

(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6月16日(16.06.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/093014 A1

- (51) 国際特許分類:
C01G 25/02 (2006.01) G02B 1/04 (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/081842
- (22) 国際出願日: 2015年11月12日(12.11.2015)
- (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 2014-251925 2014年12月12日(12.12.2014) JP
- (71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番5号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 竹下 尚宏(TAKESHITA Naohiro); 〒2908585 千葉県市原市八幡海岸通12番地 D I C 株式会社 千葉工場内 Chiba (JP). 小林 伸生(KOBAYASHI Nobuo); 〒2908585 千葉県市原市八幡海岸通12番地 D I C 株式会社 千葉工場内 Chiba (JP). 小谷 泰子(ODANI Yasuko); 〒2908585 千葉県市原市八幡海岸通12番地 D I C 株式会社 千葉工場内 Chiba (JP). 竹下 依那(TAKESHITA Ena); 〒2908585 千葉県市原市八幡海岸通12番地 D I C 株式会社 千葉工場内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 河野 通洋(KONO Michihiro); 〒1038233 東京都中央区日本橋三丁目7番20号 D I C 株式会社内 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, JP, 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), ユーラシア (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: PROCESS FOR PRODUCING DISPERSION OF FINE INORGANIC PARTICLES, CURABLE COMPOSITION CONTAINING SAID DISPERSION, AND CURED OBJECT OBTAINED THEREFROM

(54) 発明の名称: 無機微粒子分散液の製造方法、該分散液を含む硬化性組成物、及びその硬化物

(57) Abstract: The purposes of the present invention are: to obtain a stable dispersion with a small dispersant amount to thereby obtain a high-refractive-index cured object for optical members; and to provide a process for producing a dispersion of fine inorganic particles, the process needing no use of any small-particle-diameter medium which is extremely expensive and is usable in limited dispersing machines, causing no over-dispersion under high-solid-concentration conditions, and being capable of greatly shortening the period of dispersing step. The process is for producing a dispersion of fine inorganic particles using a medium-type wet-process dispersing machine, and is characterized in that when supplying the following (A) to (D) to the wet-process dispersing machine, at least (D) is supplied last. (A) Zirconium oxide nanoparticles (B) Silane coupling agent (C) Dispersing medium (D) Dispersant Also provided are a curable composition which contains a dispersion obtained by the production process, and a cured object obtained from the composition.

(57) 要約: 少ない分散剤の量で安定な分散体を得ることで、高屈折率の光学部材用硬化物を得ること、及び非常に高価であると同時に使用できる分散機も限られる小粒子径のメディアを使用せずに、固形分濃度が高い条件下で過分散することなく、分散工程時間を大幅に短縮することができる無機微粒子分散液の製造方法を提供すること。メディア式湿式分散機を用いた無機微粒子分散液の製造方法であって、下記(A)~(D)を湿式分散機に供給するに際し、少なくとも(D)を最後に供給することを特徴とする無機微粒子分散液の製造方法 (A) 酸化ジルコニウムナノ粒子 (B) シランカップリング剤 (C) 分散媒 (D) 分散剤 及び、当該製法で得られた分散液を含有する硬化性組成物、その硬化物。

WO 2016/093014 A1

明 細 書

発明の名称：

無機微粒子分散液の製造方法、該分散液を含む硬化性組成物、及びその硬化物

技術分野

[0001] 本発明は、メディア式湿式分散機を用いた無機微粒子分散液の製造方法、本製造方法により得られる無機微粒子分散液を含む硬化性組成物、及び該硬化性組成物を硬化して得られる光学部材用の硬化物に関する。

背景技術

[0002] 光学部材用の硬化物、例えば輝度向上用プリズムシートの場合、硬化樹脂層を高屈折率化することによってバックライトの正面輝度を向上させることができ、また、例えばフレネルレンズの場合、樹脂層を高屈折率とする程レンズパターンを浅くすることが可能なので、金型からの離型が容易となることにより生産性が向上できる等の由から、樹脂硬化物の高屈折率化が望まれている。

[0003] このような光学部材用の硬化物、特に光学シートの製造方法としては、例えば、プレス法、切削法、押し出し法等を適用し、液晶向上用プリズムシート、プロジェクションテレビ用フレネルレンズ、レンチキュラーレンズ等を得る方法が提案されている（例えば、特許文献1参照。）。

