩；無機酸、有機酸、塩基、金属キレート化合物、4級アンモニウム塩、有機スズ化合物等の硬化触媒；紫外線遮蔽性、赤外線遮蔽性、導電性を示す無機微粒子；顔料、染料、界面活性剤等の公知の添加剤を含んでもよい。

【0028】

(塗膜が形成された物品)

本発明の物品は、本発明の塗料組成物からなる塗膜が形成された物品である。

【0029】

塗膜の膜厚は、50～300nmが好ましく、80～200nmがより好ましい。塗膜の膜厚が50nm以上であれば、光の干渉が起こり、反射防止性能が発現する。塗膜の膜厚が300nm以下であれば、クラックが発生せずに製膜できる。

塗膜の膜厚は、塗工および非塗工界面を段差計で測定することによって得られる。

【0030】

塗膜の屈折率は、1.2～1.4が好ましく、1.23～1.35がより好ましい。塗膜の屈折率が1.2以上であれば、膜の上面で反射される光と下面で反射される光が干渉することで打ち消し合い、反射防止効果が高い塗膜が得られる。塗膜の屈折率が1.4以下であれば、膜の上面で反射される光と下面で反射される光が干渉することで打ち消し合い、ガラスを基材とした場合に反射防止効果が高い塗膜が得られる。該塗膜の反射率は、0.0～1.4%が好ましく、0.0～1.0%がより好ましい。

塗膜の屈折率は、550nmにおける屈折率であり、屈折計により測定される。

【0031】

塗膜は、基材表面に本発明の塗料組成物を塗布し、乾燥することによって形成できる。塗膜は、膜強度の点からは、さらに加熱または焼成されることが好ましい。

基材の材料としては、ガラス、金属、有機ポリマー、シリコン等が挙げられ、あらかじめ何らかの塗膜が形成されている基材でもよい。ガラスとしては、フロート法等により成形された平滑なガラスのほか、表面に凹凸が刻印されたロール部材と他のロール部材との間に熔融したガラスが供給されロールアウト成形されることにより得られる型板ガラスも使用できる。特に、本発明の塗料組成物を塗布し、乾燥することによって塗膜を形成した型板ガラスは太陽電池用カバーガラスとして好ましく使用できる。この場合、型板ガラスの平滑面(凹凸が小さい側の面)に塗膜が形成されるのが好ましい。有機ポリマーとしては、ポリエチレンテレフタレート(以下、PETと記す。)、ポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチル、トリアセチルアセテート等が挙げられる。

基材の形状としては、板、フィルム等が挙げられる。

本発明の物品には、別の機能層(密着改善層、保護層等)が本発明の効果を損なわない範囲において形成されていてもよい。なお、本発明においては、生産性、耐久性の点から、本発明における塗膜のみが形成されていることが好ましい。

【0032】

塗布方法としては、バーコート、ダイコート、グラビアコート、ロールコート、フローコート、スプレーコート、オンラインスプレーコート、ディップコート等の公知の方法が挙げられる。オンラインスプレーコートとは、基材を成型するライン上でそのままスプレー塗布する方法であり、基板を再加熱する工程が省けるため、物品を低コストで製造でき、有用である。

10

20

30

40

50

## 【0033】

以上説明した本発明の中空微粒子にあっては、 $\text{SiO}_2$ を主成分とし、 $\text{Zr}$ を含む中空微粒子であり、 $\text{Zr}$ の含有量( $\text{ZrO}_2$ 換算)が、 $\text{SiO}_2$ の100質量部に対して0.1~15質量部であるため、屈折率が低く抑えられ、かつ耐アルカリ性に優れる。よって、反射防止効果が高く、耐アルカリ性に優れる塗膜を得ることができる。

以上説明した本発明の中空微粒子の製造方法にあっては、(a) $\text{SiO}_2$ 前駆物質、ジルコニウム化合物、およびコア微粒子を含む分散液中にて、コア微粒子表面に、 $\text{SiO}_2$ を主成分とし、 $\text{Zr}$ を含むシェルを析出させ、コア-シェル粒子を得る工程と、(b)コア-シェル粒子のコアを溶解または分解する工程とを有し、ジルコニウム化合物の量( $\text{ZrO}_2$ 換算)が、 $\text{SiO}_2$ 前駆物質の量( $\text{SiO}_2$ 換算)の100質量部に対して0.1~15質量部であるため、反射防止効果が高く、耐アルカリ性に優れる塗膜を得ることができる中空微粒子を製造できる。

