

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 549 905**

51 Int. Cl.:

**C09D 201/00** (2006.01)

**C09D 7/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.08.2009** **E 09806743 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.10.2015** **EP 2314649**

54 Título: **Composiciones de recubrimiento y artículos con películas de recubrimiento formadas**

30 Prioridad:

**13.08.2008 JP 2008208725**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**03.11.2015**

73 Titular/es:

**ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED (100.0%)  
Shin-Marunouchi Building, 1-5-1 Marunouchi,  
Chiyoda-ku  
Tokyo 100-8405, JP**

72 Inventor/es:

**OTANI, YOSHIMI y  
MOTOTANI, SATOSHI**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 549 905 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Composiciones de recubrimiento y artículos con películas de recubrimiento formadas

**Campo técnico**

La presente invención se refiere a una composición de recubrimiento para formar una película de recubrimiento que  
5 tiene espacios vacíos y a un artículo con película de recubrimiento con espacios vacíos formada sobre el mismo.

**Técnica anterior**

Un artículo que tiene una función antirreflectante se ha utilizado prácticamente con el propósito de reducir la reflexión de la luz exterior o mejorar la transmitancia de la luz. Los diversos métodos siguientes están disponibles como métodos para impartir funciones antirreflectantes. Es decir, existe un método de formación de una película  
10 antirreflectante sobre un sustrato mediante un método en seco (tal como un método de deposición de vapor o un método de pulverización catódica). Hay un método de formación de una película antirreflectante sobre un sustrato mediante un método de recubrimiento húmedo (tal como un método de recubrimiento por rotación, un método de serigrafía, un método de recubrimiento por inmersión o un método de recubrimiento por pulverización). Existe un método de formación de orificios finos irregularidades en la superficie de un sustrato de vidrio por un método de  
15 grabado. Existe un método de formación de orificios finos en la superficie de un sustrato de vidrio por un método de desalcalinización.

Entre dichos métodos, el método de recubrimiento húmedo tiene las siguientes cualidades.

(i) La instalación de recubrimiento es relativamente simple y económica.

(ii) Al cambiar la composición de recubrimiento, es posible cambiar las propiedades de la película antirreflectante, la adhesión al sustrato, la dureza de la película antirreflectante, etc.  
20

(iii) Al cambiar la composición de recubrimiento, es posible impartir diversas funciones adicionales aparte de la función antirreflectante.

Los siguientes se han propuestos como artículos con películas antirreflectantes formadas por métodos de recubrimiento en húmedo.

(1) El documento de Patente 1 describe un sustrato con una película de recubrimiento antirreflectante obtenida por recubrimiento de un sustrato con una composición de recubrimiento que comprende una dispersión de finas partículas huecas de SiO<sub>2</sub>.  
25

(2) El documento de Patente 2 describe un artículo de vidrio poco reflectante que ha formado en un sustrato de vidrio una película poco reflectante hecha de finas partículas de SiO<sub>2</sub> y un ligante.

(3) El documento de Patente 3 describe una estructura que ha formado sobre la superficie de un sustrato una fina película porosa de SiO<sub>2</sub> formada por tratamiento térmico de una película fina hecha de un líquido de recubrimiento que contiene un alcoxilano y/o un alcoxilano de alquilo y una sustancia orgánica en un estado tal que la sustancia orgánica se evapore o descomponga.  
30

Documentos de la técnica anterior

35 Documento de Patente 1: WO2006/129408

Documento de Patente 2: JP-A-2001-278637

Documento de Patente 3: JP-A-2006-036598

**Descripción de la invención**

Problemas a resolver por la invención

40 Sin embargo, la película de recubrimiento antirreflectante descrita en el Documento de patente 1 ha tenido un inconveniente que a medida que la reflectancia de la película disminuye, la resistencia a la abrasión de la película o la adhesión al sustrato tiende a deteriorarse, y es necesario aumentar la cantidad de partículas de SiO<sub>2</sub> finas huecas relativamente costosas. Mientras que, la película poco reflectante descrita en el Documento de patente 2 tiene un inconveniente que a medida que la reflectancia de la película se disminuye, la resistencia a la abrasión de la película  
45 o la adhesión al sustrato de vidrio tiende a deteriorarse. Además, el efecto antirreflectante es inferior en comparación con la película de recubrimiento antirreflectante descrita en el Documento de patente 1. Mientras que, la película de SiO<sub>2</sub> delgada porosa descrita en el Documento de patente 3 tiene el inconveniente de que si la película fina hecha del líquido de recubrimiento no se calienta a una temperatura alta, no se formarán huecos, y los efectos antirreflectantes no pueden obtenerse. Por lo tanto, el sustrato que se puede utilizar está limitado a un sustrato que

es resistente contra una alta temperatura. Además, las películas descritas en los Documentos de patente 1 a 3 son recubrimientos de una sola capa, y por lo tanto, un material que tiene un alto índice de refracción (tal como TiO<sub>2</sub>) no puede utilizarse como material para las películas.

- 5 El documento WO 2008/014943 A1 describe un partícula en forma de una gotita encapsulada que comprende un material de núcleo y un material de carcasa rodeando al material de núcleo, conteniendo el material de carcasa grupos maleimida, preferiblemente un copolímero de grupos maleimida. El material de carcasa contiene un copolímero de derivados de estireno y anhídrido maleico, del cual más del 75% molar, preferiblemente más del 90% molar es maleimida y el tamaño medio de partícula es menor que 300 nm. Las partículas se obtienen por un procedimiento que comprende el calentamiento de una sal amónica de un anhídrido maleico que contiene polímero en presencia del material del núcleo a una temperatura entre 80°C y 195°C. El documento WO 2004/112482 A2 describe recubrimientos y pinturas que comprende una composición biomolecular, en donde la composición biomolecular comprende una triéster fosfórico hidrolasa. También se describe en este documento métodos de desintoxicación de una superficie contaminada con un compuesto organofosforado al poner en contacto la superficie con dicho recubrimiento o pintura. También se describe en este documento componentes de recubrimiento y pinturas procedentes de microorganismos.

Es un objetivo de la presente invención proporcionar una composición de recubrimiento que es capaz de mejorar un efecto antirreflectante de una película de recubrimiento y capaz de formar dicha película de recubrimiento a un bajo coste e incluso a una temperatura relativamente baja, y un artículo que tiene un alto efecto antirreflectante y para el cual un sustrato a utilizar es relativamente ilimitado y de bajo coste.

## 20 Medios para resolver los problemas

- Una composición de recubrimiento (que en lo sucesivo puede denominarse también composición de recubrimiento (I)) de la presente invención comprende un medio de dispersión (a), partículas finas (b) dispersadas en el medio de dispersión (a), y un derivado terpénico (c) disuelto o dispersado en el medio de dispersión (a), en donde al menos una de las partículas finas (b) se selecciona del grupo que consiste en partículas finas de óxido metálico, partículas finas de metal, partículas finas de pigmento y partículas finas de resina, y las partículas finas (b) tienen un tamaño medio de partícula aglomerada de 1 a 1.000 nm, y el derivado terpénico (c) es un derivado terpénico que tiene un grupo hidroxilo y/o un grupo carbonilo en su molécula, y la cantidad del derivado terpénico (c) oscila entre 0,1 y 20 partes en masa por 1 parte en masa del contenido en sólidos de la composición de recubrimiento,

en donde la composición de recubrimiento contiene además un ligante (d),

- 30 en donde la relación en masa de partículas finas (b) a ligante (d) (partículas finas/ligante) oscila entre 9/1 y 1/9.

El derivado terpénico (c) anterior tiene preferiblemente, en su molécula, al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en un grupo hidroxilo, un grupo aldehído y un grupo ceto.

La cantidad del derivado terpénico (c) es preferiblemente de 0,1 a 20 partes en masa por 1 parte en masa del contenido de sólidos de la composición de recubrimiento (I).

- 35 Las partículas finas (b) anteriores tienen preferiblemente un tamaño medio de partícula aglomerado de 3 a 500 nm.

Además, la cantidad máxima del derivado terpénico (c) en la composición de recubrimiento es como máximo 70% en peso.

El artículo de la presente invención es uno que comprende un sustrato y una película de recubrimiento que puede obtenerse a partir de la composición de recubrimiento de la presente invención, formada sobre el sustrato.

- 40 El sustrato anterior es preferiblemente un vidrio adornado.

## Efectos ventajosos de la invención

Mediante la composición de recubrimiento de la presente invención, es posible mejorar el efecto antirreflectante de una película de recubrimiento y formar dicha película de recubrimiento tal a un bajo coste y a una temperatura relativamente baja.

- 45 El artículo de la presente invención tiene un efecto antirreflectante elevado, y el sustrato que se utiliza para ello es relativamente ilimitado y de bajo coste.

## Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 es una fotografía al microscopio electrónico de barrido de una sección transversal de la película de recubrimiento en el ejemplo 6.

- 50 La Fig. 2 es una fotografía al microscopio electrónico de barrido de una sección transversal de la película de recubrimiento en el ejemplo 22.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

Composición de recubrimiento (I)

La composición de recubrimiento (I) comprende un medio de dispersión (a), partículas finas (b) y un derivado terpénico (c) y, según requiera el caso, contiene un ligante (b) u otros aditivos.

5 (Medio de dispersión (a))

El medio de dispersión (a) (excluido el derivado terpénico (c) mencionado después) puede ser, por ejemplo, agua, un alcohol (tal como metanol, etanol, isopropanol, butanol o diacetona alcohol), una cetona (tal como acetona, metil-etil-cetona o metil-isobutil-cetona), un éter (tal como tetrahidrofurano o 1,4-dioxano), un cellosolve - éter monoetílico de etilenglicol - (tales como metil cellosolve o etil cellosolve), un éster (tal como acetato de metilo o acetato de etilo),  
10 un éter de glicol (tal como éter monoalquílico de etilenglicol), un compuesto que contiene nitrógeno (tal como N,N-dimetilacetamida, N,N-sulfóxido de dimetilo o N-metilpirrolidona), o un compuesto que contiene azufre (tal como sulfóxido de dimetilo).

El medio de dispersión (a) en el caso en que el ligante (d) es un hidrolizado de un alcoxisilano, se requiere para que contenga agua, ya que se requiere agua para la hidrólisis del alcoxisilano.

15 El medio de dispersión (a) se selecciona preferiblemente de manera adecuada dependiendo del sustrato o del ligante (d).

Como medio de dispersión (a) en un caso en el que el sustrato es un policarbonato, se prefiere un medio de dispersión de tipo alcohol que contiene un disolvente (tal como un compuesto que contiene nitrógeno) capaz de disolver el policarbonato.

20 Como medio de dispersión (a) en un caso en el que el sustrato es un tereftalato de polietileno, se prefiere un medio de dispersión alcohólico que contiene un disolvente (tal como diclorometano) capaz de disolver el tereftalato de polietileno.

En un caso en el que el sustrato es triacetilcelulosa, como ligante (d), se pueden emplear un poliéster, una resina acrílica, una resina de silicona o similar, y como un medio de dispersión (a) en un caso en el que el ligante (d) es un  
25 poliéster, se prefiere acetato de etilo o similares.

(Partículas finas (b))

Las partículas finas (b) se seleccionan de partículas finas de óxido metálico, partículas finas de metales, partículas finas de pigmento o partículas finas de resina.

El material para las partículas finas de óxido metálico puede ser, por ejemplo,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  
30  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SnO}_x$  (ATO) que contiene Sb,  $\text{In}_2\text{O}_3$  (ITO) que contiene Sn o  $\text{RuO}_2$ .

El material para las partículas finas de metal puede ser, por ejemplo, un metal (tal como Ag o Ru) o una aleación (tal como AgPd o RuAu).

Las partículas finas de pigmentos pueden ser, por ejemplo, un pigmento inorgánico (tal como negro de titanio o negro de humo) o un pigmento orgánico.

35 El material para las partículas finas de resina puede ser, por ejemplo, un poliestireno o una resina de melanina.

La forma de las partículas finas (b) puede ser, por ejemplo, esférica, oval, acicular, laminar, en forma de varilla, cónica, cilíndrica, cúbica, rectangular, en forma de diamante, en forma de estrella o en forma irregular. Además, las partículas finas (b) pueden ser huecas o porosas. Además, las partículas finas (b) pueden estar presentes en un estado donde las respectivas partículas son independientes entre sí, las respectivas partículas pueden estar unidas  
40 en una forma de cadena, o las respectivas partículas pueden aglomerarse.

El tipo de dichas partículas finas (b) puede utilizarse solo, o dos o más tipos de dichas partículas finas se pueden utilizar en combinación.

El tamaño medio de partículas aglomeradas de las partículas finas (b) es de 1 a 1.000 nm, preferiblemente de 3 a 500 nm, más preferiblemente de 5 a 300 nm. Cuando el tamaño medio de partículas aglomeradas de las partículas finas (b) es al menos 1 nm, el efecto antirreflectante puede hacerse suficientemente alto. Cuando el tamaño medio de partículas aglomeradas de las partículas finas (b) es como máximo de 1.000 nm, la niebla de la película de recubrimiento puede suprimirse al ser baja.  
45

El tamaño medio de partículas aglomeradas de las partículas finas (b) es un tamaño medio de partículas aglomeradas de las partículas finas (b) en el medio de dispersión (a) y puede medirse por un método dinámico de dispersión de la luz. En el caso de partículas finas monodispersas (b) sin aglomeración, el tamaño medio de  
50

partícula aglomerada es igual al tamaño medio de partícula primaria.

(Derivado terpénico (c))

5 Terpeno significa un hidrocarburo que tiene una composición de  $(C_5H_8)_n$  (en donde n es un número entero de al menos 1) que tiene isopreno ( $C_5H_8$ ) como unidad constituyente. El derivado terpénico significa un terpeno con un grupo funcional derivado del terpeno. El derivado terpénico (c) en la presente invención incluye los diferentes en el grado de insaturación.