[0004] しかし、何れの製法も生産性が低いことから、現在は透明プラスチックシート等の透明シート状基材の上に活性エネルギー線硬化性組成物によりプリズム層、レンズ層等の光学樹脂層を形成する方法が利用されている。

[0005] このような硬化性組成物に、高硬度および耐擦傷性を付与するために、シリカやジルコニア等の無機酸化物の粒子分散液の併用が記載されている（例えば、特許文献2参照）。

[0006] また、ジルコニア粒子分散液を得る方法としては、透明分散させるためにアセチルアセトン系分散助剤を用いて、0.05mm以上のメディアで分散

する方法が記載されている（例えば、特許文献3参照）。当該法によれば、分散粒径の小さなジルコニア粒子分散液を得ることができるという。しかし、アセチルアセトン系分散助剤を用いた場合には、熱や光による劣化・着色を起こしやすい欠点を有する。

[0007] メディア式湿式分散機に供給する各原料、即ち、酸化ジルコニウムナノ粒子、分散剤、分散媒、シランカップリング剤の中で、シランカップリング剤を最後に供給することを特徴とする無機微粒子分散液の製造方法についても提案されている（例えば、特許文献4参照。）。前記特許文献4の製造方法によれば、透明性が高く、熱に対しても安定で、耐黄変性にも優れる光学部材用硬化物の製造が可能となるという。しかし、この方法では、 $30\mu\text{m}$ 以下の小粒子径のメディアを使用し、且つ分散時の固形分濃度を低くするマイルドな分散条件にしないと過分散が起きるという問題がある。小さい粒子径のメディアは、非常に高価であると同時に使用できる分散機が限られる。また、小さい粒子径のメディアを使用したり、固形分濃度を低くしたりすると、分散効率が悪く、工程時間が著しく長くなってしまう。他に多量の分散剤を使用して分散する方法もあるが、得られる硬化組成物の屈折率が低くなるという問題点も内包する。

[0008] 分散機に供給する各原料、即ち、金属酸化物ナノ粒子の凝集体、分散剤、金属アルコキシド、溶媒を解砕する前に全て混合して分散する製造方法も提案されている（例えば、特許文献5参照）。前記特許文献5では、当該製法により、分散剤の量を減らすことが可能で、ブリードアウトや硬度低下といった問題を解決できると記載されているが、この方法では分散効率が悪く、工程時間が著しく長くなり、生産効率が低くなる問題がある。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開昭57-82018号公報

特許文献2：特開2003-105034号公報

特許文献3：特開2005-185924号公報

特許文献4：特開2010-189506号公報

特許文献5：特開2009-221070号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明が解決しようとする課題は、上記背景技術に鑑み、少ない分散剤の量で安定な分散体を得ることで、高屈折率の光学部材用硬化物を得ることにある。

[0011] 同時に、非常に高価であると同時に使用できる分散機も限られる小粒子径のメディアを使用せずに、固形分濃度が高い条件下で過分散することなく、分散工程時間を大幅に短縮することができる無機微粒子分散液の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討を行った結果、メディア式湿式分散機を用い、酸化ジルコニウムナノ粒子を分散する際に、分散剤を最後に供給することで、上記課題を解決できることを見出した。

[0013] 即ち、本発明は、メディア式湿式分散機を用いた無機微粒子分散液の製造方法であって、下記（A）～（D）を湿式分散機に供給するに際し、少なくとも（D）を最後に供給することを特徴とする無機微粒子分散液の製造方法を提供するものである。

（A）酸化ジルコニウムナノ粒子

（B）シランカップリング剤

（C）分散媒

（D）分散剤

[0014] 更に、本発明は、当該製造方法により製造される無機微粒子分散液を含む硬化性組成物、及び該硬化性組成物を硬化して得られる光学部材用に好適な硬化物を提供するものである。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、上記特徴を有する製造方法を提供することにより、少ない分散剤の量であっても安定な分散体を得ることで、高屈折率の光学部材用硬化物を得ることができる。

[0016] また、該製造方法は、非常に高価であると同時に使用できる分散機も限られる小粒子径のメディアを使用せずに、固形分濃度が高い条件下で過分散することなく、分散工程時間を大幅に短縮することが可能になる。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明を詳細に説明する。

本発明に用いられるメディア式湿式分散機は、通常公知のものを制限なく使用することができる。このような分散機としては、例えば、ビーズミル（アシザワファインテック株式会社製スターミルLMZ-015、寿工業（株）製ウルトラアペックスミルUAM-015等）を挙げることができるが、本発明に使用されるメディア式湿式分散機はこれに限らない。

