

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4893539号
(P4893539)

(45) 発行日 平成24年3月7日(2012.3.7)

(24) 登録日 平成24年1月6日(2012.1.6)

(51) Int.Cl.		F I	
G02B	5/02 (2006.01)	G02B	5/02 B
G02B	1/11 (2006.01)	G02B	1/10 A
G02F	1/1335 (2006.01)	G02F	1/1335 500
G09F	9/00 (2006.01)	G09F	9/00 313
B32B	7/02 (2006.01)	B32B	7/02 103

請求項の数 5 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2007-224333 (P2007-224333)	(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
(22) 出願日	平成19年8月30日(2007.8.30)	(74) 代理人	100106909 弁理士 棚井 澄雄
(65) 公開番号	特開2009-58640 (P2009-58640A)	(74) 代理人	100064908 弁理士 志賀 正武
(43) 公開日	平成21年3月19日(2009.3.19)	(74) 代理人	100094400 弁理士 鈴木 三義
審査請求日	平成22年3月8日(2010.3.8)	(74) 代理人	100106057 弁理士 柳井 則子
		(72) 発明者	大谷 義美 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アンチグレア層を有する物品およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基材上に、屈折率が1.45以下であり、かつ表面粗さが0.04~0.17 μmであるアンチグレア層を有し、

前記アンチグレア層が、中空SiO₂微粒子を含み、

前記中空SiO₂微粒子の平均凝集粒子径が、5~300 nmである、物品。

【請求項2】

前記中空SiO₂微粒子の含有量が、前記アンチグレア層(100質量%)中、1~70質量%である、請求項1に記載の物品。

【請求項3】

ヘイズが、6.5%未満である、請求項1または2に記載の物品。

【請求項4】

前記アンチグレア層の光沢度が、60%以下である、請求項1~3のいずれかに記載の物品。

【請求項5】

請求項1~4のいずれかに記載の物品の製造方法であり、

屈折率が1.45以下の塗膜を形成しうる材料を含む塗布液をスプレー法にて前記基材上に塗布して、前記アンチグレア層を形成する、物品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【 0 0 0 1 】

本発明は、アンチグレア層を有する物品およびその製造方法に関する。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

各種画像表示装置（液晶ディスプレイ（以下、LCDと記す。）、プラズマディスプレイ（以下、PDPと記す。）等。）においては、室内照明（蛍光灯等。）、太陽光等の外光が表示面に映り込むと、反射像によって視認性が低下する。

外光の映り込みを抑える処理としては、下記のアンチグレア（以下、AGと記す。）処理または低反射（以下、ARと記す。）処理が知られている。

AG処理：表示面に凹凸を形成し、外光を拡散反射させることで、反射像を不鮮明にする処理。

10

AR処理：表示面に、透明低屈折率材料と透明高屈折率材料との組み合わせによるAR層を形成し、外光の反射自体を抑える処理。

【 0 0 0 3 】

AG処理およびAR処理には、それぞれ下記の利点および欠点がある。

AG処理の利点：外光を拡散反射させているため、外光の入射角または画面を見る人の位置に関係なく、AG効果が発揮される。

AG処理の欠点：凸凹により画像の解像度が低下する。解像度の低下は、表示素子とAG処理面との距離が離れるほど大きくなる。また、凸凹による乱反射によりヘイズが大きくなり、画像のコントラストが低下する。

20

【 0 0 0 4 】

AR処理の利点：凹凸を形成しないため、解像度の低下、ヘイズによるコントラストの低下はない。

AR処理の欠点：AR層が垂直入射角による光路長をもとに設計されているため、外光の入射角または画面を見る人の位置によっては、光路長が設計からずれてしまい、反射率が上昇し、AR効果が損なわれる。

【 0 0 0 5 】

外光の映り込みを抑える点では、AG処理の方が有利であることから、表示素子の最外層の偏光膜に直接AG処理を施すことができ、表示素子とAG処理面との距離が近いLCDでは、主にAG処理が採用されている。

30

一方、表示素子の前面に隙間をあけて保護板を設けるPDPでは、AG処理を施す場合、保護板にAG処理を施す必要があるため、表示素子とAG処理面との距離が離れ、解像度が著しく低下する。よって、PDPではAR処理を採用せざるを得ない。

