

(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2015-49319

(P2015-49319A)

(43) 公開日 平成27年3月16日(2015.3.16)

| (51) Int.Cl.                | F I          | テーマコード (参考) |
|-----------------------------|--------------|-------------|
| <b>G02B 1/11 (2015.01)</b>  | G02B 1/10 A  | 2K009       |
| <b>G02B 1/10 (2015.01)</b>  | G02B 1/10 Z  | 4F100       |
| <b>C03C 17/34 (2006.01)</b> | C03C 17/34 Z | 4G059       |
| <b>C03C 17/25 (2006.01)</b> | C03C 17/25 A | 5F151       |
| <b>B32B 9/00 (2006.01)</b>  | B32B 9/00 A  |             |

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-179961 (P2013-179961)  
 (22) 出願日 平成25年8月30日 (2013.8.30)

(71) 出願人 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  
 (74) 代理人 100106909  
 弁理士 棚井 澄雄  
 (74) 代理人 100064908  
 弁理士 志賀 正武  
 (74) 代理人 100094400  
 弁理士 鈴木 三義  
 (74) 代理人 100106057  
 弁理士 柳井 則子  
 (72) 発明者 大谷 義美  
 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭  
 硝子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 透明基材と防汚性反射防止膜とを備える物品およびその製造方法

## (57) 【要約】

【課題】本発明は、シリカ系多孔質膜の反射防止性能を維持しつつ防汚性を高めた、透明基材と防汚性反射防止膜とを備える物品およびその製造方法を提供する。

【解決手段】本発明は、透明基材と、前記透明基材上に設けられた防汚性反射防止膜とを備え、前記防汚性反射防止膜は、前記透明基材側から順にシリカ系多孔質膜、防汚層を有し、前記シリカ系多孔質膜は、中空微粒子とシリカ系マトリックスとを含み、前記中空微粒子と前記シリカ系マトリックスのSiO<sub>2</sub>換算固形分の質量比(中空微粒子/シリカ系マトリックス比)が30/70~65/35であり、前記防汚層は、屈折率が1.4~1.65の低屈折材料からなる複数のナノシートを含み、前記防汚層の平均膜厚が0.4~15nmである、物品である。

【選択図】なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

透明基材と、前記透明基材上に設けられた防汚性反射防止膜とを備え、  
前記防汚性反射防止膜は、前記透明基材側から順にシリカ系多孔質膜、防汚層を有し、  
前記シリカ系多孔質膜は、中空微粒子とシリカ系マトリックスとを含み、前記中空微粒子と前記シリカ系マトリックスの  $\text{SiO}_2$  換算固形分の質量比（中空微粒子 / シリカ系マトリックス比）が  $30 / 70 \sim 65 / 35$  であり、  
前記防汚層は、屈折率が  $1.4 \sim 1.65$  の低屈折材料からなる複数のナノシートを含み、前記防汚層の平均膜厚が  $0.4 \sim 15 \text{ nm}$  である、物品。

**【請求項 2】**

前記中空微粒子の平均一次粒子径が  $5 \sim 150 \text{ nm}$  である、請求項 1 に記載の物品。

**【請求項 3】**

前記防汚層と前記シリカ系多孔質膜の平均膜厚の比（防汚層の平均膜厚 / シリカ系多孔質膜の平均総膜厚）が  $0.0013 \sim 0.5$  である、請求項 1 または 2 に記載の物品。

**【請求項 4】**

前記ナノシートが、層状ポリケイ酸塩および粘土鉱物から選ばれる無機層状化合物に由来するものである、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の物品。

**【請求項 5】**

前記透明基材が、前記防汚性反射防止膜側にアンダーコート層を有する、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の物品。

**【請求項 6】**

透明基材と、前記透明基材上に設けられた防汚性反射防止膜とを備える、物品の製造方法であって、

分散媒、中空微粒子、およびシリカ系マトリックス前駆体を含むシリカ系多孔質膜形成用塗料組成物を前記透明基材上に塗布し、焼成または乾燥することによって、中空微粒子とシリカ系マトリックスの  $\text{SiO}_2$  換算固形分の質量比（中空微粒子 / シリカ系マトリックス比）が  $30 / 70 \sim 65 / 35$  であるシリカ系多孔質膜を形成する工程と、

前記シリカ系多孔質膜の表面に、屈折率  $1.4 \sim 1.65$  の低屈折材料からなる複数のナノシートと該ナノシートの分散媒とを含有する防汚層形成用塗料組成物を塗布し、乾燥して、前記乾燥後の平均膜厚が  $0.4 \sim 15 \text{ nm}$  である防汚層を形成する工程と、  
を有する、物品の製造方法。

**【請求項 7】**

前記防汚層を形成する工程における前記乾燥の温度が  $300$  以下である、請求項 6 に記載の物品の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、透明基材と防汚性反射防止膜とを備える物品およびその製造方法に関する。

**【背景技術】****【0002】**

反射防止膜をガラス板等の透明基材の表面に有する物品は、太陽電池のカバー部材、各種ディスプレイおよびそれらの前面板、各種窓ガラス、タッチパネルのカバー部材等として用いられている。

反射防止膜は、その機能上、物品の最表層に配置されている。そのため、反射防止膜には防汚性（汚れが付着しにくいこと、付着しても除去しやすいこと）が要求される。

**【0003】**

ガラス板等の透明基材に用いられる反射防止膜の一つとしてシリカ系多孔質膜がある（たとえば特許文献 1）。シリカ系多孔質膜は、シリカを主成分とするマトリックス中に空孔を有することから、空孔を有さない場合に比べて屈折率が低くなっている。

しかし、シリカ系多孔質膜は、表面に微細な開放孔や凹凸が多数存在しているため、油

10

20

30

40

50

汚れや樹脂等の汚れが付着しやすく、また付着した汚れが除去し難い。

たとえば太陽電池の製造工程では、カバー部材と太陽電池を封止材で接着する工程が行われる。反射防止膜としてシリカ系多孔質膜を用いると、該製造工程にて、封止材であるEVAがシリカ系多孔質膜に浸み込み、反射防止性能が低下する問題がある。また、浸み込んだEVAはシリカ系多孔質膜から除去しにくく、除去した後も、シリカ系多孔質膜のEVAが浸み込んだ部分が、他の部分とは異なった色味となり見栄えが悪い等の問題もある。

【0004】

上記の製造工程等における問題への対策として、シリカ系多孔質膜の表面に、フッ素系のコート剤を塗布する方法が提案されている(たとえば特許文献2)。すなわち、この方法では、フッ素系のコート剤を塗布することにより、油脂汚れやEVAに対する防汚性を向上させることができる。

しかし、コート剤によっては、塗布時にシリカ系多孔質膜中に浸み込んで反射防止性能を低下させる懸念がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特表2010-509175号公報

【特許文献2】特開平5-330856号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、シリカ系多孔質膜の反射防止性能を維持しつつ防汚性を高めた、透明基材と防汚性反射防止膜とを備える物品およびその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は以下の態様を有する。

[1] 透明基材と、前記透明基材上に設けられた防汚性反射防止膜とを備え、

前記防汚性反射防止膜は、前記透明基材側から順にシリカ系多孔質膜、防汚層を有し、前記シリカ系多孔質膜は、中空微粒子とシリカ系マトリックスとを含み、前記中空微粒子と前記シリカ系マトリックスのSiO<sub>2</sub>換算固形分の質量比(中空微粒子/シリカ系マトリックス比)が30/70~65/35であり、

前記防汚層は、屈折率が1.4~1.65の低屈折材料からなる複数のナノシートを含み、前記防汚層の平均膜厚が0.4~15nmである、物品。

[2] 前記中空微粒子の平均一次粒子径が5~150nmである、[1]に記載の物品。

[3] 前記防汚層と前記シリカ系多孔質膜の平均膜厚の比(防汚層の平均膜厚/シリカ系多孔質膜の平均総膜厚)が0.0013~0.5である、[1]または[2]に記載の物品。

[4] 前記ナノシートが、層状ポリケイ酸塩および粘土鉱物から選ばれる無機層状化合物に由来するものである、[1]~[3]のいずれか一に記載の物品。

[5] 前記透明基材が、前記防汚性反射防止膜側にアンダーコート層を有する、[1]~[4]のいずれか一に記載の物品。

[6] 透明基材と、前記透明基材上に設けられた防汚性反射防止膜とを備える、物品の製造方法であって、

分散媒、中空微粒子、およびシリカ系マトリックス前駆体を含むシリカ系多孔質膜形成用塗料組成物を前記透明基材上に塗布し、焼成または乾燥することによって、中空微粒子とシリカ系マトリックスのSiO<sub>2</sub>換算固形分の質量比(中空微粒子/シリカ系マトリックス比)が30/70~65/35であるシリカ系多孔質膜を形成する工程と、

前記シリカ系多孔質膜の表面に、屈折率1.4~1.65の低屈折材料からなる複数の

10

20

30

40

50

ナノシートと該ナノシートの分散媒とを含有する防汚層形成用塗料組成物を塗布し、乾燥して、前記乾燥後の平均膜厚が0.4～15nmである防汚層を形成する工程と、

を有する、物品の製造方法。  
[7]前記防汚層を形成する工程における前記乾燥の温度が300以下である、[6]に記載の物品の製造方法。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、シリカ系多孔質膜の反射防止性能を維持しつつ防汚性を高めた、透明基材と防汚性反射防止膜とを備える物品およびその製造方法を提供できる。

【図面の簡単な説明】

10

【0009】

【図1】本発明の物品の一実施形態を示す概略断面図である。

【図2】本発明の物品の他の実施形態を示す概略断面図である。

【図3】実施例3で得られた物品の断面の電子顕微鏡写真である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

<本発明の一実施形態>

図1に、本発明の物品の一実施形態の概略断面図を示す。

本実施形態の物品1は、透明基材10と、透明基材10の表面に形成された防汚性反射防止膜20とを有する。

20

【0011】

(透明基材10)

透明基材10の形状としては、板、フィルム等が挙げられる。

透明基材10の材料としては、ガラス、樹脂等が挙げられる。

ガラスとしては、たとえば、ソーダライムガラス、ホウケイ酸ガラス、アルミノケイ酸塩ガラス、無アルカリガラス等が挙げられる。

樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、トリアセチルセルロース、ポリメタクリル酸メチル等が挙げられる。

