

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4623982号
(P4623982)

(45) 発行日 平成23年2月2日(2011.2.2)

(24) 登録日 平成22年11月12日(2010.11.12)

(51) Int. Cl.		F I
CO8L 67/00	(2006.01)	CO8L 67/00
CO8L 33/10	(2006.01)	CO8L 33/10
CO8G 77/06	(2006.01)	CO8G 77/06
CO8G 79/00	(2006.01)	CO8G 79/00
CO8K 3/22	(2006.01)	CO8K 3/22

請求項の数 6 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-80328 (P2004-80328)
 (22) 出願日 平成16年3月19日(2004.3.19)
 (65) 公開番号 特開2005-264038 (P2005-264038A)
 (43) 公開日 平成17年9月29日(2005.9.29)
 審査請求日 平成19年3月13日(2007.3.13)

(73) 特許権者 306037311
 富士フイルム株式会社
 東京都港区西麻布2丁目26番30号
 (74) 代理人 110000109
 特許業務法人特許事務所サイクス
 (72) 発明者 西見 大成
 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写
 真フイルム株式会社内
 (72) 発明者 荒勝 浩
 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写
 真フイルム株式会社内
 審査官 阪野 誠司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機無機複合体およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

水素結合受容性パラメータ(値)が0.6~1.0であるアミド系溶媒、尿素系溶媒、スルホキシド系溶媒、アミン系溶媒およびリン酸系溶媒からなる群から選ばれる少なくとも一種を有機溶媒の全質量に対して50質量%以上含有する有機溶媒に、該有機溶媒の全質量に対して5~30質量%の芳香族性ポリエステルまたはポリメタクリル酸エステルを溶解した状態で、金属アルコキシド系化合物および/または金属錯体系化合物のゾルゲル反応を行うことにより得られたことを特徴とする、有機ポリマーと金属酸化物とからなる有機無機複合体。

【請求項2】

水素結合受容性パラメータ(値)が0.6~1.0であるアミド系溶媒、尿素系溶媒、スルホキシド系溶媒、アミン系溶媒およびリン酸系溶媒からなる群から選ばれる少なくとも一種を有機溶媒の全質量に対して50質量%以上含有する有機溶媒に、該有機溶媒の全質量に対して5~30質量%のポリアリレート樹脂またはポリメチルメタクリレートを溶解した状態で、金属アルコキシド系化合物および/または金属錯体系化合物のゾルゲル反応を行うことにより得られたことを特徴とする、有機ポリマーと金属酸化物とからなる有機無機複合体。

【請求項3】

前記金属アルコキシド系化合物または金属錯体系化合物を形成する金属元素が、ケイ素、チタン、アルミニウムおよびジルコニウムからなる群から選ばれる少なくとも一種である

請求項 1 または 2 に記載の有機無機複合体。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 にいずれか 1 項に記載の有機無機複合体からなる光学フィルム。

【請求項 5】

厚さ 100 μm のフィルムの波長 550 nm の光線透過率が 50 % 以上である請求項 4 に記載の光学フィルム。

【請求項 6】

水素結合受容性パラメータ (値) が 0.6 ~ 1.0 であるアミド系溶媒、尿素系溶媒、スルホキシド系溶媒、アミン系溶媒およびリン酸系溶媒からなる群から選ばれる少なくとも一種を有機溶媒の全質量に対して 50 質量 % 以上含有する有機溶媒に、該有機溶媒の全質量に対して 5 ~ 30 質量 % の芳香族性ポリエステルまたはポリメタクリル酸エステルを溶解した状態で、金属アルコキシドのゾルゲル反応を行う工程を有することを特徴とする有機無機複合体の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ゾルゲル法により得られる透明な有機無機複合体およびその製造方法、ならびに該複合体を用いた光学フィルムに関する。

【背景技術】

【0002】

ゾルゲル法は、金属アルコキシド系化合物と水とを反応させて金属アルコキシド系化合物に含まれるアルコキシ基を水酸基に変換すると同時に、重縮合させて得られたヒドロキシ金属基を有する重合体を脱水反応または脱アルコール反応により共有結合を形成して三次元的に架橋させる方法である。このゾルゲル反応溶媒中に有機高分子を共存させることにより、有機ポリマーとシリカゲルとが分子分散した透明な有機無機複合体を合成することが可能となる。京都大学の中條らによるゾルゲル法に関する一連の報告 (Y. Chujo, T. Saegusa, Adv. Polym. Sci., 100, 11, (1992).) 以来、透明な有機無機複合体に関する数多くの研究が展開されている。

20

【0003】

ゾルゲル法により透明な有機無機複合体を作製する手法として以下の 3 つの手法が知られている。

30

第 1 の手法は、アミド基のような水素結合受容基を有する非反応性有機ポリマーとテトラエトキシシランとのゾルゲル反応により透明な有機無機複合体を得る手法である。例えば、テトラエトキシシランを無機成分の前駆体として用いた場合、ポリ (2 - メチル - 2 - オキサゾリン)、ポリ (N - ビニルピロリドン)、ポリ (N, N - ジメチルアクリルアミド) 等の繰り返し単位中にアミドカルボニル基を有する有機ポリマーをアルコール溶媒に溶解させた状態でゾルゲル反応を行った場合にのみ、広い組成範囲で透明な有機無機複合体が合成される。これは、シリカゲルマトリックス中のシラノール残基と、有機ポリマー中のアミドカルボニル基との水素結合による相互作用のために、有機ポリマーとシリカゲルが分子レベルで均一に混合することに基づくと説明されている。

40

【0004】

一方、アミド基以外の水素結合受容能を有する官能基を含む有機ポリマー (例えば、ポリ尿素、ポリウレタン、ポリイミド、ポリカーボネートなど) もシリカとの均一複合体が得やすいことが報告されている。しかし、これらの官能基はアミド基と比較して水素結合受容性が低いため、透明な有機無機複合体が得られる組成が制限される (例えば、特許文献 1 および 2 参照)。

【0005】

上記第 1 の手法は、簡便な操作で透明な有機無機複合体が得られるため、極めて優れた手法であるが、アミドカルボニル基のように強い水素結合受容性官能基を有する有機ポリマーを用いることが必要となり、その適用範囲が制限されるという問題があった。さらに

50

、アルコールに対する溶解性が低い有機ポリマーには、第1の手法は適用が困難であるという問題があった。

【0006】

また、第2の手法は、側鎖または末端にアルコキシシリル基を有する有機ポリマーと、テトラエトキシシランあるいはテトラメトキシシランとの間のゾルゲル反応により、有機ポリマーとシリカゲルを共有結合させることで、透明な有機無機複合体を得る手法である。(例えば、特許文献3および4参照)。