【 0 0 0 6 】

なお、粒子を含むAG層またはAR層を有する物品としては、下記のものが提案されている。

(1) 粒子を含むAG層を有するフィルム（特許文献1～3）。

(2) 中空SiO₂微粒子を含むAR層を有する基材（特許文献4）。

【 0 0 0 7 】

しかし、(1)のAG層は、表面に凹凸を形成するために粒子径の大きい粒子を用いる必要があるため、ヘイズが大きい。

40

(2)のAR層は、下記(i)、(ii)の理由から表面が平滑なため、AG効果が得られない。

(i) AR層が垂直入射角による光路長をもとに設計されているため、表面に凹凸を形成すると、AR層の厚さが不均一となり、AR層の設計が困難になる。

(ii) 中空SiO₂微粒子の粒子径が小さく、中空SiO₂微粒子を含ませただけでは、表面にAGに有効な凹凸は形成されない。

【特許文献1】特開2001-281405号公報

【特許文献2】特開2001-305314号公報

【特許文献3】特開2007-047722号公報

50

【特許文献4】特開2001-233611号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、良好なAG効果を有しつつ、解像度の低下が少なく、かつヘイズが十分に小さいAG層を有する物品、およびその製造方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の物品は、基材上に、屈折率が1.45以下であり、かつ表面粗さが0.04～0.17 μm であるAG層を有し、前記AG層は、中空SiO₂微粒子を含み、前記中空SiO₂微粒子の平均凝集粒子径は、5～300nmであることを特徴とする。

10

前記中空SiO₂微粒子の含有量は、前記AG層(100質量%)のうち、1～70質量%であることが好ましい。

【0010】

本発明の物品のヘイズは、6.5%未満であることが好ましい。

前記AG層の光沢度は、60%以下であることが好ましい。

本発明の物品の製造方法は、屈折率が1.45以下の塗膜を形成しうる材料を含む塗布液をスプレー法にて前記基材上に塗布して、前記AG層を形成することを特徴とする。

【発明の効果】

【0011】

20

本発明の物品は、良好なAG効果を有しつつ、解像度の低下が少なく、かつヘイズが十分に小さい。

本発明の物品の製造方法によれば、良好なAG効果を有しつつ、解像度の低下が少なく、かつヘイズが十分に小さいAG層を有する物品を製造できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

<物品>

本発明の物品は、基材と、該基材上に設けられたAG層とを有する物品である。AG層は、基材の片面のみに設けられていてもよく、基材の両面に設けられていてもよい。

該物品としては、各種画像表示装置(LCD、PDP等)、画像表示装置用フィルタまたは保護板、太陽電池用カバーガラス等が挙げられる。

30

本発明の物品は、AG層の他に、アルカリバリヤ層、着色層、帯電防止層等を有していてもよい。

【0013】

物品のヘイズは、6.5%未満であり、4%以下が好ましい。物品のヘイズが6.5%未満であれば、画像のコントラストの低下が十分に抑えられる。物品のヘイズは低ければ低いほどよい。

物品のヘイズは、JIS K7105(1981年)に準拠し、市販のヘイズメーターを用いて測定される。

【0014】

40

(基材)

基材の材質としては、ガラス、プラスチック等が挙げられる。

ガラスとしては、ソーダ石灰ガラス、無アルカリガラス、ホウ珪酸ガラス、石英ガラス等が挙げられる。

プラスチックとしては、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、トリアセチルセルロース等が挙げられる。プラスチック基材は、AG層との密着性の点から、シランカップリング材等によるプライマー処理が施されていてもよい。

基材としては、板状、フィルム状、球状等、その形状を問わない。

【0015】

(AG層)

50

AG層の表面粗さは、 $0.04 \sim 0.17 \mu\text{m}$ であり、 $0.04 \sim 0.14 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.04 \sim 0.1 \mu\text{m}$ がさらに好ましい。AG層の表面粗さが $0.04 \mu\text{m}$ 以上であれば、光沢度が十分に抑えられ、反射像が不鮮明となり、AG効果が十分に発揮される。AG層の表面粗さが $0.17 \mu\text{m}$ 以下であれば、解像度の低下が少なく、かつヘイズが十分に小さい。

AG層の表面粗さは、JIS B0601(1994年)に規定される算術平均粗さRaである。

【0016】

AG層の光沢度は、60%以下であり、50%以下が好ましい。AG層の光沢度は、AG効果の指標であり、AG層の光沢度が60%以下であれば、AG効果が十分に発揮される。

10

AG層の光沢度は、JIS Z8741(1997年)の60°鏡面光沢度に規定されている方法で測定される。

【0017】

AG層の屈折率は、1.45以下であり、1.37~1.45が好ましい。屈折率が1.45以下であれば、同じ光沢度のAG層では、屈折率が1.45超のものと比較して、ヘイズと解像度が有利となる。

屈折率は、550nmにおける屈折率であり、屈折率計により測定される。

【0018】

AG層を構成する材料は、たとえば、低屈折率の微粒子を含み、必要に応じてマトリックス成分を含む。また、フッ素系樹脂等の低屈折率材料でもよい。

20

【0019】

低屈折率の微粒子としては、中空SiO₂微粒子、エアロゲル微粒子、中空ポリマー微粒子等が挙げられ、AG層の強度、耐熱性等の点から、中空SiO₂微粒子が好ましい。

中空SiO₂微粒子の含有量は、AG層(100質量%)中、1~70質量%が好ましく、5~50質量%がより好ましい。中空SiO₂微粒子の含有量が1質量%以上であれば、AG層の表面粗さを小さくしても、AG効果が十分に発揮される。中空SiO₂微粒子の含有量が70質量%以下であれば、基材との十分な密着強度が得られる。

