

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-46579
(P2009-46579A)

(43) 公開日 平成21年3月5日(2009.3.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 101/00 (2006.01)	CO8L 101/00	4FO06
CO8F 20/10 (2006.01)	CO8F 20/10	4F100
CO8J 7/04 (2006.01)	CO8J 7/04 CERZ	4J002
CO8K 9/02 (2006.01)	CO8J 7/04 CEZ	4J100
B32B 9/00 (2006.01)	CO8K 9/02	

審査請求 未請求 請求項の数 16 O L (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-213761 (P2007-213761)
(22) 出願日 平成19年8月20日 (2007.8.20)

(71) 出願人 000005968
三菱化学株式会社
東京都港区芝4丁目14番1号
(74) 代理人 100086911
弁理士 重野 剛
(72) 発明者 船山 勝矢
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番
地 株式会社三菱化学科学技術研究センタ
ー内
(72) 発明者 山川 朋子
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番
地 株式会社三菱化学科学技術研究センタ
ー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粒子含有組成物、粒子含有樹脂フィルム及びそれを含んで構成される光学部材

(57) 【要約】

【課題】 1.75以上の高い屈折率を有し、かつ樹脂バインダーのもつ透明性・無色性や靱性を損なわないフィルムを形成することができる粒子含有組成物、その粒子含有樹脂フィルム及び粒子含有樹脂フィルム積層体、及びそれを含んで構成される光学部材を提供する。

【解決手段】 バインダー樹脂又はノ及び樹脂モノマーと、溶媒と、粒子とを含み、組成物中の粒子以外の固形分に対する粒子の含有量が55重量%以上である粒子含有組成物であって、該組成物の硬化物の膜厚 t (μm)、表面粗さ R_a (μm)、及び平行光線透過率 T_p (%) の関係 Z が、 $0.003 \sim 0.060$ である粒子含有組成物。

$$Z = (100 - T_p) \times R_a / t$$

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

バインダー樹脂又はノ及び樹脂モノマーと、溶媒と、粒子とを含み、組成物中の粒子以外の固形分に対する粒子の含有量が55重量%以上である粒子含有組成物であって、該組成物の硬化物の膜厚 t (μm)、表面粗さ R_a (μm)、及び平行光線透過率 T_p (%)から下記式で算出される値 Z が、 $0.003 \sim 0.060$ であることを特徴とする粒子含有組成物。

$$Z = (100 - T_p) \times R_a / t$$

【請求項 2】

前記粒子の平均一次粒子径が5nm以上150nm以下であることを特徴とする請求項1に記載の粒子含有組成物。 10

【請求項 3】

前記粒子は、表面が金属水酸化物及びノ又は金属酸化物で被覆されていることを特徴とする請求項1又は2に記載の粒子含有組成物。

【請求項 4】

前記粒子は、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、及び窒化ケイ素よりなる群から選ばれる1種又は2種以上を含むことを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項に記載の粒子含有組成物。

【請求項 5】

樹脂モノマーが、熱硬化性モノマー又は電離放射線硬化性モノマーであることを特徴とする請求項1ないし4のいずれか1項に記載の粒子含有組成物。 20

【請求項 6】

分散剤を前記粒子に対して50重量%以下含むことを特徴とする請求項1ないし5のいずれか1項に記載の粒子含有組成物。

【請求項 7】

請求項1ないし6のいずれか1項に記載の粒子含有組成物を硬化させて得られることを特徴とする粒子含有樹脂フィルム。

【請求項 8】

粒子含有樹脂フィルムにおいて、該粒子の重量含有量が60重量%以上であり、該フィルムの屈折率が1.75以上であり、かつ、該フィルムの膜厚 t (μm)、表面粗さ R_a (μm)、及び平行光線透過率 T_p (%)のから下記式で算出される値 Z が、 $0.003 \sim 0.060$ であることを特徴とする粒子含有樹脂フィルム。 30

$$Z = (100 - T_p) \times R_a / t$$

【請求項 9】

樹脂の屈折率が1.55以上で、粒子の屈折率が1.65以上であることを特徴とする請求項8に記載の粒子含有樹脂フィルム。

【請求項 10】

表面粗さ R_a が50nm以下であることを特徴とする請求項7ないし9のいずれか1項に記載の粒子含有樹脂フィルム。

【請求項 11】

膜厚が30 μm 以下であることを特徴とする請求項7ないし10のいずれか1項に記載の粒子含有樹脂フィルム。 40

【請求項 12】

ヘーズが20%以下の基材に対して請求項7ないし11のいずれか1項に記載の粒子含有樹脂フィルムを積層してなることを特徴とする粒子含有樹脂フィルム積層体。

【請求項 13】

基材の線熱膨張係数が $20 \times 10^{-5} / \text{K}$ 以下であることを特徴とする請求項12に記載の粒子含有樹脂フィルム積層体。

【請求項 14】

基材の粒子含有樹脂フィルム積層面が非平面状であることを特徴とする請求項12又は 50

13に記載の粒子含有樹脂フィルム積層体。

【請求項15】

請求項12ないし14のいずれか1項に記載の粒子含有樹脂フィルム積層体を用いたことを特徴とする光学部材。

【請求項16】

粒子含有組成物を塗布する工程と、形成された塗膜から溶媒を除去する工程と、その後、塗膜を硬化させる工程とを備えることを特徴とする請求項7ないし11のいずれか1項に記載の粒子含有樹脂フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、粒子含有組成物、粒子含有樹脂フィルム、及びその製造方法と、この粒子含有樹脂フィルムを基材に積層してなる粒子含有樹脂フィルム積層体と、この粒子含有樹脂フィルム積層体を用いた光学部材に関する。

【0002】

詳しくは、本発明は、ガラスやプラスチックなどの基材に塗工して、高屈折率で、透明性、軽量性、耐熱性に優れ、光学部材、例えば、光学フィルター、自動車用ランプレズ、自動車用ウィンドウ・サンルーフ、光ファイバー、光導波路、プリズム、光ディスク基盤、ディスプレイ基盤などに有用な粒子含有樹脂フィルムを形成することができる粒子含有組成物と、この粒子含有組成物を硬化させて得られる粒子含有樹脂フィルム及びその製造方法と、この粒子含有樹脂フィルムを基材上に積層してなる粒子含有樹脂フィルム積層体と、この粒子含有樹脂フィルム積層体を含む光学部材に関する。

【背景技術】

【0003】

従来、高屈折率膜の形成方法としては、蒸着やスパッタリングによるドライコーティング法（例えば、特開昭63-261646号公報）や、金属アルコキシドの加水分解物、部分縮重合物を含む組成物を塗布、乾燥するウェットコーティング法（例えば、特開2000-336313号公報）がある。

【0004】

ドライコーティング法は高真空の大型設備を必要とし、生産性も低いという問題があった。一方、ウェットコーティング法は設備も簡便で、大面積化も容易であり、生産性にも優れている。しかしながら、塗布液の安定性（ポットライフ）、塗布環境の制御など工業的には課題が多い。また、特開2000-336313号公報に記載されるような金属アルコキシドの加水分解物の場合、屈折率が低く、高屈折率膜が得られないことが予想される。

【0005】

そこで、ナノ粒子とバインダー樹脂とを複合化する技術が提案されている。即ち、バインダー樹脂の屈折率は一般的に低いものの、ナノ粒子の中には屈折率が高い値を示すものがあり、それらと組み合わせることで高い屈折率を実現しようとするものである。