[0018] 本発明に使用されるメディアは、通常公知のビーズであれば特に制限はないが、好ましくは、ジルコニア、アルミナ、シリカ、ガラス、炭化珪素、窒化珪素を例示できる。メディアの平均粒径としては、50～500 μ mが好ましく、100～200 μ mのメディアがより好ましい。粒子径が50 μ m以上であれば、原料粉に対する衝撃力が適正であり、分散に過度な時間を要しない。一方、メディアの粒子径が500 μ m以下であれば、原料粉に対する衝撃力が適正であることから、分散された粒子の表面エネルギーの増大を抑制でき、再凝集を防止できる。

[0019] また、原料粉の粉碎初期に、衝撃力の大きい大粒径のメディアを使用し、分散された粒子の粒径が小さくなってから、再凝集のおきにくい小粒径のメディアを使用する2段階の方法により、分散工程時間を短くすることもできる。

[0020] また、メディアは、得られる分散液の光透過度の低下を抑制できる観点より、十分に研磨したものを使用することが望ましい。

[0021] 本発明で使用する（A）酸化ジルコニウムナノ粒子としては、通常公知の

ものを用いることができ、粒子の形状は、特に限定されるものではないが、例えば、球状、中空状、多孔質状、棒状、板状、繊維状、又は不定形であり、好ましくは球状である。また、一次粒径は、1～50 nmものが好ましく、特に1～30 nmものが好ましい。結晶構造も特に限定されないが、単斜晶系が好ましい。

[0022] 本発明で使用する（Ｂ）シランカップリング剤としては、下記のを挙げることができるが、これらに限らない。

[0023] （メタ）アクリロイルオキシ系のシランカップリング剤としては、３－（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメチルシラン、３－（メタ）アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、３－（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、３－（メタ）アクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、３－（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシランが例示される。アクリロキシ系のシランカップリング剤としては、３－アクリロキシプロピルトリメトキシシランが例示される。

[0024] ビニル系のシランカップリング剤としては、アリルトリクロロシラン、アリルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、ジエトキシメチルビニルシラン、トリクロロビニルシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（２－メトキシエトキシ）シランが例示される。

[0025] エポキシ系のシランカップリング剤としては、ジエトキシ（グリシディルオキシプロピル）メチルシラン、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メチルジエトキシシラン、３－ブリシドキシプロピルトリエトキシシランが例示される。スチレン系のシランカップリング剤としては、p－スチリルトリメトキシシランが例示される。

[0026] アミノ系のシランカップリング剤としては、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、N－２（アミノエチル）３－アミノプロピ

ルトリエトキシシラン、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、3-トリエトキシシリル-N-(1,3-ジメチル-2-ブチリデン)プロピルアミン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシランが例示される。

[0027] ウレイド系のシランカップリング剤としては、3-ウレイドプロピルトリエトキシシランが例示される。クロロプロピル系のシランカップリング剤としては、3-クロロプロピルトリメトキシシランが例示される。メルカプト系のシランカップリング剤としては、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が例示される。スルフィド系のシランカップリング剤としては、ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルファイドが例示される。イソシアネート系のシランカップリング剤としては、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシランが例示される。アルミニウム系カップリング剤としては、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレートが例示される。

[0028] このようなシランカップリング剤の中でも、(メタ)アクリロイルオキシ基、グリシジル基、エポキシシクロヘキシル基を有するものが好ましく、特に3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランが最も好ましい。

[0029] 本発明で用いる(C)分散媒は、前記(A)酸化ジルコニウムナノ粒子を分散させるものであれば特に制限はないが、25℃における粘度が200 mPa・s以下の有機溶剤、(メタ)アクリルモノマー、又は(メタ)アクリレートオリゴマーを単独で、あるいは、これらを組み合わせて用いることが好ましい。

[0030] 25℃における粘度が200 mPa・s以下であれば、分散時の粘度が適正であることにより、分散機におけるメディアを分離することが容易となる。なお、本発明における粘度の測定は、通常公知の方法により測定でき、用いられる測定器としては、B型粘度計を挙げることができる。

[0031] 前記有機溶剤としては、好ましくは、例えばエタノール、イソプロパノール

ル、ブタノール、シクロヘキサノール、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、メチルセロソルブ、セロソルブ、ブチルセロソルブ、セロソルブアセテート、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、n-ヘキサン、シクロペンタン、トルエン、キシレン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジクロロメタン、トリクロロエタン、トリクロロエチレン、ハイドロフルオロエーテル等を挙げることができる。