【0020】

中空SiO₂微粒子は、SiO₂外殻の内部に空隙を有する微粒子である。中空SiO₂微粒子としては、球状中空SiO₂微粒子、繊維状中空SiO₂微粒子、チューブ状中空SiO₂微粒子、シート状中空SiO₂微粒子等が挙げられる。繊維状中空SiO₂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比べて大きい中空SiO₂微粒子である。繊維状中空SiO₂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。

30

【0021】

中空SiO₂微粒子は、他の金属を含んでもよい。他の金属としては、Al、Cu、Ce、Sn、Ti、Cr、Co、Fe、Mn、Ni、Zn等が挙げられる。他の金属は、Siとともに複合酸化物を形成していてもよい。

【0022】

中空SiO₂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。中空SiO₂微粒子の平均凝集粒子径が300nmを超えると、AG層のヘイズの増加を招くため好ましくない。中空SiO₂微粒子の平均凝集粒子径が300nm以下であれば、AG層のヘイズが十分に小さくなる。

40

中空SiO₂微粒子の平均凝集粒子径は、分散媒中における中空SiO₂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。

【0023】

球状中空SiO₂微粒子は、たとえば、コア-シェル粒子のコアを除去することによって製造される。

具体的には、下記の工程を経て製造される。

50

(a) 分散媒中にて、コア微粒子の存在下に SiO_2 前駆物質を加水分解して、コア微粒子表面に SiO_2 を析出させ、コア - シェル粒子の分散液を得る工程。

(b) コア - シェル粒子のコアを溶解または分解し、球状中空 SiO_2 微粒子の分散液を得る工程。

【0024】

(a) 工程：

コア粒子としては、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_2 、 CaCO_3 、塩基性 ZnCO_3 等。）、光溶解性無機微粒子（ ZnS 、 CdS 、 ZnO 等。）等が挙げられる。

10

【0025】

SiO_2 前駆物質としては、ケイ酸、ケイ酸塩、アルコキシシラン等が挙げられる。

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。

【0026】

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、5 ~ 100 質量%の水を含む。

20

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。

【0027】

(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。

30

【0028】

AG 層中のマトリックス成分としては、 SiO_2 、有機樹脂等が挙げられる。

SiO_2 としては、後述のバインダー（アルコキシシランの加水分解重合物またはシランカップリング剤の加水分解重合物）を焼成したものが挙げられる。

有機樹脂としては、シリコーン樹脂、アクリル樹脂等が挙げられる。

【0029】

以上説明した本発明の物品にあつては、屈折率が 1.45 以下であり、かつ表面粗さが 0.04 ~ 0.17 μm である AG 層を有するため、良好な AG 効果を有しつつ、解像度の低下が少なく、かつヘイズが十分に小さい。すなわち、AG 層が、屈折率が 1.45 以下であることにより、屈折率が 1.45 を超える AG 層よりも表面粗さを小さくしても、AG 効果が十分に発揮される。そして、屈折率が 1.45 を超える AG 層よりも AG 層の表面粗さを小さくできるため、屈折率が 1.45 を超える AG 層と同程度の AG 効果を発揮させた場合であっても、屈折率が 1.45 を超える AG 層に比べ解像度の低下が少なく、かつヘイズが十分に小さい。

40

【0030】

< 物品の製造方法 >

本発明の物品の製造方法は、塗布液をスプレー法にて基材上に塗布し、必要に応じて焼成して、アンチグレア層を形成する方法である。

【0031】

50

(塗布液)

塗布液は、分散媒と、屈折率が1.45以下の塗膜を形成しうる材料とを含む液である。屈折率が1.45以下の塗膜を形成しうる材料とは、該材料を基材上に塗布し、必要に応じて焼成して形成される塗膜が、後述の測定方法によって求めた550nmにおける屈折率 N_1 が1.45以下となる材料である。該材料としては、前記低屈折率の微粒子と、前記マトリックス成分(SiO_2)の前駆体であるバインダーとの組み合わせ；前記低屈折率の微粒子と、前記マトリックス成分(有機樹脂)との組み合わせ；前記フッ素系樹脂等の低屈折率材料；塗布後に焼成等による熱履歴で分解あるいは気化発泡により気泡を多く含む膜となり結果として屈折率が1.45以下の塗膜を形成するもの、等が挙げられる。

10

【0032】

屈折率が1.45以下の塗膜を形成しうる材料が、前記低屈折率の微粒子と、前記マトリックス成分(SiO_2)の前駆体であるバインダーとの組み合わせである場合、塗布液は、たとえば、低屈折率の微粒子の分散液と、バインダーの分散液とを混合することによって調製できる。

【0033】

低屈折率の微粒子の分散液としては、上述の球状中空 SiO_2 微粒子の分散液等が挙げられる。

バインダーの分散液としては、アルコキシシランの加水分解重合物が分散媒に分散したシリカゾル液、シランカップリング剤の加水分解重合物が分散媒に分散した分散液等が挙げられる。

