

(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  
2014 年 7 月 17 日(17.07.2014)



(10) 国際公開番号  
**WO 2014/109308 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*B01F 17/52* (2006.01) *C08L 53/00* (2006.01)  
*C08F 297/02* (2006.01) *C08L 101/00* (2006.01)  
*C08K 3/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/050062
- (22) 国際出願日: 2014 年 1 月 7 日(07.01.2014)
- (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 2013-004098 2013 年 1 月 11 日(11.01.2013) JP  
特願 2013-006985 2013 年 1 月 18 日(18.01.2013) JP
- (71) 出願人: 日本曹達株式会社(NIPPON SODA CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008165 東京都千代田区大手町二丁目 2 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 新谷 武士(NIITANI Takeshi); 〒2900045 千葉県市原市五井南海岸 1 2 - 5 4 日本曹達株式会社 千葉研究所内 Chiba (JP). 岡戸 俊明(OKADO Toshiaki); 〒2900045 千葉県市原市五井南海岸 1 2 - 5 4 日本曹達株式会社 千葉研究所内 Chiba (JP). 山手 太軌(YAMATE Taiki); 〒2900045 千葉県市原市五井南海岸 1 2 - 5 4 日本曹達株式会社 千葉研究所内 Chiba (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, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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: DISPERSANT FOR INORGANIC PARTICLES, COMPOSITION CONTAINING DISPERSANT FOR INORGANIC PARTICLES, CURABLE COMPOSITION, CURED PRODUCT AND THIN FILM

(54) 発明の名称: 無機粒子用分散剤、該分散剤を含有する組成物、硬化性組成物、硬化物および薄膜

(57) Abstract: The present invention provides a dispersant for inorganic particles, which is composed of a block copolymer that contains: a polymer block (a) containing at least one kind of repeating unit that is selected from the group consisting of repeating units having a tertiary amino group and repeating units having a quaternary ammonium salt structure; and a polymer block (b) containing at least one kind of repeating unit that is selected from the group consisting of repeating units having a crosslinkable functional group and repeating units having a structure that has a function of capturing radicals that are generated by oxidation due to light.

(57) 要約: 本発明は、3級アミノ基を有する繰り返し単位及び4級アンモニウム塩構造を有する繰り返し単位からなる群より選ばれる少なくとも1種の繰り返し単位を含む重合体ブロック(a)と、架橋性官能基を有する繰り返し単位及び光による酸化で生成するラジカルを捕捉する機能を有する構造を有する繰り返し単位からなる群より選ばれる少なくとも1種の繰り返し単位を含む重合体ブロック(b)とを含有するブロック共重合体からなる無機粒子用分散剤を提供する。

WO 2014/109308 A1

## 明 細 書

発明の名称：

無機粒子用分散剤、該分散剤を含有する組成物、硬化性組成物、硬化物および薄膜

### 技術分野

[0001] 本発明は、溶媒や樹脂などに無機粒子を均一に分散することができる無機粒子用分散剤や、該分散剤と無機粒子とを含有する組成物に関する。さらに本発明は、該無機粒子用分散剤と、硬化性成分とを含む硬化性組成物、該硬化性組成物を硬化させて成る硬化物および該硬化性組成物を硬化させて成る薄膜に関する。

本願は、2013年1月11日に、日本に出願された特願2013-004098号、及び2013年1月18日に、日本に出願された特願2013-006985号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

### 背景技術

[0002] 無機粒子を媒体中に均一に分散させることによって、各種材料の特性を変更することができる。例えば、透明樹脂に酸化ジルコニウムを分散させることにより該透明樹脂の屈折率を変更することができる。無機粒子は凝集しやすく、一般的に溶剤や樹脂などの媒体に対する分散性が低い。そこで、溶媒や樹脂などに無機粒子を分散させるために分散剤が使用されている。

[0003] このような分散剤として、イオン性または非イオン性の界面活性剤系分散剤や、ポリビニルアルコール類、ポリアクリル酸、アクリル酸共重合体などのポリマー系分散剤や、ステアリン酸アミド、エチレンビスアミドなどのアミド系分散剤などがある。特許文献1では、原子移動重合（ATRP）の重合開始剤フラグメントを有し、極性の異なる2種類のブロックを有するブロックポリマーからなるポリマー系分散剤が提案されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献1：特表2002-534542号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0005] 分散剤は一般に分子量が小さいので、無機粒子を分散させるために分散剤を多量に使用すると、高分子化合物からなる材料、例えば、樹脂などの硬度を低下させることがある。

