



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201016805 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：098127256

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 08 月 13 日

(51)Int. Cl.：

*C09D7/12 (2006.01)*

*C09D183/04 (2006.01)*

*C03C17/30 (2006.01)*

(30)優先權：2008/08/13

日本

2008-208725

(71)申請人：旭硝子股份有限公司 (日本) ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED (JP)

日本

(72)發明人：大谷義美 OTANI, YOSHIMI (JP)；本谷敏 MOTOTANI, SATOSHI (JP)

(74)代理人：憚軼群；陳文郎

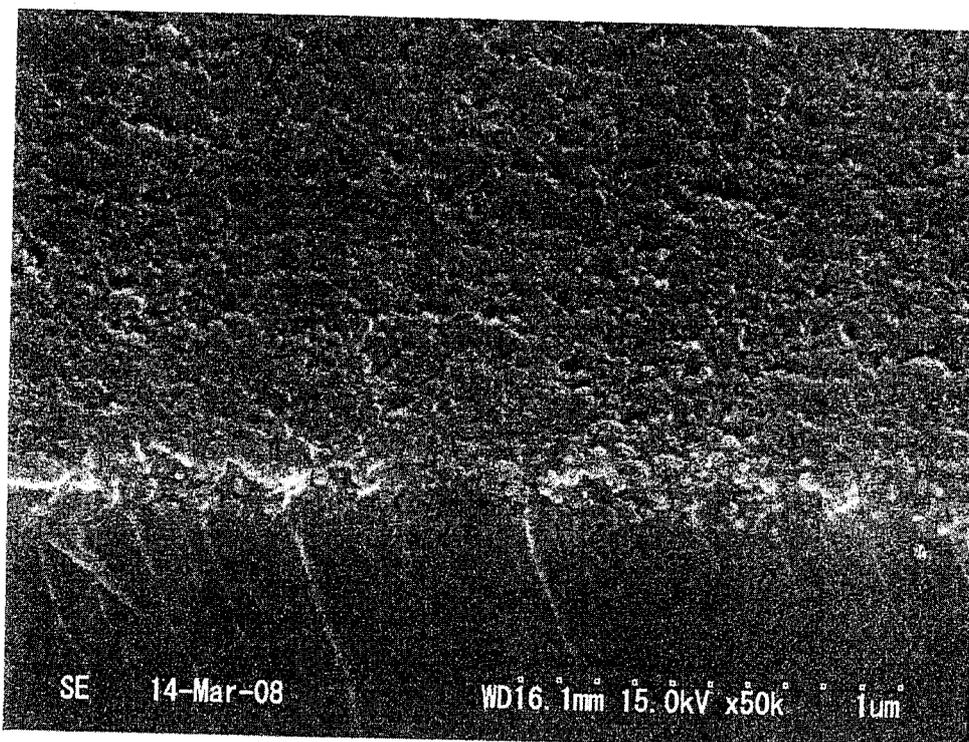
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：2 共 61 頁

(54)名稱

塗料組成物及形成有塗膜之物品

(57)摘要

本發明提供一種可提高塗膜之反射防止效果且縱使在較低溫下仍能以低成本形成塗膜之塗料組成物，以及一種具有高反射防止效果，可使用之基材較無限定且低成本之物品。本發明係：一種包含分散媒(a)、及分散於分散媒(a)中之微粒子(b)、及溶解或分散於分散媒(a)中之萘烯衍生物(c)之塗料組成物；一種包含分散媒(a)、及分散於分散媒(a)中之微粒子(b)之塗料組成物，其中該分散媒(a)係不溶或或難溶於水，且包含具有羥基及/或羰基之化合物(al)；以及一種形成有由該塗料組成物構成之塗膜的物品。





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201016805 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：098127256

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 08 月 13 日

(51)Int. Cl.：

*C09D7/12 (2006.01)*

*C09D183/04 (2006.01)*

*C03C17/30 (2006.01)*

(30)優先權：2008/08/13

日本

2008-208725

(71)申請人：旭硝子股份有限公司 (日本) ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED (JP)

日本

(72)發明人：大谷義美 OTANI, YOSHIMI (JP)；本谷敏 MOTOTANI, SATOSHI (JP)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

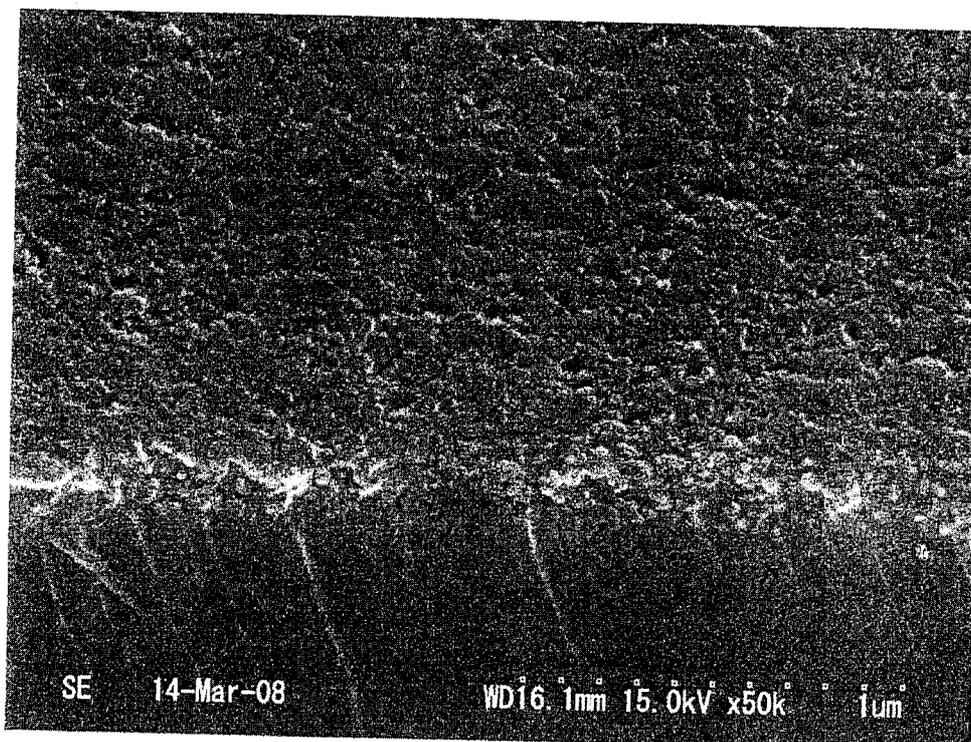
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：2 共 61 頁

(54)名稱

塗料組成物及形成有塗膜之物品

(57)摘要

本發明提供一種可提高塗膜之反射防止效果且縱使在較低溫下仍能以低成本形成塗膜之塗料組成物，以及一種具有高反射防止效果，可使用之基材較無限定且低成本之物品。本發明係：一種包含分散媒(a)、及分散於分散媒(a)中之微粒子(b)、及溶解或分散於分散媒(a)中之萘烯衍生物(c)之塗料組成物；一種包含分散媒(a)、及分散於分散媒(a)中之微粒子(b)之塗料組成物，其中該分散媒(a)係不溶或或難溶於水，且包含具有羥基及/或羰基之化合物(al)；以及一種形成有由該塗料組成物構成之塗膜的物品。



## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

#### 發明領域

本發明係關於形成具有空隙之塗膜用之塗料組成物以及形成有具有空隙之塗膜的物品。

### 【先前技術】

#### 發明背景

以降低外光反射及提高透光率為目的之具有反射防止機能之物品業已實用化。賦予反射防止機能之方法有以下複數種方法。藉由乾式法(蒸鍍法、濺射法等)在基材上形成反射防止膜之方法。藉由濕塗法(旋塗法、網版印刷法、浸塗法、噴塗法等)在基材上形成反射防止膜之方法。藉由蝕刻法在玻璃基材表面形成微細凹凸之方法。藉由脫鹼法在玻璃基材表面形成微細孔穴之方法。

該方法中，濕塗法具有下列優點：

- (i) 塗布設備比較簡便、廉價。
- (ii) 藉由變更塗料組成物，可變更反射防止膜之特性、與基材之密著性、反射防止膜之硬度等。
- (iii) 藉由變更塗料組成物，可賦予反射防止機能以外之各種附加機能。

就具有藉由濕塗法所形成之反射防止膜之物品而言，已有人提出下述物品。

(1) 專利文獻1揭示一種附有反射防止塗膜之基材，該反射防止塗膜係將含有中空狀SiO<sub>2</sub>微粒子分散液之塗料組

成物塗布於基材而得到。

(2) 專利文獻2揭示一種低反射玻璃物品，係在玻璃基體上形成有由SiO<sub>2</sub>微粒子及黏結劑所構成之低反射膜者。

(3) 專利文獻3揭示一種在基材表面形成多孔質SiO<sub>2</sub>薄膜之構造物，該多孔質SiO<sub>2</sub>薄膜係將由含有烷氧基矽烷及/或烷基烷氧基矽烷及有機物質之塗布液所構成之薄膜，在可令有機物質揮發或分解之條件下進行熱處理而形成。

先前技術文獻

專利文獻

專利文獻1：國際公開第2006/129408號小冊

專利文獻2：特開2001-278637號公報

專利文獻3：特開2006-036598號公報

## 【發明內容】

發明概要

發明欲解決之課題

然而，專利文獻1記載之反射防止塗膜，隨著膜之反射率降低，膜之耐磨耗性或與基材之密著性亦降低，且必須增加成本比較高之中空狀SiO<sub>2</sub>微粒子之量。又，專利文獻2記載之低反射膜，隨著膜之反射率降低，膜之耐磨耗性或與玻璃基體之密著性降低。又，反射防止效果比專利文獻1記載之反射防止塗膜差。又，專利文獻3記載之多孔質SiO<sub>2</sub>薄膜，若未將由塗布液所構成之薄膜在高溫加熱，則無法形成空隙，反射防止效果無法表現。因此，可使用之基材被限定於能耐高溫之基材。又，專利文獻1~3記載之膜，由

於為單層塗布，無法使用具高折射率之材料(例如TiO<sub>2</sub>等)做為構成膜之材料。

本發明之目的為提供一種可提高塗膜之反射防止效果，且縱使在較低溫下仍能以低成本形成塗膜之塗料組成物；以及一種具有高反射防止效果，可使用之基材較無限定且低成本之物品。

用以欲解決課題之手段

本發明之第1塗料組成物(以下亦記載為塗料組成物(I))，其特徵為包含分散媒(a)、分散於前述分散媒(a)中之微粒子(b)、及溶解或分散於前述分散媒(a)中之萜烯衍生物(c)。

本發明之第2塗料組成物(以下亦記載為塗料組成物(II))，其特徵為包含分散媒(a)、及分散於前述分散媒(a)中之微粒子(b)，其中前述分散媒(a)係不溶或或難溶於水，且包含具有羥基及/或羰基之化合物(a1)。

前述萜烯衍生物(c)於分子中宜具有選自於由羥基、醛基及酮基所構成群組中之1種以上者。

相對於前述塗料組成物(I)之固形分1質量份，前述萜烯衍生物(c)之量以0.1~20質量份為較佳。

相對於前述塗料組成物(II)之固形分1質量份，前述化合物(a1)之量以0.1~20質量份為較佳。

前述微粒子(b)之平均凝聚粒徑以3~500 nm為較佳。

本發明之塗料組成物，以更具有黏結劑(d)為較佳。

前述微粒子(b)與前述黏結劑(d)之質量比(微粒子/黏結劑)以9/1~1/9為較佳。

再者，萜烯衍生物(c)、或化合物(a1)、或化合物(a1)與萜烯衍生物(c)之合計量在塗料組成物中之最大量為70 wt%。

本發明之物品，係於基材上形成有由本發明之塗料組成物所製得之塗膜者。

前述基材以壓花玻璃為較佳。

#### 發明效果

若藉由本發明之塗料組成物，可提高塗膜之反射防止效果，且縱使在較低溫下仍能以低成本形成塗膜。

本發明之物品具有高反射防止效果，可使用之基材較無限定，並且為低成本。

#### 圖式簡單說明

第1圖為例6之塗膜剖面之掃描型電子顯微鏡照片。

第2圖為例22之塗膜剖面之掃描型電子顯微鏡照片。

### 【實施方式】

用以實施發明之形態

#### <塗料組成物(I)>

塗料組成物(I)包含分散媒(a)、微粒子(b)、萜烯衍生物(c)，且視需要可包含黏結劑(d)、其他添加劑。

#### (分散媒(a))

就分散媒(a)(惟，後述之萜烯衍生物(c)除外)而言，可列舉如：水、醇類(甲醇、乙醇、異丙醇、丁醇、二丙酮醇等)、酮類(丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮等)、醚類(四氫呋喃、1,4-二噁烷等)、溶纖劑(cellosolve)類(甲基溶纖劑、

乙基溶纖劑等)、酯類(醋酸甲酯、醋酸乙酯等)、二元醇醚類(乙二醇單烷基醚等)、含氮化合物(N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基亞砷、N-甲基吡咯啉酮等)、含硫化合物(二甲基亞砷)等。