## 【0034】

以上説明した本発明の塗料組成物にあっては、屈折率が低く抑えられ、かつ耐アルカリ性に優れる本発明の中空微粒子を含んでいるため、反射防止効果および耐アルカリ性に優れる塗膜を形成できる。

以上説明した本発明の物品にあっては、基材上に、本発明の塗料組成物からなる塗膜が形成されているため、高い反射防止効果を長期間維持できる。

## 【実施例】

## 【0035】

以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定して解釈されなことはもちろんである。

例1~10は、実施例であり、例11~18は、比較例である。

## 【0036】

(中空微粒子の平均一次粒子径)

中空微粒子の平均一次粒子径は、中空微粒子の分散液をエタノールで0.1質量%に希釈した後、コロジオン膜にサンプリングして透過型電子顕微鏡(日立製作所社製、H-9000)にて観察し、100個の中空微粒子を無作為に選び出し、各中空微粒子の粒子径を測定し、100個の中空微粒子の粒子径を平均して、中空微粒子の平均一次粒子径を求めた。

## 【0037】

(中空微粒子の平均凝集粒子径)

中空微粒子の平均凝集粒子径は、動的光散乱法粒度分析計(日機装社製、マイクロトラックUPA)を用いて測定した。

## 【0038】

(中空微粒子に含まれる $\text{Zr}$ の量)

中空微粒子に含まれる $\text{Zr}$ の量( $\text{ZrO}_2$ 換算)は、蛍光X線分析装置(理学電機製、RIX3000)を用いて $\text{Si}$ および $\text{Zr}$ の量を測定し、これらの酸化物換算の量を求め、 $\text{SiO}_2$ の100質量部に対する $\text{Zr}$ の量( $\text{ZrO}_2$ 換算)を算出した。

## 【0039】

(最低反射率)

380~1200nmにおける、基材上の塗膜の反射率を分光光度計(日立製作所社製、型式:U-4100)で測定し、反射率の最小値(最低反射率)を求めた。

物品を、耐アルカリ試験として、3質量%水酸化ナトリウム水溶液に24時間浸漬した後、同様にして反射率を測定し、反射率の最小値(最低反射率)を求めた。

耐アルカリ試験後の最低反射率と初期(耐アルカリ試験前)の最低反射率との差(反射率)を求めた。

## 【0040】

ケイ酸オリゴマー溶液の製造:

テトラエトキシシランのエタノール溶液( $\text{SiO}_2$ 換算の固形分濃度5質量%) 95g

10

20

30

40

50

に60質量%硝酸水溶液5gを加え、テトラエトキシシランを加水分解させてケイ酸オリゴマー溶液(固形分濃度5質量%)を得た。

【0041】

〔例1〕

200mL(リットル)のガラス製容器に、エタノール58.984g、ZnO微粒子の水分散ゾル(平均一次粒子径20nm、平均凝集粒子径40nm、固形分濃度20質量%)30.000g、テトラエトキシシラン( $\text{SiO}_2$ 換算の固形分濃度28.84質量%)10.000gを入れ、28質量%のアンモニア水溶液1.000gを添加してpHを10とし、20で4時間攪拌した。次いで、ジルコニウムアセチルアセトナート0.016g( $\text{ZrO}_2$ 換算で、テトラエトキシシランの $\text{SiO}_2$ 換算の100質量部に対して0.14質量部)を入れ、20で2時間攪拌して、コア-シェル粒子の分散液(固形分濃度8.88質量%)100.000gを得た。このコア-シェル粒子は、シェルの内層部に主として $\text{SiO}_2$ が析出し、シェルの最外層にZrが偏析していた。したがって、Zr含有量が、シェル内層部からシェル最外層にかけて、傾斜的に増加する構成となっていた。

