

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6483822号  
(P6483822)

(45) 発行日 平成31年3月13日(2019.3.13)

(24) 登録日 平成31年2月22日(2019.2.22)

(51) Int.Cl.		F I
<b>C09D 201/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C09D 201/00
<b>C09D 5/16</b>	<b>(2006.01)</b>	C09D 5/16
<b>C09D 5/02</b>	<b>(2006.01)</b>	C09D 5/02
<b>C09D 7/61</b>	<b>(2018.01)</b>	C09D 7/61
<b>C09D 7/65</b>	<b>(2018.01)</b>	C09D 7/65

請求項の数 18 (全 41 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-525452 (P2017-525452)  
 (86) (22) 出願日 平成28年6月24日 (2016.6.24)  
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2016/068871  
 (87) 国際公開番号 W02016/208735  
 (87) 国際公開日 平成28年12月29日 (2016.12.29)  
 審査請求日 平成29年8月9日 (2017.8.9)  
 (31) 優先権主張番号 特願2015-127879 (P2015-127879)  
 (32) 優先日 平成27年6月25日 (2015.6.25)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000000033  
 旭化成株式会社  
 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号  
 (74) 代理人 100079108  
 弁理士 稲葉 良幸  
 (74) 代理人 100109346  
 弁理士 大貫 敏史  
 (74) 代理人 100117189  
 弁理士 江口 昭彦  
 (74) 代理人 100134120  
 弁理士 内藤 和彦  
 (72) 発明者 伊勢田 一也  
 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塗膜

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属酸化物と重合体粒子とを含み、  
 十点平均粗さが、5 nm以上300 nm以下であり、  
 前記十点平均粗さに対する算術平均粗さが、0.0以上0.1以下である、  
 塗膜。

【請求項2】

水接触角が、40度以下である、  
 請求項1に記載の塗膜。

【請求項3】

塗膜表面の水酸基存在割合が、0.03以上0.2以下である、  
 請求項1 又は2に記載の塗膜。

【請求項4】

塗膜の空隙率が、20%未満である、  
 請求項1 ~ 3のいずれか一項に記載の塗膜。

【請求項5】

前記金属酸化物の平均粒子径が、1.0 nm以上400 nm以下である、  
 請求項1 ~ 4のいずれか一項に記載の塗膜。

【請求項6】

前記重合体粒子の平均粒子径が、10 nm以上800 nm以下である、

10

20

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の塗膜。

【請求項 7】

基材の少なくとも片面に、金属酸化物と重合体エマルジョン粒子とを含むコーティング組成物を、塗布及び乾燥して得られる、

請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の塗膜。

【請求項 8】

基材と直接接触する塗膜であって、基材と直接接触する面に少なくとも 1 層の中間層を備える、

請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の塗膜。

【請求項 9】

前記中間層は、ウレタン樹脂、アクリルウレタン樹脂、カチオン性樹脂、及びアクリルシリコン樹脂からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含む、

請求項 8 に記載の塗膜。

【請求項 10】

前記中間層は、ハードコート層を含み、

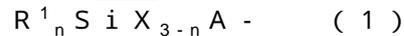
前記ハードコート層は、金属酸化物を含む、

請求項 8 に記載の塗膜。

【請求項 11】

前記ハードコート層は、下記式 (1) で表される原子団を 1 分子中に 3 ~ 20 個有する多官能シランをさらに含む、

請求項 10 に記載の塗膜。



(式中、 $R^1$  は水素、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、アルケニル基若しくはアルキニル基、又はアリール基を示し、これらの置換基上にさらにハロゲン基、ヒドロキシ基、メルカプト基、アミノ基、(メタ)アクリロイル基、又はエポキシ基を有していてもよく、 $X$  は、加水分解基を示し、 $n$  は、0 ~ 2 の整数であり、 $A$  は、メチレン基を 2 ~ 20 個含む部位を示し、メチレン基上にさらに置換基を有してもよい。)

【請求項 12】

着雪防止用又は防曇用である、

請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の塗膜。

【請求項 13】

金属酸化物と重合体エマルジョン粒子とを含むコーティング組成物を塗布する、塗布工程と、

5.0 以上 80 以下で乾燥する、乾燥工程と、

30 以上 150 以下、及び湿度 40% RH 以上 100% RH 以下の環境下で養生する、養生工程と、

を有する、請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の塗膜の製造方法。

【請求項 14】

前記塗布工程は、スプレーコーティング法で塗布、又は DIP コーティング法で基材の両面を同時に塗布する工程である、

請求項 13 に記載の塗膜の製造方法。

【請求項 15】

基材と、該基材上に請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の塗膜とを含む、機能性部材。

【請求項 16】

設置角度を、地面に対して 10 度以上 140 度以下にして用いられる、

請求項 15 に記載の機能性部材。

【請求項 17】

前記基材の形状が、非平面である、

請求項 15 又は 16 に記載の機能性部材。

10

20

30

40

50

## 【請求項 18】

請求項 15 ~ 17 のいずれか一項に記載の機能性部材を備える、  
LED 信号機、LED ヘッドランプ、LED 用レンズ、ヘッドランプ、及び屋外用表示  
板からなる群より選択される、  
屋外用部材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、塗膜及びその製造方法、コーティング組成物の利用、機能性部材、LED 信  
号機、LED ヘッドランプ、LED 用レンズ、ヘッドランプ、並びに屋外用表示板に関す  
る。

## 【背景技術】

## 【0002】

自動車、屋根材等の屋外で使用される部材に、防汚性（セルフクリーニング）を付与す  
る目的で、有機無機複合材料を素材とするコーティング剤を塗布する技術が知られている  
（例えば、特許文献 1 及び 2 参照）。

## 【0003】

また、積雪地域において、信号機、電線、列車、橋桁、鉄塔、車両、航空機、電気通信  
施設、道路交通標識、遮音壁、建築物の屋根、側壁、流雪溝の内壁、投雪口等への着雪が  
問題である。着雪防止の対策としてヒーター等の発熱体を用いるのは有効な手段ではある  
が、設備の付加は経済性の観点からは好ましくなく、その設置及び維持が非常に煩瑣であ  
る。

## 【0004】

着雪を防止する方法として、例えば、基材を、フッ素樹脂等を主成分とする撥水塗料に  
より被覆する方法が種々提案されている（例えば、特許文献 3 ~ 9 参照）。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0005】

【特許文献 1】国際公開第 2007 / 069596 号パンフレット

【特許文献 2】国際公開第 2010 / 104146 号パンフレット

【特許文献 3】特開平 7 - 331122 号公報

【特許文献 4】特開平 9 - 279056 号公報

【特許文献 5】特開平 10 - 88061 号公報

【特許文献 6】特開平 11 - 29722 号公報

【特許文献 7】特開 2002 - 370317 号公報

【特許文献 8】特開 2011 - 148288 号公報

【特許文献 9】特開 2002 - 180035 号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

しかしながら、少なくとも上記特許文献 1、2 に記載の塗膜によれば、自動車のヘッド  
ランプ等、屋外で使用される部材は、他の部材との接触の機会が多いことに起因して、そ  
の部材に用いられている塗膜が剥離してしまうといった問題が生じる。その塗膜の剥離に  
対して、塗膜に対するより優れた密着性が求められるようになってきている。よって、従  
来技術よりも優れた密着性を有し、かつ防汚性も有する塗膜が求められている。

## 【0007】

一方、着雪を防止する技術である、少なくとも上記特許文献 3 ~ 9 に記載の塗膜によれ  
ば、塗膜が雨水をはじいてしまうことに起因して、防汚性（セルフクリーニング）を付与

10

20

30

40

50

することが困難である。よって、滑雪性と防汚性とを両立する塗膜も求められている。

【0008】

また、道路交通標識、遮音壁等のように、付着した雪が比較的容易に（重力で）落ちることが期待できる部材と比べて、建築物の屋根、太陽光発電パネル等のように、水平に近い低角度で設置される部材の場合には、より高い着雪防止性が求められる。しかし、このような高い滑雪性に応えられる塗膜も提案されていない。

【0009】

さらに、部材が使用される地域又は季節によって、雪の性質は異なる。例えば、水分を多く含んだボタ雪と水分の少ない粉雪とでは、雪自体の着雪のしやすさが大きく異なる。地域によって使用する塗膜を変えることは可能ではあるものの、季節によって塗膜を変えることは困難であるため、雪の性質に依存しない滑雪性を部材に付与することができる塗膜が求められている。

10

【0010】

他に、特に近年では、LEDを用いている信号機、ヘッドランプ、及びレンズ、自動車のヘッドランプ、屋外用表示板等において、それらの部材表面の温度が従来の光源を用いた場合よりも低いことに起因して、より着雪が進むという問題が生じている。これらの特定の部材に対しては、より高い水準の滑雪性を付与できる塗膜が求められている。

【0011】

そこで、本発明は、防汚性及び密着性に優れた塗膜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】

20

【0012】

本発明者らは、上記従来技術の課題を解決すべく鋭意検討した結果、金属酸化物と重合体粒子とを含み、十点平均粗さ（ $R_z$ ）が特定範囲内にある塗膜が、防汚性及び密着性に優れることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0013】

すなわち、本発明は以下のとおりである。

[1]

金属酸化物と重合体粒子とを含み、  
十点平均粗さが、5 nm以上300 nm以下である、  
塗膜。

30

[2]

前記十点平均粗さに対する算術平均粗さが、0.0以上3.0以下である、  
[1]に記載の塗膜。

[3]

水接触角が、40度以下である、  
[1]又は[2]に記載の塗膜。

[4]

塗膜表面の水酸基存在割合が、0.03以上0.2以下である、  
[1]～[3]のいずれかに記載の塗膜。

[5]

塗膜の空隙率が、20%未満である、  
[1]～[4]のいずれかに記載の塗膜。

40

[6]

前記金属酸化物の平均粒子径が、1.0 nm以上400 nm以下である、  
[1]～[5]のいずれかに記載の塗膜。

[7]

前記重合体粒子の平均粒子径が、10 nm以上800 nm以下である、  
[1]～[6]のいずれかに記載の塗膜。

[8]

基材の少なくとも片面に、金属酸化物と重合体エマルジョン粒子とを含むコーティング

50

組成物を、塗布及び乾燥して得られる、

[ 1 ] ~ [ 7 ] のいずれかに記載の塗膜。

[ 9 ]

基材と直接接触する塗膜であって、基材と直接接触する面に少なくとも1層の中間層を備える、

[ 1 ] ~ [ 8 ] のいずれかに記載の塗膜。

[ 1 0 ]

前記中間層は、ウレタン樹脂、アクリルウレタン樹脂、カチオン性樹脂、及びアクリルシリコン樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む、

[ 9 ] に記載の塗膜。

10

[ 1 1 ]

前記中間層は、ハードコート層を含み、

前記ハードコート層は、金属酸化物を含む、

[ 9 ] に記載の塗膜。

[ 1 2 ]

前記ハードコート層は、下記式(1)で表される原子団を1分子中に3~20個有する多官能シランをさらに含む、

[ 1 1 ] に記載の塗膜。



(式中、 $R^1$ は水素、炭素数1~10のアルキル基、アルケニル基若しくはアルキニル基、又はアリール基を示し、これらの置換基上にさらにハロゲン基、ヒドロキシ基、メルカプト基、アミノ基、(メタ)アクリロイル基、又はエポキシ基を有していてもよく、 $X$ は、加水分解基を示し、 $n$ は、0~2の整数であり、 $A$ は、メチレン基を2~20個含む部位を示し、メチレン基上にさらに置換基を有してもよい。)

20

[ 1 3 ]

着雪防止用又は防曇用である、

[ 1 ] ~ [ 1 2 ] のいずれかに記載の塗膜。

[ 1 4 ]

金属酸化物と重合体エマルジョン粒子とを含むコーティング組成物を塗布する、塗布工程と、

30

5.0 以上80 以下で乾燥する、乾燥工程と、

30 以上150 以下、及び湿度40%RH以上100%RH以下の環境下で養生する、養生工程と、

を有する、[ 1 ] ~ [ 1 3 ] のいずれかに記載の塗膜の製造方法。

[ 1 5 ]

前記塗布工程は、スプレーコーティング法で塗布、又はDIPコーティング法で基材の両面を同時に塗布する工程である、

[ 1 4 ] に記載の塗膜の製造方法。

[ 1 6 ]

着雪防止性を付与するための、金属酸化物と重合体エマルジョン粒子とを含むコーティング組成物の利用。

40

[ 1 7 ]

基材と、該基材上に[ 1 ] ~ [ 1 3 ] のいずれかに記載の塗膜とを含む、機能性部材。

[ 1 8 ]

設置角度を、地面に対して10度以上140度以下にして用いられる、

[ 1 7 ] に記載の機能性部材。

[ 1 9 ]

前記基材の形状が、非平面である、

[ 1 7 ] 又は[ 1 8 ] に記載の機能性部材。

50

[ 2 0 ]

[ 1 7 ] ~ [ 1 9 ] のいずれかに記載の機能性部材を備える、  
LED信号機、LEDヘッドランプ、LED用レンズ、ヘッドランプ、及び屋外用表示  
板からなる群より選択される、  
屋外用部材。

【発明の効果】

【 0 0 1 4 】

本発明に係る塗膜によれば、防汚性及び密着性に優れる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 5 】

【図 1】本実施形態における弾性回復率及び最大押込み変形量を説明するための F - h 曲線である。

【図 2】製造例 1 の塗膜を微小硬度試験に供した結果を示す F - h 曲線である。

【図 3】製造例 9 の塗膜を微小硬度試験に供した結果を示す F - h 曲線である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 6 】

以下、本発明を実施するための形態（以下、「本実施形態」という。）について、詳細に説明する。以下の本実施形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明を以下の内容に限定する趣旨ではない。本発明は、その要旨の範囲内で適宜変形して実施できる。

【 0 0 1 7 】

〔塗膜〕

本実施形態の塗膜は、金属酸化物と重合体粒子とを含み、十点平均粗さ（以下、「十点平均粗さ（Rz）」ともいう。）が 5 nm 以上 300 nm 以下である。金属酸化物と重合体粒子とを含むことにより、滑雪性、及び寒暖差に対する塗膜の耐クラック性に優れる。さらに、十点平均粗さ（Rz）が 5 nm 以上 300 nm 以下であることにより、防汚性と防曇性と密着性ととのバランスに優れた塗膜となる。

【 0 0 1 8 】

塗膜は、十点平均粗さ（Rz）が 5 nm 以上 300 nm 以下である。十点平均粗さ（Rz）がこのような範囲であることにより、密着性及び防汚性に優れた塗膜となる。十点平均粗さ（Rz）は、好ましくは 20 nm 以上 300 nm 以下、より好ましくは 20 nm 以上 200 nm 以下、さらに好ましくは 40 nm 以上 120 nm 以下である。十点平均粗さ（Rz）が 5 nm 以上であることにより、低温下においても滑雪性が優れ、十点平均粗さ（Rz）が 300 nm 以下であることにより、低角度における滑雪性に優れる。

【 0 0 1 9 】

十点平均粗さ（Rz）は、後述する金属酸化物及び重合体粒子の粒子径及びアスペクト比、並びに金属酸化物と重合体粒子との含有量比によって制御することができる。また、塗膜を構成するために塗布されるコーティング組成物において、金属酸化物と重合体エマルジョン粒子とをナノコンポジット化する、又は第三成分（後述するアルコキシシラン類等）を配合することで、金属酸化物と重合体エマルジョン粒子との高次構造を制御する方法、金属酸化物と重合体エマルジョン粒子の混合方法、アルコキシシラン類の加水分解速度による制御する方法、さらに、塗膜の製造方法における乾燥工程、養生工程の各種条件を制御することによっても、制御することができる。（数）平均粒子径が大きい金属酸化物又は重合体エマルジョン粒子を用いることにより、十点平均粗さ（Rz）は大きくなる傾向にある。