黏結劑(d)為烷氧基矽烷之水解物時之分散媒(a)，由於烷氧基矽烷水解時需要水，因此必須含有水。

分散媒(a)以根據基材或黏結劑(d)而適宜地選擇為較佳。

基材為聚碳酸酯時之分散媒(a)，以包含可溶解聚碳酸酯之溶劑(含氮化合物等)之醇系分散媒為較佳。

基材為聚對苯二甲酸乙二酯時之分散媒(a)，以包含可溶解聚對苯二甲酸乙二酯之溶劑(二氯甲烷等)之醇系分散媒為較佳。

基材為三乙醯基纖維素時，可使用聚酯、丙烯酸系樹脂、聚矽氧系樹脂等作為黏結劑(d)，黏結劑(d)為聚酯時之分散媒(a)，以醋酸乙酯等為較佳。

(微粒子(b))

微粒子(b)可為金屬氧化物微粒子、金屬微粒子、顏料系微粒子、樹脂微粒子等。

金屬氧化物微粒子之材料可為 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CeO}_2$ 、含有Sb之 $\text{SnO}_x$ (ATO)、含有Sn之 $\text{In}_2\text{O}_3$ (ITO)、 $\text{RuO}_2$ 等。

金屬微粒子之材料可為金屬(Ag、Ru等)、合金(AgPd、RuAu等)等。

顏料系微粒子可為無機顏料(鈦黑、碳黑等)、有機顏料。

樹脂微粒子之材料可為聚苯乙烯、三聚氰胺樹脂等。

微粒子(b)之形狀可為球狀、橢圓狀、針狀、板狀、棒狀、圓錐狀、圓柱狀、立方體狀、長方體狀、鑽石狀、星狀、不定形狀等。又，微粒子(b)亦可為中空狀或穿孔狀。又，就微粒子(b)而言，各粒子可呈獨立狀態存在，且各粒子亦可連結成鏈狀，且各粒子亦可凝聚。

就微粒子(b)而言，可單獨使用1種，亦可將2種以上併用。

微粒子(b)之平均凝聚粒徑係以1~1000 nm為較佳，以3~500 nm為更佳，以5~300nm為特佳。若微粒子(b)之平均凝聚粒徑為1 nm以上，則反射防止效果可充分提高。若微粒子(b)之平均凝聚粒徑為1000 nm以下，則塗膜之渾濁度(haze)可壓低。

微粒子(b)之平均凝聚粒徑為在分散媒(a)中的微粒子(b)之平均凝聚粒徑，且係以動態光散射法測定。再者，在看不出凝聚之單分散微粒子(b)之情況，平均凝聚粒徑與平均一次粒徑相等。

(萜烯衍生物(c))

萜烯意指以異戊二烯( $C_5H_8$ )為構成單位之 $(C_5H_8)_n$ (其中， $n$ 為1以上之整數)所組成之烴。萜烯衍生物意指從萜烯衍生之具有官能基之萜烯類。本發明中之萜烯衍生物(c)亦包含不飽和度不同者。

本發明中之萜烯衍生物(c)，從塗膜之反射防止效果之

觀點而言，以分子中具有羥基及/或羰基之萜烯衍生物為較佳，而以分子中具有選自於由羥基、醛基(-CHO)、酮基(-C(=O)-)、酯鍵結(-C(=O)O-)、羧基(-COOH)所構成之組群中之至少1種以上之萜烯衍生物為更佳，以分子中具有選自於由羥基、醛基及酮基所構成之組群中之至少1種以上之萜烯衍生物為特佳。

本發明中之萜烯衍生物(c)可為萜烯醇( $\alpha$ -松油醇(terpineol)、松油-4-醇、L-薄荷腦(menthol)、( $\pm$ )香茅醇(citronellol)、桃金娘烯醇(myrtenol)、龍腦(borneol)、橙花醇(nerol)、法呢醇(farnesol)、植醇(phytol)等)、萜烯醛(檸檬醛(citral)、 $\beta$ -環檸檬醛、紫蘇醛(perilla aldehyde)等)、萜烯酮(( $\pm$ )樟腦、 $\beta$ -荊葉酮(eonone)等)、萜烯羧酸(香茅酸、松香酸(abientic acid)等)、萜烯酯(醋酸萜烯酯、醋酸薄荷酯等)等。

就本發明中之萜烯衍生物(c)而言，可單獨使用一種，亦可將二種以上併用。

(黏結劑(d))

黏結劑(d)可為烷氧基矽烷之水解物(矽石溶凝膠(sol gel silica))、樹脂(熱塑性樹脂、熱硬化性樹脂、紫外線硬化性樹脂等)等。

黏結劑(d)以依據基材適宜地選擇為較佳。

基材為玻璃時，黏結劑(d)以烷氧基矽烷之水解物為較佳。

烷氧基矽烷可為四烷氧基矽烷(四甲氧基矽烷、四乙氧

基矽烷、四丙氧基矽烷、四丁氧基矽烷等)、具有全氟聚醚基之烷氧基矽烷(全氟聚醚三乙氧基矽烷等)、具有全氟烷基之烷氧基矽烷(全氟乙基三乙氧基矽烷等)、具有乙烯基之烷氧基矽烷(乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷等)、具有環氧基之烷氧基矽烷(2-(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷等)、具有丙烯醯氧基之烷氧基矽烷(3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷等)等。

烷氧基矽烷之水解，在四烷氧基矽烷之情況，係使用為烷氧基矽烷4倍莫耳以上之水及作為觸媒之酸或鹼進行。酸可為無機酸( $\text{HNO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HCl}$ 等)、有機酸(甲酸、草酸、單氯醋酸、二氯醋酸、三氯醋酸等)。鹼可為氨、氫氧化鈉、氫氧化鉀等。從長期保存性之觀點而言，觸媒以酸為較佳，又，觸媒以不妨礙微粒子(b)之分散者為較佳。  
(其他添加劑)

其他添加劑可為提高均塗性(leveling)用之界面活性劑、提高塗膜之耐久性用之金屬化合物等。

界面活性劑可為聚矽氧油系、丙烯酸系等。

金屬化合物以鋇螯合化合物、鈦螯合化合物、鋁螯合化合物等為較佳。鋇螯合化合物可為四乙醯基丙酮鋇、三丁氧基硬脂酸鋇等。

(塗料組成物(I)之調製)

塗料組成物(I)可藉由將例如分散媒(a)、微粒子(b)分散

液、萜烯衍生物(c)，及視需要添加之黏結劑(d)溶液混合而調製。

塗料組成物(I)之固形分濃度可依據塗布法而適宜地決定。

採用旋塗法時，塗料組成物(I)之固形分濃度以0.1~10質量%為較佳，以0.3~5質量%為更佳。若固形分濃度為0.1質量%以上，則塗布效率變得良好。若固形分濃度為10質量%以下，則可抑制塗料組成物(I)之浪費。

採用噴塗法時，塗料組成物(I)之固形分濃度以0.1~10質量%為較佳，以0.1~5質量%為更佳。若固形分濃度以為0.1質量%以上，則塗布效率變得良好。若固形分濃度為10質量%以下，則可抑制塗料組成物(I)之浪費。

塗料組成物(I)之固形分，意指微粒子(b)與黏結劑(d)(但是，為烷氧基矽烷時，係 $\text{SiO}_2$ 換算固形分濃度)之合計。

萜烯衍生物(c)之量，相對於塗料組成物(I)之固形分1質量份而言，以0.1~20質量份為較佳，以0.7~20質量份為更佳。若萜烯衍生物(c)為0.1質量份以上，則反射防止效果與未添加萜烯衍生物(c)時相比，充分提高。若萜烯衍生物(c)為20質量份以下，則塗膜之外觀變得良好。

再者，萜烯衍生物(c)、或化合物(1a)、或化合物(1a)與萜烯衍生物(c)之合計量在塗料組成物中之最大量為70 wt%。

微粒子(b)與黏結劑(d)之質量比(微粒子/黏結劑)係以

9/1~1/9為較佳，而以7/3~3/7為更佳。若微粒子/黏結劑為9/1以下，則塗膜與基材之密著性充分變高，若微粒子/黏結劑為1/9以上，則反射防止效果充分地變高。

#### <塗料組成物(II)>

塗料組成物(II)為含有分散媒(a)及微粒子(b)之塗料組成物，分散媒(a)不溶或難溶於水，且包含具有羥基及/或羰基之化合物(a1)。又，塗料組成物(II)視需要亦可包含黏結劑(d)、其他添加劑。又，塗料組成物(II)含有萜烯衍生物(c)亦無妨。

#### (分散媒(a))

分散媒(a)(惟，萜烯衍生物(c)除外)可為與在塗料組成物(I)中之分散媒(a)相同者。

塗料組成物(II)中，分散媒(a)之一部分或全部不溶或難溶於水，且包含具有羥基及/或羰基之化合物(a1)。再者，不溶或難溶於水意指在20°C對水之溶解度為5質量%以下。羰基為選自於由醛基、酮基、酯鍵結、羧基所構成之群組中之一種以上。

化合物(1a)可為苯甲醇(3.8質量%)、1-癸醇(0.02質量%)、1-癸醛(不溶於水)、庚醇(0.35質量%)、1-辛醇(0.05質量%)、1-癸醇(0.02質量%)、1-十二醇(不溶於水)、十四醇(不溶於水)、1,2-辛二醇(不溶於水)、1,2-癸二醇(不溶於水)、1,2-十二烷二醇、鄰甲酚(2.2質量%)、苯甲醇(3.8質量%)、1-癸醛(不溶於水)等。再者，括弧內的質量表示於20°C在水中之溶解度。

(微粒子(b))

就微粒子(b)而言，可列舉與塗料組成物(I)中之微粒子(b)相同者。

(萜烯衍生物(c))

就萜烯衍生物(c)而言，可添加與塗料組成物(I)中之萜烯衍生物(c)相同者。

(黏結劑(d))

就黏結劑(d)而言，可列舉與塗料組成物(I)中之黏結劑(d)相同者。

(其他添加劑)

就其他添加劑而言，可列舉與塗料組成物(I)中之其他添加劑相同者。

(塗料組成物(II)之調製)

塗料組成物(II)可藉由將例如分散媒(a)、微粒子(b)分散液、化合物(a1)，及視需要添加之黏結劑(d)溶液混合而調製。

塗料組成物(II)之固形分濃度，可與塗料組成物(I)同樣地適當決定。塗料組成物(II)之固形分意指微粒子(b)與黏結劑(d)(但是，在烷氧基矽烷之情況，係 $\text{SiO}_2$ 換算固形分濃度)之合計。

化合物(a1)之量，相對於塗料組成物(II)之固形分1質量份而言，以0.1~20質量份為較佳，以0.7~20質量份為更佳。若化合物(a1)為0.1質量份以上，則反射防止效果與未添加化合物(a1)時相比，充分提高。若化合物(a1)為20質量份以

下，則塗膜之外觀變得良好。

塗膜組成物(II)含有萜烯衍生物(c)時，化合物(1a)與萜烯衍生物(c)之合計量，相對於塗料組成物(II)之固形分1質量份而言，以0.1~20質量份為較佳，以0.7~20質量份為更佳。

再者，萜烯衍生物(c)、或化合物(1a)、或化合物(1a)與萜烯衍生物(c)之合計量在塗料組成物中之最大量為70 wt%。

微粒子(b)與黏結劑(d)之質量比(微粒子/黏結劑)係以與塗料組成物(I)中的微粒子/黏結劑之質量比相同者為較佳。

#### <物品>

本發明之物品，為在基材上形成由本發明之塗料組成物(上述(I)或(II))所製得之塗膜(以下亦記載為反射防止膜)者。

作為基材之材料可為玻璃、金屬、樹脂、矽、木材、紙等。玻璃可為具有例如鈉鈣玻璃(soda lime glass)、硼矽酸玻璃、鋁矽酸鹽玻璃、無鹼玻璃等之組成者。又，除藉由上浮(float)法成形之平滑玻璃之外，亦可使用在表面刻印凹凸之輓構件與其他輓構件之間，供給熔融玻璃進行輓壓(roll out)成形所得到之壓花玻璃等各種玻璃。樹脂可為聚對苯二甲酸乙二酯、聚碳酸酯、三乙醯基纖維素、聚甲基丙烯酸甲酯等。

對於基材之形狀無特別限定，一般可為板、膜等。

在建築用或車輛用板玻璃所使用之鈉鈣玻璃之情況，

以氧化物基準之質量百分率表示時，以具有下述組成為較佳： $\text{SiO}_2$ ：65~75%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ：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%、 $\text{SrO}$ ：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%。又，在無鹼玻璃之情況，以氧化物基準之質量百分率表示時，以具有下述組成為較佳： $\text{SiO}_2$ ：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%。又，在混合鹼系玻璃之情況，以氧化物基準之質量百分率表示時，以具有下述組成為較佳： $\text{SiO}_2$ ：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%。

作為太陽電池之蓋玻璃用之基材，以表面附有凹凸之斑紋模樣之壓花玻璃為較佳。該壓花玻璃之材料，以鐵成分比通常窗玻璃等所使用之鈉鈣玻璃(青板玻璃)少之鈉鈣玻璃(白板玻璃)(透明度高)為較佳。