20

【0034】

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、テトラプロポキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン等が挙げられる。

シランカップリング剤としては、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等。)、エポキシ基を有するアルコキシシラン(3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等。)、アクリル基を有するアルコキシシラン(3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等。))等が挙げられる。

【0035】

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。

30

【0036】

球状中空 SiO_2 微粒子の含有量は、AG層を構成する球状中空 SiO_2 微粒子の固形分とバインダーの固形分との合計(100質量%)のうち、1~70質量%が好ましく、5~50質量%がより好ましい。球状中空 SiO_2 微粒子の割合が1質量%以上であれば、AG層の表面粗さを小さくしても、AG効果が十分に発揮される。球状中空 SiO_2 微粒子の割合が70質量%以下であれば、基材との十分な密着強度が得られる。低屈折率の微粒子が中空 SiO_2 微粒子であり、バインダーがアルコキシシランの加水分解重合物である場合は、固形分は SiO_2 換算とする。

40

【0037】

塗布液の固形分濃度は、0.3~5.0質量%が好ましく、1.0~3.0質量%がより好ましい。塗布液の固形分濃度が0.3質量%以上であれば、スプレー法により十分なAG効果をもつ凹凸膜を形成することが可能である。塗布液の固形分濃度が5.0質量%以下であれば、スプレー法による凹凸膜の膜厚制御が十分に可能である。

【0038】

50

(塗布方法)

塗布方法としては、スプレー法が最適である。

スプレー法に用いるノズルとしては、2流体ノズル、1流体ノズル等が挙げられる。

ノズルから吐出される塗布液の液滴の粒径は、通常 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましい。液滴の粒径が $1 \mu\text{m}$ 以上であれば、AG効果が十分に発揮される凹凸を短時間で形成できる。液滴の粒径が $50 \mu\text{m}$ 以下であれば、AG効果が十分に発揮される適度な凹凸を形成しやすい。

【0039】

液滴の粒径は、ノズルの種類、スプレー圧力、液量等により適宜調整できる。たとえば、2流体ノズルでは、スプレー圧力が高くなるほど液滴は小さくなり、また、液量が多くなるほど液滴は大きくなる。

10

液滴の粒径は、レーザ測定器によって測定されるザウター平均粒子径である。

【0040】

AG層の表面粗さは、一定の塗布条件下では、塗布時間、すなわちスプレー法によるコート面数(重ね塗り回数)によって調整できる。コート面数が多くなるほど、AG層の表面粗さは大きくなり、その結果、光沢度は下がり反射像が不鮮明となり(AG効果が高くなり)、ヘイズは大きくなる(コントラストは低下する)。

【0041】

スプレー法にて塗布液を塗布する際には、基材を、あらかじめ $30 \sim 90$ に加熱することが好ましい。基材の温度が 30 以上であれば、分散媒がすばやく蒸発するため、十分な凹凸を形成しやすい。基材の温度が 90 以下であれば、基材とAG層との密着性が良好となる。基材がフィルムの場合、または厚さ 5 mm 以下のガラス板の場合、あらかじめ基板の温度以上の温度に設定した保温板を基材の下に配置し、基材の温度低下を抑えてもよい。

20

【0042】

以上説明した本発明の物品の製造方法にあつては、屈折率が 1.45 以下の塗膜を形成しうる材料を含む塗布液をスプレー法にて基材上に塗布して、AG層を形成するため、良好なAG効果を有しつつ、解像度の低下が少なく、かつヘイズが十分に小さいAG層を有する物品を製造できる。

【実施例】

30

【0043】

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されない。

例1~4は、実施例であり、例5~7は、比較例である。

【0044】

(中空 SiO_2 微粒子の平均凝集粒子径)

中空 SiO_2 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。

【0045】

(屈折率)

40

塗布液またはシリカゾル液の 1.5 mL を基材(旭硝子社製、ソーダライムガラス、 $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ 、厚さ 3.4 mm)の表面にスピンコーター(ミカサ社製、IH-360S)を用いて塗布した。このときの回転数は 300 rpm であり、基材温度は室温とした。該膜を 300 で 30 分間焼成し、厚さ約 $100 \mu\text{m}$ の塗膜を形成した。該塗膜について、反射率 R を反射率計(大塚電子社製、MCPD3000)で測定し、光が垂直入射したものと仮定して下式(1)により 550 nm における屈折率 N_1 を算出した。

$$R = \left[\left((N_1)^2 - N_0 N_s \right)^2 / \left((N_1)^2 + N_0 N_s \right)^2 \right] \cdots (1).$$