【 0 0 2 0 】

滑雪性向上の観点からも、十点平均粗さ（Rz）が 5 nm 以上 300 nm 以下である。雪の粒子は、塗膜の表面に着雪するとその界面で溶解し、その後再融着することによって、雪の滑性が妨げられていると推定できる。この推定を前提として、本実施形態の作用機序を次のように考えられる（ただし、作用機序はこれに限定されない）。本実施形態の塗膜は、塗膜の少なくとも十点平均粗さ（Rz）を制御することによって、着雪した雪粒子

10

20

30

40

50

と塗膜との接触面積を極めて小さくなることに起因して、塗膜と雪との界面での雪の粒子の溶解を抑制する。また、本実施形態の塗膜は、表面積が極めて大きいこと、塗膜の表面に親水性の官能基が多いこと及びN原子を含有する低分子成分が存在すること等の理由から、塗膜表面に吸着している水が、低温でも凝固しにくいことに起因して、速やかに溶解した雪の粒子を流し落とし、滑雪性が向上している。

【0021】

表面粗さの物性としては、十点平均粗さの他に算術平均粗さも知られている。本実施形態の塗膜は、算術平均粗さ（以下、「算術平均粗さ（Ra）」ともいう）が、5nm以上100nm以下であることが好ましく、より好ましくは5nm以上60nm以下であり、さらに好ましくは5nm以上20nm以下である。算術平均粗さが上記範囲にあることにより、雪の粒子の溶解を抑制する傾向にある。算術平均粗さが上記範囲にあるような塗膜を得るためには、例えば、金属酸化物及び重合体粒子の粒子径及びアスペクト比の調整、乾燥工程での条件制御で得る事ができる。

10

【0022】

十点平均粗さ及び算術平均粗さの表面粗さは、後述の実施例に記載する方法により測定することができる。

【0023】

十点平均粗さ（Rz）に対する算術平均粗さ（Ra）が、0.0以上3.0以下であることが好ましく、より好ましくは0.01以上2.0以下であり、さらに好ましくは0.02以上0.5以下であり、よりさらに好ましくは0.07以上0.1以下である。（Ra/Rz）が上記範囲にあることにより、雪の粒子の溶解を抑制する傾向にある。（Ra/Rz）が上記範囲にあるような塗膜を得るためには、上述したRz、Raの制御方法を組み合わせればよい。

20

【0024】

塗膜の水接触角は、滑雪性向上の観点から、40度以下であることが好ましく、より好ましくは30度以下であり、さらに好ましくは20度以下である。水接触角は、後述の実施例に記載する方法により測定することができる。

【0025】

本実施形態の塗膜は、滑雪性を有するため、着雪防止用であることが好適である。また、塗膜が着雪防止用として用いられるためには、後述する機能性部材に含まれて用いられることが好ましい。

30

【0026】

本実施形態の塗膜は、後述するヘイズ変化量を所定値以下に制御することができるため、防曇用であることが好適である。また、塗膜が防曇用として用いられるためには、後述する機能性部材に含まれて用いられることが好ましい。

【0027】

塗膜表面の水酸基存在割合は、滑雪性向上の観点から、0.03以上0.2以下であることが好ましく、より好ましくは0.05以上0.1以下であり、さらに好ましくは0.06以上0.08以下である。ここで、塗膜表面に存在するSiOHをフッ素化合物と反応させた後に、XPS測定を行い、得られたフッ素と珪素との濃度比を塗膜表面の水酸基存在割合とする。具体的には、後述の実施例に記載する方法により測定することができる。

40

【0028】

塗膜の空隙率は、滑雪性向上の観点から、20%未満であることが好ましく、より好ましくは15%以下であり、さらに好ましくは10%以下である。ここで、空隙率%は以下のように定義される。

$$\text{空隙率}(\%) = (1.46 - (550 \text{ nmにおける膜の屈折率})) / 0.46 \times 100 \dots (2)$$

式(2)における屈折率は、反射分光膜厚計（大塚電子製 型式：FE-3000）を用い、230～800nmの波長ごとの反射率を測定し、ガラス基材の裏側に対して、上記

50

反射分光膜厚計を用いてガラス基材の屈折率を測定して求める。さらに、膜側の230～800nm間を2nm間隔でのガラス基材と膜とで干渉している反射した光の強度を測定し、測定した波長ごとのガラス基材の屈折率及び干渉している反射した光の強度を用い、膜の屈折率及び膜厚を計算上サーチすることで最小二乗法により測定値のフィッティングを行い、膜の屈折率及び膜厚(nm)を求める。ここで、空気の屈折率を1、シリカの屈折率を1.46とした。

#### 【0029】

##### <金属酸化物>

本実施形態の金属酸化物は、金属の酸化物が粒子状に形成されている。金属酸化物としては、以下に限定されるものではないが、例えば、ケイ素、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、亜鉛、スズ、インジウム、ガリウム、ゲルマニウム、アンチモン、モリブデン等の酸化物が挙げられる。この中でも、シリカ(ケイ素酸化物)、ジルコニア(ジルコニウム酸化物)が好ましい。これらの金属酸化物は、1種のみを単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。ここで、粒子状とは、後述するアスペクト比が3.0以上の金属酸化物も含む。

10

#### 【0030】

金属酸化物の平均粒子径は、1.0nm以上400nm以下であることが好ましく、より好ましくは1.0nm以上100nm以下であり、さらに好ましくは1.0nm以上50nm以下であり、よりさらに好ましくは1.0nm以上10nm以下である。金属酸化物の数平均粒子径を上記範囲に調整することにより、塗膜としたときの十点平均粗さ等の表面粗さを制御することができる傾向にある。1.0nm以上100nm以下の範囲にある金属酸化物を得るためには、例えば、市販の平均粒子径が既知の金属酸化物を複数種組み合わせ平均粒子径を制御すればよい。また例えば、開口の大きさが既知のふるいを用いることにより、金属酸化物の平均粒子径を制御することもできる。

20

#### 【0031】

ここで、金属酸化物の平均粒子径とは、当該金属酸化物が一次粒子の形で存在している場合には一次粒子径を、凝集粒子の形で存在している場合は凝集粒子径(二次粒子径)の平均粒子径であるものとする。また、上記平均粒子径は、以下の方法により求めることができる。

#### 【0032】

すなわち、金属酸化物が100個～200個を写るように調整した後に、その金属酸化物を透過型顕微鏡(TEM)で撮影する。撮影した写真の中に存在している金属酸化物の粒子径(二軸平均径、すなわち短径と長径との平均値)を測定し、測定された各粒子径の平均値を算出する。この各粒子径の平均値を、金属酸化物の平均粒子径とすることができる。

30

#### 【0033】

金属酸化物のアスペクト比(短径に対する長径の比率)は、特に限定されないが、3.0以上であってもよい。金属酸化物としては、例えば、(微)粒子である一次粒子が数珠状に連結した複合粒子、繊維状粒子、針状粒子、板状粒子、及びそれらの中空粒子が挙げられる。

40

#### 【0034】

##### <重合体粒子>

重合体粒子の重合体としては、以下に限定されるものではないが、例えば、ポリウレタン系重合体、ポリエステル系重合体、ポリ(メタ)アクリレート系重合体、ポリ(メタ)アクリレート-シリコン系共重合体が挙げられる。この中でも、ポリ(メタ)アクリレート-シリコン系共重合体が好ましい。また、重合体粒子の中でも、コアシェル型の重合体粒子であることが好ましく、コアの主成分としてシリコン系重合体を含み、シェルの成分としてアクリルアミドが共重合されたポリ(メタ)アクリレート-シリコン系共重合体を含む重合体粒子が好ましい。

#### 【0035】

50

重合体粒子の平均粒子径（一次粒子の数平均粒子径）は、3.0 nm以上800 nm以下であることが好ましく、より好ましくは5.0 nm以上800 nm以下であり、さらに好ましくは10.0 nm以上800 nm以下である。重合体粒子の平均粒子径を上記範囲に調整することにより、十点平均粗さ等の塗膜の表面粗さを制御することができる傾向にある。重合体粒子の平均粒子径は、10.0 nm以上100 nm以下であることがよりさらに好ましく、さらにより好ましくは20 nm以上90 nm以下であり、特に好ましくは25 nm以上50 nm以下である。平均粒子径が上記範囲にあるような重合体粒子を得るためには、後述する重合体エマルジョン粒子の数平均粒子径を制御すればよい。重合体粒子の平均粒子径は、後述の実施例に記載する方法により測定することができる。

#### 【0036】

十点平均粗さ等の表面粗さを所望の範囲に制御する観点から、重合体粒子の平均粒子径よりも金属酸化物の平均粒子径が小さい方が好ましい。また、重合体粒子の粒子数（ $n_B$ ）と金属酸化物の粒子数（ $n_A$ ）が、 $n_B < n_A$ の関係にあることが好ましく、 $(n_A / n_B) > 1.2$ の関係にあることがより好ましい。粒子数（ $n_A$ ）、粒子数（ $n_B$ ）は、各々の比重、粒子径、及び質量から計算できる。具体的には、粒子径 =  $d$ 、比重 =  $\rho$  として、粒子総質量 1 g 中の粒子数  $d = \{ (1 / \rho) / (4 / 3 \times d^3) \} \times 10^{21}$  個の式から計算できる。

#### 【0037】

ここで、重合体粒子の一部が、金属酸化物を構成する成分又は後述する成分で被覆されていても構わない。表面粗さを所望の範囲に制御する観点から、重合体粒子の表面の一部を金属酸化物で被覆し、引き続いて異なる金属酸化物で被覆することが好ましい。ここで、同種の金属酸化物を使用する場合は、粒径が異なる金属酸化物を使用することができる。

#### 【0038】

< 基材 >

本実施形態の塗膜は、塗膜を所望の形状で固定するために、基材を備えることが好ましい。塗膜は、この基材の少なくとも片面に、後述する金属酸化物と重合体エマルジョン粒子とを含むコーティング組成物を、塗布及び乾燥して得られることが好ましい。基材の成分としては、以下に限定されるものではないが、金属、樹脂、及びそれらの組み合わせが挙げられる。樹脂の具体例としては、以下に限定されるものではないが、例えば、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレンテレフタレート、ABS樹脂、及びそれらの複合物が挙げられる。この中でも、ポリカーボネートが、基材の強度の点から好ましい。

#### 【0039】

基材の形状としては、以下に限定されるものではないが、例えば、平板状、非平板状、曲面、凹凸形状、及びそれらの組合せが挙げられる。

#### 【0040】

塗膜は、基材と直接接触する塗膜であって、基材と直接接触する面に少なくとも1層の中間層をさらに備えることが、密着性及び寒暖差に対する耐クラック性の観点から好ましい。中間層とは、塗膜の最表面層と基材との間に位置する層をいう。

#### 【0041】

中間層の含有成分は、以下に限定されるものではないが、例えば、アクリルエマルジョン樹脂、スチレンエマルジョン樹脂、アクリルスチレンエマルジョン樹脂、アクリルシリコーンエマルジョン樹脂、シリコーンエマルジョン樹脂、ウレタン樹脂、ウレタンエマルジョン樹脂、アクリルウレタン樹脂、アクリルシリコーン樹脂カチオン性樹脂が挙げられる。この中でも、中間層は、ウレタン樹脂、アクリルウレタン樹脂、カチオン性樹脂、及びアクリルシリコーン樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むことが、密着性、柔軟性の観点から好ましい。密着性の観点からは、ウレタンエマルジョン樹脂が好ましい。これらの中間層の成分は、1種のみを単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

#### 【0042】

10

20

30

40

50

アニオン型ポリウレタン樹脂の市販品として、以下に限定されるものではないが、例えば、第一工業製薬社製商品名「スーパーフレックス126」、「スーパーフレックス130」、「スーパーフレックス150」、「スーパーフレックス170」、「スーパーフレックス210」、「スーパーフレックス300」、「スーパーフレックス420」、「スーパーフレックス460」、「スーパーフレックス470」、「スーパーフレックス740」、「スーパーフレックス800」、「スーパーフレックス860」；DMS社製商品名「NeoRez R-9660」、「NeoRez R-972」、「NeoRez R-9637」、「NeoRez R-9679」、「NeoRez R-989」、「NeoRez R-2150」、「NeoRez R-966」、「NeoRez R-967」、「NeoRez R-9603」、「NeoRez R-940」、「NeoRez R-9403」；三洋化成社製商品名「ユーコートUX-485」、「ユーコートUWS-145」、「パーマリンUA-368T」、「パーマリンUA-200」、「ユープレンUXA307」；DSM社製商品名「NeoRez R-600」、「NeoRez R-650」、「NeoRez R-9617」、「NeoRez R-9621」、「NeoRez R-9330」が挙げられる。非イオン型ポリウレタン粒子の市販品として、以下に限定されるものではないが、例えば、第一工業製薬社製商品名「スーパーフレックス500M」、「スーパーフレックスE2000」、「スーパーフレックスE4800」が挙げられる。カチオン型ポリウレタン粒子の市販品として、以下に限定されるものではないが、例えば、第一工業製薬社製商品名「スーパーフレックス620」、「スーパーフレックス650」が挙げられる。

10

20

#### 【0043】

本実施形態の塗膜は、耐擦過性の観点からハードコート層を含むことができる。ハードコート層の十点平均粗さが上述の十点平均粗さの範囲（5nm以上300nm以下）にある場合は、塗膜の最表面がハードコート層であってもよい。また、塗膜における中間層がハードコート層を含んでいてもよい。

#### 【0044】

本実施形態のハードコート層は、微小硬度試験から測定される弾性回復率 $W_{ER}$ が、0.55以上であり、かつ、最大押込み変形量 $h_{max}$ が、 $0.20\mu\text{m}$ 以上 $0.50\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。このように構成されているため、ハードコート層は、単層でも優れた擦過性と柔軟性とを両立でき、透明性にも優れる。

30

#### 【0045】

##### [微小硬度試験]

本実施形態における微小硬度試験とは、フィッシャー・インストルメンツ製フィッシャースコープ（型番：H-100CS）を用いた押込み試験（試験条件；圧子：ピッカーズ四角錐ダイヤモンド圧子、荷重条件： $1\text{mN}/20\text{sec}$ 、クリープ： $5\text{sec}$ 、除荷条件： $-1\text{mN}/20\text{sec}$ 、測定荷重範囲 $0.4\text{mN}\sim 1\text{mN}$ 、荷重時および除荷時にそれぞれ200点ずつ等間隔に測定、クリープ時に10点等間隔に測定）をいう。この微小硬度試験は、一定荷重を加えてできる圧痕（くぼみ）の面積又は深さから変形のしにくさ（硬さ）を評価するものであり、図1のような $F$ （荷重）- $h$ （押込み変形量）曲線が得られる。ここで図1において、塗膜に圧子で連続的に0（ゼロ）から $F$ まで荷重をかけたときの塗膜の押込み変形量を本実施形態でいう最大押込み変形量 $h_{max}$ とすると、塗膜が $h_{max}$ 変形するために使用されたエネルギー（初期塑性変形エネルギー： $E_{p, initial}$ ）は下記式（3）で与えられる。

40

#### 【0046】

##### 【数1】

$$E_{p, initial} = \int_0^{h_{max}} F_1(h) \quad (3)$$

#### 【0047】

その後、除荷（荷重ゼロ）したときに変形量が $h_{min}$ まで戻るとすると、 $h_{max}$ から $h_{min}$ まで変形量が戻る際に使用されたエネルギー（弾性回復エネルギー： $E_e$ ）は