[0032] 前記（メタ）アクリルモノマーとしては、特に、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシ2-メチルエチルアクリレート、フェノキシエトキシエチルアクリレート、3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-フェニルフェノキシエチルアクリレート、ベンジルアクリレート、フェニルアクリレート、フェニルベンジルアクリレート、パラクミルフェノキシエチルアクリレート等の、芳香環含有アクリレートは屈折率が高く、好ましく用いることができる。

[0033] また、2-アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタレート、シクロヘキシルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、ジシクロペンタニルメタクリレート、イソボニルメタクリレート等の脂環骨格含有アクリレートはアッペ数が高く、光学材料として好ましく用いることができる。

[0034] また、メチル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、エチレンオキシド変性アルキル（メタ）アクリレート、プロピレンオキシド変性アルキル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートなどの単官能アルキル（メタ）アクリレートは低粘度であり、好ましく用いることができる。

[0035] また、（ポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、（ポリ）プロピレングリコールジ（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-ヘキサンジオールジ(メタ) アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ(メタ) アクリレート等の2官能(メタ) アクリレートや、グリセロールトリ(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、リン酸トリ(メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ) アクリレート等の3, 4官能(メタ) アクリレートおよびそれらのエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド変性品は硬化物の高度を向上することができ、好ましく用いられる。

[0036] これらの(メタ) アクリルモノマーは、液状であって粘度が200 mPa・s以上のものや室温において固体の(メタ) アクリルモノマーであっても、液状低粘度の(メタ) アクリルモノマーあるいは有機溶剤で希釈した混合物として、粘度を200 mPa・s以下に低減して使用することも可能である。

[0037] また、本発明の(C)分散媒として、エポキシ系モノマーも使用することができる。特に、ブチルグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルなどのエポキシ化合物や、3, 4-エポキシシクロヘキセニルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキセンカルボキシレート、1, 2-エポキシ-4-ビニルシクロヘキサン、1, 2:8, 9ジエポキシリモネン、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルメタアクリレートなどのシクロヘキセンオキシド化合物は好ましく用いることができる。

[0038] 前記(メタ) アクリレートオリゴマーとしては、例えば、エポキシ(メタ) アクリレート、ウレタン(メタ) アクリレートがあげられる。

[0039] エポキシ(メタ) アクリレートとしては、例えば、分子構造中に芳香環骨格及びエポキシ基を有する化合物に、(メタ) アクリロイル基及びカルボキシル基を有する単量体を付加反応させて得られるエポキシ(メタ) アクリレートが挙げられる。分子構造中に芳香環骨格を有することで屈折率の高い化合物となる。

[0040] ウレタン（メタ）アクリレートとしては、例えば、ポリイソシアネート化合物と、分子構造中に水酸基を一つ有する（メタ）アクリレート化合物とを反応させて得られるウレタン（メタ）アクリレートや、ポリイソシアネート化合物と、分子構造中に水酸基を一つ有する（メタ）アクリレート化合物と、ポリオール化合物とを反応させて得られるウレタン（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0041] 前記ウレタン（メタ）アクリレートは、分子構造中に芳香環骨格を導入することで、屈折率の高い化合物となる。前記ポリイソシアネート化合物及び前記分子構造中に水酸基を一つ有する（メタ）アクリレート化合物のどちらか一方又は両方に、分子構造中に芳香環骨格を有するものを用いて得ることができる。

[0042] これらの（メタ）アクリレートオリゴマーは、液状であって粘度が200 mPa・s以上のものや室温において固体の（メタ）アクリレートオリゴマーであっても、液状低粘度の（メタ）アクリルモノマーあるいは有機溶剤で希釈した混合物として、粘度を200 mPa・s以下に低減して使用することも可能である。

[0043] 本発明では、無機微粒子分散液の製造工程においては、（A）酸化ジルコニウムナノ粒子、（B）シランカップリング剤、（C）分散媒を順次混合し、或いは一括で混合して得られた混合物に（D）分散剤を供給することに特徴を有する。前記（A）～（C）を分散機に供給する順番は特に限定はない。