10

【0042】

コア-シェル粒子の分散液100gに、強酸性カチオン交換樹脂(総交換容量2.0meq/mL以上)を100g加え、1時間攪拌してpHが4となった後、ろ過により強酸性カチオン交換樹脂を除去し、中空微粒子の分散液を得た。該分散液を限外ろ過により固形分濃度20質量%まで濃縮した。該分散液を透過型電子顕微鏡で観察したところ、中空微粒子の平均一次粒子径は30nmであった。中空微粒子の平均凝集粒子径は60nmであり、中空微粒子に含まれるZrの量( $\text{ZrO}_2$ 換算)は、 $\text{SiO}_2$ の100質量部に対して0.14質量部であった。

20

【0043】

200mLのガラス製容器に、中空微粒子の分散液(固形分濃度20質量%)6g、ケイ酸オリゴマー溶液(固形分濃度5質量%)6g、エタノール88gを入れ、10分間攪拌して、塗料組成物(固形分濃度1.5質量%)を得た。

該塗料組成物を、エタノール拭きしたガラス基板(100mm×100mm、厚さ3.5mm)の表面に塗布し、回転数200rpmで60秒間スピンコートして均一化した後、650で10分間焼成し、膜厚100nmの塗膜を形成し、各評価を行った。結果を表1に示す。

30

【0044】

〔例2〕

エタノールの量を58.681gに変更し、ジルコニウムアセチルアセトナートの量を0.320g( $\text{ZrO}_2$ 換算で、テトラエトキシシランの $\text{SiO}_2$ 換算の100質量部に対して2.8質量部)に変更した以外は、例1と同様にして、中空微粒子の分散液を得た。該分散液を限外ろ過により固形分濃度20質量%まで濃縮した。該分散液を透過型電子顕微鏡で観察したところ、中空微粒子の平均一次粒子径は30nmであった。中空微粒子の平均凝集粒子径は70nmであり、中空微粒子に含まれるZrの量( $\text{ZrO}_2$ 換算)は、 $\text{SiO}_2$ の100質量部に対して2.8質量部であった。

40

例2の中空微粒子の分散液(固形分濃度20質量%)を用いた以外は、例1と同様にして、ガラス基板上に膜厚100nmの塗膜を形成し、各評価を行った。結果を表1に示す。

【0045】

〔例3〕

エタノールの量を57.391gに変更し、ジルコニウムアセチルアセトナートの量を1.609g( $\text{ZrO}_2$ 換算で、テトラエトキシシランの $\text{SiO}_2$ 換算の100質量部に対して14.1質量部)に変更した以外は、例1と同様にして、中空微粒子の分散液を得た。該分散液を限外ろ過により固形分濃度20質量%まで濃縮した。該分散液を透過型電子顕微鏡で観察したところ、中空微粒子の平均一次粒子径は30nmであった。中空微粒

50

子の平均凝集粒子径は90 nmであり、中空微粒子に含まれるZrの量(ZrO<sub>2</sub>換算)は、SiO<sub>2</sub>の100質量部に対して14.1質量部であった。

例3の中空微粒子の分散液(固形分濃度20質量%)を用いた以外は、例1と同様にして、ガラス基板上に膜厚100 nmの塗膜を形成し、各評価を行った。結果を表1に示す。

#### 【0046】

##### 〔例4〕

エタノールの量を58.710 gに変更し、ジルコニウムアセチルアセトナート0.320 gの代わりに、酢酸ジルコニウム0.290 g(ZrO<sub>2</sub>換算で、テトラエトキシシランのSiO<sub>2</sub>換算の100質量部に対して5.5質量部)を用いた以外は、例2と同様にして、中空微粒子の分散液を得た。該分散液を限外ろ過により固形分濃度20質量%まで濃縮した。該分散液を透過型電子顕微鏡で観察したところ、中空微粒子の平均一次粒子径は30 nmであった。中空微粒子の平均凝集粒子径は80 nmであり、中空微粒子に含まれるZrの量(ZrO<sub>2</sub>換算)は、SiO<sub>2</sub>の100質量部に対して5.5質量部であった。

10

例4の中空微粒子の分散液(固形分濃度20質量%)を用いた以外は、例1と同様にして、ガラス基板上に膜厚100 nmの塗膜を形成し、各評価を行った。結果を表1に示す。