50

下記式(4)で与えられる。

【0048】

【数2】

$$E_e = \int_{h_{max}}^{h_{min}} F_2(h) \quad (4)$$

【0049】

したがって、最終的にこの微小硬度試験で塑性変形に使用されたエネルギー  $E_p$  は、下記式(5)で与えられる。

$$E_p = E_{p, initial} - E_e \quad (5)$$

10

【0050】

本実施形態における弾性回復率  $W_{ER}$  は、微小硬度試験で消費された全エネルギーのうち弾性回復性に使用されたエネルギーの割合を示したものをいい、下記式(6)で与えられる。

$$W_{ER} = E_e / (E_e + E_p) \quad (6)$$

【0051】

ここで、同様の押し込み試験により得られうる従来の材料硬さの指標であるマルテンス硬さやビッカース硬さと、本実施形態における弾性回復率及び最大押し込み変形量との違いについて説明する。マルテンス硬さは、図1の荷重  $F$  と最大押し込み変形量  $h_{max}$  の乗で表される材料硬さであり、押し込み試験より簡便に材料の硬さを計算するといった特長があるが、材料の弾性・塑性が考慮されないため、同じ荷重を与えたときの変形量が同じでも、その後、ゴムのように変形が回復する材料と柔らかいゼリーのように変形が回復しない材料の差を判別することができない。

20

【0052】

ビッカース硬さは、押し込み試験後に塗膜表面に形成された圧痕の大きさを試験機に付随している顕微鏡で観察し、圧痕の対角線長さから求めた硬度で、マルテンス硬さと比較して弾性を考慮した物性値となっているものの、 $F_2(h)$  が線形関数で無い場合を考慮すると、塗膜の弾性が必ずしも結果に反映されるとはいえず、正確さからは改良の余地があるといえる。

【0053】

一方、本実施形態における弾性回復率及び最大押し込み変形量により硬度を評価した場合、例えば、弾性回復率が同様に高い材料であっても最大押し込み量が大きい場合は、ゴムのようない材料であることが判別できたり、最大押し込み量が小さい場合は、鋼金属のような硬い材料であることが分かる。

30

【0054】

ここで、本実施形態における弾性回復率  $W_{ER}$  のとりうる値は0  $W_{ER}$  1であり、ハードコート層が衝撃を受けた時に傷がつかない(つまり耐擦過性の)観点から、当該弾性回復率  $W_{ER}$  が0.55以上であり、この範囲であれば値が大きいほど好ましい。より具体的には、弾性回復率  $W_{ER}$  が0.60以上であると好ましく、より好ましくは0.65以上である。また本実施形態のハードコート塗膜は、衝撃を受けた時の衝撃吸収能の観点から、最大押し込み変形量  $h_{max}$  が0.20以上0.50以下であり、好ましくは最大押し込み変形量  $h_{max}$  が0.20以上0.40以下、より好ましくは最大押し込み変形量  $h_{max}$  が0.25以上0.40以下である。

40

【0055】

ハードコート層は、金属酸化物を含むことができる。ここで、金属酸化物は塗膜に用いられる上述の金属酸化物と同様のものが挙げられ、この中でもシリカが好ましい。また、ハードコート層は、塗膜に用いられるものと同様の重合体粒子や加水分解性珪素化合物をさらに含むこともできる。

【0056】

ハードコート層の弾性回復率は及び最大押し込み変形量は、具体的には、後述する実施例

50

に記載の方法により測定される。なお、弾性回復率及び最大押込み変形量は、例えば、架橋密度、架橋剤の種類、塗膜乾燥及び熱処理の温度・時間、架橋剤の添加量、金属酸化物/加水分解性珪素化合物/重合体粒子の存在比、各成分の粒子径、塗膜厚、加水分解性珪素化合物の官能基数やアルキル基の長さ等によって適宜調整できる。より具体的には、例えば、金属酸化物及び加水分解性珪素化合物に対する重合体粒子の組成比を増加させること、多官能の加水分解性珪素化合物を使用すること（後述する加水分解性珪素化合物：式（10）よりも加水分解性珪素化合物：式（9）が好ましい）、後述する式（1）で表される加水分解性珪素化合物における $R^2$ の炭素数を1～6に調整すること等により、弾性回復率の値が増加する傾向にある。また、金属酸化物及び重合体粒子の粒径を小さくすること、金属酸化物の含有量を増加させること、ハードコート層の膜厚を増加させること、ハードコート層製造の際に熱処理の温度及び時間を増加させること等により、「最大押込み変形量」の値が減少する傾向にある。

10

**【0057】**

本実施形態のハードコート層は、擦過性の観点から、下記で示されるヘイズ変化量が5.0以下であることが好ましく、より好ましくは3.0以下であり、さらに好ましくは1.5以下である。

**【0058】**

JIS K7136に規定される方法により、下記スチールウール試験前のハードコート塗膜のヘイズ値（ $H_0$ ）を測定する。更に、スチールウール試験として、ハードコート塗膜をスチールウール（#0）を用いて圧力は130～150 gf/cm<sup>2</sup>、速度は約1 cm/秒にて往復5回擦る。前記スチールウール試験により表面に生じたスチールウールの粉を除去した後、再度ヘイズ値を測定する（ $H_1$ ）。スチールウール試験前後のヘイズの差（ $H_1 - H_0$ ）をヘイズ変化量と定義する。

20

**【0059】**

本実施形態のハードコート層は、その膜厚（厚さ）が200 μm以下であると好ましく、0.1 μm以上200 μm以下であるとより好ましく、1 μm以上150 μm以下であるとさらに好ましく、5 μm以上100 μm以下であるとよりさらに好ましく、5 μm以上50 μm以下であるとさらに好ましい。膜厚が0.1 μm以上200 μm以下の範囲にあることにより、光学特性を低下させずに、より良好な擦過性を発現できる傾向にある。ここで、ハードコート塗膜の膜厚は、その膜を50%RHの恒温恒湿の室内で十分に静置した後、公知の膜厚計（例えば、株）スペクトラスコープ製、品番：MHAA-100W）を用いて測定される値をいう。

30

**【0060】**

ハードコート層の膜厚は、例えば、塗工溶液の固形分量、塗工WET膜厚、塗工速度、塗膜成分のモルフォロジ制御等によって、その数値を上記範囲に調整することができる。

**【0061】**

本実施形態に係るハードコート層の少なくとも1面に形成された粘着剤層をさらに備えてもよい。粘着剤層としては、一般的に使用される粘着剤を用いることができ、特に限定されず、例えば、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、ゴム・エラストマーなどが挙げられるが、アクリル系樹脂、アクリルウレタン系樹脂、ウレタン系樹脂、シリコーン系樹脂等が好ましい。また、上記粘着剤は、必要に応じて、任意の適切な添加剤を含んでもよい。添加剤としては、以下に限定されないが、例えば、架橋剤、粘着付与剤、可塑剤、顔料、染料、充填剤、老化防止剤、導電材、紫外線吸収剤、光安定剤、剥離調整剤、軟化剤、界面活性剤、難燃剤、酸化防止剤等が挙げられる。架橋剤としては、イソシアネート系架橋剤、エポキシ系架橋剤、カルボジイミド系架橋剤、オキサゾリン系架橋剤、アジリジン系架橋剤、アミン系架橋剤過酸化物系架橋剤、メラミン系架橋剤、尿素系架橋剤、金属アルコキシド系架橋剤、金属キレート系架橋剤、金属塩系架橋剤等が挙げられる。

40

**【0062】**

上記粘着剤層の厚さは、好ましくは0.1 μm以上100 μm以下であり、より好ましくは0.5 μm以上50 μm以下である。

50

## 【0063】

また本実施形態に係るハードコート層の少なくとも1面に機能層をさらに備えてもよい。機能層としては、以下に限定されないが、例えば、反射防止層、偏光層、衝撃吸収層等が挙げられる

## 【0064】

〔塗膜の製造方法〕

本実施形態の塗膜の製造方法は、金属酸化物(A)（「成分(A)」、「(A)成分」ともいう）と重合体エマルジョン粒子(B)（「成分(B)」、「(B)成分」ともいう）を含むコーティング組成物を基材に塗布する塗布工程と、5.0以上80以下で乾燥する乾燥工程と、30以上150以下、及び湿度40%RH以上100%RH以下の環境下で養生する養生工程と、を有する。

10

## 【0065】

〔塗布工程〕

本実施形態の塗布工程は、後述するようにして調製したコーティング組成物を、目的とする所定の材料(基材)に塗布する。

## 【0066】

<コーティング組成物>

本実施形態のコーティング組成物は、金属酸化物(A)と重合体粒子を形成する重合体エマルジョン粒子(B)とを含む。コーティング組成物は、金属酸化物(A)と重合体エマルジョン粒子(B)とを含み、上述した塗膜に着雪防止性を付与するために用いられることが好ましい。また、コーティング組成物は、アルコキシシラン類（「アルコキシシラン類(C)」、「成分(C)」、「(C)成分」ともいう）をさらに含むことが好ましい。アルコキシシラン類(C)を含むことによって、塗膜の表面粗さを所望の範囲に制御し、かつ、基材との密着性をより優れたものにすることができる傾向にある。特に、本実施形態の塗膜を地面に対して低角度に設置される部材(例えば、住宅の屋根材)の塗膜として用いる場合には、金属酸化物(A)及びアルコキシシラン類(C)を含むことに起因して、表面に親水性を付与することができるため好ましい。

20

## 【0067】

<金属酸化物(A)>

コーティング組成物に含まれる金属酸化物(A)は、金属酸化物が液体中に分散しているコロイド(ゾル)の状態であることが好ましい。コロイドとしては、特に限定されないが、例えば、コロイダルシリカ、コロイダルジルコニア、乾式シリカ(フュームドシリカ)が挙げられる。

30

## 【0068】

金属酸化物(A)を形成する材料の市販品としては、以下に限定されるものではないが、例えば、日産化学工業株式会社製商品名「スノーテックス-O(登録商標)」、「スノーテックス-OS(登録商標)」、「スノーテックス-OXS(登録商標)」、「スノーテックス-O40(登録商標)」、「ライトスター(登録商標)」; Nalco Company社製水分散コロイダルシリカ 商品名「NALCO1115」、「ナノユースZR-40BL(登録商標)」、「ナノユースZR-30BS(登録商標)」、「ナノユースZR-30BFN(登録商標)」、「ナノユースZR-30AL(登録商標)」、「ナノユースZR-20AS(登録商標)」、「ナノユースZR-30AH(登録商標)」、「セルナックスCX-Z330H(登録商標)」、「セルナックスCX-Z610M(登録商標)」、「セルナックスCX-Z410K(登録商標)」が挙げられる。また、気相法で作製したシリカとしては、日本アエロジル社製商品名「フュームドシリカA200」、「フュームドシリカA300」、「フュームドシリカA380」が挙げられる。これらは、水に分散して用いることができる。他にも、日産化学工業株式会社製商品名「スノーテックス-OUP(登録商標)」、「スノーテックス-UP(登録商標)」、「スノーテックス-PSSO(登録商標)」、「スノーテックス-PSS(登録商標)」、アルミナゾル、擬ペーナイト系アルミナ、旭硝子株式会社製の鱗片状シリカ商品名「サンラブリー」が

40

50

挙げられる。

【0069】

上記の金属酸化物(A)は、1種のみを単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0070】

<重合体エマルジョン粒子(B)>

コーティング組成物に含まれる重合体エマルジョン粒子(B)は、特に低温時の基材密着性、及びクラック抑制の観点から、加水分解性珪素化合物(以下、「加水分解性珪素化合物(b1)」、単に「(b1)」ともいう)を重合して得られることが好ましく、より好ましくは、ビニル単量体(以下、「ビニル単量体(b2)」、単に「(b2)」ともいう)も重合して得られることがより好ましい。具体的には、水及び乳化剤の存在下で、加水分解性珪素化合物(b1)と、重合体エマルジョン粒子は、ビニル単量体(b2)とを重合して得られる、重合体エマルジョン粒子であることがより好ましい。

乳化剤としては、乳化作用と触媒としての機能を併せ持つことにより安定な重合性を発現するという観点からドデシルベンゼンスルホン酸及び又はそれらの誘導體や異性体た好ましい。乳化剤の添加量は、(B)成分の固形分100質量部に対して、重合安定性や粒子径制御の観点から0.1質量部から20質量部が好ましい。

【0071】

重合体エマルジョン粒子(B)の水相成分の含有率は、雪の粒子の溶解を抑制する観点から、1.0%以上30%以下であることが好ましく、より好ましくは5.0%以上15%以下である。含有率は、後述する実施例に記載の方法により測定できる。

【0072】

重合体エマルジョン粒子は、(b1)と(b2)とが共重合したもの、(b1)及び(b2)が、各々単独で重合したもの及びそれらの混合物及び複合物のいずれを含んでいてもよく、これらの2種以上を含んでいてもよい。

【0073】

加水分解性珪素化合物(b1)としては、以下に限定されるものではないが、例えば、下記式(7)で表される化合物及びその縮合生成物、シランカップリング剤が挙げられる。



(式(7)中、Wは、炭素数1~20のアルコキシ基、水酸基、炭素数1~20のアセトキシ基、ハロゲン原子、水素原子、炭素数1~20のオキシム基、エノキシ基、アミノキシ基、及びアミド基からなる群より選ばれる少なくとも1種の基を表す。Rは、直鎖状又は分岐状の炭素数が1~30個のアルキル基、炭素数5~20のシクロアルキル基、及び置換されていない又は炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基若しくはハロゲン原子で置換されている炭素数6~20のアリール基からなる群より選ばれる少なくとも1種の炭化水素基を表す。xは、1以上4以下の整数であり、yは、0以上3以下の整数である。また、 $x + y = 4$ である。)

【0074】

上記シランカップリング剤とは、ビニル重合性基、エポキシ基、アミノ基、メタクリル基、メルカプト基、イソシアネート基等の有機物と反応性を有する官能基が分子内に存在する、加水分解性珪素化合物である。この中では、ビニル重合性基を有するシランカップリング剤を用いることが、光学用途における塗膜の耐候性の観点から、より好ましい。

【0075】

加水分解性珪素化合物(b1)の具体例としては、以下に限定されるものではないが、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン等のテトラアルコキシシラン類；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、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリエトキシシラン、n

10

20

30

40

50

- ブチルトリメトキシシラン、n - ブチルトリエトキシシラン、n - ペンチルトリメトキシシラン、n - ヘキシルトリメトキシシラン、n - ヘプチルトリメトキシシラン、n - オクチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、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 - クロロプロピルトリメトキシシラン、3 - クロロプロピルトリエトキシシラン、3, 3, 3 - トリフロロプロピルトリメトキシシラン、3, 3, 3 - トリフロロプロピルトリエトキシシラン、3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、2 - ヒドロキシエチルトリメトキシシラン、2 - ヒドロキシエチルトリエトキシシラン、2 - ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、2 - ヒドロキシプロピルトリエトキシシラン、3 - ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、3 - ヒドロキシプロピルトリエトキシシラン、3 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3 - メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3 - イソシアナートプロピルトリメトキシシラン、3 - イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、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トリエトキシシラン、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、2 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、3 - (メタ)アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、3 - (メタ)アタクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、3 - (メタ)アクリロイルオキシプロピルトリ n - プロポキシシラン、3 - (メタ)アクリロイルオキシプロピルトリイソプロポキシシラン、3 - ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3 - ウレイドプロピルトリエトキシシラン等のトリアルコキシシラン類；ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジ - n - プロピルジメトキシシラン、ジ - n - プロピルジエトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、ジイソプロピルジエトキシシラン、ジ - n - ブチルジメトキシシラン、ジ - n - ブチルジエトキシシラン、ジ - n - ペンチルジメトキシシラン、ジ - n - ペンチルジエトキシシラン、ジ - n - ヘキシルジメトキシシラン、ジ - n - ヘキシルジエトキシシラン、ジ - n - ヘプチルジメトキシシラン、ジ - n - ヘプチルジエトキシシラン、ジ - n - オクチルジメトキシシラン、ジ - n - オクチルジエトキシシラン、ジ - n - シクロヘキシルジメトキシシラン、ジ - n - シクロヘキシ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、3 - (メタ)アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン等のジアルコキシシラン類；トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン等のモノアルコキシシラン類が挙げられる。

【0076】

加水分解性珪素化合物 (b1) は、縮合生成物であってもよい。かかる場合、縮合生成物のGPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) 測定によるポリスチレン換算重量平均分子量は、好ましくは200以上5000以下であり、より好ましくは300以上1000以下である。