[0044] 前記（D）分散剤は、（A）酸化ジルコニウムナノ粒子と親和性を有する基を含む化合物であれば、特に限定されないが、好ましい分散剤としては、カルボン酸、硫酸、スルホン酸或いはリン酸、又はそれらの塩等の酸基を有するアニオン系の分散剤を挙げることができる。これらの中でも好ましくは、リン酸エステル系分散剤である。前記（D）分散剤の使用量に関しては、特に限定されるものではないが、（A）酸化ジルコニウムナノ粒子に対して、0.1～30質量%、好ましくは0.5～15質量%であり、従来必要と

されている分散剤の使用量よりも少ない量であっても、安定性が良好な分散液を得ることができる。

[0045] また得られる分散液において、前記（A）酸化ジルコニウムナノ粒子と前記（D）分散剤の合計質量の割合が、20質量%以上であることが、後述する硬化性組成物を調製する際に取り扱いが良好であると共に、分散工程時間の短縮が可能な上、分散液の安定性にも優れる点から好ましく、特に25質量%～35質量%の範囲になるように調整することが好ましい。

[0046] 本発明の硬化性組成物は、前述の本発明の製造方法により得られる無機微粒子分散液を含むことを特徴とするものである。

[0047] 本発明の硬化性組成物としては、本発明により得られる無機微粒子分散液を含み、更に、反応性基を有しても良い樹脂、フィラー、溶剤、光重合開始剤、増感剤、重合開始剤、エポキシ硬化剤および硬化促進剤、レベリング剤、密着助剤、離型剤、滑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、熱安定剤等を含んでいてもよい

[0048] 本発明の硬化性組成物は、熱又は活性エネルギー線にて硬化させることができる。前記活性エネルギー線は、本発明の硬化性組成物が硬化を起こす活性エネルギー線であれば特に制限なく用いることができるが、特に紫外線を用いることが好ましい。

[0049] 紫外線の発生源としては、蛍光ケミカルランプ、ブラックライト、低圧、高圧、超高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、太陽光線などがある。紫外線の照射強度は、終始一定の強度でも行って良いし、硬化途中で強度を変化させることにより、硬化後の物性を微調整することもできる。

[0050] 紫外線その他、活性エネルギー線として、例えば可視光線、電子線類の活性エネルギー線も用いることができる。本発明の硬化性組成物は、200～400nmに固有の分光感度を有しており、光重合開始剤不在下に、通常用いられるエネルギー線の有するエネルギー、例えば、20mW/cm²のエネルギー数値を挙げることができるが、これに限られない。

[0051] 本発明の硬化性組成物は、光重合開始剤不存在下に、紫外線又は可視光線

の照射により硬化するが、硬化反応をより効率的に行なうために、種々の光重合開始剤を添加して硬化させることもできる。光重合開始剤としては、分子内結合開裂型と分子内水素引き抜き型の2種に大別できる。

[0052] 前記分子内結合開裂型の光重合開始剤としては、例えば、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-2-モルホリノ(4-チオメチルフェニル)プロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノンの如きアセトフェノン系；ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテルの如きベンゾイン類；2, 4, 6-トリメチルベンゾインジフェニルホスフィンオキシドの如きアシルホスフィンオキシド系；ベンジル、メチルフェニルグリオキシエステル、などが挙げられる。

[0053] 一方、分子内水素引き抜き型の光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル-4-フェニルベンゾフェノン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、アクリル化ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ(t-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノンの如きベンゾフェノン系；2-イソプロピルチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジクロロチオキサントンの如きチオキサントン系；ミヒラーケトン、4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノンの如きアミノベンゾフェノン系；10-ブチル-2-クロロアクリドン、2-エチルアンスラキノン、9, 10-フェナンスレンキノン、カンファークキノン、などが挙げられる。

[0054] これらの光重合開始剤を使用する場合の配合量は、硬化性組成物の0. 0

1～10質量%の範囲が好ましい。

[0055] また、本発明の硬化性組成物は、硬化反応をより効率的に行なうために、光増感剤を併用することもできる。そのような光増感剤としては、例えば、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、安息香酸（2-ジメチルアミノ）エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸（*n*-ブトキシ）エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸2-エチルヘキシルの如きアミン類が挙げられる。

[0056] 光増感剤を使用する場合の配合量は、硬化性組成物中、0.01～10質量%の範囲が好ましい。さらに、本発明の硬化性組成物には、用途に応じて、非反応性化合物、無機充填剤、有機充填剤、カップリング剤、粘着付与剤、消泡剤、レベリング剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、顔料、染料などを適宜併用することもできる。