また、樹脂に分散された無機粒子を含有して成る樹脂材料は、耐候性、特にUVなどの光によって黄変し難いなどの特性が求められる。無機粒子を分散させるための分散剤に加えてヒンダードアミン系光安定化剤などを添加することによって、無機粒子の均一分散と耐光性の向上とを実現することができ。しかしながら、分散剤および光安定化剤を多量に添加すると樹脂材料の機械的強度が低下するなどの弊害が生じる傾向があるので、より高い耐光性を求められても、それらを樹脂に多量に添加することができない。

[0006] 本発明の課題は、溶媒や樹脂などに無機粒子を均一に分散することができ、分散された無機粒子を含有する組成物やその硬化物の特性を向上させることができる（分散された無機粒子を含有してなる組成物の耐光性を向上できる、分散された無機粒子を含有する樹脂硬化物などの硬度を低下させない、等）無機粒子用分散剤、および該分散剤と無機粒子とを含有する組成物を提供することである。さらに本発明の課題は、該無機粒子用分散剤と硬化性成分とを含む硬化性組成物、該硬化性組成物を硬化させて成る硬化物および該硬化性組成物を硬化させて成る薄膜を提供することである。

### 課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、3級アミノ基を有する繰り返し単位及び4級アンモニウム塩構造を有する繰り返し単位からなる群より選ばれる少なくとも1種の繰り返し単位を含む重合体ブロック（a）と、架橋性官能基を有する繰り返し単位及び光による酸化で生成するラジカルを捕捉する機能を有する構造を有する繰り返し単位からなる群より選ばれる少なくとも1種の繰り返し単位を含む重合体ブロック（b）とを含有

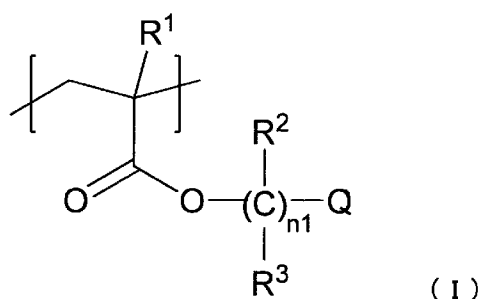
するブロック共重合体が無機粒子用分散剤として優れた特性を有することを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] すなわち、本発明は、以下の形態を包含する。

〔１〕 ３級アミノ基を有する繰り返し単位及び４級アンモニウム塩構造を有する繰り返し単位からなる群より選ばれる少なくとも１種の繰り返し単位を含む重合体ブロック（ａ）と、架橋性官能基を有する繰り返し単位及び光による酸化で生成するラジカルを捕捉する機能を有する構造を有する繰り返し単位からなる群より選ばれる少なくとも１種の繰り返し単位を含む重合体ブロック（ｂ）とを含有するブロック共重合体からなる無機粒子用分散剤。

〔２〕 架橋性官能基を有する繰り返し単位が、式（１）で表される繰り返し単位である〔１〕に記載の無機粒子用分散剤。

[0009] [化1]

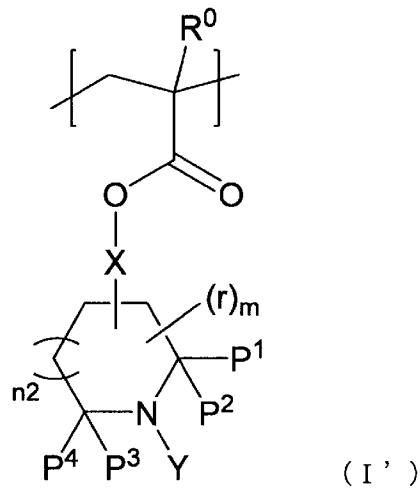


（式（１）中、 $\text{R}^1$ は、水素原子またはＣ１～Ｃ３アルキル基を表し、 $\text{R}^2$ および $\text{R}^3$ は、それぞれ独立に、水素原子またはＣ１～Ｃ６アルキル基を表し、 $\text{Q}$ は、置換基としてアルキル基を有していてもよい含酸素飽和ヘテロ環基、またはＣ２～Ｃ２０アルケニル基を表し、 $n1$ は $\text{C}(\text{R}^2)\text{R}^3$ の繰り返し数を表し且つ０～６のいずれかの整数である。）

[0010] 〔３〕 光による酸化で生成するラジカルを捕捉する機能を有する構造を有する繰り返し単位が、式（１'）で表される繰り返し単位である〔１〕に記載の無機粒子用分散剤。

[0011]

[化2]