【0077】

また、これらの加水分解性珪素化合物 (b1) は、1種のみを単独で使用してもよく、2種以上を混合して使用してもよい。

【0078】

加水分解性珪素化合物 (b1) の使用量は、特に低温時の基材密着性及びクラック抑制の観点から、得られる重合体エマルジョン粒子 (B) に対する質量比 ((b1) / (B)) として、0.1以上0.95以下の範囲であることが好ましい。ここで、重合体エマルジョン粒子 (B) の質量は、ビニル単量体 (b2) 及び加水分解性珪素化合物 (b1) が全て重合した場合に得られる重合生成物の質量であるものとする。

【0079】

ビニル単量体 (b2) としては、以下に限定されるものではないが、例えば、N - メチルアクリルアミド、N - メチルメタアクリルアミド、N - エチルアクリルアミド、N, N - ジメチルアクリルアミド、N, N - ジメチルメタアクリルアミド、N, N - ジエチルア

クリルアミド、N - エチルメタクリルアミド、N - メチル - N - エチルアクリルアミド、N - メチル - N - エチルメタクリルアミド、N - イソプロピルアクリルアミド、N - n - プロピルアクリルアミド、N - イソプロピルメタクリルアミド、N - n - プロピルメタクリルアミド、N - メチル - N - n - プロピルアクリルアミド、N - メチル - N - イソプロピルアクリルアミド、N - アクリロイルピロリジン、N - メタクリロイルピロリジン、N - アクリロイルピペリジン、N - メタクリロイルピペリジン、N - アクリロイルヘキサヒドロアゼピン、N - アクリロイルモルホリン、N - メタクリロイルモルホリン、N - ビニルピロリドン、N - ビニルカプロラクタム、N , N ' - メチレンビスアクリルアミド、N , N ' - メチレンビスメタクリルアミド、N - ビニルアセトアミド、ダイアセトンアクリルアミド、ダイアセトンメタクリルアミド、N - メチロールアクリルアミド、N - メチロールメタクリルアミド、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート四級化物が挙げられる。

10

## 【 0 0 8 0 】

上記(メタ)アクリレートとしては、以下に限定されるものではないが、例えば、アルキル部の炭素数が1～50の(メタ)アクリル酸アルキルエステル、及びエチレンオキシド基の数が1～100個の(ポリ)オキシエチレンジ(メタ)アクリレートが挙げられる。

## 【 0 0 8 1 】

アルキル部の炭素数が1～50の(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、以下に限定されるものではないが、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n - ブチル、(メタ)アクリル酸2 - エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸メチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ドデシルが挙げられる。

20

## 【 0 0 8 2 】

エチレンオキシド基の数が1～100個の(ポリ)オキシエチレンジ(メタ)アクリレートとしては、以下に限定されるものではないが、例えば、ジ(メタ)アクリル酸エチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸ジエチレングリコール、メトキシ(メタ)アクリル酸ジエチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸テトラエチレングリコールが挙げられる。

30

## 【 0 0 8 3 】

(b2)の他に併用できるビニル単量体(「ビニル単量体(b3)」、単に「(b3)」ともいう。)として、以下に限定されるものではないが、例えば、スチレン、ビニルトルエン等の芳香族ビニル化合物；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物；(メタ)アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸、マレイン酸等の2塩基酸のハーフエステル等のカルボキシル基含有ビニル単量体；2 - ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2 - ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3 - ヒドロキシプロピ(メタ)アクリレート、2 - ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3 - ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4 - ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸のヒドロキシアルキルエステル；ジ - 2 - ヒドロキシエチルフマレート、モノ - 2 - ヒドロキシエチルモノブチルフマレート等のフマル酸のヒドロキシアルキルエステル；アリルアルコール及びエチレンオキシド基の数が1～100個の(ポリ)オキシエチレンモノ(メタ)アクリレート；プロピレンオキシド基の数が1～100個の(ポリ)オキシプロピレンモノ(メタ)アクリレート；「ブラクセルFM、FAモノマー」(ダイセル化学(株)製の、カプロラクトン付加モノマーの商品名)、その他の、 - エチレン性不飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステル類等の水酸基含有ビニル単量体、グリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル、アリルジメチルグリシジルエーテル等のエポキシ基含有ビニル単量体；ダイアセトンアクリルアミド等のカルボニル含有ビニル単量体が挙げられる。また、反応性乳化剤としてのスルホン酸基又はスルホネート基を有するビニル単量体(b3)とし

40

50

ては、以下に限定されるものではないが、例えば、ラジカル重合性の二重結合を有し、かつスルホン酸基のアンモニウム塩、ナトリウム塩又はカリウム塩である基により一部が置換された、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 2 ~ 4 のアルキルエーテル基、炭素数 2 ~ 4 のポリアルキルエーテル基、炭素数 6 又は 10 のアリアル基及びコハク酸基からなる群から選ばれる置換基を有する化合物；スルホン酸基のアンモニウム塩、ナトリウム塩又はカリウム塩である基が結合しているビニル基を有するビニルスルホネート化合物が挙げられる。

【0084】

上記スルホン酸基のアンモニウム塩、ナトリウム塩又はカリウム塩である基により一部が置換されたコハク酸基を有する化合物としては、以下に限定されるものではないが、例えば、アリルスルホコハク酸塩が挙げられる。これらの市販品としては、以下に限定されるものではないが、例えば、「エレミノール」S - 2」（三洋化成（株）製商品名）、「ラテムル S - 120」、「ラテムル S - 180A」、「ラテムル S - 180」（花王（株）製商品名）が挙げられる。スルホン酸基のアンモニウム塩、ナトリウム塩又はカリウム塩である基により一部が置換された、炭素数 2 ~ 4 のアルキルエーテル基又は炭素数 2 ~ 4 のポリアルキルエーテル基を有する化合物としては、以下に限定されるものではないが、例えば、「アクアロン HS - 10」、「アクアロン KH - 1025」（第一工業製薬（株）製商品名）、「アデカリアソープ SE - 1025N」、「アデカリアソープ SR - 1025」（旭電化工業（株）製商品名）が挙げられる。

【0085】

水酸基含有ビニル単量体、エポキシ基含有ビニル単量体、又はカルボニル基含有ビニル単量体を使用すると、重合体エマルジョン粒子（B）が反応性を有するものとなる。その反応性により、ヒドラジン誘導体、カルボン酸誘導体、又はイソシアネート誘導体により架橋させることによって、塗膜の弾性が向上することに起因して、低温でのクラック発生を抑制可能となる傾向にある。

【0086】

基材に対する密着性の観点から、重合体エマルジョン粒子（B）に用いられるビニル単量体（b2）は、単量体の総量（100質量％）に対して、5.0質量％以上80質量％以下であることが好ましく、より好ましくは10質量％以上50質量％以下であり、さらに好ましくは15質量％以上40質量％以下である。（b2）が80質量％以下であることで、塗膜の耐候性に優れる傾向にあり、5.0質量％以上であることにより、基材に対する密着性が向上する傾向にある。

【0087】

上述したハードコート層に重合体粒子（B）を用いる場合には、コア/シェル層構造を有していることが好ましい。さらには、重合体粒子（B）は、コア層とシェル層とにおいて、柔軟性が異なるものであることが好ましく、ハードコート塗膜の弾性の観点からシェル層がコア層よりも硬度が高いことがより好ましい。つまりコア層がシェル層よりも柔軟であることが好ましい。

【0088】

ハードコート層の硬度は、例えば、シェル層に加水分解性珪素化合物（b1）を含有させることで制御できる。すなわち、ハードコート塗膜の硬度は、前記加水分解性珪素化合物（b1）として、加水分解性官能基を3個以上含む加水分解性珪素化合物（b1-3）を用い、当該加水分解性官能基を3個以上含む加水分解性珪素化合物（b1-3）の、前記2級及び/又は3級アミド基を有するビニル単量体（b2-2）と全加水分解性珪素化合物（b1）の合計量に対する質量比率を規定することにより制御することができる。

【0089】

さらに、シェル層中における、加水分解性官能基を3個以上含む加水分解性珪素化合物（b1-3）成分の割合が、全加水分解性珪素化合物（b1）と、前記2級及び/又は3級アミド基を有するビニル単量体（b2-2）との合計量に対する質量比率で、 $0.01 < (b1-3) / ((b1) + (b2-2)) < 0.20$  が好ましく、 $0.1 < (b1-$

10

20

30

40

50

3) / ((b1) + (b2 - 2)) < 0.3 がより好ましい。これによりハードコート塗膜の強度がより向上する傾向にある。

【0090】

さらにまた、ハードコート塗膜の強度を向上する目的で、コア層中における、加水分解性官能基を3個以上含む加水分解性珪素化合物(b1-3)成分の割合が、全加水分解性珪素化合物(b1)と、前記2級及び/又は3級アミド基を有するビニル単量体(b2-2)との合計量に対する質量比率で、(b1-3) / ((b1) + (b2 - 2)) 0.20とすることが好ましく、より好ましくは0.35以上である。

【0091】

なお、ハードコート塗膜の強度及び光学性能の観点から、前記重合体粒子(B)に含まれる、ビニル単量体(b2)の質量比率は、20質量%以上であることが好ましく、より好ましくは40質量%以上、さらに好ましくは50質量%以上である。コア層中のビニル単量体(b2)に限れば70質量%以上が好ましく、より好ましくは80質量%以上、さらには好ましくは90質量%以上である。

【0092】

<アルコキシシラン類(C)>

本実施形態の塗膜は、上述した金属酸化物(A)、重合体エマルジョン粒子(B)に加え、アルコキシシラン類(C)を、さらに含有してもよい。なお、上述した加水分解性珪素化合物(b1)は、重合体エマルジョン粒子(B)を構成する成分であり、成分(B)中に一体として組み込まれているため、アルコキシシラン類(C)は、成分(A)及び成分(B)とは別個独立して添加されるものであり、上述した加水分解性珪素化合物(b1)とは明確に区別される。

【0093】

アルコキシシラン類(C)は、下記式(8)、(9)、(10)及び(1)で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の加水分解性珪素化合物であることが好ましい。



(式(8)中、R<sup>1</sup>は、水素原子、又はハロゲン基、ヒドロキシ基、メルカプト基、アミノ基、(メタ)アクリロイル基、及びエポキシ基からなる群より選ばれる少なくとも1種を有してもよい、炭素数1~10のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、若しくはアリール基を表す。Xは、加水分解性基を表し、nは0~3の整数である。)

【0094】



(式(9)中、X<sup>3</sup>は、加水分解性基を表し、R<sup>2</sup>は、炭素数1~6のアルキレン基又はフェニレン基を表す。nは0又は1である。)

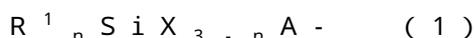
【0095】



(式(10)中、R<sup>3</sup>は、炭素数1~6のアルキル基を表す。nは2~8の整数である。)

【0096】

弾性回復率W<sub>E R</sub>の向上の観点から、下記式(1)で表される原子団を1分子中に3~20個有する多官能シランを使用することができる。



(式(1)中、R<sup>1</sup>は水素、炭素数1~10のアルキル基、アルケニル基若しくはアルキニル基、又はアリール基を示し、これらの置換基上にさらにハロゲン基、ヒドロキシ基、メルカプト基、アミノ基、(メタ)アクリロイル基、又はエポキシ基を有していてもよく、Xは加水分解性基を示し、nは、0~2の整数であり、Aは、メチレン基を2~20個含む部位を示し、メチレン基上にさらに置換基を有してもよい。)

【0097】

アルコキシシラン類(C)の具体例としては、以下に限定されるものではないが、例え

10

20

30

40

50

ば、テトラメトキシシランの部分加水分解縮合物（例えば、多摩化学工業社製の商品名「Mシリケート51」、コルコート社製の商品名「MSI51」、三菱化学社製の商品名「MS51」、「MS56」）、テトエトキシシランの部分加水分解縮合物（例えば、多摩化学工業社製の商品名「シリケート35」、「シリケート45」、コルコート社製の商品名「ESI40」、「ESI48」）、テトラメトキシシランとテトラエトキシシランとの共部分加水分解縮合物（例えば、多摩化学工業社製の商品名「FR-3」、コルコート社製の商品名「EMSi48」）が挙げられる。その他にも成分（C）として、例えば、信越化学社製の商品名「KBE-402」、「KBM-803」、「KBM-802」、「KBE-403」、「KBM-303」、「KBM-1403」、「KBM-9659」、「KBM-585」、「KBM-846」、「KBM-9007」、「KP-64」、「KP-851」、「KR-220L」、「KR-242A」、「KR-251」、「KC-89」、「KR-500」、「KR-400」、「KR-255」、「KR-271」、「KR-282」、「KR-300」、「KR-311」、「KR-212」、「KR-213」、「KR-9218」等の各種シランカップリング剤が挙げられる。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

#### 【0098】

アルコキシシラン類（C）は、縮合して縮合物（C'）を形成できる。縮合物（C'）の重量平均分子量は、ポリスチレン換算で、8000以上50000以下であることが好ましく、より好ましくは8000以上20000以下であり、さらに好ましくは8000以上10000以下であり、よりさらに好ましくは20000以上85000以下であり、さらにより好ましくは10000以上50000以下である。重量平均分子量が8000以上であることで、塗膜の親水性が維持される傾向にあり、50000以上であることにより、塗膜が脆くなり剥離することを抑制する傾向にある。重量平均分子量がこのような範囲にあるアルコキシシラン類（C）の縮合物を得るためには、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸のような酸触媒の存在下、水及びアルコールの混合溶媒中で酸の添加量、溶媒の混合比、反応温度、反応時間を制御すればよい。

#### 【0099】

本実施形態の塗膜を形成するコーティング組成物は、塗膜としたときの表面粗さの観点から、重合体エマルジョン粒子（B）に対する金属酸化物（A）の質量比（（A）/（B））が、10/100以上1000/100以下であることが好ましく、より好ましくは50/100以上300/100であり、さらに好ましくは80/100以上250/100である。

#### 【0100】

アルコキシシラン類（C）に対する金属酸化物（A）の質量比（（A）/（C））は、水接触角を所望の範囲に制御する観点から、0.5/100以上500/100以下であることが好ましく、より好ましくは5/100以上300/100であり、さらに好ましくは15/100以上100/100である。ここで、アルコキシシラン類（C）の質量とは、アルコキシシラン類（C）が完全に加水分解、及び縮合したとして、そのSiO<sub>2</sub>換算での質量であるものとする。

#### 【0101】

本実施形態のコーティング組成物の固形分は、該コーティング組成物の総量（100質量%）に対して、0.1質量%以上50質量%以下であることが好ましく、より好ましくは0.2質量%以上25質量%以下であり、さらに好ましくは0.5質量%以上10質量%以下である。固形分が50質量%以下であることにより、乾燥工程後の膜厚を所望の膜厚に制御することが容易となる傾向にある。また、固形分が0.1質量%以上であることにより、所望の乾燥膜厚を得るためにコーティング組成物を厚く塗装する必要がなく、膜厚の制御が容易になる傾向にある。

#### 【0102】

コーティング組成物の粘度は、25において、0.1mPa・s以上2000mPa・s以下であることが好ましく、より好ましくは1.0mPa・s以上200mPa・s

10

20

30

40

50

以下であり、さらに好ましくは  $2.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  以上  $50 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  以下である。

【0103】

コーティング組成物を調製する際の混合順は、成分(A)、成分(B)、成分(C)の順が好ましい。例えば、次のように調製する。成分(A)を計量した後、攪拌しながら成分(B)を  $0.4 \text{ g/s}$  以上の速度で滴下して混合する。次に、成分(C)を  $20 \sim 30$  の状態で添加し、2時間以上攪拌を継続することが好ましい。2時間以上攪拌を継続することにより、成分(C)の加水分解と縮合が促進され、塗膜の表面粗さが大きくなりすぎる事や塗膜の接触角が上昇することが抑制される。

