

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年1月21日(21.01.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/009979 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 17/00 (2006.01) C09D 7/12 (2006.01)
C01G 25/02 (2006.01) C09D 201/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/069987
- (22) 国際出願日: 2015年7月13日(13.07.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-144468 2014年7月14日(14.07.2014) JP
- (71) 出願人: 住友大阪セメント株式会社(SUMITOMO OSAKA CEMENT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1028465 東京都千代田区六番町6番地28 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 板垣 哲朗(ITAGAKI Tetsuro); 〒1028465 東京都千代田区六番町6番地28 住友大阪セメント株式会社内 Tokyo (JP). 鈴木 一也(SUZUKI Kazuya); 〒1028465 東京都千代田区六番町6番地28 住友大阪セメント株式会社内 Tokyo (JP). 釘本 有紀(KUGIMOTO Yuki); 〒1028465 東京都千代田区六番町6番地28 住友大阪セメント株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METAL OXIDE PARTICLE DISPERSION, COMPOSITION CONTAINING METAL OXIDE PARTICLES, COATING FILM, AND DISPLAY DEVICE

(54) 発明の名称: 金属酸化物粒子分散液、金属酸化物粒子含有組成物、塗膜、および表示装置

(57) Abstract: Provided are a metal oxide particle dispersion having high transparency and excellent stability over time, a composition containing metal oxide particles, a coating film, and a display device. Provided is a metal oxide particle dispersion in which metal oxide particles surface-treated with a silicon compound represented by general formula (1) are dispersed in a solvent, the metal oxide particle dispersion characterized in that the metal oxide particle dispersion further includes an amine having a carbon number of 2 or greater, the average primary particle diameter of the metal oxide particles is 3 nm to 20 nm, the refractive index is 1.9 or higher, the solvent contains 70% by mass or more of an organic solvent, the solubility parameter of the organic solvent is 8.0 to 12 and the solubility thereof in water is 1.5 g/100 mL or greater, and the water content is 3% by mass or less of the content of the metal oxide particles. (1): $R'_nSi(OR)_m$ (In the formula, R represents a hydrogen atom or an alkyl group, R' represents an organic group, n and m are integers, $n + m = 4$, and $0 < n < 4$.)

(57) 要約: 透明性が高く、経時安定性に優れる金属酸化物粒子分散液、金属酸化物粒子含有組成物、塗膜、および表示装置を提供する。下記一般式(1)で表わされるケイ素化合物で表面処理された金属酸化物粒子が、溶媒に分散されてなる金属酸化物粒子分散液であって、上記金属酸化物粒子分散液が、さらに炭素原子数が2以上のアミンを含み、上記金属酸化物粒子の平均一次粒子径が3 nm以上かつ20 nm以下であり、屈折率が1.9以上であり、上記溶媒が、有機溶媒を70質量%以上含有し、上記有機溶媒の溶解度パラメーターが8.0以上かつ12以下であり、水への溶解度が1.5 g/100 mL以上であって水の含有量が、前記金属酸化物粒子の含有量の3質量%以下であることを特徴とする金属酸化物粒子分散液を提供する。 $R'_nSi(OR)_m$ (1) (但し、Rは水素原子またはアルキル基、R'は有機基、nおよびmは整数であり、 $n + m = 4$ 、 $0 < n < 4$)

WO 2016/009979 A1

明 細 書

発明の名称：

金属酸化物粒子分散液、金属酸化物粒子含有組成物、塗膜、および表示装置

技術分野

[0001] 本発明は、金属酸化物粒子分散液、金属酸化物粒子含有組成物、塗膜、および表示装置に関する。

背景技術

[0002] 金属酸化物粒子は、屈折率の調整、導電性、帯電防止性、紫外線遮蔽性、熱線遮蔽性、電磁波遮蔽性等の機能性の付与、機械的強度の向上等を目的として、塗料、膜、基材中等に分散して用いられる。

例えば、液晶ディスプレイ（LCD）、プラズマディスプレイ（PDP）、エレクトロルミネッセンスディスプレイ（EL）等の表示装置で用いられるプラスチック基材の機能性膜には、透明性、屈折率、機械的特性等が求められる。そこで、プラスチック基材に、屈折率が高いジルコニア等の無機酸化物粒子と樹脂とを混合した組成物を塗布して、機能性膜を設けること等が行われている（例えば、特許文献1参照）。

[0003] また、発光ダイオード（LED）を覆う封止樹脂に、屈折率が高いジルコニウムを加えて、封止樹脂の屈折率を制御ことによって、発光した光をより効率的に取り出すことが可能となり、LEDの輝度が向上することが知られている。

また、金属酸化物粒子の中でも、アンチモンドープ酸化錫（ATO）または錫ドープ酸化インジウム（ITO）の粒子は、可視光透過率や熱線遮蔽性に優れた、熱線遮蔽コーティング液および熱線遮蔽フィルムを得るために用いられる（例えば、特許文献2参照）。

また、金属酸化物粒子の中でも、酸化亜鉛粒子は、透明性の高いガスバリア積層体を得るために用いられる（例えば、特許文献3参照）。

[0004] 上記の用途において、マトリックス中で金属酸化物粒子が凝集していると、機能性膜において、透明性や平滑性等の機能が低下する。そのため、金属酸化物粒子は、予め溶媒に分散した金属酸化物粒子分散液の状態で、塗料や樹脂モノマー中等に混合して用いられる。

また、金属酸化物粒子分散液と樹脂とを混合する工程、塗膜の乾燥工程、溶剤を除去する工程等において、金属酸化物粒子が凝集することを防ぐために、金属酸化物粒子は、溶媒、目的とする塗料、塗膜、基材等にも優れた分散性を示すことが求められる。特に、金属酸化物粒子の屈折率が1.9以上である場合、可視光の散乱によって配合後の塗料、塗膜、基材等の光学特性（透明性等）が変化しやすいため、金属酸化物粒子分散液には、高い分散性、安定性が求められる。

溶媒中に金属酸化物粒子を分散する方法としては、シランカップリング剤等の加水分解により、金属酸化物粒子の表面を、シラノール基を生成する基を有する有機ケイ素化合物で表面処理する方法が知られている（例えば、特許文献4～6参照）。

[0005] 金属酸化物粒子を、エポキシ樹脂（10.9）、アクリル樹脂（9.5）、ポリスチレン（8.5～10.3）、ウレタン樹脂（10～11）、フェノール樹脂（11.5）、セルロース樹脂（10～12）、ポリエステル樹脂（10～11）、エポキシ樹脂（10～11）等のように極性が中程度の樹脂（溶解度パラメーター（SP値）が8.5～12）に分散させるには、分散液中の分散媒のSP値を、上記樹脂のSP値と同程度に合せて、これにより表面処理した金属酸化物粒子が、分散媒と樹脂との双方に良く親和するように設計する必要がある。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特許第5515828号公報

特許文献2：特開平8-281860号公報

特許文献3：特開2006-264271号公報

特許文献4：特開2007-277505号公報

特許文献5：国際公開第2008/035669号

特許文献6：特許第4609068号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、有機ケイ素化合物による表面処理では、加水分解・縮重合反応を生じさせるために水が不可欠である。水のSP値は23.4と高いため、有機溶媒の水の含有量によって、表面処理した金属酸化物粒子の分散性が向上せずに、金属酸化物粒子分散液の透明性が低くなったり、時間の経過と共に凝集しやすくなったりするといった課題があった。特に、屈折率が1.9以上の金属酸化物粒子は、光の散乱が大きく、透明性の高い金属酸化物粒子分散液を得ることが困難であった。

[0008] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、透明性が高く、経時安定性に優れる金属酸化物粒子分散液、金属酸化物粒子含有組成物、塗膜、および表示装置を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者等は、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、中程度の極性の有機溶媒中で炭素原子数が2以上のアミンを反応触媒として用いると、シラノール基を有するか、または加水分解によってシラノール基を生成する基を有する有機ケイ素化合物による、金属酸化物粒子の表面処理反応が、少ない水分量（水の含有量）で進行するため、透明性が高く、経時安定性に優れる金属酸化物粒子分散液が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] すなわち、本発明は上記課題を解決するために、下記一般式（1）で表わされるケイ素化合物で表面処理された金属酸化物粒子が、溶媒に分散されてなる金属酸化物粒子分散液であって、

上記金属酸化物粒子分散液が、さらに炭素原子数が2以上のアミンを含み、

上記金属酸化物粒子の平均一次粒子径が3 nm以上かつ20 nm以下であり、屈折率が1.9以上であり、

上記溶媒が、有機溶媒を70質量%以上含有し、

上記有機溶媒の溶解度パラメーターが8.0以上かつ12以下であり、水への溶解度が1.5 g/100 ml以上であって、

水の含有量が、前記金属酸化物粒子の含有量の3質量%以下であることを特徴とする金属酸化物粒子分散液を提供する。



(但し、Rは水素原子またはアルキル基、R'は有機基、nおよびmは整数であり、 $n+m=4$ 、 $0<n<4$)

[0011] 本発明は、本発明の金属酸化物粒子分散液と、バインダー成分とを含有してなることを特徴とする金属酸化物粒子含有組成物を提供する。

[0012] 本発明は、本発明の金属酸化物粒子含有組成物を用いて形成されたことを特徴とする塗膜を提供する。

[0013] 本発明は、本発明の塗膜を備えたことを特徴とする表示装置を提供する。

発明の効果

[0014] 本発明の金属酸化物粒子分散液は、透明性が高く、金属酸化物粒子の分散安定性に優れ、分散液の長期保管の安定性に優れる。

[0015] 本発明の金属酸化物粒子含有組成物は、透明性が高く、金属酸化物粒子の分散安定性に優れる、本発明の金属酸化物粒子分散液を含有する。このため、金属酸化物粒子の分散安定性に優れ、組成物の長期保管の安定性に優れる。

[0016] 本発明の塗膜は、本発明の金属酸化物粒子含有組成物を用いて形成されている。このため、透明性に優れた塗膜を得ることができる。

[0017] 本発明の表示装置は、透明性に優れる、本発明の塗膜を備えている。このため、視認性に優れる。

発明を実施するための形態

[0018] 本発明の金属酸化物粒子分散液、金属酸化物粒子含有組成物、塗膜、およ

び表示装置を実施するための形態について説明する。

なお、本実施の形態は、発明の趣旨をより良く理解させるために具体的に説明するものであり、特に指定のない限り、本発明を限定するものではない。

[0019] [金属酸化物粒子分散液]

本実施形態の金属酸化物粒子分散液は、下記一般式（１）で表わされるケイ素化合物で表面処理された、平均一次粒子径が３ｎｍ以上かつ２０ｎｍ以下であり、屈折率が１．９以上である金属酸化物粒子が、溶解度パラメーターが８．０以上かつ１２以下であり、水への溶解度が１．５ｇ／１００ｍｌ以上である有機溶媒を７０質量％以上含有する溶媒に分散されてなる金属酸化物粒子分散液であって、炭素原子数が２以上のアミンを含み、水の含有量が、金属酸化物粒子の含有量の３質量％以下である。