[0057] 本発明で得られる硬化物は、光学用部材として、例えば、プラスチックレンズ、輝度向上フィルム（プリズムシート）、フィルム型液晶素子、タッチパネル、プラスチック光学部品等の反射防止膜等に好ましく用いることができる。

実施例

[0058] 以下に、実施例および比較例をもって本発明をより詳しく説明する。

[0059] 実施例 1

酸化ジルコニウムナノ粒子の粉体（商品名：UEP-100、第一稀元素化学工業株式会社製、一次粒子径11nm）166.5g、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン（商品名：KBM-503、信越化学工業株式会社製）25.0g、メチルエチルケトン（以下、MEK）415.5gを混合し、分散攪拌機で30分間攪拌し、粗分散を行った。得られた混合液を、メディア式湿式分散機であるアシザワファインテック株式会社製スターミルLMZ-015で粒子径100 μ mのジルコニアビーズ

を用いて分散処理した。途中の粒子径を確認しながら、滞留時間100分の分散処理を行った後、分散剤（商品名：DISPERBYK-111、ビッケミー社製、リン酸エステル系）17.5gを添加混合して、更に20分間の分散処理により実施例1の分散液を得た。尚、分散剤を添加していない途中のサンプルの粒子径測定は、規定量の分散剤を添加し、攪拌した後に行った。

[0060] 実施例2

実施例1の分散剤をディスパロンPW-36（楠本化成株式会社製、リン酸エステル系）16.7gに変更した以外は実施例1と同じ条件で分散処理を行った。

[0061] 実施例3

実施例1のシランカップリング剤を33.3g、分散剤を26.2gに変更した以外は、実施例1と同じ条件で分散処理を行った。

[0062] 比較例1

酸化ジルコニウムナノ粒子の粉体（商品名：UEP-100、第一稀元素化学工業株式会社製、一次粒子径11nm）166.5g、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン（商品名：KBM-503、信越化学工業株式会社製）25.0g、分散剤（商品名：DISPERBYK-111、ビッケミー社製）17.5g、MEK415.5gを混合し、分散攪拌機で30分間攪拌し、粗分散を行った。得られた混合液を、メディア式湿式分散機であるアシザワファインテック株式会社製スターミルLMZ-015で粒子径100 μ mのジルコニアビーズを用いて分散処理した。途中の粒子径を確認しながら分散処理を進めたが、処理200分後の粒子径が増大し過分散となった。

[0063] 比較例2

比較例1のシランカップリング剤を33.3g、分散剤を26.2gに変更した以外は、比較例1と同じ条件で分散処理を行った。滞留時間400分の分散処理により比較例2の分散液を得た。

[0064] 比較例 3

酸化ジルコニウムナノ粒子の粉体（商品名：UEP-100、第一稀元素化学工業株式会社製、一次粒子径 11 nm）166.5 g、分散剤（商品名：DISPERBYK-111、ビッケミー社製）17.5 g、MEK 415.5 g を混合し、分散攪拌機で 30 分間攪拌し、粗分散を行った。得られた混合液を、メディア式湿式分散機であるアシザワファインテック株式会社製スターミル LMZ-015 で粒子径 100 μ m のジルコニアビーズを用いて分散処理した。分散処理開始直後から 60 分にかけて、3-メタクロキシプロピルトリメトキシシラン（商品名：KBM-503、信越化学工業株式会社製）25.0 g を一定速度で添加混合して、分散処理を続けた。途中の粒子径を確認しながら分散処理を進めたが、処理 250 分後の粒子径が増大し過分散となった。

[0065] 測定例＜分散液中の酸化ジルコニウムナノ粒子の分散粒径測定＞

作製 1 日後（25℃保管）の分散液中の酸化ジルコニウムナノ粒子の分散粒径を、大塚電子株式会社製の粒度分布測定装置 ELSZ-1000 を用いて 25℃で測定した。分散液と同等の分散媒で酸化ジルコニウム濃度 0.1 質量％に希釈して、メジアン径を体積基準で測定した。

[0066] 注 1) 酸化ジルコニウムナノ粒子：UEP-100

注 2) ディスパロン PW-36（商品名、楠本化成株式会社製）

注 3) DISPERBYK-111（商品名、ビッケミー社製）

注 4) KBM-503（商品名、信越化学工業株式会社製）

[0067]

[表1]