10 Desde el punto de vista del efecto antirreflectante de la película de recubrimiento, el derivado terpénico (c) en la presente invención es un derivado terpénico que tiene un grupo hidroxilo y/o un grupo carbonilo en su molécula, más preferiblemente un derivado terpénico que tiene al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en un grupo hidroxilo, un grupo aldehído (-CHO), un grupo ceto (-C(=O)-), un enlace éster (-C(=O)O-) y un grupo carboxilo (-COOH) en su molécula, más preferiblemente un derivado terpénico que tiene al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en un grupo hidroxilo, un grupo aldehído y un grupo ceto en su molécula.

15 El derivado terpénico (c) en la presente invención puede ser, por ejemplo, un alcohol terpénico (tal como,  $\alpha$ -terpineol, terpineno-4-ol, L-mentol, ( $\pm$ )citronelol, miltlenol, borneol, nerol, farnesol o fitol), un aldehído terpénico (tales como citral,  $\beta$ -ciclocitral o perilaldehído), una cetona terpénica (tal como, ( $\pm$ )alcanfor o  $\beta$ -ionona), un ácido carboxílico terpénico (tal como ácido citronélico o ácido abiético), o un éster terpénico (tal como acetato de terpinilo o acetato de mentilo).

Con respecto al derivado terpénico (c) en la presente invención, puede utilizarse un tipo solo, o dos o más tipos se puede utilizar en combinación.

20 (ligante (d))

El ligante (d) puede ser, por ejemplo, un hidrolizado de un alcoxisilano (sol-gel de sílice) o una resina (tal como una resina termoplástica, una resina termoendurecible o una resina curable por radiación ultravioleta).

El ligante (d) se selecciona preferiblemente de manera adecuada dependiendo del sustrato.

Como ligante (d) en un caso donde el sustrato es de vidrio, se prefiere un hidrolizado de un alcoxisilano.

25 El alcoxisilano puede ser, por ejemplo, un tetraalcoxisilano (tal como tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, tetrapropoxisilano o tetrabutoxisilano), un alcoxisilano que tiene un grupo pefluoropoliéter (tal como perfluoropoliéter trietoxisilano), un alcoxisilano que tiene un grupo perfluoroalquilo (tal como perfluoroetil trietoxisilano), un alcoxisilano que tiene un grupo vinilo (tales como vinil trimetoxisilano o vinil trietoxisilano), un alcoxisilano que tiene un grupo epoxi (tal como, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etil trimetoxisilano, 3-glucidoxipropil trimetoxisilano, 3-glucidoxipropilmetil dietoxisilano o 3-glucidoxipropil trietoxisilano) o un alcoxisilano que tiene un grupo acrililoixi (tal como 3-acrililoixipropil trimetoxisilano).

30 En el caso de un tetraalcoxisilano, la hidrólisis del alcoxisilano se lleva a cabo utilizando agua en una cantidad de al menos 4 veces por mol o el alcoxisilano y un ácido o álcali como catalizador. El ácido puede ser, por ejemplo, un ácido inorgánico (tal como  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$  o HCl) o un ácido orgánico (tal como ácido fórmico, ácido oxálico, ácido monocloroacético, ácido dicloroacético o ácido tricloroacético). El álcali puede ser, por ejemplo, amoníaco, hidróxido de sodio o hidróxido de potasio. Como catalizador, se prefiere un ácido desde el punto de vista de la estabilidad al almacenamiento durante un largo período. Además, como catalizador, se prefiere el que no dificulta la dispersión de las partículas finas (b).

(Otros aditivos)

40 Otros aditivos pueden ser, por ejemplo, un agente tensioactivo para mejorar la propiedad de nivelación, un compuesto metálico para mejorar la duración de la película de recubrimiento, etc.

El agente tensioactivo puede ser, por ejemplo, un tipo de aceite de silicona o un agente tensioactivo de tipo acrílico.

45 El compuesto metálico es preferiblemente, por ejemplo, un compuesto de quelato de circonio, un compuesto quelato de titanio, o un compuesto de quelato de aluminio. El compuesto quelato de circonio puede, por ejemplo, ser tetraacetil- acetonato de circonio o tributoxi-estearato de circonio.

(Preparación de la composición de recubrimiento (I))

La composición de recubrimiento (I) puede prepararse, por ejemplo, mezclando el medio de dispersión (a), una dispersión de partículas finas (b) y el derivado terpénico (c) y una solución del ligante (d).

50 La concentración de contenido de sólidos de la composición de recubrimiento (I) puede determinarse adecuadamente dependiendo del método de recubrimiento. En el caso de un método de recubrimiento por centrifugación, la concentración de contenido de sólidos de la composición de recubrimiento (I) es preferiblemente

de 0,1 a 10% en masa, más preferiblemente de 0,3 a 5% en masa. Cuando la concentración de contenido de sólidos es al menos 0,1% en masa, la eficiencia de recubrimiento será buena. Cuando la concentración de contenido de sólidos es como máximo 10% en masa, puede suprimirse un residuo de la composición de recubrimiento (I).

5 En el caso de un método de recubrimiento por pulverización, la concentración de contenido de sólidos de la composición de recubrimiento (I) es preferiblemente de 0,1 a 10% en masa, más preferiblemente de 0,1 a 5% en masa. Cuando la concentración de contenido de sólidos es al menos 0,1% en masa, la eficiencia de recubrimiento será buena. Cuando la concentración de contenido de sólidos es como máximo 10% en masa, puede suprimirse un residuo de la composición de recubrimiento (I).

10 El contenido de sólidos de la composición de recubrimiento (I) significa la suma de las partículas finas (b) y el ligante (d) (siempre que en el caso de un alcoxisilano, una concentración de contenido de sólidos esté calculada como  $\text{SiO}_2$ ).

15 La cantidad del derivado terpénico (c) es preferiblemente de 0,1 a 20 partes en masa, más preferiblemente de 0,7 a 20 partes en masa, por 1 parte en masa del contenido de sólidos de la composición de recubrimiento (I). Cuando el derivado terpénico (c) es al menos 0,1 partes en masa, el efecto antirreflectante llega a ser suficientemente alto en comparación con un caso en el que no se añade ningún derivado terpénico (c). Cuando el derivado terpénico (c) es como máximo 20 partes en masa, el aspecto de la película de recubrimiento será bueno.

Además, la cantidad máxima del derivado terpénico (c) en la composición de recubrimiento, es del 70% en peso.

20 La relación en masa de las partículas finas (b) al ligante (d) (partículas finas/ligante) es de 9/1 a 1/9, preferiblemente de 7,3 a 3,7. Cuando la relación partículas finas/ligante sea como máximo de 9/1, la adhesión entre la película de recubrimiento y el sustrato será lo suficientemente alta. Cuando la relación partículas finas/ligante sea al menos 1/9, el efecto antirreflectante será suficientemente alta.

#### Artículo

25 El artículo de la presente invención es aquel en donde una película de recubrimiento (en lo sucesivo denominada a veces película antirreflectante) puede obtenerse a partir de la composición de recubrimiento de la presente invención (la anteriormente descrita (I) o (II)) se forma sobre un sustrato.

30 El material para el sustrato puede ser, por ejemplo, vidrio, un metal, una resina, silicio, madera o papel. El vidrio puede ser, por ejemplo, el que tenga una composición, p. ej., de vidrio sódico-cálcico, vidrio de borosilicato, vidrio de aluminosilicato o de vidrio exento de álcali. Aún más, además de un vidrio liso formado p. ej., por un proceso de flotación, pueden utilizarse varios vidrios, tal como un vidrio adornado que puede obtenerse proporcionando vidrio fundido entre un rodillo que tiene irregularidades impresas en su superficie y otro rodillo para Formación de la l extendido. La resina puede ser, por ejemplo, tereftalato de polietileno, policarbonato, triacetil celulosa o polimetacrilato de metilo.

La forma del sustrato no está particularmente limitada, pero por lo general puede ser una lámina o película.

35 En el caso de vidrio sódico-cálcico para utilizar para la lámina de vidrio para la construcción o vehículos, tiene preferiblemente una composición que comprende, representada en porcentaje de masa referido a óxidos, de 65 a 75% de  $\text{SiO}_2$ , de 0 a 10% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , de 5 a 15% de  $\text{CaO}$ , de 0 a 15% de  $\text{MgO}$ , de 10 a 20% de  $\text{Na}_2\text{O}$ , de 0 a 3% de  $\text{K}_2\text{O}$ , de 0 a 5% de  $\text{Li}_2\text{O}$ , de 0 a 3% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , de 0 a 5% de  $\text{TiO}_2$ , de 0 a 3% de  $\text{CeO}_2$ , de 0 a 5% de  $\text{BaO}$ , de 0 a 5% de  $\text{SrO}$ , de 0 a 15% de  $\text{B}_2\text{O}_3$ , de 0 a 5% de  $\text{ZnO}$ , de 0 a 5% de  $\text{ZrO}_2$ , de 0 a 3% de  $\text{SnO}_2$  y de 0 a 0,5% de  $\text{SO}_3$ . Además, en el caso del vidrio exento de álcali, tiene preferiblemente una composición que comprende, representada en porcentaje de masa referido a óxidos del 39 al 70% de  $\text{SiO}_2$ , de 3 a 25% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , de 1 a 30% de  $\text{B}_2\text{O}_3$ , de 0 a 10% de  $\text{MgO}$ , de 0 a 17% de  $\text{CaO}$ , de 0 a 20% de  $\text{SrO}$  y de 0 a 30% de  $\text{BaO}$ . Además, en el caso del vidrio alcalino mixto, tiene preferiblemente una composición que comprende, representada en porcentaje de masa referido a óxidos, de 50 a 75% de  $\text{SiO}_2$ , de 0 a 15% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , de 6 a 24 % de  $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} + \text{ZnO}$  y de 6 a 24% de  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ .

45 Como sustrato para cubierta de vidrio para una célula solar, se prefiere vidrio adornado que tiene un estampado con textura en su superficie. Como material para dicho vidrio adornado, vidrio sódico-cálcico (vidrio de lámina blanca) que tiene una relación de la componente de hierro más pequeña (mayor transparencia) que el vidrio sódico-cálcico (vidrio de lámina azul) se prefiere utilizar para vidrio habitual de ventanas.

50 La película antirreflectante se forma recubriendo la superficie de un sustrato con la composición de recubrimiento de la presente invención, seguido de cocción.

55 El método de recubrimiento puede ser, por ejemplo, un método de recubrimiento en húmedo conocido (tal como un método de recubrimiento por rotación, un método de recubrimiento por pulverización, un método de recubrimiento por inmersión, un método de recubrimiento con troquel, un método de recubrimiento con rodillo, un método de flexografía, un método de recubrimiento por huecograbado, un método de recubrimiento con barras, un método de recubrimiento de cortina, un método de recubrimiento de pantalla, un método de chorro de tinta o un método de

recubrimiento por circulación).

La temperatura de recubrimiento es preferiblemente desde la temperatura ambiente a 80°C, más preferiblemente desde la temperatura ambiente a 60°C.

La temperatura de cocción es preferiblemente al menos 30°C, y convenientemente se puede determinar dependiendo del material para el sustrato, de las partículas finas (b) o del ligante (d). Por ejemplo, en un caso en que el material para el sustrato, las partículas finas (b) o el ligante (D) sea una resina, la temperatura de cocción es como máximo la temperatura resistente al calor de la resina, y un efecto antirreflectante adecuado puede obtenerse incluso a dicha temperatura. En un caso en el que el sustrato es vidrio, la etapa de cocción para una película antirreflectante puede servir también como una etapa para reforzar físicamente el vidrio. En dicha etapa de refuerzo físico, el vidrio se calienta a una temperatura cercana a la temperatura de reblandecimiento. En tal caso, la temperatura de cocción se fija a un nivel de aproximadamente 600 a 700°C. Por lo general, la temperatura de cocción se fija preferiblemente para que sea como máximo la temperatura de deformación térmica del sustrato. El valor límite inferior para la temperatura de cocción se determina dependiendo de la composición de mezcla de la composición de recubrimiento. Incluso mediante secado natural, la polimerización procede en cierta medida, y si no hay ninguna restricción en el tiempo, es teóricamente posible establecer la temperatura de cocción para que sea una temperatura en las proximidades de la temperatura ambiente.

El espesor de la película antirreflectante es preferiblemente de 50 a 300 nm, más preferiblemente de 80 a 200 nm. Cuando el espesor de la película antirreflectante es de al menos 50 nm, tiene lugar interferencias de la luz para presentar un rendimiento antirreflectante. Cuando el espesor de la película antirreflectante es como máximo 300 nm, la película se puede formar sin Formación de la grietas.

El espesor de la película antirreflectante puede obtenerse midiendo la interfase recubierta y no recubierta con un perfilómetro.

La reflectancia de la película antirreflectante es preferiblemente como máximo 2,6%, más preferiblemente como máximo 1,5%, como el valor más bajo (denominada reflectancia inferior) dentro de un intervalo de longitudes de onda de 300 a 1.200 nm.

Dentro de un intervalo para no deteriorar los efectos de la presente invención, se pueden formar capas funcionales (tales como una capa que mejora la adhesión, una capa protectora, etc.) aparte de la película antirreflectante obtenida a partir de la composición de recubrimiento de la presente invención. Por ejemplo, en la superficie del sustrato, puede formarse preliminarmente una capa de barrera alcalina o una capa de imprimación que tiene una función como capa (una capa de bajo índice de refracción) para una banda amplia que tiene un bajo índice de refracción en un amplio intervalo de longitudes de onda.

Como tal capa de imprimación, se prefiere una capa que se forma recubriendo un sustrato con una composición de recubrimiento para la capa de imprimación que contiene un hidrolizado de un alcoxilano (sol-gel de sílice).