反射防止膜可藉由將本發明之塗料組成物塗布在基材表面，並燒成而形成。

塗布之方法可為公知之濕塗法(旋塗法、噴塗法、浸塗法、模頭塗布法、輥塗法、彈性塗布法、凹版塗布法、棒塗法、淋幕塗布法、網版塗布法、噴墨法、流塗法等)。

塗附溫度以室溫~80°C為較佳，以室溫~60°C為更佳。

燒成溫度以30°C以上為較佳，其可依據基材、微粒子(b)或黏結劑(d)之材料而適宜地決定。例如，基材、微粒子

(b)或黏結劑(d)之材料為樹脂時，雖然燒成溫度在樹脂之耐熱溫度以下，但縱使在該溫度仍可得到充分的耐熱防止效果。基材為玻璃時，可兼行反射防止膜之燒成步驟及玻璃之物理強化步驟。在物理強化步驟中，將玻璃加熱至軟化溫度附近。此時，燒成溫度設定在約600~700°C左右。一般而言，燒成溫度以在基板之熱變形溫度以下為較佳。燒成溫度之下限值，可依據塗料組成物之配合而決定。縱使自然乾燥，聚合亦以某種程度進行，故若無任何時間限制，將燒成溫度設定在室溫附近之溫度，理論上亦可行。

反射防止膜之膜厚以50~300 nm為較佳，以80~200 nm為更佳。若反射防止膜之膜厚為50 nm以上，則產生光之干擾且呈現反射防止性能。若反射防止膜之膜厚為300 nm以下，則可在未發生龜裂下成膜。

反射防止膜之膜厚，可藉由用段差計測定塗布及未塗布界面而得到。

反射防止膜之反射率，在波長300~1200nm之範圍內之最低值(所謂最低反射率)，以2.6%以下為較佳，以1.5%以下為更佳。

在無損於本發明效果之範圍內，亦可形成由本發明之塗料組成物所得到之反射防止膜以外之其他機能層(密著改善層、保護層等)。例如，亦可在基材之表面預先形成鹼阻隔層、或具有作為波長範圍寬且折射率低之寬頻用層(低折射率層)之機能的底塗層。

就底塗層而言，以藉由將含有烷氧基矽烷之水解物(矽

石溶凝膠)之底塗用塗料組成物塗布在基材上所形成之層為較佳。

在底塗層之上塗布本發明之塗料組成物時，底塗層可預先燒成，亦可原樣維持潮濕狀態。在底塗層之上塗布本發明之塗料組成物時，塗布溫度以30~90°C為較佳，燒成溫度以30~700°C為較佳。

底塗層之厚度以10~500 nm為較佳。

以上說明之塗料組成物(I)由於含有分散媒(a)、微粒子(b)、及萜烯衍生物(c)，故可提高塗膜之反射防止效果，且縱使在較低溫下仍能以低成本形成該塗膜。

又，以上說明之塗料組成物(II)由於為含有分散媒(a)及微粒子(b)之塗料組成物，分散媒(a)為不溶或難溶於水且包含具有羥基及/或羰基之化合物(a1)，所以可提高塗膜之反射防止效果，且縱使在較低溫下仍能以低成本形成該塗膜。

亦即，若使用本發明之塗料組成物形成塗膜，則會在塗膜中之微粒子(b)周圍選擇性地形成空隙，故反射防止效果會因該空隙而提高。雖然選擇性地在微粒子(b)周圍形成空隙之理由尚不清楚，不過在由分散媒(a)、萜烯衍生物(c)及黏結劑(d)所構成之不含微粒子(b)之塗料組成物，或由分散媒(a)(包含化合物(a1))及黏結劑(d)所構成之不含微粒子(b)之塗料組成物中，由於未形成空隙，所以無法形成具有反射防止效果之塗膜。

又，本發明之塗料組成物，與由分散媒(a)及微粒子(b)

構成，或由分散媒(a)、微粒子(b)及黏結劑(d)所構成之塗料組成物相比，由於空隙部分容積增加，可增大反射防止效果。

又，從本發明之塗料組成物得到之塗膜，由於係藉由選擇性地在微粒子(b)周圍形成空隙而表現反射防止效果，微粒子(b)之材料未必必須使用低折射率者(例如 $\text{SiO}_2$ )。因此，依照本發明之塗料組成物，可形成兼具微粒子(b)所具有之各種特性及反射防止效果之塗膜。例如，微粒子(b)之材料為 $\text{SiO}_2$ 時，由於塗膜之折射率可更為降低，可形成更低反射之塗膜。又，微粒子(b)之材料為ATO時，可形成兼具導電性及/或紅外線遮蔽性與反射防止效果之塗膜。又，微粒子(b)之材料為 $\text{CeO}_2$ 或 $\text{ZnO}$ 時，可形成兼具紫外線吸收性及反射防止效果之塗膜。又，微粒子(b)之材料即使為高折射率之 $\text{TiO}_2$ 時，亦可將反射防止膜形成為先前未曾考慮之單層塗層，因此，可形成兼具 $\text{TiO}_2$ 所具有之親水性、抗菌性等與反射防止效果之塗膜。又，微粒子(b)之材料為有機顏料或無機顏料時，可形成著色反射防止塗膜，又，可製造具有反射防止機能之著色濾光片等。

又，由本發明之塗料組成物所得到之塗膜，若以光學厚度以上之膜厚形成膜，則因膜密度減小而具有質量變輕，且熱傳導度減小之效果。

又，以上所說明之本發明物品，由於具有反射防止效果高，縱使在較低溫度下仍能以低成本形成之塗膜，因此具有高反射防止效果，可用之基材大致沒有限定，並且為

較低成本。

【實施例】

以下，藉由實施例更詳細地說明本發明。然而，本發明並不因以下之記載而受到限制。例17~47、49~54為實施例，例1~16、48為比較例。

(中空微粒子之外殼厚度及空孔徑)

中空微粒子之外殼厚度及空孔徑，係將中空微粒子之分散液用乙醇稀釋成0.1質量%後，在膠棉(collodion)膜上取樣並藉由透過型電子顯微鏡(日立製作所公司製，H-9000)觀察，隨機選出100個中空微粒子，測定各中空微粒子之外殼厚度及空孔徑，分別將100個中空微粒子之外殼厚度及空孔徑加以平均，求得中空微粒子之外殼厚度及空孔徑。

(微粒子之平均一次粒徑)

中空微粒子之平均一次粒徑，係將微粒子之分散液用乙醇稀釋成0.1質量%後，在膠棉(collodion)膜上取樣並藉由透過型電子顯微鏡(日立製作所公司製，H-9000)觀察，隨機選出100個微粒子，測定各微粒子之粒徑，分別將100個微粒子之粒徑加以平均，求得微粒子之平均一次粒徑。中空微粒子以外之微粒子之平均一次粒徑，係假設球形粒子均勻分散在載體中，從藉由BET法所測定之比表面積及球形粒子之體積換算而算出。

(微粒子之平均凝聚粒徑)

微粒子之平均凝聚粒徑，係使用動態光散射法粒度分析計(日機裝公司製，Microtrac UPA)進行測定。

## (反射率)

將黑色聚氯乙烯絕緣帶(vinyl tape)以不含氣泡之方式貼附在與塗膜相反側之基材表面後，測定基材中央部分之100 mm×100 mm塗膜之反射率。再者，反射率為波長300 nm至1200nm之最低反射率。最低反射率為380nm以下或780nm以上時，使用分光光度計(日本分光公司製，V670)。又，最低反射率為380~780nm時，使用分光光度計(大塚電子公司製，瞬間多元測光系統MCPD-3000)。

## (耐磨耗性)

將橡皮擦(雄獅公司製，GAZA1K，長18mm×寬11mm)安裝在磨擦測試機(大平理化工業公司製)上，將該橡皮擦在0.5kg/cm<sup>2</sup>之荷重下，在塗膜表面進行水平往返運動，評價橡皮擦5次往返前後之塗膜外觀變化。外觀變化，係在螢光板上放置形成有塗膜之物品，從距該螢光板20cm之位置，藉由目視觀察塗膜之表面，並依據下列基準進行評價。

- ◎：塗膜未受傷。
- ：塗膜輕微受傷。
- △：塗膜有許多傷痕。
- ×：塗膜變得不完全。

## (材料成本)

以例1之塗料組成物之材料成本(概算)作為1時，求取各例之塗料組成物之材料成本，依據下列基準進行評價。

- ：塗料組成物之材料成本未達0.4。
- △：塗料組成物之材料成本為0.4以上未達0.8。

x：塗料組成物之材料成本為0.8以上。

黏結劑溶液(i)之調製：

將85.7g之變性酒精(日本酒精販賣公司製，Solmix AP-11，以乙醇做為主劑的混合溶劑，以下相同)一面攪拌，一面在其中添加6.6g之離子交換水與0.1g之61質量%硝酸之混合液，並攪拌5分鐘。在其中添加7.6g之四乙氧基矽烷( $\text{SiO}_2$ 換算固形分濃度：29質量%)，於室溫攪拌30分鐘，調製 $\text{SiO}_2$ 換算固形分濃度為2.2質量%之黏結劑溶液(i)。再者， $\text{SiO}_2$ 換算固形分濃度係指四乙氧基矽烷之所有Si轉化為 $\text{SiO}_2$ 時之固形分濃度。

中空狀 $\text{SiO}_2$ 微粒子分散液(ii)之調製：

將29.07g之變性酒精一面攪拌，一面在其中添加39g之水、21g之ZnO微粒子水分散液(石原產業公司製，FZO-50，固形分濃度：20質量%，平均一次粒徑：21nm，平均凝聚粒徑：40nm)、10g之四乙氧基矽烷( $\text{SiO}_2$ 換算固形分濃度：29質量%)後，添加0.75g之28質量%氨水溶液以將分散液之pH調到10，於20°C攪拌4.5小時。在其中添加0.18g之四乙醯基丙酮鋅(關東化學公司製)，並攪拌1.5小時，得到100g之核-殼型微粒子分散液(固形分濃度：7.2質量%)。

在得到之核-殼型微粒子分散液中，添加100g之強酸性陽離子交換樹脂(三菱化學公司製，Diaion，總交換量：2.0 mseq/mL以上)，並攪拌1小時，使pH成為4後，藉由過濾除去強酸性陽離子樹脂，得到100g之 $\text{SiO}_2$ 換算固形分濃度為3質量%之中空狀 $\text{SiO}_2$ 微粒子分散液。中空狀 $\text{SiO}_2$ 微粒子之

外殼厚度為6nm，空孔徑為30nm，平均凝聚粒徑為50nm。  
將該中空狀SiO<sub>2</sub>微粒子分散液藉由超過濾膜濃縮，得到SiO<sub>2</sub>換算固形分濃度為12質量%之中空狀SiO<sub>2</sub>微粒子分散液(ii)。

鏈狀SiO<sub>2</sub>微粒子分散液(iii)：

日產化學工業公司製，Snowtex OUP，SiO<sub>2</sub>換算固形分濃度：15.5質量%，平均凝聚粒徑：40~100 nm。

板狀Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>微粒子分散液(iv)：

日產化學工業公司製，氧化鋁溶膠520(Alumina Sol 520)，固形分濃度：20.4質量%，平均一次粒徑：10~20nm。

球狀TiO<sub>2</sub>微粒子分散液(v)：

石原產業公司製，STS-01，固形分濃度：29.7質量%，平均凝聚粒徑：7 nm。

[例1]

塗料組成物(A)之調製：

將50.8g之變性酒精一面攪拌，一面在其中添加20.5g之黏結劑溶液(i)、8.8g之中空狀SiO<sub>2</sub>微粒子分散液(ii)、15g之乙二醇單異丙醚、5g之二丙酮醇，調製固形分濃度為1.5質量%之塗料組成物(A)。再者，組成成分如表1所示。

塗膜之形成：

準備玻璃板(旭硝子公司製，FL3.5，鈉鈣玻璃，尺寸：100 mm×100 mm。厚度：3.5mm)做為基材，用氧化銻水分散液研磨玻璃板之表面，用水沖洗氧化銻後，藉由離子交換水淋洗，再使其乾燥。

繼而，將保持室溫之玻璃板安裝在旋塗機(Mikasa公司製，1H-360S)，用塑膠吸管採取2cc之塗料組成物(A)，滴在玻璃板之表面，旋塗後，在大氣中，於500°C進行燒成30分鐘，得到形成有塗膜之物品。評價該物品之塗膜，結果如表4所示。

#### [例2]

塗料組成物(B)之調製：

將70.3g之變性酒精一面攪拌，一面在其中添加9.7g之鏈狀SiO<sub>2</sub>微粒子分散液(iii)、15.0g之乙二醇單異丙醚、5.0g之二丙酮醇，調製固形分濃度為1.5質量%之塗料組成物(B)。再者，組成成分如表1所示。