【0007】

第2の手法により得られた透明な有機無機複合体は、有機ポリマーとシリカが共有結合しているため、その結合が強固であるという長所を有するが、第2の手法を適用するためには、アルコキシシリル基を有する有機ポリマーを新規に合成する必要がある。アルコキシシリル基含有ポリマーを新規に合成することは困難であり、價格的にも不利である。また本手法は、市販の有機ポリマーを用いた有機無機複合体の合成には適用できないという欠点を有する。

【0008】

第3の手法は、有機ポリマーとその有機ポリマーと強く相互作用する置換基を有する金属アルコキシド(シルセスキオキサン)を用いる手法である。具体的には、ポリスチレンとフェニルトリメトキシシランの組み合わせ(相互作用)、ポリスチレンスルホン酸とアミノ基含有トリアルコキシシランの組み合わせ(カチオン-アニオン相互作用)等の場合に、透明な有機無機複合体が得られることが報告されている(例えば特許文献5参照)。

【0009】

第3の手法は、第1および第2の手法と比較して、有機ポリマーの適用範囲が広いという長所を有する。しかし、第3の手法により得られた有機無機複合体は、生成する無機酸化物はシリカではなくポリシルセスキオキサンとなるため、無機化合物本来の長所である機械的強度、耐熱性、熱寸度安定性等の向上を期待することが不可能となる。

【0010】

以上説明した3つの手法により、透明な有機無機複合体の合成が可能であるが、いずれの手法も透明な有機無機複合体を得るためには、有機ポリマーと無機物との間に強い相互作用が存在することが必要であった。それゆえ、有機ポリマーと無機物との組み合わせが限定されるという問題があった。また、アルコールに溶解しない有機ポリマーを用いた有機無機複合体の合成が困難であるという問題もあった。

したがって、有機ポリマーと無機化合物との間に強い相互作用がない場合においても、また有機ポリマーがアルコールに溶解しない場合において透明な有機無機複合体を得るための新たな手法の開発が望まれていた。

【特許文献1】特開平5-310413号公報(特許請求の範囲)

【特許文献2】特開平5-310994号公報(特許請求の範囲)

【特許文献3】特開平11-255883号公報(請求項1、[0036]~[0052]、[0066]~[0075])

【特許文献4】特開2002-327024号公報(請求項1、[0065]~[0070])

【特許文献5】特開2000-256539号公報(特許請求の範囲)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は上記課題に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、有機ポリマーと無機化合物との間に強い相互作用がない場合や有機ポリマーがアルコールに溶解しない場合においても優れた耐溶剤性を有する有機無機複合体およびその製造方法を提供することにある。

本発明のもう一つの目的は、優れた透明性および耐溶剤性を有する光学フィルムを提供

10

20

30

40

50

することにある。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者は、有機ポリマーと無機化合物との組み合わせにおいて、相互作用を有しない場合やアルコールに溶解しない場合においてもゾルゲル反応を行える手法につき鋭意検討した。本発明者は、金属アルコキシドとしてテトラエトキシシラン、アルコールに溶解しない有機ポリマーとして芳香族性ポリエステルおよびポリメタクリル酸エステルをそれぞれ選択し、種々の溶媒中で有機無機複合体の合成法を検討した結果、ある種の溶媒を用いた場合には、有機ポリマーと無機化合物との間に強い相互作用を有しない組み合わせの場合においても、透明な有機無機複合体が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

10

【0013】

すなわち、本発明の目的は、以下の有機無機複合体およびその製造方法により達成される。

【発明の効果】

【0015】

本発明は、水素結合受容性パラメータ(値)が0.6~1.0であるアミド系溶媒、尿素系溶媒、スルホキシド系溶媒、アミン系溶媒およびリン酸系溶媒からなる群から選ばれる少なくとも一種を全有機溶媒中に50質量%以上含む有機溶媒に、該有機溶媒の全質量に対して5~30質量%の芳香族性ポリエステルまたはポリメタクリル酸エステルを溶解した状態で、金属アルコキシドのゾルゲル反応を行うことにより得られる。これにより本発明によれば、有機ポリマーと無機化合物との間に強い相互作用を有しない組み合わせの場合においても、透明な有機無機複合体を提供できる。

20

【0016】

また、本発明の光学フィルムは、前記有機無機複合体からなるフィルムであるため、本発明によれば優れた透明性と耐溶剤性とを併有する光学フィルムを提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

以下に本発明の有機無機複合体および該複合体を用いた光学フィルムについて説明する。

30

なお、本明細書において「~」は、その前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味として使用される。

【0018】

[有機無機複合体およびその製造方法]

<有機溶媒>

本発明で用いられる有機溶媒は、水素結合受容性パラメータ(値)が0.6~1.0であるアミド系溶媒、尿素系溶媒、スルホキシド系溶媒、アミン系溶媒およびリン酸系溶媒からなる群から選ばれる少なくとも一種を含有する。これらの有機溶媒は、他の有機溶媒と比較して反応中間生成物のシラノール基との強い水素結合を形成可能であるため、有機ポリマーと無機化合物と間に強い相互作用がない場合であっても、透明性を維持する上で好ましい。

40

【0019】

アミド系溶媒としては、例えば、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルクロロアセトアミドなどが挙げられる。また、尿素系溶媒としては、例えば、テトラメチル尿素、テトラエチル尿素などが挙げられる。また、スルホキシド系溶媒としては、例えば、ジメチルスルホキシド、ジフェニルスルホキシド、ジ-n-ブチルスルホキシドなどが挙げられる。また、アミン系溶媒としては、例えば、トリメチルアミン、ピリジン、4-メチルピリジン、2,6-ジメチルピリジン、2,4,6-トリメチルピリジン、キノリン、4-ジメチルアミノピリジンなどが挙げられる。また、リン酸系溶媒としては、例えば、トリエチルリン酸、ヘキサメチルリン酸トリアミド、

50

トリフェニルホスフィンオキシド、トリメチルリン酸、トリメチルホスフィンオキシドなどが挙げられる。

【0020】

本発明で用いられる有機溶媒は、上記アミド系溶媒等のみからなる態様と、それ以外の有機溶媒との混合溶媒からなる態様とを有する。有機溶媒が上記アミド系溶媒等のみからなる態様の場合、各溶媒を単独かなる場合と複数の溶媒を混合してなる場合のいずれであってもよい。また、上記アミド系溶媒等以外の溶媒との混合溶媒からなる態様の場合、有機溶媒中にアミド系溶媒、尿素系溶媒、スルホキシド系溶媒、アミン系溶媒およびリン酸系溶媒から選ばれる少なくとも一種を有機溶媒の全質量に対して50質量%以上含むことが好ましく、70質量%以上含むことがより好ましく、90質量%以上含むことがさらに好ましい。有機溶媒の全質量に対してアミド系溶媒等が50質量%以上含むことにより、反応中間生成物のシラノール基との強い水素結合を形成することができる。