En un caso en el que se aplica la composición de recubrimiento de la presente invención sobre la capa de imprimación, la capa de imprimación preliminarmente puede cocerse o puede estar en estado húmedo. En un caso en el que se aplica la composición de recubrimiento de la presente invención sobre la capa de imprimación, la temperatura de recubrimiento es preferiblemente de 30 a 90°C, y la temperatura de cocción es preferiblemente de 30 a 700°C.

El espesor de la capa de imprimación es preferiblemente de 10 a 500 nm.

La composición de recubrimiento (I) descrita anteriormente comprende el medio de dispersión (a), las partículas finas (b) y el derivado terpénico (c), por lo que es posible mejorar el efecto antirreflectante de la película de recubrimiento y es posible formar dicha película de recubrimiento a un bajo coste e incluso a una temperatura relativamente baja.

Es decir, cuando una película de recubrimiento se forma utilizando la composición de recubrimiento de la presente invención, se forman huecos selectivamente alrededor de las partículas finas (b) en la película de recubrimiento, con lo cual el efecto antirreflectante mejorará por dichos huecos. La razón de por qué esos huecos se forman selectivamente alrededor de las partículas finas (b) no se entiende claramente, pero con una composición de recubrimiento que comprende el medio de dispersión (a), el derivado terpénico (c) y el ligante (d) y que no contiene partículas finas (b), no se formarán huecos, y no es posible formar una película de recubrimiento que tiene un efecto antirreflectante.

Además, con la composición de recubrimiento de la presente invención, el volumen de las porciones de huecos aumenta sobre la composición de recubrimiento que comprende el medio de dispersión (a), las partículas finas (b) y el ligante (d), con lo cual el efecto antirreflectante se hace mayor.

La película de recubrimiento obtenida a partir de la composición de recubrimiento de la presente invención presenta el efecto antirreflectante por huecos formados selectivamente alrededor de las partículas finas (b), por lo que no se

requiere necesariamente emplear el que tiene un bajo índice de refracción (tal como  $\text{SiO}_2$ ) como material para las partículas finas (b). Por lo tanto, mediante la composición de recubrimiento de la presente invención, es posible formar una película de recubrimiento que tiene tanto el efecto antirreflectante como diversas propiedades de las partículas finas (b). Por ejemplo, en un caso en el que el material para las partículas finas (b) sea  $\text{SiO}_2$ , el índice de refracción de la película de recubrimiento puede hacerse menor, por lo que puede formarse una película de recubrimiento que tiene una reflexión menor. Además, en un caso en el que el material para las partículas finas (b) sea ATO, es posible formar una película de recubrimiento que tiene tanto el efecto antirreflectante como la conductividad eléctrica y/o la propiedad de protectora del infrarrojo. Además, en un caso en el que el material para las partículas finas (b) sea  $\text{CeO}_2$  o  $\text{ZnO}$ , es posible formar una película de recubrimiento que tenga tanto el efecto antirreflectante como una propiedad de absorción de ultravioleta. Además, incluso en un caso en el que el material para las partículas finas (b) sea  $\text{TiO}_2$  que tiene un alto índice de refracción, es posible formar una película antirreflectante mediante una sola capa de recubrimiento que ha sido hasta ahora inesperada, y por lo cual es posible formar una película de recubrimiento que tenga tanto el efecto antirreflectante como la hidrofilia, efecto antibacteriano, etc., de  $\text{TiO}_2$ . Además, en un caso en el que el material para las partículas finas (b) es un pigmento orgánico o un pigmento inorgánico, es posible formar una película de recubrimiento antirreflectante coloreada, o es posible para producir un filtro coloreado o similar que tiene una función antirreflectante.

Además, la película de recubrimiento que puede obtenerse a partir de la composición de recubrimiento de la presente invención tiene un efecto para reducir la masa o para reducir la conductividad térmica mediante la reducción de la densidad de la película en un caso en el que se forma con un espesor de al menos el espesor óptico.

Además, el artículo de la presente invención tal como se ha descrito anteriormente tiene una película de recubrimiento que tiene un alto efecto antirreflectante y puede formarse a un bajo coste e incluso a una temperatura relativamente baja, por lo cual tiene un alto efecto antirreflectante, y el sustrato a utilizar no es tan limitado y es relativamente bajo de coste.

## 25 Ejemplos

Ahora, la presente invención se describirá con más detalle con referencia a los ejemplos. Sin embargo, debe entenderse que la presente invención no está limitada en modo por la descripción siguiente. Los ejemplos 17 a 47 son ejemplos operativos de la presente invención, y los ejemplos 1 a 16 son ejemplos comparativos.

(Espesor de la carcasa y tamaño de poro de partículas finas huecas)

Para el espesor de la cáscara y el tamaño de poro de las partículas finas huecas, se diluyó una dispersión de partículas finas huecas con etanol a una concentración de 0,1% en masa, a continuación se tomaron muestras en una película de colodión y se observaron al microscopio electrónico de transmisión (H-9000, fabricado por Hitachi, Ltd.), mediante el cual se seleccionaron al azar 100 partículas finas huecas, y se midieron los espesores de las células y los diámetros de poro de las respectivas partículas finas huecas, y los espesores de carcasa y los diámetros de poro de las 100 partículas finas huecas se promediaron respectivamente para obtener el espesor de la cáscara y el diámetro de poro de las partículas finas huecas.

(Tamaño medio de partícula primaria de las partículas finas)

Para el tamaño de partícula primaria medio de las partículas finas huecas, se diluyó una dispersión de partículas finas con etanol a una concentración de 0,1% en masa, a continuación se tomaron muestras en una película de colodión y se observaron al microscopio electrónico de transmisión (H-9000, fabricado por Hitachi, Ltd.), mediante el cual se seleccionaron al azar 100 partículas finas, y se midieron los tamaños de partícula de las respectivas partículas finas y los tamaños de partícula de las 100 partículas finas se promediaron para obtener el tamaño medio de partícula primaria de las partículas finas. El tamaño medio de partícula primaria de las partículas finas distintas de las partículas finas huecas se calculó a partir del área superficial específica medida por un método BET y el volumen de partículas esféricas suponiendo que las partículas esféricas se dispersaban de manera uniforme en el portador.

(Tamaño medio de partícula aglomerada de partículas finas)

El tamaño medio de partícula aglomerada de partículas finas se midió utilizando un analizador dinámico de tamaño de partícula por dispersión de la luz (MICROTRAC UPA fabricado por NIKKISO CO., LTD).

(Reflectancia)

En la superficie de un sustrato en el lado opuesto a una película de recubrimiento, se fijó una cinta negra de vinilo que no incluía burbujas de aire, y se midió la reflectancia de la película de recubrimiento de 100 mm × 100 mm en la parte central del sustrato. En la presente memoria, la reflectancia de fondo con una longitud de onda de 300 nm a 1200 nm. En un caso donde la reflectancia de fondo era como máximo 380 nm o al menos 780 nm, se utilizó un espectrofotómetro (V670 fabricado por JASCO Corporation). Además, en un caso en el que la reflectancia inferior estaba entre 380 y 780 nm, se utilizó un espectrofotómetro (Multi Channel Photo Detector MCPD-3000, fabricado por Otsuka Electronics Co., Ltd.).



(Resistencia a la abrasión)

- Una goma de borrar (GAZA1K fabricada por LION K.K., 18 mm de longitud x 11 mm de ancho) se fijó a un verificador de frotamiento (fabricado por Taiheirika Kogyo K.K.), y la goma de borrar se correspondía horizontalmente sobre la superficie de una película de recubrimiento con una carga de 0,5 kg/cm<sup>2</sup>, con lo que se evaluó el cambio de aspecto de la película de recubrimiento antes y después de las cinco repeticiones de la goma de borrar. Para el cambio de aspecto, el artículo que tiene la película de recubrimiento formada se colocó sobre una lámina fluorescente, y se observó visualmente la película de recubrimiento desde una posición a 20 cm de la lámina fluorescente, con lo que se evaluó el aspecto mediante los patrones siguientes.

⊙: No se observa ningún defecto en la película de recubrimiento.

- 10 ○: Se observan pocos defectos en la película de recubrimiento.

△: Se observan muchos defectos en la película de recubrimiento.

×: La película de recubrimiento se elimina por completo.

(Coste del material)

- Se obtuvo el costo material de una composición de recubrimiento en cada ejemplo, cuando el costo del material (por estimación) de la composición de recubrimiento en el ejemplo 1 se consideró 1, y se evaluó mediante los patrones siguientes.

○: El coste del material de la composición de recubrimiento es menor que 0,4.

△: El coste material de la composición de recubrimiento es al menos de 0,4 y menor de 0,8.

×: El coste material de la composición de recubrimiento es al menos de 0,8.

- 20 Preparación de la solución de ligante (i):

Mientras se agitaban 85,7 g de etanol modificado (SOLMIX AP-11, fabricado por Japan Alcohol Trading CO., LTD., se añadió un disolvente mezclado que contiene etanol como agente principal, el mismo se aplica en lo sucesivo), un líquido mezclado de 6,6 g de agua desionizada y 0,1 g de ácido nítrico 61% en masa, seguido de agitación durante 5 minutos. A continuación, se añadieron a esto 7,6 g de tetraetoxisilano (concentración de contenido de sólidos calculada como SiO<sub>2</sub>: 29% en masa), seguido de agitación a temperatura ambiente durante 30 minutos, para obtener una solución ligante (i) que tiene una concentración de contenido de sólidos calculada como SiO<sub>2</sub> de 2,2% en masa. En la presente memoria, la concentración de contenido de sólidos calculada como SiO<sub>2</sub> es la concentración de contenido de sólidos cuando todo el Si del tetraetoxisilano se convirtió en SiO<sub>2</sub>.

Preparación de la dispersión (ii) de partículas finas huecas de SiO<sub>2</sub>:

- 30 Mientras se agitaban 29,07 g de etanol modificado, 39 g de agua, se añadieron a éste 21 g de una dispersión acuosa de partículas finas de ZnO (FZO-50 fabricados por Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd., concentración de contenido de sólidos: 20% en masa, tamaño medio de partícula primaria: 21 nm, tamaño medio de aglomerado de partículas: 40 nm) y 10 g de tetraetoxisilano (concentración de contenido de sólidos calculado como SiO<sub>2</sub>: 29% en masa), a continuación se añadieron 0,75 g de amoníaco acuoso al 28% en masa para ajustar el pH de la dispersión a 10, seguido de agitación a 20°C durante 4,5 horas. Después, se añadieron a la misma 0,18 g de tetraacetil acetato de circonio (fabricado por KANTO CHEMICAL CO., INC.), seguido de agitación durante 1,5 horas para obtener 100 g de una dispersión de partículas finas con núcleo-carcasa (concentración del contenido de sólidos: 7,2% en masa).

- A la dispersión obtenida de partículas finas de núcleo-carcasa, se añadieron 100 g de una resina de intercambio catiónico fuertemente ácida (DIAION fabricada por Mitsubishi Chemical Corporation, capacidad de intercambio total: al menos 2,0 mseq/ml), seguido de agitación durante una hora para llevar el pH a 4, y a continuación la resina catiónica fuertemente ácida se separó por filtración para obtener una dispersión de partículas finas huecas de SiO<sub>2</sub> que tienen una concentración de contenido de sólidos calculada como SiO<sub>2</sub> de 3% en masa. El espesor de la cáscara de las partículas finas huecas de SiO<sub>2</sub> fue de 6 nm, el tamaño de poro fue de 30 nm, y el tamaño medio de las partículas aglomeradas fue de 50 nm. La dispersión de las partículas finas huecas de SiO<sub>2</sub> se concentró mediante una membrana de ultrafiltración para obtener una dispersión (ii) de partículas finas huecas de SiO<sub>2</sub> que tienen una concentración de contenido de sólidos calculada como SiO<sub>2</sub> del 12% en masa.

Dispersión (iii) de partículas finas de SiO<sub>2</sub> en cadena:

SNOWTEX OUP fabricado por Nissan Chemical Industries, Ltd., concentración de contenido de sólidos calculada como SiO<sub>2</sub>: 15,5% en masa, tamaño medio de partícula aglomerada: de 40 a 100 nm

Dispersión (iv) de partículas finas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de forma plana:

ALUMINASOL 520 fabricado por Nissan Chemical Industries, Ltd., concentración de contenido de sólidos: 20,4% en masa, tamaño medio de partícula primaria: de 10 a 20 nm

Dispersión (v) de partículas esféricas finas  $\text{TiO}_2$ :

- 5 STS-01 fabricado por Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd., concentración de contenido de sólidos: 29,7% en masa, tamaño medio de partículas aglomeradas: 7 nm

Ejemplo 1

Preparación de la composición de recubrimiento (A):

- 10 Mientras se agitaban 50,8 g de etanol modificado, se añadieron a la misma 20,5 g de la solución ligante (i) y 8,8 g de la dispersión (ii) de partículas finas huecas de  $\text{SiO}_2$ , y a continuación, se añadieron 15 g de éter monoisopropílico de etilenglicol y 5 g de diacetona alcohol para preparar una composición de recubrimiento (A) que tiene una concentración de contenido de sólidos de 1,5% en masa. Los componentes de la composición se muestran en la Tabla 1.

Formación de la película de recubrimiento:

- 15 Como sustrato, se preparó una lámina de vidrio (FL3.5 fabricado por Asahi Glass Company, Limited, vidrio sódico-cálcico, tamaño: 100 mm × 100 mm, espesor: 3,5 mm), y la superficie de la lámina de vidrio se pulió con una dispersión acuosa de óxido de cerio, y después de lavar el óxido de cerio con agua, se enjuagó con agua desionizada y se secó.