【0012】

透明基材10としては、ガラス板が好ましい。

30

ガラス板は、フロート法等により成形された平滑なガラス板であってもよく、表面に凹凸を有する型板ガラスであってもよい。また、平坦なガラスのみでなく曲面形状を有するガラスでもよい。

ガラス板の厚みは特に限定されるものではなく、厚さ10mm以下のガラスを使用することができる。厚さが薄いほど光の吸収を低く抑えられるため、透過率向上を目的とする用途にとって好ましい。

【0013】

ガラス板がソーダライムガラスの場合、下記の組成を有するものが好ましい。

酸化物基準の質量百分率表示で、

$\text{SiO}_2$  : 65～75%、

40

$\text{Al}_2\text{O}_3$  : 0～10%、

$\text{CaO}$  : 5～15%、

$\text{MgO}$  : 0～15%、

$\text{Na}_2\text{O}$  : 10～20%、

$\text{K}_2\text{O}$  : 0～3%、

$\text{Li}_2\text{O}$  : 0～5%、

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  : 0～3%、

$\text{TiO}_2$  : 0～5%、

$\text{CeO}_2$  : 0～3%、

$\text{BaO}$  : 0～5%、

50

$\text{SrO}$  : 0 ~ 5 %、  
 $\text{B}_2\text{O}_3$  : 0 ~ 15 %、  
 $\text{ZnO}$  : 0 ~ 5 %、  
 $\text{ZrO}_2$  : 0 ~ 5 %、  
 $\text{SnO}_2$  : 0 ~ 3 %、  
 $\text{SO}_3$  : 0 ~ 0.5 %、を含む。

## 【0014】

ガラス板が無アルカリガラスの場合、下記の組成を有するものが好ましい。

酸化物基準の質量百分率表示で、

$\text{SiO}_2$  : 39 ~ 70 %、  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$  : 3 ~ 25 %、  
 $\text{B}_2\text{O}_3$  : 1 ~ 30 %、  
 $\text{MgO}$  : 0 ~ 10 %、  
 $\text{CaO}$  : 0 ~ 17 %、  
 $\text{SrO}$  : 0 ~ 20 %、  
 $\text{BaO}$  : 0 ~ 30 %、を含む。

10

## 【0015】

ガラス板が混合アルカリ系ガラスの場合、下記の組成を有するものが好ましい。

酸化物基準の質量百分率表示で、

$\text{SiO}_2$  : 50 ~ 75 %、  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$  : 0 ~ 15 %、  
 $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} + \text{ZnO}$  : 6 ~ 24 %、  
 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  : 6 ~ 24 %、を含む。

20

## 【0016】

太陽電池用カバーガラスとして使用する場合、ガラス板としては表面に凹凸をつけた梨地模様の型板ガラスが好ましい。型板ガラスとしては、通常の窓ガラス等に用いられるソーダライムガラス（青板ガラス）よりも鉄の成分比が少ない（透明度が高い）ソーダライムガラス（白板ガラス）が好ましい。

## 【0017】

ガラス板には予め強化処理が施されていてもよい。強化処理としては、ガラス板を高温下に晒した後に風冷する物理強化、または、ガラス板を、アルカリ金属を含む熔融塩中に浸漬させ、ガラス基板の最表面に存在する原子径の小さなアルカリ金属（イオン）を、熔融塩中に存在する原子径の大きなアルカリ金属（イオン）と置換する化学強化が挙げられる。強化処理により、ガラスの強度が向上し、たとえば強度を維持しながら板厚みを削減することが可能となる。

30

## 【0018】

（防汚性反射防止膜20）

防汚性反射防止膜20は、透明基材10側から順にシリカ系多孔質膜21、防汚層24を有する。

## 【0019】

{シリカ系多孔質膜21}

シリカ系多孔質膜21は、中空微粒子22とシリカ系マトリックス23とを含み、前記中空微粒子22と前記シリカ系マトリックス23の質量比（中空微粒子/シリカ系マトリックス比）が30/70 ~ 65/35である。

また、シリカ系多孔質膜21の防汚層24側は、防汚層24に最も近い中空微粒子22の形状に対応したなだらかな凹凸を有する。

40

## 【0020】

シリカ系多孔質膜21の表面側は、開放孔が少ないことが好ましく、開放孔を有していないことがより好ましい。開放孔が少ないまたは有していなければ、防汚層24との相乗効果により、たとえば太陽電池の製造工程におけるEVAの浸み込みによる不具合の発生

50

を大幅に抑制できる。

【0021】

中空微粒子22：

中空微粒子22は、内部に空洞を有するため、中実微粒子に比べ屈折率が低い。よって、中空微粒子22が充填されたシリカ系多孔質膜21は、屈折率が十分に低くなり、その結果、反射率が低い。

【0022】

中空微粒子22としては、金属酸化物の外殻を有し、外殻内が空洞とされたものが挙げられ、比較的屈折率が低く、化学的安定性に優れる点から、中空SiO<sub>2</sub>微粒子が好ましい。

【0023】

中空微粒子22の平均一次粒子径は、5～150nmが好ましく、50～100nmがより好ましい。中空微粒子22の平均一次粒子径が5nm以上であれば、シリカ系多孔質膜21の反射率が十分に低くなる。中空微粒子22の平均一次粒子径が150nm以下であれば、シリカ系多孔質膜21の最表面の凹凸が小さくなり、防汚性が向上し、また、中空微粒子22が密に充填されて屈折率が十分に低くなる。

【0024】

中空微粒子22の平均一次粒子径は、以下のようにして求める。

中空微粒子22を走査型電子顕微鏡（以下、SEMと記す。）または透過型電子顕微鏡（以下、TEMと記す。）にて観察し、100個の中空微粒子22を無作為に選び出し、各中空微粒子22の粒子径を測定し、100個の中空微粒子22の粒子径を平均して求める。

【0025】

中空微粒子22の平均一次粒子径の変動係数は、0.5以下が好ましく、0.3以下がより好ましい。変動係数が0.5以下である、すなわち粒度分布が十分に狭く、中空微粒子22の粒子径が揃っていれば、中空微粒子22が密に充填しやくすなり、中空微粒子22間の空隙を少なくできる。また、中空微粒子22間の空隙のバラツキが少なくなり、中空微粒子22間の空隙にシリカ系マトリックス23が浸入しやすい。また、シリカ系多孔質膜21の最表面の凹凸が小さくなり、防汚性が向上する。

【0026】

中空微粒子22の平均一次粒子径の変動係数は、以下のようにして求める。

中空微粒子22をSEMまたはTEMにて観察し、100個の中空微粒子22を無作為に選び出し、各中空微粒子22の粒子径を測定して、粒度分布の標準偏差および平均一次粒子径を求め、変動係数（標準偏差／平均一次粒子径）を求める。

【0027】

中空微粒子22の球形度は、0.8以上が好ましく、0.9以上がより好ましい。中空微粒子22の球形度が0.8以上である、すなわち真球に近ければ、中空微粒子22が密に充填しやくすなり、中空微粒子22間の空隙を少なくできる。また、中空微粒子22間の空隙のバラツキが少なくなり、中空微粒子22間の空隙にシリカ系マトリックス23が浸入しやすい。また、シリカ系多孔質膜21の最表面の凹凸が小さくなり、防汚性が向上する。

【0028】

中空微粒子22の球形度は、以下のようにして求める。

中空微粒子22をSEMまたはTEMにて観察し、100個の中空微粒子22を無作為に選び出し、各中空微粒子22の長径および短径を測定して球形度（短径／長径）を求め、100個の中空微粒子22の球形度を平均する。

【0029】

シリカ系マトリックス23：

シリカ系マトリックス23は、中空微粒子22間の空隙を充填するためのマトリックスである。また、シリカ系マトリックス23は、シリカ系多孔質膜21の防汚層24側にあ

10

20

30

40

50

る中空微粒子 22 が防汚層 24 に直接接しないように、該中空微粒子 22 の防汚層 24 側を覆っていてもよい。

【0030】

「シリカ系マトリックス」とは、シリカを主成分とするマトリックスをいう。マトリックスがシリカを主成分とすれば、シリカ系多孔質膜 21 の屈折率（反射率）が低くなりやすい。また、化学的安定性、ガラス板等の透明基材 10 との密着性、耐摩耗性等も良好となる。

【0031】

マトリックスがシリカを主成分とするとは、シリカの割合がマトリックス（100質量%）のうち90質量%以上であることを意味する。

マトリックスとしては、実質的にシリカからなるものが好ましい。実質的にシリカからなるとは、不可避不純物を除いてシリカのみから構成されていることを意味する。

【0032】

マトリックスはシリカ以外の成分を少量含んでもよい。該成分としては、Li, B, C, N, F, Na, Mg, Al, P, S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Sr, Y, Zr, Nb, Ru, Pd, Ag, In, Sn, Hf, Ta, W, Pt, Au, Bi およびランタノイド元素より選ばれる1つもしくは複数のイオンおよびまたは酸化物等の化合物が挙げられる。

【0033】

シリカ系マトリックス 23 は、たとえば、後の「物品 10 の製造方法」で説明するように分散媒と、前記分散媒中に分散した前記中空微粒子 22 と、前記分散媒中に溶解または分散したマトリックス前駆体とを含む防汚性反射防止膜形成用塗布組成物を塗布し、焼成されて得られる。マトリックス前駆体としては、たとえば、アルコキシシランの加水分解物が用いられる。

【0034】

中空微粒子 22 とシリカ系マトリックス 23 の質量比：

中空微粒子 22 とシリカ系マトリックス 23 の  $\text{SiO}_2$  換算固形分の質量比（中空微粒子/シリカ系マトリックス比）は、30/70～65/35である。防汚性の向上の点から、中空微粒子/シリカ系マトリックス比は50/50～60/40であることが好ましい。

上述したとおり、シリカ系マトリックス 23 は実質的にシリカからなるが、不可避不純物を含むことがある。本明細書において、シリカ系マトリックスの  $\text{SiO}_2$  換算固形分の質量とは、該不可避不純物等を除いたシリカのみの質量を意味する。

中空微粒子/シリカ系マトリックス比が前記下限値以上であれば、中空微粒子 22 がシリカ系多孔質膜 21 中に密に充填されやすくなるため、屈折率が低くなり、反射率を十分に低く抑えることができる。一方、前記上限値以下であれば、中空微粒子 22 間にシリカ系マトリックス 23 が十分に充填され、中空微粒子 22 間に空隙ができにくいことから、防汚性が向上する。