ただし、 N_0 は、空気の屈折率であり、 N_1 は、塗膜の屈折率であり、 N_s は、基材の屈折率である。

上記塗膜は、スピンコート法でなく、スプレー法等の他の塗布方法で形成されたもので

50

もよいが、スプレー法等で形成された塗膜の場合、表面凹凸の大きさや表面性状によっては塗膜の反射率 R を測定するのが困難なことがある。そのような場合、塗膜の反射率 R を測定することに代えて、塗膜を構成する材料を鋭利な物体で削って微粉末を採取し、その微粉末を屈折率が既知の標準液に混合し、混合液が透明になったときの標準液の屈折率を、 AG 層の屈折率としてもよい。なお、同一の塗布液により形成された塗膜の屈折率は、塗布方法によらない。したがって、スプレー法により基材上に形成された AG 層の反射率 R を直接測定せずに、同一の塗布液によりスピコート法で形成された平滑な塗膜の反射率 R を測定し、(1)式により算出される塗膜の屈折率 N_1 を AG 層の屈折率とみなしてよい。

【0046】

10

(液滴の粒径)

液滴の粒径は、レーザ測定器(マルバーン社製、マスターサイザーS)によって測定されるザウター平均粒子径とした。

【0047】

(表面粗さ)

AG 層の表面粗さ(JIS B0601(1994年)に規定される算術平均粗さ R_a)は、表面粗さ測定機(東京精密社製、サーフコム130A)を用いて、コートサンプルのほぼ中央部で測定した。測定長さは25mm、カットオフ値は0.8mmとした。

【0048】

(ヘイズ)

20

物品のヘイズは、ヘイズメーター(村上色彩研究所社製、HR-100型)を用いて、コートサンプルのほぼ中央部で測定した。

【0049】

(光沢度)

AG 層の光沢度は、JIS Z8741(1997年)の 60° 鏡面光沢度に規定されている方法で、光沢度計(日本電色工業社製、PG-3D型)を用い、コートサンプルのほぼ中央部で測定した。

【0050】

(強度)

30

AG 層の強度(耐磨耗性)は、下記の方法により評価した。

消しゴム(ライオン社製、GAZA1K、たて18mm×よこ11mm)をラビングテスター(大平理化工業社製)に取り付け、1Kg荷重にてコートサンプルの AG 層上で水平往復運動をさせた。この際、消しゴムが AG 層に当たる面積は、 198mm^2 (たて18mm×よこ11mm)である。50往復させた後の AG 層の外観について、下記の基準にて評価した。

A: AG 層にキズがない、またはわずかにキズがある。

B: AG 層に少しキズがある。

C: AG 層にキズがあるが、 AG 層の剥離はない。

D: AG 層にキズがあり、 AG 層の剥離がある。

【0051】

40

(反射像のボケ具合)

コートサンプルの AG 層が形成されていない面に、黒のビニールテープを、気泡を含まないように貼り付けた。高さ2mの位置にある2本の32W蛍光灯(東芝社製、メロウライン3波長型昼白色FHF32EX-N-H)の反射像を、 AG 層側で反射させ、反射像を目視し、反射像のボケ具合を下記の基準にて評価した。

: 反射像が見えない、または反射像がほぼ見えない。

: 反射像がぼんやり見える。

: 反射像が見える。

x: 反射像がはっきり見える。

AG 効果としては、反射像のボケ具合が または であるのが実用上好ましい。

50

【0052】

(解像度)

JIS Z 8801 (1994年)に規定されている標準ふるい (IIDA MANUFACTURING社製、目の開き125 μm、90 μm、75 μm、63 μm、53 μm、45 μm)を用意した。

図1に示すように、目の開き125 μmの標準ふるい10の前方に、AG層が形成されていない面を標準ふるい10側にして、コートサンプル12を配置した。標準ふるい10の20 cm後方に、光源14 (木原医科工業社製、医療用X線写真観察装置)を配置した。光源14には、15 W蛍光灯 (松下電器産業社製、FL15 ECW)が4本装着されており、標準ふるい10の表面での照度は、3700ルクスであった。

10

【0053】

標準ふるい10およびコートサンプル12を透過した光を、コートサンプル12の15 cm前方から目視で観察し、標準ふるい10の目が識別できるか否を判定した。

標準ふるい10の目が識別できた場合、目の開きの小さい標準ふるいに交換し、同様の判定を標準ふるいの目が識別できなくなるまで繰り返した。識別できた最も小さい目の開きを解像度とした。

解像度は、75 μm以下であるのが実用上好ましい。

【0054】

(照度)

照度は、デジタル照度計 (タスコジャパン社製、TMS 870)を用いて測定した。

20

【0055】

(シリカゾル液A)

イオン交換水7.06質量部に、61質量%の硝酸1.46質量部を加え、5分間攪拌し、硝酸水溶液を調製した。該硝酸水溶液を、エタノール87.9質量%、イソプロパノール10.4質量%およびメチルエチルケトン1.7質量%からなる混合アルコール80.77質量部に加え、5分間攪拌し、混合液を調製した。該混合液に、テトラエトキシシラン10.71質量部を加え、常温で30分間攪拌、反応させ、テトラエトキシシランの加水分解重合物が分散媒に分散したシリカゾル液A (SiO₂換算固形分濃度3.0質量%)を得た。該シリカゾル液Aから形成される塗膜の屈折率は、1.458であった。