- 20 A continuación, la lámina de vidrio mantenida a temperatura ambiente se puso en una máquina de recubrimiento por rotación (1H-360S fabricada por MIKASA CO., LTD.), y se tomaron muestras de 2 cc de la composición de recubrimiento (A) con un cuentagotas, a continuación se dejaron caer y se recubrieron por rotación en la superficie de la lámina de vidrio y luego se cocieron en la atmósfera a 500°C durante 30 minutos para obtener un artículo que tiene una película de recubrimiento formada sobre el mismo. Se evaluó la película de recubrimiento del artículo. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

- 25 Ejemplo 2 Preparación de la composición de recubrimiento (B)

Mientras se agitaban 70,3 g de etanol modificado, se añadieron 9,7 g de la dispersión (iii) partículas finas de  $\text{SiO}_2$  de cadena, y a continuación, se añadieron 15,0 g de éter monoisopropílico de etilenglicol y 5,0 g de diacetona alcohol para preparar una composición de recubrimiento (B) que tiene una concentración de contenido de sólidos de 1,5% en masa. Los componentes de la composición se muestran en la Tabla 1.

- 30 Formación de la película de recubrimiento:

En la lámina de vidrio preparada de la misma manera que en el ejemplo 1, se aplicó la composición de recubrimiento (B) y se coció de la misma manera que en el ejemplo 1 para obtener un artículo que tiene una película de recubrimiento formada sobre el mismo. Se evaluó la película de recubrimiento del artículo. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

- 35 Ejemplo 3

Preparación de la composición de recubrimiento (C)

- 40 Mientras se agitaban 64,5 g de etanol modificado, se añadieron a esto 6,8 g de la solución ligante (i) y 8,7 g de la dispersión (iii) de partículas finas de  $\text{SiO}_2$  de cadena, y a continuación se añadieron 15,0 g de éter monoisopropílico de etilenglicol y 5,0 g de diacetona alcohol para preparar una composición de recubrimiento (C) que tiene una concentración de contenido de sólidos de 1,5% en masa. Los componentes de la composición se muestran en la Tabla 1.

Formación de la película de recubrimiento:

- 45 En la lámina de vidrio preparada de la misma manera que en el ejemplo 1, se aplicó la composición de recubrimiento (C) y se coció de la misma manera que en el ejemplo 1 para obtener un artículo que tiene una película de recubrimiento formada sobre el mismo. Se evaluó la película de recubrimiento del artículo. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

Ejemplo 4

Preparación de la composición de recubrimiento (D)

Con respecto a los componentes de la composición mostrados en la Tabla 1, se preparó una composición de

recubrimiento (D) que tiene una concentración de contenido de sólidos de 1,5% en masa de la misma manera que en el ejemplo 3.

Formación de la película de recubrimiento:

- 5 En la lámina de vidrio preparada de la misma manera que en el ejemplo 1, se aplicó la composición de recubrimiento (D) y se coció de la misma manera que en el ejemplo 1 para obtener un artículo que tiene una película de recubrimiento formada sobre el mismo. Se evaluó la película de recubrimiento del artículo. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

Ejemplo 5

Preparación de la composición de recubrimiento (E)

- 10 Con respecto a los componentes de la composición mostrados en la Tabla 1, se preparó una composición de recubrimiento (E) que tiene una concentración de contenido de sólidos de 1,5% en masa de la misma manera que en el ejemplo 3.

Formación de la película de recubrimiento:

- 15 En la lámina de vidrio preparada de la misma manera que en el ejemplo 1, se aplicó la composición de recubrimiento (E) y se coció de la misma manera que en el ejemplo 1 para obtener un artículo que tiene una película de recubrimiento formada sobre el mismo. Se evaluó la película de recubrimiento del artículo. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

Ejemplo 6

Preparación de la composición de recubrimiento (F)

- 20 Con respecto a los componentes de la composición mostrados en la Tabla 1, se preparó una composición de recubrimiento (F) que tiene una concentración de contenido de sólidos de 1,5% en masa de la misma manera que en el ejemplo 3.

Formación de la película de recubrimiento:

- 25 En la lámina de vidrio preparada de la misma manera que en el ejemplo 1, se aplicó la composición de recubrimiento (F) y se coció de la misma manera que en el ejemplo 1 para obtener un artículo que tiene una película de recubrimiento formada sobre el mismo. Se evaluó la película de recubrimiento del artículo. Los resultados se muestran en las Tablas 5 y 9.

Además, una fotografía microscópica electrónica de barrido de una sección transversal de la película de recubrimiento se muestra en la Fig. 1.

30 Ejemplo 7

Preparación de la composición de recubrimiento (G):

Con respecto a los componentes de la composición mostrados en la Tabla 1, una composición de recubrimiento (G) que tiene una concentración de contenido de sólidos de 1,5% en masa se preparó de la misma manera que en el ejemplo 3.

35 Formación de la película de recubrimiento:

En la lámina de vidrio preparada de la misma manera que en el ejemplo 1, se aplicó la composición de recubrimiento (G) y se coció de la misma manera que en el ejemplo 1 para obtener un artículo que tiene una película de recubrimiento formada sobre el mismo. Se evaluó la película de recubrimiento del artículo. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

40 Ejemplo 8

Preparación de la composición de recubrimiento (H):

Con respecto a los componentes de la composición mostrados en la Tabla 1, una composición de recubrimiento (H) que tiene una concentración de contenido de sólidos de 1,5% en masa se preparó de la misma manera que en el ejemplo 3.

45 Formación de la película de recubrimiento:

En la lámina de vidrio preparada de la misma manera que en el ejemplo 1, se aplicó la composición de recubrimiento (H) y se coció de la misma manera que en el ejemplo 1 para obtener un artículo que tiene una película de

recubrimiento formada sobre el mismo. Se evaluó la película de recubrimiento del artículo. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

#### Ejemplo 9

Preparación de la composición de recubrimiento (I)

- 5 Con respecto a los componentes de la composición mostrados en la Tabla 1, una composición de recubrimiento (I) que tiene una concentración de contenido de sólidos de 1,5% en masa se preparó de la misma manera que en el ejemplo 3.

Formación de la película de recubrimiento:

- 10 En la lámina de vidrio preparada de la misma manera que en el ejemplo 1, se aplicó la composición de recubrimiento (I) y se coció de la misma manera que en el ejemplo 1 para obtener un artículo que tiene una película de recubrimiento formada sobre el mismo. Se evaluó la película de recubrimiento del artículo. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

#### Ejemplo 10

Preparación de la composición de recubrimiento (J):

- 15 Con respecto a los componentes de la composición mostrados en la Tabla 1, se preparó una composición de recubrimiento (J) que tiene una concentración de contenido de sólidos de 1,5% en masa de la misma manera que en el ejemplo 3.

Formación de la película de recubrimiento:

- 20 En la lámina de vidrio preparada de la misma manera que en el ejemplo 1, se aplicó la composición de recubrimiento (J) y se coció de la misma manera que en el ejemplo 1 para obtener un artículo que tiene una película de recubrimiento formada sobre el mismo. Se evaluó la película de recubrimiento del artículo. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

#### Ejemplo 11

Preparación de la composición de recubrimiento (K)

- 25 Mientras se agitaban 10,3 g de etanol modificado, se añadieron a esto 68,2 g de la solución ligante (i), 1,5 g de polipropilenglicol (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., peso molecular: 4.000), 15,0 g de éter monoisopropílico de etilenglicol y 5,0 g de diacetona alcohol para preparar una composición de recubrimiento (K) que tiene una concentración de contenido de sólidos de 1,5% en masa. Los componentes de la composición se muestran en la Tabla 1.

- 30 Formación de la película de recubrimiento:

En la lámina de vidrio preparada de la misma manera que en el ejemplo 1, se aplicó la composición de recubrimiento (K) y se coció de la misma manera que en el ejemplo 1 para obtener un artículo que tiene una película de recubrimiento formada sobre el mismo. Se evaluó la película de recubrimiento del artículo. Los resultados se muestran en la Tabla 8.

- 35 Ejemplo 12

Formación de la película de recubrimiento

Un artículo que tiene una película de recubrimiento formada sobre el mismo se obtuvo de la misma manera que en el ejemplo 11, excepto que la temperatura de cocción se cambió a 100°C. Se evaluó la película de recubrimiento del artículo. Los resultados se muestran en la Tabla 8.

- 40 Ejemplo 13

Preparación de la composición de recubrimiento (L)

- 45 Mientras se agitaban 42,2 g de etanol modificado, se añadieron 34,1 g de la solución ligante (i), 3,7 g de la dispersión (iv) de partículas finas de  $Al_2O_3$  de forma plana, y se añadieron 15,0 g de éter monoisopropílico de etilenglicol y 5,0 g de diacetona alcohol para preparar una composición de recubrimiento (L) que tiene una concentración de contenido de sólidos de 1,5% en masa. Los componentes de la composición se muestran en la Tabla 1.

Formación de la película de recubrimiento:

5 En la lámina de vidrio preparada de la misma manera que en el ejemplo 1, se aplicó la composición de recubrimiento (L) y se coció de la misma manera que en el ejemplo 1 para obtener un artículo que tiene una película de recubrimiento formada sobre el mismo. Se evaluó la película de recubrimiento del artículo. Los resultados se muestran en la Tabla 10.

Ejemplo 14

Preparación de la composición de recubrimiento (M):

10 Mientras se agitaban 11,65 g de etanol modificado, se añadieron 68,2 g de la solución ligante (i), 15,0 g de éter monoisopropílico de etilenglicol, 5,0 g de diacetona alcohol y 0,15 g de  $\alpha$ -terpineol para preparar una composición de recubrimiento (M) que tiene una concentración de contenido de sólidos de 1,5% en masa. Los componentes de la composición se muestran en la Tabla 1.

Formación de la película de recubrimiento:

15 En la lámina de vidrio preparada de la misma manera que en el ejemplo 1, se aplicó la composición de recubrimiento (M) y se coció de la misma manera que en el ejemplo 1 para obtener un artículo que tiene una película de recubrimiento formada sobre el mismo. Se evaluó la película de recubrimiento del artículo. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

Ejemplo 15

Preparación de la composición de recubrimiento (N):

20 Con respecto a los componentes de la composición mostrados en la Tabla 1, se preparó una composición de recubrimiento (N) que tiene una concentración de contenido de sólidos de 1,5% en masa de la misma manera que en el ejemplo 14.

Formación de la película de recubrimiento:

25 En la lámina de vidrio preparada de la misma manera que en el ejemplo 1, se aplicó la composición de recubrimiento (N) y se coció de la misma manera que en el ejemplo 1 para obtener un artículo que tiene una película de recubrimiento formada sobre el mismo. Se evaluó la película de recubrimiento del artículo. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

Ejemplo 16

Preparación de la composición de recubrimiento (O)

30 Con respecto a los componentes de la composición mostrados en la Tabla 1, se preparó una composición de recubrimiento (O) que tiene una concentración de contenido de sólidos de 1,5% en masa de la misma manera que en el ejemplo 14.

Formación de la película de recubrimiento:

35 En la lámina de vidrio preparada de la misma manera que en el ejemplo 1, se aplicó la composición de recubrimiento (O) y se coció de la misma manera que en el ejemplo 1 para obtener un artículo que tiene una película de recubrimiento formada sobre el mismo. Se evaluó la película de recubrimiento del artículo. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

Ejemplo 17

Preparación de la composición de recubrimiento (P)

40 Mientras se agitaban 37,6 g de etanol modificado, se añadieron al mismo 34,1 g de la solución ligante (i), y 6,3 g de la dispersión (ii) de partículas finas huecas de  $\text{SiO}_2$ , y se añadieron 15,0 g de éter monoisopropílico de etilenglicol, 5,0 g de diacetona alcohol y 2 g de  $\alpha$ -terpineol para preparar una composición de recubrimiento (P) que tiene una concentración de contenido de sólidos de 1,5% en masa. Los componentes de la composición se muestran en la Tabla 2.

Formación de la película de recubrimiento:

45 En la lámina de vidrio preparada de la misma manera que en el ejemplo 1, se aplicó la composición de recubrimiento (P) y se coció de la misma manera que en el ejemplo 1 para obtener un artículo que tiene una película de recubrimiento formada sobre el mismo. Se evaluó la película de recubrimiento del artículo. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo 18

Preparación de la composición de recubrimiento (Q)

Con respecto a los componentes de la composición mostrados en la Tabla 2, se preparó una composición de recubrimiento (Q) que tiene una concentración de contenido de sólidos de 1,5% en masa de la misma manera que en el ejemplo 17.

Formación de la película de recubrimiento:

En la lámina de vidrio preparada de la misma manera que en el ejemplo 1, se aplicó la composición de recubrimiento (Q) y se coció de la misma manera que en el ejemplo 1 para obtener un artículo que tiene una película de recubrimiento formada sobre el mismo. Se evaluó la película de recubrimiento del artículo. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo 19

Preparación de la composición de recubrimiento (R)

Una composición de recubrimiento (R) que tiene una concentración de contenido de sólidos de 1,5% en masa se preparó de la misma manera que en el ejemplo 2, excepto que el etanol modificado se cambió a 70,15 g, y se añadieron 0,15 g de  $\alpha$ -terpineol. Los componentes de la composición se muestran en la Tabla 2.

Formación de la película de recubrimiento:

En la lámina de vidrio preparada de la misma manera que en el ejemplo 1, se aplicó la composición de recubrimiento (R) y se coció de la misma manera que en el ejemplo 1 para obtener un artículo que tiene una película de recubrimiento formada sobre el mismo. Se evaluó la película de recubrimiento del artículo. Los resultados se muestran en las Tablas 5 y 6.

Ejemplo 20

Preparación de la composición de recubrimiento (S)

Una composición de recubrimiento (S) que tiene una concentración de contenido de sólidos de 1,5% en masa se preparó de la misma manera que en el ejemplo 6, excepto que el etanol modificado se cambió a 46,75 g, y se añadieron 0,15 g de  $\alpha$ -terpineol. Los componentes de la composición se muestran en la Tabla 2.