（但し、Ｒは水素原子またはアルキル基、Ｒ'は有機基、ｎおよびｍは整数であり、 $n + m = 4$ 、 $0 < n < 4$ ）

[0020] 「金属酸化物粒子」

本実施形態における金属酸化物粒子は、屈折率が１．９以上である金属酸化物粒子であれば、特に限定されないが、例えば、ジルコニウム、亜鉛、鉄、銅、チタン、スズ、セリウム、タンタル、ニオブ、タングステン、ユーロピウムおよびハフニウムの群から選択される１種または２種以上の金属元素を含む金属酸化物粒子が好適に用いられる。

[0021] １種の金属元素からなる金属酸化物粒子としては、例えば、

酸化ジルコニウム（Ⅳ）（ ZrO_2 ：屈折率２．０５～２．４）、

酸化亜鉛（Ⅱ）（ ZnO ：屈折率２．０１～２．１）、

酸化鉄（Ⅲ）（ Fe_2O_3 ：屈折率３．０１）、

酸化銅（Ⅰ）（ Cu_2O ：屈折率２．７１）、

酸化チタン（Ⅳ）（ TiO_2 ：屈折率２．３～２．７）、

酸化錫（Ⅳ）（ SnO_2 ：屈折率２．００）、

酸化セリウム (I V) (CeO_2 : 屈折率 2.1)、
酸化タンタル (V) (Ta_2O_5 : 屈折率 2.2)、
酸化ニオブ (V) (Nb_2O_5 : 屈折率 2.4)、
酸化タングステン (V I) (WO_3 : 屈折率 2.2)、
酸化ユーロピウム (I I I) (Eu_2O_3 : 屈折率 1.98)、
酸化ハフニウム (I V) (HfO_2 : 屈折率 2.0) 等が好適に用いられる。

[0022] 2種の金属元素からなる金属酸化物粒子としては、例えば、
チタン酸カリウム ($\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$: 屈折率 2.68)、
チタン酸バリウム (BaTiO_3 : 屈折率 2.3~2.5)、
チタン酸ストロンチウム (SrTiO_3 : 屈折率 2.37)、
ニオブ酸カリウム (KNbO_3 : 屈折率 2.17)、
ニオブ酸リチウム (LiNbO_3 : 屈折率 2.35)、
タングステン酸カルシウム (CaWO_4 : 屈折率 1.91)、
アンチモン添加酸化スズ (ATO; Sb 固溶 SnO_2 : 屈折率 1.95~2.05)、
インジウム添加酸化スズ (ITO; In 固溶 SnO_2 : 屈折率 1.95~2.05) 等が好適に用いられる。

[0023] これらの金属酸化物粒子の中でも、原材料費や製造コストの点から、酸化ジルコニウム (I V)、酸化亜鉛 (I I)、酸化チタン (I V)、アンチモン添加酸化錫、インジウム添加酸化スズがより好適に用いられ、400nm 付近の吸収・散乱により着色するおそれが少ないため、酸化ジルコニウム (I V) がさらに好適に用いられる。

[0024] 金属酸化物粒子の平均一次粒子径は、3nm 以上かつ 20nm 以下であり、8nm 以上かつ 20nm 以下であることが好ましく、10nm 以上かつ 15nm 以下であることがより好ましい。

金属酸化物粒子の平均一次粒子径が 3nm 未満では、金属酸化物粒子の結晶性が低く、目的とする屈折率が得られないおそれがある。また、溶媒に金属酸化物粒子を分散したときに、金属酸化物粒子が凝集し易くなるため、透明性の高い分散液が得られないおそれがある。さらに、金属酸化物粒子の比

表面積が大きくなるので、分散液を得るために必要なケイ素化合物量が多くなり、表面処理された金属酸化物粒子として十分な屈折率が得られないおそれがある。一方、平均一次粒子径が20nmを超えると、溶媒に金属酸化物粒子を分散したときの分散粒径が大きくなり、透明性の高い分散液が得られないおそれがある。

[0025] 本実施形態において、「平均一次粒子径」とは、個々の粒子そのものの粒子径を意味する。平均一次粒子径の測定方法としては、走査型電子顕微鏡（SEM）や透過型電子顕微鏡（TEM）等を用いて、金属酸化物粒子それぞれの長径、例えば、100個以上の金属酸化物粒子それぞれの長径、好ましくは500個の金属酸化物粒子それぞれの長径を測定し、その算術平均値を算出する方法が挙げられる。

[0026] 金属酸化物粒子の比表面積は、 $70\text{ m}^2/\text{g}$ 以上かつ $95\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。

金属酸化物粒子の比表面積が大きい程、表面処理に必要なケイ素化合物量と水分量が多くなる。また、金属酸化物粒子の比表面積が小さい程、金属酸化物粒子の粒子径が大きいか、または、金属酸化物粒子がネッキング等の強凝集しているため、透明性の高い分散液を得ることが困難となる。このため、上記範囲が好ましい。

[0027] 「ケイ素化合物」

本実施形態におけるケイ素化合物は、上記一般式（1）で表わされる。すなわち、本実施形態におけるケイ素化合物は、シラノール基を有するか、または加水分解によってシラノール基を生成する基を有する有機ケイ素化合物である。

上記一般式（1）におけるRは、水素原子または炭素原子数1～22のアルキル基であることが好ましい。アルキル基は、直鎖状、分岐鎖状および環状のいずれでもよい。アルキル基が環状である場合、単環状および多環状のいずれでもよい。そして、アルキル基は、炭素原子数が1～22であることが好ましいが、後述する溶媒への親和性がより高い化合物とするためには、

炭素原子数が1以上かつ6以下であることがより好ましい。

[0028] 直鎖状または分岐鎖状のアルキル基は、炭素原子数が1～22であることが好ましく、このようなアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基、1-メチルブチル基、*n*-ヘキシル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、2,2-ジメチルブチル基、2,3-ジメチルブチル基、*n*-ヘプチル基、2-メチルヘキシル基、3-メチルヘキシル基、2,2-ジメチルペンチル基、2,3-ジメチルペンチル基、2,4-ジメチルペンチル基、3,3-ジメチルペンチル基、3-エチルペンチル基、2,2,3-トリメチルブチル基、*n*-オクチル基、イソオクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、ドコシル基等が挙げられる。

直鎖状または分岐鎖状のアルキル基は、後述する溶媒への親和性の観点からは、炭素原子数が1以上かつ6以下であることがより好ましい。

[0029] 環状のアルキル基は、炭素原子数が1～22であることが好ましく、炭素原子数が3～10であることが好ましい。このような環状のアルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、ノルボルニル基、イソボルニル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基等が挙げられる。さらに、アルキル基としては、これら環状のアルキル基の1個以上の水素原子が、直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基で置換されたもの等が挙げられる。

環状のアルキル基は、後述する溶媒への親和性の観点からは、炭素原子数が3以上かつ6以下であることがさらに好ましい。

[0030] また、アルキル基中の1つまたは2つ以上の水素原子は、任意にハロゲン

原子に置換されていてもよい。水素原子と置換されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

[0031] 上記一般式(1)におけるR'は、有機基である。後述する溶媒との親和性を考慮して適宜選択すればよい。例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、プロピル基、ブタジエニル基、スチリル基、エチニル基、シンナモイル基、マレエート基、アクリルアミド基、アミノ基、アリル基、エポキシ基、グリシドキシ基等が挙げられる。

有機基は、重合性不飽和基を有する官能基であることが好ましい。重合性不飽和基としては、特に限定されないが、例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、プロペニル基、ブタジエニル基、スチリル基、エチニル基、シンナモイル基、マレエート基、アクリルアミド基等が挙げられる。これらの重合性不飽和基は、活性ラジカル種により付加重合をする構成単位である。

[0032] 上記一般式(1)におけるnおよびmは整数であり、 $n + m = 4$ 、および、 $0 < n < 4$ を満たす。nは2または3であることが好ましい。

[0033] 上記一般式(1)で表わされるケイ素化合物としては、例えば、ケイ素原子にメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基等のアルコキシ基、アリーロキシ基、アセトキシ基、アミノ基またはハロゲン原子等が結合した化合物が挙げられる。これらの中でも、ケイ素原子にアルコキシ基が結合した化合物、すなわち、オルガノアルコキシシランが特に好ましい。

上記一般式(1)で表わされるケイ素化合物としては、具体的には、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、p-スチリルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロ

ピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、ビニルエチルジメトキシシラン、ビニルエチルジエトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、トリス-(トリメトキシシリルプロピル)イソシアヌレート、3-ウレイドプロピルトリアルコキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

[0034] 上記一般式(1)で表わされるケイ素化合物は、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、プロペニル基、ブタジエニル基、スチリル基、エチニル基、シンナモイル基、マレエート基、アクリルアミド基等の重合性不飽和基を有する官能基を含むことが好ましい。この場合、樹脂等と結合できるため、本実施形態の金属酸化物粒子分散液を塗料等に配合し、塗膜の作製等を行う際、金属酸化物粒子が凝集し難い。

[0035] ケイ素化合物による金属酸化物粒子の表面処理とは、ケイ素化合物と金属酸化物粒子とが何らかの相互作用をして、互いに結合していればよい。共有結合により結合していてもよいし、物理吸着等の非共有結合により結合していてもよい。また、金属酸化物粒子についてプレ加水分解を行い、一部または全部の加水分解を進行させた後、ケイ素化合物によって、金属酸化物粒子を表面処理してもよい。

[0036] 「有機溶媒」

本実施形態における溶媒は、溶解度パラメーター(SP値)が8.0以上かつ12以下であり、水への溶解度が1.5g/100ml以上である有機溶媒を70質量%以上含有し、80質量%以上含有することが好ましく、90質量%以上含有することがより好ましい。

有機溶媒の含有量が70質量%未満では、本実施形態の金属酸化物粒子分散液を用いて塗膜を形成する際や、本実施形態の金属酸化物粒子分散液から溶媒を除去する際に金属酸化物粒子が凝集したり、ゲル化したりするおそれがある。また、ケイ素化合物の加水分解に必要な水分を溶解できなくなるおそれがある。さらに、本実施形態の金属酸化物粒子分散液を塗料に配合した後、その塗料を用いて塗膜を形成する際や、その塗料から溶媒を除去する際に揮発速度が高くなるため、金属酸化物粒子が偏析するおそれがある。

[0037] 有機溶媒の溶解度パラメーターを上記範囲に限定すれば、本実施形態の金属酸化物粒子分散液を、エポキシ樹脂（SP値：10.9）、アクリル樹脂（SP値：9.5）、ポリスチレン（SP値：8.5～10.3）、ウレタン樹脂（SP値：10～11）、フェノール樹脂（SP値：11.5）、セルロース樹脂（SP値：10～12）、ポリエステル樹脂（SP値：10～11）、エポキシ樹脂（SP値：10～11）のように極性が中程度の樹脂（SP値：8.5～12）に好適に配合できる。

また、有機溶媒の溶解度パラメーターが、上記の範囲でない場合、本実施形態の金属酸化物粒子分散液と、上記の樹脂との極性の差が大きくなり、透明な塗料を得ることが難しくなるおそれがある。また、本実施形態の金属酸化物粒子分散液を含む塗料を用いて塗膜を形成する際や、その塗料から溶媒を除去する際に金属酸化物粒子が凝集したり、ゲル化したりするおそれがある。