さらに、 $200$ メッシュ以下、好ましくは  $400$ メッシュ以下の口径のろ布を用いて濾過する。

ここで、成分(A)はエタノール等で希釈して用いることが好ましい。これにより、成分(A)と成分(B)の凝集が抑制され、表面粗さが大きくなりすぎる事が抑制される。希釈剤としては、エタノール、メタノール、イソプロピルアルコール、工業用アルコール等を用いることができる。

【0104】

上述のコーティング組成物を基材に塗布する方法としては、以下に限定されるものではないが、例えば、スプレー法、フローコーティング法、ロールコート法、刷毛塗り法、DIPコーティング法(ディップコーティング法)、スピンコーティング法、スクリーン印刷法、キャスト法、グラビア印刷法、フレキシ印刷法が挙げられる。この中では、生産性の観点から、ロールコート法、スクリーン印刷法、グラビア印刷法が好ましい。また、複雑な形状の基材上へ塗布する目的においては、スプレーコーティング法、DIPコーティング法が好ましく、平板の基材に対して塗布する場合には、ロールコート法が好ましい。さらに、この中でも、DIPコーティング法が、基材の両面を同時に塗布可能で簡便であるためより好ましい。すなわち、本実施形態の塗布工程は、スプレーコーティング法で塗布、又はDIPコーティング法で基材の両面を同時に塗布する工程であることが好ましく、DIPコーティング法で基材の両面を同時に塗布する工程であることがより好ましい。

【0105】

DIPコーティング法による塗装前に、両面をコロナ処理、又はプラズマ処理で前処理し、水接触角が  $40$ 度以下になるまで処理することが好ましく、より好ましくは  $20$ 度以下になるまで処理する。その後、例えば、コーティング組成物の容器に基材を沈め、 $1.0 \text{ cm/s}$ の速度で基材を引き揚げて塗布することができる。

【0106】

DIPコーティング法による塗装の他にも、フローコーティング法でコーティング組成物を塗布してもよい。フローコーティング法は、基材を地面に対して  $45$ 度  $\sim$   $90$ 度に設置し、基材の最上部からスポイト等でコーティング組成物を基材全体に流れるように塗布する。なお、塗布する前の前処理は、DIPコーティング法と同様に処理することができる。

【0107】

コーティング組成物を基材に塗布する膜厚は、 $0.05 \mu\text{m}$ 以上  $50 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは  $0.5 \mu\text{m}$ 以上  $15 \mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは  $1.0 \mu\text{m}$ 以上  $10 \mu\text{m}$ 以下である。膜厚が  $50 \mu\text{m}$ 以下であることにより、均一な塗膜が得られ易くなる傾向にあり、外観上好ましい。

【0108】

本実施形態のハードコート層において、弾性回復性の観点から、ハードコート層中、重合体粒子(B)  $100$ 質量部に対して、アルコキシシラン類(C)が  $5$ 質量部以上含まれることが好ましく、より好ましくは  $10$ 質量部以上であり、さらに好ましくは  $35$ 質量部以上である。

【0109】

本実施形態のハードコート層において、成膜性および最大押込み変形量の制御の観点か

10

20

30

40

50

ら、ハードコート層中、金属酸化物(A)100質量部に対して、アルコキシシラン類(C)が5質量部以上含まれることが好ましく、より好ましくは10質量部以上であり、さらに好ましくは35質量部以上である。

#### 【0110】

本実施形態のハードコート層において、金属酸化物(A)、アルコキシシラン類(C)及び重合体粒子(B)が含まれる場合、これらの存在は、例えば、走査型電子顕微鏡(SEM)観察等により確認することができる。すなわち、本実施形態の塗膜が上記(A)~(C)成分を含む場合、これをSEM観察すると、典型的には、いわゆる海島構造が観察されうる。ここで観察される海部には、金属酸化物(A)及び加水分解性珪素化合物(B)が含まれ得る。また、島部には、アルコキシシラン類(C)及び重合体粒子(B)が含まれ得る。なお、本実施形態の塗膜に含まれうる金属酸化物(A)、アルコキシシラン類(C)及び重合体粒子(B)が上述した好ましい量的関係を満たすことは、上記海部と島部との面積比が100:0~30:70であることから確認することができる。

10

#### 【0111】

##### 〔乾燥工程〕

本実施形態の乾燥工程は、5.0以上80以下で乾燥する工程である。乾燥方法としては、以下に限定されるものではないが、例えば、自然乾燥、冷風乾燥、熱風乾燥、赤外線乾燥、及びこれらの組み合わせが挙げられる。

#### 【0112】

乾燥工程における乾燥温度は、生産性及び塗膜としたときの十点平均粗さ(Rz)の制御の観点から、5.0以上80以下であり、好ましくは10以上60以下であり、より好ましくは20以上40以下である。ここで、乾燥の際に風をあてて、比較的早く乾燥させると、十点平均粗さ(Rz)が大きくなる傾向にあり、湿度を高めてゆっくり乾燥すると、十点平均粗さ(Rz)が小さくなる傾向になる。

20

#### 【0113】

##### 〔養生工程〕

本実施形態の養生工程は、30以上150以下、及び湿度40%RH以上100%RH以下の環境下で養生する工程である。塗膜としたときの十点表面粗さ(Rz)を制御する観点、並びに塗膜の密着性及びコーティング組成物に含まれる各種成分がブリードアウトすることを抑制する観点から、上記環境下で養生する。養生温度は、30以上150以下であり、好ましくは60以上140以下であり、より好ましくは90以上130以下である。また、養生湿度は、40%RH以上100%RH以下であり、好ましくは60%RH以上95%RH以下であり、より好ましくは70%RH以上90%RH以下である。

30

#### 【0114】

本実施形態のハードコート層(塗膜)の製法は、特に限定されるものではないが、例えば水等の溶媒等に溶解または分散させた組成物を、上記基材に塗工し、熱乾燥等することにより得ることができる。本実施形態において、上述した(A)~(C)成分を用いて水系の組成物とする場合、環境負荷の観点から好ましいだけでなく、従来の溶剤系のコーティング組成物と比べても十分な成膜性及び成形性が確保できる傾向にある。ここで、水分分散体の固形分濃度としては、好ましくは0.01~60質量%、より好ましくは1~40質量%である。また、水分分散体の粘度としては、好ましくは20において0.1~100000mPa·s、好ましくは1~100000mPa·sである。さらに、前記塗工方法としては、以下に限定されないが、例えばスプレー吹付法、フローコート法、刷毛塗法、ディップコーティング法、スピンコーティング法、スクリーン印刷法、キャスト法、グラビア印刷法、フレキソ印刷法等が挙げられる。なお、前記塗工された分散組成物は、好ましくは室温~500、より好ましくは40~250での熱処理や紫外線照射等により乾燥することができる。

40

#### 【0115】

本実施形態のハードコート塗膜は単層で優れた光学特性及び擦過性を有する。したがっ

50

て、ハードコート塗膜の用途としては、特に限定されないが、例えば、建材、自動車部材や電子機器や電機製品などが挙げられる。建材用途としては、例えば、壁紙表皮材、看板、ガラス代替、外壁材トップコートが挙げられる。自動車部材では、例えば、バンパー、ドアミラーなどの外装部材、センターパネル、ドアパネルなどの内装部材、ヘッドランプ、リアランプ部材、さらにはガラス代替部材が挙げられる。電機製品では、例えば、携帯電話、パソコン、携帯ゲーム機などに好ましく用いられる。さらには信号機部材や機械・装置のトップコート材等としても用いることができる。

#### 【0116】

##### 〔機能性部材〕

本実施形態の機能性部材は、基材と、該基材上に上述した塗膜とを含む。機能性部材は、密着性及び防汚性に優れることから、以下に限定されるものではないが、例えば、建材、建物外装、窓枠、窓ガラス、構造部材、乗物の外装及び塗装、表示機器及びそのカバー、交通標識、各種表示装置、電子黒板、広告塔等の表示物；道路用、鉄道用等の遮音壁；橋梁、ガードレールの外装及び塗装、トンネル内装及び塗装、碍子、太陽電池カバー、太陽熱温水器集熱カバー等の外部で使用される電子、電気機器の外装部；農業用フィルム、ビニールハウス、温室、カメラレンズ、レンズ用フィルター、ヘッドランプレンズ、ヘッドランプカバー（内面、外面）、テールランプカバー（内面、外面）、パソコン用絶縁シート、壁紙、油水分離フィルター、衣料、繊維等が挙げられる。

10

#### 【0117】

本実施形態の基材は、非平面であることが好ましい。非平面としては、例えば球面や半球面が挙げられる。

20

#### 【0118】

機能性部材は、設置角度を地面に対して低角度にして用いられることが好ましく、より好ましくは10度以上140度以下にして用いられる。このような設置角度で用いられる物品としては、例えば、屋根材、太陽光発電パネルが挙げられる。

#### 【0119】

本実施形態のコーティング組成物は、基材に着雪防止性を付与することができる。基材にコーティング組成物を塗布した機能性部材は、滑雪性を有している観点から、積雪地域で使用されることができる。特に、機能性部材は、屋根、太陽光発電パネル、電線、電線用鉄塔、道路標識、信号機、屋外用表示板、自動車等のヘッドランプに備えられることが好適である。機能性部材は、表面温度が低い場合でも着雪防止性に優れることから、LED信号機、LEDヘッドランプ、LED用レンズ及び屋外用表示板からなる群より選択される屋外用部材に備えられることも好ましい。

30

#### 【実施例】

#### 【0120】

以下、具体的な実施例及び比較例を挙げて本実施形態をさらに詳細に説明するが、本実施形態はその要旨を超えない限り、これらの実施例及び比較例によって何ら限定されるものではない。後述する後述する合成例、実施例及び比較例における各種の物性は、下記の方法で測定した。

#### 【0121】

##### （物性1）重合体エマルジョン粒子の数平均粒子径

後述する合成例により得られた重合体エマルジョン粒子（B）の数平均粒子径を、動的光散乱式粒度分布測定装置（日機装社製、商品名「マイクロトラックUPA」）により測定した。

40

#### 【0122】

##### （物性2）重合体エマルジョン粒子の水相成分の含有率

後述する合成例により得られた重合体エマルジョン粒子（B）を、重合体エマルジョン粒子（B）を分画分子量50,000でろ過し、そのろ過したる液及び残渣を蒸発乾固した。ろ液及び残渣が蒸発乾固した後の総量を全固形分質量、ろ液の蒸発乾固した後の質量をろ液の乾燥質量として、下記式から水相成分の含有率を求めた。

50

水相成分の含有率(%)=(重合体エマルジョン粒子(B)を分画分子量50,000でろ過した、ろ液の乾燥質量)/(重合体エマルジョン粒子(B)の全固形分質量)×100

## 【0123】

上記蒸発乾固した後のろ液を、熱分解ガスクロ装置で定量して窒素含有成分の有無を確認した。熱分解ガスクロ装置は、以下の熱分解装置と、GC(ガスクロマトグラフィー)装置と、検出器のMS(マスペクトロメトリー)装置を用いた。

熱分解装置：フロンティアラボ社製、商品名「2020iD」

注入口温度：320

GC装置：Agilent technologies社製、商品名「7890A」

カラム：J&W社製、商品名「DB-1」(0.25mm×30m、液相厚み：0.25μm)

温度条件初期温度：40(5Mmin保持)、昇温速度：20/min

注入口温度：320(6min保持)

注入モード：Split法、Constant flow：1mL/min

MS装置：Agilent technologies社製、商品名「5975C」

スキャン条件：SCAN m/z=10~800

検出法：イオン化法電子イオン化(EI)法

インターフェース温度：320

## 【0124】

(物性3)表面粗さ(十点平均粗さ(Rz)及び算術平均粗さ(Ra))

後述する実施例及び比較例で得られた部材上の塗膜を試料として、十点平均粗さ(Rz)及び算術平均粗さ(Ra)を、装置：Bruker ZXS社製商品名「Dimension Icon」を用いて、測定モード；ScanAsyst、プローブ；ScanAsyst-Air型Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>プローブ(先端径2nm)により、JIS B 0601-1994に準じて測定した。その結果をデータ処理し、取得した画像に傾き補正(Plane Fit X1次、Y1次)を施し、Rz及びRaを算出した。

## 【0125】

(物性4)水接触角(°)

後述する実施例及び比較例で得られた部材上の塗膜に対して、脱イオン水の滴(1.0μL)を乗せ、25で10秒間放置した。その後、日本国協和界面科学社製商品名「CA-X150型接触角計」を用いて初期接触角を測定した。光学塗膜に対する水の接触角が小さいほど、塗膜表面の親水性が高いことを示す。

## 【0126】

(物性5)水酸基存在割合

下記(1)~(5)の操作を行った。

(1)反応容器(PFA製60mL容器)内に試料(後述する実施例及び比較例で得られた塗膜を含む部材)を置き、ArグローブBOX(露点：<-100)で一昼夜静置した。

(2)反応容器にフタをしてArグローブBOXから取り出した。

(3)ドラフト内でフタを開け、直ぐに下記のF化合物試薬数μLを容器内に滴下し、また直ぐフタを閉めた。

(4)所定の時間静置した後、試料を容器から取り出した。

(5)提供試料に2mmのマスクを被せてXPS測定に供した。測定条件は、下記の通りとした。

F化合物試薬：C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl

XPS測定条件

使用機器：サーモフィッシャー ESCALAB250

励起源：単色化.AIK 15kV×10mA

分析サイズ：約1mm(形状は楕円)

取込領域

10

20

30

40

50

Survey scan : 0 ~ 1,100eV  
 Narrow scan : C 1s/K 2p、N 1s、Si 2p、O 1s、Cl 2p、Na 1s、Ca 2p、S 2p  
 C 1sとK 2pはピークが近いので、一緒にデータを取り込んだ。

Pass Energy

Survey scan : 100eV  
 Narrow scan : 20eV

XPSによりフッ素と珪素の元素濃度(atomic%)を測定し、フッ素と珪素の濃度比(F/Si)を水酸基存在割合とした。

【0127】

(物性6) 空隙率

空隙率(%) = (1.46 - (550nmにおける膜の屈折率)) / 0.46 × 100  
 ……(2)

式(2)における屈折率は、反射分光膜厚計(大塚電子製 型式:FE-3000)を用い、230~800nmの波長ごとの反射率を測定し、ガラス基材の裏側に対して、上記反射分光膜厚計を用いてガラス基材の屈折率を測定して求めた。さらに、膜側の230~800nm間を2nm間隔でのガラス基材と膜とで干渉している反射した光の強度を測定し、測定した波長ごとのガラス基材の屈折率及び干渉している反射した光の強度を用い、膜の屈折率及び膜厚を計算上サーチすることで最小二乗法により測定値のフィッティングを行い、膜の屈折率及び膜厚(nm)を求めた。ここで、空気の屈折率を1、シリカの屈折率を1.46とした。

【0128】

(評価1) 防汚性

後述する実施例及び比較例で得られた部材を水平状態にし、標準の砂(ISO12103-1に規定されたアリゾナ砂(粒子密度:2.65g/cm<sup>3</sup>))を2.0g/cm<sup>2</sup>になるように均等に振り掛けた。その後、部材を垂直に立てかけ、部材表面への砂の付着程度を目視で以下の基準にて評価した。

: 砂がほとんど付着していない

: 若干砂が付着している

x: 砂の付着量が多い

【0129】

(評価2) 密着性

後述する実施例及び比較例で得られた部材を-40℃で、1時間保持した後、50℃まで昇温し、さらに1時間保持した。これを1サイクルとして、さらに5サイクル繰り返した。その後、セロテープ(登録商標)を貼り付けて、90度の角度でセロテープ(登録商標)を剥離し、剥離した後の塗膜の状態を目視で以下の基準にて評価した。

: 剥離がない

: 剥離が一部ある

: 剥離が半分程度ある

x: 完全に剥離している

【0130】

(評価3) 滑雪性1

基材(5cm×5cmのポリカーボネート)を、2mm厚みのポリメチルメタクリレート樹脂基材に替えて、後述する実施例及び比較例と同様の方法により、厚み500nmの塗膜を形成し、5℃の環境下で1時間静置した。その後、水平に設置した塗膜に、5mmの水滴(約0.4cc)を滴下し、徐々に基材の角度を垂直に傾けていった。そのとき、水滴が動き始めた角度を転落角として評価した。この転落角が低い方が、雪がより滑り落ちやすく、滑雪性が高いことを示す。また20℃での転落角も同様にして評価した。