Formación de la película de recubrimiento:

En la lámina de vidrio preparada de la misma manera que en el ejemplo 1, se aplicó la composición de recubrimiento (S) y se coció de la misma manera que en el ejemplo 1 para obtener un artículo que tiene una película de recubrimiento formada sobre el mismo. Se evaluó la película de recubrimiento del artículo. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

Ejemplo 21

Preparación de la composición de recubrimiento (T)

Una composición de recubrimiento (T) que tiene una concentración de contenido de sólidos de 1,5% en masa se preparó de la misma manera que en el ejemplo 10, excepto que el etanol modificado se cambió a 17,45 g, y se añadieron 0,15 g de  $\alpha$ -terpineol. Los componentes de la composición se muestran en la Tabla 2.

Formación de la película de recubrimiento:

En la lámina de vidrio preparada de la misma manera que en el ejemplo 1, se aplicó la composición de recubrimiento (T) y se coció de la misma manera que en el ejemplo 1 para obtener un artículo que tiene una película de recubrimiento formada sobre el mismo. Se evaluó la película de recubrimiento del artículo. Los resultados se muestran en las Tablas 5 y 6.

Ejemplo 22

Preparación de la composición de recubrimiento (U)

Una composición de recubrimiento (U) que tiene una concentración de contenido de sólidos de 1,5% en masa se preparó de la misma manera que en el ejemplo 6, excepto que el etanol modificado se cambió a 45,4 g, y se añadieron 1,5 g de  $\alpha$ -terpineol. Los componentes de la composición se muestran en la Tabla 2.

Formación de la película de recubrimiento:

- 5 En la lámina de vidrio preparada de la misma manera que en el ejemplo 1, se aplicó la composición de recubrimiento (U) y se coció de la misma manera que en el ejemplo 1 para obtener un artículo que tiene una película de recubrimiento formada sobre el mismo. Se evaluó la película de recubrimiento del artículo. Los resultados se muestran en las Tablas 5, 9 y 11.

Además, en la Fig. 2 se muestra una fotografía al microscopio electrónico de barrido de una sección transversal de la película de recubrimiento.

Ejemplo 23

Preparación de la composición de recubrimiento (V)

- 10 Una composición de recubrimiento (V) que tiene una concentración de contenido de sólidos de 1,5% en masa se preparó de la misma manera que en el ejemplo 4, excepto que el etanol modificado se cambió a 54,1 g, y se añadieron 4,5 g de  $\alpha$ -terpineol. Los componentes de la composición se muestran en la Tabla 2.

Formación de la película de recubrimiento:

- 15 En la lámina de vidrio preparada de la misma manera que en el ejemplo 1, se aplicó la composición de recubrimiento (V) y se coció de la misma manera que en el ejemplo 1 para obtener un artículo que tiene una película de recubrimiento formada sobre el mismo. Se evaluó la película de recubrimiento del artículo. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

Ejemplo 24

Preparación de la composición de recubrimiento (W)

- 20 Una composición de recubrimiento (W) que tiene una concentración de contenido de sólidos de 1,5% en masa se preparó de la misma manera que en el ejemplo 6, excepto que el etanol modificado se cambió a 42,4 g, y se añadieron 4,5 g de  $\alpha$ -terpineol. Los componentes de la composición se muestran en la Tabla 2.

Formación de la película de recubrimiento:

- 25 En la lámina de vidrio preparada de la misma manera que en el ejemplo 1, se aplicó la composición de recubrimiento (W) y se coció de la misma manera que en el ejemplo 1 para obtener un artículo que tiene una película de recubrimiento formada sobre el mismo. Se evaluó la película de recubrimiento del artículo. Los resultados se muestran en las Tablas 5 y 7.

Ejemplo 25

Preparación de la composición de recubrimiento (X)

- 30 Una composición de recubrimiento (X) que tiene una concentración de contenido de sólidos de 1,5% en masa se preparó de la misma manera que en el ejemplo 8, excepto que el etanol modificado se cambió a 30,7 g, y se añadieron 4,5 g de  $\alpha$ -terpineol. Los componentes de la composición se muestran en la Tabla 2.

Formación de la película de recubrimiento:

- 35 En la lámina de vidrio preparada de la misma manera que en el ejemplo 1, se aplicó la composición de recubrimiento (X) y se coció de la misma manera que en el ejemplo 1 para obtener un artículo que tiene una película de recubrimiento formada sobre el mismo. Se evaluó la película de recubrimiento del artículo. Los resultados se muestran en las Tablas 5, 6 y 7.

Ejemplo 26

Preparación de la composición de recubrimiento (Y)

- 40 Una composición de recubrimiento (Y) que tiene una concentración de contenido de sólidos de 1,5% en masa se preparó de la misma manera que en el ejemplo 10, excepto que el etanol modificado se cambió a 13,1 g, y se añadieron 4,5 g de  $\alpha$ -terpineol. Los componentes de la composición se muestran en la Tabla 2.

Formación de la película de recubrimiento:

- 45 En la lámina de vidrio preparada de la misma manera que en el ejemplo 1, se aplicó la composición de recubrimiento (Y) y se coció de la misma manera que en el ejemplo 1 para obtener un artículo que tiene una película de recubrimiento formada sobre el mismo. Se evaluó la película de recubrimiento del artículo. Los resultados se muestran en las Tablas 5 y 6.

Ejemplo 27

Preparación de la composición de recubrimiento (Z)

Una composición de recubrimiento (Z) que tiene una concentración de contenido de sólidos de 1,5% en masa se preparó de la misma manera que en el ejemplo 6, excepto que el etanol modificado se cambió a 16,9 g, y se  
5 añadieron 30,0 g de  $\alpha$ -terpineol. Los componentes de la composición se muestran en la Tabla 2.

Formación de la película de recubrimiento:

En la lámina de vidrio preparada de la misma manera que en el ejemplo 1, se aplicó la composición de recubrimiento (Z) y se coció de la misma manera que en el ejemplo 1 para obtener un artículo que tiene una película de recubrimiento formada sobre el mismo. Se evaluó la película de recubrimiento del artículo. Los resultados se  
10 muestran en la Tabla 5.

Ejemplo 28

Preparación de la composición de recubrimiento (AA)

Mientras se agitaban 2,6 g de etanol modificado, se añadieron al mismo 61,4 g de la solución ligante (i) y 1,0 g de la dispersión (ii) de partículas finas  $\text{SiO}_2$  en cadena, y se añadieron 5,0 g de diacetona alcohol y 30,0 g de  $\alpha$ -terpineol  
15 para preparar una composición de recubrimiento (AA) que tiene una concentración de contenido de sólidos de 1,5% en masa. Los componentes de la composición se muestran en la Tabla 2.

Formación de la película de recubrimiento:

En la lámina de vidrio preparada de la misma manera que en el ejemplo 1, se aplicó la composición de recubrimiento (AA) y se coció de la misma manera que en el ejemplo 1 para obtener un artículo que tiene una película de recubrimiento formada sobre el mismo. Se evaluó la película de recubrimiento del artículo. Los resultados se  
20 muestran en las Tablas 5, 6 y 7.

Ejemplo 29

Preparación de la composición de recubrimiento (AB)

Una composición de recubrimiento (AB) que tiene una concentración de contenido de sólidos de 1,5% en masa se preparó de la misma manera que en el ejemplo 3, excepto que el etanol modificado se cambió a 64,35 g, y se  
25 añadieron 0,15 g de  $\alpha$ -terpineol. Los componentes de la composición se muestran en la Tabla 2.

Formación de la película de recubrimiento:

En la lámina de vidrio preparada de la misma manera que en el ejemplo 1, se aplicó la composición de recubrimiento (AB) y se coció de la misma manera que en el ejemplo 1 para obtener un artículo que tiene una película de recubrimiento formada sobre el mismo. Se evaluó la película de recubrimiento del artículo. Los resultados se  
30 muestran en las Tablas 5 y 6.

Ejemplo 30

Preparación de la composición de recubrimiento (AC)

Una composición de recubrimiento (AC) que tiene una concentración de contenido de sólidos de 1,5% en masa se preparó de la misma manera que en el ejemplo 6, excepto que el etanol modificado se cambió a 39,9 g, y se  
35 añadieron 7,0 g de  $\alpha$ -terpineol. Los componentes de la composición se muestran en la Tabla 2.

Formación de la película de recubrimiento:

En la lámina de vidrio preparada de la misma manera que en el ejemplo 1, se aplicó la composición de recubrimiento (AC) y se coció de la misma manera que en el ejemplo 1 para obtener un artículo que tiene una película de recubrimiento formada sobre el mismo. Se evaluó la película de recubrimiento del artículo. Los resultados se  
40 muestran en las Tablas 5 y 6.

Ejemplo 31

Preparación de la composición de recubrimiento (AD)

Una composición de recubrimiento (AD) que tiene una concentración de contenido de sólidos de 1,5% en masa se preparó de la misma manera que en el ejemplo 4, excepto que el etanol modificado se cambió a 58,4 g, y se  
45 añadieron 0,3 g de  $\alpha$ -terpineol. Los componentes de la composición se muestran en la Tabla 2.



Formación de la película de recubrimiento:

En la lámina de vidrio preparada de la misma manera que en el ejemplo 1, se aplicó la composición de recubrimiento (AD) y se coció de la misma manera que en el ejemplo 1 para obtener un artículo que tiene una película de recubrimiento formada sobre el mismo. Se evaluó la película de recubrimiento del artículo. Los resultados se muestran en las Tablas 5, 6 y 7.

Ejemplo 32

Preparación de la composición de recubrimiento (AE)

Una composición de recubrimiento (AE) que tiene una concentración de contenido de sólidos de 1,5% en masa se preparó de la misma manera que en el ejemplo 10, excepto que el etanol modificado se cambió a 17,3 g, y se añadieron 0,3 g de  $\alpha$ -terpineol. Los componentes de la composición se muestran en la Tabla 2.

Formación de la película de recubrimiento:

En la lámina de vidrio preparada de la misma manera que en el ejemplo 1, se aplicó la composición de recubrimiento (AE) y se coció de la misma manera que en el ejemplo 1 para obtener un artículo que tiene una película de recubrimiento formada sobre el mismo. Se evaluó la película de recubrimiento del artículo. Los resultados se muestran en las Tablas 5 y 7.

Ejemplo 33

Preparación de la composición de recubrimiento (AF)

Una composición de recubrimiento (AF) que tiene una concentración de contenido de sólidos de 1,5% en masa se preparó de la misma manera que en el ejemplo 5 excepto que el etanol modificado se cambió a 51,7 g, y se añadió 1,0 g de  $\alpha$ -terpineol. Los componentes de la composición se muestran en la Tabla 3.

Formación de la película de recubrimiento:

En la lámina de vidrio preparada de la misma manera que en el ejemplo 1, se aplicó la composición de recubrimiento (AF) y se coció de la misma manera que en el ejemplo 1 para obtener un artículo que tiene una película de recubrimiento formada sobre el mismo. Se evaluó la película de recubrimiento del artículo. Los resultados se muestran en las Tablas 5, 6 y 7.

Ejemplo 34

Preparación de la composición de recubrimiento (AG)

Una composición de recubrimiento (AG) que tiene una concentración de contenido de sólidos de 1,5% en masa se preparó de la misma manera que en el ejemplo 9, excepto que el etanol modificado se cambió a 28,4 g y se añadió 1,0 g de  $\alpha$ -terpineol. Los componentes de la composición se muestran en la Tabla 3.

Formación de la película de recubrimiento:

En la lámina de vidrio preparada de la misma manera que en el ejemplo 1, se aplicó la composición de recubrimiento (AG) y se coció de la misma manera que en el ejemplo 1 para obtener un artículo que tiene una película de recubrimiento formada sobre el mismo. Se evaluó la película de recubrimiento del artículo. Los resultados se muestran en las Tablas 5, 6 y 7.

Ejemplo 35

Preparación de la composición de recubrimiento (AH)

Una composición de recubrimiento (AH) que tiene una concentración de contenido de sólidos de 1,5% en masa se preparó de la misma manera que en el ejemplo 5 excepto que el etanol modificado se cambió a 22,7 g, y se añadieron 30,0 g de  $\alpha$ -terpineol. Los componentes de la composición se muestran en la Tabla 3.

Formación de la película de recubrimiento:

En la lámina de vidrio preparada de la misma manera que en el ejemplo 1, se aplicó la composición de recubrimiento (AH) y se coció de la misma manera que en el ejemplo 1 para obtener un artículo que tiene una película de recubrimiento formada sobre el mismo. Se evaluó la película de recubrimiento del artículo. Los resultados se muestran en las Tablas 5, 6 y 7.

Ejemplo 36

Preparación de la composición de recubrimiento (AI)

- Mientras se agitaban 4,4 g de etanol modificado, se añadieron al mismo 47,7 g de la solución ligante (i) y 2,9 g de la dispersión (ii) de partículas finas de SiO<sub>2</sub> en cadena, y se añadieron 10 g de éter monoisopropílico de etilenglicol, 5 g de diacetona alcohol y 30 g de α-terpineol para preparar una composición de recubrimiento (AI) que tiene una concentración de contenido de sólidos de 1,5% en masa. Los componentes de la composición se muestran en la Tabla 3.

Formación de la película de recubrimiento:

- En la lámina de vidrio preparada de la misma manera que en el ejemplo 1, se aplicó la composición de recubrimiento (AI) y se coció de la misma manera que en el ejemplo 1 para obtener un artículo que tiene una película de recubrimiento formada sobre el mismo. Se evaluó la película de recubrimiento del artículo. Los resultados se muestran en las Tablas 5, 6 y 7.

Ejemplo 37

Preparación de la composición de recubrimiento (AJ):

- Una composición de recubrimiento (AJ) que tiene una concentración de contenido de sólidos de 1,5% en masa se preparó de la misma manera que en el ejemplo 7 excepto que el etanol modificado se cambió a 38,1 g, y se añadieron 3,0 g de α-terpineol. Los componentes de la composición se muestran en la Tabla 3.