しかし、ナノ粒子をバインダー樹脂に添加すると、粒子が凝集し、透明性が極度に悪化する。そのため、この技術について、従来、様々な報告（例えば、特開2007-84374号公報、特開2000-26773号公報）がなされているものの、実際には十分に高い屈折率を得ることができていないのが現状である。即ち、例えば、特開2007-84374号公報のものでは、その実施例で屈折率は1.7程度であり、高屈折率膜とは言えない。また、特開2000-26773号公報の実施例では、チキソ性のあるインクを得ており、粒子の凝集で、透明性がなかつたり、表面が平滑でなかつたりするなどの問題がある。透明性のない材料では、添加したナノ粒子が光を散乱してしまうため、複合体全体としての屈折率は期待する値を示さないことが多い。

【0006】

一方、特開2004-123766号公報のように、バインダー樹脂内にナノ粒子を高

10

20

30

40

50

分散かつ緻密に充填した場合、樹脂本来の靱性が失われ、極度に脆い材料となることが推測され、また、表面平滑性にも乏しい材料となっていると推測される。

【0007】

以上のことから、従来は、ナノ粒子とバインダー樹脂との複合化で光学部材への適用が可能で、1.8以上の高い屈折率を有し、かつ樹脂バインダーのもつ透明性・無色性や靱性を損なわないフィルムを得ることは困難とされてきた。

【特許文献1】特開昭63-261646号公報

【特許文献2】特開2000-336313号公報

【特許文献3】特開2007-84374号公報

【特許文献4】特開2000-26773号公報

【特許文献5】特開2004-123766号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の目的は、1.75以上の高い屈折率を有し、かつ樹脂バインダーのもつ透明性・無色性や靱性を損なわないフィルムを形成することができる粒子含有組成物、その粒子含有樹脂フィルム及び粒子含有樹脂フィルム積層体、及びそれを含んで構成される光学部材を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、バインダー樹脂と粒子との割合、得られる硬化物（フィルム）の平行光線透過率、表面粗さ、膜厚との関係を調整することで、1.75以上の高い屈折率を有し、かつ樹脂バインダーのもつ透明性・無色性や靱性を損なわないフィルムが得られることを見出し、本発明に至った。

即ち、本発明は、以下を要旨とする。

【0010】

[1] バインダー樹脂又はノ及び樹脂モノマーと、溶媒と、粒子とを含み、組成物中の粒子以外の固形分に対する粒子の含有量が55重量%以上である粒子含有組成物であって、該組成物の硬化物の膜厚 t (μm)、表面粗さ R_a (μm)、及び平行光線透過率 T_p (%)から下記式で算出される値 Z が、0.003~0.060であることを特徴とする粒子含有組成物。

$$Z = (100 - T_p) \times R_a / t$$

【0011】

[2] 前記粒子の平均一次粒子径が5nm以上150nm以下であることを特徴とする[1]に記載の粒子含有組成物。

【0012】

[3] 前記粒子は、表面が金属水酸化物及びノ又は金属酸化物で被覆されていることを特徴とする[1]又は[2]に記載の粒子含有組成物。

【0013】

[4] 前記粒子は、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、及び窒化ケイ素よりなる群から選ばれる1種又は2種以上を含むことを特徴とする[1]ないし[3]のいずれかに記載の粒子含有組成物。

【0014】

[5] 樹脂モノマーが、熱硬化性モノマー又は電離放射線硬化性モノマーであることを特徴とする[1]ないし[4]のいずれかに記載の粒子含有組成物。

【0015】

[6] 分散剤を前記粒子に対して50重量%以下含むことを特徴とする[1]ないし[5]のいずれかに記載の粒子含有組成物。

【0016】

[7] [1]ないし[6]のいずれかに記載の粒子含有組成物を硬化させて得られるこ

10

20

30

40

50

とを特徴とする粒子含有樹脂フィルム。

【0017】

[8] 粒子含有樹脂フィルムにおいて、該粒子の重量含有量が60重量%以上であり、該フィルムの屈折率が1.75以上であり、かつ、該フィルムの膜厚 t (μm)、表面粗さ R_a (μm)、及び平行光線透過率 T_p (%)から下記式で算出される値 Z が、0.003~0.060であることを特徴とする粒子含有樹脂フィルム。

$$Z = (100 - T_p) \times R_a / t$$

【0018】

[9] 樹脂の屈折率が1.55以上で、粒子の屈折率が1.65以上であることを特徴とする[8]に記載の粒子含有樹脂フィルム。 10

【0019】

[10] 表面粗さ R_a が50nm以下であることを特徴とする[7]ないし[9]のいずれかに記載の粒子含有樹脂フィルム。

【0020】

[11] 膜厚が30 μm 以下であることを特徴とする[7]ないし[10]のいずれかに記載の粒子含有樹脂フィルム。

【0021】

[12] ヘーズが20%以下の基材に対して[7]ないし[11]のいずれかに記載の粒子含有樹脂フィルムを積層してなることを特徴とする粒子含有樹脂フィルム積層体。 20

【0022】

[13] 基材の線熱膨張係数が $20 \times 10^{-5} / \text{K}$ 以下であることを特徴とする[12]に記載の粒子含有樹脂フィルム積層体。

【0023】

[14] 基材の粒子含有樹脂フィルム積層面が非平面状であることを特徴とする[12]又は[13]に記載の粒子含有樹脂フィルム積層体。

【0024】

[15] [12]ないし[14]のいずれかに記載の粒子含有樹脂フィルム積層体を用いたことを特徴とする光学部材。

【0025】

[16] 粒子含有組成物を塗布する工程と、形成された塗膜から溶媒を除去する工程と、その後、塗膜を硬化させる工程とを備えることを特徴とする[7]ないし[11]のいずれかに記載の粒子含有樹脂フィルムの製造方法。 30

【発明の効果】

【0026】

本発明によれば、長期保存安定性に優れた(ポットライフが長い)粒子含有組成物により、塗布条件に左右されず、均質かつ高屈折率で、透明性、無色性、韌性に優れ、更に軽量性、耐熱性、機械的強度に優れた粒子含有樹脂フィルムを低コストで生産性良く製造することができる。

このような本発明の粒子含有樹脂フィルムを基材に積層してなる本発明の粒子含有樹脂フィルム積層体は、光学フィルター、自動車用ランプレズ、自動車用ウィンドウ・サンルーフ、光ファイバー、光導波路、プリズム、光ディスク基盤、ディスプレイ基盤などの光学部材として、工業的に極めて有用である。 40

【発明を実施するための最良の形態】

【0027】

以下に本発明の実施の形態を詳細に説明するが、以下に記載する構成要件の説明は、本発明の実施形態の一例(代表例)であり、本発明はその要旨を超えない限り、これらの内容には特定されない。

【0028】

[粒子含有組成物]

本発明の粒子含有組成物は、バインダー樹脂又はノ及び樹脂モノマーと、溶媒と、粒子 50

とを含み、組成物中の粒子以外の固形分に対する粒子の含有量が55重量%以上である粒子含有組成物であって、該組成物の硬化物の膜厚 t (μm)、表面粗さ R_a (μm)、及び平行光線透過率 T_p (%)から下記式で算出される値 Z が、0.003~0.060であることを特徴とする。

$$Z = (100 - T_p) \times R_a / t$$

【0029】

なお、本発明において、組成物中の固形分とは通常、組成物中の溶媒以外の全成分をさす。また、樹脂モノマーとは、重合により樹脂を形成するものを指し、必ずしも単量体に限らず、低重合度のオリゴマー或いはこれらの複合物をも包含する広義のモノマーである。

10

【0030】

<バインダー樹脂>

(バインダー樹脂の種類)

バインダー樹脂としては、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂又は電離放射線硬化性樹脂などが挙げられる。熱硬化性樹脂又は電離放射線硬化性樹脂の場合、それらのモノマーやオリゴマーとして組成物中に含まれる。