【0035】

他の微粒子：

シリカ系多孔質膜 21 は、前記中空微粒子 22 以外に、他の微粒子を含んでもよい。

他の微粒子としては、金属酸化物微粒子、金属微粒子、顔料系微粒子、樹脂微粒子等が挙げられる。他の微粒子の形状は、たとえば中空構造でも、中実構造であってもよい。

【0036】

金属酸化物微粒子の材料としては、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CeO}_2$ 、Sb含有 $\text{SnO}_x$ （ATO）、Sn含有 $\text{In}_2\text{O}_3$ （ITO）、 $\text{RuO}_2$ 等が挙げられる。

金属微粒子の材料としては、金属（Ag、Ru等）、合金（AgPd、RuAu等）等が挙げられる。

10

20

30

40

50

顔料系微粒子としては、無機顔料（チタンブラック、カーボンブラック等）、有機顔料が挙げられる。

樹脂微粒子の材料としては、ポリスチレン、メラニン樹脂等が挙げられる。

【0037】

他の微粒子の形状としては、球状、楕円状、針状、板状、棒状、円すい状、円柱状、立方体状、長方体状、ダイヤモンド状、星状、不定形状等が挙げられる。他の微粒子は、各微粒子が独立した状態で存在していてもよく、各微粒子が鎖状に連結していてもよく、各微粒子が凝集していてもよい。

他の微粒子は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0038】

他の微粒子の量は、本発明の効果を損なわない程度が好ましく、具体的には、中空微粒子22を100質量部とした場合に200質量部以下が好ましく、100質量部以下がより好ましい。

他の微粒子の平均一次粒子径、平均一次粒子径の変動係数、球形度は、中空微粒子22と同程度であることが好ましい。

【0039】

他の任意成分：

シリカ系多孔質膜21は、中空微粒子22、シリカ系マトリックス23、他の微粒子以外に、テルペン誘導体、添加剤等の他の任意成分を含んでもよい。

なお、テルペン誘導体、添加剤等については、後述の「物品10の製造方法」の「他の任意成分」で詳述する。

【0040】

シリカ系多孔質膜21の平均総膜厚：

シリカ系多孔質膜21の平均総膜厚は、30～300nmが好ましく、40～200nmがより好ましい。シリカ系多孔質膜21の平均総膜厚が30nm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。シリカ系多孔質膜21の平均総膜厚が300nm以下であれば、クラックが発生せずに成膜できる。

シリカ系多孔質膜21の平均総膜厚は、反射分光膜厚計により測定される。

シリカ系多孔質膜21の反射率は、波長300～1200nmの範囲内における最も低い値（いわゆるボトム反射率）で、2.6%以下が好ましく、1.0%以下がより好ましい。

【0041】

{防汚層24}

防汚層24は、複数のナノシートを含有する。該ナノシートは屈折率1.4～1.65の低屈折材料からなる。

低屈折材料の屈折率は、1.4～1.65であり、1.4～1.6が好ましい。

ナノシートを構成する低屈折材料の屈折率は、分光反射率測定により得られた反射率より算出して求められる値である。

【0042】

ナノシート：

屈折率が1.4～1.65の低屈折材料としては、屈折率が上記の範囲内であるものであればよく、公知のナノシートから適宜選択できる。ここで、ナノシートは無機層状化合物を剥離することにより得られる平面状の物質である。

該低屈折率材料からなるナノシートとしては、層状ポリケイ酸塩（屈折率1.45）および粘土鉱物（屈折率1.56～1.58）から選ばれる無機層状化合物に由来するものが好ましい。該無機層状化合物由来のナノシートは、フッ素系のコート剤に比べて疎水性が低く、形成される防汚層表面の撥水性が比較的低い。そのため、物品1は、無機層状化合物由来のナノシートを含む防汚層24を備えていれば、屋外に設置したときに、フッ素系のコート剤で生じやすい、汚れが雨水等により均一に流れ落ちず点在して残る、雨水等により流水跡が付く、といった問題が生じにくくなる。また、長期に渡って良好な外観を

10

20

30

40

50



維持しやすくなる。

該無機層状化合物は、複数のナノシートが積層した構造を有しており、天然品、合成品等が市販されている。該無機層状化合物を構成する層を剥離することでナノシートが得られる。

本発明において、粘土鉱物は、結晶構造中に  $AlO_6$  等の八面体構造を有するものを意味し、層状ポリケイ酸塩は、該八面体構造を有さない点で粘土鉱物と相違する。

【0043】

層状ポリケイ酸塩としては、たとえば、カネマイト、マカタイト、マガディアイト、ケニヤイト、オクトシリケート等が挙げられる。

層状ポリケイ酸塩の組成は、下記の組成式(1)で表すことができる。Mにおけるアルカリ金属原子としては、Na、K、Li等が挙げられる。

$M_2O \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O \dots (1)$  [式中、Mはアルカリ金属原子であり、xは2~40の整数であり、yは1~20の整数である。]

【0044】

粘土鉱物としては、スメクタイト、パーミキュライト、層状複水酸化物(LDH)等が挙げられる。スメクタイトとしては、2-八面体型(サポナイト、ヘクトライト等)、3-八面体型(モンモリロナイト、パイデライト等)等が挙げられる。

【0045】

2-八面体型スメクタイトの組成は、下記の組成式(2)で表すことができる(層間カチオンを含む)。3-八面体型スメクタイトの組成は、下記の組成式(3)で表すことができる(層間カチオンを含む)。

$(M^1, M^2)_0.3 (M^3, M^4)_3 (Si, Al)_4 O_{10} (F, OH)_2 \cdot 4H_2O \dots (2)$

$(M^1, M^2)_0.3 (M^3, M^4)_2 (Si, Al)_4 O_{10} (F, OH)_2 \cdot 4H_2O \dots (3)$

式中、 $M^1 \sim M^4$ はそれぞれ独立にはアルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子または遷移金属原子である。アルカリ金属原子としては前記と同様のものが挙げられる。アルカリ土類金属としては、Mg、Ca等が挙げられる。遷移金属原子としては、Fe、Al等が挙げられる。

【0046】

パーミキュライトの組成は、下記の組成式(4)で表すことができる。

$(Mg, Fe, Al)_3 (Al, Si)_4 O_{10} (OH)_2 \cdot 4H_2O \dots (4)$

【0047】

LDHの組成は、下記の組成式(5)で表すことができる(層間アニオンを含む)。

$[M^5_{1-p} M^6_p (OH)_2] \cdot [A_p / n \cdot qH_2O] \dots (5)$

式中、 $M^5$ は2価の金属イオン( $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 等)であり、 $M^6$ は3価の金属イオン( $Al^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Cr^{3+}$ 等)であり、Aはn価のアニオンであり、nは1~3の整数である。Aとしては、たとえば $Cl^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $CO_3^{2-}$ 等が挙げられる。

【0048】

無機層状化合物としては、上記のなかでも、粘土鉱物が好ましく、スメクタイトが特に好ましい。層状ポリケイ酸塩は層表面に水酸基が露出しているのに対し、粘土鉱物は水酸基が層表面に露出していない。このため、層状ポリケイ酸塩から得られるナノシートに比べ、粘土鉱物から得られるナノシートはシリカ系多孔質膜21に対する密着性が弱く、屋外での暴露などにより防汚層24が流去しやすい。防汚層24が経時的に無くなることにより、シリカ系多孔質膜21の低反射特性が十分発現するようになる。

【0049】

なお、ナノシートの材料として、 $Ti_{0.91}O_2$ 、 $Ti_{1.73}Li_{0.27}O_2$ 等の酸化チタン系、 $MnO_2$ 等の酸化マンガン系、 $Nb_6O_{17}$ 、 $Nb_3O_8$ 等の酸化ニオブ系、 $WO_3$ 等の酸化タングステン系などの遷移金属酸化物系のもの； $MoS_2$ 等の遷移

10

20

30

40

50

金属カルコゲナイド系のもの； $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{La}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 等の層状ペロブスカイト系のもの；等もあるが、これらの材料は、透明性が低かったり、透明でも屈折率が高い。そのため、これらの材料に由来するナノシートを防汚層に用いた場合、反射防止性能が低下するため好ましくない。

【0050】

前記ナノシートの平均厚みは0.4～15nmであることが好ましく、0.4～10nmがより好ましい。ナノシートの平均厚みが0.4nm以上であれば、個々のナノシートの構造が破壊されにくくなり、防汚層24の耐久性が増す。ナノシートの平均厚みが15nm以下であれば、薄膜の防汚層24、たとえば平均膜厚が15nm以下の防汚層24を形成しやすい。

10

【0051】

前記ナノシートの面積は、 $100\text{nm}^2$ 以上であることが好ましく、 $200\text{nm}^2$ 以上がより好ましく、 $400\text{nm}^2$ 以上がさらに好ましい。ナノシートの面積が $100\text{nm}^2$ 以上であれば、後述する防汚層形成用塗料組成物を塗布して防汚層24を形成する際に、ナノシートがシリカ系多孔質膜21中に入り込みにくく、シリカ系多孔質膜の表面がうまくナノシートで被覆される。ナノシートの面積の上限は特に限定されないが、防汚層形成用塗料組成物中での分散性、入手しやすさ等を考慮すると、 $1000000\text{nm}^2$ 以下が好ましく、 $250000\text{nm}^2$ 以下がより好ましい。

【0052】

これらのことを考慮すると、前記ナノシートとしては、0.4～15nmの平均厚みと $100\sim1000000\text{nm}^2$ の平均面積とを有するものが好ましく、0.4～10nmの平均厚みと $200\sim1000000\text{nm}^2$ の平均面積とを有するものがより好ましく、0.4～10nmの平均厚みと $200\sim250000\text{nm}^2$ の平均面積とを有するものがさらに好ましい。

20

【0053】

ナノシートとして、界面活性剤等の処理剤で表面修飾されたナノシートを含有してもよい。表面修飾されているナノシートを含有することで、付着した汚れが剥離しやすくなり、少量で十分な防汚性を得ることができる。