10

【0021】

本発明で用いられる有機溶媒の水素結合受容性パラメータ(以下「値」という)は、0.6以上であり、0.7以上であることがより好ましく、0.75以上であることがさらに好ましい。値は、M. J. Kamlet, J. L. M. Abboud, R. W. Taft, Prog. Phys. Org. Chem., 13(1981)の485頁に記載された手法による測定値として定義され、有機溶媒の水素結合形成能の強さ(水素結合受容能)を表す指標となり、標準的な有機溶媒の値が上記文献の表35に記載されている。本発明では、有機溶媒の値が0.6以上であるため、反応中間生成物のシラノール基との強い水素結合を形成することができる。また値

20

【0022】

値が0.6以上である有機溶媒として、例えば、アミド系溶媒であるジメチルアセトアミド(値=0.76)、ジメチルホルムアミド(値=0.69)またはN-メチルピロリドン(値=0.77)、尿素系溶媒であるテトラメチル尿素(値=0.78)、スルホキシド系溶媒であるジメチルスルホキシド(値=0.76)、リン酸系溶媒であるトリエチルリン酸(値=0.77)などを用いることが好ましく、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、テトラメチル尿素またはトリエチルリン酸を用いることはより好ましく、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンまたはテトラメチル尿素を用いることがさらに好ましい。

30

【0023】

<有機ポリマー>

本発明で用いられる有機ポリマーは、芳香族性ポリエステルまたはポリメタクリル酸エステルである。

なお、プレポリマーとして上記有機溶媒に5質量%以上溶解するが、ポリマーとしては5質量%未満の溶解度を有する有機ポリマー(例えば、不溶性ポリイミドや熱硬化性樹脂など)は、本発明における有機ポリマーの範囲には含まれない。

【0024】

本発明で用いられる有機ポリマーは、最も好ましくはポリアリレート樹脂である。

【0025】

本発明で用いられる有機ポリマーは、単独または複数の有機ポリマーを組み合わせることができる。また、ランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体などの複数のモノマー成分からなる有機ポリマーを用いることができる。

40

【0026】

本発明で用いられる有機ポリマーは、上記有機溶媒の全質量に対して5質量%以上溶解することができ、7質量%以上溶解できることが好ましく、10質量%以上溶解できることがさらに好ましい。一方、有機ポリマーの溶解度の上限は、有機溶媒中で金属アルコキシドとのゾルゲル反応が行える範囲内であればよく、30質量%以下であることが好ましく、20質量%以下であることがさらに好ましい。有機ポリマーの含有量が5質量%以上であれば、フィルム作製時に多量の溶媒を蒸発させる場合であっても、乾燥負荷が大きく

50

なることはない。一方、有機ポリマーの含有量が30質量%以下であれば、溶液粘度が大きくなりすぎることなく、良好に攪拌することができる。

【0027】

<金属酸化物>

本発明の有機無機複合体を構成する金属酸化物は、金属アルコキシド系化合物と水とを反応させて金属アルコキシド系化合物に含まれるアルコキシ基を水酸基に変換すると同時に重縮合させて得られた、ヒドロキシ金属基を有する重合体を脱水反応または脱アルコール反応により共有結合を形成して三次元的に架橋させることにより得られる。ゾルゲル反応の出発原料としては、金属錯体系化合物を金属アルコキシド系化合物の代替として用いてもよく、または金属アルコキシド系化合物と併用してもよい。

10

【0028】

金属アルコキシド系化合物としては、金属元素にすべてアルコキシ基のみが結合した場合、すなわちメトキシド、エトキシド、イソプロポキシド等のみならず、その一部がメチル基、エチル基等に置換したものの、例えば、モノメチルアルコキシド、モノエチルアルコキシド等も含まれる。さらに金属錯体系化合物としては、金属原子にすべてアセチルアセトン基のみが結合した場合のみならず、その一部がメチルアルコキシ基、エチルアルコキシ基等に置換したのも含まれる。

【0029】

前記金属アルコキシド系化合物または金属錯体化合物を形成する金属元素としては、Si、Ti、AlおよびZrからなる群から選ばれる少なくとも一種の金属を用いることが好ましい。

20

【0030】

金属アルコキシド系化合物の具体例としては、テトラメトキシシラン〔Si(OCH₃)₄〕、テトラエトキシシラン〔Si(OC₂H₅)₄〕、メチルトリエトキシシラン〔(CH₃)Si(OC₂H₅)₃〕、メチルトリメトキシシラン〔(CH₃)Si(OCH₃)₃〕、チタンテトライソプロポキシド〔Ti(O-iso-C₃H₇)₄〕、チタンアセチルアセトネート〔Ti(CH₃COCHCOCH₃)₄〕、アルミニウムトリセカンダリーブトキシド〔Al(O-sec-C₄H₉)₃〕、ジルコニウムノルマルブトキシド〔Zr(O-n-C₄H₉)₄〕、ジルコニウムアセチルアセトネート〔Zr(CH₃COCHCOCH₃)₄〕等が好ましい。反応速度および価格の観点からアルコキシシラン類が好ましく、特に好ましくはテトラエトキシシランである。

30

【0031】

金属アルコキシド系化合物の代替として用いられる金属錯体系化合物は、一般式R¹⁰OH(式中、R¹⁰は炭素数1~6のアルキル基を示す)で表されるアルコールと、R¹¹COCH₂COR¹²(式中、R¹¹は炭素数1~6のアルキル基、R¹²は炭素数1~5のアルキル基又は炭素数1~16のアルコキシ基を示す)で表されるジケトンとを配位子とした金属であれば特に制限なく好適に用いることができる。この範疇であれば、2種以上の金属キレート化合物を併用してもよい。

【0032】

本発明の金属キレート化合物として特に好ましいものは、中心金属にAl、Ti、Zrを有するものであり、一般式Zr(OR¹⁰)_{p1}(R¹¹COCHCOR¹²)_{p2}、Ti(OR¹⁰)_{q1}(R¹¹COCHCOR¹²)_{q2}及びAl(OR¹⁰)_{r1}(R¹¹COCHCOR¹²)_{r2}で表される化合物群から選ばれるものが好ましい。

40

【0033】

金属キレート化合物中のR¹⁰及びR¹¹は、同一または異なってもよく炭素数1~6のアルキル基、具体的にはエチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、フェニル基などである。また、R¹²は、前記と同様の炭素数1~6のアルキル基のほか、炭素数1~16のアルコキシ基、例えばメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、iso-プロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ラウリル基、ステアリル基などである。また、金属