[0038] 本実施形態における有機溶媒としては、例えば、メチルイソブチルケトン（SP値：8.4）、酢酸ブチル（SP値：8.5）、アクリル酸エチル（SP値：8.6）、ジアセトンアルコール（SP値：9.2）、メチルエチルケトン（SP値：9.3）、シクロヘキサノン（SP値：9.9）、1-メトキシ-2-プロパノール（SP値：9.5）、ドデカノール（SP値：9.8～10.3）、シクロペンタノン（SP値：10.4）、2,3-ブタンジオール（SP値：11.1）、1-プロパノール（SP値：11.9）等が挙げられる。

[0039] 本実施形態において、溶解度パラメーター ($(\text{cal}/\text{cm})^{1/2}$) は、例えば、J. Brandrup等による「Polymer Handbook fourth edition」のVII 675から713に記載されている方法（特に、B3式、B8式）で算出することができる。また、前記文献の表1（VII 711）、表7（VII 688-694）、表8（VII 694-697）の値を用いることができる。

[0040] 有機溶媒の沸点は、80℃以上であることが好ましい。

有機溶媒の沸点が、80℃以上であれば、本実施形態の金属酸化物粒子分散液を塗料に配合した後、その塗料を用いて塗膜を形成する際や、その塗料から溶媒を除去する際に適度な揮発速度が得られ金属酸化物粒子の偏析を抑制できる。

[0041] また、有機溶媒への水の溶解度が上記範囲でない場合、ケイ素化合物の加水分解に必要な量の水分を有機溶媒に溶解できなくなるおそれがある。

[0042] 溶解度パラメーターが8.0以上かつ12以下であり、水への溶解度が1.5 g/100 ml以上である有機溶媒としては、例えば、メチルイソブチルケトン（MIBK）、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール、1-メトキシ-2-プロパノール（PGM）、イソプロパノール、メチルエチルケトン（MEK）、酢酸エチル等が挙げられる。

有機溶媒は、溶解度パラメーターが8.0以上かつ12以下であり、水への溶解度が1.5 g/100 ml以上である溶媒を単独で用いてもよい、2種以上を混合した混合溶媒であってもよい。

[0043] 本実施形態における溶媒は、上記の有機溶媒の他に、本実施形態の金属酸化物粒子分散液を配合した塗料を用いて塗膜を形成する際の乾燥速度や、塗膜から溶媒を除去する際の揮発速度等を調整するために、高沸点溶剤や分散剤等を含んでいてもよい。なお、この高沸点溶剤も、溶解度パラメーターが8.0以上かつ12以下であり、水への溶解度が1.5 g/100 ml以上である溶媒であることが好ましい。つまり、金属酸化物粒子分散液に含有される有機溶媒は、全て溶解度パラメーターが8.0以上かつ12以下であり

、水への溶解度が1.5 g / 100 ml 以上である溶媒であることが好ましい。しかし、本実施形態の金属酸化物粒子分散液の特性を損なわない範囲においては、溶解度パラメーターが8.0以上かつ12以下であり、水への溶解度が1.5 g / 100 ml 以上である有機溶媒以外の有機溶媒を含んでいてもよい。

[0044] 「アミン」

本実施形態における炭素原子数が2以上のアミンは、上記のケイ素化合物による金属酸化物粒子の表面処理における触媒としての役割を果たす。また、本実施形態における炭素原子数が2以上のアミンは、金属酸化物粒子の分散剤としての役割をも果たし、金属酸化物粒子が凝集した状態で表面処理反応が進行することを抑制する。

また、炭素原子数が2以上のアミンは、その置換基が金属酸化物粒子と相互作用するため、金属酸化物粒子の表面で加水分解反応が進行して、ケイ素化合物同士の縮合の進行を抑制し、ケイ素化合物による金属酸化物粒子の表面処理反応を進行し易くする役割を果たす。そのため、本実施形態におけるアミンは、炭素原子数が6以上のものが好ましく、炭素原子数が10以上のものがより好ましい。

[0045] 本実施形態における炭素原子数が2以上のアミンとしては、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、およびトリイソプロパノールアミン等のアルカノールアミン類；モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、エチレンジアミン、イソプロピルアミン、ジエチレントリアミン、2-エチルヘキシルアミン、トリエチレントトラミン、およびテトラエチレンペンタミン等の脂肪族ポリアミン；アニリン、*o*-トルイジン、メチレンオルソクロルアミン、4,4'-ジフェニルメタンジアミン、2,4'-トリレンジアミン、2,6'-トリレンジアミン、および4-アミノ安息香酸等の芳香族ポリアミン；ポリアミノアמיד、ポリアルキロールアミノアמיד、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリエステルポリ

アミン、およびアミノ変性シリコン等のアミノ基を有する高分子；等が挙げられる。

これらの中でも、本実施形態の金属酸化物粒子分散液において、金属酸化物粒子の分散性・分散助剤としての機能も有するポリアミノアמיד、ポリアルキロールアミノアמיד等のアミノ基を有する高分子が好ましい。

[0046] 炭素原子数が2以上のアミンのアミン価と、炭素原子数が2以上のアミンの含有量との積、すなわち、（炭素原子数が2以上のアミンのアミン価）×（本実施形態の金属酸化物粒子分散液全体に対する炭素原子数が2以上のアミンの含有量（質量％））が、10以上かつ45以下であることが好ましく、25以上かつ42以下であることがより好ましい。

炭素原子数が2以上のアミンのアミン価と、炭素原子数が2以上のアミンの含有量との積が、10未満では、反応触媒としてのアミンの量が少ないため、ケイ素化合物の加水分解反応が十分に進行しないおそれがある。一方、前記の積が45を超えると、本実施形態の金属酸化物粒子分散液を塗料に配合し、その塗料を用いて塗膜を形成する際に、アミンの量が多すぎて、塗料に含まれる樹脂の物性を劣化させるおそれがある。

[0047] 本実施形態の金属酸化物粒子分散液における水の含有量は、金属酸化物粒子の含有量の3質量％以下である。すなわち、金属酸化物粒子分散液中の金属酸化物粒子の含有量を100質量％とした場合、金属酸化物粒子分散液中の水の含有量は、金属酸化物粒子の含有量の3質量％以下である。

水の含有量が、金属酸化物粒子の含有量の3質量％を超えると、金属酸化物粒子分散液中の経時安定性を損なうおそれがある。また、本実施形態の金属酸化物粒子分散液を、極性が中程度の樹脂（SP値：8.5～12）の樹脂を含む塗料に配合して、その塗料を用いて塗膜を形成する際、水の溶解度パラメーターは23.4と高いため、その塗膜から溶媒が揮発するに伴って、塗料中の極性が高くなる。これにより、金属酸化物粒子が凝集したり、偏析したりするおそれがある。

なお、本実施形態の金属酸化物粒子分散液の経時安定性とは、時間が経過

しても、金属酸化物粒子が凝集し難く、長期にわたって、溶媒中に安定して金属酸化物粒子が分散する性能のことである。

[0048] 本実施形態の金属酸化物粒子分散液は、ケイ素化合物の加水分解に必要な量の水を含んでいれば、水の含有量はできる限り少ないことが好ましい。金属酸化物粒子分散液中の水の含有量は、具体的には、金属酸化物粒子分散液全体に対して、1.2質量%以下であることが好ましい。

金属酸化物粒子分散液中の水の含有量が、1.2質量%以下であれば、金属酸化物粒子分散液の経時安定性をより改善できる。ここで、ケイ素化合物の加水分解に必要な水の含有量とは、ケイ素化合物による金属酸化物粒子の表面処理に必要な加水分解が進行する量であり、全ての加水分解が進行する（加水分解率100%）のに必要な水の含有量よりも少なくてもよい。また、表面処理反応には、金属酸化物粒子の付着水、束縛水を用いることもできる。

[0049] 本実施形態の金属酸化物粒子分散液中の金属酸化物粒子の含有量は、本実施形態の金属酸化物粒子分散液全体に対して、10質量%以上かつ60質量%以下であることが好ましく、20質量%以上かつ50質量%以下であることがより好ましく、30質量%以上かつ50質量%以下であることがさらに好ましい。

金属酸化物粒子分散液中の金属酸化物粒子の含有量が、10質量%以上であれば、塗料等に金属酸化物粒子分散液を配合して用いる際、塗料中の溶媒量が適量であるため、溶媒のコストを抑えることができる。また、その塗料を用いて形成した塗膜から溶媒を除去する際のコストも抑えることができる。一方、金属酸化物粒子の含有量が60質量%以下であれば、適度な金属酸化物粒子間の相互作用を得ることができる。その結果、金属酸化物粒子分散液の粘度が上昇したり、金属酸化物粒子分散液がゲル化したりする等の不都合が生じ難く、金属酸化物粒子分散液の優れた経時安定性を維持できる。

[0050] 金属酸化物粒子分散液における金属酸化物粒子の分散粒径が光の波長よりも十分に小さい場合、すなわち、下記の式（2）において $\alpha \ll 1$ （一般に

、 $\alpha < 0.4$ ）の場合、金属酸化物粒子による光の散乱はレイリー散乱となる。一方、金属酸化物粒子分散液における金属酸化物粒子の分散粒径が光の波長よりも大きい場合、金属酸化物粒子による光の散乱はミー散乱となる。

$$\alpha = \pi \cdot D / \lambda \cdots (2)$$

但し、上記の式（２）において、 α は粒径パラメーター、 D は金属酸化物粒子の分散粒径、 λ は光の波長である。

よって、可視光領域（波長400nm～800nm）では、金属酸化物粒子の分散粒径が約50nmを超えると、レイリー散乱ではなく、より散乱強度の高いミー散乱となる。

散乱強度は、金属酸化物粒子の分散粒径だけでなく、金属酸化物粒子の屈折率にも依存するため、特に、屈折率が1.9以上の金属酸化物粒子を含む金属酸化物粒子分散液の透明性を高くするためには、金属酸化物粒子の分散粒径を略50nm以下に保持することが重要となる。

[0051] そのため、透明性が高い、本実施形態の金属酸化物粒子分散液の粒度分布の累積体積百分率が90%のときの粒径（ D_{90} ）が60nm以下であることが好ましく、50nm以下であることがより好ましい。

金属酸化物粒子分散液の粒度分布の累積体積百分率が90%のときの粒径（ D_{90} ）が60nm以下であれば、金属酸化物粒子分散液の透明性をより高くすることができる。

[0052] また、金属酸化物粒子分散液の粒度分布が幅広いと、粗大粒子も多くなるため、金属酸化物粒子分散液の透明性が低くなり易い。また、粗大粒子ほど沈降し易いため、金属酸化物粒子分散液の経時安定性を向上させるには、粒度分布がシャープな分散液を得る必要がある。そのため、より高い透明性、さらに優れた経時安定性の両面から、本実施形態の金属酸化物粒子分散液では、粒度分布の累積体積百分率が90%のときの粒径（ D_{90} ）を、粒度分布の累積体積百分率が50%のときの粒径（ D_{50} ）で除した値が、3以下であることが好ましく、2以下であることがより好ましい。特に、金属酸化物粒子分散液の作製に必要なケイ素化合物の含有量と、金属酸化物粒子の結

晶性との観点から、平均一次粒子径 10 nm 以上かつ 20 nm 以上の金属酸化物粒子を含む金属酸化物粒子分散液を作製する場合、 D_{90}/D_{50} が 3 以下であることは重要となる。なお、 D_{90}/D_{50} の下限は 1 以上である。