従って、本発明の粒子含有組成物はバインダー樹脂及び/又は樹脂モノマーを含む。

【0031】

熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリメチルメタクリレート(PMMA)、ポリヘキシルメタクリレート、ポリカーボネート(PC)、ポリスチレン(PS)、ホリアミド、ポリエーテル、ポリエステル、ポリアクリレート、ポリアクリル酸エステル、フェノール樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂などが挙げられる。これらは1種を単独で用いても良く、2種以上を混合して用いても良い。

20

【0032】

熱硬化性樹脂又は電離放射線硬化性樹脂の場合の樹脂モノマーとしては、分子内に重合性不飽和基を含む化合物であれば、特に制限はないが、(メタ)アクリレート系のUV(紫外線)硬化性又は熱硬化性モノマー、(メタ)アクリレート系のUV硬化性又は熱硬化性オリゴマーあるいはこれらの複合物などが挙げられる。なお、ここで、「(メタ)アクリレート」とは「アクリレート及び/又はメタクリレート」を意味する。

【0033】

樹脂モノマーのうち、(メタ)アクリレート化合物としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、 n -ブチル(メタ)アクリレート、 i -ブチル(メタ)アクリレート、 t -ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、フェニルグリシジル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノメチル(メタ)アクリレート、フェニルセロソルブ(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ピフェニル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリロイルフォスフェート、フェニル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

30

40

【0034】

また、多官能(メタ)アクリレート化合物としては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ノナエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサメ

50

チレンジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリン酸エステルネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリス(メタ)アクリロキシエチルイソシアヌレートなどが挙げられる。

【0035】

また、上記の単官能(メタ)アクリレート化合物、多官能(メタ)アクリレート化合物以外に、硫黄含有(メタ)アクリレート化合物を使用することもできる。

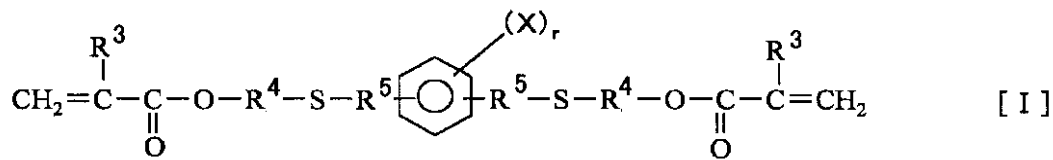
【0036】

硫黄含有(メタ)アクリレート化合物としては、下記一般式[I]で示される硫黄含有ビス(メタ)アクリレート化合物及び/又は下記一般式[II]で示される硫黄含有ビス(メタ)アクリレート化合物を用いることができる。

10

【0037】

【化1】



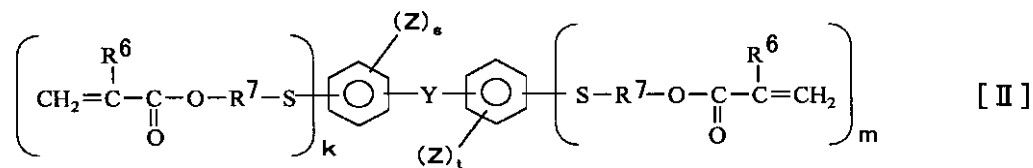
【0038】

(式中、R³は水素原子又はメチル基を示し、R⁴及びR⁵はそれぞれ独立してエーテル型酸素原子又はチオエーテル型硫黄原子を含んでも良い炭素数1~6の二価の炭化水素基を表し、Xはフッ素原子を除くハロゲン原子、炭素数1~6のアルキル基又は炭素数1~6のアルコキシ基を表し、rは0~4の整数を表す。)

20

【0039】

【化2】



30

【0040】

(式中、R⁶は水素原子又はメチル基を表し、R⁷はエーテル型酸素原子又はチオエーテル型硫黄原子を含んでも良い炭素数1~12の二価の炭化水素基を表し、Zはフッ素原子を除くハロゲン原子、炭素数1~6のアルキル基又は炭素数1~6のアルコキシ基を表し、k及びmはそれぞれ独立して1~3の整数を表し、Yは-SO₂-又は-CO-を表し、s及びtは0~4の整数を表す。)

【0041】

一般式[I]で表される硫黄含有ビス(メタ)アクリレート化合物において、R⁴及びR⁵の「エーテル型酸素原子又はチオエーテル型硫黄原子を含んでも良い炭素数1~6の二価の炭化水素基」の具体例としては、-CH₂-、-CH₂CH₂-、-CH(CH₃)CH₂-、-CH₂CH(CH₃)-、-C(CH₃)₂-、-CH₂CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-、-CH₂OCH₂-、-CH₂SCH₂-、-CH₂CH₂OCH₂CH₂-、-CH₂CH₂SCH₂CH₂-等が挙げられる。Xで定義されるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子等が挙げられ、炭素数1~6のアルキル基としてはメチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基等が挙げられ、炭素数1~6のアルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、n-プロピルオキシ基、i

40

50

s o - プロピルオキシ基、n - ブチルオキシ基、i s o - ブチルオキシ基、t - ブチルオキシ基、n - ペンチルオキシ基、n - ヘキシルオキシ基等が挙げられる。

【0042】

一般式 [I] で表される硫黄含有ビス(メタ)アクリレート化合物の具体例としては、例えば p - ビス(- メタクリロイルオキシエチルチオ)キシリレン、p - ビス(- アクリロイルオキシエチルチオ)キシリレン、m - ビス(- メタクリロイルオキシエチルチオ)キシリレン、p - ビス(- メタクリロイルオキシエチルチオ)テトラブロムキシリレン、p - ビス(- メタクリロイルオキシエチルチオ)テトラクロルキシリレン等を挙げることができる。これらのなかでも好ましいのは、p - ビス(- メタクリロイルオキシエチルチオ)キシリレンである。

10

【0043】

また、一般式 [II] で表される硫黄含有ビス(メタ)アクリレート化合物において、R⁷の「エーテル型酸素原子又はチオエーテル型硫黄原子を含んでいても良い炭素数1~6の二価の炭化水素基」としては、上記R⁴及びR⁵で説明したものと同様のものが挙げられ、またZのハロゲン原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基としては、上記Xで説明したものと同様のものが挙げられる。

【0044】

一般式 [II] で表される硫黄含有ビス(メタ)アクリレート化合物の具体例としては、例えば 4, 4' - ビス(- メタクリロイルオキシエチルチオ)ジフェニルスルホン、4, 4' - ビス(- アクリロイルオキシエチルチオ)ジフェニルスルホン、4, 4' - ビス(- メタクリロイルオキシエチルチオ)ジフェニルケトン、4, 4' - ビス(- アクリロイルオキシエチルチオ)ジフェニルケトン、4, 4' - ビス(- メタクリロイルオキシエチルチオ)3, 3', 5, 5' - テトラブロムジフェニルケトン等を挙げることができる。なかでも好ましいのは、4, 4' - ビス(- メタクリロイルオキシエチルチオ)ジフェニルスルホンである。

20

これらは1種を単独で用いても良く、2種以上を混合して用いても良い。

【0045】

なお、後述の塗布工程ないし硬化工程における樹脂バインダー中の粒子分散安定性の観点から、バインダー樹脂としては、電離放射線硬化性樹脂がより好ましく、中でも硫黄含有(メタ)アクリレート化合物由来のバインダー樹脂が更に好ましい。

30

【0046】

(重合開始剤)