界面活性剤としては、オクタン酸ナトリウム、オクタン酸カリウム、デカン酸ナトリウム、デカン酸カリウム、ラウリン酸ナトリウム、ラウリン酸カリウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム等のアルキルカルボン酸塩、ヘキサンスルホン酸ナトリウム、ヘキサンスルホン酸カリウム、オクタンスルホン酸ナトリウム、オクタンスルホン酸カリウム、デカンスルホン酸ナトリウム、デカンスルホン酸カリウム、ドデカンスルホン酸ナトリウム、ドデカンスルホン酸カリウム等のアルキルスルホン酸塩、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸カリウム、ミリスチル硫酸ナトリウム、ミリスチル硫酸カリウム等の硫酸エステル、ラウリルリン酸ナトリウムやトリポリリン酸ナトリウム等のリン酸エステル、テトラメチルアンモニウムプロミド、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムプロミド、テトラブチルアンモニウムクロライド、オクチルトリメチルアンモニウムクロライド、オクチルトリメチルアンモニウムプロミド、デシルトリメチルアンモニウムクロライド、デシルトリメチルアンモニウムプロミド、トリエタノールアミンクロライド、トリエタノールアミンプロミド、トリプロパノールアミンクロライド、トリプロパノールアミンプロミド、ポリオキシエチレンアルキルアンモニウムクロライド、ポリオキシエチレンアルキルアンモニウムプロミド等の4級アルキルアンモニウムや、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、セタノール、オレイルアルコール等の非イオン性界面活性剤等が挙げられる。

30

40

界面活性剤以外の処理剤としては、トリメチルシリルクロライド、トリエチルシリルクロライド、*t*-ブチルジメチルシラン、トリ-*i*-プロピルシリルクロライド、クロロメチルトリメチルシラン、トリエチルシラン、ブチルジメチルシラン、トリメチルビニルシラン、アリルトリメチルシラン、ヘキサメチルジシラザンをはじめとするシリル化剤等が挙げられる。

50

なお、無機層状化合物からナノシートを剥離するときに、該剥離を、界面活性剤を含む水中で行うことがある。こうして得られるナノシート分散液中には、界面活性剤で表面修飾されたナノシートが含まれる。

防汚層24に含まれるナノシートは1種でも2種以上でもよい。

【0054】

バインダー：

防汚層24は、ナノシートのほかに、バインダーを含有してもよい。バインダーを含有させることで、複数のナノシート間の密着性、防汚層24の緻密性、屋外暴露時の防汚層24の除去性等を高めることができる。

バインダーとしては、特に限定されないが、後述する防汚層形成用塗料組成物（オーバークート液）に用いられる分散媒に溶解するものが好ましい。防汚層形成用塗料組成物の分散媒が水を含むことが多いため、バインダーとしては、バインダー自体またはその前駆体が水溶性であるものが好ましく、たとえば、加水分解性シラン化合物の加水分解物（シラン加水分解ゾル）やその縮合物、水溶性高分子等が挙げられる。バインダーとしては水溶性高分子がより好ましい。水溶性高分子は、屋外暴露時に紫外線や風雨などによって容易に劣化するため、防汚層24の除去性を高める効果がある。

【0055】

加水分解性シラン化合物としては、たとえば、 $SiX_mY_{4-m}$ （ $m$ は2～4の整数であり、 $X$ は加水分解性基であり、 $Y$ は非加水分解性基である。）で表される化合物が挙げられる。加水分解性シラン化合物の加水分解物は、加水分解により $SiX_mY_{4-m}$ の $Si-X$ 基が $Si-OH$ となった構造を有しており、 $Si-OH$ はナノシート表面に結合し得る。該加水分解物は、 $Si-OH$ を2以上有することで、ナノシート同士を結合し得る。また、加水分解物同士が縮合して縮合物を形成し得る。

【0056】

$m$ は3または4であることが好ましい。

$X$ の加水分解性基とは、加水分解により $Si-X$ 基を $Si-OH$ 基に変換し得る基である。加水分解性基としては、ハロゲン原子（たとえば塩素原子）、アルコキシ基、アシルオキシ基、アミノキシ基、アミド基、ケトキシメート基、水酸基、エポキシ基、グリシジル基、イソシアネート基等が挙げられ、アルコキシ基が特に好ましい。

$Y$ の非加水分解性基とは、加水分解により $Si-X$ 基が $Si-OH$ 基となる条件下で、構造が変化しない官能基である。非加水分解性基としては、特に限定されず、シランカップリング剤等における非加水分解性基として公知の基であってよい。

【0057】

加水分解性シラン化合物の具体例としては、テトラアルコキシシラン（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、テトラブトキシシラン等）、アルキル基を有するアルコキシシラン（メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、デシルトリエトキシシラン等）、アリール基を有するアルコキシシラン（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等）、ペルフルオロポリエーテル基を有するアルコキシシラン（ペルフルオロポリエーテルトリエトキシシラン等）、ペルフルオロアルキル基を有するアルコキシシラン（パーフルオロエチルトリエトキシシラン等）、ビニル基を有するアルコキシシラン（ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等）、エポキシ基を有するアルコキシシラン（2-（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等）、アクリロイルオキシ基を有するアルコキシシラン（3-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン等）等が挙げられる。

上記のうち、防汚層24を親水性とする場合には、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、テトラブトキシシラン等のテトラアルコキシシラン

ンが好ましい。防汚層 24 を撥水性とする場合には、アルキル基を有するアルコキシシランやペルフルオロアルキル基を有するアルコキシシランが好ましい。

【0058】

加水分解性シラン化合物の加水分解は、加水分解性シラン化合物の加水分解性基をすべて加水分解できる量の水（たとえばテトラアルコキシシランの場合、テトラアルコキシシランの4倍モル以上の水）および触媒として酸またはアルカリを用いて行う。酸としては、無機酸（ $\text{HNO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HCl}$ 等）、有機酸（ギ酸、しゅう酸、モノクロル酢酸、ジクロルム酢酸、トリクロル酢酸等）が挙げられる。アルカリとしては、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。触媒としては、長期保存性の点から、酸が好ましい。また、触媒としては、ナノシートの分散を妨げないものが好ましい。

10

【0059】

水溶性高分子としては、たとえばポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリルアミド、ポリ乳酸、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム、ポリビニル硫酸ナトリウム、カルボキシビニルポリマー、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、グアーガム、カチオン化グアーガム、カラギーナン、アルギン酸ナトリウム、コーンスターチ、キサントガム、コンドロイチン硫酸ナトリウム、ヒアルロン酸ナトリウム、デンプン、加工デンプン、にかわ、ゼラチン、アラビアガム、アルギン酸ナトリウム、ペクチン等が挙げられる。

20

水溶性高分子の分子量は1000～100000が好ましい。分子量が1000未満であると、シリカ系多孔質膜 21 の内部に水溶性高分子が浸み込みやすく、透過率の低下を起こしやすい。分子量が100000より大きいと、溶媒に溶けにくくなり、かつ塗料中でナノシートと凝集物を生成し、塗料の安定性が低下する可能性がある。

【0060】

他の成分：

防汚層 24 は、必要に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で、ナノシートおよびインダマー以外の他の成分を含有してもよい。該他の成分としては、たとえば、ナノシートの表面を修飾していない界面活性剤、シリカ微粒子、チタニア微粒子等が挙げられる。チタニア微粒子を含有する場合、光触媒効果により、付着汚れの分解が期待できる。

30

【0061】

防汚層 24 の平均膜厚：

防汚層 24 の平均膜厚は、0.4～15nmであり、1～10nmが好ましい。防汚層 24 の平均膜厚が0.4nm以上であると、十分な防汚性が得られる。15nm以下であると、防汚層 24 がシリカ系多孔質膜 21 の反射防止性能に与える影響が少なく、防汚層 24 を設けることによる最大透過率の低下を抑制できる。

防汚層 24 の平均膜厚の測定方法は、後述する実施例に示すとおりである。

防汚層 24 は、必ずしもシリカ系多孔質膜 21 の表面全体を被覆している必要はないが、シリカ系多孔質膜 21 の表面全体を被覆していることが、防汚性の点からは好ましい。

40

【0062】

防汚層 24 とシリカ系多孔質膜 21 の平均膜厚の比：

防汚層 24 とシリカ系多孔質膜 21 の平均膜厚の比（防汚層の平均膜厚/シリカ系多孔質膜の平均総膜厚）は、0.0013～0.5の範囲にあるのが好ましく、より好ましくは0.005～0.25である。

「防汚層の平均膜厚/シリカ系多孔質膜の平均総膜厚」が前記下限値以上であれば、十分な防汚性能が確保できる。一方、前記上限値以下であれば、十分な反射防止性能が確保できる。すなわち、防汚層とシリカ系多孔質膜の平均膜厚の比が上記範囲内であることにより、防汚性と反射防止性能が十分に両立できる。

【0063】

防汚層 24 をシリカ系多孔質膜 21 の表面に設けることで、反射防止性能を低下させる

50

ことなく、防汚性を高めることができる。

ナノシートが低屈折材料からなり、防汚層全体の厚みが薄いため、シリカ系多孔質膜に比べて緻密ではあるものの、防汚性反射防止膜 20 全体の反射防止性能にはほとんど影響しない。

防汚層 24 は、複数のナノシートが液体媒体中に分散した防汚層形成用塗料組成物をシリカ系多孔質膜 21 の表面に塗布し、乾燥して形成される。その際、複数のナノシートはシリカ系多孔質膜 21 表面上に堆積する。そのため、複数のナノシートが堆積して形成される防汚層 24 は、シリカ系多孔質膜 21 に比べ、緻密で表面平滑性が高まるため、汚れが入り込みにくい。そのため汚れが付着しにくい。

本発明のシリカ系多孔質膜 21 は、中空微粒子 22 間の空隙や表面側の開放孔をより少なく設定すれば、シリカ系多孔質膜 21 だけでも E V A 等の汚れの侵入を充分抑制できる。本発明では、防汚層 24 をさらに形成させることにより、E V A 等の汚れの侵入をさらに抑制でき、また、表面に汚れが付着しても汚れとともにナノシートの一部がはがれるため、汚れの跡が残りにくいという効果も得られる。

#### 【0064】

(物品 1 の製造方法)

物品 1 は、分散媒、中空微粒子、およびシリカ系マトリックス前駆体を含むシリカ系多孔質膜形成用塗料組成物を透明基材 10 上に塗布し、焼成または乾燥することによって、シリカ系多孔質膜を形成する工程(以下、「第一工程」という。)