- [0053] 本実施形態の金属酸化物粒子分散液は、空気を基準として測定した場合、液ヘーズ値が 35 % 以下であることが好ましく、27 % 以下であることがより好ましく、22 % 以下であることがさらに好ましい。

金属酸化物粒子分散液の液ヘーズ値が、35 % 以下であれば、塗料に金属酸化物粒子分散液を配合し、その塗料を用いて形成した塗膜は、光の散乱が適度であり、その塗膜は、光学用途での仕様に適する。また、保護層等として用いられた場合、下地層の意匠性を損なうおそれもない。

- [0054] また、本実施形態の金属酸化物粒子分散液は、金属酸化物粒子の含有率を 30 質量%とし、かつ光路長を 2 mm としたときの液ヘーズ値が 35 % 以下であることが好ましく、27 % 以下であることがより好ましく、22 % 以下であることがさらに好ましい。

金属酸化物粒子の含有率を 30 質量%とし、かつ光路長を 2 mm としたとき、金属酸化物粒子分散液の液ヘーズ値が、35 % 以下であれば、塗料に金属酸化物粒子分散液を配合し、その塗料を用いて形成した塗膜は、光の散乱が適度であり、その塗膜は、光学用途での仕様に適する。また、保護層等として用いられた場合、下地層の意匠性を損なうおそれがない。

また、本実施形態の金属酸化物粒子分散液は、金属酸化物粒子の含有率を 10 質量%とし、かつ光路長を 2 mm としたときの液ヘーズ値が 25 % 以下であることが好ましく、20 % 以下であることがより好ましく、15 % 以下であることがさらに好ましい。

金属酸化物粒子の含有率を 10 質量%とし、かつ光路長を 2 mm としたとき、金属酸化物粒子分散液の液ヘーズ値が 25 % 以下であれば、塗料に金属酸化物粒子分散液を配合し、その塗料を用いて形成した塗膜は、光の散乱が適度であり、その塗膜は、光学用途での仕様に適する。また、保護層等とし

て用いられた場合、下地層の意匠性を損なうおそれがない。

[0055] ここで、「ヘーズ値」とは、全光線透過光に対する拡散透過光の割合（％）のことである。「液ヘーズ値」とは、2 mm キュベットを用いて、ヘーズメーター（商品名：HAZE METER TC-H3DP、東京電色社製）で測定した、金属酸化物粒子分散液のヘーズ値である。

[0056] また、本実施形態の金属酸化物粒子分散液は、分散剤、光増感剤、樹脂等の他の成分を含有していてもよい。

[0057] [金属酸化物粒子分散液の製造方法]

本実施形態の金属酸化物粒子分散液の製造方法としては、特に限定されないが、例えば、上記の特許文献4に記載されているような公知の分散液の製造方法が用いられる。また、本実施形態の金属酸化物粒子分散液の製造方法としては、例えば、金属酸化物粒子の懸濁液を調製した後、その懸濁液にケイ素化合物を添加して、金属酸化物粒子の表面処理反応を行う方法、上記の金属酸化物粒子分散液の各成分を配合した後、機械的に混合する方法等も好適に用いられる。

[0058] 金属酸化物粒子の懸濁液を調製した後その懸濁液にケイ素化合物を添加して、金属酸化物粒子の表面処理反応を行う場合、金属酸化物粒子分散液の製造には、ジルコニアビーズ等のメディアを用いたビーズミル、ボールミル、ホモジナイザー、ディスパー、攪拌機等が好適に用いられる。また、アミンや水は、懸濁液に添加してもよく、金属酸化物粒子の表面処理反応の際に添加してもよい。また、アミンや水は、金属酸化物粒子の表面処理反応の反応速度を調整するために、段階的にまたは連続的に添加することもできる。

上記の金属酸化物粒子分散液の各成分を配合した後、機械的に混合する場合、ジルコニアビーズ等のメディアを用いたビーズミル、ボールミル、ホモジナイザー、ディスパー、攪拌機等が好適に用いられる。また、アミンや水は、金属酸化物粒子の表面処理反応の反応速度を調整するために、段階的にまたは連続的に添加することもできる。

[0059] 本実施形態の金属酸化物粒子分散液によれば、中程度の極性の有機溶媒中

で炭素原子数が2以上のアミンを反応触媒に用いることにより、バインダーを用いることなく、上記一般式(1)で表わされるケイ素化合物と金属酸化物粒子との共有結合等の相互作用により、ケイ素化合物により、金属酸化物粒子を表面処理することができる。これにより、透明性が高く、金属酸化物粒子の分散安定性に優れ、分散液の長期保管の安定性に優れる金属酸化物粒子分散液が得られる。

[0060] [金属酸化物粒子含有組成物]

本実施形態の金属酸化物粒子含有組成物は、本実施形態の金属酸化物粒子分散液と、バインダー成分とを含有してなる。

[0061] 「バインダー成分」

バインダー成分は、特に限定されないが、例えば、樹脂モノマー、樹脂オリゴマー、樹脂ポリマー、有機ケイ素化合物またはその重合体等を好適に用いることができる。

[0062] 表示装置等の用途でのバインダー成分としては、一般的なハードコート膜に使用される硬化性樹脂のモノマー、オリゴマーや、ポリマーであれば、特に限定されず、光硬化性樹脂のモノマー、オリゴマーやポリマーを用いてもよく、熱硬化性樹脂のモノマーやオリゴマーを用いてもよい。

光硬化性樹脂のモノマーとしては、例えば、1官能アクリレート、2官能アクリレート、3官能アクリレート、4-6官能アクリレート等のラジカル重合系モノマーや、脂環式エポキシ樹脂、グリシジルエーテルエポキシ樹脂、ウレタンビニルエーテル、ポリエステルビニルエーテル等のカチオン重合系モノマーが挙げられる。

光硬化性樹脂のオリゴマー、ポリマーとしては、例えば、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、共重合系アクリレート、ポリブタジエンアクリレート、シリコンアクリレート、アミノ樹脂アクリレート等のラジカル重合系オリゴマー、ポリマーや、脂環式エポキシ樹脂、グリシジルエーテルエポキシ樹脂、ウレタンビニルエーテル、ポリエステルビニルエーテル等のカチオン重合系オリゴマー、ポリマーが挙げら

れる。

これらの中でも、複数成分を配合しやすく、光開始剤と光安定化剤等を用いることで硬化障害を抑制できるラジカル重合性のモノマー、オリゴマー、ポリマーが好適に用いられる。

耐擦傷性、耐摩耗性が必要とされる用途には、ジペンタリストルヘキサアクリレート等のラジカル重合系多官能モノマーが好適に用いられる。

[0063] 密着性、柔軟性、低収縮性が必要とされる用途には、ウレタンアクリレート等のラジカル重合系オリゴマー、ポリマーが好適に用いられる。

これらの光重合性樹脂のモノマー、オリゴマー、ポリマーは単独で用いることもでき、必要とされる機能に併せて2種以上を混合して用いることもできる。

多官能モノマーのアクリロイル基、メタクリロイル基以外の官能基としては、例えば、ビニル基、アリル基、アリルエーテル基、スチリル基、水酸基等が挙げられる。

[0064] 多官能アクリレートの具体例としては、例えば、(メタ)トリメチロールプロパントリアクリレート、(メタ)ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、(メタ)ペンタエリスリトールトリアクリレート、(メタ)ペンタエリスリトールテトラアクリレート、(メタ)ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等のポリオールポリアクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート、ウレタンアクリレート、ポリシロキサンアクリレート等が挙げられる。これらの多官能アクリレートは、1種単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0065] 本実施形態の金属酸化物粒子含有組成物中には、発明の効果を阻害しない範囲で、官能基が1個または2個であり、上述のモノマーには含まれないモノマーやオリゴマー、分散剤、重合開始剤、帯電防止剤、屈折率調節剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定化剤、レベリング剤、消泡剤、無機充填剤、カップリング剤、防腐剤、可塑剤、流動調整剤、増粘剤、pH調整剤、重合開始剤等の一般的な各種添加剤が適宜含有されていてもよい。

[0066] 分散剤としては、例えば、硫酸エステル系、カルボン酸系、ポリカルボン酸系等のアニオン型界面活性剤、高級脂肪族アミンの4級塩等のカチオン型界面活性剤、高級脂肪酸ポリエチレングリコールエステル系等のノニオン型界面活性剤、シリコン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤、アマイドエステル結合を有する高分子系界面活性剤等が挙げられる。

[0067] 重合開始剤は、用いるモノマーの種類に応じて、適宜選択される。光硬化性樹脂のモノマーを用いる場合には、光重合開始剤が用いられる。光重合開始剤の種類や量は、使用する光硬化性樹脂のモノマーに応じて適宜選択される。光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン系、ジケトン系、アセトフェノン系、ベンゾイン系、チオキサントン系、キノン系、ベンジルジメチルケタール系、アルキルフェノン系、アシルフォスフィンオキサイド系、フェニルフォスフィンオキサイド系等の公知の光重合開始剤が挙げられる。

[0068] 本実施形態の金属酸化物粒子含有組成物は、基材に塗布して塗膜を形成するものであることから、塗工を容易にするために、粘度が $0.2 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上かつ $500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下であることが好ましく、 $0.5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上かつ $200 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下であることがより好ましい。

金属酸化物粒子含有組成物の粘度が $0.2 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上であれば、塗膜にした時の膜厚が薄くなりすぎず、膜厚の制御が容易であるため好ましい。一方、金属酸化物粒子含有組成物の粘度が $500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下であれば、粘度が高すぎず塗工時における金属酸化物粒子含有組成物の取扱いが容易となるため好ましい。

[0069] 金属酸化物粒子含有組成物の粘度は、金属酸化物粒子含有組成物に適宜、有機溶媒を添加して、上記の範囲に調整することが好ましい。

有機溶媒としては、上記の金属酸化物粒子含有組成物と相溶性がよいものであれば特に限定されない。例えば、ヘキサン、ヘプタン、およびシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類、トルエン、およびキシレン等の芳香族炭化水素類、メタノール、エタノール、およびプロパノール等のアルコール類、塩化メチレン、および塩化エチレン等のハロゲン化炭化水素類、アセトン、メ

チルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、2-ペンタノン、およびイソホロン等のケトン類、酢酸エチル、および酢酸ブチル等のエステル類、エチルセロソルブ等のセロソルブ類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、およびプロピレングリコールモノエチルエーテル等のエーテル類、アミド系溶媒、エーテルエステル系溶媒が挙げられる。これらの溶媒は、1種単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0070] 本実施形態の金属酸化物粒子含有組成物は、透明性が高く、金属酸化物粒子の分散安定性に優れる、本発明の金属酸化物粒子分散液を含有する。このため、金属酸化物粒子の分散安定性に優れ、組成物の長期保管の安定性にも優れる。

[0071] [金属酸化物粒子含有組成物の製造方法]

本実施形態の金属酸化物粒子含有組成物の製造方法としては、金属酸化物粒子含有組成物の構成要素として上述した各材料を、機械的に混合する方法が挙げられる。

混合装置としては、例えば、攪拌機、自公転式ミキサー、ホモジナイザー、超音波ホモジナイザー等が挙げられる。

[0072] [塗膜]