50

キレート化合物中の $p_1 \sim r_2$ は 4 又は 6 座配位となるように決定される整数を表す。

【0034】

これらの金属キレート化合物の具体例としては、トリ - n - ブトキシエチルアセトアセテートジルコニウム、ジ - n - ブトキシビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、 n - ブトキシトリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、テトラキス (n - プロピルアセトアセテート) ジルコニウム、テトラキス (アセチルアセトアセテート) ジルコニウム、テトラキス (エチルアセトアセテート) ジルコニウムなどのジルコニウムキレート化合物；ジイソプロポキシ・ビス (エチルアセトアセテート) チタニウム、ジイソプロポキシ・ビス (アセチルアセテート) チタニウム、ジイソプロポキシ・ビス (アセチルアセトン) チタニウムなどのチタニウムキレート化合物；ジイソプロポキシエチルアセトアセテートアルミニウム、ジイソプロポキシアセチルアセトナートアルミニウム、イソプロポキシビス (エチルアセトアセテート) アルミニウム、イソプロポキシビス (アセチルアセトナート) アルミニウム、トリス (エチルアセトアセテート) アルミニウム、トリス (アセチルアセトナート) アルミニウム、モノアセチルアセトナート・ビス (エチルアセトアセテート) アルミニウムなどのアルミニウムキレート化合物などが挙げられる。これらの金属キレート化合物のうち好ましいものは、トリ - n - ブトキシエチルアセトアセテートジルコニウム、ジイソプロポキシビス (アセチルアセトナート) チタニウム、ジイソプロポキシエチルアセトアセテートアルミニウム、トリス (エチルアセトアセテート) アルミニウムである。これらの金属キレート化合物は、1 種単独であるいは 2 種以上混合して使用することができる。また、これらの金属キレート化合物の部分加水分解物を使用することもできる。

10

20

【0035】

次に、アルコキシシランから酸化ケイ素を得るための具体的方法を説明する。

本発明において、酸化ケイ素を得るためにオルガノシランを好適に用いることができる。オルガノシランは、分子内に少なくとも 1 つの加水分解によりシラノールを与えることのできる官能基を有するシラン化合物を表し、上記金属酸化物中では、加水分解、縮合して得られる加水分解物および/または部分縮合物となり、該金属酸化物中における結合剤としての働きをするものである。

一般的には式 $(R)_4Si$ で表される化合物が好ましく用いられる。式中、 R は炭化水素基 (例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基またはアリール基で、これらの基は置換基を有していてもよい)、アルコキシシル基、オキシアシル基またはハロゲン原子を表す。

30

1 分子中の 4 個の R はこの定義の範疇であれば互いに同じであっても異なってもよく、自由に組み合わせる選択することができるが、4 つが同時に炭化水素基になることはなく、好ましくは 1 分子中に同時に存在する炭化水素基は 2 つ以下である。

【0036】

これらのオルガノシランの中でアルコキシシラン類が特に好ましく用いられる。例としては、一般式 $Si(OR^1)_x(R^2)_{4-x}$ で表されるアルコキシシランである。かかるアルコキシシラン中の R^1 は、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基または炭素数 1 ~ 4 のアシル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、 n - プロピル基、iso - プロピル基、 n - ブチル基、sec - ブチル基、tert - ブチル基、アセチル基などが挙げられる。また、 R^2 は、炭素数 1 ~ 10 の有機基が好ましく、例えばメチル基、エチル基、 n - プロピル基、iso - プロピル基、 n - ブチル基、tert - ブチル基、 n - ヘキシル基、シクロヘキシル基、 n - オクチル基、tert - オクチル基、 n - デシル基、フェニル、ビニル基、アリル基等などの無置換の炭化水素基、 $-$ クロロプロピル基、 CF_3CH_2- 、 $CF_3CH_2CH_2-$ 、 $C_3F_7CH_2CH_2CH_2-$ 、 $H(CF_2)_4CH_2OCH_2CH_2CH_2-$ 、 $-$ グリシドキシプロピル基、 $-$ メルカプトプロピル基、3, 4 - エポキシシクロヘキシルエチル基、 $-$ メタクリロイルオキシプロピル基などの置換炭化水素基が挙げられる。 x は 2 ~ 4 の整数が好ましい。

40

【0037】

これらのアルコキシシランの具体例を以下に示す。

50

x = 4 のもの（以下 4 官能オルガノシランと称す）としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ - n - プロポキシシラン、テトラ - i - プロポキシシラン、テトラ - n - ブトキシシラン、テトラアセトキシシランなどが挙げられる。

【 0 0 3 8 】

x = 3 のもの（以下 3 官能オルガノシランと称す）としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、n - プロピルトリメトキシシラン、n - プロピルトリエトキシシラン、iso - プロピルトリメトキシシラン、iso - プロピルトリエトキシシラン、 - クロロプロピルトリメトキシシラン、 - クロロプロピルトリエトキシシラン、 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 - メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 - メルカプトプロピルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、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, 4 - エポキシシクロヘキシルエチルトリエトキシシラン、 $C_2F_5OCH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 、 $C_2F_5OCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 、 $C_2F_5OCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 、 $C_3F_7OCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 、 $(CF_3)_2CHOCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 、 $C_4F_9CH_2OCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 、 $H(CF_2)_4CH_2OCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 、3 - (パーフルオロシクロヘキシルオキシ)プロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【 0 0 3 9 】

x = 2 のもの（以下 2 官能オルガノシランと称す）としては、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジ - n - プロピルジメトキシシラン、ジ - n - プロピルジエトキシシラン、ジ - iso - プロピルジメトキシシラン、ジ - iso - プロピルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジビニルジエトキシシラン、 $(CF_3CH_2CH_2)_2Si(OCH_3)_2$ 、 $(C_3F_7OCH_2CH_2CH_2)_2Si(OCH_3)_2$ 、 $[H(CF_2)_6CH_2OCH_2CH_2CH_2]_2Si(OCH_3)_2$ 、 $(C_2F_5CH_2CH_2)_2Si(OCH_3)_2$ などを挙げる事ができる。

【 0 0 4 0 】

上記のオルガノシランは 1 種単独で使用してもよいし、2 種以上を併用することもできる。

【 0 0 4 1 】

次に、本発明の有機無機複合体の製造方法について説明する。

本発明の有機無機複合体は、アミド系溶媒、尿素系溶媒、スルホキッド系溶媒、アミン系溶媒およびリン酸系溶媒からなる群から選ばれる少なくとも一種を有機溶媒の全質量に対して 50 質量%以上を含有する有機溶媒に、該有機溶媒の全質量に対して 5 ~ 30 質量%の有機ポリマーを溶解した溶液に、上述の方法で調製したオルガノシランを一構成成分として添加したものを基材上に塗布し、硬化して作製できる。前記溶液にはこれらのオルガノシラン類の外に、必要に応じて下記の様々な化合物を添加できる。