実施例、比較例		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
固形分濃度 (%)		29.5	29.4	30.0	29.5	30.0	29.5
粒子径 (nm)	0分	986	979	861	914	803	962
	50分	65	64	50	316	111	543
	75分	55	54	45	232	88	305
	100分	41	41	39	185	75	219
	150分	—	—	—	190	68	193
	200分	—	—	—	226	61	197
	250分	—	—	—	—	55	213
	300分	—	—	—	—	48	—
	400分	—	—	—	—	42	—
分散時間 (分)		120	120	120	200	400	250
最終粒子径		41	41	39	206	42	213
分散状態		良好	良好	良好	過分散	良好	過分散

[0068] 実施例 4：硬化性組成物（1）の調製

実施例 1 で作製した酸化ジルコニウムの分散液 93.7 質量部に UV モノマーとして、フルオレンアクリレート（商品名：OGSOL EA-0200、大阪ガスケミカル株式会社製）4.7 質量部、2-フェニルフェノキシアクリレート（商品名：M1142、Miwon Specialty Chemical 社製）20.5 質量部を加え、エバポレーターで揮発成分を減圧除去した。この得られた組成物に光重合開始剤として、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（LUCIRIN TPO、BASF 社製）1.6 質量部、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（商品名：イルガキュア 184、BASF 社製）0.5 質量部を添加して光硬化性組成物（1）を調製した。

[0069] 実施例 5：硬化性組成物（2）の調製

実施例 2 で作製した酸化ジルコニウムの分散液 93.6 質量部を用いて、実施例 4 と同様にして光硬化性組成物（2）を調製した。

[0070] 実施例 6：硬化性組成物（3）の調製

実施例 3 で作製した酸化ジルコニウムの分散液 96.3 質量部を用いて、実施例 4 と同様にして光硬化性組成物（3）を調製した。

[0071] 比較例 4：硬化性組成物（4）の調製

比較例 2 で作成した酸化ジルコニウムの分散液 96.3 質量部を用いて、実施例 4 と同様にして光硬化性組成物 (4) を調製した。

[0072] 実施例 7 : 硬化物 (1) の作製

実施例 4 で得た光硬化性組成物 (1) をガラス基板にアプリケーションで塗装し、空气中、120W/cm 高圧水銀ランプにて 1000mJ/cm² で光硬化して厚さ約 100μm の硬化膜 (1) を得た。

[0073] 実施例 8 ~ 9

実施例 7 と同様にして、実施例 5、6 において得られた光硬化性組成物 (2)、(3) を用いて、それぞれ硬化膜 (2)、(3) を得た。

[0074] 比較例 5

実施例 7 と同様にして、比較例 4 において得られた光硬化性組成物 (4) を用いて、硬化膜 (4) を得た。

[0075] 硬化物の屈折率および透明性の測定方法

上記で得られた硬化物 (硬化膜) について、アッペ屈折率計によって屈折率を、ヘーズメータで透明性を測定した。結果を、表 2 に示した。

[0076] [表 2]

硬化膜	硬化組成物	分散液	屈折率	ヘーズ値	全光線透過率 (%)
硬化膜 (1) 実施例 7	実施例 4	実施例 1	1.639	2.7	90%
硬化膜 (2) 実施例 8	実施例 5	実施例 2	1.638	2.7	90%
硬化膜 (3) 実施例 9	実施例 6	実施例 3	1.630	2.8	89%
硬化膜 (4) 比較例 5	比較例 4	比較例 2	1.630	2.8	89%

産業上の利用可能性

[0077] 本発明の製造方法により得られる無機微粒子分散液は、熱又は紫外線照射等により高屈折率を有する硬化物とすることができ、当該硬化物は光学用部材として好適に用いることができる。