Formación de la película de recubrimiento:

- En la lámina de vidrio preparada de la misma manera que en el ejemplo 1, se aplicó la composición de recubrimiento (AJ) y se coció de la misma manera que en el ejemplo 1 para obtener un artículo que tiene una película de recubrimiento formada sobre el mismo. Se evaluó la película de recubrimiento del artículo. Los resultados se muestran en las Tablas 5, 6 y 8.

Ejemplo 38

Formación de la película de recubrimiento:

- Un artículo que tiene una película de recubrimiento formada sobre el mismo se obtuvo de la misma manera que en el ejemplo 37, excepto que la temperatura de cocción se cambió a 100°C. Se evaluó la película de recubrimiento del artículo. Los resultados se muestran en la Tabla 8.

Ejemplo 39

Preparación de la composición de recubrimiento (AK):

- Una composición de recubrimiento (AK) que tiene una concentración de contenido de sólidos de 1,5% en masa se preparó de la misma manera que en el ejemplo 6, excepto que el etanol modificado se cambió a 45,4 g, y se añadieron 1,5 g de citral. Los componentes de la composición se muestran en la Tabla 3.

Formación de la película de recubrimiento:

- En la lámina de vidrio preparada de la misma manera que en el ejemplo 1, se aplicó la composición de recubrimiento (AK) y se coció de la misma manera que en el ejemplo 1 para obtener un artículo que tiene una película de recubrimiento formada sobre el mismo. Se evaluó la película de recubrimiento del artículo. Los resultados se muestran en la Tabla 9.

Ejemplo 40

Preparación de la composición de recubrimiento (AL):

- Una composición de recubrimiento (AL) que tiene una concentración de contenido de sólidos de 1,5% en masa se preparó de la misma manera que en el ejemplo 6, excepto que el etanol modificado se cambió a 45,4 g, y se añadieron 1,5 g de β-ionona. Los componentes de la composición se muestran en la Tabla 3.

Formación de la película de recubrimiento:

- En la lámina de vidrio preparada de la misma manera que en el ejemplo 1, se aplicó la composición de recubrimiento (AL) y se coció de la misma manera que en el ejemplo 1 para obtener un artículo que tiene una película de recubrimiento formada sobre el mismo. Se evaluó la película de recubrimiento del artículo. Los resultados se muestran en la Tabla 9.

Ejemplo 41

Preparación de la composición de recubrimiento (AM):

Una composición de recubrimiento (AM) que tiene una concentración de contenido de sólidos de 1,5% en masa se preparó de la misma manera que en el ejemplo 6, excepto que el etanol modificado se cambió a 45,4 g, y se añadieron 1,5 g de fitol. Los componentes de la composición se muestran en la Tabla 3.

Formación de la película de recubrimiento:

En la lámina de vidrio preparada de la misma manera que en el ejemplo 1, se aplicó la composición de recubrimiento (AM) y se coció de la misma manera que en el ejemplo 1 para obtener un artículo que tiene una película de recubrimiento formada sobre el mismo. Se evaluó la película de recubrimiento del artículo. Los resultados se muestran en la Tabla 9.

Ejemplo 42

Preparación de la composición de recubrimiento (AN):

Una composición de recubrimiento (AN) que tiene una concentración de contenido de sólidos de 1,5% en masa se preparó de la misma manera que en el ejemplo 13, excepto que el etanol modificado se cambió a 37,7 g, y se añadieron 4,5 g de  $\alpha$ -terpineol. Los componentes de la composición se muestran en la Tabla 3.

Formación de la película de recubrimiento:

En la lámina de vidrio preparada de la misma manera que en el ejemplo 1, se aplicó la composición de recubrimiento (AN) y se coció de la misma manera que en el ejemplo 1 para obtener un artículo que tiene una película de recubrimiento formada sobre el mismo. Se evaluó la película de recubrimiento del artículo. Los resultados se muestran en la Tabla 10.

Ejemplo 43

Preparación de la composición de recubrimiento (AO):

Mientras se agitaban 38,9 g de etanol modificado, se añadieron al mismo 34,1 g de la solución ligante (i) y 2,5 g de la dispersión (v) de partículas finas esféricas de  $\text{TiO}_2$ , y se añadieron 15,0 g de éter monoisopropílico de etilenglicol, 5,0 g de diacetona alcohol y 4,5 g de  $\alpha$ -terpineol para preparar una composición de recubrimiento (AO) que tiene una concentración de contenido de sólidos de 1,5% en masa. Los componentes de la composición se muestran en la Tabla 3.

Formación de la película de recubrimiento:

En la lámina de vidrio preparada de la misma manera que en el ejemplo 1, se aplicó la composición de recubrimiento (AO) y se coció de la misma manera que en el ejemplo 1 para obtener un artículo que tiene una película de recubrimiento formada sobre el mismo. Se evaluó la película de recubrimiento del artículo. Los resultados se muestran en la Tabla 10.

Ejemplo 44

Preparación de la composición de recubrimiento (AP):

Mientras se agitaban 39,6 g de etanol modificado, se añadieron al mismo 24,0 g de 2-butanol, 16,4 g de la solución ligante (i) y 3,5 g de la dispersión (iii) de partículas finas de  $\text{SiO}_2$  en cadena, y se añadieron 15,0 g de diacetona alcohol y 1,5 g de  $\alpha$ -terpineol para preparar una composición de recubrimiento (AP) que tiene una concentración de contenido de sólidos de 0,9% en masa. Los componentes de la composición se muestran en la Tabla 3.

Formación de la película de recubrimiento:

La lámina de vidrio se preparó de la misma manera que en el ejemplo 1. A continuación, la lámina de vidrio se mantuvo a 30°C mediante un horno de precalentamiento (ETAC HT320 fabricado por Kusumoto Chemicals, Ltd.) se colocó sobre una mesa en una cabina en donde un robot de recubrimiento por pulverización (JE005F fabricado por Kawasaki Robotics K.K.), y se aplicó la composición de recubrimiento (AP) mediante recubrimiento por pulverización. Acto seguido, se llevó a cabo la cocción para obtener un artículo que tiene una película de recubrimiento formada sobre el mismo. Se evaluó la película de recubrimiento del artículo. Los resultados se muestran en la Tabla 11.

Ejemplo 45

Preparación de la composición de recubrimiento (AQ):

Una composición de recubrimiento (AQ) que tiene una concentración de contenido de sólidos de 1,5% en masa se preparó de la misma manera que en el ejemplo 6, excepto que el etanol modificado se cambió a 45,4 g, y se añadieron 1,5 g de ácido citrónico. Los componentes de la composición se muestran en la Tabla 3.

Formación de la película de recubrimiento:

En la lámina de vidrio preparada de la misma manera que en el ejemplo 1, se aplicó la composición de recubrimiento (AQ) y se coció de la misma manera que en el ejemplo 1 para obtener un artículo que tiene una película de recubrimiento formada sobre el mismo. Se evaluó la película de recubrimiento del artículo. Los resultados se muestran en la Tabla 9.

Ejemplo 46

Preparación de la composición de recubrimiento (AR):

Una composición de recubrimiento (AR) que tiene una concentración de contenido de sólidos de 1,5% en masa se preparó de la misma manera que en el ejemplo 6, excepto que el etanol modificado se cambió a 45,4 g, y se añadieron 1,5 g de acetato de terpinilo. Los componentes de la composición se muestran en la Tabla 3.

Formación de la película de recubrimiento:

En la lámina de vidrio preparada de la misma manera que en el ejemplo 1, se aplicó la composición de recubrimiento (AR) y se coció de la misma manera que en el ejemplo 1 para obtener un artículo que tiene una película de recubrimiento formada sobre el mismo. Se evaluó la película de recubrimiento del artículo. Los resultados se muestran en la Tabla 9.

Ejemplo 47

Preparación de la composición de recubrimiento para primera capa

Mientras se agitaban 39,0 g de etanol modificado, se añadió al mismo un líquido mixto que comprende 3,0 g de agua desionizada y 0,05 g de ácido nítrico al 61% en masa, seguido de agitación durante 5 minutos. A continuación, se añadieron al mismo 3,5 g de tetraetoxisilano (concentración de contenido de sólidos calculada como SiO<sub>2</sub>: 29% en masa), seguido de agitación a temperatura ambiente durante 30 minutos y, a continuación, se añadieron 54,45 g de etanol modificado para preparar una composición de recubrimiento para primera capa que tiene una concentración de contenido de sólidos de 1,0% en masa.

Formación de la película de recubrimiento:

Se preparó una lámina de vidrio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que el sustrato se cambió a un vidrio adornado (Solite fabricado por Asahi Glass Company, Limited, vidrio sódico-cálcico con bajo contenido en hierro (lámina de vidrio blanca), tamaño: 100 mm × 100 mm, espesor: 3,2 mm). A continuación, la lámina de vidrio se puso a temperatura ambiente sobre una mesa en una cabina en donde se colocó un robot de recubrimiento por pulverización (JE005F fabricado por Kawasaki Robotics K.K.), y se aplicó la composición de recubrimiento para primera capa mediante recubrimiento por pulverización. Después del recubrimiento, la lámina de vidrio se calentó previamente en un horno de precalentamiento (ETAC HT320 fabricado por Kusumoto Chemicals, Ltd.) y se mantuvo a 35°C sobre la mesa, y en ese estado, la composición de recubrimiento (AP) en el ejemplo 44 se aplicó mediante recubrimiento por pulverización. A continuación, se llevó a cabo la cocción para obtener un artículo que tiene una película de recubrimiento formada sobre el mismo. Se evaluó la película de recubrimiento de los artículos. Los resultados se muestran en la Tabla 11.

TABLA 1

Ej.	Composición de recubrimiento	Solución ligante (i)		Dispersión de partículas finas			Partículas finas/ligante (relación en masa)	Derivado terpénico			Cantidad de PPG [g]	Cantidad de medio de dispersión [g]			Temperatura de cocción [°C]
		Cantidad [g]	Partículas finas	Dispersión	Cantidad [g]	Derivado terpénico		Cantidad [g]	Partes en masa*1	Etanol modificado		MIPEEG	DAA		
1	A	20,5	Huecas	(ii)	8,8	70/30	-	-	-	50,8	15	5	500		
2	B		Cadena de SiO <sub>2</sub>	(iii)	9,7	100/0	-	-	-	70,3	15	5	500		
3	C	6,8	Cadena de SiO <sub>2</sub>	(iii)	8,7	90/10	-	-	-	64,5	15	5	500		
4	D	13,6	Cadena	(iii)	7,7	80/20	-	-	-	58,7	15	5	500		
5	E	20,5	Cadena	(iii)	6,8	70/30	-	-	-	52,7	15	5	500		
6	F	27,3	Cadena de SiO <sub>2</sub>	(iii)	5,8	60/40	-	-	-	46,9	15	5	500		
7	G	34,1	Cadena	(iii)	4,8	50/50	-	-	-	41,1	15	5	500		
8	H	40,9	Cadena	(iii)	3,9	40/60	-	-	-	35,2	15	5	500		
9	1	47,7	Cadena	(iii)	2,9	30/70	-	-	-	29,4	15	5	500		
10	J	61,4	Cadena de SiO <sub>2</sub>	(iii)	1	10/90	-	-	-	17,6	15	5	500		
11	K	68,2	Nada			0/100	-	-	-	1,5	15	5	500		
12	K	68,2	Nada			0/100	-	-	-	1,5	15	5	100		
13	L	34,1	Plate- form Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(iv)	3,7	50/50	-	-	-	42,2	15	5	500		
14	M	68,2	Nada			0/100	α-Terpineol	0,15	0,1	11,65	15	5	500		
15	N	68,2	Nada			0/100	α-Terpineol	4,5	3,0	7,3	15	5	500		
16	O	68,2	Nada			0/100	α-Terpineol	30	20,0	0,3		1,5	500		

\*1: Cantidad por 1 parte en masa de contenido sólido

PPG: Polipropilenglicol

MIPEEG: Monoisopropil éter de etilenglicol DAA: Alcohol diacetónico

TABLA 2

Ej.	Composición de recubrimiento	Solución ligante (i)		Dispersión de partículas finas			Partículas finas/ ligante (relación en masa)	Derivado terpénico			Cantidad de medio de dispersión [g]			Temperatura de cocción [°C]
		Cantidad [g]		Partículas finas	Dispersión	Cantidad [g]		Derivado terpénico	Cantidad [g]	Partes en masa*1	Etanol modificado	MIPEEG	DAA	
17	P	34,1		SiO <sub>2</sub> Hueca	(ii)	6,3	50/50	α-Terpineol	2	1,3	37,6	15	5	500
18	Q	40,9		SiO <sub>2</sub> Hueca	(ii)	5	40/60	α-Terpineol	3	2,0	31,1	15	5	500
19	R			Cadena de SiO <sub>2</sub>	(iii)	9,7	100/0	α-Terpineol	0,15	0,1	70,15	15	5	500
20	S	27,3		Cadena de SiO <sub>2</sub>	(iii)	5,8	60/40	α-Terpineol	0,15	0,1	46,75	15	5	500
21	T	61,4		Cadena de SiO <sub>2</sub>	(iii)	1	10/90	α-Terpineol	0,15	0,1	17,45	15	5	500
22	U	27,3		Cadena de SiO <sub>2</sub>	(iii)	5,8	60/40	α-Terpineol	1,5	1,0	45,4	15	5	500
23	V	13,6		Cadena de SiO <sub>2</sub>	(iii)	7,7	80/20	α-Terpineol	4,5	3,0	54,1	15	5	500
24	W	27,3		Cadena de SiO <sub>2</sub>	(iii)	5,8	60/40	α-Terpineol	4,5	3,0	42,4	15	5	500
25	X	40,9		Cadena de SiO <sub>2</sub>	(iii)	3,9	40/60	α-Terpineol	4,5	3,0	30,7	15	5	500
26	Y	61,4		Cadena de SiO <sub>2</sub>	(iii)	1	10/90	α-Terpineol	4,5	3,0	13,1	15	5	500
27	Z	27,3		Cadena de SiO <sub>2</sub>	(iii)	5,8	60/40	α-Terpineol	30	20,0	16,9	15	5	500
28	AA	61,4		Cadena de SiO <sub>2</sub>	(iii)	1	10/90	α-Terpineol	30	19,9	2,6		5	500
29	AB	6,8		Cadena de SiO <sub>2</sub>	(iii)	8,7	90/10	α-Terpineol	0,15	0,1	64,35	15	5	500
30	AC	27,3		Cadena de SiO <sub>2</sub>	(iii)	5,8	60/40	α-Terpineol	7	4,7	39,9	15	5	500
31	AD	13,6		Cadena de SiO <sub>2</sub>	(iii)	7,7	80/20	α-Terpineol	0,3	0,2	58,4	15	5	500
32	AE	61,4		Cadena de SiO <sub>2</sub>	(iii)	1	10/90	α-Terpineol	0,3	0,2	17,3	15	5	500