本発明の粒子含有組成物が樹脂モノマーを含むものである場合、この樹脂モノマーの重合のための重合開始剤を含んでいても良い。この重合開始剤は特に限定されず、公知のものの中から適宜選択することができる。具体的には、ベンゾフェノン、2, 2 - ジメトキシ - 1, 2 - ジフェニルエタン - 1 - オン、1 - ヒドロキシ - シクロヘキシル - フェニル - ケトン、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニル - プロパン - 1 - オン、2 - メチル - 1 (4 - (メチルチオ)フェニル) - 2 - モルフォリノプロパン - 1 - オン、2, 4, 6 - トリメチル - ジフェニル - フォスフィンオキサイド、ビス(2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル)フェニルフォスフィンオキサイド、ビス(2, 6 - ジメトキシベンゾイル) - 2, 4, 4 - トリメチル - ペンチルフォスフィンオキサイド、それらの誘導体などが挙げられ、それらの中から1種、又は2種以上を混合して用いることができる。

40

【0047】

また、重合開始剤の種類によっては、p - ジメチルアミノ安息香酸エチルエステルなどの反応促進剤、重合禁止剤を併用してもよい。

【0048】

重合開始剤の配合割合は、樹脂モノマーに対して、0.01~20重量%であることが好ましく、0.02~17重量%がより好ましく、0.05~15重量%が更に好ましく、0.07~10重量%が最も好ましい。この配合割合が0.01重量%より少ないと十分にモノマーが重合しないため、耐光性や耐薬品性が極端に悪くなる。一方、20重量%

50

より多いと硬化物中で均質な重合が行われなかったり、過剰の重合開始剤が硬化物表面に析出し、着色の原因となる恐れがある。

【0049】

(樹脂の屈折率)

形成される粒子含有樹脂フィルムの透明性の観点で、粒子とバインダー樹脂との屈折率差を小さくすることが好ましく、従って、本発明の粒子含有組成物に含有されるバインダー樹脂の硬化樹脂、或いは、樹脂モノマーを重合硬化させて形成される樹脂の屈折率(以下、単に「樹脂の屈折率」と称す。)は、下限値として、1.55以上が好ましく、1.60以上がより好ましく、1.65以上が更に好ましく、1.7以上が最も好ましい。

樹脂の屈折率の上限値としては、好ましくは2.1以下、より好ましくは2.0以下、更に好ましくは1.9以下、最も好ましくは1.8以下である。樹脂の屈折率が2.1を超えるとバインダー骨格中に着色成分が増えたり、得られるフィルムの靱性が悪化する恐れがある。

10

【0050】

なお、樹脂の屈折率の測定方法としては、最小偏角法、偏角解析、モード・ライン法、ベッケ線法が挙げられる。中でも、分光エリプソメトリー、プリズムカプラーによる方法が好ましく、プリズムカプラーによる方法がより好ましい。この樹脂の屈折率の値は、波長400~650nmの光に対して評価される。

【0051】

なお、本発明の粒子含有組成物においては、バインダー樹脂及び/又は樹脂モノマーに対して、その特性を損なわない範囲において、酸化防止剤、離型剤、表面処理剤、無機充填、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、レベリング剤などの各種の添加剤を含んでいても良い。

20

【0052】

<溶媒>

溶媒としては特に制限はなく、水、有機溶媒、又はその混合溶媒であってもよい。

有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、2-プロパノール、1-ブタノールなどのアルコール類、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートなどのエステル類、ジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルなどのエーテル類、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンなどのアミド類、アセトン、メチルエチルケトン、アセチルアセトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、ヘプタン、ヘキサン、ペンタン、デカン、シクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素などが挙げられ、これらのうち1種又は2種以上を用いることができる。

30

【0053】

硬化物の表面平滑性・無色性の観点から、用いる溶媒の沸点は、好ましくは80~300、より好ましくは100~250、更に好ましくは120~200である。溶媒の沸点が80を下回ると表面平滑性が極端に悪くなる恐れがあり、300を超えると硬化物中の残存溶媒が増え、着色等の恐れがある。

40

【0054】

本発明の粒子含有組成物中の溶媒の含有量が多過ぎると粒子は凝集し易くなり、少な過ぎると造膜性が悪化する恐れがあることから、粒子含有組成物の固形分濃度が5~80重量%、特に20~75重量%程度となるように配合することが好ましい。

【0055】

<粒子>

(粒子の種類)

本発明の粒子含有組成物に含まれる粒子としては特に制限はなく、具体的には、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化アンチモン、酸化錫、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化セレン、酸化イットリウム、酸化セリウムなどの酸化物、窒化ケイ素などの

50

窒化物、硫化パラジウム、硫化カドニウムなどの硫化物などが挙げられる。粒子はこれらの1種のみからなるものであっても良く、2種以上からなるものであっても良い。これらのうち、粒子の安定性から酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、窒化ケイ素が好ましく、中でもバインダー樹脂との親和性の観点で酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ジルコニウムを含むものがより好ましく、組成物の安定性の観点では酸化チタン、酸化亜鉛を含むものが更に好ましい。

【0056】

粒子の形状は特に限定されるものではないが、球状、棒状、板状などが挙げられる。

【0057】

粒子の製造法は特に限定されず、気相法、ゾルゲル法、熔融金属噴霧酸化法、コロイド沈殿法、アーク放電などの任意の方法で製造することができる。

10

【0058】

粒子は分散安定性や劣化抑制のために、表面被覆処理されていてもよく、表面被覆は均質でも不均質でもよい。表面被覆の具体的な材料としては、酸化ジルコニウム、酸化ケイ素などの金属酸化物、水酸化アルミニウムなどの金属水酸化物、オルガノシロキサン、ステアリン酸などの有機酸などが挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。中でも組成物の安定性の観点では金属酸化物又は金属水酸化物が好ましく、金属水酸化物が更に好ましい。

その他にも、粒子の分散安定性という観点から、粒子には、プラズマ表面改質処理やメカロケミカル処理などが施されていても良い。

20

【0059】

(粒子の屈折率)

粒子の屈折率は樹脂の屈折率に対して0.05以上、特に0.10以上、とりわけ0.20以上大きいことが好ましい。

従って、前述の如く、樹脂の屈折率は、好ましくは1.55以上、より好ましくは1.60以上、更に好ましくは1.65以上、最も好ましくは1.7以上であることから、粒子の屈折率は、1.60以上、より好ましくは1.65以上、更に好ましくは1.70以上、最も好ましくは1.75以上であることが好ましい。この下限よりも屈折率が小さいと透明性・無色性に影響を与えることがある。なお、粒子の屈折率の上限は通常3.5以下である。

30

【0060】

前述の粒子の構成材料の屈折率を以下に記載する。

酸化アルミニウム：1.6

アナターズ型酸化チタン：2.4

ルチル型酸化チタン：2.6

アモルファス酸化チタン：1.8

酸化錫：2.0

酸化インジウム：2.0

酸化亜鉛：2.1

酸化ジルコニウム：2.1

酸化アンチモン：2.1

酸化セリウム：2.3

40

【0061】

(粒子の平均一次粒子径)

本発明の粒子含有組成物を硬化させて得られる硬化物の表面平滑性や透明性の観点で、粒子の平均一次粒子径は150nm以下が好ましく、90nm以下がより好ましく、70nm以下が更に好ましく、50nm以下が最も好ましい。粒子の平均一次粒子径が150nmを超えると硬化物の表面平滑性も透明性も極度に悪化する恐れがある。一方、組成物中での粒子の分散安定性の観点で、粒子の平均一次粒子径の下限値は5nm以上が好ましく、7nm以上がより好ましく、10nm以上が更に好ましく、15nm以上が特に好ま

50

しく、20 nm以上が最も好ましい。粒子の平均一次粒子径が5 nmを下回ると粒子の比表面積が大きくなることにより分散安定性が極度に悪化したり、1粒子中のコア部分に対する表面の割合が極端に大きくなることで、粒子本来の光学特性（高屈折率性）を発揮しない場合がある。