【 0 0 4 2 】

- (a) 加水分解・縮合触媒（ゾルゲル触媒）
- (b) キレート配位子化合物
- (c) 水

【 0 0 4 3 】

以下に併用可能な各種添加物について詳細に説明する。

【 0 0 4 4 】

- (a) ゾルゲル触媒

ゾル液には、オルガノシラン類の加水分解 / 部分縮合反応を促進する目的で、種々の触媒化合物を用いることができる。用いられる触媒は特に制限はなく、用いたゾル液の構成成分に応じて適量を使用すればよい。

一般に有効なゾルゲル触媒は、下記 (a 1) ~ (a 5) の化合物であり、これらの中か

10

20

30

40

50

ら好ましい化合物を必要量添加することができる。また、これらの群から選ばれる2種以上を互いの促進効果が阻害しない範囲内で適宜選択して併用することもできる。

【0045】

(a1) 無機酸または有機酸

無機酸としては、塩酸、臭化水素、ヨウ化水素、硫酸、亜硫酸、硝酸、亜硝酸、燐酸、亜燐酸などが挙げられる。また、有機酸としては、カルボン酸類（蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、コハク酸、シクロヘキサンカルボン酸、オクタン酸、マレイン酸、2-クロロプロピオン酸、シアノ酢酸、トリフルオロ酢酸、パーフルオロオクタン酸、安息香酸、ペンタフルオロ安息香酸、フタル酸など）、スルホン酸類（メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸）、p-トルエンスルホン酸、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸など）、燐酸・ホスホン酸類（燐酸ジメチルエステル、フェニルホスホン酸など）、ルイス酸類（三フッ化ホウ素エーテラート、スカンジウムトリフレート、アルキルチタン酸、アルミン酸など）、ヘテロポリ酸（燐モリブデン酸、燐タングステン酸など）が挙げられる。

10

【0046】

(a2) 無機塩基または有機塩基

無機塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、アンモニアなどが挙げられる。また、有機塩基としては、アミン類（エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、トリエチルアミン、ジブチルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン、エタノールアミン、ジアザピシクロウンデセン、キヌクリジン、アニリン、ピリジンなど）、ホスフィン類（トリフェニルホスフィン、トリメチルホスフィンなど）、金属アルコキサイド（ナトリウムメチラート、カリウムエチラートなど）などが挙げられる。

20

【0047】

(a3) 金属キレート化合物

一般式 $R^{10}OH$ （式中、 R^{10} は炭素数1～6のアルキル基を示す）で表されるアルコールと、 $R^{11}COCH_2COR^{12}$ （式中、 R^{11} は炭素数1～6のアルキル基、 R^{12} は炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～16のアルコキシ基を示す）で表されるジケトンに配位子とした金属であれば特に制限なく好適に用いることができる。この範疇であれば、2種以上の金属キレート化合物を併用してもよい。

30

本発明の金属キレート化合物として特に好ましいものは、中心金属にAl、Ti、Zrを有するものであり、一般式 $Zr(OR^{10})_{p_1}(R^{11}COCHCOR^{12})_{p_2}$ 、 $Ti(OR^{10})_q$ 、 $Al(OR^{10})_{r_1}(R^{11}COCHCOR^{12})_{r_2}$ および $Al(OR^{10})_{r_1}(R^{11}COCHCOR^{12})_{r_2}$ で表される化合物群から選ばれるものが好ましく、前記(a)成分の縮合反応を促進する作用をなす。

【0048】

金属キレート化合物中の R^{10} および R^{11} は、同一または異なってもよく炭素数1～6のアルキル基、具体的にはエチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、フェニル基などである。また、 R^{12} は、前記と同様の炭素数1～6のアルキル基のほか、炭素数1～16のアルコキシ基、例えばメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、iso-プロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ラウリル基、ステアリル基などである。また、金属キレート化合物中のp1～r2は4または6座配位となるように決定される整数を表す。

40

【0049】

これらの金属キレート化合物の具体例としては、トリ-n-ブトキシエチルアセトアセテートジルコニウム、ジ-n-ブトキシビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、n-ブトキシトリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、テトラキス（n-プロピルアセトアセテート）ジルコニウム、テトラキス（アセチルアセトアセテート）ジルコニ

50

ウム、テトラキス(エチルアセトアセテート)ジルコニウムなどのジルコニウムキレート化合物;ジイソプロポキシビス(エチルアセトアセテート)チタニウム、ジイソプロポキシビス(アセチルアセテート)チタニウム、ジイソプロポキシビス(アセチルアセトン)チタニウムなどのチタニウムキレート化合物;ジイソプロポキシエチルアセトアセテートアルミニウム、ジイソプロポキシアセチルアセトナートアルミニウム、イソプロポキシビス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、イソプロポキシビス(アセチルアセトナート)アルミニウム、トリス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、トリス(アセチルアセトナート)アルミニウム、モノアセチルアセトナート・ビス(エチルアセトアセテート)アルミニウムなどのアルミニウムキレート化合物などが挙げられる。これらの金属キレート化合物のうち好ましいものは、トリ-n-ブトキシエチルアセトアセテートジルコニウム、ジイソプロポキシビス(アセチルアセトナート)チタニウム、ジイソプロポキシエチルアセトアセテートアルミニウム、トリス(エチルアセトアセテート)アルミニウムである。これらの金属キレート化合物は、1種単独であるいは2種以上混合して使用することができる。また、これらの金属キレート化合物の部分加水分解物を使用することもできる。

10

【0050】

(a4) 有機金属化合物

有機金属化合物の種類は特に制限されないが、有機遷移金属は活性が高いため好ましい。中でもスズの化合物は優れた安定性および活性を有するため特に好ましい。これらの具体例としては、 $(C_4H_9)_2Sn(OCO C_{11}H_{23})_2$ 、 $(C_4H_9)_2Sn(OCOCH=CHCOOC_4H_9)_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(OCO C_{11}H_{23})_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(OCOCH=CHCOOC_4H_9)_2$ 、 $Sn(OCO C_8H_{17})_2$ などのカルボン酸型有機スズ化合物; $(C_4H_9)_2Sn(SCH_2COOC_8H_{17})_2$ 、 $(C_4H_9)_2Sn(SCH_2COOC_8H_{17})_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(SCH_2CH_2COOC_8H_{17})_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COOC_{12}H_{25})_2$ 等のメルカプチド型やスルフィド型の有機スズ化合物、 $(C_4H_9)_2SnO$ 、 $(C_8H_{17})_2SnO$ または $(C_4H_9)_2SnO$ 、 $(C_8H_{17})_2SnO$ などの有機スズオキシドとエチルシリケートマレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、フタル酸ジオクチルなどのエステル化合物との反応生成物などの有機スズ化合物などが挙げられる。