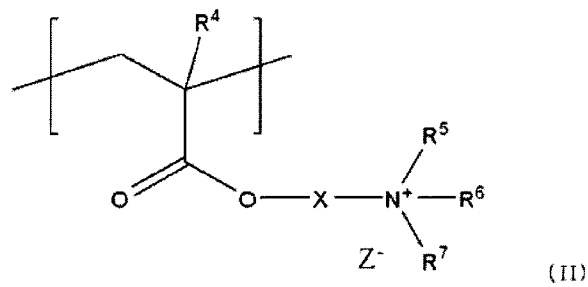
(式 ( I ' ) 中、R<sup>0</sup>は、水素原子またはC 1～C 3 アルキル基を表し、P<sup>1</sup>、P<sup>2</sup>、P<sup>3</sup>およびP<sup>4</sup>は、それぞれ独立にC 1～C 6 のアルキル基を表し、P<sup>1</sup>、P<sup>2</sup>、P<sup>3</sup>およびP<sup>4</sup>のC 1～C 6 のアルキル基は、相互に結合して環を形成していてもよく、Xは2価の連結基を表し、Yは、水素原子、オキシル基またはC 1～C 6 のアルキル基を表し、n<sub>2</sub>は、0または1を表し、rは、C 1～C 3 アルキル基を表し、mは、0または1を表す。)

[0012] [4] 4級アンモニウム塩構造を有する繰り返し単位を含む重合体ブロック (a) と、 2, 2, 6, 6-テトラアルキルピペリジン構造、2, 2, 5, 5-テトラアルキルピロリジン構造、1, 2, 2, 6, 6-ペンタアルキルピペリジン構造または1, 2, 2, 5, 5-ペンタアルキルピロリジン構造を有する繰り返し単位を含む重合体ブロック (b) とを含有するブロック共重合体からなる請求項 1 に記載の無機粒子用分散剤。

[5] 4級アンモニウム塩構造を有する繰り返し単位が、式 ( I I ) で表される繰り返し単位である [1] ～ [4] のいずれかひとつに記載の無機粒子用分散剤。

[0013]

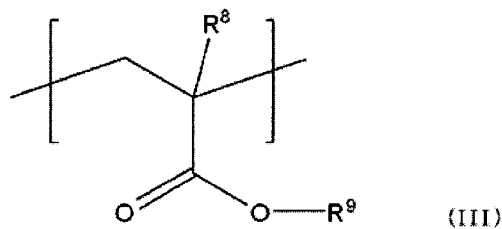
[化3]



(式 (I I) 中、R<sup>4</sup>は、水素原子またはC 1～C 3 アルキル基を表し、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>およびR<sup>7</sup>は、それぞれ独立に、C 1～C 6 アルキル基またはC 6～C 1 0 アリールC 1～C 6 アルキル基を表し、Xは、C 1～C 1 0 アルキレン基またはC 1～C 1 0 アルキレンーOーC 1～C 1 0 アルキレン基を表し、Z<sup>-</sup>は、カウンターアニオンを表す。)

[0014] [6] 重合体ブロック (b) が、式 (I I I) で表される繰り返し単位をさらに含む [1] ～ [5] のいずれかひとつに記載の無機粒子用分散剤。

[0015] [化4]



(式 (I I I) 中、R<sup>8</sup>は、水素原子またはC 1～C 3 アルキル基を表し、R<sup>9</sup>は、C 1～C 2 0 アルキル基またはC 6～C 1 0 アリールC 1～C 6 アルキル基を表す。)

[0016] [7] 無機粒子と、[1] ～ [6] のいずれかひとつに記載の無機粒子用分散剤と、分散媒とを含む組成物。

[8] 無機粒子と、[1] ～ [6] のいずれかひとつに記載の無機粒子用分散剤と、硬化性成分とを含む硬化性組成物。

[9] [8] に記載の硬化性組成物を硬化させて成る硬化物。

[1 0] [8] に記載の硬化性組成物を硬化させて成る薄膜。

## 発明の効果

[0017] 本発明の無機粒子用分散剤は、優れた分散性能を有する。更に、本発明の硬化性組成物を硬化させて成る硬化物は、良好な硬度を示すか、又は、本発明の無機粒子用分散剤を樹脂などの分散媒に含有させて成る組成物は、耐光性に優れる。