#### 【0047】

##### 〔例5〕

エタノールの量を58.708 gに変更し、ジルコニウムアセチルアセトナート0.320 gの代わりに、ジルコニウムトリブトキシステアレート0.292 g(ZrO<sub>2</sub>換算で、テトラエトキシシランのSiO<sub>2</sub>換算の100質量部に対して2.1質量部)を用いた以外は、例2と同様にして、中空微粒子の分散液を得た。該分散液を限外ろ過により固形分濃度20質量%まで濃縮した。該分散液を透過型電子顕微鏡で観察したところ、中空微粒子の平均一次粒子径は30 nmであった。中空微粒子の平均凝集粒子径は70 nmであり、中空微粒子に含まれるZrの量(ZrO<sub>2</sub>換算)は、SiO<sub>2</sub>の100質量部に対して2.1質量部であった。

20

例5の中空微粒子の分散液(固形分濃度20質量%)を用いた以外は、例1と同様にして、ガラス基板上に膜厚100 nmの塗膜を形成し、各評価を行った。結果を表1に示す。

30

#### 【0048】

##### 〔例6〕

エタノールの量を58.713 gに変更し、ジルコニウムアセチルアセトナート0.320 gの代わりに、ジルコニウムブトキシド0.287 g(ZrO<sub>2</sub>換算で、テトラエトキシシランのSiO<sub>2</sub>換算の100質量部に対して3.2質量部)を用いた以外は、例2と同様にして、中空微粒子の分散液を得た。該分散液を限外ろ過により固形分濃度20質量%まで濃縮した。該分散液を透過型電子顕微鏡で観察したところ、中空微粒子の平均一次粒子径は30 nmであった。中空微粒子の平均凝集粒子径は80 nmであり、中空微粒子に含まれるZrの量(ZrO<sub>2</sub>換算)は、SiO<sub>2</sub>の100質量部に対して3.2質量部であった。

40

例6の中空微粒子の分散液(固形分濃度20質量%)を用いた以外は、例1と同様にして、ガラス基板上に膜厚100 nmの塗膜を形成し、各評価を行った。結果を表1に示す。

#### 【0049】

##### 〔例7〕

200 mLのガラス製容器に、例2の中空微粒子の分散液(固形分濃度20質量%)5.25 g、ケイ酸オリゴマー溶液(固形分濃度5質量%)9 g、エタノール85.75 gを入れ、10分間攪拌して、塗料組成物(固形分濃度1.5質量%)を得た。

例7の塗料組成物を用いた以外は、例1と同様にして、ガラス基板上に膜厚100 nm

50

の塗膜を形成し、各評価を行った。結果を表1に示す。

【0050】

〔例8〕

200 mLのガラス製容器に、例2の中空微粒子の分散液（固形分濃度20質量%）4.5 g、ケイ酸オリゴマー溶液（固形分濃度5質量%）12 g、エタノール83.5 gを入れ、10分間攪拌して、塗料組成物（固形分濃度1.5質量%）を得た。

例8の塗料組成物を用いた以外は、例1と同様にして、ガラス基板上に膜厚100 nmの塗膜を形成し、各評価を行った。結果を表1に示す。

【0051】

〔例9〕

200 mLのガラス製容器に、例2の中空微粒子の分散液（固形分濃度20質量%）7.5 g、エタノール92.5 gを入れ、10分間攪拌して、塗料組成物（固形分濃度1.5質量%）を得た。

例9の塗料組成物を用いた以外は、例1と同様にして、ガラス基板上に膜厚100 nmの塗膜を形成し、各評価を行った。結果を表1に示す。

【0052】

〔例10〕

例2の塗料組成物を、エタノール拭きしたPETフィルム（100 mm × 100 mm、厚さ0.2 mm）の表面に塗布し、回転数200 rpmで60秒間スピンコートして均一化した後、100 で10分間加熱し、膜厚100 nmの塗膜を形成し、各評価を行った。結果を表1に示す。

〔例11〕

200 mLのガラス製容器に、エタノール58.681 g、ZnO微粒子の水分散ゾル（平均一次粒子径20 nm、平均凝集粒子径40 nm、固形分濃度20質量%）30.000 g、テトラエトキシシラン（SiO<sub>2</sub>換算の固形分濃度28.84質量%）10.000 g、ジルコニウムアセチルアセトナート0.320 g（ZrO<sub>2</sub>換算で、テトラエトキシシランのSiO<sub>2</sub>換算の100質量部に対して2.8質量部）を入れ、28質量%のアンモニア水溶液1.000 gを添加してpHを10とし、20 で6時間攪拌して、コア-シェル粒子の分散液（固形分濃度8.88質量%）100.000 gを得た。