本実施形態の塗膜は、本実施形態の金属酸化物粒子含有組成物を用いて形成されてなる。

この塗膜の膜厚は、用途に応じて適宜調整されるが、通常 $0.01\mu\text{m}$ 以上かつ $20\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.5\mu\text{m}$ 以上かつ $10\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $0.5\mu\text{m}$ 以上かつ $2\mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。

[0073] 本実施形態の塗膜の製造方法は、上記の金属酸化物粒子含有組成物を被塗布物上に塗工することで塗膜を形成する工程と、この塗膜を硬化させる工程とを有する。

塗膜を形成する塗工方法としては、例えば、バーコート法、フローコート法、ディップコート法、スピンコート法、ロールコート法、スプレーコート

法、メニスカスコート法、グラビアコート法、吸上げ塗工法、はけ塗り法等、通常のウェットコート法が用いられる。

[0074] 塗膜を硬化させる硬化方法としては、バインダー成分の種類に応じて適宜選択され、熱硬化させるか光硬化させる方法が用いられる。

光硬化に用いるエネルギー線としては、塗膜が硬化すれば、特に限定されない。例えば、紫外線、遠赤外線、近紫外線、赤外線、X線、 γ 線、電子線、プロトン線、中性子線等のエネルギー線が用いられる。これらのエネルギー線の中でも、硬化速度が速く、装置の入手および取り扱いが容易である点から、紫外線を用いることが好ましい。

[0075] 紫外線照射による硬化の場合、200nm～500nmの波長帯域の紫外線を発生する高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ等を用いて、100～3,000mJ/cm²のエネルギーにて、紫外線を照射する方法等が挙げられる。

[0076] 本実施形態の塗膜は、上記金属酸化物粒子含有組成物を用いて形成される。上述したように、上記金属酸化物粒子含有組成物が含有する金属酸化物粒子は、シャープな粒度分布を有する、換言すれば、金属酸化物粒子の大きさがほぼ均一である。このため、塗膜中に金属酸化物粒子が隙間なく均一に充填されやすい。その結果、得られる塗膜は成膜性に優れ、膜面内のすべての箇所での性能が均一となる。従って、例えば、膜面内における屈折率がほぼ均一になるため、塗膜の色ムラの発生が抑制される。表示装置などに適用された場合には、視認性を向上させることができる。

[0077] 上述したように、本実施形態の塗膜では、シャープな粒度分布を有する金属酸化物粒子が用いられているため、膜内に均一に金属酸化物粒子が充填され、膜内の空隙が少ない。そのため、例えば、屈折率が1.9以上の金属酸化物粒子を用いて屈折率を向上させたい場合に、従来よりも屈折率を向上させるのに必要な金属酸化物粒子の量を減らすことができる。従って、10nm～200nmのような薄膜であっても、塗膜全体に均質に金属酸化物粒子が充填されて、均質に膜内の空隙を減らすことができるため、塗膜の屈折率

を向上させることができる。

また、本実施形態の塗膜では、膜面内の全ての箇所での性能が均一となるため、膜厚が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の厚膜にしても、光学ムラの発生を抑制することができる。特にケイ素化合物が重合性不飽和基含有官能基を有する場合、金属酸化物粒子が硬化時に樹脂と結合するため、硬化時に膜中で凝集したり、膜の表面と内部で粒子分布が異なることが抑制されるので好適である。 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の厚膜の場合は特にケイ素化合物が重合性不飽和基含有官能基を有することが好ましい。

すなわち、本実施形態の塗膜は、屈折率を調整するための薄膜であってもよい。また、屈折率を調整でき、かつ、ハードコート性も有する厚膜であってもよい。本実施形態の塗膜は、種々の用途に用いることができる。

[0078] 本実施形態の塗膜によれば、本実施形態の金属酸化物粒子含有組成物を用いて形成されているため、透明性と成膜性に優れた塗膜を得ることができる。

[0079] [塗膜付きプラスチック基材]

本実施形態の塗膜付きプラスチック基材は、樹脂材料を用いて形成された基体本体（プラスチック基材）と、基体本体の少なくとも一面に設けられた本実施形態の塗膜とを有する。

[0080] 塗膜付きプラスチック基材は、本実施形態の金属酸化物粒子含有組成物を、公知の塗工法を用いて基体本体上に塗工することで塗膜を形成し、その塗膜を硬化させることにより得られる。

[0081] 基材本体は、プラスチック基材であれば特に限定されない。例えば、ポリエチレンテレフタレート、トリアセチルセルロース、アクリル、アクリルースチリル共重合体、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、塩化ビニル等のプラスチックから形成されたものが用いられる。

表示装置用途で用いる場合には、基材本体としては、光透過性を有するプラスチック基材を用いることが好ましい。

[0082] 基材本体は、シート状であってもよく、フィルム状であってもよいが、フィルム状であることが好ましい。

[0083] 本実施形態の塗膜付きプラスチック基材は、空気を基準として測定した場合に、ヘーズ値が1.4%以下であることが好ましく、1.0%以下であることがより好ましい。

[0084] ここで、「ヘーズ値」とは、全光線透過光に対する拡散透過光の割合(%)のことであり、空気を基準として、ヘイズメーターNDH-2000(日本電色社製)を用い、日本工業規格JIS-K-7136に基づいて測定した値を意味する。

[0085] 本実施形態の塗膜付きプラスチック基材は、プラスチック基材と塗膜との間にハードコート膜を設けてもよい。塗膜とは屈折率等の性能が異なる膜を積層させてもよい。

[0086] 本発明の塗膜付きプラスチック基材によれば、本実施形態の塗膜が形成されているため、透明性と成膜性とに優れた塗膜付きプラスチック基材を得ることができる。

[0087] [表示装置]

本実施形態の表示装置は、本実施形態の塗膜および本実施形態の塗膜付きプラスチック基材のいずれか一方または両方を備える。

表示装置は、特に限定されないが、本実施形態ではタッチパネル用の液晶表示装置について説明する。

[0088] [タッチパネル]

タッチパネルはITO電極と透明基材(ポリエチレンテレフタレート等のプラスチック基材)との屈折率差が大きい場合には、ITO電極部分が見え易くなる、いわゆる骨見え現象が起こる。

そのため、屈折率が1.9以上の金属酸化物粒子を選択した本実施形態の塗膜を、透明基材とITO電極との間の層として設けることにより、透明基材とITO電極の屈折率差を緩和して、骨見え現象を抑制することができる。

本実施形態の塗膜および本実施形態の塗膜付きプラスチック基材のいずれか一方または両方をタッチパネルに設ける方法は、特に限定されない。公知の方法により実装すればよい。例えば、本実施形態の塗膜付きプラスチック基材の塗膜面に、ITO電極をパターンニングし、配向膜、液晶層を積層した構造等が挙げられる。

- [0089] 本実施形態の表示装置は、透明性と成膜性に優れる、本実施形態の塗膜および本実施形態の塗膜付きプラスチック基材のいずれか一方または両方を備えている。塗膜面内における光学特性のばらつきがほとんどないため、視認性に優れた表示装置となる。

実施例

- [0090] 以下、実施例および比較例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

- [0091] [実施例 1]

「金属酸化物粒子分散液」

酸化ジルコニウム (IV) (平均一次粒子径 12 nm、住友大阪セメント社製) を 30 質量%、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを 4.5 質量%、アルキルジメチルアミン (アミン価 140) を 0.1 質量%、水を 0.6 質量%、メチルイソブチルケトン (MIBK) を 64.7 質量% 混合した後、ビーズミルを用いて、分散処理を行って、実施例 1 の金属酸化物粒子分散液を得た。

- [0092] 「金属酸化物粒子分散液の評価」

得られた金属酸化物粒子分散液の水分率を、カールフィッシャー水分計 (型番: AQL-22320、平沼産業社製) で測定した結果、水の含有量は 0.6 質量%であった。

また、得られた金属酸化物粒子分散液の粒度分布を、粒度分布計 (商品名: マイクロトラック UPA150、日機装社製) で測定した。結果を表 1 に示す。

また、得られた金属酸化物粒子分散液の液ヘーズ値を、2 mm キュベット

を用いて、ヘーズメーター（商品名：HAZE METER TC-H3DP、東京電色社製）で測定した。

また、得られた金属酸化物粒子分散液の経時安定性は、5℃の冷蔵庫で90日間、25℃の恒温槽に60日間それぞれ保管した後、粒度分布により評価した。D50の変化が5nm以下であり、かつD90の変化が10nm以下であるものを○とし、D50の変化が5nmを超えるもの、またはD10の変化が10nmを超えるものを×とした。

結果を表1および表2に示す。

[0093] [実施例2]

酸化ジルコニウム（IV）（平均一次粒子径12nm、住友大阪セメント社製）を30質量%、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを4.5質量%、アルキルジメチルアミン（アミン価140）を0.2質量%、水を0.6質量%、メチルエチルケトン（MEK）を64.7質量%混合した後、ビーズミルを用いて、分散処理を行って、実施例2の金属酸化物粒子分散液を得た。

得られた金属酸化物粒子分散液の水分率、粒度分布および経時安定性を、実施例1と同様に測定した。結果を表1および表2に示す。

[0094] [実施例3]

酸化ジルコニウム（IV）（平均一次粒子径12nm、住友大阪セメント社製）を30質量%、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを4.5質量%、アルキルジメチルアミン（アミン価140）を0.3質量%、水を0.6質量%、メチルエチルケトン（MEK）を64.6質量%混合した後、ビーズミルを用いて、分散処理を行って、実施例3の金属酸化物粒子分散液を得た。

得られた金属酸化物粒子分散液の水分率、粒度分布および経時安定性を、実施例1と同様に測定した。結果を表1および表2に示す。

[0095] [実施例4]

酸化ジルコニウム（IV）（平均一次粒子径12nm、住友大阪セメント

社製)を30質量%、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを4.5質量%、アルキルジメチルアミン(アミン価140)を0.2質量%、水を0.6質量%、1-メトキシ-2-プロパノール(PGM)を64.7質量%混合した後、ビーズミルを用いて、分散処理を行って、実施例4の金属酸化物粒子分散液を得た。

得られた金属酸化物粒子分散液の水分率、粒度分布および経時安定性を、実施例1と同様に測定した。結果を表1および表2に示す。

[0096] [実施例5]

酸化ジルコニウム(IV)(平均一次粒子径12nm、住友大阪セメント社製)を30質量%、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを4.5質量%、アルキルジメチルアミン(アミン価140)を0.1質量%、水を0.6質量%、メチルエチルケトン(MEK)を64.8質量%混合した後、ビーズミルを用いて、分散処理を行って、実施例5の金属酸化物粒子分散液を得た。

得られた金属酸化物粒子分散液の水分率、粒度分布および経時安定性を、実施例1と同様に測定した。結果を表1および表2に示す。

[0097] [実施例6]

酸化ジルコニウム(IV)(平均一次粒子径12nm、住友大阪セメント社製)を30質量%、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを3.0質量%、アルキルジメチルアミン(アミン価140)を0.2質量%、水を0.6質量%、メチルイソブチルケトン(MIBK)を66.2質量%混合した後、ビーズミルを用いて、分散処理を行って、実施例6の金属酸化物粒子分散液を得た。