前記シリカ系多孔質膜の表面に、防汚層形成用塗料組成物を塗布し、乾燥して、防汚層を形成する工程(以下、「第二工程」という。)

#### 【0065】

{第一工程}

第一工程は、分散媒、中空微粒子、およびシリカ系マトリックス前駆体を含むシリカ系多孔質膜形成用塗料組成物を透明基材 10 上に塗布し、焼成または乾燥することによって、シリカ系多孔質膜を形成する工程である。これにより、アルコキシシランの加水分解物の焼成物( $\text{SiO}_2$ )からなるマトリックス中に中空微粒子が分散した膜が形成される。

#### 【0066】

シリカ系多孔質膜形成用塗料組成物：

シリカ系多孔質膜形成用塗料組成物は、分散媒と中空微粒子 22 とシリカ系マトリックス前駆体とを含み、必要に応じて、他の微粒子や他の添加剤を含む。

中空微粒子 22、他の微粒子についての説明は前記と同じである。

#### 【0067】

分散媒：

分散媒は、中空微粒子を分散する液体である。分散媒は、シリカ系マトリックス前駆体を溶解する溶媒であってもよい。

シリカ系マトリックス前駆体がアルコキシシランの加水分解物である場合、加水分解に水が必要となるため、分散媒は少なくとも水を含むことが好ましい。

水と他の液体とを併用してもよい。該他の液体としては、たとえば、アルコール類(メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジアセトンアルコール等)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等)、エーテル類(テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等)、セロソルブ類(メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等)、エステル類(酢酸メチル、酢酸エチル等)、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(N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等)、含硫黄化合物(ジメチルスルホキシド等)等が挙げられる。

前記他の液体のうち、シリカ系マトリックス前駆体の溶媒としては、アルコール類が好ましく、メタノール、エタノールが特に好ましい。

#### 【0068】

シリカ系マトリックス前駆体：

10

20

30

40

50

シリカ系マトリックス前駆体としては、アルコキシシランの加水分解物が好ましい。

アルコキシシランとしては、テトラアルコキシシラン（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、テトラブトキシシラン等）、パーフルオロポリエーテル基を有するアルコキシシラン（パーフルオロポリエーテルトリエトキシシラン等）、パーフルオロアルキル基を有するアルコキシシラン（パーフルオロエチルトリエトキシシラン等）、ビニル基を有するアルコキシシラン（ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等）、エポキシ基を有するアルコキシシラン（2 - (3, 4 - エポキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等）、アクリロイルオキシ基を有するアルコキシシラン（3 - アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン等）等が挙げられる。

10

アルコキシシランの加水分解は、前記加水分解性シラン化合物の加水分解と同様の方法で実施できる。加水分解時に用いる触媒としては、中空微粒子の分散を妨げないものが好ましい。

#### 【0069】

中空微粒子22とシリカ系マトリックス前駆体の配合比：

シリカ系多孔質膜形成用塗料組成物に含ませる中空微粒子22とシリカ系マトリックス前駆体とは、シリカ系多孔質膜形成後の中空微粒子22とシリカ系マトリックス23のSiO<sub>2</sub>換算固形分の質量比（中空微粒子/シリカ系マトリックス比）が、30/70～65/35となるように配合する。防汚性の向上の点から、中空微粒子/シリカ系マトリックス比は50/50～60/40であることが好ましい。

20

中空微粒子/シリカ系マトリックス比が前記下限値以上であれば、中空微粒子22がシリカ系多孔質膜21中に密に充填されやすくなるため、屈折率が低くなり、反射率を十分に低く抑えることができる。一方、前記上限値以下であれば、中空微粒子22間にシリカ系マトリックス23が十分に充填され、中空微粒子22間に空隙ができにくいことから、防汚性が向上する。

#### 【0070】

他の任意成分：

シリカ系多孔質膜形成用塗料組成物は、必要に応じて、テルペン誘導体、添加剤等を含んでもよい。

30

テルペンとは、イソプレン（C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>）を構成単位とする（C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>）<sub>n</sub>（ただし、nは1以上の整数である。）の組成の炭化水素を意味する。テルペン誘導体とは、テルペンから誘導される官能基を有するテルペン類を意味する。テルペン誘導体は、不飽和度を異にするものも包含する。なお、テルペン誘導体には分散媒として機能するものもあるが、「イソプレンを構成単位とする（C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>）<sub>n</sub>の組成の炭化水素」であるものは、テルペン誘導体に該当し、分散媒には該当しないものとする。

テルペン誘導体としては、シリカ系多孔質膜21の反射防止効果の点から、分子中に水酸基および/またはカルボニル基を有するテルペン誘導体が好ましく、分子中に水酸基、アルデヒド基（-CHO）、ケト基（-C(=O)-）、エステル結合（-C(=O)O-）、カルボキシ基（-COOH）からなる群から選ばれる1種以上を有するテルペン誘導体がより好ましく、分子中に水酸基、アルデヒド基およびケト基からなる群から選ばれる1種以上を有するテルペン誘導体がさらに好ましい。

40

#### 【0071】

テルペン誘導体としては、テルペンアルコール（-テルピネオール、テルピネン4-オール、L-メントール、（±）シトロネロール、ミルテノール、ネロール、ボルネオール、ファルネソール、フィトール等）、テルペンアルデヒド（シトラール、-シクロシトラール、ペリラアルデヒド等）、テルペンケトン（（±）しょうのう、-ヨノン等）、テルペンカルボン酸（シトロネル酸、アビエチン酸等）、テルペンエステル（酢酸テルピニル、酢酸メンチル等）等が挙げられる。特に、テルペンアルコールが好ましい。

テルペン誘導体は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

50

## 【0072】

他の添加剤としては、レベリング性向上のための界面活性剤、シリカ系多孔質膜21の耐久性向上のための金属化合物等が挙げられる。

界面活性剤としては、シリコンオイル系、アクリル系等が挙げられる。

金属化合物としては、ジルコニウムキレート化合物、チタンキレート化合物、アルミニウムキレート化合物等が好ましい。ジルコニウムキレート化合物としては、ジルコニウムテトラ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る。

## 【0073】

シリカ系多孔質膜形成用塗料組成物の粘度は、 $1.0 \sim 10.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であることが好ましく、 $2.0 \sim 5.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であることがより好ましい。シリカ系多孔質膜形成用塗料組成物の粘度が $1.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上であれば、透明基材10上に塗布されるシリカ系多孔質膜形成用塗料組成物の膜厚を制御しやすい。シリカ系多孔質膜形成用塗料組成物の粘度が $10.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下であれば、乾燥または焼成時間や塗布時間が短くなる。

シリカ系多孔質膜形成用塗料組成物の粘度は、B型粘度計により測定される。

## 【0074】

シリカ系多孔質膜形成用塗料組成物の固形分濃度は、 $1 \sim 9$ 質量%が好ましく、 $2 \sim 6$ 質量%がより好ましい。固形分濃度が1質量%以上であれば、透明基材10上に塗布されるシリカ系多孔質膜形成用塗料組成物の塗膜の膜厚を薄くでき、最終的に得られるシリカ系多孔質膜21の膜厚を均一にしやすい。固形分濃度が9質量%以下であれば、透明基材10上に塗布されるシリカ系多孔質膜形成用塗料組成物の塗膜の膜厚を均一にしやすい。

シリカ系多孔質膜形成用塗料組成物の固形分とは、中空微粒子22およびシリカ系マトリックス前駆体(ただし、シリカ系マトリックス前駆体の固形分は、アルコキシシランの $\text{SiO}_2$ 換算量である。)の合計を意味する。

## 【0075】

シリカ系多孔質膜形成用塗料組成物は、たとえば、中空微粒子分散液と、シリカ系マトリックス前駆体溶液と、必要に応じて追加の分散媒、テルペン誘導体、他の添加剤とを混合することにより調製される。

## 【0076】

以上説明したシリカ系多孔質膜形成用塗料組成物にあっては、分散媒と中空微粒子とシリカ系マトリックス前駆体とを含むため、反射防止効果を有するシリカ系多孔質膜を低コストで、かつ比較的低温であっても形成できる。

さらにシリカ系多孔質膜形成用塗料組成物がテルペン誘導体を含む場合、中空微粒子22の周囲に空隙が形成され、反射防止効果が大きくなる。ただし、テルペン誘導体の含有量は、中空微粒子22の周囲に形成される空隙へのEVA等の浸み込みによる不具合が発生しない程度に制御される。

## 【0077】

塗布方法：

シリカ系多孔質膜形成用塗料組成物の塗布方法としては、公知のウェットコート法(スピンコート法、スプレーコート法、ディップコート法、ダイコート法、カーテンコート法、スクリーンコート法、インクジェット法、フローコート法、グラビアコート法、バーコート法、フレキソコート法、スリットコート法、ロールコート法等)等が挙げられる。

中でも、幅の広い透明基材10に対応でき、透明基材10の搬送速度を比較的速くでき、必要とされるシリカ系多孔質膜形成用塗料組成物の量が比較的少ない点から、ロールコート法が好ましく、均一な膜厚の防汚性反射防止膜20を形成でき、かつ光学設計可能な任意の膜厚の防汚性反射防止膜20を形成しやすい(膜厚制御性に優れる)点から、リバースロールコート法がより好ましい。

塗布温度(雰囲気)は、室温 $\sim 80$  が好ましく、室温 $\sim 60$  がより好ましい。

## 【0078】

乾燥または焼成：

10

20

30

40

50

焼成は、シリカ系多孔質膜形成用塗料組成物を塗布した後に行ってもよく、透明基材 10 をあらかじめ焼成温度に加熱しておき、該透明基材 10 の表面にシリカ系多孔質膜形成用塗料組成物を塗布してもよい。

焼成温度は、30 以上が好ましく、透明基材 10、中空微粒子 22 またはシリカ系マトリックス前駆体の材料に応じて適宜決定すればよい。アルコキシシランの加水分解物を速やかに焼成物とするためには、80 以上で焼成すればよいが、100 以上が好ましく、200~700 がより好ましい。焼成温度が100 以上であれば、焼成物が緻密化して耐久性が向上する。

透明基材 10 がガラスの場合、シリカ系多孔質膜 21 を形成する際の焼成工程とガラスの物理強化工程を兼ねることもできる。物理強化工程では、ガラスは軟化温度付近まで加熱される。この場合、焼成温度は、約 600~700 前後に設定される。焼成温度は、通常、透明基材 10 の熱変形温度以下とするのが好ましい。焼成温度の下限値は、シリカ系多孔質膜形成用塗料組成物の配合に応じて決定される。