塗膜之形成：

在與例1同樣方式製作之玻璃板上，將塗料組成物(B)以與例1同樣方式塗布、燒成，得到形成有塗膜之物品。評價該物品之塗膜。結果如表5所示。

#### [例3]

塗料組成物(C)之調製：

將64.5g之變性酒精一面攪拌，一面在其中添加6.8g之黏結劑溶液(i)、8.7g之鏈狀SiO<sub>2</sub>微粒子分散液(iii)、15.0g之乙二醇單異丙醚、5.0g之二丙酮醇，調製固形分濃度為1.5質量%之塗料組成物(C)。再者，組成成分如表1所示。

塗膜之形成：

在以與例1同樣之方式製作之玻璃板上，將塗料組成物(C)以與例1同樣之方式塗布、燒成，得到形成有塗膜之物

品。評價該物品之塗膜。結果如表5所示。

[例4]

塗料組成物(D)之調製：

將表1所示之組成成分，以與例3同樣的方式，調製固形分濃度為1.5質量%之塗料組成物(D)。

塗膜之形成：

在以與例1同樣之方式製作之玻璃板上，將塗料組成物(D)以與例1同樣之方式塗布、燒成，得到形成有塗膜之物品。評價該物品之塗膜。結果如表5所示。

[例5]

塗料組成物(E)之調製：

將表1所示之組成成分，以與例3同樣之方式，調製固形分濃度為1.5質量%之塗料組成物(E)。

塗膜之形成：

在以與例1同樣之方式製作之玻璃板上，將塗料組成物(E)以與例1同樣之方式塗布、燒成，得到形成有塗膜之物品。評價該物品之塗膜。結果如表5所示。

[例6]

塗料組成物(F)之調製：

將表1所示之組成成分，以與例3同樣之方式，調製固形分濃度為1.5質量%之塗料組成物(F)。

塗膜之形成：

在以與例1同樣之方式製作之玻璃板上，將塗料組成物(F)以與例1同樣之方式塗布、燒成，得到形成有塗膜之物

品。評價該物品之塗膜。結果如表5、表9所示。

又，塗膜之剖面之掃描型電子顯微鏡照片如第1圖所示。

[例7]

塗料組成物(G)之調製：

將表1所示之組成成分，以與例3同樣之方式，調製固形分濃度為1.5質量%之塗料組成物(G)。

塗膜之形成：

在以與例1同樣之方式製作之玻璃板上，將塗料組成物(G)以與例1同樣之方式塗布、燒成，得到形成有塗膜之物品。評價該物品之塗膜。結果如表5所示。

[例8]

塗料組成物(H)之調製：

將表1所示之組成成分，以與例3同樣之方式，調製固形分濃度為1.5質量%之塗料組成物(H)。

塗膜之形成：

在以與例1同樣之方式製作之玻璃板上，將塗料組成物(H)以與例1同樣之方式塗布、燒成，得到形成有塗膜之物品。評價該物品之塗膜。結果如表5所示。

[例9]

塗料組成物(I)之調製：

將表1所示之組成成分，以與例3同樣之方式，調製固形分濃度為1.5質量%之塗料組成物(I)。

塗膜之形成：

在以與例1同樣之方式製作之玻璃板上，將塗料組成物(I)以與例1同樣之方式塗布、燒成，得到形成有塗膜之物品。評價該物品之塗膜。結果如表5所示。

[例10]

塗料組成物(J)之調製：

將表1所示之組成成分，以與例3同樣之方式，調製固形分濃度為1.5質量%之塗料組成物(J)。

塗膜之形成：

在以與例1同樣之方式製作之玻璃板上，將塗料組成物(J)以與例1同樣之方式塗布、燒成，得到形成有塗膜之物品。評價該物品之塗膜。結果如表5所示。

[例11]

塗料組成物(K)之調製：

將10.3g之變性酒精一面攪拌，一面在其中添加68.2g之黏結劑溶液(i)、1.5g之聚丙二醇(和光純藥工業公司製，分子量：4000)、15.0g之乙二醇單異丙醚、5.0g之二丙酮醇，調製固形分濃度為1.5質量%之塗料組成物(K)。再者，組成成分如表1所示。

塗膜之形成：

在以與例1同樣之方式製作之玻璃板上，將塗料組成物(K)以與例1同樣之方式塗布、燒成，得到形成有塗膜之物品。評價該物品之塗膜。結果如表8所示。

[例12]

塗膜之形成：

除燒成溫度變更為100°C以外，以與例11同樣之方式得到形成有塗膜之物品。評價該物品之塗膜。結果如表8所示。

[例13]

塗料組成物(L)之調製：

將42.2g之變性酒精一面攪拌，一面在其中添加34.1g之黏結劑溶液(i)、3.7g之板狀 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 微粒子分散液(iv)、15.0g之乙二醇單異丙醚、5.0g之二丙酮醇，調製固形分濃度為1.5質量%之塗料組成物(L)。再者，組成成分如表1所示。

塗膜之形成：

在以與例1同樣之方式製作之玻璃板上，將塗料組成物(L)以與例1同樣之方式塗布、燒成，得到形成有塗膜之物品。評價該物品之塗膜。結果如表10所示。

[例14]

塗料組成物(M)之調製：

將11.65g之變性酒精一面攪拌，一面在其中添加68.2g之黏結劑溶液(i)、15.0g之乙二醇單異丙醚、5.0g之二丙酮醇、0.15g之 $\alpha$ -松油醇(terpineol)，調製固形分濃度為1.5質量%之塗料組成物(M)。再者，組成成分如表1所示。

塗膜之形成：

在以與例1同樣之方式製作之玻璃板上，將塗料組成物(M)以與例1同樣之方式塗布、燒成，得到形成有塗膜之物品。評價該物品之塗膜。結果如表5所示。

[例15]

塗料組成物(N)之調製：

將表1所示之組成成分，以與例14同樣之方式，調製固形分濃度為1.5質量%之塗料組成物(N)。

塗膜之形成：

在以與例1同樣之方式製作之玻璃板上，將塗料組成物(N)以與例1同樣之方式塗布、燒成，得到形成有塗膜之物品。評價該物品之塗膜。結果如表5所示。

[例16]

塗料組成物(O)之調製：

將表1所示之組成成分，以與例14同樣之方式，調製固形分濃度為1.5質量%之塗料組成物(O)。

塗膜之形成：

在以與例1同樣之方式製作之玻璃板上，將塗料組成物(O)以與例1同樣之方式塗布、燒成，得到形成有塗膜之物品。評價該物品之塗膜。結果如表5所示。

[例17]

塗料組成物(P)之調製：

將37.6g之變性酒精一面攪拌，一面在其中添加34.1g之黏結劑溶液(i)、6.3g之中空狀SiO<sub>2</sub>微粒子分散液(ii)、15.0g之乙二醇單異丙醚、5.0g之二丙酮醇、2g之 $\alpha$ -松油醇，調製固形分濃度為1.5質量%之塗料組成物(P)。再者，組成成分如表2所示。

塗膜之形成：

在以與例1同樣之方式製作之玻璃板上，將塗料組成物(P)以與例1同樣之方式塗布、燒成，得到形成有塗膜之物品。

品。評價該物品之塗膜。結果如表4所示。

[例18]

塗料組成物(Q)之調製：

將表2所示之組成成分，以與例17同樣之方式，調製固形分濃度為1.5質量%之塗料組成物(Q)。

塗膜之形成：

在以與例1同樣之方式製作之玻璃板上，將塗料組成物(Q)以與例1同樣之方式塗布、燒成，得到形成有塗膜之物品。評價該物品之塗膜。結果如表4所示。

[例19]

塗料組成物(R)之調製：

除將變性酒精變更為70.15g，並添加0.15g之 $\alpha$ -松油醇以外，以與例2同樣方式，調製固形分濃度為1.5質量%之塗料組成物(R)。再者，組成成分如表2所示。

塗膜之形成：

在以與例1同樣之方式製作之玻璃板上，將塗料組成物(R)以與例1同樣之方式塗布、燒成，得到形成有塗膜之物品。評價該物品之塗膜。結果如表5、表6所示。

[例20]

塗料組成物(S)之調製：

除將變性酒精變更為46.75g，並添加0.15g之 $\alpha$ -松油醇以外，以與例6同樣之方式，調製固形分濃度為1.5質量%之塗料組成物(S)。再者，組成成分如表2所示。

塗膜之形成：

在以與例1同樣之方式製作之玻璃板上，將塗料組成物(S)以與例1同樣之方式塗布、燒成，得到形成有塗膜之物品。評價該物品之塗膜。結果如表5所示。

[例21]

塗料組成物(T)之調製：

除將變性酒精變更為17.45g，並添加0.15g之 $\alpha$ -松油醇以外，以與例10同樣之方式，調製固形分濃度為1.5質量%之塗料組成物(T)。再者，組成成分如表2所示。

塗膜之形成：

在以與例1同樣之方式製作之玻璃板上，將塗料組成物(T)以與例1同樣之方式塗布、燒成，得到形成有塗膜之物品。評價該物品之塗膜。結果如表5、表6所示。

[例22]

塗料組成物(U)之調製：

除將變性酒精變更為45.4g，並添加1.5g之 $\alpha$ -松油醇以外，以與例6同樣之方式，調製固形分濃度為1.5質量%之塗料組成物(U)。再者，組成成分如表2所示。

塗膜之形成：

在以與例1同樣之方式製作之玻璃板上，將塗料組成物(U)以與例1同樣之方式塗布、燒成，得到形成有塗膜之物品。評價該物品之塗膜。結果如表5、表9、表11所示。

又，塗膜之剖面之掃描型電子顯微鏡照片如第2圖所示。

[例23]

塗料組成物(V)之調製：

除將變性酒精變更為54.1g，並添加4.5g之 $\alpha$ -松油醇以外，以與例4同樣之方式，調製固形分濃度為1.5質量%之塗料組成物(V)。再者，組成成分如表2所示。

塗膜之形成：

在以與例1同樣之方式製作之玻璃板上，將塗料組成物(V)以與例1同樣之方式塗布、燒成，得到形成有塗膜之物品。評價該物品之塗膜。結果如表5所示。

[例24]

塗料組成物(W)之調製：

除將變性酒精變更為42.4g，並添加4.5g之 $\alpha$ -松油醇以外，以與例6同樣之方式，調製固形分濃度為1.5質量%之塗料組成物(W)。再者，組成成分如表2所示。

塗膜之形成：

在以與例1同樣之方式製作之玻璃板上，將塗料組成物(W)以與例1同樣之方式塗布、燒成，得到形成有塗膜之物品。評價該物品之塗膜。結果如表5、表7所示。

[例25]

塗料組成物(X)之調製：

除將變性酒精變更為30.7g，並添加4.5g之 $\alpha$ -松油醇以外，以與例8同樣方式，調製固形分濃度為1.5質量%之塗料組成物(X)。再者，組成成分如表2所示。

塗膜之形成：

在以與例1同樣之方式製作之玻璃板上，將塗料組成物

(X)以與例1同樣之方式塗布、燒成，得到形成有塗膜之物品。評價該物品之塗膜。結果如表5、表6、表7所示。

[例26]

塗料組成物(Y)之調製：

除將變性酒精變更為13.1g，並添加4.5g之 $\alpha$ -松油醇以外，以與例10同樣之方式，調製固形分濃度為1.5質量%之塗料組成物(Y)。再者，組成成分如表2所示。

塗膜之形成：

在以與例1同樣之方式製作之玻璃板上，將塗料組成物(Y)以與例1同樣之方式塗布、燒成，得到形成有塗膜之物品。評價該物品之塗膜。結果如表5、表6所示。

[例27]

塗料組成物(Z)之調製：

除將變性酒精變更為16.9g，並添加30.0g之 $\alpha$ -松油醇以外，以與例6同樣方式，調製固形分濃度為1.5質量%之塗料組成物(Z)。再者，組成成分如表2所示。

塗膜之形成：

在以與例1同樣之方式製作之玻璃板上，將塗料組成物(Z)以與例1同樣之方式塗布、燒成，得到形成有塗膜之物品。評價該物品之塗膜。結果如表5所示。

[例28]

塗料組成物(AA)之調製：

將2.6g之變性酒精一面攪拌，一面在其中添加61.4g之黏結劑溶液(i)、1.0g之鏈狀SiO<sub>2</sub>微粒子分散液(ii)、5.0g之二

丙酮醇、30.0g之 $\alpha$ -松油醇，調製固形分濃度為1.5質量%之塗料組成物(AA)。再者，組成成分如表2所示。

塗膜之形成：

在以與例1同樣之方式製作之玻璃板上，將塗料組成物(AA)以與例1同樣之方式塗布、燒成，得到形成有塗膜之物品。評價該物品之塗膜。結果如表5、表6、表7所示。

[例29]

塗料組成物(AB)之調製：

除將變性酒精變更為64.35g，並添加0.15g之 $\alpha$ -松油醇以外，以與例3同樣方式，調製固形分濃度為1.5質量%之塗料組成物(AB)。再者，組成成分如表2所示。

塗膜之形成：

在以與例1同樣之方式製作之玻璃板上，將塗料組成物(AB)以與例1同樣之方式塗布、燒成，得到形成有塗膜之物品。評價該物品之塗膜。結果如表5、表6所示。

[例30]