【0056】

(球状中空SiO₂微粒子の分散液B)

容量200 mLのガラス製反応容器に、水39 g、ZnO微粒子の水分散ゾル (石原産業社製、FZO-50、平均一次粒子径21 nm、平均凝集粒子径40 nm) 21 g、テトラエトキシシラン (SiO₂換算固形分濃度29質量%) 10 gを加えた後、アンモニア水溶液を添加してpHを10とし、20 で6時間攪拌し、コア-シェル粒子の分散液 (固形分濃度6質量%) 100 gを得た。

30

【0057】

コア-シェル粒子の分散液に、強酸性カチオン交換樹脂 (三菱化学社製、商品名:ダイヤイオン、総交換量2.0 mseq/mL以上) 100 gを加え、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樹脂を除去し、球状中空SiO₂微粒子の分散液100 gを得た。

40

球状中空SiO₂微粒子の外殻厚さは6 nmであり、空孔径は30 nmであった。球状中空SiO₂微粒子は凝集体粒子であり、平均凝集粒子径は50 nmであり、SiO₂換算固形分濃度は3.0質量%であった。

球状中空SiO₂微粒子の分散液を限外ろ過で濃縮し、イソプロパノールにて分散媒を置換し、球状中空SiO₂微粒子の分散液B (分散媒:イソプロパノール、SiO₂換算固形分濃度15.0質量%)を得た。

【0058】

(塗布液C)

シリカゾル液Aの83.3質量部に、球状中空SiO₂微粒子の分散液Bの3.3質量

50

部を攪拌しつつ加え、さらにエタノール 87.9 質量%、イソプロパノール 10.4 質量%およびメチルエチルケトン 1.7 質量%からなる混合アルコール 13.4 質量部を加え、常温下で 20 分間攪拌し、塗布液 C (SiO₂ 換算固形分濃度 3.0 質量%)を得た。該塗布液 C から形成される塗膜の屈折率は、1.446 であった。

また、球状中空 SiO₂ 微粒子の固形分とバインダーの固形分との合計 (100 質量%) に対する球状中空 SiO₂ 微粒子の含有量は、16.5 質量%であった。

【0059】

(塗布液 D)

シリカゾル液 A の 66.7 質量部に、球状中空 SiO₂ 微粒子の分散液 B の 6.7 質量部を攪拌しつつ加え、さらにエタノール 87.9 質量%、イソプロパノール 10.4 質量%およびメチルエチルケトン 1.7 質量%からなる混合アルコール 26.6 質量部を加え、常温下で 20 分間攪拌し、塗布液 D (SiO₂ 換算固形分濃度 3.0 質量%)を得た。該塗布液 D から形成される塗膜の屈折率は、1.415 であった。

また、球状中空 SiO₂ 微粒子の固形分とバインダーの固形分との合計 (100 質量%) に対する球状中空 SiO₂ 微粒子の含有量は、33.3 質量%であった。

【0060】

(塗布液 E)

シリカゾル液 A の 50.0 質量部に、球状中空 SiO₂ 微粒子の分散液 B の 10.0 質量部を攪拌しつつ加え、さらにエタノール 87.9 質量%、イソプロパノール 10.4 質量%およびメチルエチルケトン 1.7 質量%からなる混合アルコール 40.0 質量部を加え、常温下で 20 分間攪拌し、塗布液 E (SiO₂ 換算固形分濃度 3.0 質量%)を得た。該塗布液 E から形成される塗膜の屈折率は、1.400 であった。

また、球状中空 SiO₂ 微粒子の固形分とバインダーの固形分との合計 (100 質量%) に対する球状中空 SiO₂ 微粒子の含有量は、50.0 質量%であった。

【0061】

(塗布液 F)

シリカゾル液 A の 33.3 質量部に、球状中空 SiO₂ 微粒子の分散液 B の 13.3 質量部を攪拌しつつ加え、さらにエタノール 87.9 質量%、イソプロパノール 10.4 質量%およびメチルエチルケトン 1.7 質量%からなる混合アルコール 53.4 質量部を加え、常温下で 20 分間攪拌し、塗布液 F を (SiO₂ 換算固形分濃度 3.0 質量%) 得た。該塗布液 F から形成される塗膜の屈折率は、1.378 であった。

また、球状中空 SiO₂ 微粒子の固形分とバインダーの固形分との合計 (100 質量%) に対する球状中空 SiO₂ 微粒子の含有量は、66.7 質量%であった。

【0062】

〔例 1〕

ガラス板 (旭硝子社製、ソーダライムガラス、100 mm × 100 mm、厚さ 3.4 mm) を、水に分散した酸化セリウムにて磨いた。ついで、磨いたガラス板を、2%に希釈した中性洗剤を含ませたスポンジにて、こすりながら磨いた。ついで、上水にてガラス板の中性洗剤を洗い流し、さらにイオン交換水にてリンスした。該ガラス板を、ガラス板上のイオン交換水が乾く前に、イソプロパノールで洗浄し、溶媒置換を実施した。ガラス板を常温で風乾させ、洗浄済ガラス板とした。