コア-シェル粒子の分散液100 gに、強酸性カチオン交換樹脂（総交換容量2.0 meq/mL以上）を100 g加え、1時間攪拌してpHが4となった後、ろ過により強酸性カチオン交換樹脂を除去し、中空微粒子の分散液を得た。該分散液を限外ろ過により固形分濃度20質量%まで濃縮した。該分散液を透過型電子顕微鏡で観察したところ、中空微粒子の平均一次粒子径は30 nmであった。中空微粒子の平均凝集粒子径は80 nmであり、中空微粒子に含まれるZrの量（ZrO<sub>2</sub>換算）は、SiO<sub>2</sub>の100質量部に対して2.8質量部であった。

例11の中空微粒子の分散液（固形分濃度20質量%）を用いた以外は、例1と同様にして、ガラス基板上に膜厚100 nmの塗膜を形成し、各評価を行った。結果を表1に示す。

【0053】

〔例12〕

エタノールの量を59.000 gに変更し、ジルコニウムアセチルアセトナートを加えなかった以外は、例1と同様にして、中空微粒子の分散液を得た。該分散液を限外ろ過により固形分濃度20質量%まで濃縮した。該分散液を透過型電子顕微鏡で観察したところ、中空微粒子の平均一次粒子径は30 nmであった。中空微粒子の平均凝集粒子径は60 nmであり、中空微粒子に含まれるZrの量（ZrO<sub>2</sub>換算）は、SiO<sub>2</sub>の100質量部に対して0質量部であった。

例12の中空微粒子の分散液（固形分濃度20質量%）を用いた以外は、例1と同様にして、ガラス基板上に膜厚100 nmの塗膜を形成し、各評価を行った。結果を表1に示す。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 5 4 】

## 〔 例 1 3 〕

エタノールの量を 58.993 g に変更し、ジルコニウムアセチルアセトナートの量を 0.007 g (ZrO<sub>2</sub> 換算で、テトラエトキシシランの SiO<sub>2</sub> 換算の 100 質量部に対して 0.06 質量部) に変更した以外は、例 1 と同様にして、中空微粒子の分散液を得た。該分散液を限外ろ過により固形分濃度 20 質量%まで濃縮した。該分散液を透過型電子顕微鏡で観察したところ、中空微粒子の平均一次粒子径は 30 nm であった。中空微粒子の平均凝集粒子径は 60 nm であり、中空微粒子に含まれる Zr の量 (ZrO<sub>2</sub> 換算) は、SiO<sub>2</sub> の 100 質量部に対して 0.06 質量部であった。

例 1 3 の中空微粒子の分散液 (固形分濃度 20 質量%) を用いた以外は、例 1 と同様にして、ガラス基板上に膜厚 100 nm の塗膜を形成し、各評価を行った。結果を表 1 に示す。

10

## 【 0 0 5 5 】

## 〔 例 1 4 〕

エタノールの量を 57.060 g に変更し、ジルコニウムアセチルアセトナートの量を 1.940 g (ZrO<sub>2</sub> 換算で、テトラエトキシシランの SiO<sub>2</sub> 換算の 100 質量部に対して 17.0 質量部) に変更した以外は、例 1 と同様にして、微粒子の分散液を得た。該分散液を限外ろ過により固形分濃度 20 質量%まで濃縮した。該分散液を透過型電子顕微鏡で観察したところ、微粒子はほとんど中実の鎖状粒子であり中空構造が保持されていなかった。微粒子に含まれる Zr の量 (ZrO<sub>2</sub> 換算) は、SiO<sub>2</sub> の 100 質量部に対して 17.0 質量部であった。

20

例 1 4 の微粒子の分散液 (固形分濃度 20 質量%) を用いた以外は、例 1 と同様にして、ガラス基板上に膜厚 100 nm の塗膜を形成し、各評価を行った。結果を表 1 に示す。

## 【 0 0 5 6 】

## 〔 例 1 5 〕

200 mL のガラス製容器に、例 1 2 の中空微粒子の分散液 (固形分濃度 20 質量%) 5.25 g、ケイ酸オリゴマー溶液 (固形分濃度 5 質量%) 9 g、エタノール 85.75 g を入れ、10 分間攪拌して、塗料組成物 (固形分濃度 1.5 質量%) を得た。