塗料組成物(AC)之調製：

除將變性酒精變更為39.9g，並添加7.0g之 $\alpha$ -松油醇以外，以與例6同樣方式，調製固形分濃度為1.5質量%之塗料組成物(AC)。再者，組成成分如表2所示。

塗膜之形成：

在以與例1同樣之方式製作之玻璃板上，將塗料組成物(AC)以與例1同樣之方式塗布、燒成，得到形成有塗膜之物品。評價該物品之塗膜。結果如表5、表6所示。

[例31]

塗料組成物(AD)之調製：

除將變性酒精變更為58.4g，並添加0.3g之 $\alpha$ -松油醇以外，以與例4同樣之方式，調製固形分濃度為1.5質量%之塗料組成物(AD)。再者，組成成分如表2所示。

塗膜之形成：

在以與例1同樣之方式製作之玻璃板上，將塗料組成物(AD)以與例1同樣之方式塗布、燒成，得到形成有塗膜之物品。評價該物品之塗膜。結果如表5、表6、表7所示。

[例32]

塗料組成物(AE)之調製：

除將變性酒精變更為17.3g，並添加0.3g之 $\alpha$ -松油醇以外，以與例10同樣方式，調製固形分濃度為1.5質量%之塗料組成物(AE)。再者，組成成分如表2所示。

塗膜之形成：

在以與例1同樣之方式製作之玻璃板上，將塗料組成物(AE)以與例1同樣之方式塗布、燒成，得到形成有塗膜之物品。評價該物品之塗膜。結果如表5、表7所示。

[例33]

塗料組成物(AF)之調製：

除將變性酒精變更為51.7g，並添加1.0g之 $\alpha$ -松油醇以外，以與例5同樣方式，調製固形分濃度為1.5質量%之塗料組成物(AF)。再者，組成成分如表3所示。

塗膜之形成：

在以與例1同樣之方式製作之玻璃板上，將塗料組成物(AF)以與例1同樣之方式塗布、燒成，得到形成有塗膜之物品。評價該物品之塗膜。結果如表5、表6、表7所示。

[例34]

塗料組成物(AG)之調製：

除將變性酒精變更為28.4g，並添加1.0g之 $\alpha$ -松油醇以外，以與例9同樣之方式，調製固形分濃度為1.5質量%之塗料組成物(AG)。再者，組成成分如表3所示。

塗膜之形成：

在以與例1同樣之方式製作之玻璃板上，將塗料組成物(AG)以與例1同樣之方式塗布、燒成，得到形成有塗膜之物品。評價該物品之塗膜。結果如表5、表6、表7所示。

[例35]

塗料組成物(AH)之調製：

除將變性酒精變更為22.7g，並添加30.0g之 $\alpha$ -松油醇以外，以與例5同樣之方式，調製固形分濃度為1.5質量%之塗料組成物(AH)。再者，組成成分如表3所示。

塗膜之形成：

在以與例1同樣之方式製作之玻璃板上，將塗料組成物(AH)以與例1同樣之方式塗布、燒成，得到形成有塗膜之物品。評價該物品之塗膜。結果如表5、表6、表7所示。

[例36]

塗料組成物(AI)之調製：

將4.4g之變性酒精一面攪拌，一面在其中添加47.7g之

黏結劑溶液(i)、2.9g之鏈狀SiO<sub>2</sub>微粒子分散液(ii)、10g之乙二醇單異丙醚、5g之二丙酮醇、30g之 $\alpha$ -松油醇，調製固形分濃度為1.5質量%之塗料組成物(AI)。再者，組成成分如表3所示。

塗膜之形成：

在以與例1同樣之方式製作之玻璃板上，將塗料組成物(AI)以與例1同樣之方式塗布、燒成，得到形成有塗膜之物品。評價該物品之塗膜。結果如表5、表6、表7所示。

[例37]

塗料組成物(AJ)之調製：

除將變性酒精變更為38.1g，並添加3.0g之 $\alpha$ -松油醇以外，以與例7同樣之方式，調製固形分濃度為1.5質量%之塗料組成物(AJ)。再者，組成成分如表3所示。

塗膜之形成：

在以與例1同樣之方式製作之玻璃板上，將塗料組成物(AJ)以與例1同樣之方式塗布、燒成，得到形成有塗膜之物品。評價該物品之塗膜。結果如表5、表6、表8所示。

[例38]

塗膜之形成：

除燒成溫度變更為100°C以外，以與例37同樣方式得到形成有塗膜之物品。評價該物品之塗膜。結果如表8所示。

[例39]

塗料組成物(AK)之調製：

除將變性酒精變更為45.4g，並添加1.5g之檸檬醛以

外，以與例6同樣之方式，調製固形分濃度為1.5質量%之塗料組成物(AK)。再者，組成成分如表3所示。

塗膜之形成：

在以與例1同樣之方式製作之玻璃板上，將塗料組成物(AK)以與例1同樣之方式塗布、燒成，得到形成有塗膜之物品。評價該物品之塗膜。結果如表9所示。

[例40]

塗料組成物(AL)之調製：

除將變性酒精變更為45.4g，並添加1.5g之 $\beta$ -芎葉酮(eonone)以外，以與例6同樣之方式，調製固形分濃度為1.5質量%之塗料組成物(AL)。再者，組成成分如表3所示。

塗膜之形成：

在以與例1同樣之方式製作之玻璃板上，將塗料組成物(AL)以與例1同樣之方式塗布、燒成，得到形成有塗膜之物品。評價該物品之塗膜。結果如表9所示。

[例41]

塗料組成物(AM)之調製：

除將變性酒精變更為45.4g，並添加1.5g之植醇以外，以與例6同樣之方式，調製固形分濃度為1.5質量%之塗料組成物(AM)。再者，組成成分如表3所示。

塗膜之形成：

在以與例1同樣之方式製作之玻璃板上，將塗料組成物(AM)以與例1同樣之方式塗布、燒成，得到形成有塗膜之物品。評價該物品之塗膜。結果如表9所示。

[例42]

塗料組成物(AN)之調製：

除將變性酒精變更為37.7g，並添加4.5g之 $\alpha$ -松油醇以外，以與例13同樣方式，調製固形分濃度為1.5質量%之塗料組成物(AN)。再者，組成成分如表3所示。

塗膜之形成：

在以與例1同樣之方式製作之玻璃板上，將塗料組成物(AN)以與例1同樣之方式塗布、燒成，得到形成有塗膜之物品。評價該物品之塗膜。結果如表10所示。

[例43]

塗料組成物(AO)之調製：

將38.9g之變性酒精一面攪拌，一面在其中添加34.1g之黏結劑溶液(i)、2.5g之球狀TiO<sub>2</sub>微粒子分散液(v)、15.0g之乙二醇單異丙醚、5.0g之二丙酮醇、4.5g之 $\alpha$ -松油醇，調製固形分濃度為1.5質量%之塗料組成物(AO)。再者，組成成分如表3所示。

塗膜之形成：

在以與例1同樣之方式製作之玻璃板上，將塗料組成物(AO)以與例1同樣之方式塗布、燒成，得到形成有塗膜之物品。評價該物品之塗膜。結果如表10所示。

[例44]

塗料組成物(AP)之調製：

將39.6g之變性酒精一面攪拌，一面在其中添加24.0g之2-丁醇、16.4g之黏結劑溶液(i)、3.5g之鏈狀SiO<sub>2</sub>微粒子

分散液(iii)、15.0g之二丙酮醇、1.5g之 $\alpha$ -松油醇，調製固形分濃度為0.9質量%之塗料組成物(AP)。再者，組成成分如表3所示。

塗膜之形成：

與例1同樣方式製作玻璃板。繼而在設置有自動噴塗機(川崎Robotics公司製，JE005F)之棚內架台上，安裝藉由預熱爐(楠本化成公司製，ETAC HT320)保溫於30°C之玻璃板，將塗料組成物(AP)以噴塗方式塗布。然後進行燒成，得到形成有塗膜之物品。評價該物品之塗膜。結果如表11所示。

[例45]

塗料組成物(AQ)之調製：

除將變性酒精變更為45.4g，並添加1.5g之香茅酸以外，以與例6同樣之方式，調製固形分濃度為1.5質量%之塗料組成物(AQ)。再者，組成成分如表3所示。

塗膜之形成：

在以與例1同樣之方式製作之玻璃板上，將塗料組成物(AQ)以與例1同樣之方式塗布、燒成，得到形成有塗膜之物品。評價該物品之塗膜。結果如表9所示。

[例46]

塗料組成物(AR)之調製：

除將變性酒精變更為45.4g，並添加1.5g之醋酸萆烯酯以外，以與例6同樣之方式，調製固形分濃度為1.5質量%之塗料組成物(AR)。再者，組成成分如表3所示。

塗膜之形成：

在以與例1同樣之方式製作之玻璃板上，將塗料組成物(AR)以與例1同樣之方式塗布、燒成，得到形成有塗膜之物品。評價該物品之塗膜。結果如表9所示。

[例47]

底塗用塗料組成物之調製：

將39.0g之變性酒精一面攪拌，一面在其中添加3.0g之離子交換水與0.05g之61質量%硝酸之混合液，攪拌5分鐘。在其中添加3.5g之四乙氧基矽烷( $\text{SiO}_2$ 換算固形分濃度：29質量%)，於室溫攪拌30分鐘，然後，添加54.45g之變性酒精，調製固形分濃度為1.0質量%之底塗用塗料組成物。

塗膜之形成：

除將基材變更為壓花玻璃(旭硝子公司製，Solite，低鐵分之鈉鈣玻璃(白板玻璃)，尺寸：100mm×100mm。厚度：3.2mm)以外，以與例1同樣之方式製作玻璃板。繼而在設置有自動噴塗機(川崎Robotics公司製，JE005F)之棚內架台上，於室溫下安裝玻璃板，將底塗用塗料組成物以噴塗方式塗布。將塗布後之玻璃板藉由預熱爐(楠本化成公司製，ETAC HT320)預熱，在架台上以保溫於30°C之狀態下，將例44之塗料組成物(AP)以噴塗方式塗布。然後進行燒成，得到形成有塗膜之物品。評價該物品之塗膜。結果如表11所示。

【表1】

例	塗料組成物	黏結劑 溶液(i) 添加量 [g]	微粒子分散液			微粒子/ 黏結劑 (質量比)	萜烯衍生物			PPG 添加量 [g]	分散媒添加量[g]			燒成溫度 [°C]
			微粒子	分散液	添加量 [g]		萜烯衍生 物	添加量 [g]	質量份 <sup>*1</sup>		變性酒精	EGMIPE	DAA	
1	A	20.5	中空狀SiO <sub>2</sub>	(ii)	8.8	70/30	-			50.8	15	5	500	
2	B		鏈狀SiO <sub>2</sub>	(iii)	9.7	100/0	-			70.3	15	5	500	
3	C	6.8	鏈狀SiO <sub>2</sub>	(iii)	8.7	90/10	-			64.5	15	5	500	
4	D	13.6	鏈狀SiO <sub>2</sub>	(iii)	7.7	80/20	-			58.7	15	5	500	
5	E	20.5	鏈狀SiO <sub>2</sub>	(iii)	6.8	70/30	-			52.7	15	5	500	
6	F	27.3	鏈狀SiO <sub>2</sub>	(iii)	5.8	60/40	-			46.9	15	5	500	
7	G	34.1	鏈狀SiO <sub>2</sub>	(iii)	4.8	50/50	-			41.1	15	5	500	
8	H	40.9	鏈狀SiO <sub>2</sub>	(iii)	3.9	40/60	-			35.2	15	5	500	
9	I	47.7	鏈狀SiO <sub>2</sub>	(iii)	2.9	30/70	-			29.4	15	5	500	
10	J	61.4	鏈狀SiO <sub>2</sub>	(iii)	1	10/90	-			17.6	15	5	500	
11	K	68.2	無			0/100	-		1.5	10.3	15	5	500	
12	K	68.2	無			0/100	-		1.5	10.3	15	5	100	
13	L	34.1	板狀Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(iv)	3.7	50/50	-			42.2	15	5	500	
14	M	68.2	無			0/100	-	α-松油醇	0.15	11.65	15	5	500	
15	N	68.2	無			0/100	-	α-松油醇	4.5	7.3	15	5	500	
16	O	68.2	無			0/100	-	α-松油醇	30	0.3		1.5	500	