自然乾燥であっても重合はある程度進むため、時間に何らの制約もないのであれば、乾燥または焼成温度を室温付近の温度設定とすることも、理論上は可能である。

#### 【0079】

なお、以上の第一工程は、別の方法で行うこともできる。

たとえば、中空微粒子間を第 1 のバインダーで結合した低屈折率層をまず形成し、低屈折率層の中空微粒子間の空隙に第 2 のバインダーを充填する方法が挙げられる。

この方法によれば、中空微粒子間の空隙に第 2 のバインダーが充填されているため、中空微粒子間の結合が補強され、耐摩耗性が向上する。また、第 2 のバインダーに含フッ素化合物またはシリコン化合物を含ませることによって、防汚性も付与できる。

#### 【0080】

ほかに、シリカ系多孔質膜 21 を形成する工程を以下の 2 工程、

- ・中空微粒子 22 および分散媒を含み、シリカ系マトリックスを含まない第 1 の塗料組成物を、透明基材 10 上に塗布し、乾燥することによって中空微粒子層を形成する工程と、
- ・シリカ系マトリックス、および溶媒または分散媒を含み、中空微粒子 22 を含まない第 2 の塗料組成物を前記中空微粒子層に塗布し、前記中空微粒子層に含浸させ、焼成または乾燥することによって、シリカ系多孔質膜を形成する工程

により行う方法も挙げられる。

この方法によれば、シリカ系多孔質膜 21 の表面側がシリカ系マトリックスで十分に覆われるため、シリカ系多孔質膜 21 の表面側の凹凸が小さくなり、耐摩耗性および防汚性をさらに向上させることができる。

#### 【0081】

{ 第二工程 }

第二工程では、前記第一工程により透明基材 10 の表面に形成したシリカ系多孔質膜 21 の表面に、複数のナノシートと、該ナノシートの分散媒とを含有する防汚層形成用塗料組成物（以下「オーバーコート液」ともいう。）を塗布し、乾燥して防汚層 24 を形成する。これにより物品 1 が得られる。

オーバーコート液は、複数のナノシートと、該ナノシートの分散媒とを含有する。

#### 【0082】

ナノシート：

ナノシートについての説明は前記と同じである。

ナノシートは、市販の層状ポリケイ酸塩、層状粘土鉱物などの層状化合物を層剥離させたものを用いてもよく、公知の製造方法により製造したものを用いてもよい。

ナノシートは、たとえば、天然または合成の前記無機層状化合物を構成する層を、常法により剥離することで得ることができる。たとえば、水中に無機層状化合物を添加して膨潤させ、攪拌することで、ナノシートが水に分散したナノシート分散液が得られる。また、無機層状化合物としては、溶媒への分散性を高めるために、あらかじめ界面活性剤等で表面や層間が処理されたものを用いてもよい。

10

20

30

40

50



ナノシート分散液はそのままオーバーコート液として、またはオーバーコート液の調製に用いることができる。たとえば、ナノシート分散液と、任意成分（バインダーまたはその前駆体等）の溶液とを混合することによりオーバーコート液を調製できる。また、ナノシート分散液からナノシートを回収してオーバーコート液の調製に用いてもよい。

#### 【0083】

オーバーコート液中、ナノシートの含有量は、オーバーコート液が塗布可能な範囲内であれば特に限定されないが、オーバーコート液の全量（100質量%）に対し、0.05～0.50質量%が好ましく、0.10～0.35質量%がより好ましい。ナノシートの含有量が0.05質量%以上であれば、オーバーコート液を塗布したときに、オーバーコート液に溶解した任意成分がシリカ系多孔質膜21に浸み込みにくい。ナノシートの含有量が0.50質量%以下であれば、オーバーコート液の塗布性が良好で、薄膜の防汚層24を形成でき、形成される防汚層24の膜厚の均一性も良好である。

10

#### 【0084】

分散媒：

分散媒は、ナノシートを分散する液体である。オーバーコート液にバインダーが配合される場合は、分散媒が、バインダーを溶解する溶媒であることが好ましい。分散媒は、単一の液体からなるものでも2種以上の液体を混合した混合液であってもよい。

分散媒としては、水が好ましく用いられる。必要に応じて、水と有機溶剤とを併用してもよい。分散媒として、有機溶剤単独で用いてもよい。

有機溶剤としては、たとえば、アルコール類（メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジアセトンアルコール等）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等）、エーテル類（テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等）、セロソルブ類（メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等）、エステル類（酢酸メチル、酢酸エチル等）、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（N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等）、含硫黄化合物（ジメチルスルホキシド等）等が挙げられる。これらの中でも、溶剤の乾燥性、水との相溶性、表面張力の点で、アルコール類が好ましく、メタノール、エタノールが特に好ましい。

20

分散媒が水を含む場合、オーバーコート液における水の含有量は、オーバーコート液の総質量に対し、60質量%以下が好ましく、50質量%以下がより好ましい。オーバーコート液における水の含有量が60質量%より多いと、塗布後の乾燥工程における溶媒の乾燥が悪く、塗膜の外観不良が発生しやすい。

30

#### 【0085】

バインダーまたはその前駆体：

防汚層24としてバインダーを含む層を形成する場合、オーバーコート液にはバインダーまたはその前駆体が配合される。たとえばバインダーが、加水分解性シラン化合物の加水分解物の縮合物である場合、オーバーコート液にはバインダー前駆体が配合される。該バインダー前駆体としては、加水分解性シラン化合物の加水分解物でも、その前駆体である加水分解性シラン化合物でもよい。

バインダーおよびその前駆体についての説明は前記と同じである。

40

#### 【0086】

オーバーコート液がバインダーを含有する場合、その含有量は、ナノシートと、バインダーまたはその前駆体との合計量に対するナノシートの含有量の質量比（ナノシート / （ナノシート + バインダー））が0.25以上となる量であることが好ましい。ナノシート / （ナノシート + バインダー）の値は、0.375以上がより好ましく、0.50以上が特に好ましい。ナノシート / （ナノシート + バインダー）が0.25以上であると、バインダーの浸み込みによるシリカ系多孔質膜21の反射防止性能の低下が抑制され、防汚層24を設けることによる最大透過率の低下を十分に抑制できる。ナノシートと、バインダーまたはその前駆体との合計量は、オーバーコート液中の固形分の総質量に対し、80～100質量%が好ましく、90～100質量%がより好ましい。

50

バインダーが加水分解性シラン化合物の加水分解物である場合、バインダーまたはその前駆体の含有量は、 $\text{SiO}_2$ 換算固形分である。

【0087】

バインダーまたはその前駆体を含む場合、オーバーコート液は、たとえば、ナノシート分散液と、バインダーまたはその前駆体の溶液とを混合することにより調製される。

【0088】

他の成分：

オーバーコート液には、必要に応じて、ナノシート、バインダーおよびその前駆体以外の他の成分を配合してもよい。

該他の成分としては、界面活性剤が好ましい。

界面活性剤の配合量は、ナノシートの含有量に対する界面活性剤の含有量の質量比（界面活性剤/ナノシート）が1.5以下となる量であることが好ましい。界面活性剤/ナノシートが1.5を超えると、シリカ多孔質膜中への界面活性剤成分の浸み込みによる透過率低下が起こりやすい。

【0089】

オーバーコート液中の固形分濃度は、0.05～0.5質量%であることが好ましく、0.1～0.4質量%であることがより好ましい。オーバーコート液中の固形分濃度が0.05質量%未満であると防汚性が不足しやすい。一方、0.5質量%より多いと防汚層24が厚くなり過ぎ、透過率が不十分となりやすい。

【0090】

塗布方法：

オーバーコート液の塗布方法としては、公知のウェットコート法（スピンコート法、スプレーコート法、ディップコート法、ダイコート法、カーテンコート法、スクリーンコート法、インクジェット法、フローコート法、グラビアコート法、バーコート法、フレキシココート法、スリットコート法、ロールコート法、スポンジロールコート法、スキージコート法等）等を用いることができる。

塗布温度（雰囲気）は、室温～80℃が好ましく、35～60℃がより好ましい。

【0091】

乾燥：

塗布後、乾燥等を行って防汚層24を形成する。

オーバーコート液が、固形分としてナノシートのみを含有する場合、つまりナノシート以外の任意成分（バインダーまたはその前駆体、界面活性剤等）を含有しない場合、塗布後の乾燥は、分散媒を除去できればよく、乾燥条件に特に制限はないが、以下の乾燥条件1を満たすことが好ましい。

乾燥条件1：300℃以下（より好ましくは250℃以下、さらに好ましくは200℃以下）の乾燥温度で行う。300℃以下であればナノシートとシリカ系多孔質膜間、およびナノシート同士が強く焼結することを防ぐことができ、EVA剥離性が良好となり、また、屋外暴露時の防汚層24の除去性が犠牲とならない。

乾燥温度の下限は、特に制限されないが、基板温度で60℃以上が望ましく80℃以上がより好ましい。60℃以上であれば、分散媒が十分に除去される。

【0092】

オーバーコート液がバインダーまたはその前駆体を含む場合は、塗布後の乾燥を、上記の乾燥条件1を満たし、かつ該バインダーの熱分解温度を超えない温度で行うことが好ましい。熱分解温度以上の温度に加熱すると、防汚層24中のバインダーが熱分解して、バインダーを含有させることによる効果（たとえば防汚層24におけるナノシート同士の密着性向上、防汚層24の緻密性向上等）が損なわれるおそれがある。

乾燥温度の下限は、特に制限されないが、基板温度で60℃以上が望ましく80℃がより好ましい。60℃以上であれば、分散媒が十分に除去される。

【0093】

オーバーコート液が、バインダーおよびその前駆体以外の有機物、たとえば界面活性剤

10

20

30

40

50

等を含む場合は、塗布後の乾燥を、上記の乾燥条件 1 を満たし、かつ該有機物の熱分解温度を超えない温度で乾燥を行うことが好ましい。熱分解温度以上の温度に加熱すると、有機物が熱分解して、含有させることによる効果が損なわれるおそれがある。