\*1: Cantidad por 1 parte en masa de contenido sólido

MIPEEG: Monoispropil éter de etilenglicol

DAA: Alcohol diacetónico

TABLA 3

Ej.	Composición de recubrimiento	Solución ligante (i)		Dispersión de partículas finas			Partículas finas/ ligante (relación en masa)	Derivado terpénico				Cantidad de medio de dispersión [g]				Temperatura de cocción [°C]
		Cantidad [g]		Partículas finas	Disp ersión	Cantidad [g]		Derivado terpénico	Cantidad [g]	Partes en masa*1	Etanol modificado	2- Butanol	MIPEEG	DAA		
33	AF	20,5		Cadena de SiO <sub>2</sub>	(iii)	6,8	70/30	α-Terpineol	1	0,7	51,7	15	5	500		
34	AG	47,7		Cadena de SiO <sub>2</sub>	(iii)	2,9	30/70	α-Terpineol	1	0,7	28,4	15	5	500		
35	AH	20,5		Cadena de SiO <sub>2</sub>	(iii)	6,8	70/30	α-Terpineol	30	19,9	22,7	15	5	500		
36	AI	47,7		Cadena de SiO <sub>2</sub>	(iii)	2,9	30/70	α-Terpineol	30	20,0	4,4	10	5	500		
37	AJ	34,1		Cadena de SiO <sub>2</sub>	(iii)	4,8	50/50	α-Terpineol	3	2,0	38,1	15	5	500		
38	AJ	34,1		Cadena de SiO <sub>2</sub>	(iii)	4,8	50/50	α-Terpineol	3	2,0	38,1	15	5	100		
39	AK	27,3		Cadena de SiO <sub>2</sub>	(iii)	5,8	60/40	Citral	1,5	1,0	45,4	15	5	500		
40	AL	27,3		Cadena de SiO <sub>2</sub>	(iii)	5,8	60/40	β-Ionona	1,5	1,0	45,4	15	5	500		
41	AM	27,3		Cadena de SiO <sub>2</sub>	(iii)	5,8	60/40	Fitol	1,5	1,0	45,4	15	5	500		
42	AN	34,1		Escamas	(iv)	3,7	50/50	α-Terpineol	4,5	3,0	37,7	15	5	500		
43	AO	34,1		TiO <sub>2</sub> Esférico	(v)	2,5	50/50	α-Terpineol	4,5	3,0	38,9	15	5	500		
44	AP	16,4		Cadena de SiO <sub>2</sub>	(iii)	3,5	60/40	α-Terpineol	1,5	1,7	39,6	24	15	500		
45	AQ	27,3		Cadena de SiO <sub>2</sub>	(iii)	5,8	60/40	Ácido citronélico	1,5	1,0	45,4	15	5	500		
46	AR	27,3		Cadena de SiO <sub>2</sub>	(iii)	5,8	60/40	Acetato de terpinilo	1,5	1,0	45,4	15	5	500		

\*1: Cantidad por 1 parte en masa de contenido sólido  
MIPEEG: Monoispropil éter de etilenglicol  
DAA: Alcohol diacetónico

TABLA 4

Ej.	Composición de recubrimiento	Partículas finas	Partículas finas/ligante (relación en masa)	Derivado terpénico	Derivado terpénico*1 (partes en masa)	Reflectancia [%]	Resistencia a la abrasión	Coste del material
1	A	SiO <sub>2</sub> Hueca	70/30	-		0,2	○	x
17	P	SiO <sub>2</sub> Hueca	50/50	α-Terpineol	1,3	0,1	○	Δ
18	Q	SiO <sub>2</sub> Hueca	40/60	α-Terpineol	2,0	0,2	○	Δ

\*1: Cantidad por 1 parte en masa de contenido sólido



La película de recubrimiento en el ejemplo 17 o 18 hecha de la composición de recubrimiento que comprende una combinación de partículas finas de SiO<sub>2</sub> huecas y el derivado terpénico (c) tenían un efecto antirreflectante suficiente con baja reflectancia.

5 La película de recubrimiento en el ejemplo 1 requiere un alto coste de material ya que se utilizan una gran cantidad de partículas finas de SiO<sub>2</sub> huecas. Por otra parte, como en el ejemplo 17, mediante la adición de  $\alpha$ -terpineol, era posible reducir partículas finas de SiO<sub>2</sub> huecas en la película de recubrimiento mientras se mantenía un efecto antirreflectante suficiente. Además, incluso en un caso en el que las partículas finas de SiO<sub>2</sub> huecas en la película de recubrimiento se reducen aún más que en el ejemplo 18, fue posible obtener un efecto antirreflectante suficiente igual que en el ejemplo 1.

10 Tabla 5

Ej.	Composición de recubrimiento	Partículas finas	Partículas finas /ligante (relación en masa)	Derivado terpénico	Derivado terpénico* <sup>1</sup> (partes en masa)	Reflectancia [%]
2	B	SiO <sub>2</sub> en cadena	100/0	-		0,1
3	C	SiO <sub>2</sub> en cadena	90/10	-		0,2
4	D	SiO <sub>2</sub> en cadena	80/20	-		0,6
5	E	SiO <sub>2</sub> en cadena	70/30	-		1
6	F	SiO <sub>2</sub> en cadena	60/40	-		2,5
7	G	SiO <sub>2</sub> en cadena	50/50	-		2,8
8	H	SiO <sub>2</sub> en cadena	40/60	-		2,8
9	I	SiO <sub>2</sub> en cadena	30/70	-		2,8
10	J	SiO <sub>2</sub> en cadena	10/90	-		2,8
14	M	Ninguna	0/100	$\alpha$ -terpineol	0,1	2,8
15	N	Ninguna	0/100	$\alpha$ -terpineol	3,0	2,7
16	O	Ninguna	0/100	$\alpha$ -terpineol	20,0	2,8
19	R	SiO <sub>2</sub> en cadena	100/0	$\alpha$ -terpineol	0,1	0,03
29	AB	SiO <sub>2</sub> en cadena	90/10	$\alpha$ -terpineol	0,1	0,1
23	V	SiO <sub>2</sub> en cadena	80/20	$\alpha$ -terpineol	3,0	0,1
31	AD	SiO <sub>2</sub> en cadena	80/20	$\alpha$ -terpineol	0,2	0,3
33	AF	SiO <sub>2</sub> en cadena	70/30	$\alpha$ -terpineol	0,7	0,2
35	AH	SiO <sub>2</sub> en cadena	70/30	$\alpha$ -terpineol	19,9	0,1
20	S	SiO <sub>2</sub> en cadena	60/40	$\alpha$ -terpineol	0,1	2,3

Ej.	Composición de recubrimiento	Partículas finas	Partículas finas /ligante (relación en masa)	Derivado terpénico	Derivado terpénico* <sup>1</sup> (partes en masa)	Reflectancia [%]
2	B	SiO <sub>2</sub> en cadena	100/0	-		0,1
3	C	SiO <sub>2</sub> en cadena	90/10	-		0,2
4	D	SiO <sub>2</sub> en cadena	80/20	-		0,6
5	E	SiO <sub>2</sub> en cadena	70/30	-		1
6	F	SiO <sub>2</sub> en cadena	60/40	-		2,5
7	G	SiO <sub>2</sub> en cadena	50/50	-		2,8
22	U	SiO <sub>2</sub> en cadena	60/40	α-terpineol	1,0	0,2
24	W	SiO <sub>2</sub> en cadena	60/40	α-terpineol	3,0	0,1
30	AC	SiO <sub>2</sub> en cadena	60/40	α-terpineol	4,7	0,1
27	Z	SiO <sub>2</sub> en cadena	60/40	α-terpineol	20,0	0,1
37	AJ	SiO <sub>2</sub> en cadena	50/50	α-terpineol	2,0	0,1
25	X	SiO <sub>2</sub> en cadena	40/60	α-terpineol	3,0	0,2
34	AG	SiO <sub>2</sub> en cadena	30/70	α-terpineol	0,7	0,1
36	AI	SiO <sub>2</sub> en cadena	30/70	α-terpineol	20,0	0,2
21	T	SiO <sub>2</sub> en cadena	10/90	α-terpineol	0,1	2,6
32	AE	SiO <sub>2</sub> en cadena	10/90	α-terpineol	0,2	2,5
26	Y	SiO <sub>2</sub> en cadena	10/90	α-terpineol	3,0	0,2
28	AA	SiO <sub>2</sub> en cadena	10/90	α-terpineol	19,9	0,7

\*1: Cantidad por 1 parte en masa de contenido de sólidos

En las películas de recubrimiento de los Ejemplos 2 a 10, se utilizaron partículas finas de SiO<sub>2</sub> en cadena, y con el fin de obtener un efecto antirreflectante suficiente, fue necesario aumentar las partículas finas de SiO<sub>2</sub> en cadena (por ejemplo, con el fin de llevar la reflectancia como máximo a 2,6, fue necesario llevar la relación en masa de las partículas finas de SiO<sub>2</sub> en cadena al ligante (d) para que fuera al menos 60/40). Por otra parte, como en los Ejemplos 19 a 39, al añadir α-terpineol, el efecto antirreflectante mejoró en comparación con un caso en el que no se añadió α-terpineol. Por consiguiente, era posible llevar la reflectancia para que fuera como máximo 2,6, incluso cuando la cantidad de partículas finas de SiO<sub>2</sub> en cadena se redujo para llevar la relación en masa de las partículas finas de SiO<sub>2</sub> en cadena a ligante (d) para que fuera 10/90. Además, al ajustar la cantidad de α-terpineol, se obtuvo un efecto antirreflectante suficiente, y por lo tanto, incluso en un caso en el que se utilizaron las partículas finas de SiO<sub>2</sub> en cadena sin utilizar partículas finas de SiO<sub>2</sub> huecas relativamente costosas, se obtuvo una reflectancia de igual nivel que en el caso de utilizar partículas finas de SiO<sub>2</sub> huecas, y por lo tanto, fue posible formar una película de recubrimiento que tiene un alto efecto antirreflectante a bajo coste. Además, las películas de recubrimiento de los ejemplos 14 a 16 se formaron a partir de la composiciones de recubrimiento en donde se añadió el derivado terpénico (c) en un estado en el que ninguna de las partículas finas (b) que fueran núcleos estaban presentes, por lo que no se observó ninguna mejora en el efecto antirreflectante por la adición del α-terpineol.

Tabla 6

Ej.	Composición de recubrimiento	Partículas finas	Partículas finas /ligante (relación en masa)	Derivado terpénico	Derivado terpénico* <sup>1</sup> (partes en masa)	Reflectancia [%]	Resistencia a la abrasión
19	R	SiO <sub>2</sub> en cadena	100/0	α-terpineol	0,1	0,03	X
3	C	SiO <sub>2</sub> en cadena	90/10	-		0,2	Δ
31	AD	SiO <sub>2</sub> en cadena	80/20	α-terpineol	0,2	0,3	○
33	AF	SiO <sub>2</sub> en cadena	70/30	α-terpineol	0,7	0,2	○
35	AH	SiO <sub>2</sub> en cadena	70/30	α-terpineol	19,9	0,1	○
24	W	SiO <sub>2</sub> en cadena	60/40	α-terpineol	3,0	0,1	⊙
30	AC	SiO <sub>2</sub> en cadena	60/40	α-terpineol	4,7	0,1	⊙
37	AJ	SiO <sub>2</sub> en cadena	50/50	α-terpineol	2,0	0,1	⊙
25	X	SiO <sub>2</sub> en cadena	40/60	α-terpineol	3,0	0,2	⊙
34	AG	SiO <sub>2</sub> en cadena	30/70	α-terpineol	0,7	0,1	⊙
36	AI	SiO <sub>2</sub> en cadena	30/70	α-terpineol	20,0	0,2	⊙
21	T	SiO <sub>2</sub> en cadena	10/90	α-terpineol	0,1	2,6	⊙
26	Y	SiO <sub>2</sub> en cadena	10/90	α-terpineol	3,0	0,2	⊙
28	AA	SiO <sub>2</sub> en cadena	10/90	α-terpineol	19,9	0,7	⊙

\*1: Cantidad por 1 parte en masa de contenido de sólidos

La película de recubrimiento en el ejemplo 19 se formó a partir de una composición de recubrimiento que no contenía ligante (d) con una relación en masa de las partículas finas de SiO<sub>2</sub> en cadena al ligante (d) de 100/0, con lo que la resistencia a la abrasión era inadecuada aunque el efecto antirreflectante mejoró por la adición de α-terpineol. Mientras que, en la película de recubrimiento en el ejemplo 3, la relación en masa de las partículas finas de SiO<sub>2</sub> en cadena al ligante (d) fue de 90/10, y aunque contenía ligante (d), la cantidad de ligante (d) era tan pequeña que la resistencia a la abrasión era inadecuada. Las películas de recubrimiento de los ejemplos 21, 24 a 26, 28 a 31 y 33 a 36 se formaron utilizando composiciones de recubrimiento que contienen una cantidad suficiente de ligante (d), con lo que era posible satisfacer tanto la resistencia a la abrasión como la mejora del efecto antirreflectante mediante la adición de α-terpineol. En particular, en el ejemplo 33 que tiene la misma reflectancia que en el ejemplo 3, al aumentar el α-terpineol, fue posible aumentar la cantidad de ligante (d), con lo que era posible mejorar la resistencia a la abrasión en comparación con el ejemplo 3. Además, como en los Ejemplos 21, 26 y 28, incluso en el caso de películas de recubrimiento formadas a partir de la composiciones de recubrimiento en donde las partículas finas de SiO<sub>2</sub> en cadena se redujeron sustancialmente con la relación en masa de las partículas finas de SiO<sub>2</sub> en cadena al ligante (d) de 10/90, fue posible mejorar sustancialmente la resistencia a la abrasión manteniendo al mismo tiempo el efecto antirreflectante suficiente mediante el ajuste de la cantidad de α-terpineol.