\*1：相對於固形分1質量份之量

PPG：聚丙二醇

EGMIPE：乙二醇單異丙醚

DAA：二丙酮醇

【表2】

例	塗料組成物	黏結劑 溶液(i) 添加量 [g]	微粒子分散液			微粒子/ 黏結劑 (質量比)	萜烯衍生物			分散媒添加量[g]			燒成溫度 [°C]
			微粒子	分散液	添加量 [g]		萜烯 衍生物	添加量 [g]	質量份*1	變性酒精	EGMIPE	DAA	
17	P	34.1	中空狀SiO <sub>2</sub>	(ii)	6.3	50/50	α-松油醇	2	1.3	37.6	15	5	500
18	Q	40.9	中空狀SiO <sub>2</sub>	(ii)	5	40/60	α-松油醇	3	2.0	31.1	15	5	500
19	R		鏈狀SiO <sub>2</sub>	(iii)	9.7	100/0	α-松油醇	0.15	0.1	70.15	15	5	500
20	S	27.3	鏈狀SiO <sub>2</sub>	(iii)	5.8	60/40	α-松油醇	0.15	0.1	46.75	15	5	500
21	T	61.4	鏈狀SiO <sub>2</sub>	(iii)	1	10/90	α-松油醇	0.15	0.1	17.45	15	5	500
22	U	27.3	鏈狀SiO <sub>2</sub>	(iii)	5.8	60/40	α-松油醇	1.5	1.0	45.4	15	5	500
23	V	13.6	鏈狀SiO <sub>2</sub>	(iii)	7.7	80/20	α-松油醇	4.5	3.0	54.1	15	5	500
24	W	27.3	鏈狀SiO <sub>2</sub>	(iii)	5.8	60/40	α-松油醇	4.5	3.0	42.4	15	5	500
25	X	40.9	鏈狀SiO <sub>2</sub>	(iii)	3.9	40/60	α-松油醇	4.5	3.0	30.7	15	5	500
26	Y	61.4	鏈狀SiO <sub>2</sub>	(iii)	1	10/90	α-松油醇	4.5	3.0	13.1	15	5	500
27	Z	27.3	鏈狀SiO <sub>2</sub>	(iii)	5.8	60/40	α-松油醇	30	20.0	16.9	15	5	500
28	AA	61.4	鏈狀SiO <sub>2</sub>	(iii)	1	10/90	α-松油醇	30	19.9	2.6		5	500
29	AB	6.8	鏈狀SiO <sub>2</sub>	(iii)	8.7	90/10	α-松油醇	0.15	0.1	64.35	15	5	500
30	AC	27.3	鏈狀SiO <sub>2</sub>	(iii)	5.8	60/40	α-松油醇	7	4.7	39.9	15	5	500
31	AD	13.6	鏈狀SiO <sub>2</sub>	(iii)	7.7	80/20	α-松油醇	0.3	0.2	58.4	15	5	500
32	AE	61.4	鏈狀SiO <sub>2</sub>	(iii)	1	10/90	α-松油醇	0.3	0.2	17.3	15	5	500

\*1：相對於固形分1質量份之量

EGMIPE：乙二醇單異丙醚

DAA：二丙酮醇

【表3】

例	塗料組成物	黏結劑 溶液(i) 添加量 [g]	微粒子分散液			微粒子/ 黏結劑 質量比	萜烯衍生物			分散媒添加量[g]				燒成溫度 [°C]
			微粒子	分散液	添加量 [g]		萜烯衍生物	添加量 [g]	質量份*1	變性酒精	2-丁醇	EGMIPE	DAA	
33	AF	20.5	鏈狀SiO <sub>2</sub>	(ii)	6.8	70/30	α-松油醇	1	0.7	51.7		15	5	500
34	AG	47.7	鏈狀SiO <sub>2</sub>	(iii)	2.9	30/70	α-松油醇	1	0.7	28.4		15	5	500
35	AH	20.5	鏈狀SiO <sub>2</sub>	(iii)	6.8	70/30	α-松油醇	30	19.9	22.7		15	5	500
36	AI	47.7	鏈狀SiO <sub>2</sub>	(iii)	2.9	30/70	α-松油醇	30	20.0	4.4		10	5	500
37	AJ	34.1	鏈狀SiO <sub>2</sub>	(iii)	4.8	50/50	α-松油醇	3	2.0	38.1		15	5	500
38	AJ	34.1	鏈狀SiO <sub>2</sub>	(iii)	4.8	50/50	α-松油醇	3	2.0	38.1		15	5	100
39	AK	27.3	鏈狀SiO <sub>2</sub>	(iii)	5.8	60/40	檸檬醛	1.5	1.0	45.4		15	5	500
40	AL	27.3	鏈狀SiO <sub>2</sub>	(iii)	5.8	60/40	β-芍葉酮	1.5	1.0	45.4		15	5	500
41	AM	27.3	鏈狀SiO <sub>2</sub>	(iii)	5.8	60/40	植醇	1.5	1.0	45.4		15	5	500
42	AN	34.1	板狀Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(iv)	3.7	50/50	α-松油醇	4.5	3.0	37.7		15	5	500
43	AO	34.1	球狀TiO <sub>2</sub>	(v)	2.5	50/50	α-松油醇	4.5	3.0	38.9		15	5	500
44	AP	16.4	鏈狀SiO <sub>2</sub>	(iii)	3.5	60/40	α-松油醇	1.5	1.7	39.6	24		15	500
45	AQ	27.3	鏈狀SiO <sub>2</sub>	(iii)	5.8	60/40	香茅酸	1.5	1.0	45.4		15	5	500
46	AR	27.3	鏈狀SiO <sub>2</sub>	(iii)	5.8	60/40	醋酸萜烯酯	1.5	1.0	45.4		15	5	500

\*1：相對於固形分1質量份之量

EGMIPE：乙二醇單異丙醚

DAA：二丙酮醇

【表4】

例	塗料組成物	微粒子	微粒子/黏結劑(質量比)	萜烯衍生物	萜烯衍生物*1(質量份)	反射率[%]	耐磨耗性	材料成本
1	A	中空狀SiO <sub>2</sub>	70/30	-		0.2	○	×
17	P	中空狀SiO <sub>2</sub>	50/50	α-松油醇	1.3	0.1	○	Δ
18	Q	中空狀SiO <sub>2</sub>	40/60	α-松油醇	2.0	0.2	○	Δ

\*1：相對於固形分1質量份之量

從由中空狀SiO<sub>2</sub>微粒子與萜烯衍生物(c)之組合所構成之塗料組成物形成之例17、18之塗膜，反射率低，具有充分的反射防止效果。

例1之塗膜，由於使用許多中空狀SiO<sub>2</sub>微粒子，故材料成本高。另一方面，如例17的方式，藉由添加α-松油醇，可維持充分的反射防止效果，同時可減少塗膜中的中空狀SiO<sub>2</sub>微粒子。又，如例18的方式，即使將塗膜中的中空狀SiO<sub>2</sub>微粒子更為減少，亦可得到與例1同等充分之反射防止效果。

【表5】

例	塗料組成物	微粒子	微粒子/ 黏結劑 (質量比)	萜烯 衍生物	萜烯 衍生物*1 (質量份)	反射率 [%]
2	B	鏈狀SiO <sub>2</sub>	100/0	-		0.1
3	C	鏈狀SiO <sub>2</sub>	90/10	-		0.2
4	D	鏈狀SiO <sub>2</sub>	80/20	-		0.6
5	E	鏈狀SiO <sub>2</sub>	70/30	-		1
6	F	鏈狀SiO <sub>2</sub>	60/40	-		2.5
7	G	鏈狀SiO <sub>2</sub>	50/50	-		2.8
8	H	鏈狀SiO <sub>2</sub>	40/60	-		2.8
9	I	鏈狀SiO <sub>2</sub>	30/70	-		2.8
10	J	鏈狀SiO <sub>2</sub>	10/90	-		2.8
14	M	無	0/100	α-松油醇	0.1	2.8
15	N	無	0/100	α-松油醇	3.0	2.7
16	O	無	0/100	α-松油醇	20.0	2.8
19	R	鏈狀SiO <sub>2</sub>	100/0	α-松油醇	0.1	0.03
29	AB	鏈狀SiO <sub>2</sub>	90/10	α-松油醇	0.1	0.1
23	V	鏈狀SiO <sub>2</sub>	80/20	α-松油醇	3.0	0.1
31	AD	鏈狀SiO <sub>2</sub>	80/20	α-松油醇	0.2	0.3
33	AF	鏈狀SiO <sub>2</sub>	70/30	α-松油醇	0.7	0.2
35	AH	鏈狀SiO <sub>2</sub>	70/30	α-松油醇	19.9	0.1
20	S	鏈狀SiO <sub>2</sub>	60/40	α-松油醇	0.1	2.3
22	U	鏈狀SiO <sub>2</sub>	60/40	α-松油醇	1.0	0.2
24	W	鏈狀SiO <sub>2</sub>	60/40	α-松油醇	3.0	0.1
30	AC	鏈狀SiO <sub>2</sub>	60/40	α-松油醇	4.7	0.1
27	Z	鏈狀SiO <sub>2</sub>	60/40	α-松油醇	20.0	0.1
37	AJ	鏈狀SiO <sub>2</sub>	50/50	α-松油醇	2.0	0.1
25	X	鏈狀SiO <sub>2</sub>	40/60	α-松油醇	3.0	0.2
34	AG	鏈狀SiO <sub>2</sub>	30/70	α-松油醇	0.7	0.1
36	AI	鏈狀SiO <sub>2</sub>	30/70	α-松油醇	20.0	0.2
21	T	鏈狀SiO <sub>2</sub>	10/90	α-松油醇	0.1	2.6
32	AE	鏈狀SiO <sub>2</sub>	10/90	α-松油醇	0.2	2.5
26	Y	鏈狀SiO <sub>2</sub>	10/90	α-松油醇	3.0	0.2
28	AA	鏈狀SiO <sub>2</sub>	10/90	α-松油醇	19.9	0.7

\*1：相對於固形分1質量份之量

例2~10之塗膜，由於使用鏈狀SiO<sub>2</sub>微粒子，因此為了呈現充分的反射防止效果，必須增加鏈狀SiO<sub>2</sub>微粒子(例如，欲使反射率成為2.6以下時，鏈狀SiO<sub>2</sub>微粒子與黏結劑(d)之質量比必須成為60/40以上)。另一方面，如例19~37之

方式，藉由添加 $\alpha$ -松油醇，與未添加 $\alpha$ -松油醇時比較，反射防止效果提高。因此，即使減低鏈狀 $\text{SiO}_2$ 微粒子之量，使鏈狀 $\text{SiO}_2$ 微粒子與黏結劑(d)之質量比成為10/90，亦可使反射率成為2.6以下。又，由於藉由調整 $\alpha$ -松油醇之添加量，可得到充分的反射防止效果，因此即使不使用成本比較高的中空狀 $\text{SiO}_2$ 微粒子，而使用鏈狀 $\text{SiO}_2$ 微粒子時，仍可實現與使用中空狀 $\text{SiO}_2$ 微粒子同等的反射率，故可以低成本形成反射防止效果高的塗膜。再者，例14~16之塗膜，由於係在不存在成為核之微粒子(b)之狀態下，由添加有萜烯衍生物(c)之塗料組成物所形成，因此未見到因 $\alpha$ -松油醇之添加所造成的反射防止效果提高。

【表6】

例	塗料組成物	微粒子	微粒子/黏結劑(質量比)	萜烯衍生物	萜烯衍生物*1(質量份)	反射率[%]	耐磨耗性
19	R	鏈狀 $\text{SiO}_2$	100/0	$\alpha$ -松油醇	0.1	0.03	×
3	C	鏈狀 $\text{SiO}_2$	90/10	-		0.2	△
31	AD	鏈狀 $\text{SiO}_2$	80/20	$\alpha$ -松油醇	0.2	0.3	○
33	AF	鏈狀 $\text{SiO}_2$	70/30	$\alpha$ -松油醇	0.7	0.2	○
35	AH	鏈狀 $\text{SiO}_2$	70/30	$\alpha$ -松油醇	19.9	0.1	○
24	W	鏈狀 $\text{SiO}_2$	60/40	$\alpha$ -松油醇	3.0	0.1	◎
30	AC	鏈狀 $\text{SiO}_2$	60/40	$\alpha$ -松油醇	4.7	0.1	◎
37	AJ	鏈狀 $\text{SiO}_2$	50/50	$\alpha$ -松油醇	2.0	0.1	◎
25	X	鏈狀 $\text{SiO}_2$	40/60	$\alpha$ -松油醇	3.0	0.2	◎
34	AG	鏈狀 $\text{SiO}_2$	30/70	$\alpha$ -松油醇	0.7	0.1	◎
36	AI	鏈狀 $\text{SiO}_2$	30/70	$\alpha$ -松油醇	20.0	0.2	◎
21	T	鏈狀 $\text{SiO}_2$	10/90	$\alpha$ -松油醇	0.1	2.6	◎
26	Y	鏈狀 $\text{SiO}_2$	10/90	$\alpha$ -松油醇	3.0	0.2	◎
28	AA	鏈狀 $\text{SiO}_2$	10/90	$\alpha$ -松油醇	19.9	0.7	◎

\*1：相對於固形分1質量份之量

例19之塗膜，由於係從鏈狀 $\text{SiO}_2$ 微粒子與黏結劑(d)之質量比為100/0(即不含黏結劑(d))之塗料組成物所形成，因此雖然藉由 $\alpha$ -松油醇之添加使反射防止效果提高，但耐磨耗性不足。又，例3之塗膜，鏈狀 $\text{SiO}_2$ 微粒子與黏結劑(d)之質量比為90/10，雖含有黏結劑(d)，但由於黏結劑(d)之量少，因此耐磨耗性不足。例21、24~26、28~31、33~36之塗膜，由於係使用含有充分量之黏結劑(d)之塗料組成物所形成，因此兼具 $\alpha$ -松油醇之添加所造成之反射防止效果提高，及耐磨耗性兩者。尤其，具有與例3相同反射率之例33，藉著增加 $\alpha$ -松油醇，而可增加黏結劑(d)之量，因此與例3相較，可提高耐磨耗性。又，如例21、26、28所示，即使係由鏈狀 $\text{SiO}_2$ 微粒子與黏結劑(d)之質量比為10/90，即鏈狀 $\text{SiO}_2$ 微粒子大幅減少之塗料組成物所形成之塗膜，藉由調整 $\alpha$ -松油醇之添加量，可照樣維持充分的反射防止效果，且可大幅度地提高耐磨耗性。