乾燥温度の下限は、特に制限されないが、基板温度で 60 以上が望ましく 80 がより好ましい。60 以上であれば、分散媒が十分に除去される。

有機物の熱分解温度は、示差熱 - 熱重量同時測定 ( T G - D T A ) により測定できる。

#### 【 0 0 9 4 】

( 本実施形態による作用効果 )

本実施形態では、透明基材 10 と、上述した所定のシリカ系多孔質膜 21 および防汚層 24 を有する防汚性反射防止膜 20 とを備えることにより、該シリカ系多孔質膜 21 の反射防止性能を維持しつつ、表面の防汚性が高い物品および製造方法を提供することができる。

10

#### 【 0 0 9 5 】

< 本発明の他の実施形態 >

透明基材は、防汚性反射防止膜側に機能層を有していてもよい。

本発明が機能層を有する場合の概略断面図を図 2 に示す。

物品 2 は、透明基材 30 が基材層 31 と機能層 32 を有するほかは、物品 1 と同じである。

基材層 31 は、物品 1 の透明基材 10 と同等のものが使用できる。

機能層 32 としては、アンダーコート層、密着改善層、保護層等が挙げられる。

20

アンダーコート層は、アルカリバリア層やワイドバンドの低屈折率層としての機能を有するものが挙げられる。アンダーコート層としては、アルコキシシランの加水分解物 ( シラン加水分解ゾル ) を含むアンダーコート用塗料組成物を基材層 31 上に塗布することによって形成される層が好ましい。また、アンダーコート層はシリカ等を成分とする微粒子を含んでいてもよい。

基材層 31 にアンダーコート用塗料組成物を塗布した後、シリカ系多孔質膜形成用塗料組成物を塗布する前にアンダーコート層をあらかじめ焼成してもよく、ウェットな状態のままシリカ系多孔質膜形成用塗料組成物を塗布してもよい。本発明がアンダーコート層を備える場合、シリカ系多孔質膜形成用塗料組成物を塗布する際の温度は、室温 ~ 80 が好ましく、焼成温度は 30 ~ 700 が好ましい。アンダーコート層の膜厚は、10 ~ 500 nm が好ましい。

30

#### 【 0 0 9 6 】

以上、本発明について、実施形態例を示して説明したが、本発明は上記実施形態に限定されない。上記実施形態における各構成およびそれらの組み合わせ等は一例であり、本発明の趣旨を逸脱しない範囲内で、構成の付加、省略、置換、およびその他の変更が可能である。

#### 【 実施例 】

#### 【 0 0 9 7 】

< 評価方法 >

( 微粒子の平均一次粒子径 )

40

微粒子の分散液をエタノールで 0.1 質量 % に希釈した後、コロジオン膜上に塗布し、乾燥して、これをサンプルとした。

T E M ( 日立製作所社製、H - 9000 ) を用いて、該サンプルを観察した。T E M 像中 100 個の微粒子を無作為に選び出し、各微粒子の粒子径を測定し、平均した値を微粒子の平均一次粒子径とした。

#### 【 0 0 9 8 】

( シリカ系多孔質膜の平均膜厚 )

シリカ系多孔質膜形成用塗料組成物を塗布する前の、透明基材上にシリカ系多孔質膜を形成した段階で、黒のビニールテープを、該透明基材における該シリカ系多孔質膜と反対側の表面に貼り付けた。その後、分光光度計 ( 大塚電子社製、瞬間マルチ測光システム M

50

CPD-3000)を用いて、波長380nm~780nmの光について測定した。光の入射角度は5°とした。

ボトム反射率 $R_{min}$ と前記透明基材の屈折率 $n_s$ とから、下式(6)によって、シリカ系多孔質膜の屈折率 $n$ を算出した。

$$R_{min} = (n - n_s)^2 / (n + n_s)^2 \quad \dots (6)$$

シリカ系多孔質膜の屈折率 $n$ とボトム反射率 $R_{min}$ における波長(nm)とから、下式(7)によって、シリカ系多孔質膜の平均膜厚 $d$ (nm)を算出した。

$$n \times d = \quad / 4 \quad \dots (7)$$

#### 【0099】

(防汚層の平均膜厚)

防汚層の平均膜厚 $e$ (nm)は、次のようにして算出した。

防汚層形成用塗料組成物の塗布前後に反射率を測定し、実測値に最もカーブがフィッティングする各層の屈折率と膜厚をシミュレーションにて計算し、防汚層の屈折率と膜厚を求めた。

#### 【0100】

(反射防止性能)

分光光度計(日本分光社製、V670)を用いて、波長400nm~1100nmにおける、物品等の光の透過率を測定した。

下式(8)により透過率差 $Td$ (%)を算出し、反射防止性能を評価した。

$$\text{透過率差} = \text{物品の透過率} - \text{透明基材のみの透過率} \quad \dots (8)$$

#### 【0101】

(樹脂剥離強度試験)

厚さ0.8mmのエチレン-酢酸ビニル共重合体系樹脂(EVA)フィルムを幅5mm、長さ80mmに切り出し、各実施例で得た物品の防汚層側の表面にのせ、160℃で30分間、乾燥炉中で保持することで、該EVAフィルムを該物品に付着させた。EVAフィルムを付着させた物品を乾燥炉から取り出し、透明基板温度が室温まで下がった後、ばね秤を用いて、防汚層に付着したEVAフィルムを引き剥がすのに必要な力(以下、「剥離力」という。単位:g/5mm)を測定した。

剥離力が小さいほど、EVAフィルムが剥がれやすい、つまり防汚性に優れていることを示す。

#### 【0102】

(樹脂剥離跡試験、明度差・色差試験)

EVAフィルムの幅を25mmに変更した以外は、上記樹脂剥離強度試験と同様の手順にて該EVAフィルムを物品に付着させた。

手でEVAフィルムを引き剥がした後、目視により、以下の評価基準に基づいて、EVA付着跡の評価を行った。

- 5: 跡が見えない
- 4: 跡がほとんど見えない
- 3: 跡がやや見えるが許容できる
- 2: 跡がやや目立つ
- 1: 跡がはっきり目立つ

また、明度差・色差計(コニカミノルタ社製 CR-200)を用いて、EVA付着前後の明度差( $\Delta Y$ )と色差( $\Delta E_{xy}$ )を測定した。

#### 【0103】

<製造例>

(シリカ系マトリクス溶液の調製)

変性エタノール(日本アルコール販売社製、ソルミックスAP-11、エタノールを主剤とした混合溶媒、以下同様)の77.6gを攪拌しながら、これにイオン交換水の11.9gと61質量%硝酸の0.1gとの混合液を加え、5分間攪拌した。これに、テトラエトキシシラン(TEOS)(SiO<sub>2</sub>換算固形分濃度:29質量%)の10.4gを加

10

20

30

40

50

え、室温で30分間攪拌し、 $\text{SiO}_2$ 換算固形分濃度が3.0質量%のシリカ系マトリクス溶液を調製した。

なお、 $\text{SiO}_2$ 換算固形分濃度は、テトラエトキシシランのすべてのSiが $\text{SiO}_2$ に転化したときの固形分濃度である。

【0104】

(中空 $\text{SiO}_2$ 微粒子分散液)

中空 $\text{SiO}_2$ 微粒子分散液として、日揮触媒化成工業製のスルーリア4110を用いた。この $\text{SiO}_2$ 換算固形分濃度は20.5質量%であり、平均一次粒子径は60nmである。

【0105】

(鎖状 $\text{SiO}_2$ 微粒子分散液)

鎖状 $\text{SiO}_2$ 微粒子分散液として、日産化学工業社製のスノーテックス OUPを用いた。この $\text{SiO}_2$ 換算固形分濃度は15.5質量%であり、平均一次粒子径は10~20nmであり、平均凝集粒子径は40~100nmである。

【0106】

(シリカ系多孔質膜形成用塗料組成物(A)~(D)の調製)

表1に示す質量で、溶媒を攪拌しながら、マトリクスと微粒子を加え、シリカ系多孔質膜用塗料組成物(A)~(D)を得た。 $\text{SiO}_2$ 換算固形分濃度については3.0質量%となるようにした。

【0107】

【表1】

| シリカ系多孔質膜形成用塗料組成物の種類                       |                              | A     | B     | C     | D     |
|---|------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| 溶媒  | ソルミックスAP-11 [g]              | 3.7   | 12.2  | 20.8  | 8.4   |
|   | イソブチルアルコール [g]               | 24.0  | 24.0  | 24.0  | 24.0  |
|   | ジアセトンアルコール [g]               | 15.0  | 15.0  | 15.0  | 15.0  |
|   | $\alpha$ -テルピネオール [g]        |       |       |       | 1.0   |
| マトリクス                                     | シリカ系マトリクス溶液 [g]              | 50.0  | 40.0  | 30.0  | 40.0  |
| 微粒子                                       | 中空 $\text{SiO}_2$ 微粒子分散液 [g] | 7.3   | 8.8   | 10.2  |       |
|   | 鎖状 $\text{SiO}_2$ 微粒子分散液 [g] |       |       |       | 11.6  |
| 合計量 [g]                                   |                              | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |
| $\text{SiO}_2$ 換算固形分濃度 [質量%]              |                              | 3.0   | 3.0   | 3.0   | 3.0   |
| 微粒子/シリカ系マトリックス ( $\text{SiO}_2$ 換算固形分質量比) |                              | 50/50 | 60/40 | 70/30 | 60/40 |

【0108】

(防汚層形成用塗料組成物(E)(F)の調整)

表 2 に示す質量で、溶媒を攪拌しながらナノシート（コープケミカル社製「ルーセントアイト S W N」）を加え、さらに 2 4 時間攪拌し、防汚層形成用塗料組成物（E）（F）を得た。

【 0 1 0 9 】

【表 2】

| 防汚層形成用塗料組成物の種類   |              | E     | F     |
|------------------|--------------|-------|-------|
| 溶媒               | イオン交換水 [g]   | 99.2  | 99.4  |
| ナノシート            | 合成スメクタイト [g] | 0.8   | 0.6   |
| 合計量 [g]          |              | 100.0 | 100.0 |
| ナノシート固形分濃度 [質量%] |              | 0.8   | 0.6   |