【0063】

洗浄済ガラス板は、あらかじめ表面温度が 70℃ になるようにオーブンで加熱しておき、ガラス板がスプレー位置に設置された後、すみやかに塗布液 C を下記の条件のスプレー法にてガラス板上に塗布した。

スプレー圧力：0.28 MPa、

液量：15 mL / 分、

ノズル先端からガラス板までの距離：170 mm、

ノズル移動速度：750 mm / 分、

スプレーピッチ：22 mm。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 4 】

スプレーロボットとしては、6軸塗装用ロボット（川崎ロボティクス社製、J F - 5）を用いた。

ノズルとしては、V A U ノズル（スプレーイングシステムジャパン社製、S U V 6 7 B）を用いた。

【 0 0 6 5 】

スプレーピッチおよびスプレーパターンを図2に示す。ノズル20は、ガラス板22上を750mm/分の速度で横方向に移動し、ついで、前方へ22mm移動し、そこからガラス板22上を750mm/分のスピードで横方向に移動する。ノズル20の移動は、ガラス板22の全面をノズル20がスキャンするまで実施する。

該方法でガラス板の全面に塗布液を塗布したものを1面コート品と呼ぶ。該1面コート品の上に、同様の方法で塗布液を塗布したものを2面コート品と呼ぶ。同様に2面コート品の上に、塗り重ねていくことで、3面以上のコート品が得られる。

【 0 0 6 6 】

以上のようにして、2面コート品、3面コート品、4面コート品、6面コート品を作製した。

該コート品を300℃のオーブンで30分間焼成し、コートサンプルを得た。該コートサンプルについて評価を行った。結果を表1および表2に示す。

【 0 0 6 7 】

〔例2〕

塗布液Cを塗布液Dに変更した以外は、例1と同様にしてコートサンプルを得た。該コートサンプルについて評価を行った。結果を表1および表2に示す。

【 0 0 6 8 】

〔例3〕

塗布液Cを塗布液Eに変更した以外は、例1と同様にしてコートサンプルを得た。ただし、8面コート品は作成していない。該コートサンプルについて評価を行った。結果を表1および表2に示す。

【 0 0 6 9 】

〔例4〕

塗布液Cを塗布液Fに変更した以外は、例1と同様にしてコートサンプルを得た。ただし、4面コート品、6面コート品は作成していない。該コートサンプルについて評価を行った。結果を表1および表2に示す。

【 0 0 7 0 】

〔例5〕

塗布液Cをシリカゾル液Aに変更した以外は、例1と同様にしてコートサンプルを得た。さらに、コート面数が8面のコートサンプルを得た。該コートサンプルについて評価を行った。結果を表1および表2に示す。

【 0 0 7 1 】

〔例6〕

塗布液Aの1.5mLをガラス板（旭硝子社製、ソーダライムガラス、100mm×100mm、厚さ3.4mm）の表面にスピンコーター（ミカサ社製、I H - 3 6 0 S）を用い塗布した。このときの回転数は300rpmであり、ガラス板の温度は室温とした。該膜を300℃で30分間焼成し、スピンコートサンプルASを得た。該コートサンプルについて評価を行った。結果を表3に示す。

【 0 0 7 2 】

〔例7〕

塗布液をCに変更した以外は、すべて例6の塗布液Aのコート方法と同様にしてスピンコートサンプルCSを得た。該コートサンプルについて評価を行った。結果を表3に示す。

【 0 0 7 3 】

【表 1】

例	コート面数																	
	2				3				4									
	G (%)	H (%)	Ra (μm)	解 (μm)	ホケ	強	G (%)	H (%)	Ra (μm)	解 (μm)	ホケ	強	G (%)	H (%)	Ra (μm)	解 (μm)	ホケ	強
5	70.9	1.1	0.044	45	x	A	64.2	1.5	0.061	63	△	A	56.8	2.3	0.083	75	△	A
1	59.7	1.8	0.052	45	○	B	49.6	2.6	0.081	63	○	A	39.8	3.2	0.098	63	◎	A
2	52.3	2.1	0.059	38	○	B	47.1	3.2	0.079	53	○	B	34.4	3.8	0.098	63	◎	B
3	48.0	1.9	0.041	38	○	C	36.0	2.9	0.052	53	○	C	29.3	3.9	0.070	63	◎	C
4	27.2	3.5	0.058	32	○	D	19.6	5.4	0.078	53	○	D	-	-	-	-	-	-

G: 光沢度、H: ヘイズ、Ra: 算術平均高さ、解: 解像度、ホケ: 反射像のボケ具合、強: 強度

【表 2】

		コート面数											
例	液	6						8					
		G (%)	H (%)	Ra (μm)	解 (μm)	ホケ	強	G (%)	H (%)	Ra (μm)	解 (μm)	ホケ	強
5	A	37.5	4.7	0.143	90	◎	A	34.1	4.8	0.172	125	◎	A
1	C	33.0	5.0	0.139	75	◎	A	-	-	-	-	-	-
2	D	29.8	5.4	0.131	75	○	B	-	-	-	-	-	-
3	E	26.9	5.7	0.101	63	○	C	-	-	-	-	-	-