なお、粒子の平均一次粒子径はTEM（透過電子顕微鏡）、SEM（走査電子顕微鏡）写真像から一次粒子を確認して、30個の平均値として求めることができる。

【0062】

（粒子の含有量）

組成物及び硬化物中の粒子分散安定性や硬化物の透明性、表面平滑性の観点から、本発明の組成物中の粒子を除く固形分に対する粒子の含有量の下限値は55重量%以上が好ましく、60重量%がより好ましく、65重量%以上が更に好ましく、70重量%以上が最も好ましい。この粒子の含有量が55重量%を下回ると組成物中において粒子の凝集が起き易くなったり、硬化工程において粒子の再配列が行われず、硬化物の透明性や表面平滑性が悪くなる恐れがある。一方、粒子含有量の上限値としては97重量%以下が好ましく、95重量%以下がより好ましく、92重量%以下が更に好ましく、90重量%以下が最も好ましい。粒子含有量が97重量%を超えると、硬化工程における粒子の再配列に時間を要し、最終的に十分な再配列が行われず、硬化物の透明性や表面平滑性が悪くなったり、バインダー中に気泡が含まれ易くなり、十分な高屈折率化ができない恐れがある。

10

【0063】

<分散剤>

20

（分散剤の種類）

本発明の粒子含有組成物は、粒子の分散安定性向上のために、通常分散剤として市販されている低分子分散剤、高分子分散剤、バインダー樹脂以外の樹脂を含有させることも可能である。中でも組成物中での粒子の分散安定性の観点で高分子分散剤を配合することが好ましい。

高分子分散剤としては、例えば、ウレタン系分散剤、ポリエチレンイミン系分散剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル系分散剤、ポリオキシエチレングリコールジエステル系分散剤、ソルビタン脂肪族エステル系分散剤、脂肪族変性ポリエステル系分散剤等を挙げることができる。これらの分散剤は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

30

【0064】

（分散剤の含有量）

本発明の粒子含有組成物が分散剤を含む場合、その含有量としては、組成物中における粒子の分散安定性、硬化物の耐熱性の観点から、粒子に対する分散剤の含有割合が0.1～50重量%が好ましく、0.5～35重量%がより好ましく、1～30重量%が更に好ましく、2～25重量%が最も好ましい。粒子に対する分散剤の含有割合が0.1重量%を下回ると組成物中における粒子の分散安定性が悪くなる恐れがあり、50重量%を超えると硬化物の耐熱性が極端に悪くなり、着色や白濁の原因となる恐れがある。

【0065】

<調製方法>

40

本発明の粒子含有組成物は、バインダー樹脂及び/又は樹脂モノマーと、溶媒と、粒子と、更に必要に応じて配合される上記分散剤や重合開始剤、その他、酸化防止剤、離型剤、表面処理剤、無機充填、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、レベリング剤などの添加剤を所定の割合で混合して粒子を十分に分散させることにより調製することができる。この際、各配合成分の添加順序には特に制限はなく、これらのすべてを同時に添加混合しても良く、予め、一部の成分のみを混合した後、他の成分と混合しても良い。

【0066】

一般的には、溶媒と分散剤と粒子とを予め固形分濃度が5～70重量%となるように混合、分散処理して粒子分散液を調製し、別にバインダー樹脂及び/又は樹脂モノマーと溶媒と必要に応じて重合開始剤を混合して樹脂（モノマー）溶液を調製し、これらの粒子分

50

散液と樹脂（モノマー）溶液とを混合して固形分濃度が10～50重量%の粒子含有組成物とすることが好ましい。

【0067】

分散処理の方法としては、例えば、超音波分散機による分散処理、サンドミル、アトライター、ダイノミル、ビーズミル、ボールミル、フルイダイザー、高速ミキサー、ホモジナイザー、ペイントシェーカー等による分散方法など、いずれの方法も用いることができる。

【0068】

バインダー樹脂と粒子とを混合する前に、粒子は一度乾燥粉体とし、これをバインダー樹脂が相溶する溶媒に分散させることが好ましい。

10

【0069】

<パラメータ Z>

本発明の粒子含有組成物は、これを組成物に含まれるバインダー樹脂及び/又は樹脂モノマーの硬化方法に従って硬化させて得られる硬化物の膜厚 t (μm)、表面粗さ R_a (μm)、及び平行光線透過率 T_p (%)の値から、下記式で算出されるパラメータ Zの値が0.003～0.060であることを特徴とする。

$$Z = (100 - T_p) \times R_a / t$$

【0070】

このパラメータ Zの技術的意義は次の通りである。

粒子含有樹脂フィルムにおける透明性は、一般に、全光線透過率 T により測定されるが、実際の目視による透明性や無色性は、フィルム（硬化物）の表面平滑性（表面粗さ R_a ）によって異なる。即ち、表面が荒れていると表面の散乱で白く見える。

20

更に、粒子含有樹脂フィルムにより求められる光学性能（高屈折率性）は、同じ体積分率の粒子を含んでいてもフィルム中の透明性（単位膜厚あたりの平行光線透過率 T_p ）により異なる。即ち、フィルム中の透明性が低いと、バインダー樹脂と粒子が光学的に分離してしまい十分な高屈折率化が図れない。

一方、フィルムの韌性という観点では、フィルム（硬化物）の内部歪みと関係があり、内部歪みの吸収のし易さではフィルム表面がある程度の凸凹を有している方が有利と考えられる。このため、上記無色性の観点とは相反する表面性が要求される。

以上、フィルムの高屈折率化、透明性、無色性などの光学性能、フィルムの韌性といった機械的性能から、本発明者らは平行光線透過率 T_p (%)、表面粗さ R_a (μm)、膜厚 t (μm)に基づいた上記式による相関（パラメータ Z）を見出した。

30

【0071】

上記パラメータ Zの範囲は、0.003～0.060であり、0.004～0.057が好ましく、0.005～0.053がより好ましく、0.01～0.05が最も好ましい。パラメータ Zがこの下限値を下回ると透明性、無色性が極端に悪化したり、十分な高屈折率化が図れない恐れがある。一方、この上限値を超えると極度にフィルムの韌性が悪化する恐れがある。

【0072】

以下に、このパラメータ Zを算出するための膜厚 t (μm)、表面粗さ R_a (μm)、及び平行光線透過率 T_p (%)の各物性値について説明する。

40

【0073】

（膜厚）

膜厚の上限値は、30 μm 以下が好ましく、20 μm 以下がより好ましく、10 μm 以下が更に好ましく、1 μm 以下が最も好ましい。膜厚が30 μm を超えると粒子とバインダー樹脂との線熱膨張係数の差による膜歪みが発生する危険性がある。一方、膜厚の下限値としては、5 nm以上が好ましく、10 nm以上がより好ましく、20 nm以上が更に好ましく、30 nm以上が最も好ましい。膜厚が5 nmを下回ると基材との密着性や表面粗さが極度に低下する。

なお、膜厚の測定方法としては、分光エリブソメトリー、干渉膜厚計、接触式段差計、

50

プリズムカプラーによる方法が挙げられる。

【0074】

(表面粗さ)

表面粗さ R_a の上限値は、 $0.05 \mu\text{m}$ (50nm) 以下が好ましく、 $0.04 \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $0.03 \mu\text{m}$ 以下が更に好ましく、 $0.02 \mu\text{m}$ 以下が最も好ましい。表面粗さ R_a が $0.05 \mu\text{m}$ を超えると、フィルム表面での散乱によりフィルムの透明性、無色性が極端に悪化する恐れがある。表面粗さ R_a の下限値としては、 $0.0003 \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 0.0005 以上が好ましく、 0.0008 以上がより好ましく、 $0.001 \mu\text{m}$ 以上が最も好ましい。表面粗さ R_a が $0.0003 \mu\text{m}$ を下回るとフィルムの内部歪みが溜まり易く、靱性が極端に悪化する恐れがある。