【表7】

例	塗料組成物	微粒子	微粒子/ 黏結劑 (質量比)	萜烯 衍生物	萜烯 衍生物*1 (質量份)	反射率 [%]	耐磨 耗性
31	AD	鏈狀SiO <sub>2</sub>	80/20	α-松油醇	0.2	0.3	○
32	AE	鏈狀SiO <sub>2</sub>	10/90	α-松油醇	0.2	2.5	◎
28	AA	鏈狀SiO <sub>2</sub>	10/90	α-松油醇	19.9	0.7	◎
33	AF	鏈狀SiO <sub>2</sub>	70/30	α-松油醇	0.7	0.2	○
34	AG	鏈狀SiO <sub>2</sub>	30/70	α-松油醇	0.7	0.1	◎
24	W	鏈狀SiO <sub>2</sub>	60/40	α-松油醇	3.0	0.1	◎
25	X	鏈狀SiO <sub>2</sub>	40/60	α-松油醇	3.0	0.2	◎
35	AH	鏈狀SiO <sub>2</sub>	70/30	α-松油醇	19.9	0.1	○
36	AI	鏈狀SiO <sub>2</sub>	30/70	α-松油醇	20.0	0.2	◎

\*1：相對於固形分1質量份之量

例24、25、28、31~36之塗膜皆由含有鏈狀SiO<sub>2</sub>微粒子與黏結劑(d)之塗料組成物所形成，該等塗膜具備充分的反射防止效果及耐磨耗性。尤其，鏈狀SiO<sub>2</sub>微粒子與黏結劑(d)之質量比為70/30~30/70，且萜烯衍生物(c)之量相對於塗料組成物之固形分1質量份，係滿足0.7~20質量份之例24、25、28、31~36，反射率為0.2以下，兼具高反射防止效果及優良之耐磨耗性。

【表8】

例	塗料組成物	微粒子	微粒子/ 黏結劑 (質量比)	萜烯衍 生物	萜烯 衍生物*1 (質量份)	燒成 溫度 [°C]	PPG 添加量 [g]	反射率 [%]	耐磨 耗性
11	K	無	0/100	-		500	1.5	0.1	○
12	K	無	0/100	-		100	1.5	2.8	△
37	AJ	鏈狀 SiO <sub>2</sub>	50/50	α-松油 醇	2.0	500		0.1	◎
38	AJ	鏈狀 SiO <sub>2</sub>	50/50	α-松油 醇	2.0	100		0.1	○

\*1：相對於固形分1質量份之量

PPG：聚丙二醇

例11、例12之塗膜，由於使用熱分解性樹脂，而在500℃之燒成溫度下呈現反射防止效果，但在100℃之燒成溫度中，由於低於樹脂之熱分解溫度，所以樹脂殘存，反射率未降低。另一方面，如例37、38添加 $\alpha$ -松油醇時，不僅於500℃，即使於100℃左右之低溫，亦可見反射防止效果提高，得到充分的反射防止效果。又，就使用熱分解性樹脂之例12而言，在100℃之燒成溫度下，耐磨耗性變得不太高。與此相對地，如例37、38添加 $\alpha$ -松油醇時，不僅於500℃，即使於100℃左右之低溫，亦可得到良好之耐磨耗性。

【表9】

例	塗料組成物	微粒子	微粒子/黏結劑(質量比)	萜烯衍生物	萜烯衍生物*1(質量份)	反射率[%]
6	F	鏈狀SiO <sub>2</sub>	60/40	-		2.5
22	U	鏈狀SiO <sub>2</sub>	60/40	$\alpha$ -松油醇	1.0	0.2
39	AK	鏈狀SiO <sub>2</sub>	60/40	檸檬醛	1.0	0.1
40	AL	鏈狀SiO <sub>2</sub>	60/40	$\beta$ -芍葉酮	1.0	0.1
41	AM	鏈狀SiO <sub>2</sub>	60/40	植醇	1.0	0.4
45	AQ	鏈狀SiO <sub>2</sub>	60/40	香茅酸	1.0	0.2
46	AR	鏈狀SiO <sub>2</sub>	60/40	醋酸萜烯酯	1.0	0.4

\*1：相對於固形分1質量份之量

如例39~41、45、46之塗膜，即使變更萜烯衍生物(c)之種類，亦可見反射防止效果之提高。

【表10】

例	塗料組成物	微粒子	微粒子/ 黏結劑 (質量比)	萜烯 衍生物	萜烯 衍生物*1 (質量份)	反射率 [%]
13	L	板狀 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50/50	-		4
42	AN	板狀 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50/50	α-松油 醇	3.0	0.2
43	AO	球狀TiO <sub>2</sub>	50/50	α-松油 醇	3.0	1

\*1：相對於固形分1質量份之量

例13之塗膜，由於Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>微粒子之折射率比SiO<sub>2</sub>微粒子高，故折射率亦變大，未呈現反射防止效果。另一方面，如例42添加α-松油醇時，與例13相比，反射率降低，即使微粒子(b)非為SiO<sub>2</sub>，仍可得到充分的反射防止效果。又，同樣地，即使如例43使用TiO<sub>2</sub>微粒子代替Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>微粒子，仍可得到良好的反射防止效果。

【表11】

例	塗料組成物	微粒子	微粒子/ 黏結劑 (質量比)	萜烯 衍生物	萜烯 衍生物*1 (質量份)	塗布 方式	反射 率 [%]
22	U	鏈狀SiO <sub>2</sub>	60/40	α-松油醇	1.0	旋塗	0.2
44	AP	鏈狀SiO <sub>2</sub>	60/40	α-松油醇	1.7	噴塗	0.2
47	AP	鏈狀SiO <sub>2</sub>	60/40	α-松油醇	1.7	噴塗 (有底 塗)	1.0

\*1：相對於固形分1質量份之量

例44為藉由噴塗法形成塗膜者，例47為藉由噴塗法形成底塗層及塗膜者。與藉由噴塗法形成塗膜之例22或他例同樣地，藉由添加α-松油醇，可得到充分的反射防止效

果。又，如例47，即使形成防止鹼從玻璃溶出用之底塗層，亦可得到充分的反射防止效果。

[例48]

塗料組成物(BA)之調製：

除將變性酒精變更為45.4g，並添加1.5g之乙二醇(無限量溶解於水)以外，以與例6同樣之方式，調製固形分濃度為1.5質量%之塗料組成物(BA)。再者，組成成分如表12所示。

塗膜之形成：

在以與例1同樣之方式製作之玻璃板上，將塗料組成物(BA)以與例1同樣之方式塗布、燒成，得到形成有塗膜之物品。評價該物品之塗膜。結果如表13所示。

[例49]

塗料組成物(BB)之調製：

除將變性酒精變更為45.4g，並添加1.5g之苯甲醇(於20℃在水中之溶解度：3.8質量%)以外，以與例6同樣之方式，調製固形分濃度為1.5質量%之塗料組成物(BB)。再者，組成成分如表12所示。

塗膜之形成：

在以與例1同樣之方式製作之玻璃板上，將塗料組成物(BB)以與例1同樣之方式塗布、燒成，得到形成有塗膜之物品。評價該物品之塗膜。結果如表13所示。

[例50]

塗料組成物(BC)之調製：

除將變性酒精變更為45.4g，並添加1.5g之1-癸醇(於20℃在水中之溶解度：0.02質量%)以外，以與例6同樣之方式，調製固形分濃度為1.5質量%之塗料組成物(BC)。再者，組成成分如表12所示。

塗膜之形成：

在以與例1同樣之方式製作之玻璃板上，將塗料組成物(BC)以與例1同樣之方式塗布、燒成，得到形成有塗膜之物品。評價該物品之塗膜。結果如表13所示。

[例51]

塗料組成物(BD)之調製：

除將變性酒精變更為45.4g，並添加1.5g之1-癸醛(不溶於水)以外，以與例6同樣之方式，調製固形分濃度為1.5質量%之塗料組成物(BD)。再者，組成成分如表12所示。

塗膜之形成：

在以與例1同樣之方式製作之玻璃板上，將塗料組成物(BD)以與例1同樣之方式塗布、燒成，得到形成有塗膜之物品。評價該物品之塗膜。結果如表13所示。

[例52]

塗料組成物(BE)之調製：

除將變性酒精變更為46.75g，並添加0.15g之1-癸醇以外，以與例6同樣之方式，調製固形分濃度為1.5質量%之塗料組成物(BE)。再者，組成成分如表12所示。

塗膜之形成：

在以與例1同樣之方式製作之玻璃板上，將塗料組成物

(BE)以與例1同樣之方式塗布、燒成，得到形成有塗膜之物品。評價該物品之塗膜。結果如表14所示。

[例53]

塗料組成物(BF)之調製：

除將變性酒精變更為31.9g，並添加15g之1-癸醇以外，以與例6同樣之方式，調製固形分濃度為1.5質量%之塗料組成物(BF)。再者，組成成分如表12所示。

塗膜之形成：

在以與例1同樣之方式製作之玻璃板上，將塗料組成物(BF)以與例1同樣之方式塗布、燒成，得到形成有塗膜之物品。評價該物品之塗膜。結果如表14所示。

[例54]

塗料組成物(BG)之調製：

除將變性酒精變更為16.9g，並添加30g之1-癸醇以外，以與例6同樣之方式，調製固形分濃度為1.5質量%之塗料組成物(BG)。再者，組成成分如表12所示。

塗膜之形成：

在以與例1同樣之方式製作之玻璃板上，將塗料組成物(BG)以與例1同樣之方式塗布、燒成，得到形成有塗膜之物品。評價該物品之塗膜。結果如表14所示。

【表12】

例	塗料 組成物	黏結劑 溶液(i)		微粒子分散液			微粒子/ 黏結劑 質量比	分散媒添加量[g]						燒成溫度 [°C]
		添加量 [g]	微粒子	分散液	添加量 [g]	變性酒精		EGMIPE	DAA	EG	化合物 (al)	添加量 [g]	質量份 <sup>*1</sup>	
48	BA	27.3	鏈狀SiO <sub>2</sub>	(iii)	5.8	60/40	45.4	15	5	1.5				500
49	BB	27.3	鏈狀SiO <sub>2</sub>	(iii)	5.8	60/40	45.4	15	5		苯甲醇	1.5	1.0	500
50	BC	27.3	鏈狀SiO <sub>2</sub>	(iii)	5.8	60/40	45.4	15	5		1-癸醇	1.5	1.0	500
51	BD	27.3	鏈狀SiO <sub>2</sub>	(iii)	5.8	60/40	45.4	15	5		1-癸醇	1.5	1.0	500
52	BE	27.3	鏈狀SiO <sub>2</sub>	(iii)	5.8	60/40	46.75	15	5		1-癸醇	0.15	0.1	500
53	BF	27.3	鏈狀SiO <sub>2</sub>	(iii)	5.8	60/40	31.9	15	5		1-癸醇	15	10	500
54	BG	27.3	鏈狀SiO <sub>2</sub>	(iii)	5.8	60/40	16.9	15	5		1-癸醇	30	20	500

\*1：相對於固形分1質量份之量

EGMIPE：乙二醇單異丙醚

DAA：二丙酮醇

EG：乙二醇

【表 13】

例	塗料組成物	微粒子	微粒子/ 黏結劑 (質量比)	化合物 (a1)	溶解度 (20°C) (質量%)	化合物 (a1) <sup>*1</sup> (質量份)	反射 率 [%]
6	F	鏈狀 SiO <sub>2</sub>	60/40	-			2.5
48	BA	鏈狀 SiO <sub>2</sub>	60/40	(乙二 醇)	無限溶 解	1.0	2.6
49	BB	鏈狀 SiO <sub>2</sub>	60/40	苯甲醇	3.8	1.0	0.5
50	BC	鏈狀 SiO <sub>2</sub>	60/40	1-癸醇	0.02	1.0	0.4
51	BD	鏈狀 SiO <sub>2</sub>	60/40	1-癸醛	不溶	1.0	0.6

\*1：相對於固形分1質量份之量

【表 14】

例	塗料組成物	微粒子	微粒子/ 黏結劑 (質量比)	化合物 (a1)	溶解度 (20°C) (質量%)	化合物 (a1) <sup>*1</sup> (質量份)	反射 率 [%]
6	F	鏈狀 SiO <sub>2</sub>	60/40	-			2.5
52	BE	鏈狀 SiO <sub>2</sub>	60/40	1-癸醇	0.02	0.1	1.1
53	BF	鏈狀 SiO <sub>2</sub>	60/40	1-癸醇	0.02	10	0.3
54	BG	鏈狀 SiO <sub>2</sub>	60/40	1-癸醇	0.02	20	0.8