例 1 5 の塗料組成物を用いた以外は、例 1 と同様にして、ガラス基板上に膜厚 100 nm の塗膜を形成し、各評価を行った。結果を表 1 に示す。

30

## 【 0 0 5 7 】

## 〔 例 1 6 〕

200 mL のガラス製容器に、例 1 2 の中空微粒子の分散液 (固形分濃度 20 質量%) 4.5 g、ケイ酸オリゴマー溶液 (固形分濃度 5 質量%) 12 g、エタノール 83.5 g を入れ、10 分間攪拌して、塗料組成物 (固形分濃度 1.5 質量%) を得た。

例 1 6 の塗料組成物を用いた以外は、例 1 と同様にして、ガラス基板上に膜厚 100 nm の塗膜を形成し、各評価を行った。結果を表 1 に示す。

## 【 0 0 5 8 】

## 〔 例 1 7 〕

200 mL のガラス製容器に、例 1 2 の中空微粒子の分散液 (固形分濃度 20 質量%) 7.5 g、エタノール 92.5 g を入れ、10 分間攪拌して、塗料組成物 (固形分濃度 1.5 質量%) を得た。

例 1 7 の塗料組成物を用いた以外は、例 1 と同様にして、ガラス基板上に膜厚 100 nm の塗膜を形成し、各評価を行った。結果を表 1 に示す。

40

## 【 0 0 5 9 】

## 〔 例 1 8 〕

200 mL のガラス製容器に、例 1 2 の中空微粒子の分散液 (固形分濃度 20 質量%) 6 g、ケイ酸オリゴマー溶液 (固形分濃度 5 質量%) 6 g、ジルコニウムアセチルアセトナート 0.006 g (ZrO<sub>2</sub> 換算で、中空微粒子の SiO<sub>2</sub> 換算の 100 質量部に対して 0.14 質量部)、エタノール 87.994 g を入れ、10 分間攪拌して、塗料組成物

50

(固形分濃度 1.5 質量%) を得た。

例 18 の塗料組成物を用いた以外は、例 1 と同様にして、ガラス基板上に膜厚 100 nm の塗膜を形成し、各評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0060】

【表 1】

例	(中空)微粒子		塗料組成物		基材	最低反射率(%)			
	ジルコニウム化合物	酸化物換算(質量部)	バインダー	(中空)微粒子/バインダー(質量比)		初期	耐アルカリ試験後	Δ反射率	
									Si
例1	ZrAA	100	0.14	ケイ酸オリゴマー	8/2	ガラス	0.7	1.3	0.6
例2	ZrAA	100	2.8	ケイ酸オリゴマー	8/2	ガラス	0.8	1.0	0.2
例3	ZrAA	100	14.1	ケイ酸オリゴマー	8/2	ガラス	1.2	1.3	0.1
例4	ZrAc	100	5.5	ケイ酸オリゴマー	8/2	ガラス	0.8	1.4	0.6
例5	ZrTBS	100	2.1	ケイ酸オリゴマー	8/2	ガラス	0.8	1.4	0.6
例6	ZrBu	100	3.2	ケイ酸オリゴマー	8/2	ガラス	0.8	1.3	0.5
例7	ZrAA	100	2.8	ケイ酸オリゴマー	7/3	ガラス	1.0	1.2	0.2
例8	ZrAA	100	2.8	ケイ酸オリゴマー	6/4	ガラス	1.2	1.4	0.2
例9	ZrAA	100	2.8	—	10/0	ガラス	0.5	0.9	0.4
例10	ZrAA	100	2.8	ケイ酸オリゴマー	8/2	PET	0.7	1.0	0.3
例11	ZrAA	100	2.8	ケイ酸オリゴマー	8/2	ガラス	0.8	1.6	0.8
例12	—	100	0	ケイ酸オリゴマー	8/2	ガラス	0.7	2.0	1.3
例13	ZrAA	100	0.06	ケイ酸オリゴマー	8/2	ガラス	0.7	1.8	1.1
例14	ZrAA	100	17.0	ケイ酸オリゴマー	8/2	ガラス	2.0	2.1	0.1
例15	—	100	0	ケイ酸オリゴマー	7/3	ガラス	0.9	2.1	1.2
例16	—	100	0	ケイ酸オリゴマー	6/4	ガラス	1.1	2.2	1.1
例17	—	100	0	—	10/0	ガラス	0.4	5.0	4.6
例18	—	100	0	ケイ酸オリゴマー + ZrAA	8/2	ガラス	0.8	1.8	1.0