10

表面粗さ R_a の測定方法としては、原子間力顕微鏡、接触式表面粗さ計による方法が挙げられるが、本発明では、JIS B0601に準拠して、ケーエルイー・テンコール社製 P-15型 接触式表面粗さ計を用いて、1走査距離 0.5mm の条件で、数回測定した値から算出した平均値を採用する。

【0075】

(平行光線透過率)

平行光線透過率 T_p の下限値としては、 50% 以上が好ましく、 60% 以上がより好ましく、 70% 以上が更に好ましく、 80% 以上が最も好ましい。平行光線透過率 T_p が 50% を下回るとフィルムの高屈折率化が十分に発現できない恐れがある。一方、平行光線透過率 T_p の上限値としては、通常 99% 以下であり、 97% 以下が好ましく、 94% 以下がより好ましく、 92% 以下が更に好ましい。

20

本発明では、平行光線透過率 T_p は JIS-K7105 に従って、スガ試験機(株)社製ヘーズメータ HZ-2 により測定した値を採用する。

【0076】

(パラメータ Z の達成方法)

上述のようなパラメータ $Z = 0.003 \sim 0.060$ 、好ましくは $0.004 \sim 0.057$ 、より好ましくは $0.005 \sim 0.053$ 、最も好ましくは $0.01 \sim 0.05$ を達成する手段としては、特に制限はないが、

- a. 単位膜厚当たりの平行光線透過率 T_p を比較的大きくする。
- b. 表面粗さ R_a を比較的小さくする。

30

ことが挙げられる。

従って、本発明の粒子含有組成物の調製に当たり、次のような工夫を採用することが挙げられる。

1. 屈折率の高い材料で構成(粒子、樹脂、分散剤)する。それぞれが高い屈折率の材料を採用することで、粒子の含有量を低減でき、平行光線透過率 T_p を高くすることができる。

2. 粒子と樹脂との屈折率差を小さくすることで、 T_p を高くすることができる。

3. 粒子の一次粒子径、及び二次粒子径のサイズ分布を狭く調整することで、局所的な凝集が抑えられ、 T_p を高くし、 R_a も低くできる。

4. 粒子に分散剤が均質に吸着するように、粒子、分散剤、溶媒の親和性を調整することで、 T_p を高くすることができる。

40

5. 粒子間のファンデルワールス力を大きくするような粒子の形状を採用することで、粒子が均一に分散でき、単位膜厚当たりの T_p を高くすることができる。

6. フィルム中で粒子を規則的に充填させることで、 T_p を高く、 R_a を低くすることができる。そのためには、組成物中に含まれる粒子の形状、粒子のサイズやその分布を調整する。

7. フィルムにおいて粒子含有環境で樹脂が緻密に硬化することで、樹脂バインダーの屈折率を大きくすることができ、粒子の含有量を低減でき、平行光線透過率 T_p を高くすることができる。その一手法として、フィルムにおいて粒子を入れた後に、樹脂を硬化させることが挙げられる。

50

8. 粒子サイズに伴って膜厚を調節することで、フィルムの表面粗さ R_a を低くすることができる。

なお、上記の工夫のなかには、フィルムの屈折率を低下させる原因となるものもあり、本発明の課題であるフィルムの屈折率 1.75 以上を解決するためには、それぞれの条件を調整する必要がある。

【0077】

[粒子含有樹脂フィルム]

本発明の粒子含有樹脂フィルムは、上述のような本発明の粒子含有組成物を硬化させて得られるものであり、前記粒子の重量含有量が 60 重量% 以上で、屈折率が 1.75 以上で、前述のパラメータ $Z = 0.003 \sim 0.060$ 、好ましくは $0.004 \sim 0.057$ 、より好ましくは $0.005 \sim 0.053$ 、最も好ましくは $0.01 \sim 0.05$ を満たすものである。

10

ここで、パラメータ Z の意義、膜厚、表面粗さ R_a 、平行光線透過率 T_p の好適範囲及びその理由は、前述の [粒子含有組成物] の項で説明した通りである。

フィルム中の粒子の重量含有量、屈折率については以下の通りである。

【0078】

(粒子の重量含有量)

フィルム中の粒子分散安定性、透明性、表面平滑性の観点から、フィルム中の粒子の重量含有量の下限値は 55 重量% 以上が好ましく、60 重量% 以上がより好ましく、65 重量% 以上が更に好ましく、70 重量% 以上が最も好ましい。フィルムの粒子の重量含有量が 55 重量% を下回るとフィルムの透明性や表面平滑性が悪くなる恐れがある。一方、粒子含有量の上限値としては 97 重量% 以下が好ましく、95 重量% 以下がより好ましく、92 重量% 以下が更に好ましく、90 重量% 以下が最も好ましい。フィルム中の粒子含有量が 97 重量% を超えると、フィルムの透明性や表面平滑性が悪くなり、また、膜中の粒子が均質に配列せず、屈折率が低下する恐れがある。

20

【0079】

(屈折率)

本発明の粒子含有樹脂フィルムの屈折率は、1.75 以上であることが好ましく、1.80 以上であることがより好ましく、1.90 以上であることが最も好ましい。屈折率が 1.75 未満では、光学部材への適用に制限を要する。屈折率の上限としては特に限定はないが、通常 3 以下である。

30

【0080】

[粒子含有樹脂フィルムの製造方法]

本発明の粒子含有樹脂フィルムの製造方法には特に制限はないが、本発明の粒子含有組成物を塗布する工程（塗布工程）と、形成された塗膜から溶媒を除去する工程（溶媒除去工程）と、その後、塗膜を硬化させる工程（樹脂硬化工程）とを経る、本発明の粒子含有樹脂フィルムの製造方法により製造することができる。

この粒子含有樹脂フィルムの製造方法について、以下に説明する。

フィルムの製造は、上述の如く、塗布工程、溶媒除去工程、樹脂硬化工程の順に行われるが、塗布工程の前に基材に対する組成物の濡れ性を制御するために、基材の表面処理工程を入れてもよく、さらに、フィルムの内部歪みを軽減するために、溶媒除去工程の後、及び/又は樹脂硬化工程の後に、冷却工程を入れてもよい。

40

【0081】

(塗布工程)

本発明の粒子含有組成物を塗布する方法は、湿式法であれば、特に制限はされないが、例えば、スピンコート法、スプレーコート法、ディップコート法、カーテンコート法、インクジェット法、ロールコート法、ブレードコート法、スクリーン印刷法などの方法が用いられる。

中でも膜の均質性の観点で、スピンコート法、スプレーコート法、ディップコート法、カーテンコート法、ロールコート法が好ましい。

50

【0082】

なお、本発明の粒子含有組成物を塗布する基材については特に制限はないが、本発明の粒子含有樹脂フィルムの透明性、無色性、表面平滑性の良さと、高屈折率を十分に活用する観点から、後述の[粒子含有樹脂フィルム積層体]の項で説明する基材を用いることが好ましい。

【0083】

(溶媒除去工程)

粒子含有組成物を基材に塗布して得られる塗膜から、溶媒を除去する方法は、溶媒を除去できれば特に制限はないが、熱処理、減圧処理が挙げられる。処理の簡便性の観点から熱処理が好ましい。

10

【0084】

熱処理の場合、処理温度は通常、70～250 であり、90～200 がより好ましく、100～180 が更に好ましく、110～160 が最も好ましい。処理温度が低すぎるとフィルム中の残存溶媒が増え、着色等の原因となる恐れがある。一方、高すぎるとフィルム中の粒子の分散安定性が悪化したり、バインダー樹脂の構造変化による粒子の凝集が発生する危険性がある。