\*1：相對於固形分1質量份之量

例49~51中，藉由使用特定之化合物(a1)作為分散媒(a)之一部分，與例6之不使用化合物(a1)之情況或例48之使用溶解於水之化合物之情況相比較，可得到充分的反射防止效果。

在例52~54中，藉由調整1-癸醇之量，即使未增加鏈狀矽石之添加量，仍可得到充分的反射防止效果。

[產業之可利用性]

本發明之塗料組成物，在作為反射防止膜形成用之塗料組成物是有用的。又，形成有從本發明之塗料組成物得到之塗膜(反射防止膜)的物品，在作為以降低外光反射、提高透光率為目的之具有反射防止機能之物品，例如：太陽電池之覆蓋玻璃、顯示器(LCD、PDP、有機EL、CRT、SED等)、該等之前面板、交通工具(汽車、電車、飛機等)用窗玻璃、住宅用窗玻璃、觸控面板之覆蓋玻璃等是有用的。

再者，在本文中引用2008年8月13日申請之日本專利申請案2008-208725號之說明書、申請專利範圍、圖式及摘要之全部內容，收納作為本發明之說明書之揭示內容。

#### **【圖式簡單說明】**

第1圖為例6之塗膜剖面之掃描型電子顯微鏡照片。

第2圖為例22之塗膜剖面之掃描型電子顯微鏡照片。

#### **【主要元件符號說明】**

(無)

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98127256

※申請日：98.8.13

※IPC分類：C09D 7/12 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C09D 183/04 (2006.01)

塗料組成物及形成有塗膜之物品

C07C 17/30 (2006.01)

## 二、中文發明摘要：

本發明提供一種可提高塗膜之反射防止效果且縱使在較低溫下仍能以低成本形成塗膜之塗料組成物，以及一種具有高反射防止效果，可使用之基材較無限定且低成本之物品。本發明係：一種包含分散媒(a)、及分散於分散媒(a)中之微粒子(b)、及溶解或分散於分散媒(a)中之萜烯衍生物(c)之塗料組成物；一種包含分散媒(a)、及分散於分散媒(a)中之微粒子(b)之塗料組成物，其中該分散媒(a)係不溶或難溶於水，且包含具有羥基及/或羰基之化合物(a1)；以及一種形成有由該塗料組成物構成之塗膜的物品。

## 三、英文發明摘要：

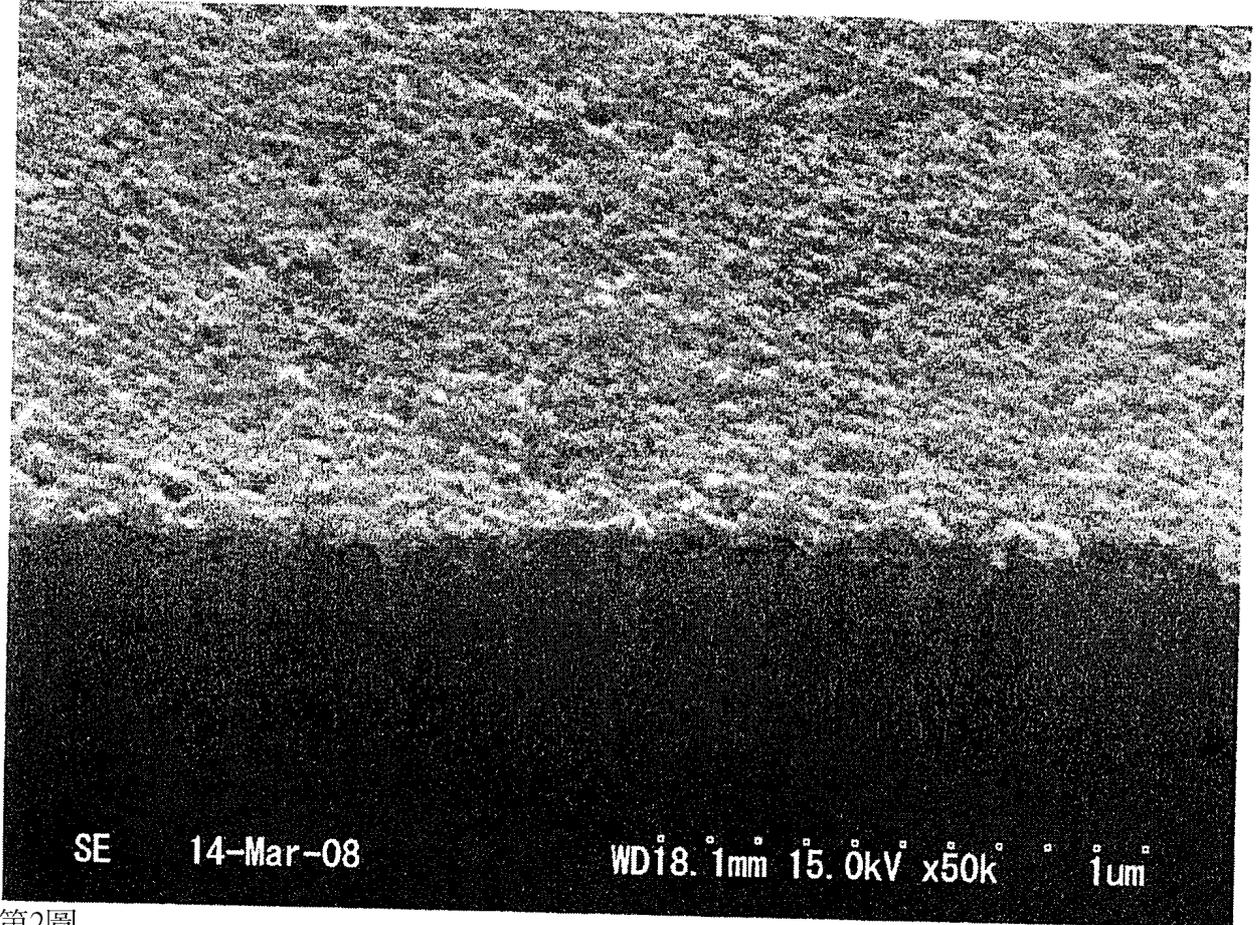
## 七、申請專利範圍：

1. 一種塗料組成物，包含有：  
分散媒(a)；  
分散於前述分散媒(a)中之微粒子(b)；及  
溶解或分散於前述分散媒(a)中之萜烯衍生物(c)。
2. 一種塗料組成物，包含有：  
分散媒(a)；及  
分散於前述分散媒(a)中之微粒子(b)，  
其中前述分散媒(a)係不溶或或難溶於水，且包含具有羥基及/或羰基之化合物(a1)。
3. 如申請專利範圍第1項之塗料組成物，其中前述萜烯衍生物(c)於分子中具有選自於由羥基、醛基及酮基所構成群組中之1種以上者。
4. 如申請專利範圍第1或3項之塗料組成物，其中相對於前述塗料組成物之固形分1質量份，前述萜烯衍生物(c)之量為0.1~20質量份。
5. 如申請專利範圍第2項之塗料組成物，其中相對於前述塗料組成物之固形分1質量份，前述化合物(a1)之量為0.1~20質量份。
6. 如申請專利範圍第1~5項中任一項之塗料組成物，其中前述微粒子(b)之平均凝聚粒徑為3~500 nm。
7. 如申請專利範圍第1~6項中任一項之塗料組成物，其更具有黏結劑(d)。
8. 如申請專利範圍第7項之塗料組成物，其中前述微粒子

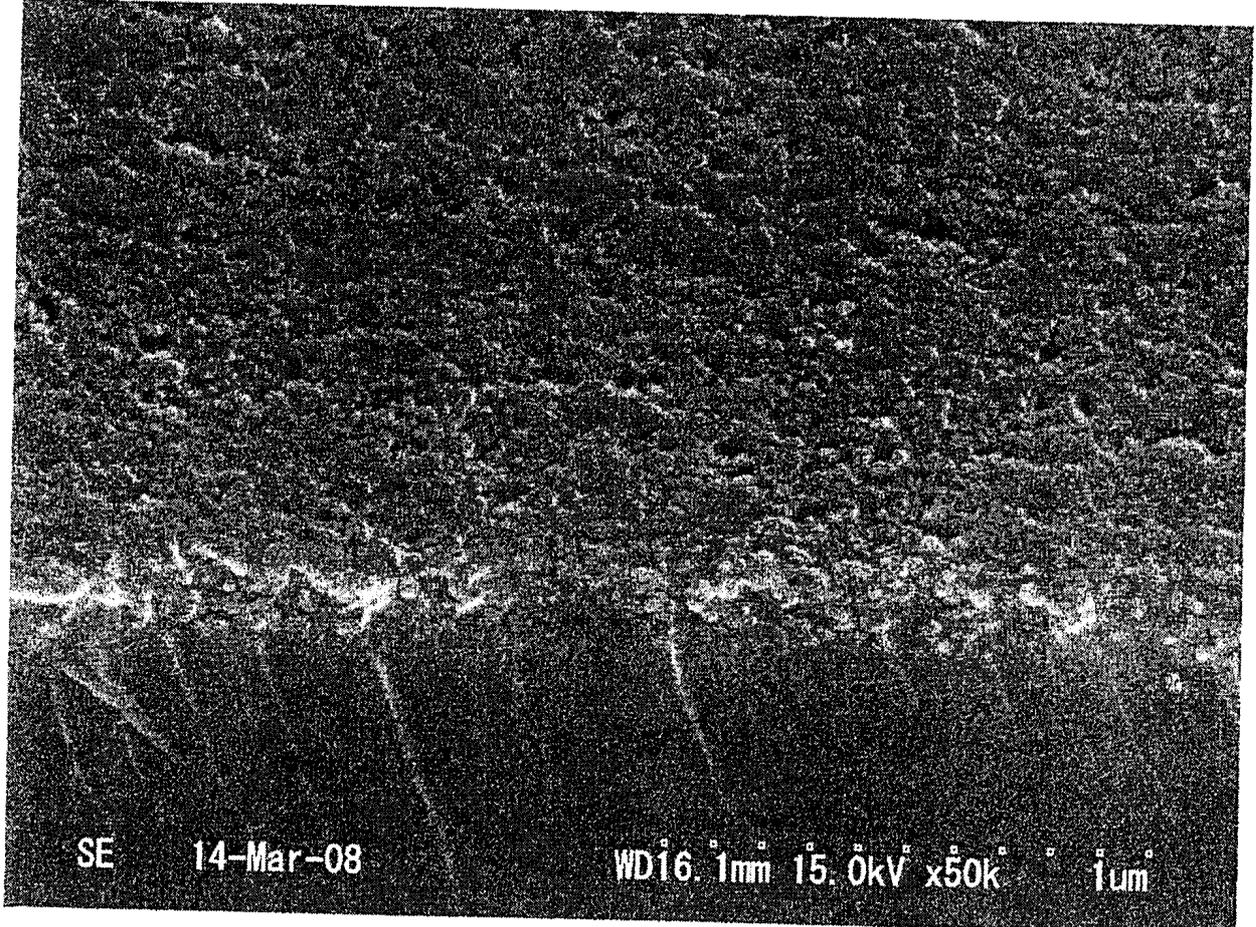
(b)與前述黏結劑(d)之質量比(微粒子/黏結劑)為9/1～1/9。

9. 一種物品，係於基材上形成有由如申請專利範圍第1~8項中任一項之塗料組成物所製得之塗膜。
10. 如申請專利範圍第9項之物品，其中前述基材為壓花玻璃。

第1圖



第2圖



**四、指定代表圖：**

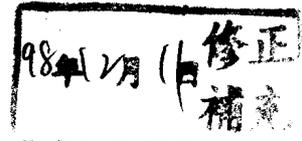
(一)本案指定代表圖為：第 ( 2 ) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

**五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：**

## 七、申請專利範圍：



1. 一種塗料組成物，包含有：
  - 分散媒(a)；
  - 分散於前述分散媒(a)中之微粒子(b)；及
  - 溶解或分散於前述分散媒(a)中之萜烯衍生物(c)。
2. 一種塗料組成物，包含有：
  - 分散媒(a)；及
  - 分散於前述分散媒(a)中之微粒子(b)，
  - 其中前述分散媒(a)係不溶或或難溶於水，且包含具有羥基及/或羰基之化合物(a1)。
3. 如申請專利範圍第1項之塗料組成物，其中前述萜烯衍生物(c)於分子中具有選自於由羥基、醛基及酮基所構成群組中之1種以上者。
4. 如申請專利範圍第1或3項之塗料組成物，其中相對於前述塗料組成物之固形分1質量份，前述萜烯衍生物(c)之量為0.1~20質量份。
5. 如申請專利範圍第2項之塗料組成物，其中相對於前述塗料組成物之固形分1質量份，前述化合物(a1)之量為0.1~20質量份。
6. 如申請專利範圍第1項之塗料組成物，其中前述微粒子(b)之平均凝聚粒徑為3~500 nm。
7. 如申請專利範圍第1項之塗料組成物，其更具有黏結劑(d)。
8. 如申請專利範圍第7項之塗料組成物，其中前述微粒子