【0131】

(評価4) 滑雪性2

北陸地方のある場所の冬の降雪時にて、部材を地面に対して30度の角度で設置し、着

10

20

30

40

50

雪が始まって15分程度観察し、積雪時の滑雪性を以下の基準で評価した。

：直ぐに滑雪する（滑雪性良好）

：徐々に滑雪する

×：滑雪しない（滑雪性不良）

【0132】

（評価5）防曇性

後述する実施例及び比較例で得られた部材を、80℃の蒸気に10秒間、塗膜面を曝した後に、目視で曇り度合いを判定し、防曇性を以下の基準で評価した。

：良好（曇りなし）

：部分的に曇り有り

×：曇りあり

10

【0133】

以下、後述する実施例及び比較例において用いた重合体エマルジョン粒子（B）の合成例を記載する。

【0134】

（合成例1）重合体エマルジョン粒子（B-1）

還流冷却器、滴下槽、温度計及び攪拌装置を有する反応器に、イオン交換水1600g、及びドデシルベンゼンスルホン酸12gを投入した後、攪拌しながら80℃に加熱して混合液（1）を得た。

【0135】

得られた混合液（1）に、コア層としてジメチルジメトキシシラン185g、及びフェニルトリメトキシシラン151gの混合液（2）を、反応器中の温度を80℃に保った状態で約2時間かけて滴下して混合液（3）を得た。

20

【0136】

その後、反応器中の温度が80℃の状態に混合液（3）を約1時間攪拌した。次に、得られた混合液（3）に、シェル層としてアクリル酸ブチル150g、テトラエトキシシラン30g、フェニルトリメトキシシラン145g、及び3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン1.3gの混合液（4）と、ジエチルアクリルアミド165g、アクリル酸3g、反応性乳化剤（商品名「アデカリアソーブSR-1025」、旭電化（株）製、固形分25質量%水溶液）13g、過硫酸アンモニウムの2質量%水溶液40g、及びイオン交換水1900gの混合液（5）とを、反応器中の温度を80℃に保った状態で約2時間かけて同時に滴下して混合物（6）を得た。

30

【0137】

さらに熟養生として、反応器中の温度が80℃の状態に混合物（6）を約2時間攪拌した。その後、混合物（6）を室温まで冷却し、100メッシュの金網で濾過し、精製水で濃度を調整して数平均粒子径40nmの重合体エマルジョン粒子（B-1）（以下、単に「B-1」ともいう）の水分散体（固形分10質量%、pH3.2）を得た。B-1の水相成分量は21%で水相成分からジエチルアミンが検出された。

【0138】

（合成例2）重合体エマルジョン粒子（B-2）

還流冷却器、滴下槽、温度計及び攪拌装置を有する反応器に、イオン交換水2600g、ドデシルベンゼンスルホン酸13g、及びポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルの25%水溶液（商品名「エマルゲン950」、花王（株）製）20gを投入した後、攪拌しながら80℃に加熱して混合液（1）を得た。

40

【0139】

得られた混合液（1）に、コア層としてメタクリル酸18g、メタクリル酸メチル216g、アクリル酸ブチル216g、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン6.9g、メチルトリメトキシシラン101g、及び過硫酸アンモニウムの2質量%水溶液40gの混合液（2）を反応器中の温度を80℃に保った状態で約2時間かけて滴下して混合液（3）を得た。

50

## 【 0 1 4 0 】

その後、反応器中の温度が 80 の状態で混合液 ( 3 ) を約 1 時間攪拌した。次に、得られた混合液 ( 3 ) に、シェル層としてアクリル酸ブチル 2 3 5 g、メタクリル酸メチル 2 4 5 g、アクリル酸 1 0 g、メタクリル酸グリシジル 1 0 g、反応性乳化剤 ( 商品名「アデカリアソープ S R - 1 0 2 5」、旭電化 ( 株 ) 製、固形分 2 5 質量 % 水溶液 ) 1 3 g、過硫酸アンモニウムの 2 質量 % 水溶液 4 0 g、及びイオン交換水 1 9 0 0 g の混合液 ( 5 ) を、反応器中の温度を 80 に保った状態で約 2 時間かけて同時に滴下して混合物 ( 6 ) を得た。

## 【 0 1 4 1 】

さらに熱養生として、反応器中の温度が 80 の状態で混合物 ( 6 ) を約 2 時間攪拌した。その後、混合物 ( 6 ) を室温まで冷却し、100メッシュの金網で濾過し、精製水で濃度を調整して数平均粒子径 1 3 0 n m の重合体エマルジョン粒子 ( B - 2 ) ( 以下、単に「B - 2」ともいう) の水分散体 ( 固形分 1 0 質量 %、p H 3 . 2 ) を得た。B - 2 の水相成分量は 1 0 % で水相成分から N 含有物質は検出されなかった。

10

## 【 0 1 4 2 】

( 合成例 3 ) 重合体エマルジョン粒子 ( B - 3 )

還流冷却器、滴下槽、温度計及び攪拌装置を有する反応器に、イオン交換水 1 6 0 0 g、及びドデシルベンゼンスルホン酸 3 g を投入した後、攪拌しながら 80 に加温して混合液 ( 1 ) を得た。

## 【 0 1 4 3 】

得られた混合液 ( 1 ) に、コア層としてジメチルジメトキシシラン 1 8 5 g、及びフェニルトリメトキシシラン 1 5 1 g の混合液 ( 2 ) を、反応器中の温度を 80 に保った状態で約 2 時間かけて滴下して混合液 ( 3 ) を得た。

20

## 【 0 1 4 4 】

その後、反応器中の温度が 80 の状態で混合液 ( 3 ) を約 1 時間攪拌した。次に、得られた混合液 ( 3 ) に、シェル層としてアクリル酸ブチル 1 5 0 g、テトラエトキシシラン 3 0 g、フェニルトリメトキシシラン 1 4 5 g、及び 3 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 1 . 3 g の混合液 ( 4 ) と、ジエチルアクリルアミド 1 6 5 g、アクリル酸 3 g、反応性乳化剤 ( 商品名「アデカリアソープ S R - 1 0 2 5」、旭電化 ( 株 ) 製、固形分 2 5 質量 % 水溶液 ) 1 3 g、過硫酸アンモニウムの 2 質量 % 水溶液 4 0 g、及びイオン交換水 1 9 0 0 g の混合液 ( 5 ) とを、反応器中の温度を 80 に保った状態で約 2 時間かけて同時に滴下して混合物 ( 6 ) を得た。

30

## 【 0 1 4 5 】

さらに熱養生として、反応器中の温度が 80 の状態で混合物 ( 6 ) を約 2 時間攪拌した。その後、混合物 ( 6 ) を室温まで冷却し、100メッシュの金網で濾過し、製水で濃度を調整して数平均粒子径 1 8 0 n m の重合体エマルジョン粒子 ( B - 3 ) ( 以下、単に「B - 3」ともいう) の水分散体 ( 固形分 1 0 質量 %、p H 3 . 9 ) を得た。B - 3 の水相成分量は 1 9 % で水相成分からジエチルアミンが検出された。

## 【 0 1 4 6 】

[ 実施例 1 ]

表 1 に記載の配合比率で、球状の金属酸化物 ( A ) の原料として平均粒子径 8 n m の水分散コロイダルシリカ ( 商品名「スノーテックス O S ( 表中、「S T - O S」と記載する)」、日産化学工業 ( 株 ) 製、固形分 2 0 質量 %) に 2 0 % エタノール水を加え、次に合成例 1 で合成した重合体エマルジョン粒子 ( B - 1 ) を加えてから最後にアルコキシシラン類 ( C ) としてテトラエトキシシラン ( 信越化学工業 ( 株 ) 製、商品名「K B E - 0 4」、表中「T E O S」と記載する) と加えて室温で 3 時間攪拌して固形分 6 質量 % のコーティング組成物を得た。

40

## 【 0 1 4 7 】

基材 ( 5 c m x 5 c m のポリカーボネート ) に、上記コーティング組成物を、ディップコーターを用いて膜厚が 5 0 0 n m となるよう塗布した後、25 で 5 分間乾燥し、13

50

0 で10分間乾燥し、更に湿度40%RH、温度30 の環境下で24時間養生して部材を得た。得られた部材の評価結果を表1に示す。

【0148】

〔実施例2〕

表1に記載の配合比率で、球状の金属酸化物(A)の原料として平均粒子径8nmの水分散コロイダルシリカ(商品名「スノーテックスOS(表中、「ST-OS」と記載する)」、日産化学工業(株)製、固形分20質量%)に20%エタノール水を加え、次に合成例1で合成した重合体エマルジョン粒子(B-1)を加えてから最後にアルコキシシラン類(C)としてテトラメトキシシランオリゴマーMS56(三菱化学(株)製商品名、表中「MS56」と記載する)とを加えて室温で3時間攪拌して固形分6質量%のコーティング組成物を得た。

10

【0149】

基材(5cm×5cmのポリカーボネート)に、上記コーティング組成物を、ディップコーターを用いて膜厚が500nmとなるよう塗布した後、25 で5分間乾燥し、130 で10分間乾燥し、更に湿度40%RH、温度30 の環境下で24時間養生して部材を得た。得られた部材の評価結果を表1に示す。

【0150】

〔実施例3〕

コーティング組成物の配合比率を表1のように変更した以外は実施例2と同様にして部材を得た。得られた部材の評価結果を表1に示す。

20

【0151】

〔実施例4〕

表1に記載の配合比率で、球状の金属酸化物(A)の原料として平均粒子径15nmの水分散コロイダルシリカ(商品名「スノーテックスO(表中、「ST-O」と記載する)」、日産化学工業(株)製、固形分20質量%)に20%エタノール水を加え、次に合成例3で合成した重合体エマルジョン粒子(B-3)を加えてから最後にアルコキシシラン類(C)としてテトラメトキシシランオリゴマーMS56(三菱化学(株)製商品名、表中「MS56」と記載する)とを加えて室温で3時間攪拌して固形分6質量%のコーティング組成物を得た。

【0152】

30

基材(5cm×5cmのポリカーボネート)に、上記コーティング組成物を、ディップコーターを用いて膜厚が500nmとなるよう塗布した後、25 で5分間乾燥し、130 で10分間乾燥し、更に湿度40%RH、温度30 の環境下で24時間養生して部材を得た。得られた部材の評価結果を表1に示す。

【0153】

〔実施例5〕

重合体エマルジョン粒子(B-1)を重合体エマルジョン粒子(B-2)に替えて用いた以外は実施例2と同様にして部材を得た。得られた部材の評価結果を表1に示す。

【0154】

〔実施例6〕

40

表1に記載の配合比率で、球状の金属酸化物(A)の原料として平均粒子径5nmの水分散コロイダルシリカ(A1、商品名「スノーテックスOX S(表1中、「ST-OXS」と記載する)」、日産化学工業(株)製、固形分10質量%)とを混合した後に、平均粒子径25nmの水分散コロイダルシリカ(A2、商品名「スノーテックスO-40(表1中、「STO 40」と記載する)」、日産化学工業(株)製、固形分20質量%)を混合し、次に20%エタノール水を加え、次に合成例1で合成した重合体エマルジョン粒子(B-1)を加えてから最後にアルコキシシラン類(C)としてテトラメトキシシランオリゴマーMS56(三菱化学(株)製商品名、表中「MS56」と記載する)とを加えて室温で3時間攪拌して固形分6質量%のコーティング組成物を得た。

【0155】

50

基材（5 cm × 5 cmのポリカーボネート）に、上記コーティング組成物を、ディップコーターを用いて膜厚が500 nmとなるよう塗布した後、25 で5分間乾燥し、130 で10分間乾燥し、更に湿度40% RH、温度30 の環境下で24時間養生して部材を得た。得られた部材の評価結果を表1に示す。

【0156】

〔実施例7〕

表1に記載の配合比率で、球状の金属酸化物（A）の原料として平均粒子径8 nmの水分散コロイダルシリカ（商品名「スノーテックスOS」、日産化学工業（株）製、固形分20質量%）に20%エタノール水を加え、次に合成例1で合成した重合体エマルジョン粒子（B-1）を加えてから最後にアルコキシシラン類（C）としてテトラメトキシシランオリゴマーMS56（三菱化学（株）製商品名、表中「MS56」と記載する）を加えて室温で3時間攪拌して固形分6質量%のコーティング組成物を得た。

10

【0157】

基材（5 cm × 5 cmのポリカーボネート）に、中間層の原料として第一工業製薬社製商品名「スーパーフレックス150（表中、「SF150」と記載する）」を用い、スピンコーターにより膜厚が100 nmとなるよう塗布した後、80 で10分間乾燥して基材上に中間層を設けた。

【0158】

次に、上記コーティング組成物を、ディップコーターを用いて膜厚が500 nmとなるよう塗布した後、25 で5分間乾燥し、更に湿度40% RH、温度130 で10分間乾燥し30 の環境下で24時間養生して部材を得た。得られた部材の評価結果を表1に示す。

20

【0159】

〔実施例8〕

重合体エマルジョン粒子（B-1）を重合体エマルジョン粒子（B-4）（商品名「NeoCryl A-614」、DSM社製アクリルエマルジョン、固形分32%、pH8.0、粘度200 mPa・s、ガラス転移温度74、最低成膜温度10、水相成分量は11%、水相成分からN含有成分は検出されなかった）に替えて用いた以外は実施例2と同様して部材を得た。得られた部材の評価結果を表1に示す。

【0160】

〔実施例9〕

コーティング組成物の配合比率を表2のように変更した以外は実施例2と同様にして部材を得た。得られた部材の評価結果を表2に示す。

30

【0161】

〔実施例10〕

表2に記載の配合比率で、球状の金属酸化物（A）の原料として平均粒子径8 nmの水分散コロイダルシリカ（商品名「スノーテックスOS」、日産化学工業（株）製、固形分20質量%）に20%エタノール水を加え、次に合成例1で合成した重合体エマルジョン粒子（B-1）を加えてから最後にアルコキシシラン類（C）としてテトラメトキシシランオリゴマーMS56（三菱化学（株）製商品名、表中「MS56」と記載する）を加えて室温で3時間攪拌して固形分6質量%のコーティング組成物を得た。

40

【0162】

基材（5 cm × 5 cmのポリカーボネート）に、中間層として重合体エマルジョン粒子（B-1）を、スピンコーターを用いて膜厚が100 nmとなるよう塗布した後、80 で10分間、更に温度120 で10分乾燥して基材上に中間層を設けた。

【0163】

次に、上記コーティング組成物を、ディップコーターを用いて膜厚が500 nmとなるよう塗布した後、25 で5分間乾燥し、130 で10分間乾燥し、更に湿度40% RH、温度30 の環境下で24時間養生して部材を得た。得られた部材の評価結果を表2に示す。

50

## 【 0 1 6 4 】

## 〔実施例 1 1〕

コーティング組成物の配合比率を表 2 のように変更した以外は実施例 2 と同様にして部材を得た。得られた部材の評価結果を表 2 に示す。

## 【 0 1 6 5 】

## 〔実施例 1 2〕

実施例 1 と同様にしてコーティング組成物を得た。次に、基材 ( 5 c m × 5 c m のポリカーボネート ) に、上記コーティング組成物を、ディップコーターを用いて膜厚が 5 0 0 n m となるよう塗布した後、2 5 で 2 4 時間乾燥して部材を得た。得られた部材の評価結果を表 2 に示す。