20

【0051】

(a5) 金属塩類

金属塩類としては、有機酸のアルカリ金属塩(例えばナフテン酸ナトリウム、ナフテン酸カリウム、オクタン酸ナトリウム、2-エチルヘキサン酸ナトリウム、ラウリル酸カリウムなど)が好ましく用いられる。ゾルゲル触媒化合物の溶液中における金属塩類の含有率は、ゾル液の原料であるオルガノシランの質量に対して0.01~50質量%、好ましくは0.1~50質量%、さらに好ましくは0.5~10質量%である。

30

【0052】

(b) キレート配位子化合物

ゾル液に金属錯体化合物を用いる場合、硬化反応速度の調節や液安定性向上の観点でキレート配位能のある化合物を用いることも好ましい。好ましく用いられるものとしては一般式 $R^{10}COCH_2COR^{11}$ で表される -ジケトン類および/または -ケトエステル類であり、前記溶液の安定性向上剤として作用するものである。すなわち、前記促進液中に存在する金属キレート化合物(好ましくはジルコニウム、チタニウムおよび/またはアルミニウム化合物)中の金属原子に配位することにより、これらの金属キレート化合物による(a)成分の縮合反応を促進する作用を抑制し、得られる膜の硬化速度をコントロールするものと考えられる。 R^{10} および R^{11} は、前記金属キレート化合物を構成する R^{10} および R^{11} と同義であるが、使用に際して同一構造である必要はない。

40

【0053】

この -ジケトン類および/または -ケトエステル類の具体例としては、アセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸-n-プロピル、アセト酢酸-i-プロピル、アセト酢酸-n-ブチル、アセト酢酸-sec-ブチル、アセト酢酸-tert

50

- ブチル、2, 4 - ヘキサンジオン、2, 4 - ヘプタンジオン、3, 5 - ヘプタンジオン、2, 4 - オクタンジオン、2, 4 - ノナンジオン、5 - メチルヘキサンジオンなどを挙げることができる。これらのうち、アセト酢酸エチルおよびアセチルアセトンが好ましく、特にアセチルアセトンが好ましい。これらの β -ジケトン類および/または α -ケトエステル類は、1種単独でまたは2種以上を混合して使用することもできる。かかる β -ジケトン類および/または α -ケトエステル類は、金属キレート化合物1モルに対し2モル以上、好ましくは3~20モルである。 β -ジケトン類および/または α -ケトエステル類を2モル以上使用すれば、得られる組成物の保存安定性が維持できる。

【0054】

(c) 水

本発明の好ましいゾル液には、前記(a)成分の加水分解・縮合反応用として水を添加する。水の使用量は、(a)オルガノシラン成分1モルに対し、通常、1.2~3.0モル、好ましくは1.3~2.0モル程度である。本発明において好ましいゾル液は、その全固形分濃度が0.1~50質量%、好ましくは1~40質量%である。固形成分濃度が50質量%を超えると、前記溶液の保存安定性が悪化して好ましくない。

【0055】

本発明の有機無機複合体は、有機無機複合体中における無機成分の質量は、好ましくは0.1~50質量%であり、より好ましくは1~30質量%であり、さらに好ましくは5~20質量%である。無機成分の質量がこの範囲以下である場合、無機化合物の長所である機械的強度、耐熱性、熱寸度安定性等が向上するという効果が、有機無機複合体に反映され難い。一方、無機成分の質量がこの範囲以上である場合、有機無機複合体の脆性が悪化してしまう。

【0056】

上記のように調製した溶液は、基材上に塗布し、硬化することにより有機無機複合体を得ることができる。本発明における塗布方法および硬化方法は特に限定されない。塗布方法としては、バンド流延法、ドラム流延法、ガラス板流延法、ディップコーティング法、スピコーティング法などが挙げられるが、バンド流延法、ドラム流延法、ガラス板流延法を用いることが好ましい。また硬化方法としては、加熱による硬化法、マイクロ波照射による硬化法などが挙げられるが、加熱による硬化法を用いることが好ましい。

【0057】

[光学フィルム]

本発明の光学フィルムは、本発明の有機無機複合体からなるフィルムである。本発明のフィルムの厚みは特に制限されないが、好ましくは20~200 μm であり、より好ましくは50~150 μm であり、さらに好ましくは75~125 μm である。

【0058】

本発明のフィルムは、厚みが100 μm である場合における550nmの光線透過率は、好ましくは50%以上であり、より好ましくは70%以上であり、さらに好ましくは85%以上である。550nmにおける光線透過率が85%以上の有機無機複合体は、透明性に優れるため、円偏光板・液晶表示素子、タッチパネル、有機EL素子などの画像表示素子の透明電極用基板として好適に用いることができる。

【0059】

本発明の光学フィルムは、アミド系溶媒等に有機ポリマーを溶解した状態で、ゾルゲル反応による加水分解および重縮合反応により金属酸化物を得て、該金属酸化物を含有する溶液を塗布、乾燥することにより作製できる。塗布方法としては、バンド流延法、ドラム流延法、ガラス板流延法、ディップコーティング法、スピコーティング法などが挙げられるが、バンド流延法、ドラム流延法、ガラス板流延法を用いることが好ましい。また硬化方法としては、加熱による硬化法、マイクロ波照射による硬化法などが挙げられるが、加熱による硬化法を用いることが好ましい。

【0060】

本発明の光学フィルム表面には用途に応じて他の層、または部品との密着性を高めるた

10

20

30

40

50

めに、フィルム基板表面をケン化、コロナ処理、火炎処理、グロー放電処理等の方法により処理することができる。さらに、光学フィルムの少なくとも片面に接着層、アンカー層を設けてもよい。また、光学フィルム表面には、平滑化のための平滑化層、耐傷性付与のためのハードコート層、耐光性を高めるための紫外線吸収層、フィルムの搬送性を改良させるための表面粗面化層など目的に応じて種々の公知の機能性層を設けることもできる。

【0061】

本発明の光学フィルムは、少なくとも片面に透明導電層を積層することができる。透明導電層としては、公知の金属膜、金属酸化物膜等が適用できるが、中でも透明性、導電性、および機械的特性の観点からは金属酸化物膜が好ましい。例えば、不純物としてスズ、テルル、カドミウム、モリブデン、タングステン、フッ素、亜鉛、ゲルマニウム等を添加した酸化インジウム、酸化カドミウム及び酸化スズ、不純物としてアルミニウムを添加した酸化亜鉛、酸化チタン等の金属酸化物膜が挙げられる。中でも酸化スズを主とし、酸化亜鉛を2～15重量%含有した酸化インジウムの薄膜（ITO膜）が、透明性と導電性に優れており、好ましく用いることができる。

【0062】

[画像表示素子]

本発明の透明な有機無機複合体の用途は特に限定されないが、優れた光学特性性を有するため、画像表示素子の透明電極用基板として好適に用いることができる。ここでいう「画像表示素子」とは、円偏光板・液晶表示素子、タッチパネル、有機EL素子などを意味する。