請求の範囲

- [請求項1] メディア式湿式分散機を用いた無機微粒子分散液の製造方法であって、下記（A）～（D）を湿式分散機に供給するに際し、少なくとも（D）を最後に供給することを特徴とする無機微粒子分散液の製造方法。
- （A）酸化ジルコニウムナノ粒子
- （B）シランカップリング剤
- （C）分散媒
- （D）分散剤
- [請求項2] 分散液中の前記（A）酸化ジルコニウムナノ粒子と前記（D）分散剤の合計質量の割合が20質量%以上である請求項1に記載の無機微粒子分散液の製造方法。
- [請求項3] メディアの平均粒径が、50～500 μ mである請求項1又は2に記載の無機微粒子分散液の製造方法。
- [請求項4] 前記（D）分散剤が、リン酸、カルボン酸、硫酸、或いはスルホン酸、又はそれらの塩である酸基を有するアニオン系の分散剤である請求項1～3の何れか1項記載の無機微粒子分散液の製造方法。
- [請求項5] 前記（C）分散媒の粘度が、25℃において200mPa・s以下である請求項1～4の何れか1項記載の無機微粒子分散液の製造方法。
- [請求項6] 前記（C）分散媒が、有機溶剤、（メタ）アクリルモノマー、エポキシ系モノマー、及び（メタ）アクリレートオリゴマーからなる群から選ばれる1種以上の化合物である請求項1～5の何れか1項記載の無機微粒子分散液の製造方法。
- [請求項7] 前記（B）シランカップリング剤が、3-（メタ）アクリロイルオ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メトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -ブチロキシプロピルトリメトキシシラン、又は3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシランである請求項1～6の何れか1項記載の無機微

粒子分散液の製造方法。

[請求項8] 請求項 1 ～ 7 の何れか 1 項記載の製造方法で得られる無機微粒子分散液を含むことを特徴とする硬化性組成物。

[請求項9] 請求項 8 に記載の硬化性組成物を硬化して得られることを特徴とする光学部材用の硬化物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/081842

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G25/02(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, G02B1/04(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)

C01G25/02, C08F2/44, G02B1/04

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 Y	JP 2010-254889 A (Solar Co., Ltd.), 11 November 2010 (11.11.2010), claims 1 to 3; paragraphs [0002], [0003], [0009] to [0017], [0027] to [0029], [0039] to [0044]; comparative example 1 (Family: none)	1-3, 5-9 4
X	JP 2009-221070 A (Kimoto Co., Ltd.), 01 October 2009 (01.10.2009), claim 1; paragraphs [0023] to [0028], [0031], [0032], [0035], [0036]; examples 1, 3; paragraph [0052]; fig. 1 (Family: none)	1-9

☒ 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
15 December 2015 (15.12.15)

Date of mailing of the international search report
28 December 2015 (28.12.15)

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/JP2015/081842

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2010-189506 A (DIC Corp.), 02 September 2010 (02.09.2010), claims 1, 6 to 11; paragraphs [0008], [0010] to [0026]; examples; table 1 (Family: none)	8, 9
Y	JP 2000-159842 A (Asahi Denka Co., Ltd.), 13 June 2000 (13.06.2000), paragraphs [0006] to [0008] (Family: none)	4
A	Yuki MINAMI, "Kinzoku Sankabutsu Nano Ryushi no Bunsantai no Sakusei to Ko Kussetsuritsu Zairyo eno Oyo ni Kansuru Kenkyu", Hakushi Ronbun, [retrieval date 14 December 2015 (14.12.2015)], Osaka City University [online], 2013.09, pages 22 to 45, <URL> http://dlisv03.media.osaka-cu. ac.jp/infolib/meta/pub/G0000007repository_111TDA3394	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C01G25/02(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, G02B1/04(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. C01G25/02, C08F2/44, G02B1/04

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 Y	JP 2010-254889 A (株式会社ソーラー) 2010.11.11, 請求項 1-3, [0002], [0003], [0009]-[0017], [0027]-[0029], [0039]-[0044], 比較例 1 (ファミリーなし)	1-3, 5-9 4
X	JP 2009-221070 A (株式会社きもと) 2009.10.01, 請求項 1, [0023]-[0028], [0031], [0032], [0035], [0036], 実施例 1, 3, [0052], 図 1 (ファミリーなし)	1-9

☒ 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 5 . 1 2 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 8 . 1 2 . 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 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

大城 公孝

4 G

4 4 8 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

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
X	JP 2010-189506 A (D I C株式会社) 2010.09.02, 請求項 1, 6-11, [0008], [0010]-[0026], 実施例, 表 1 (ファミリーなし)	8, 9
Y	JP 2000-159842 A (旭電化工業株式会社) 2000.06.13, [0006]-[0008] (ファミリーなし)	4
A	南有紀, 金属酸化物ナノ粒子の分散体の作製と高屈折率材料への応用に関する研究, 博士論文, [検索日 2015.12.14], 大阪市立大学 [online], 2013.09, p.22-45, <URL> http://dlisv03.media.osaka-cu.ac.jp/infolib/meta_pub/G0000007repository_1111TDA3394	1-9