得られた金属酸化物粒子分散液の水分率、粒度分布および経時安定性を、実施例1と同様に測定した。結果を表1および表2に示す。

[0098] [実施例7]

酸化ジルコニウム(IV)(平均一次粒子径12nm、住友大阪セメント社製)を30質量%、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを4

、 5 質量%、ポリエステル酸アマイドアミン塩（アミン価 40）を 0.4 質量%、水を 0.6 質量%、メチルエチルケトン（MEK）を 64.5 質量% 混合した後、ビーズミルを用いて、分散処理を行って、実施例 7 の金属酸化物粒子分散液を得た。

得られた金属酸化物粒子分散液の水分率、粒度分布および経時安定性を、実施例 1 と同様に測定した。結果を表 1 および表 2 に示す。

[0099] [実施例 8]

酸化ジルコニウム（IV）（平均一次粒子径 12 nm、住友大阪セメント社製）を 30 質量%、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシランを 6.0 質量%、アルキルジメチルアミン（アミン価 140）を 0.3 質量%、水を 0.6 質量%、1-メトキシ-2-プロパノール（PGM）を 63.1 質量% 混合した後、ビーズミルを用いて、分散処理を行って、実施例 8 の金属酸化物粒子分散液を得た。

得られた金属酸化物粒子分散液の水分率、粒度分布、液ヘーズ値および経時安定性を、実施例 1 と同様に測定した。結果を表 1 および表 2 に示す。

[0100] [実施例 9]

酸化ジルコニウム（IV）（平均一次粒子径 12 nm、住友大阪セメント社製）を 10 質量%、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシランを 1.5 質量%、アルキルジメチルアミン（アミン価 140）を 0.1 質量%、水を 0.2 質量%、メチルイソブチルケトン（MIBK）を 88.2 質量% 混合した後、ビーズミルを用いて、分散処理を行って、実施例 9 の金属酸化物粒子分散液を得た。

得られた金属酸化物粒子分散液の水分率、粒度分布および経時安定性を、実施例 1 と同様に測定した。結果を表 1 および表 2 に示す。

[0101] [実施例 10]

酸化ジルコニウム（IV）（平均一次粒子径 12 nm、住友大阪セメント社製）を 40 質量%、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシランを 6.0 質量%、アルキルジメチルアミン（アミン価 140）を 0.3 質量%、水

を0.8質量%、メチルイソブチルケトン（MIBK）を52.9質量%混合した後、ビーズミルを用いて、分散処理を行って、実施例10の金属酸化物粒子分散液を得た。

得られた金属酸化物粒子分散液の水分率、粒度分布、液ヘーズ値および経時安定性を、実施例1と同様に測定した。結果を表3および表4に示す。

[0102] [実施例11]

酸化ジルコニウム（IV）（平均一次粒子径12nm、住友大阪セメント社製）を40質量%、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシランを6.0質量%、アルキルジメチルアミン（アミン価140）を0.3質量%、水を0.92質量%、メチルイソブチルケトン（MIBK）を52.78質量%混合した後、ビーズミルを用いて、分散処理を行って、実施例11の金属酸化物粒子分散液を得た。

得られた金属酸化物粒子分散液の水分率、粒度分布および経時安定性を、実施例1と同様に測定した。結果を表3および表4に示す。

[0103] [実施例12]

酸化ジルコニウム（IV）（平均一次粒子径12nm、住友大阪セメント社製）を40質量%、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシランを6.0質量%、アルキルジメチルアミン（アミン価140）を0.3質量%、水を0.95質量%、メチルイソブチルケトン（MIBK）を52.75質量%混合した後、ビーズミルを用いて、分散処理を行って、実施例12の金属酸化物粒子分散液を得た。

得られた金属酸化物粒子分散液の水分率、粒度分布および経時安定性を、実施例1と同様に測定した。結果を表3および表4に示す。

[0104] [実施例13]

酸化ジルコニウム（IV）（平均一次粒子径12nm、住友大阪セメント社製）を40質量%、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシランを6.0質量%、アルキルジメチルアミン（アミン価140）を0.3質量%、水を1.8質量%、メチルイソブチルケトン（MIBK）を51.9質量%混

合した後、ビーズミルを用いて、分散処理を行って、実施例 13 の金属酸化物粒子分散液を得た。

得られた金属酸化物粒子分散液の水分率、粒度分布および経時安定性を、実施例 1 と同様に測定した。結果を表 3 および表 4 に示す。

[0105] [実施例 14]

酸化ジルコニウム (IV) (平均一次粒子径 12 nm、住友大阪セメント社製) を 30 質量%、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシランを 4.5 質量%、アルキルジメチルアミン (アミン価 140) を 0.23 質量%、水を 0.6 質量%、メチルイソブチルケトン (MIBK) を 64.67 質量%混合した後、ビーズミルを用いて、分散処理を行って、実施例 14 の金属酸化物粒子分散液を得た。

得られた金属酸化物粒子分散液の水分率、粒度分布、液ヘーズ値および経時安定性を、実施例 1 と同様に測定した。結果を表 3 および表 4 に示す。

[0106] [実施例 15]

酸化ジルコニウム (IV) (平均一次粒子径 12 nm、住友大阪セメント社製) を 30 質量%、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシランを 4.5 質量%、アルキルジメチルアミン (アミン価 140) を 0.23 質量%、水を 0.6 質量%、メチルイソブチルケトン (MIBK) を 45.07 質量%、トルエン (水への溶解度 0.035) を 19.6 質量%混合した後、ビーズミルを用いて、分散処理を行って、実施例 15 の金属酸化物粒子分散液を得た。

得られた金属酸化物粒子分散液の水分率、粒度分布、液ヘーズ値および経時安定性を、実施例 1 と同様に測定した。結果を表 3 および表 4 に示す。

[0107] [実施例 16]

酸化ジルコニウム (IV) (平均一次粒子径 12 nm、住友大阪セメント社製) を 30 質量%、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシランを 4.5 質量%、アルキルジメチルアミン (アミン価 140) を 0.23 質量%、水を 0.6 質量%、メチルイソブチルケトン (MIBK) を 58.17 質量

％、トルエン（水への溶解度 0.035）を 6.5 質量％混合した後、ビーズミルを用いて、分散処理を行って、実施例 16 の金属酸化物粒子分散液を得た。

得られた金属酸化物粒子分散液の水分率、粒度分布、液ヘーズ値および経時安定性を、実施例 1 と同様に測定した。結果を表 3 および表 4 に示す。

[0108] [実施例 17]

酸化ジルコニウム（IV）（平均一次粒子径 12 nm、住友大阪セメント社製）を 30 質量％、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシランを 4.5 質量％、アルキルジメチルアミン（アミン価 140）を 0.23 質量％、水を 0.6 質量％、メチルイソブチルケトン（MIBK）を 45.07 質量％、メタノール（SP 値：14.8、沸点 65℃）を 19.6 質量％混合した後、ビーズミルを用いて、分散処理を行って、実施例 17 の金属酸化物粒子分散液を得た。

得られた金属酸化物粒子分散液の水分率、粒度分布、液ヘーズ値および経時安定性を、実施例 1 と同様に測定した。結果を表 3 および表 4 に示す。

[0109] [実施例 18]

酸化ジルコニウム（IV）（平均一次粒子径 12 nm、住友大阪セメント社製）を 30 質量％、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシランを 4.5 質量％、アルキルジメチルアミン（アミン価 140）を 0.23 質量％、水を 0.6 質量％、メチルイソブチルケトン（MIBK）を 58.17 質量％、メタノール（SP 値：14.8、沸点 65℃）を 6.5 質量％混合した後、ビーズミルを用いて、分散処理を行って、実施例 18 の金属酸化物粒子分散液を得た。

得られた金属酸化物粒子分散液の水分率、粒度分布、液ヘーズ値および経時安定性を、実施例 1 と同様に測定した。結果を表 3 および表 4 に示す。

[0110] [比較例 1]

酸化ジルコニウム（IV）（平均一次粒子径 12 nm、住友大阪セメント社製）を 40 質量％、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシランを 6.

0質量%、アルキルジメチルアミン（アミン価140）を0.3質量%、水を2.3質量%、メチルイソブチルケトン（MIBK）を51.4質量%混合した後、ビーズミルを用いて、分散処理を行って、比較例1の金属酸化物粒子分散液を得た。

得られた金属酸化物粒子分散液の水分率、粒度分布および経時安定性を、実施例1と同様に測定した。結果を表5および表6に示す。

[0111] [比較例2]

酸化ジルコニウム（IV）（平均一次粒子径12nm、住友大阪セメント社製）を40質量%、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシランを6.0質量%、アルキルジメチルアミン（アミン価140）を0.3質量%、水を2.3質量%、メチルイソブチルケトン（MIBK）を50.9質量%混合した後、ビーズミルを用いて、分散処理を行って、比較例2の金属酸化物粒子分散液を得た。

得られた金属酸化物粒子分散液の水分率、粒度分布および経時安定性を、実施例1と同様に測定した。結果を表5および表6に示す。

[0112] [比較例3]

酸化ジルコニウム（IV）（平均一次粒子径12nm、住友大阪セメント社製）を30質量%、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを4.5質量%、水を0.6質量%、メチルエチルケトン（MEK）を64.9質量%混合した後、ビーズミルを用いて、分散処理を行って、比較例3の金属酸化物粒子分散液を得た。

得られた金属酸化物粒子分散液の水分率、粒度分布、液ヘーズ値および経時安定性を、実施例1と同様に測定した。結果を表5および表6に示す。

[0113] [比較例4]

酸化ジルコニウム（IV）（平均一次粒子径12nm、住友大阪セメント社製）を30質量%、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを4.5質量%、1%酢酸を3.0質量%、水を0.6質量%、1-メトキシ2-プロパノール（PGM）を61.9質量%混合した後、ビーズミルを用

いて、分散処理を行ったが、粒子が沈降し、金属酸化物粒子分散液を得ることができなかった。

[0114] [比較例 5]

酸化ジルコニウム (I V) (平均一次粒子径 12 nm、住友大阪セメント社製) を 30 質量%、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを 4.5 質量%、アルキルジメチルアミン (アミン価 140) を 0.05 質量%、水を 0.6 質量%、メチルエチルケトン (MEK) を 64.85 質量%混合した後、ビーズミルを用いて、分散処理を行ったが、粒子が沈降し、金属酸化物粒子分散液を得ることができなかった。

[0115] [比較例 6]

酸化ジルコニウム (I V) (平均一次粒子径 12 nm、住友大阪セメント社製) を 30 質量%、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシランを 4.5 質量%、アルキルジメチルアミン (アミン価 140) を 0.23 質量%、水を 0.6 質量%、メチルイソブチルケトン (MIBK) を 32.6 質量%、トルエン (水への溶解度 0.035) を 32.07 質量%混合した後、ビーズミルを用いて、分散処理を行ったが、粒子が沈降し、金属酸化物粒子分散液を得ることができなかった。

[0116] [実施例 19]

「金属酸化物粒子含有組成物」

実施例 10 のジルコニア分散液を 62 質量%、ウレタンアクリレート (重量平均分子量 (MW) 20,000~40,000) を 10.6 質量%、重合開始剤を 0.6 質量%、重合促進剤を 0.1 質量%、イソプロピルアルコールを 6 質量%、メチルイソブチルケトン を 20.7 質量%混合して、実施例 19 の金属酸化物粒子含有組成物を得た。この組成物は、溶剤以外の成分、すなわち、固形分が 40 質量%であり、固形分 100 質量%中のジルコニアの含有量は 62 質量%であった。