処理時間は特に制限はないが、通常、1分～3時間であり、1分～2時間が好ましく、2分～1時間が更に好ましく、5分～30分が最も好ましい。

処理の雰囲気は、大気中でも良いが、より好ましくは窒素又はアルゴン等の不活性雰囲気下である。

20

【0085】

減圧処理の場合、大気圧下よりも短時間でフィルム中の残存溶媒を取り除くことが可能であり、コンタミの少ないフィルムを得ることができる。

この場合の真空度は、通常、 3×10^{-3} Pa以下が好ましく、より好ましくは、 2×10^{-3} Pa以下の真空度であり、更に好ましくは 1×10^{-5} Pa以下の真空度である。真空度が 2×10^{-3} Pa未満の場合は、溶媒除去が効率的に行えない危険性がある。

なお、減圧処理と熱処理を併用しても構わない。

【0086】

(樹脂の硬化工程)

樹脂の硬化工程には、上記溶媒除去工程と同時に行われる場合もあるが、熱硬化性樹脂や電離放射線硬化性樹脂を用いた場合は加熱処理や紫外線のような電離放射線照射を必要とする。

30

加熱処理の場合、加熱温度は、通常、80～300 であり、85～250 が好ましく、90～200 が更に好ましく、95～180 が最も好ましい。また加熱処理での外気雰囲気は、大気、酸素、窒素やアルゴンのような不活性ガスなどが挙げられる。処理時間は通常20秒～180分であり、1分～120分がより好ましく、2分～60分が最も好ましい。

【0087】

紫外線照射により硬化反応を行う場合、用いられる紫外線灯は特に限定されないが、具体的には低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、カーボンアーク灯、タングステンランプ、キセノンランプなどが挙げられる。照射強度は通常 $0.001 \sim 10 \text{ J/cm}^2$ であり、 $0.01 \sim 7 \text{ J/cm}^2$ がより好ましく、 $0.1 \sim 5 \text{ J/cm}^2$ が更に好ましい。

40

紫外線照射する際の酸素濃度は低い方が好ましく、窒素などの不活性ガスを吹き込んだ環境で行なっても良い。

なお、紫外線の他、電子線、線、線、線などの活性エネルギー線を用いることもできる。

【0088】

(その他の処理)

粒子含有組成物の塗布に先立つ基材の表面処理工程として、シランカップリング剤処理

50

、プラズマ処理、コロナ処理、UVオゾン処理などが挙げられ、これらの1種類又は2種類以上を併用しても良い。

【0089】

溶媒除去工程及び/又は樹脂硬化工程の後に、必要に応じて導入される冷却工程の冷却時間、冷却速度は特に限定されないが、例えば、冷却時間は通常10秒～1時間であり、30秒～40分が好ましく、1～30分がより好ましく、2～20分が更に好ましい。冷却時間が短いとフィルムの内部歪みを十分に緩和できない危険性があり、長すぎると生産性が悪い。

冷却速度は、0.1～50 /分が好ましく、0.5～30 /分がより好ましく、0.8～20 /分が更に好ましく、1～10 /分が最も好ましい。冷却速度が0.1 /分より小さいと製造コストが高くなる可能性があり、50 /分より大きいとフィルムの内部歪みを助長してしまう危険性がある。

冷却の雰囲気は大気のほか、真空雰囲気、不活性ガス雰囲気であってもよい。

【0090】

[粒子含有樹脂フィルム積層体]

本発明の粒子含有樹脂フィルム積層体は、ヘーズが20%以下の基材に対して、例えば、上述の粒子含有樹脂フィルムの製造方法により、前述の本発明の粒子含有樹脂フィルムを積層して製造されるものである。

【0091】

(基材の種類)

基材としては、特に限定されず、ガラス基材やプラスチック基材などが挙げられる。

ガラス基材のガラスとして、無アルカリガラス、ソーダガラス、ホウケイ酸ガラス、石英ガラスなどが挙げられる。

プラスチック基材のプラスチックとしては、ポリメタクリル酸(PMMA)などのアクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリアクリレート(PAR)、ポリフェニレンエーテル(PFE)、ポリサルフォン(PSU)、ポリスチレン(PS)、セルロースアセテート(TAC)、ポリプロピレン(PP)、ポリイミド(PI)、フェノール樹脂、エポキシ樹脂-フェノキシ樹脂、ポリエーテルサルフォン(PES)、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、ナイロン樹脂、ウレタン樹脂、ポリビニルアルコール(PVA)、PVC、ポリカーボネート(PC)、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフルオルアセチレンなどから適宜選択することができる。これらの2種以上の複合樹脂であっても良い。

また、プラスチック基材に対しては、その特性を損なわない範囲において、酸化防止剤、離型剤、表面処理剤、無機充填剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤などが構成樹脂中に配合されていてもよい。

【0092】

(基材厚み)

基材の厚みは特に制限されるものではなく、板状であれば、通常0.1～50mmであり、0.5～100mmが好ましい。また、フィルム状であれば、その厚みは通常1～400μmである。

【0093】

(基材のヘーズ)

本発明で用いる基材は、最適な光学機能を発現させるために、ヘーズが通常20%以下であり、15%以下がより好ましく、10%以下が更に好ましく、5%以下が最も好ましい。

本発明では、基材のヘーズはJIS K7105に準拠して、スガ試験機(株)社製ヘーズメーターHZ-2で測定された値が採用される。

【0094】

(基材の線熱膨張係数)

10

20

30

40

50

機能を損なわない限り、特に制限されないが、積層体としてのフィルムの密着性という観点で、基材の線熱膨張係数は $20 \times 10^{-5} / K$ 以下が好ましく、 $10 \times 10^{-5} / K$ 以下がより好ましく、 $7 \times 10^{-5} / K$ 以下が更に好ましく、 $3 \times 10^{-5} / K$ 以下が最も好ましい。基材の線熱膨張係数の下限は、フィルムを線熱膨張係数の差による剥離防止の観点から、通常 $0.002 \times 10^{-5} / K$ 以上である。

本発明では、基材の線熱膨張係数は熱機械分析装置（TMA法）等で測定された値が採用される。

【0095】

（基材の形状）

基材表面は平滑、凸凹、規則構造、非平面など特に限定されず、その形状は平板、フィルム、シートなどであってもよい。

特に、本発明のフィルムは非平面状の基材上にも形成できることから、用途の制限を受けることなく、光学部材として適用することが可能である。

【0096】

〔光学部材〕

本発明の粒子含有樹脂フィルム及び粒子含有樹脂フィルム積層体は、高屈折率で、透明性、無色性、表面平滑性に優れ、例えば、光学フィルター、自動車用ランプレズ、自動車用ウィンドウ・サンルーフ、光ファイバー、光導波路、プリズム、光ディスク基盤、ディスプレイ基盤などの広範な光学部材用途に有用である。

【0097】

（光学フィルター）

本発明の粒子含有樹脂フィルム積層体は、屈折率が $1.35 \sim 1.6$ の汎用樹脂層；導電性を有する樹脂層又は金属を含む層と組み合わせることにより、波長選択性カット機能や反射防止機能を発現することができ、反射防止、波長選択性カット（紫外線カット、近赤外線カット、赤外線カット）に適用することができる。

また、散乱層と組み合わせることにより、光デバイス（有機EL、太陽電池）の効率向上フィルムに適用できる。

特にこれらの層は、本発明のフィルムの片側又は両側に隣接して組み合わせることが好ましい。

【0098】

（その他の機能層との組合せ）

本発明の粒子含有樹脂フィルム積層体は、更に、熱線遮断層、紫外線劣化防止層、親水性層、防汚性層、防曇層、方向性（直線カット）層、防湿層、粘着層、ハード層、導電性層、反射層、アンチグレア層、拡散層などの機能層を組み合わせることで実用に供することができる。