G: 光沢度、H: ヘイズ、Ra: 算術平均高さ、解: 解像度、ホケ: 反射像のホケ具合、強: 強度

【表 3】

例	液	サンプル	G (%)	H (%)	Ra (μm)	解像度 (μm)	ボケ	強
6	A	AS	73.5	0.1	0.008	<38	x	A
7	C	CS	70.5	0.1	0.009	<38	x	A

G: 光沢度、H: ヘイズ、Ra: 算術平均高さ、解: 解像度、ボケ: 反射像のボケ具合、強: 強度

【0076】

例 5 に示すように、AG 効果として実用上好ましい、光沢度 60% 以下かつ反射像のボケ具合の評価が または となるように、球状中空 SiO_2 微粒子を含まないシリカゾル液 A で塗膜した場合、6 面コートが必要であり、AG 層の表面粗さは $0.1 \mu\text{m}$ 以上となり、ヘイズも 4% 以上となる。また、6 面コート品、8 面コート品では、光沢度 60% 以下かつ反射像のボケ具合の評価が であつたが、解像度は $90 \mu\text{m}$ 以上であり解像度の低下が著しい。一方、例 1 ~ 4 では、球状中空 SiO_2 微粒子を含む塗布液を用いているため、例 5 の 6 面コート品と同程度の光沢度、反射像のボケ具合を呈する AG 層では、表面粗さは $0.1 \mu\text{m}$ 未満であり、ヘイズも 4% 未満である。すなわち、表面粗さが $0.04 \sim 0.1 \mu\text{m}$ で実用上十分な反射像のボケ具合が得られ、かつコントラスト低下の要因と

10

20

30

40

50

なるヘイズも4%未満に抑えることができる。また、解像度が75 μm 以下であり、実用上好ましい。

【0077】

このように、例1~4においては、AG層の表面粗さが0.04~0.17 μm 、かつヘイズが6.5%以下の範囲であれば、例5に示す球状中空 SiO_2 微粒子を含まないシリカゾル液Aで塗膜したものよりも少ないコート回数で、同等の光沢度と反射像のボケ具合を呈するAG層が得られる。したがって、同等のAG効果（光沢度、反射像のボケ具合）を有するものであれば、解像度の低下がより少なく、かつヘイズが十分に小さいAG層が得られる。

たとえば、例5の6面コート品と同等のAG効果を有するAG層が、例1の4面コート品で得られる。同様に、例5の8面コート品と同等のAG効果を有するAG層が、例2の4面コート品で得られる。また、これらのAG層は、例5と比較して、解像度の低下がより少なく、かつヘイズが十分に小さい。

10

【0078】

また、例6、7のように、塗布液をスピンコート法で塗布した場合は、塗布液が球状中空 SiO_2 微粒子を含んでいたとしても、塗膜の表面に凹凸が形成されず、表面が平滑なため、AG効果（光沢度、反射像のボケ具合）が得られない。

【産業上の利用可能性】

【0079】

本発明の物品は、各種画像表示装置（LCD、PDP等。）、画像表示装置用フィルタまたは保護板、太陽電池用カバーガラス等として有用である。

20

【図面の簡単な説明】

【0080】

【図1】コートサンプルの解像度の評価方法を示す図である。

【図2】スプレーピッチおよびスプレーパターンを示す図である。

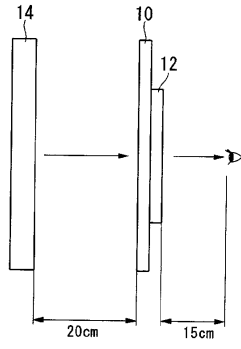
【符号の説明】

【0081】

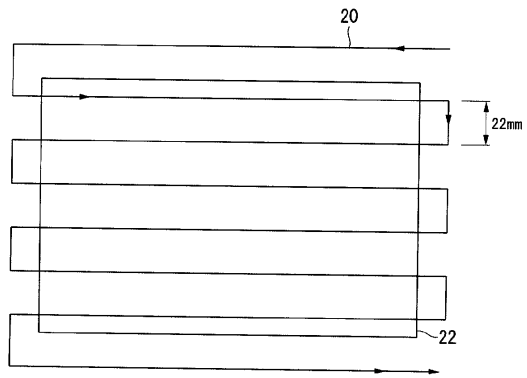
12 コートサンプル（物品）

22 ガラス板（基材）

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

- (72)発明者 種田 修二
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
- (72)発明者 本谷 敏
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 中村 理弘

- (56)参考文献 特開2002-040210(JP,A)
特開2007-308584(JP,A)
特開昭63-191101(JP,A)
特開平07-311301(JP,A)
特表2004-510872(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|------|
| G02B | 5/02 |
| G02B | 1/11 |