得られた組成物の粒度分布を、実施例 1 と同様に測定した結果、D50 は 11 nm、D90 は 16 nm、D90/D50 は 1.5 であった。

[0117] 「塗膜」

得られた金属酸化物粒子含有組成物を $50\text{ }\mu\text{m}$ 厚のポリエチレンテレフタレートフィルムに、乾燥膜厚が $1\text{ }\mu\text{m}$ となるようにバーコーティング法で塗布し、 90°C にて1分間加熱して乾燥させ、塗膜を形成した。

次いで、高圧水銀灯 ($120\text{W}/\text{cm}$) を用い、塗膜に紫外線を $250\text{mJ}/\text{cm}^2$ のエネルギーとなるように露光し、塗膜を硬化させて、実施例19の塗膜付きプラスチック基材を得た。

[0118] 「塗膜付きプラスチック基材の評価」

「全光線透過率、ヘーズ値」

塗膜付きプラスチック基材の全光線透過率とヘーズ値を、空気を基準として、ヘーズメーターNDH-2000（日本電色社製）を用い、日本工業規格JIS-K-7136に基づいて測定した。全光線透過率とヘーズ値の測定には、作製した塗膜付きプラスチック基材から $100\text{mm} \times 100\text{mm}$ の試験片を作製し、その試験片を用いた。

その結果、全光線透過率は 89.3% であり、ヘーズ値は 0.73% であった。

[0119] 「耐擦傷性」

塗膜付きプラスチック基材の耐擦傷性を評価した。

塗膜付きプラスチック基材の塗膜面に対して、#0000のスチールウールを装着したラビングテスター（太平理化工業社製）を用いて、 $250\text{g}/\text{cm}^2$ の荷重を掛け、10往復させた。次いで、目視で傷の本数を数えたところ、10本以下であった。

[0120] [実施例20]

実施例10のジルコニア分散液を $71.3\text{質量}\%$ 、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート $16.3\text{質量}\%$ 、重合開始剤 $0.6\text{質量}\%$ 、重合促進剤 $0.1\text{質量}\%$ 、イソプロピルアルコール $5\text{質量}\%$ 、メチルイソブチルケトン $6.7\text{質量}\%$ 混合して、実施例20の金属酸化物粒子含有組成物を得た。この組成物は溶剤以外の成分、すなわち、固形分が $50\text{質量}\%$ で

あり、固形分 100 質量%中のジルコニアの含有量は 57 質量%であった。

得られた組成物の粒度分布を、実施例 1 と同様に測定した結果、D50 は 11 nm、D90 は 16 nm、D90/D50 は 1.5 であった。

[0121] 「金属酸化物粒子含有組成物の保管安定性の評価」

得られた組成物の保管安定性は、5℃の冷蔵庫で90日間、25℃の恒温槽に60日間それぞれ保管した後、粒度分布により評価した。

組成物の粒度分布を、実施例 1 と同様に測定した結果、D50 は 16 nm、D90 は 25 nm、D90/D50 は 1.6 であった。

また、実施例 20 の金属酸化物粒子含有組成物を用い、実施例 19 と同様に、実施例 20 の塗膜付きプラスチック基材を得た。この塗膜付きプラスチック基材について、実施例 1 と同様に、全光線透過率とヘーズ値を測定した。その結果、全光線透過率は 89.5%であり、ヘーズ値は 0.85%であった。

また、実施例 19 と同様に、実施例 20 の塗膜付きプラスチック基材の耐擦傷性を評価した。その結果、目視で傷の本数を数えたところ、10本以下であった。

[0122] [実験例 1]

実施例 19 の金属酸化物粒子含有組成物を作製した日を、保管日数 0 日とした。

組成物の粒度分布を、実施例 1 と同様に測定した。

また、この組成物を用いて、実施例 19 と同様に作製した塗膜付きプラスチック基材の全光線透過率およびヘーズ値を測定した。

また、実施例 19 と同様に、この塗膜付きプラスチック基材の耐擦傷性を評価した。その結果、目視で傷の本数を数えたところ、10本以下であった。

結果を表 7 に示す。

[0123] [実験例 2]

実施例 19 の金属酸化物粒子含有組成物を 5℃の恒温槽で 30 日保管した

後、実施例 1 と同様にして、粒度分布を測定した。

また、この組成物を用いて、実施例 19 と同様に作製した塗膜付きプラスチック基材の全光線透過率およびヘーズ値を測定した。

また、実施例 19 と同様にして、この塗膜付きプラスチック基材の耐擦傷性を評価した。その結果、目視で傷の本数を数えたところ、10 本以下であった。

結果を表 7 に示す。

[0124] [実験例 3]

実施例 19 の金属酸化物粒子含有組成物を 5℃の恒温槽で 60 日保管した後、実施例 1 と同様にして、粒度分布を測定した。

また、この組成物を用いて、実施例 19 と同様に作製した塗膜付きプラスチック基材の全光線透過率およびヘーズ値を測定した。

また、実施例 19 と同様にして、この塗膜付きプラスチック基材の耐擦傷性を評価した。その結果、目視で傷の本数を数えたところ、10 本以下であった。

結果を表 7 に示す。

[0125] [実験例 4]

実施例 19 の金属酸化物粒子含有組成物を 5℃の恒温槽で 90 日保管した後、実施例 1 と同様にして、粒度分布を測定した。

また、この組成物を用いて、実施例 19 と同様に作製した塗膜付きプラスチック基材の全光線透過率およびヘーズ値を測定した。

また、実施例 19 と同様にして、この塗膜付きプラスチック基材の耐擦傷性を評価した。その結果、目視で傷の本数を数えたところ、10 本以下であった。

結果を表 7 に示す。

[0126] [実験例 5]

実施例 19 の金属酸化物粒子含有組成物を 25℃の恒温槽で 30 日保管した後、実施例 1 と同様にして、粒度分布を測定した。

また、この組成物を用いて、実施例 19 と同様に作製した塗膜付きプラスチック基材の全光線透過率およびヘーズ値を測定した。

また、実施例 19 と同様にして、この塗膜付きプラスチック基材の耐擦傷性を評価した。その結果、目視で傷の本数を数えたところ、10 本以下であった。

結果を表 7 に示す。

[0127] [実験例 6]

実施例 19 の金属酸化物粒子含有組成物を 25℃の恒温槽で 60 日保管した後、実施例 1 と同様にして、粒度分布を測定した。

また、この組成物を用いて、実施例 19 と同様に作製した塗膜付きプラスチック基材の全光線透過率およびヘーズ値を測定した。

また、実施例 19 と同様にして、この塗膜付きプラスチック基材の耐擦傷性を評価した。その結果、目視で傷の本数を数えたところ、10 本以下であった。

結果を表 7 に示す。

[0128] [実験例 7]

実施例 19 の金属酸化物粒子含有組成物を 25℃の恒温槽で 90 日保管した後、実施例 1 と同様にして、粒度分布を測定した。

また、この組成物を用いて、実施例 19 と同様に作製した塗膜付きプラスチック基材の全光線透過率およびヘーズ値を測定した。

また、実施例 19 と同様にして、この塗膜付きプラスチック基材の耐擦傷性を評価した。その結果、目視で傷の本数を数えたところ、10 本以下であった。

結果を表 7 に示す。

[0129] [実験例 8]

実施例 19 の金属酸化物粒子含有組成物を 35℃の恒温槽で 30 日保管した後、実施例 1 と同様にして、粒度分布を測定した。

また、この組成物を用いて、実施例 19 と同様に作製した塗膜付きプラス

チック基材の全光線透過率およびヘーズ値を測定した。

また、実施例 19 と同様にして、この塗膜付きプラスチック基材の耐擦傷性を評価した。その結果、目視で傷の本数を数えたところ、10 本以下であった。

結果を表 7 に示す。

[0130] [実験例 9]

実施例 19 の金属酸化物粒子含有組成物を 35℃の恒温槽で 60 日保管した後、実施例 1 と同様にして、粒度分布を測定した。

また、この組成物を用いて、実施例 19 と同様に作製した塗膜付きプラスチック基材の全光線透過率およびヘーズ値を測定した。

また、実施例 19 と同様にして、この塗膜付きプラスチック基材の耐擦傷性を評価した。その結果、目視で傷の本数を数えたところ、10 本以下であった。

結果を表 7 に示す。

[0131] [実験例 10]

実施例 19 の金属酸化物粒子含有組成物を 35℃の恒温槽で 90 日保管した後、実施例 1 と同様にして、粒度分布を測定した。

また、この組成物を用いて、実施例 19 と同様に作製した塗膜付きプラスチック基材の全光線透過率およびヘーズ値を測定した。

また、実施例 19 と同様にして、この塗膜付きプラスチック基材の耐擦傷性を評価した。その結果、目視で傷の本数を数えたところ、10 本以下であった。

結果を表 7 に示す。

[0132]

[表1]

	金属酸化物粒子		ケイ素化合物		水		アミン			
	種類	含有量 (質量%)	種類	含有量 (質量%)	含有量 (質量%)	H ₂ O/ZrO ₂ (%)	種類	アミン価	含有量 (質量%)	アミン価 ×アミン の含有量
実施例1	酸化 ジルコニウム (IV)	30	3-メタクリロキシ シプロピルトリ メトキシシラン	4.5	0.6	2.0	アルキル ジメチルアミン	140	0.2	28.0
実施例2	酸化 ジルコニウム (IV)	30	3-メタクリロキシ シプロピルトリ メトキシシラン	4.5	0.6	2.0	アルキル ジメチルアミン	140	0.2	28.0
実施例3	酸化 ジルコニウム (IV)	30	3-メタクリロキシ シプロピルトリ メトキシシラン	4.5	0.6	2.0	アルキル ジメチルアミン	140	0.3	42.0
実施例4	酸化 ジルコニウム (IV)	30	3-メタクリロキシ シプロピルトリ メトキシシラン	4.5	0.6	2.0	アルキル ジメチルアミン	140	0.2	28.0
実施例5	酸化 ジルコニウム (IV)	30	3-メタクリロキシ シプロピルトリ メトキシシラン	4.5	0.6	2.0	アルキル ジメチルアミン	140	0.1	14.0
実施例6	酸化 ジルコニウム (IV)	30	3-メタクリロキシ シプロピルトリ メトキシシラン	3.0	0.6	2.0	アルキル ジメチルアミン	140	0.2	28.0
実施例7	酸化 ジルコニウム (IV)	30	3-メタクリロキシ シプロピルトリ メトキシシラン	4.5	0.6	2.0	ポリエステル酸 アマイドアミン塩	40	0.4	16.0
実施例8	酸化 ジルコニウム (IV)	30	3-アクリロキシ プロピルトリメ トキシシラン	6.0	0.6	2.0	アルキル ジメチルアミン	140	0.3	42.0
実施例9	酸化 ジルコニウム (IV)	10	3-アクリロキシ プロピルトリメ トキシシラン	1.5	0.2	2.0	アルキル ジメチルアミン	140	0.1	14.0

[0133] [表2]