【0099】

（光デバイスへの適用）

本発明の粒子含有樹脂フィルム積層体の適用例としては、次のようなものが挙げられる。

LED、太陽電池（単結晶シリコン太陽電池、多結晶シリコン太陽電池、薄膜シリコン太陽電池、HIT太陽電池、CIGS太陽電池、CdTe太陽電池、多接合太陽電池、色素増感太陽電池、有機薄膜太陽電池）、有機ELディスプレイ、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、フィールドエミッションディスプレイ

【実施例】

【0100】

以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例の記載に限定されるものではない。

【0101】

なお、以下の実施例及び比較例において、溶媒としては、和光純薬工業（株）社製ポリプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）を用いた。

10

20

30

40

50

また、用いた粒子の種類と物性等は次の通りである。

【0102】

【表1】

	種類	平均一次 粒子径 (nm)	表面処理 の有無	屈折率
粒子Ⅰ	石原産業(株)社製 アナターズ型酸化チタン粉体 「ST-01」	7	無	2.4
粒子Ⅱ	石原産業(株)社製 ルチル型酸化チタン 「TTO-55A」	40	有 (水酸化アルミニウム 表面処理品)	2.6
粒子Ⅲ	石原産業(株)社製 アナターズ型酸化チタン粉体 「ST-21」	20	無	2.4

10

【0103】

また、バインダー樹脂用の樹脂モノマー、分散剤、重合開始剤としては次のものを用いた。

20

紫外線硬化性樹脂モノマー：4,4'-ビス(4-メタクリロイルオキシエチルチオ)
ジフェニルスルホン(硬化物の屈折率：1.62)

分散剤：ポリエチレンイミン系ブロックポリマー

重合開始剤：2,4,6-トリメチル-ジフェニル-フォスフィンオキサイド

【0104】

また、基材として用いたガラス基板の物性値は次の通りである。

<ガラス基板>

厚さ：0.7mm

ヘーズ：0.44%

線熱膨張係数： $0.9 \times 10^{-5} / K$

形状：平滑平面

30

【0105】

[実施例1]

<組成物の調製>

PGEA中に粒子Ⅰと分散剤を全固形分濃度(粒子Ⅰと分散剤の合計濃度)が36重量%となるように混合した。このときの分散剤量は粒子Ⅰに対して25重量%である。ここに直径0.5mmのジルコニアビーズを投入し、シェーカーにより粗分散した後、直径0.1mmのジルコニアビーズに入れ替えて機械分散し、酸化チタンの分散液を得た。

別に、樹脂モノマーの紫外線硬化性樹脂モノマーと、重合開始剤をPGEA中に溶解させて樹脂モノマー溶液を得た。この際、重合開始剤の量は樹脂モノマーに対して1重量%

40

である。上記酸化チタン分散液と樹脂モノマー溶液とを混合し、10分間の超音波処理を施して粒子含有組成物を得た。

この粒子含有組成物の全固形分濃度、粒子Ⅰ以外の固形分に対する粒子Ⅰの含有割合は表2に示す通りであった。

【0106】

<フィルムの形成>

上記の粒子含有組成物3mLをガラス基板上に滴下し、100rpmで5秒、更に800rpmで15秒のスピコート条件で塗布し、粒子含有フィルム前駆体を得た。

この前駆体を120°Cのオーブンで10分加熱し、前駆体中の溶媒を除去した。次いで

50

、 F U S I O N U V照射装置により、U V照射強度約 2.5 J/cm^2 で硬化させて、ガラス基板上に粒子含有樹脂フィルムを積層した粒子含有樹脂フィルム積層体を得た。

この粒子含有樹脂フィルム積層体の粒子含有樹脂フィルムについて、屈折率と膜厚 t 、表面粗さ R_a 及び平行光線透過率 T_p を測定して前述のパラメータ Z を算出した。これらの結果を表 2 に示した。

得られた粒子含有樹脂フィルム積層体は目視での透明性、無色性も良好であり、その粒子含有樹脂フィルムのプリズムカプラーにより波長 408 nm での屈折率は 1.83 と高かった。

【 0 1 0 7 】

[実施例 2 ~ 5、比較例 1 ~ 4]

用いた粒子の種類、粒子、分散剤、樹脂モノマー及び重合開始剤の量と固形分濃度を表 2 に示す通りとしたこと以外は、実施例 1 と同様にして粒子含有組成物を調製し、同様にフィルムの形成を行い、その評価結果を表 2 に示した。

【 0 1 0 8 】

【表 2】

	粒子の種類	酸化チタン分散液		粒子含有組成物			膜厚				Z	屈折率
		全固形分濃度(重量%)	粒子に対する分散剤の割合(重量%)	樹脂モノマーに対する重合開始剤の割合(重量%)	全固形分濃度(重量%)	粒子以外の固形分に対する粒子の含有割合(重量%)	膜厚(μm)	表面粗さRa(μm)	平行光線透過率Tp(%)			
実施例1	I	36	25	1	36	58	1.68	0.0036	93.2	0.015	1.83	
実施例2	III	39	17	1	44	62	2.44	0.0051	91.0	0.019	1.87	
実施例3	III	39	17	1	40	79	1.95	0.0029	89.3	0.016	1.97	
実施例4	II	39	9	1	43	68	1.67	0.0060	88.6	0.041	1.96	
実施例5	II	39	9	1	41	79	1.27	0.0026	85.5	0.029	2.09	
比較例1	III	39	17	1	53	31	3.78	0.0009	90.9	0.002	1.71	
比較例2	II	39	9	1	53	33	5.69	0.0013	23.5	0.017	1.67	
比較例3	II	39	9	1	40	84	1.20	0.0029	71.3	0.069	2.07	
比較例4	I	36	22	1	37	59	1.71	0.0272	51.7	0.767	N/D	

10

20

30

40

また、得られた粒子含有樹脂フィルム積層体の評価結果を表3にまとめた。なお、表3中、韌性は基材上に形成したフィルムに対してわずかに歪みを与えて評価し、特に変化しないものを「○」、基材より剥離したり又は白濁したものを「×」とした。

【0109】

50

【表 3】

	目視での 透明性・無色性	韌性
実施例1	良好	○
実施例2	良好	○
実施例3	良好	○
実施例4	良好	○
実施例5	良好	○
比較例1	良好	○
比較例2	白濁	○
比較例3	白濁	×
比較例4	白濁	×

10

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
B 3 2 B 27/20	(2006.01)	B 3 2 B	9/00	A
		B 3 2 B	27/20	Z

(72)発明者 竹内 久雄

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内

Fターム(参考) 4F006 AA15 AA22 AA33 AA34 AA35 AA36 AA38 AA39 AB24 AB64
 AB65 BA02 BA15 CA05 DA04
 4F100 AA12A AA17A AA19A AA21A AA25A AA27A AH02 AH03 AK01A AT00B
 BA01 BA02 BA07 BA10A BA10B CA02 DA20B DE01A JB13A JB14A
 JD06A JJ03 JJ10B JK15A JL03 JL11A JN01 JN18A YY00A YY00B
 4J002 BC02X BG03W BG06X BG07W CD00X CF00X CG00X CH00X CK00X CL00X
 CP03X DE096 DE106 DE136 DE146 DJ006 FB076 FD016 GP00
 4J100 AL03P AL04P AL05P AL08P AL09P AL10P AL62P AL63P BA02P BA51P
 BC28P BC43P CA03 DA61 FA03 JA01