Tabla 7

Ej.	Composición de recubrimiento	Partículas finas	Partículas finas /ligante (relación en masa)	Derivado terpénico	Derivado terpénico* <sup>1</sup> (partes en masa)	Reflectancia [%]	Resistencia a la abrasión
31	AD	SiO <sub>2</sub> en cadena	80/20	α-terpineol	0,2	0,3	○
32	AE	SiO <sub>2</sub> en cadena	10/90	α-terpineol	0,2	2,5	⊙
28	AA	SiO <sub>2</sub> en cadena	10/90	α-terpineol	19,9	0,7	⊙
33	AF	SiO <sub>2</sub> en cadena	70/30	α-terpineol	0,7	0,2	○
34	AG	SiO <sub>2</sub> en cadena	30/70	α-terpineol	0,7	0,1	⊙
24	W	SiO <sub>2</sub> en cadena	60/40	α-terpineol	3,0	0,1	⊙
25	X	SiO <sub>2</sub> en cadena	40/60	α-terpineol	3,0	0,2	⊙
35	AH	SiO <sub>2</sub> en cadena	70/30	α-terpineol	19,9	0,1	○
36	AI	SiO <sub>2</sub> en cadena	30/70	α-terpineol	20,0	0,2	⊙

<sup>1</sup>  
\* : Cantidad por 1 parte en masa de contenido de sólidos

5 Cada una de las películas de recubrimiento de los ejemplos 24, 25, 28 y 31 a 36 se formó a partir de una composición de recubrimiento que comprende las partículas finas de SiO<sub>2</sub> en cadena y el ligante (d), y tenía un efecto antirreflectante y resistencia a la abrasión suficiente. En particular, en los ejemplos 24, 25 y 33 a 36 en donde la relación en masa de las partículas finas de SiO<sub>2</sub> en cadena al ligante (d) era de 70/30 a 30/70 y la cantidad del derivado terpénico (c) satisface desde 0,7 a 20 partes en masa por 1 parte en masa del contenido de sólidos de la composición de recubrimiento, la reflectancia fue como máximo 0,2, y las películas de recubrimiento tenían tanto un alto efecto antirreflectante como una excelente resistencia a la abrasión.

Tabla 8

Ej.	Composición de recubrimiento	Partículas finas	Partículas finas /ligante (relación en masa)	Derivado terpénico	Derivado terpénico*1 (partes en masa)	Temperatura de cocción [°C]	Cantidad de PPG [g]	Reflectancia [%]	Resistencia a la abrasión
11	K	Ninguna	0/100	-		500	1,5	0,1	○
12	K	Ninguna	0/100	-		100	1,5	2,8	Δ
37	AJ	SiO <sub>2</sub> en cadena	50/50	α-terpineol	2,0	500		0,1	⊙
38	AJ	SiO <sub>2</sub> en cadena	50/50	α-terpineol	2,0	100		0,1	○

\*1: Cantidad por 1 parte en masa de contenido de sólidos

PPG: Polipropilenglicol

En las películas de recubrimiento en los Ejemplos 11 y 12, se utilizó una resina descomponible por calor, por lo cual a una temperatura de cocción de 500°C, se obtuvo un efecto antirreflectante, pero a una temperatura de cocción de 100°C, la resina se mantuvo ya que la temperatura era más baja que la temperatura de descomposición térmica de la resina, y la reflectancia no se redujo. Por otra parte, como en los Ejemplos 37 y 38, cuando se añadía  $\alpha$ -terpineol, no sólo a 500°C, sino también a una temperatura baja a un nivel de 100°C, se observó una mejora en el efecto antirreflectante, y se obtuvo un efecto antirreflectante suficiente. Además, en el ejemplo 12 empleando una resina descomponible por calor, a una temperatura de cocción de 100°C, la resistencia a la abrasión no era tan alta. Mientras que, como en los ejemplos 37 y 38, cuando se añadía  $\alpha$ -terpineol, no sólo a 500°C, sino también a una temperatura baja a un nivel de 100°C, se obtuvo una buena resistencia a la abrasión.

10 Tabla 9

Ej.	Composición de recubrimiento	Partículas finas	Partículas finas /ligante (relación en masa)	Derivado terpénico	Derivado terpénico* <sup>1</sup> (partes en masa)	Reflectancia [%]
6	F	SiO <sub>2</sub> en cadena	60/40	-		2,5
22	U	SiO <sub>2</sub> en cadena	60/40	$\alpha$ -terpineol	1,0	0,2
39	AK	SiO <sub>2</sub> en cadena	60/40	Citral	1,0	0,1
40	AL	SiO <sub>2</sub> en cadena	60/40	$\beta$ -ionona	1,0	0,1
41	AM	SiO <sub>2</sub> en cadena	60/40	Fitol	1,0	0,4
45	AQ	SiO <sub>2</sub> en cadena	60/40	Ácido citronélico	1,0	0,2
46	AR	SiO <sub>2</sub> en cadena	60/40	Acetato de terpinilo	1,0	0,4

\*1: Cantidad por 1 parte en masa de contenido de sólidos

La mejora en el efecto antirreflectante se observó incluso cuando el tipo del derivado terpénico (c) se cambió como en el caso de las películas de recubrimiento en los Ejemplos 39 a 41, 45 y 46.

Tabla 10

Ej.	Composición de recubrimiento	Partículas finas	Partículas finas /ligante (relación en masa)	Derivado terpénico	Derivado terpénico* <sup>1</sup> (partes en masa)	Reflectancia [%]
13	L	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en forma plana	50/50	-		4
42	AN	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en forma plana	50/50	$\alpha$ -terpineol	3,0	0,2
43	AO	TiO <sub>2</sub> esférico	50/50	$\alpha$ -terpineol	3,0	1

15 \*1: Cantidad por 1 parte en masa de contenido de sólidos

En la película de recubrimiento en el ejemplo 13, el índice de refracción de las partículas finas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue alto en comparación con las partículas finas de SiO<sub>2</sub>, y el índice de refracción fue también grande, por lo que un efecto antirreflectante no pudo obtenerse. Por otra parte, como en el ejemplo 42, en un caso en el que se añadió  $\alpha$ -terpineol, la reflectancia se redujo en comparación con el ejemplo 13, y fue posible obtener un efecto antirreflectante suficiente incluso si las partículas finas (b) no eran de SiO<sub>2</sub>. Además, de la misma manera, que en el ejemplo 43, se obtuvo un buen efecto antirreflectante incluso cuando se utilizaron las partículas finas de TiO<sub>2</sub> en lugar de las finas

partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tabla 11

Ej.	Composición de recubrimiento	Partículas finas	Partículas finas /ligante (relación en masa)	Derivado terpénico	Derivado terpénico* <sup>1</sup> (partes en masa)	Método de recubrimiento	Reflectancia [%]
22	U	SiO <sub>2</sub> en cadena	60/40	α-terpineol	1,0	Recubrimiento por rotación	0,2
44	AP	SiO <sub>2</sub> en cadena	60/40	α-terpineol	1,7	recubrimiento por pulverización	0,2
47	AP	SiO <sub>2</sub> en cadena	60/40	α-terpineol	1,7	recubrimiento por pulverización (imprimación presente)	1,0

\*1: Cantidad por 1 parte en masa de contenido de sólidos

5 En el ejemplo 44, la película de recubrimiento se formó por un método de recubrimiento por pulverización, y en el ejemplo 47, una capa de imprimación y una capa de revestimiento se formaron por un método de revestimiento por pulverización. De la misma manera que en el ejemplo 22 o en otros ejemplos en donde la película de recubrimiento se formó por un método de recubrimiento por centrifugación, fue posible obtener un efecto antirreflectante suficiente añadiendo α-terpineol. Además, como en el ejemplo 47, fue posible obtener un efecto antirreflectante suficiente incluso cuando se formó una capa de imprimación para evitar la elución alcalino del vidrio.

#### 10 Aplicación industrial

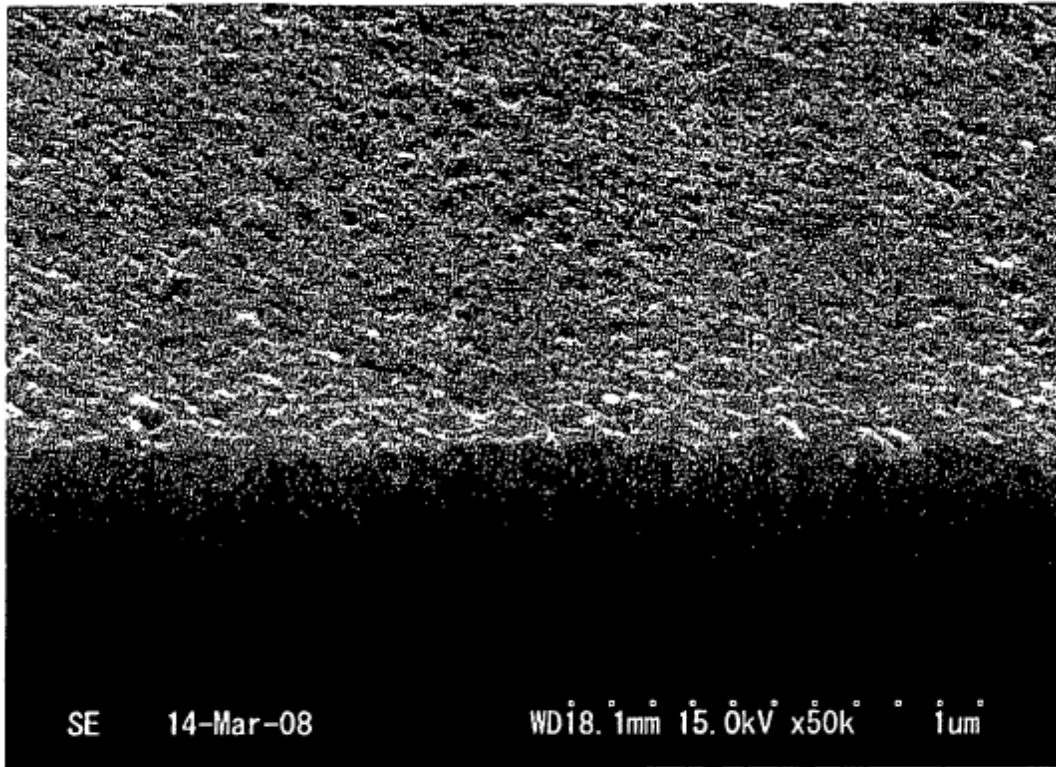
15 La composición de revestimiento de la presente invención es útil como composición de recubrimiento para formar una película antirreflectante. Además, un artículo que tiene, formada sobre el mismo, una película de recubrimiento (película antirreflectante) que puede obtenerse a partir de la composición de revestimiento de la presente invención es útil como un artículo que tiene una función antirreflectante para reducir la reflexión de la luz exterior o mejorar la transmisión de luz, p. ej., una cubierta de vidrio para una célula solar, una pantalla (tales como LCD, PDP, EL orgánico, CRT o SED), una placa frontal de la misma, un vidrio de ventana para un vehículo (tal como un automóvil, un tren o un avión), un vidrio de ventana para las casas, una cubierta de vidrio para un panel táctil o similares.

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición de recubrimiento que comprende un medio de dispersión (a), partículas finas (b) dispersadas en el medio de dispersión (a), y un derivado terpénico (c) disuelto o dispersado en el medio de dispersión (a), en donde las partículas finas (b) se seleccionan al menos una del grupo que consiste en partículas finas de óxido metálico, partículas finas de metal, partículas finas de pigmento y partículas finas de resina, y las partículas finas (b) tienen un tamaño medio de partícula aglomerada de 1 a 1.000 nm, y el derivado terpénico (c) es un derivado terpénico que tiene un grupo hidroxilo y/o un grupo carbonilo en su molécula, y la cantidad del derivado terpénico (c) oscila entre 0,1 y 20 partes en masa por 1 parte en masa del contenido en sólidos de la composición de recubrimiento, en donde la composición de recubrimiento contiene además un ligante (d),
- 5 10 en donde la relación en masa de partículas finas (b) a ligante (d) (partículas finas/ligante) oscila entre 9/1 y 1/9.
2. La composición de recubrimiento según la reivindicación 1, en donde el derivado terpénico (c) tiene, en su molécula, al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en un grupo hidroxilo, un grupo aldehído y un grupo ceto.
3. La composición de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en donde las partículas finas 15 (b) tiene un tamaño medio de partícula aglomerada de 3 a 500 nm.
4. Un artículo que comprende un sustrato y una película de recubrimiento que puede obtenerse a partir de la composición de recubrimiento definida en una cualquier de las reivindicaciones 1 a 3, formada sobre el sustrato.
5. El artículo según la reivindicación 4, en donde el sustrato es un vidrio adornado.



**F i g.1**



**F i g.2**