ZrAA: ジルコニウムアセチルアセトナート、ZrAc: 酢酸ジルコニウム、ZrTBS: シルコニウムトリブチルアクリレート、ZrBu: シルコニウムブチルアクリレート

【0061】

例 1 ~ 11 の物品の塗膜は、耐アルカリ試験前の反射率が十分に低く、反射防止効果が高かった。また、耐アルカリ試験による反射率の変化も少なく、耐アルカリ性に優れていた。特に、例 1 ~ 10 の物品の塗膜は、SiO<sub>2</sub> からなるシェルを析出させた後、さらにジルコニウム化合物を添加して、シェルの最外層に Zr を偏析させた中空微粒子を用いたので、シェル最外層の Zr がシェル内部の SiO<sub>2</sub> 層を保護する効果が高い。したがって、例 1 ~ 10 の物品は、Zr が中空微粒子のシェル全体に存在する例 11 の物品と比較して、さらに耐アルカリ性に優れていた。

Zr を含まない、SiO<sub>2</sub> のみからなる中空微粒子を含む塗料組成物を用いた例 12、および例 15 ~ 17 の物品の塗膜は、耐アルカリ試験前の反射率が十分に低く、反射防止効果が高かったものの、耐アルカリ試験による反射率の変化が大きく、耐アルカリ性が不

10

20

30

40

50

充分であった。

Zrの量が少ない中空微粒子を含む塗料組成物を用いた例13の物品の塗膜は、耐アルカリ試験前の反射率が十分に低く、反射防止効果が高かったものの、耐アルカリ試験による反射率の変化が大きく、耐アルカリ性が不十分であった。

Zrの量が多い中空微粒子を含む塗料組成物を用いた例14の物品の塗膜は、微粒子はほとんど鎖状中空微粒子であり、中空構造が保持されていないため、耐アルカリ試験前の反射率が高く、反射防止効果が不十分であった。一方、耐アルカリ試験による反射率の変化は小さく、耐アルカリ性に優れていた。

Zrを含まない、SiO<sub>2</sub>のみからなる中空微粒子及びバインダーとしてZrを含む塗料組成物を用いた例18の物品の塗膜は、耐アルカリ試験前の反射率が十分に低く、反射防止効果が高かったものの、耐アルカリ試験による反射率の変化が大きく、耐アルカリ性が不十分であった。

【産業上の利用可能性】

【0062】

本発明の塗料組成物からなる塗膜が形成された物品は、車両用透明部品（ヘッドライトカバー、サイドミラー、フロント透明基板、サイド透明基板、リア透明基板等。）、車両用透明部品（インスツルメントパネル表面等。）、

メーター、建築窓、ショーウィンドウ、ディスプレイ（ノート型パソコン、モニター、LCD、PDP、ELD、CRT、PDA等。）、LCDカラーフィルター、タッチパネル用基板、ピックアップレンズ、光学レンズ、眼鏡レンズ、カメラ部品、ビデオ部品、CCD用カバー基板、光ファイバー端面、プロジェクター部品、複写機部品、太陽電池用透明基板、携帯電話窓、バックライトユニット部品（たとえば、導光板、冷陰極管等。）、バックライトユニット部品液晶輝度向上フィルム（たとえば、プリズム、半透過フィルム等。）、液晶輝度向上フィルム、有機EL発光素子部品、無機EL発光素子部品、蛍光体発光素子部品、光学フィルター、光学部品の端面、照明ランプ、照明器具のカバー、増幅レーザー光源、反射防止フィルム、偏光フィルム、農業用フィルム等として有用である。

なお、2007年3月16日に出願された日本特許出願2007-069317号の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

---

フロントページの続き

(72)発明者 米田 貴重  
東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内

審査官 廣野 知子

(56)参考文献 特開2001-233611(JP,A)  
特開2005-053737(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C01B 33/00 - 33/193  
C09D 1/00 - 10/00  
C09D 101/00 - 201/10