10

20

【 0 1 1 0 】

（実施例 1）

透明基材として型板ガラス（旭硝子社製、Solite、低鉄分のソーダライムガラス（白板ガラス）、サイズ：400mm×400mm、厚さ：3.2mm）を用いた。

型板ガラスの表面を酸化セリウム水分散液で研磨し、水で酸化セリウムを洗い流した後、イオン交換水でリンスし、乾燥させた。

【 0 1 1 1 】

{ 第一工程 }

型板ガラスを予熱炉（ISUZU社製、VTR-115）にて予熱し、ガラス面温が 30 に保温された状態にて、型板ガラス上に、リバースロールコータ（三和精機社製）のコーティングロールによってシリカ系多孔質膜用塗料組成物を塗布した。

塗布条件は、基材の搬送速度：8.5m/分、コーティングロールと搬送ベルトとのギャップ：2.9mm、コーティングロールとドクターロールとの押込み厚：0.6mmとした。

コーティングロールとしては、表面の硬度（JIS-A）が 30 のゴム（エチレンプロピレンジエンゴム）がライニングされたゴムライニングロールを用いた。

ドクターロールとしては、格子状の溝が表面に形成されたメタルロールを用いた。

次いで、大気中、500 で 30 分間焼成した。

【 0 1 1 2 】

{ 第二工程 }

焼成した物品をガラス面温が 45 となるように保温し、PUローラー（ACケミカル社製）を用い防汚層形成用塗料組成物（E）を塗布し、室温乾燥させることで、透明基材上に防汚性反射防止膜が形成された物品を得た。

シリカ系多孔質膜用塗料組成物と防汚層形成用塗料組成物の種類およびシリカ系多孔質膜と防汚層の膜厚を表 3 に示す。

また、実施例 3 で得られた物品の断面の走査型電子顕微鏡像を、図 3 に示す。

【 0 1 1 3 】

30

40

【表 3】

|              |                        | 実施例   |       |       |       |       |       |       |       | 比較例   |       |       |       |       |
|--------------|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|              |                        | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     | 1     | 2     | 3     | 4     |
| シリカ系<br>多孔質膜 | 塗料組成物の種類               | A     | A     | A     | A     | B     | B     | B     | B     | B     | C     | C     | C     | B     |
|              | 膜厚 [nm]                | 74    | 80    | 86    | 80    | 40    | 55    | 71    | 86    | 55    | 80    | 80    | 75    | 71    |
| 防汚層          | 塗料組成物の種類               | E     | E     | E     | F     | E     | E     | E     | E     | F     | E     | F     | E     | -     |
|              | 膜厚 [nm]                | 3.3   | 3.3   | 3.3   | 1.9   | 3.3   | 3.3   | 3.3   | 3.3   | 1.9   | 3.3   | 1.9   | 3.3   | -     |
|              | 透過率差 Td [%]            | 2.4   | 2.4   | 2.7   | 2.4   | 2.5   | 2.8   | 2.8   | 2.8   | 2.5   | 3.0   | 3.0   | 2.7   | 2.8   |
|              | 樹脂剥離強度 [g/5mm]         | 520   | 500   | 520   | 780   | 700   | 640   | 680   | 700   | 720   | 500   | 600   | 800   | 840   |
|              | 樹脂剥離跡                  | 5     | 5     | 5     | 5     | 4     | 3     | 3     | 4     | 3     | 2     | 1     | 1     | 2     |
|              | 明度差 ( $\Delta Y$ )     | 0.0   | 0.0   | 0.1   | 0.1   | 0.0   | 0.1   | 0.2   | 0.0   | 0.2   | 0.3   | 0.4   | 1.0   | 0.3   |
|              | 色差 ( $\Delta E_{xy}$ ) | 0.000 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.002 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.009 | 0.009 | 0.010 | 0.005 |

(実施例 2 ~ 9 および比較例 1 ~ 4)

シリカ系多孔質膜用塗料組成物と防汚層形成用塗料組成物の種類およびシリカ系多孔質膜と防汚層の膜厚を表 3 に示すように変更した以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 2 ~ 9 および比較例 1 ~ 4 の透明基材上に防汚性反射防止膜が形成された物品を得た。

実施例 1 ~ 9 および比較例 1 ~ 4 で得られた物品の、防汚性反射防止膜の光の透過率、樹脂剥離強度試験、樹脂剥離跡試験、および明度差・色差試験の評価結果を、表 3 に示す。

【 0 1 1 5 】

表 3 に示されているように、実施例 1 ~ 9 で得られた物品は、透過率差が 2 . 4 % 以上と高く、反射防止性が充分であることが分かる。また、実施例 1 ~ 9 で得られた物品は、樹脂剥離強度が 7 8 0 g / 5 mm 以下であり、樹脂剥離跡が 3 以上であり、明度差 ( Y ) が 0 . 2 以下であり、色差 ( E x y ) が 0 . 0 0 2 以下であった。これらの結果は、実施例 1 ~ 9 で得られた物品が、光の透過率が十分に高く、防汚性が優れていることを示す。特に、中空微粒子 / シリカ系マトリックス比が 5 0 / 5 0 のシリカ系多孔質形成用塗料組成物を用いた実施例 1 ~ 4 は、樹脂剥離跡がすべて 5 であった。

一方、中空微粒子 / シリカ系マトリックス比が 6 0 / 4 0 より高いシリカ系多孔質形成用塗料組成物を用いた比較例 1 , 2 で得られた物品は、透過率差と樹脂剥離強度は充分であったが、樹脂剥離跡が目立ち、明度差および色差も生じた。

また、鎖状微粒子、すなわち、中実微粒子を用いた比較例 3 で得られた物品は、透過率差は充分であったが、樹脂剥離強度が高く、樹脂剥離跡も目立った。また、明度差および色差も顕著に生じた。

また、防汚層を備えていない比較例 4 で得られた物品は、樹脂剥離強度が高く、樹脂剥離跡も目立った。また、明度差および色差も生じた。

【 0 1 1 6 】

図 3 の走査型電子顕微鏡像によれば、実施例 3 で得られた物品に、防汚層が形成されていることが分かる。シリカ系多孔質膜上に防汚層が形成されるにより、本物品の防汚性が良好なものとなっていることが推察される。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 1 1 7 】

本発明の物品は、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strument 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。

【 符号の説明 】

【 0 1 1 8 】

- 1 , 2 物品
- 1 0 , 3 0 透明基材
- 2 0 防汚性反射防止膜
- 2 1 シリカ系多孔質膜
- 2 2 中空微粒子
- 2 3 シリカ系マトリックス
- 2 4 防汚層

10

20

30

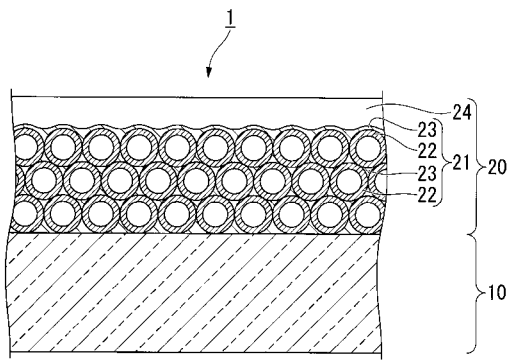
40

50

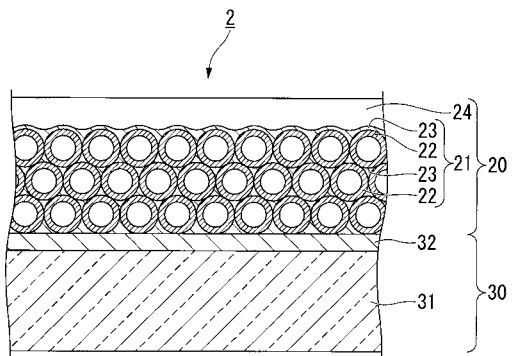


- 3 1 基材層
- 3 2 機能層

【 図 1 】

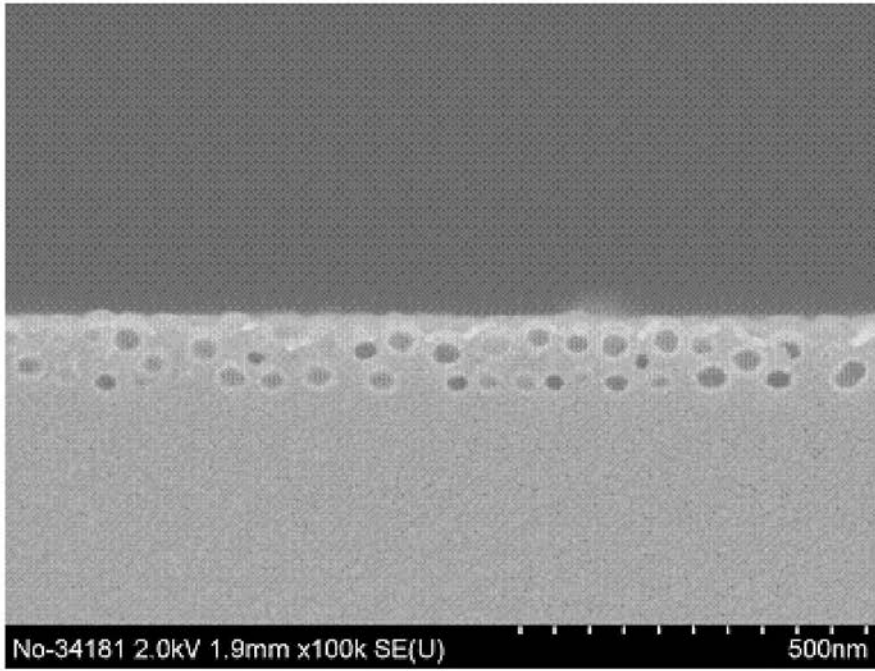


【 図 2 】



【 図 3 】

実施例3



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)  
**H 0 1 L 31/04 (2014.01)** H 0 1 L 31/04 F

(72)発明者 本谷 敏  
 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内

(72)発明者 河合 洋平  
 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内

(72)発明者 森 一倫  
 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内

Fターム(参考) 2K009 AA05 CC01 CC09 DD02 DD06 EE05  
 4F100 AA03C AA20B AC03C AG00 AT00A BA03 BA04 BA07 BA10A BA10C  
 DE04B DJ00B EH462 EH46B EH46C EJ48B EJ65D EJ86B GB07 GB41  
 JA20C JK06 JL06C JN01A JN06C JN18C YY00B YY00C  
 4G059 AA01 AA08 AB01 AB09 AB11 AC04 AC22 EA05 EA18 EB07  
 GA02 GA04 GA12  
 5F151 GA03 HA01