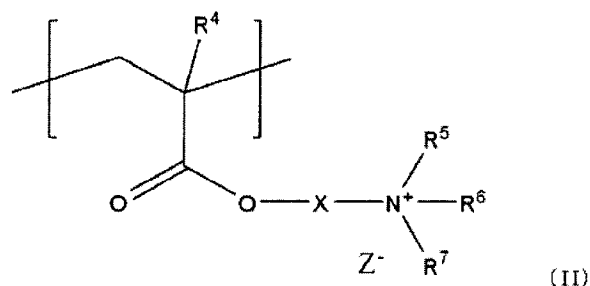
## 発明を実施するための形態

[0018] 本発明の無機粒子用分散剤は、重合体ブロック（a）と重合体ブロック（b）とを含有するブロック共重合体からなるものである。

[0019] 重合体ブロック（a）は、3級アミノ基を有する繰り返し単位及び4級アンモニウム塩構造を有する繰り返し単位からなる群より選ばれる少なくとも1種の繰り返し単位を含むものである。

4級アンモニウム塩構造を有する繰り返し単位は、繰り返し単位に4級アンモニウム塩構造を有するものであれば、特に制限されない。好ましい4級アンモニウム塩構造を有する繰り返し単位としては、式（I I）で表される繰り返し単位が挙げられる。

[0020] [化5]



式（I I）中、 $R^4$ は、水素原子またはC 1～C 3アルキル基を表し、 $R^5$ 、 $R^6$ および $R^7$ は、それぞれ独立に、C 1～C 6アルキル基またはC 6～C 10アリールC 1～C 6アルキル基を表し、Xは、C 1～C 10アルキレン基またはC 1～C 10アルキレンーOーC 1～C 10アルキレン基を表し、 $Z^-$ は、カウンターアニオンを表す。なお、C 1、C 3、C 6、C 10などは、当該基を構成する炭素原子の数を表す。

[0021] 本発明においてアルキル基は直鎖のものであっても分枝鎖のものであってもよい。C 1～C 3アルキル基としては、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピルなどが挙げられる。C 1～C 6アルキル基としては、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、s-ブチル、i-ブチル、t-ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシルなどが挙げられる。

C 1～C 10アルキレン基としては、メチレン、エチレン、プロパン-1, 3-ジイル、プロパン-1, 2-ジイル、ブタン-1, 4-ジイル、ブタン-2, 3-ジイル、ペンタン-1, 5-ジイル、ペンタン-1, 4-ジイル、2-メチルブタン-1, 4-ジイル、ヘキサン-1, 6-ジイル、オクタン-1, 8-ジイル、デカン-1, 10-ジイルなどが挙げられる。

C 6～C 10アリールC 1～C 6アルキル基としては、ベンジル、フェネチル、3-フェニル-n-プロピル、1-フェニル-n-ヘキシル、ナフタレン-1-イルメチル、2-ナフタレン-2-イルエチル、1-ナフタレン-2-イル-n-プロピル、インデン-1-イルメチルなどが挙げられる。

Z-としては、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>などが挙げられる。

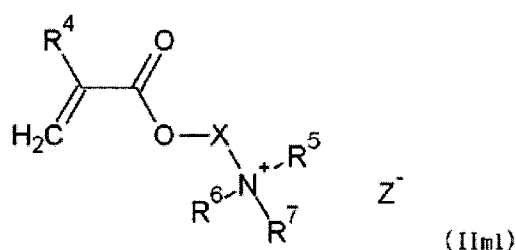
[0022] 重合体ブロック (a) に含まれる3級アミノ基を有する繰り返し単位及び4級アンモニウム塩構造を有する繰り返し単位からなる群より選ばれる少なくとも1種の繰り返し単位の割合は、好ましくは10～100質量%である。重合体ブロック (a) に含まれる3級アミノ基を有する繰り返し単位及び4級アンモニウム塩構造を有する繰り返し単位からなる群より選ばれる少なくとも1種の繰り返し単位の割合が低いと、無機粒子用分散剤の分散性能が低下する傾向がある。

[0023] 重合体ブロック (a) には3級アミノ基または4級アンモニウム塩構造を有しない繰り返し単位が含まれていてもよい。当該繰り返し単位としては、例えば、(メタ)アクリル酸系モノマーに由来する繰り返し単位、芳香族ビニル系モノマーに由来する繰り返し単位、共役ジエン系モノマーに由来する繰り返し単位などが挙げられる。

[0024] 重合体ブロック（a）は、3級アミノ基を有する繰返し単位及び4級アンモニウム塩構造を有する繰返し単位からなる群より選ばれる少なくとも1種の繰返し単位と、3級アミノ基または4級アンモニウム塩構造を有しない繰返し単位とがランダムに繋がったものであってもよいし、交互に繋がったものであってもよい。