10

## 【 0 1 6 6 】

## 〔比較例 1〕

表 2 に記載の配合比率で、球状の金属酸化物 ( A ) の原料として平均粒子径 5 n m の水分散コロイダルシリカ ( 商品名 「スノーテックス O X S」、日産化学工業 ( 株 ) 製、固形分 1 0 質量 % ) に 2 0 % エタノール水を加え、次に合成例 1 で合成した重合体エマルジョン粒子 ( B - 1 ) を加えてから最後にアルコキシシラン類 ( C ) としてテトラメトキシシランオリゴマー M S 5 6 ( 三菱化学 ( 株 ) 製商品名、表中 「 M S 5 6 」 と記載する ) とを加えて室温で 3 時間攪拌して固形分 6 質量 % のコーティング組成物を得た。

## 【 0 1 6 7 】

基材 ( 5 c m × 5 c m のポリカーボネート ) に、上記コーティング組成物を、ディップコーターを用いて膜厚が 5 0 0 n m となるよう塗布した後、2 5 で 5 分間乾燥し、1 3 0 で 1 0 分間乾燥し、更に湿度 4 0 % R H、温度 3 0 の環境下で 2 4 時間養生して部材を得た。得られた部材の評価結果を表 2 に示す。

20

## 【 0 1 6 8 】

## 〔比較例 2〕

表 2 に記載の配合比率で、球状の金属酸化物 ( A ) の原料として平均粒子径 2 5 n m の水分散コロイダルシリカ ( 商品名 「スノーテックス O 4 0」、日産化学工業 ( 株 ) 製、固形分 2 0 質量 % ) に 2 0 % エタノール水を加え、次に合成例 1 で合成した重合体エマルジョン粒子 ( B - 1 ) を加えてから最後にアルコキシシラン類 ( C ) としてテトラメトキシシランオリゴマー M S 5 6 ( 三菱化学 ( 株 ) 製商品名、表中 「 M S 5 6 」 と記載する ) とを加えて室温で 3 時間攪拌して固形分 6 質量 % のコーティング組成物を得た。

30

## 【 0 1 6 9 】

基材 ( 5 c m × 5 c m のポリカーボネート ) に、上記コーティング組成物を、ディップコーターを用いて膜厚が 5 0 0 n m となるよう塗布した後、2 5 で 5 分間乾燥し、温度 1 3 0 で 1 0 分間乾燥し、更に湿度 4 0 % R H、温度 3 0 の環境下で 2 4 時間養生して部材を得た。得られた部材の評価結果を表 2 に示す。

## 【 0 1 7 0 】

## 〔比較例 3〕

基材 ( 5 c m × 5 c m のポリカーボネート ) に、フッ素系樹脂 ( 商品名 「サイトップ C T X - 8 0 7 M」、旭硝子 ( 株 ) 製 ) を、スピンコーターを用いて膜厚が 5 0 0 n m となるよう塗布した後、8 0 で 3 0 分間乾燥し、次に 1 2 0 で 6 0 分養生して部材を得た。得られた部材の評価結果を表 2 に示す。

40

## 〔比較例 4〕

合成例 3 で合成した重合体エマルジョン粒子 ( B - 3 ) に、球状の金属酸化物 ( A ) の原料として平均粒子径 1 5 n m の水分散コロイダルシリカ ( 商品名 「スノーテックス O」の順番に表 2 に記載の配合比率で混合、攪拌し、最後に固形分が 6 % となるように 2 0 % エタノール水で調整してコーティング組成物を得た。

基材 ( 5 c m × 5 c m のポリカーボネート ) に、上記コーティング組成物を、ディップコーターを用いて膜厚が 5 0 0 n m となるよう塗布した後、2 5 で 1 週間乾燥して部材を得た。得られた部材の評価結果を表 2 に示す。

50

## 〔比較例 5〕

表 2 に記載の配合比率で、球状の金属酸化物 (A) の原料として平均粒子径 8 nm の水分散コロイダルシリカ (商品名「スノーテックス OS (表中、「ST - OS」と記載する)」、日産化学工業 (株) 製、固形分 20 質量%) に 20 % エタノール水を加え、次に合成例 1 で合成した重合体エマルジョン粒子 (B - 1) を加えてから最後にアルコキシシラン類 (C) としてテトラエトキシシラン (信越化学工業 (株) 製、商品名「KBE - 04」、表中「TEOS」と記載する) と加えて室温で 10 分のみ攪拌して固形分 6 質量% のコーティング組成物を得た。引き続き、すぐに、基材 (5 cm x 5 cm のポリカーボネート) に、上記コーティング組成物を、ディップコーターを用いて膜厚が 500 nm となるよう塗布した後、25 で 5 分間乾燥し、130 で 10 分間乾燥し、更に湿度 40 % RH、温度 30 の環境下で 24 時間養生して部材を得た。得られた部材の評価結果を表 2 に示す。

10

## 【0171】

上述した実施例及び比較例の評価結果を下記表 1 及び表 2 に示す。

## 【0172】

【 表 1 】

実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
基材	PC	PC	PC	PC	PC	PC	PC
中間層	—	—	—	—	—	SF150	—
金属酸化物(A)	ST-OS	ST-OS	ST-O	ST-OS	ST-OXS	ST-OS	ST-OS
	8	8	15	8	5	8	8
(A1) 平均粒子径 (nm)	—	—	—	—	STO-40	—	—
(A2) 平均粒子径 (nm)	—	—	—	—	25	—	—
重合体エマル ジョン粒子(B)	B-1	B-1	B-3	B-2	B-1	B-1	B-4
アルコキシシラン類(C)	40	40	180	130	40	40	100
	TEOS	MS56	MS56	MS56	MS56	MS56	MS56
A(A1/A2)/B/C	100/100/161	100/100/52	50/100/52	100/100/161	30/70/100/52	100/100/52	100/100/161
A(A1/A2)/B'/C'	100/100/45	100/100/90	50/100/30	100/100/90	30/70/100/30	100/100/30	100/100/90
(物性3)表面粗さ	80	85	300	80	120	90	250
(物性4)水接触角(°)	8.0	6.0	9.0	5.0	9.0	9.0	5.0
(物性5)水酸基存在割合	0.1	0.071	0.03	0.0625	0.075	0.1	0.02
(物性6)空隙率 (%)	14	10	14	14	5.0	5.0	15
(評価1)防汚性	0.06	0.06	0.03	0.04	0.06	0.06	0.04
(評価2)密着性	15	12	18	12	19	15	12
(評価3)滑雪性1	○	○	○	○	○	○	○
(評価3)滑雪性2	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
(評価4)滑雪性1	5.0	5.0	25	20	10	10	20
(評価4)滑雪性2	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
(評価5)防曇性	○	○	△	△	○	○	△
(評価6)防曇性	○	○	○	○	○	○	○

【 0 1 7 3 】

10

20

30

40

【表 2】

基材 中間層	実施例9		実施例10		実施例11		実施例12		比較例1		比較例2		比較例3		比較例4		比較例5	
	PC	ST-OS	PC	ST-OS	PC	ST-OS	PC	ST-OS	PC	ST-OXS	PC	STO-40	PC	—	PC	—	PC	—
金属酸化物(A)	(A1)	8	8	8	8	8	8	8	5	5	25	—	—	—	15	—	—	8
	(A2)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
平均粒子径 (nm)																		
平均粒子径 (nm)																		
重合体エマルジョン粒子(B)	種類	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-2	B-3	B-3	B-3	B-3	B-3	B-3	B-1
	(物性1)数平均粒子径	40	40	40	40	40	40	40	40	40	130	180	180	180	180	180	180	40
アルコキシシラン類(C)	種類	TEOS	MS56	TEOS	TEOS	TEOS	TEOS	TEOS	MS56	MS56	MS56	MS56	MS56	MS56	MS56	MS56	MS56	TEOS
	A(A1/A2)/B/C	200/100/161	100/100/52	30/100/161	100/100/161	30/100/161	100/100/161	100/100/161	100/10/161	100/10/161	30/100/161	100/80/0	100/80/0	100/80/0	100/80/0	100/80/0	100/80/0	100/100/161
A(A1/A2)/B'/C'	200/100/45	100/100/30	30/100/45	100/100/45	30/100/45	100/100/45	100/100/45	100/10/90	100/10/90	30/100/90	30/100/90	100/80/0	100/80/0	100/80/0	100/80/0	100/80/0	100/100/45	
(物性3)表面粗さ	Rz (nm)	18	90	70	36	70	36	36	4.0	4.0	320	600	600	600	600	600	800	
	Ra (nm)	8.0	9.0	8.0	4.0	8.0	4.0	4.0	5.0	5.0	5.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	20.0	
	Ra/Rz	0.444	0.100	0.114	0.11	0.114	0.11	0.11	1.250	1.250	0.016	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	
(物性4)水接触角(°)		3.0	5.0	5.0	8.0	5.0	8.0	8.0	19	19	8.0	20	20	20	20	20	60	
(物性5)水酸基存在割合		0.04	0.06	0.02	0.05	0.02	0.05	0.05	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	
(物性6)空隙率	(%)	10	15	19	14	19	14	14	12	12	18	18	18	18	18	18	18	
(評価1)防汚性		△	○	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	
(評価2)密着性		○	◎	○	△	○	△	△	×	×	×	×	×	×	×	×	×	
(評価3)滑雪性1	5°C	20	10	80	5	80	5	5	90	90	60	30	30	30	30	30	80.0	
	20°C	5	5	45	5	45	5	5	45	45	30	20	20	20	20	20	60.0	
(評価4)滑雪性2		△	○	×	△	×	△	△	×	×	×	×	×	×	×	×	×	
(評価5)防曇性		○	○	×	○	×	○	○	△	△	○	△	△	△	△	△	△	

【0174】

表1及び表2中にて、「A(A1/A2)/B/C」は、コーティング組成物の総量(100質量%)に対する、各成分の金属酸化物(A)、重合体エマルジョン粒子(B)、アルコキシシラン類(C)の質量比(配合比率)を表す。また、「A(A1/A2)/B

10

20

30

40

50

「 $C'$ 」は、塗膜としたときの総量（100質量％）に対する、各成分の金属酸化物（A）、重合体エマルジョン粒子（B）の縮合物（B'）、アルコキシシラン類（C）の縮合物（C'）の質量比（含有比率）の計算値を表す。

【0175】

<ハードコート塗膜>

下記の製造例におけるハードコート塗膜に関する各種の物性及び評価は、下記の方法で測定及び評価した。

【0176】

(1) 平均粒子径 [nm]

金属酸化物（A）について、50,000～100,000倍に拡大し、球状の金属酸化物（A）の粒子が100個～200個写るように調整して透過型顕微鏡写真を撮影した。次いで、撮影された各金属酸化物（A）の粒子径（長径と短径）を測定し、それらの平均値（（長径+短径）/2）を求め、平均粒子径とした。

10

【0177】

(2) 膜厚 [μm]

基材上に塗布されたハードコート塗膜の原料組成物（以下、「コーティング組成物」と称する）をハードコート塗膜としたのち、当該ハードコート塗膜の膜厚を光学式膜厚計（株）スペクトラスコープ製、品番：MHAA-100W）を用いて測定した。

【0178】

(3) ヘイズ [%]

20

後述する実施例及び比較例で製造した試験板（基材及びハードコート塗膜）について、日本国日本電色工業株式会社製濁度計NDH2000を用いて、JIS K7136に規定される方法により、ヘイズ（曇り度）を測定した。

【0179】

(4) 微小硬度試験

フィッシャー・インストルメンツ製フィッシャースコープ（型番：H-100CS）を用いた押し込み試験（試験条件；圧子：ピッカーズ四角錐ダイヤモンド圧子、荷重条件：1mN/20sec、クリープ：5sec、除荷条件：-1mN/20sec、測定荷重範囲0.4mN～1mN、荷重時および除荷時にそれぞれ等間隔に200点ずつ測定、クリープ時に等間隔に10点測定）により微小硬度を測定し、下記式（3）～（6）を荷重0.4mN～1mNの範囲で計算することにより、最大押し込み変形量 $h_{max}$ 及び弾性回復率 $W_{ER}$ を算出した。

30

【0180】

ここで、塗膜に圧子で連続的に0（ゼロ）からFまで荷重をかけたときの塗膜の押し込み変形量 $h_{max}$ とすると、塗膜が $h_{max}$ 変形するために使用されたエネルギー（初期塑性変形エネルギー： $E_{p, initial}$ ）は下記式（3）で与えられる。

【0181】

【数3】

$$E_{p, initial} = \int_0^{h_{max}} F_1(h) \quad (3)$$

40

【0182】

その後、除荷（荷重ゼロ）したときに変形量が $h_{min}$ まで戻るとすると、 $h_{max}$   
 $h_{min}$ まで変形が戻るのに使用されたエネルギー（弾性回復エネルギー： $E_e$ ）は下記式（4）で与えられる。

【0183】

【数4】

$$E_e = \int_{h_{max}}^{h_{min}} F_2(h) \quad (4)$$

【0184】

50

したがって、最終的にこの微小硬度試験で塑性変形に使用されたエネルギー  $E_p$  は、下記式(5)で与えられる。

$$E_p = E_{p, initial} - E_e \quad (5)$$

【0185】

弾性回復率  $W_{ER}$  は、微小硬度試験で消費された全エネルギーのうち弾性回復性に使用されたエネルギーの割合を示したものをいい、下記式(6)で与えられる。

$$W_{ER} = E_e / (E_e + E_p) \quad (6)$$

【0186】

(5) 重合体エマルジョン粒子の数平均粒子径

後述する合成例により製造した重合体粒子(C)の数平均粒子径は、動的光散乱式粒度分布測定装置(日機装社製、商品名マイクロトラックUPA)により測定した。

【0187】

(6) 擦過性

ハードコート塗膜表面をスチールウール(#0)にて手で往復5回こすり、その後ティッシュペーパーやドライエアーにて表面についたスチールウールの粉を除去した後、上記「(3)ヘイズ[%]」に記載の方法で試験後の試験板のヘイズを測定し、スチールウール試験前後のヘイズ変化量から塗膜の擦過性を以下のように評価した。スチールウールで擦ったときの圧力は、 $130 \sim 150 \text{ gf/cm}^2$ 、速度は約  $1 \text{ cm/秒}$ であった。

ヘイズ変化量  $5.0 \dots$  擦過性評価「 $\square$ 」

ヘイズ変化量  $> 5.0 \dots$  擦過性評価「 $\times$ 」

【0188】

(7) 防曇性

後述する製造例で得られたハードコート塗膜を、 $80^\circ\text{C}$ の蒸気に10秒間、塗膜面を曝した後に、目視で曇り度合いを判定し、防曇性を以下の基準で評価した。

: 良好(曇りなし)

: 部分的に曇り有り

$\times$ : 曇りあり

【0189】

[重合体エマルジョン(B)の調製]

以下、後述する実施例及び比較例において用いた重合体エマルジョン粒子の合成例を記載する。

【0190】

<重合体エマルジョン粒子(B-5)水分散体の合成>

還流冷却器、滴下槽、温度計及び攪拌装置を有する反応器に、イオン交換水  $410 \text{ g}$ 、及びドデシルベンゼンスルホン酸  $10\%$ 水溶液  $22 \text{ g}$ を投入した後、攪拌しながら  $80^\circ\text{C}$ に加温して混合液(1)を得た。

【0191】

得られた混合液(1)に、コア層としてジメチルジメトキシシラン  $65 \text{ g}$ 及びフェニルトリメトキシシラン(b1-3)  $37 \text{ g}$ の混合液(2)を、反応容器中の温度を  $80^\circ\text{C}$ に保った状態で約2時間かけて滴下して混合液(3)を得た。その後、反応容器中の温度が  $80^\circ\text{C}$ の状態では混合液(3)を約1時間攪拌した。