	有機溶媒				金属酸化物粒子分散液の粒度分布				液へーズ値 (2mmセル)	経時安定性	
	種類	含有量 (質量%)	種類	含有量 (質量%)	D50 (nm)	D90 (nm)	D90 / D50			5°C	25°C
実施例1	MIBK	65.3	—	—	15	23	1.53		16.10	○	○
実施例2	MEK	65.3	—	—	25	35	1.40		—	○	○
実施例3	MEK	65.2	—	—	22	30	1.36		—	○	○
実施例4	PGM	65.3	—	—	19	30	1.58		—	○	○
実施例5	MEK	65.4	—	—	23	33	1.43		—	○	○
実施例6	MIBK	66.8	—	—	14	21	1.50		—	○	○
実施例7	MEK	64.7	—	—	24	35	1.46		—	○	○
実施例8	PGM	63.7	—	—	19	31	1.63		18.90	○	○
実施例9	MIBK	88.4	—	—	19	36	1.84		15.00	○	○

[0134] [表3]

	金属酸化物粒子		ケイ素化合物		水		アミン			
	種類	含有量 (質量%)	種類	含有量 (質量%)	含有量 (質量%)	H ₂ O/ZrO ₂ (%)	種類	アミン価	含有量 (質量%)	アミン価 ×アミン の含有量
実施例10	酸化 ジルコニウム (IV)	40	3-アクリロキシ プロピルトリメ トキシシラン	6.0	0.8	2.0	アルキル ジメチルアミン	140	0.3	42.0
実施例11	酸化 ジルコニウム (IV)	40	3-アクリロキシ プロピルトリメ トキシシラン	6.0	0.92	2.3	アルキル ジメチルアミン	140	0.3	42.0
実施例12	酸化 ジルコニウム (IV)	40	3-アクリロキシ プロピルトリメ トキシシラン	6.0	0.95	2.4	アルキル ジメチルアミン	140	0.3	42.0
実施例13	酸化 ジルコニウム (IV)	40	3-アクリロキシ プロピルトリメ トキシシラン	6.0	1.8	4.5	アルキル ジメチルアミン	140	0.3	42.0
実施例14	酸化 ジルコニウム (IV)	30	3-アクリロキシ プロピルトリメ トキシシラン	4.5	0.6	2.0	アルキル ジメチルアミン	140	0.23	32.2
実施例15	酸化 ジルコニウム (IV)	30	3-アクリロキシ プロピルトリメ トキシシラン	4.5	0.6	2.0	アルキル ジメチルアミン	140	0.23	32.2
実施例16	酸化 ジルコニウム (IV)	30	3-アクリロキシ プロピルトリメ トキシシラン	4.5	0.6	2.0	アルキル ジメチルアミン	140	0.23	32.2
実施例17	酸化 ジルコニウム (IV)	30	3-アクリロキシ プロピルトリメ トキシシラン	4.5	0.6	2.0	アルキル ジメチルアミン	140	0.23	32.2
実施例18	酸化 ジルコニウム (IV)	10	3-アクリロキシ プロピルトリメ トキシシラン	4.5	0.6	2.0	アルキル ジメチルアミン	140	0.23	32.2

[0135] [表4]

	有機溶媒					金属酸化物粒子分散液の粒度分布			液ヘーズ値 (2mmセル)	経時安定性	
	種類	含有量 (質量%)	種類	含有量 (質量%)		D50 (nm)	D90 (nm)	D90 / D50		5℃	25℃
実施例10	MIBK	53.7	—	—		18	22	1.22	18.60	○	○
実施例11	MIBK	53.7	—	—		16	22	1.38	—	○	○
実施例12	MIBK	53.7	—	—		18	30	1.67	—	○	○
実施例13	MIBK	53.7	—	—		18	33	1.83	—	○	○
実施例14	MIBK	65.3	—	—		17.9	26.4	1.47	20.20	○	○
実施例15	MIBK	45.7	トルエン	19.6		21.1	33.2	1.57	25.80	○	○
実施例16	MIBK	58.7	トルエン	6.5		19.9	27.3	1.37	17.20	○	○
実施例17	MIBK	45.7	メタノール	19.6		16.5	23.6	1.43	18.60	○	○
実施例18	MIBK	58.7	メタノール	6.5		17.3	23.6	1.36	14.60	○	○

[0136] [表5]

	金属酸化物粒子		ケイ素化合物		水		アミン			
	種類	含有量 (質量%)	種類	含有量 (質量%)	含有量 (質量%)	H ₂ O/ZrO ₂ (%)	種類	アミン価	含有量 (質量%)	アミン価 ×アミン の含有量
比較例1	酸化 ジルコニウム (IV)	40	3-アクリロキシ プロピルトリメ トキシシラン	6.0	2.3	5.8	アルキル ジメチルアミン	140	0.3	42.0
比較例2	酸化 ジルコニウム (IV)	40	3-アクリロキシ プロピルトリメ トキシシラン	6.0	2.8	7.0	アルキル ジメチルアミン	140	0.3	42.0
比較例3	酸化 ジルコニウム (IV)	30	3-アクリロキシ プロピルトリメ トキシシラン	4.5	0.6	2.0	—	—	—	—
比較例4	酸化 ジルコニウム (IV)	30	3-アクリロキシ プロピルトリメ トキシシラン	4.5	0.6	2.0	1%酢酸	—	3.0	—
比較例5	酸化 ジルコニウム (IV)	30	3-アクリロキシ プロピルトリメ トキシシラン	4.5	0.6	2.0	アルキル ジメチルアミン	140	0.05	7.0
比較例6	酸化 ジルコニウム (IV)	30	3-アクリロキシ プロピルトリメ トキシシラン	3.0	0.6	2.0	アルキル ジメチルアミン	140	0.23	32.2

[0137] [表6]

	有機溶媒				金属酸化物粒子分散液の粒度分布			液へーズ値 (2mmセル)	経時安定性	
	種類	含有量 (質量%)	種類	含有量 (質量%)	D50 (nm)	D90 (nm)	D90 / D50		5°C	25°C
比較例1	MIBK	53.7	—	—	18	36	2.00	—	○	○
比較例2	MIBK	53.7	—	—	19	43	2.26	—	○	○
比較例3	MEK	65.5	—	—	632.2	1275.2	2.01	29.59	×	×
比較例4	PGM	62.5	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例5	MEK	65.5	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例6	MIBK	32.6	トルエン	32.6	—	—	—	—	—	—

[0138]

[0139] 表 1 ～ 6 の結果から、実施例 1 ～ 18 と、比較例 1 ～ 6 とを比較すると、実施例 1 ～ 18 の金属酸化物粒子分散液は、金属酸化物粒子の分散安定性に優れ、分散液の長期保管の安定性に優れていることが確認できた。

表 7 の結果から、実施例 19 の金属酸化物粒子含有組成物は保管安定性に優れることが確認できた。また、実施例 19 の金属酸化物粒子含有組成物を用いて作製した塗膜付きプラスチック基材は、透明性に優れるとともに、耐擦傷性に優れることが分かった。

産業上の利用可能性

[0140] 本発明の金属酸化物粒子分散液は、従来、金属酸化物粒子分散液が使用されている全ての工業用途に適用することができ、例えば、光学フィルム用途、住宅外装用途、熱線遮蔽用途等に適用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 下記一般式（１）で表わされるケイ素化合物で表面処理された金属酸化物粒子が、溶媒に分散されてなる金属酸化物粒子分散液であって、
- 、
- 上記金属酸化物粒子分散液が、さらに炭素原子数が２以上のアミンを含み、
- 上記金属酸化物粒子の平均一次粒子径が３ｎｍ以上かつ２０ｎｍ以下であり、屈折率が１．９以上であり、
- 上記溶媒が、有機溶媒を７０質量％以上含有し、
- 上記有機溶媒の溶解度パラメーターが８．０以上かつ１２以下であり、水への溶解度が１．５ｇ／１００ｍｌ以上であって、
- 水の含有量が、前記金属酸化物粒子の含有量の３質量％以下であることを特徴とする金属酸化物粒子分散液。
- $$R'_n Si(OR)_m \cdots (1)$$
- （但し、Ｒは水素原子またはアルキル基、Ｒ'は有機基、ｎおよびｍは整数であり、 $n + m = 4$ 、 $0 < n < 4$ ）
- [請求項2] 粒度分布の累積体積百分率が９０％のときの粒径（ D_{90} ）が６０ｎｍ以下であることを特徴とする請求項１に記載の金属酸化物粒子分散液。
- [請求項3] 前記金属酸化物粒子の含有率を３０質量％とし、かつ光路長を２ｍｍとしたときの液ヘーズ値が３５％以下であることを特徴とする請求項１または２に記載の金属酸化物粒子分散液。
- [請求項4] 前記アミンのアミン価と、前記アミンの含有量との積が、１０以上かつ４５以下であることを特徴とする請求項１または２に記載の金属酸化物粒子分散液。
- [請求項5] 請求項１または２に記載の金属酸化物粒子分散液と、バインダー成分とを含有してなることを特徴とする金属酸化物粒子含有組成物。
- [請求項6] 請求項５に記載の金属酸化物粒子含有組成物を用いて形成されたこ

とを特徴とする塗膜。

[請求項7] 請求項6に記載の塗膜を備えたことを特徴とする表示装置。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/069987

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D17/00(2006.01)i, C01G25/02(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D201/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09D17/00, C01G25/02, C09D7/12, C09D201/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2014-38293 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 27 February 2014 (27.02.2014), claim 6; paragraphs [0012], [0030] to [0038], [0050], [0057] to [0059], [0061] to [0062], [0075] (Family: none)	1-7
A	JP 2007-197278 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 09 August 2007 (09.08.2007), claims 1 to 2, 4; paragraphs [0022], [0069], [0071] to [0072], [0075], [0077] (Family: none)	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 September 2015 (18.09.15)

Date of mailing of the international search report
06 October 2015 (06.10.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/069987

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-136850 A (JGC Catalysts and Chemicals Ltd.), 14 July 2011 (14.07.2011), claims 1, 7 to 12; paragraphs [0050], [0067] (Family: none)	1-7
A	WO 2012/165620 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 06 December 2012 (06.12.2012), claim 5; paragraphs [0012], [0031] to [0040], [0065] to [0070] & US 2014/0199554 A1 & EP 2724984 A1 & CN 103717535 A & KR 10-2014-0042830 A & TW 201313615 A	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09D17/00(2006.01)i, C01G25/02(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D201/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09D17/00, C01G25/02, C09D7/12, C09D201/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2014-38293 A（日産化学工業株式会社）2014.02.27 請求項6、段落12、30-38、50、57-59、61-62、 75 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2007-197278 A（三井化学株式会社）2007.08.09 請求項1-2、4、段落22、69、71-72、75、77 (ファミリーなし)	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 8 . 0 9 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

0 6 . 1 0 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

桜田 政美

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

4 Z

3 7 7 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2011-136850 A (日揮触媒化成株式会社) 2011.07.14 請求項 1、7 - 12、段落 50、67 (ファミリーなし)	1-7
A	WO 2012/165620 A1 (日産化学工業株式会社) 2012.12.06 請求項 5、段落 12、31 - 40、65 - 70 & US 2014/0199554 A1 & EP 2724984 A1 & CN 103717535 A & KR 10-2014-0042830 A & TW 201313615 A	1-7