【0063】

<円偏光板>

本発明の光学フィルム上に透明導電層を形成した透明電極用基板を作製した場合、この透明電極用基板の上に / 4板と偏光板を積層し、円偏光板を作成することができる。この場合、 / 4の遅相軸と偏光板の吸収軸とが45°になるように積層する。このような円偏光板は、長手方向（MD）に対し45°方向に延伸されているものを用いることが好ましく、例えば、特開2002-865554号公報に記載のものを好適に用いることができる。

【0064】

<液晶表示素子>

反射型液晶表示装置は、下から順に、下基板、反射電極、下配向膜、液晶層、上配向膜、透明電極、上基板、 / 4板、そして偏光膜からなる構成を有する。本発明の光学フィルム上に透明電極層を形成した透明電極用基板は、前記装置における透明電極および上基板として用いることができる。カラー表示の場合には、さらにカラーフィルター層を反射電極と下配向膜との間、または上配向膜と透明電極との間に設けることが好ましい。

【0065】

透過型液晶表示装置は、下から順に、バックライト、偏光板、 / 4板、下透明電極、下配向膜、液晶層、上配向膜、上透明電極、上基板、 / 4板および偏光膜からなる構成を有する。このうち本発明の光学フィルム上に透明導電層を形成した透明電極用基板を作製した場合、前記上透明電極および上基板として使用することができる。カラー表示の場合には、さらにカラーフィルター層を下透明電極と下配向膜との間、または上配向膜と透明電極との間に設けることが好ましい。

【0066】

液晶セルは特に限定されないが、より好ましくはTN（Twisted Nematic）型、STN（Super Twisted Nematic）型またはHAN（Hybrid Aligned Nematic）型、VA（Vertically Alignment）型、ECB型（Electrically Controlled Birefringence）、OCB型（Optically Compensatory Bend）、CPA型（Continuous Pinwheel Alignment）であることが好ましい。

【0067】

<タッチパネル>

タッチパネルは、特開平5-127822号公報、特開2002-48913号公報等に記載されたものに適用することができる。

【0068】

<有機EL素子>

本発明の光学フィルムは、必要に応じてガスバリア層、TFTを設け、透明電極付基板として有機EL表示用途に使用できる。

有機EL表示素子としての具体的な層構成としては、陽極/発光層/透明陰極、陽極/発光層/電子輸送層/透明陰極、陽極/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/透明陰極、陽極/正孔輸送層/発光層/透明陰極、陽極/発光層/電子輸送層/電子注入層/透明陰極、陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/電子注入層/透明陰極等が挙げられる。

10

【0069】

本発明の光学フィルムを有機EL素子等に用いる場合には、特開平11-335661号、特開平11-335368号、特開2001-192651号、特開2001-192652号、特開2001-192653号、特開2001-335776号、特開2001-247859号、特開2001-181616号、特開2001-181617号、特開2002-181816号、特開2002-181617号、特開2002-056976号の各公報記載の内容、および特開2001-148291号、特開2001-221916号、特開2001-231443号各公報と併せて用いることが好ましい。

【実施例】

20

【0070】

以下実施例に基づき詳細に説明する。ここで、本実施例は本発明の方法を効果的に実施することができるものであるが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0071】

[実施例1]

有機ポリマーとして、ポリアリレート樹脂「U-100」(ユニチカ社製)を用いた。また溶媒としては、テトラメチル尿素(TMU: =0.78)、N-メチルピロリドン(NMP: =0.77)、ジメチルアセトアミド(DMAC: =0.76)、エタノール(=0.77)、シクロヘキサノン(=0.53)、アセトン(=0.48)、ジクロロエタン(=0.00)の8種類を用いた。

30

【0072】

1gのU-100を、19.0gの上記溶媒に加えて溶解性を確認した。その結果、溶媒がTMU、NMP、シクロヘキサノン、ジクロロメタンである場合には、加熱により均一に溶解し透明になった(以下「透明均一」という)。これに対し、溶媒がエタノール、アセトンである場合には、加熱しても透明均一にはならなかった。

【0073】

透明均一となったTMU溶液、NMP溶液、シクロヘキサノン溶液、ジクロロメタン溶液に対し、0.77gのテトラエトキシシラン、0.45gの水、0.07gのアルミニウム(III)ジイソプロポキシドエチルアセトアセテートを加え、室温で2時間攪拌した。その結果、TMU溶液、NMP溶液、シクロヘキサノン溶液の場合には透明均一となったが、ジクロロメタン溶液の場合には2相に分離し、シリカ粒子生成に基づくと思われる白濁が観察された。

40

【0074】

透明均一となったTMU溶液、NMP溶液、シクロヘキサノン溶液を、各々15gずつ秤量し、シランカップリング処理した直径8.5cmのガラスシャーレ上にキャストし、各々の溶媒の沸点より20低い温度で2時間乾燥させ、さらに減圧下130で2日間乾燥させることにより、厚み100μmのフィルムを得た。このフィルムの550nmの光線透過率を分光光度計により測定した。得られた結果を表1に示す。

【0075】

【表 1】

試料	溶媒 (β 値)	溶液の状態	光線透過率 (550nm)	備考
試料 1	TMU (0.78)	均一溶解	91%	本発明
試料 2	NMP (0.77)	均一溶解	90%	本発明
試料 3	エタノール (0.77)	不溶解	—	比較例
試料 4	シクロヘキサノン (0.53)	均一溶解	0%	比較例
試料 5	アセトン (0.48)	不溶解	—	比較例
試料 6	ジクロロメタン (0.00)	2相分離、白濁	—	比較例

【0076】

10

表 1 より、 $\beta = 0.78$ である TMU 溶液、 $\beta = 0.77$ である NMP 溶液から得られた有機無機複合体からなるフィルム（試料 1 および 2）は透明であった。これに対し、 $\beta = 0.53$ であるシクロヘキサノン溶液から得られた有機無機複合体からなるフィルム（試料 4）は不透明であった。

これより有機ポリマーとして U-100 を用いた場合、 β 値が 0.6 以上である溶媒中におけるゾルゲル反応により、透明な有機無機複合体が得られること分かる。

なお、 β 値が 0.6 以上である溶媒中におけるゾルゲル反応により、透明な有機無機複合体が得られる理由は明らかではないが、テトラエトキシシランとアミド基を有するポリマーから透明な有機無機複合体が得られるメカニズム、すなわち「シリカゲルマトリックス中のシラノール残基と、有機ポリマー中のアミドカルボニル基との水素結合による相互作用のために、有機ポリマーとシリカゲルとの分子レベルで均一に混合する」という知見から類推すると、「加水分解および縮合により生じたシリカゲルオリゴマーのシラノール残基が、水素結合受容性の高い溶媒（ $\beta = 0.6$ ）により安定化されるために、溶媒中および乾燥過程において、有機ポリマーとシリカの相分離が抑制され、透明な有機無機複合材料が得られる」というメカニズムが推測できる。