【0192】

次に、得られた混合液(3)に、シェル層としてアクリル酸ブチル  $50 \text{ g}$ 、ジエチルアクリルアミド  $90 \text{ g}$ 、テトラエトキシシラン(b1-3)  $120 \text{ g}$ 、フェニルトリメトキシシラン(b1-3)  $50 \text{ g}$ 、及び3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(b1-3)  $1.3 \text{ g}$ の混合液(4)と、アクリル酸  $3 \text{ g}$ 、反応性乳化剤(商品名「アデカリアソープSR-1025」、旭電化(株)製、固形分  $25\%$ 質量%水溶液)  $8 \text{ g}$ 、過硫酸アンモニウムの  $2\%$ 質量%水溶液  $33 \text{ g}$ 、及びイオン交換水  $1000 \text{ g}$ の混合液(5)とを、反応容器中の温度を  $80^\circ\text{C}$ に保った状態で約2時間かけて同時に滴下して混合物(6)を得た。さらに熱養生として、反応容器中の温度が  $80^\circ\text{C}$ の状態では混合物(6)を約2時間

10

20

30

40

50

撈拌した。

【0193】

その後、混合物(6)を室温まで冷却し、100メッシュの金網で濾過し、製水で濃度を調整して数平均粒子径60nmの重合体エマルジョン粒子(B-5)の水分散体(固形分14質量%、pH3.2)を得た。

【0194】

<重合体エマルジョン粒子(B-6)水分散体の合成>

還流冷却器、滴下槽、温度計及び撈拌装置を有する反応器に、イオン交換水1040g、及びドデシルベンゼンスルホン酸の10%水溶液(ライポンLH-200、花王(株)製)60gを投入した後、撈拌しながら80 に加温して混合液(1)を得た。

10

【0195】

得られた混合液(1)に、メチルトリメトキシシラン0.4g、ジメチルジメトキシシラン17g及びフェニルトリメトキシシラン(b1-3)11gの混合液(2)を反応器中の温度を80 に保った状態で約2時間かけて滴下して混合液(3)を得た。その後、反応器中の温度が80 の状態で混合液(3)を約1時間撈拌した。

【0196】

次に、得られた混合液(3)に、シェル層としてアクリル酸ブチル11g、ジエチルアクリルアミド59g、アクリル酸4g、反応性乳化剤(商品名「アデカリアソープSR-1025」、旭電化(株)製、固形分25質量%水溶液)3.0g、過硫酸アンモニウムの2質量%水溶液30g、及びイオン交換水900gの混合液(4)とを、反応器中の温度を80 に保った状態で約2時間かけて同時に滴下して混合物(5)を得た。さらに熱養生として、反応器中の温度が80 の状態で混合物(5)を約2時間撈拌した。

20

【0197】

その後、混合物(5)を室温まで冷却し、100メッシュの金網で濾過し、精製水で濃度を調整して数平均粒子径19nmの重合体エマルジョン粒子(B-6)の水分散体(固形分6.2質量%、pH3.2)を得た。

【0198】

〔製造例1〕

重合体エマルジョン(B)として上記で調整した「B-5」、金属酸化物(A)として水分散コロイダルシリカ「A-1」(商品名「スノーテックスOXS」(ST-OXS)、日産化学工業(株)製、固形分10質量%、平均粒子径5nm)、及びアルコキシシラン(C)としてトリス-(トリメトキシシリルプロピル)イソシアヌレート(商品名「KBM9659」、信越化学工業(株)製)を表3に記載の固形分質量比(A:C:B質量比率)で混合した。

30

【0199】

上記のようにして得られたコーティング組成物を、バーコーターを用いて膜厚が6.0μmとなるように基材(タキロン(株)製ポリカーボネートプレート(品番:1600、厚み:2μm)へ塗布した後、130 で30分間乾燥し、ハードコート塗膜を得た。

【0200】

このとき、上記塗膜中の組成比(コーティング組成物の固形分換算で計算した各成分の質量比率と同様)は、(A)/(C)/(B)=100/100/100となった。評価結果を表3に示す。また、微小硬度試験に供した結果得られたF-h曲線を図2に示す。

40

【0201】

〔製造例2〕

金属酸化物(A)として水分散コロイダルシリカ「A-2」(商品名「スノーテックスOXS」(ST-OXS)、日産化学工業(株)製、固形分20質量%、平均粒子径8~11nm)に変更した以外は製造例1と同様にしてハードコート塗膜を得た。評価結果を表3に示す。

【0202】

〔製造例3〕

50

アルコキシシラン(C)として1,6-ビス(トリメトキシシリル)ヘキサン(商品名「KBM-3066」、信越化学工業(株)製)に変更した以外は実施例13と同様にしてハードコート塗膜を得た。評価結果を表3に示す。

【0203】

[製造例4]

重合体粒子(B)を用いなかった以外は、製造例1と同様にしてハードコート塗膜を得た。評価結果を表3へ示す。

【0204】

[製造例5]

重合体エマルジョン粒子(B)を上記で調整した「B-6」に変更した以外は、製造例1と同様にしてハードコート塗膜を得た。評価結果を表3へ示す。

10

【0205】

[製造例6]

アルコキシシラン(C)としてメチルトリメトキシシラン(商品名「KBM-13」、信越化学工業(株)製)に変更した以外は製造例1と同様にしてハードコート塗膜を得た。評価結果を表3に示す。

【0206】

[製造例7]

アルコキシシラン(C)としてテトラエトキシシラン(商品名「KBE-04」、信越化学工業(株)製)に変更し、さらに(C)の組成比を表3に示すように変更した以外は製造例1と同様にしてハードコート塗膜を得た。評価結果を表3に示す。

20

【0207】

[製造例8]

製造例1と同様の基材の片側の表面に粘着剤層として、AD-1(東日本塗料性スーパーエクセルプライマー)をスプレーにて塗布し、25%、50%RH雰囲気下で24時間乾燥させた。その後、基材を上記粘着剤層付きとし、さらに(C)の組成比を表3に示すように変更した以外は製造例1と同様にしてハードコート塗膜を得た。評価結果を表3に示す。

【0208】

[製造例9]

アルコキシシラン(C)として3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(商品名「KBM-403」、信越化学工業(株)製)に変更した以外は製造例1と同様にしてハードコート塗膜を得た。評価結果を表3に示す。また、微小硬度試験に供した結果得られたF-h曲線を図3に示す。

30

【0209】

## 【 表 3 】

	製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5	製造例6	製造例7	製造例8	製造例9
金属酸化物(A)	ST-OXS	ST-OS	ST-OXS	ST-OXS	ST-OXS	ST-OXS	ST-OXS	ST-OXS	ST-OXS
加水分解性珪素化合物(C)	KBM9659	KBM9659	KBM3066	KBM9659	KBM9659	KBM13	KBE04	KBM9659	KBM403
重合体エマルジョン粒子(B)	B-5	B-5	B-5	-	B-6	B-5	B-5	B-5	B-5
(A)の組成比	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(C)の組成比	100	100	100	100	100	100	10	10	100
(B)の組成比	100	100	100	0	100	100	100	100	100
基材	PC	PC	PC	PC	PC	PC	PC	PC	PC
(2)膜厚[ $\mu\text{m}$ ]	5.0	5.0	5.0	2.8	4.6	7.6	4.2	3.0	4.8
(3)ヘイズ[%]	1.3	0.8	8.3	0.6	1.3	1.5	2.3	1.2	1.0
(4)h <sub>max</sub>	0.42	0.37	0.31	0.23	0.28	0.29	0.44	0.37	0.39
(4)WER	0.56	0.54	0.72	0.70	0.69	0.64	0.51	0.56	0.45
(5)重合体エマルジョン粒子の数平均粒子径	60nm	60nm	60nm	60nm	40nm	19nm	60nm	40nm	60nm
(6)擦過性	○	○	○	○	○	○	○	○	×
(7)防曇性	△	△	△	×	△	△	△	△	△

## 【 0 2 1 0 】

## 〔 実施例 1 3 〕

表 4 に記載の配合比率で、実施例 1 と同様にしてコーティング組成物を得た。次に、基材 ( 5 c m × 5 c m のポリカーボネート ) に、上記コーティング組成物を、ディップコー

10

20

30

40

50

ターを用いて膜厚が500nmとなるよう塗布した後、25℃で24時間乾燥して部材を得た。得られた部材の評価結果を表4に示す。

【0211】

〔実施例14〕

表4に記載の配合比率で、実施例1と同様にしてコーティング組成物を得た。次に、基材(5cm×5cmのポリカーボネート)に、上記コーティング組成物を、ディップコーターを用いて膜厚が500nmとなるよう塗布した後、25℃で24時間乾燥して部材を得た。得られた部材の評価結果を表4に示す。

【0212】

〔比較例6〕

表4に記載の配合比率で、実施例1と同様にしてコーティング組成物を得た。次に、基材(5cm×5cmのポリカーボネート)に、上記コーティング組成物を、ディップコーターを用いて膜厚が500nmとなるよう塗布した後、25℃で24時間乾燥して部材を得た。得られた部材の評価結果を表4に示す。

【0213】

【表4】

		実施例13	実施例14	比較例6
基材		PC	PC	PC
中間層(ハードコート層)		—	—	—
金属酸化物(A)	(A1)	ST-OXS	ST-OXS	ST-OXS
	平均粒子径(nm)	5	5	5
	(A2)	—	—	—
	平均粒子径(nm)	—	—	—
重合体エマルジョン粒子(B)	種類	B-1	B-1	B-1
	(物性1)数平均粒子径	40	40	40
アルコキシシラン類(C)		MS56	MS56	MS56
A(A1/A2)/B/C		100/100/71	100/100/53	100/100/17.8
A(A1/A2)/B'/C'		100/100/40	100/100/30	100/100/10
(物性3)表面粗さ	Rz(nm)	200	300	400.0
	Ra(nm)	8.0	6.0	5.0
	Ra/Rz	0.04	0.020	0.013
(物性4)水接触角(°)		9	8	7
(物性5)水酸基存在割合		1.2	1.5	2.4
(物性6)空隙率	(%)	19	19	35
(評価1)防汚性		○	○	×
(評価2)密着性		◎	◎	×
(評価3)滑雪性1	5℃	7.0	8.0	15.0
	20℃	5.0	5.0	5.0
(評価4)滑雪性2		○	○	×
(評価5)防曇性		○	○	○

【0214】

<ハードコート層/防汚層の積層>

〔実施例15〕

製造例2で得たハードコート層の上部に実施例1と同様にして得たコーティング組成物ディップコーターを用いて膜厚が500nmとなるよう塗布した後、25℃で24時間乾燥して部材を得た。得られた部材の評価結果を表5に示す。

【0215】

〔実施例16〕

製造例3で得たハードコート層の上部に実施例1と同様にして得たコーティング組成物

10

20

30

40

50

ディップコーターを用いて膜厚が500nmとなるよう塗布した後、25℃で24時間乾燥して部材を得た。得られた部材の評価結果を表5に示す。

【0216】

【表5】

		実施例15	実施例16
基材		PC	PC
中間層(ハードコート層)		製造例2	製造例3
金属酸化物(A)	(A1)	ST-OS	ST-OS
	平均粒子径 (nm)	8	8
	(A2)	—	—
	平均粒子径 (nm)	—	—
重合体エマルジョン粒子(B)	種類	B-1	B-1
	(物性1)数平均粒子径	40	40
アルコキシシラン類(C)		TEOS	TEOS
A(A1/A2)/B/C		100/100/161	100/100/161
A(A1/A2)/B'/C'		100/100/45	100/100/45
(物性3)表面粗さ	Rz (nm)	80	80
	Ra (nm)	8.0	8.0
	Ra/Rz	0.1	0.1
(物性4)水接触角(°)		14	14
(物性5)水酸基存在割合		0.06	0.06
(物性6)空隙率	(%)	15	15
(評価1)防汚性		○	○
(評価2)密着性		◎	◎
(評価3)滑雪性1	5℃	5.0	5.0
	20℃	5.0	5.0
(評価4)滑雪性2		○	○
(評価5)防曇性		○	○

【0217】

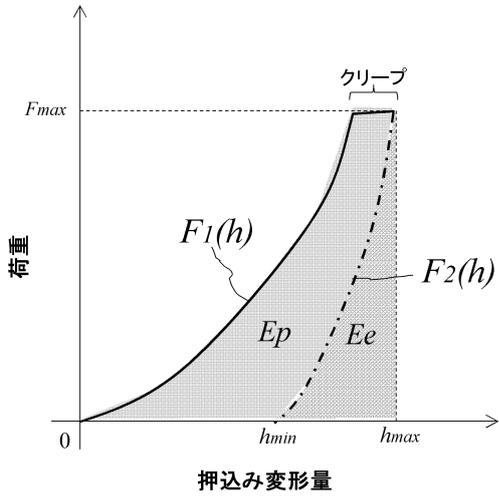
本出願は、2015年6月25日に日本国特許庁へ出願された日本特許出願(特願2015-127879号)に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

【産業上の利用可能性】

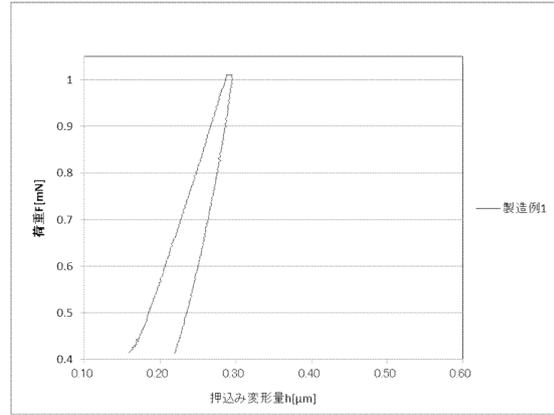
【0218】

本発明に係る塗膜は、雪の付着する可能性のある、屋外の各種部材に用いることが可能である。特に、熱が発生しにくいLED信号機、LEDヘッドランプ、及びLEDレンズに加えて、屋外用表示板、及び樹脂窓に含まれる機能性部材に対して、雪の除去の軽減及び安全性の観点から、産業上の利用可能性を有している。

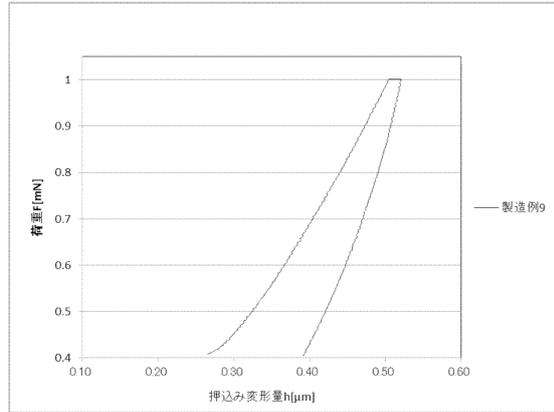
【図1】



【図2】



【図3】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
<i>B 0 5 D</i>	<i>5/08</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 0 5 D</i>	<i>5/08</i>	<i>Z</i>
<i>B 0 5 D</i>	<i>7/24</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 0 5 D</i>	<i>7/24</i>	<i>3 0 1 F</i>
<i>F 2 1 V</i>	<i>3/10</i>	<i>(2018.01)</i>	<i>B 0 5 D</i>	<i>7/24</i>	<i>3 0 3 B</i>
<i>G 0 8 G</i>	<i>1/095</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>F 2 1 V</i>	<i>3/10</i>	<i>3 3 0</i>
<i>G 0 9 F</i>	<i>7/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>G 0 8 G</i>	<i>1/095</i>	<i>D</i>
			<i>G 0 9 F</i>	<i>7/00</i>	<i>A</i>

(72)発明者 山根 三知代  
東京都千代田区神田神保町一丁目105番地

(72)発明者 高野橋 寛朗  
東京都千代田区神田神保町一丁目105番地

(72)発明者 廣瀬 淳一  
東京都千代田区神田神保町一丁目105番地

審査官 吉岡 沙織

(56)参考文献 特開2009-255490(JP,A)  
特開2014-205736(JP,A)  
特開2001-106973(JP,A)  
特開2001-131480(JP,A)  
特開2011-111533(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 9 D  
B 0 5 D 5 / 0 8  
B 0 5 D 7 / 2 4  
F 2 1 S 8 / 0 0  
F 2 1 V 3 / 0 4  
G 0 8 G 1 / 0 9 5  
G 0 9 F 7 / 0 0  
C 0 9 K 3 / 1 8