20

【0077】

[実施例 2]

有機ポリマーとして、U-100 の代わりに、ポリメタクリル酸メチル（PMMA：平均分子量 35 万；Aldrich 社製）を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法により有機無機複合体を合成し、光学フィルムを作製して光学特性を検討した。

30

【0078】

1 g の PMMA を、19.0 g の上記溶媒に加え、溶解性を確認した。溶媒が DMAc、アセトン、ジクロロメタンの場合、加熱により透明均一となった。一方、溶媒が TMU、NMP、エタノール、シクロヘキサノンの場合、加熱しても透明均一とはならなかった。

【0079】

透明均一となった DMAc 溶液、アセトン溶液、ジクロロメタン溶液に対し、0.77 g のテトラエトキシシラン、0.45 g の水、0.07 g のアルミニウム(III)ジイソプロポキシドエチルアセトアセテートを加え、室温で 2 時間攪拌した。その結果、DMAc 溶液、アセトン溶液は透明均一となったが、ジクロロメタン溶液は 2 相に分離し、シリカ粒子生成に基づくと思われる白濁が観察された。

40

【0080】

透明均一となった DMAc 溶液、アセトン溶液を、各々 15 g ずつ秤量し、シランカップリング処理した直径 8.5 cm のガラスシャーレ上にキャストし、各々の溶媒の沸点より 20 低い温度で 2 時間乾燥させ、さらに減圧下 80 で 2 日間乾燥させることにより、厚み 100 μm のフィルムを得た。このフィルムの 550 nm の光線透過率を、分光光度計により測定した。得られた結果を表 2 に示す。

【0081】

【表 2】

試料	溶媒 (β 値)	溶液の状態	光線透過率 (550nm)	備考
試料 7	エタノール (0.77)	不溶解	—	比較例
試料 8	DMAc (0.76)	均一溶解	91%	本発明
試料 9	シクロヘキサノン (0.53)	不溶解	—	比較例
試料 10	アセトン (0.48)	均一溶解	0%	比較例
試料 11	ジクロロメタン (0.00)	2相分離、白濁	—	比較例

10

【0082】

表 2 より、 $\beta = 0.76$ である DMAc 溶液から得られた有機無機複合体からなるフィルム (試料 8) は透明であったのに対し、 $\beta = 0.48$ であるアセトン溶液から得られた有機無機複合体からなるフィルム (試料 10) は不透明であった。

これより有機ポリマーとして PMMA を用いた場合も、有機ポリマーとして U-100 を用いた場合と同様、 β 値が 0.6 以上である溶媒中におけるゾルゲル反応により、透明な有機無機複合体が得られることが分かった。

【0083】

[実施例 3]

実施例 1 および 2 において、ゾルゲル反応により透明な有機無機複合体として得られた試料 1、試料 2 および試料 8 について、ジクロロメタンへの溶解性を検討した。比較例として、コロイダルシリカを添加して透明な有機無機複合体として得られた試料 12 および試料 13 を用いた。

20

【0084】

なお、試料 12 および試料 13 は、以下のようにして調製した。

(試料 12)

1.0 g の U-100 を 9.0 g の NMP に溶解した後、0.37 g の MEK-ST (日産化学製の疎水性コロイダルシリカ分散液; コロイダルシリカの粒子サイズ約 15 nm) を加え均一溶液とした。この溶液を 7.5 g 秤量し、シランカップリング処理した直径 8.5 cm のガラスシャーレ上にキャストした後、170 で 2 時間乾燥させ、さらに減

30

(試料 13)

1.0 g の PMMA を 9.0 g のアセトンに溶解した後、0.37 g の MEK-ST を加え均一溶液とした。この溶液を 7.5 g 秤量し、シランカップリング処理した直径 8.5 cm のガラスシャーレ上にキャストした後、80 で 2 時間乾燥させ、さらに減圧下 80 で 2 日間乾燥させることにより、厚さ約 100 μm の透明フィルムを得た。

【0085】

ゾルゲル法により透明な有機無機有機複合体となった試料 1、試料 2、試料 8 ならびにコロイダルシリカ添加により透明な有機無機有機複合体となった試料 12 および試料 13 を、各々 0.1 g 秤量し、4.9 g のジクロロメタンを加え、室温で 24 時間攪拌した後の試料の状態を目視で観察した。得られた結果を表 3 に示す。

40

【0086】

【表 3】

	有機ポリマー／溶媒	有機無機複合体 合成法	ジクロロメタン中での 溶解性	備考
試料 1	U-100／TMU	ゾルゲル反応	不溶解	本発明
試料 2	U-100／NMP	ゾルゲル反応	不溶解	本発明
試料 8	PMMA／DMAc	ゾルゲル反応	不溶解	本発明
試料 1 2	U-100／NMP	コイダルシリカ添加	溶解	比較例
試料 1 3	PMMA／アセトン	コイダルシリカ添加	溶解	比較例

【 0 0 8 7 】

10

ゾルゲル法により透明な有機無機複合体として得られた試料 1、試料 2 および試料 8 は、いずれも U - 1 0 0 および P M M A の良溶媒であるジクロロメタンに溶解しなかったのに対し、コイダルシリカを添加して透明な有機無機複合体として得られた試料 1 2 および試料 1 3 は、いずれもジクロロメタンに溶解することが明らかとなった。

これよりゾルゲル法により得られた透明な有機無機複合体は、耐溶剤性に優れていることが分かった。

【 0 0 8 8 】

本発明により得られた、ゾルゲル法による透明な有機無機複合体が耐溶剤性に優れているという事実は、これらの有機無機複合体が I P N 様構造、すなわち、シリカと有機ポリマーとが共に連続構造を有している可能性を示唆している。

20

【産業上の利用可能性】

【 0 0 8 9 】

本発明の有機無機複合体は、優れた透明性および耐溶剤性を有するため、透明性および耐溶剤性を持つ光学フィルム材料として好適に利用することができる。また、本発明の光学フィルムは、優れた光学特性を有するため、各種の画像表示素子の透明電極用基板として好適に利用できる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
G 0 2 F 1/1333 (2006.01) G 0 2 F 1/1333 5 0 0

(56)参考文献 特開2002-284975(JP,A)
特開2003-171500(JP,A)
特開平05-310994(JP,A)
特開平11-255883(JP,A)
特開2005-187768(JP,A)
特開2000-256539(JP,A)
特開平07-090181(JP,A)
特開平05-310413(JP,A)
特開2002-327024(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 L 1 0 1 / 0 0
C 0 8 K 3 / 0 0
C 0 8 L 6 7 / 0 0
C 0 8 L 3 3 / 0 0