[0025] 重合体ブロック（a）は、例えば、3級アミノ基を有するモノマーおよび／または4級アンモニウム塩構造を有するモノマーと必要に応じて3級アミノ基または4級アンモニウム塩構造を有しないモノマーとを重合することによって、または3級アミノ基を有するモノマーと必要に応じてこれと共重合可能な他のモノマーとを重合し、次いで3級アミノ基の全部または一部を4級化するによって得ることができる。

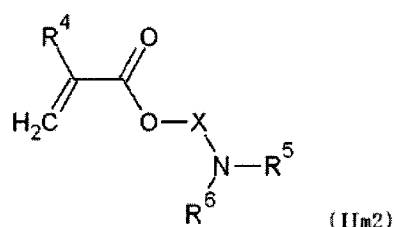
[0026] [化6]



[0027] 4級アンモニウム塩構造を有するモノマーとしては、例えば、式（IIml）で表されるモノマーが挙げられる。式（IIml）中の記号は式（I）中の記号と同じ意味である。4級アンモニウム塩構造を有するモノマーの具体例としては、（メタ）アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムフロリド、（メタ）アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド、（メタ）アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムブロミド、（メタ）アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムヨーゾド、（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメチルアンモニウムフロリド、（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメチルアンモニウムクロリド、（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメチルアンモニウムブロミド、（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメチルアンモニウムヨーゾド、（メタ）

アクリロイルオキシブチルトリメチルアンモニウムフロリド、(メタ)アクリロイルオキシブチルトリメチルアンモニウムクロリド、(メタ)アクリロイルオキシブチルトリメチルアンモニウムブロミド、(メタ)アクリロイルオキシブチルトリメチルアンモニウムヨードなどが挙げられる。これらは1種単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0028] [化7]



[0029] 3級アミノ基を有するモノマーとしては、例えば、式(II m2)で表されるモノマーが挙げられる。式(II m2)中の記号は式(I I)中の記号と同じ意味である。3級アミノ基を有するモノマーの具体例としては、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノブチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノブチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエトキシエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエトキシプロピル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノブトキシブチル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。これらは1種単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0030] 重合体ブロック(a)を得るために使用し得る他のモノマーとしては、(メタ)アクリル酸；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸i-プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸i-ブチル、(メタ)アクリル酸s-ブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸1-エチルシクロヘキシル、(メタ)ア

クリル酸ベンジルなどの（メタ）アクリル酸エステル；スチレン；*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-*t*-ブチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、*p*-*t*-ブトキシスチレン、*m*-*t*-ブトキシスチレン、*p*-(1-エトキシエトキシ)スチレン、2,4-ジメチルスチレン、ビニルアニリン、ビニル安息香酸などのスチレン誘導体；2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、2-ビニルキノリン、4-ビニルキノリン、2-ビニルチオフェン、4-ビニルチオフェンなどのビニルヘテロアリール；ビニルナフタレン、ビニルアントラセンなど；1,3-ブタジエン、イソプレン、2-エチル-1,3-ブタジエン、2-*t*-ブチル-1,3-ブタジエン、2-フェニル-1,3-ブタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、3-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、2-メチル-1,3-オクタジエン、4,5-ジエチル-1,3-オクタジエン、3-ブチル-1,3-オクタジエン、1,3-シクロペンタジエン、1,3-シクロヘキサジエン、1,3-シクロオクタジエン、1,3-トリシクロデカジエン、ミルセン、クロロプレンなどの共役ジエンなどが挙げられる。これらは1種単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0031] 本発明の重合体ブロック（b）は、架橋性官能基を有する繰り返し単位及び光による酸化で生成するラジカルを捕捉する機能を有する構造を有する繰り返し単位からなる群より選ばれる少なくとも1種の繰り返し単位を含むものである。

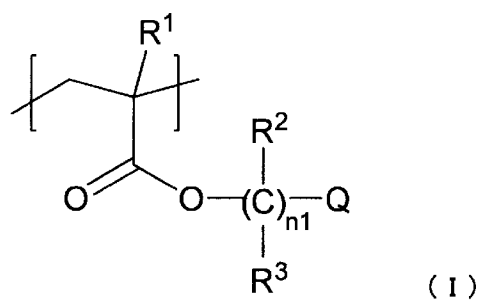
重合体ブロック（b）が架橋性官能基を有する繰り返し単位を含む場合を第一の態様、重合体ブロック（b）が光による酸化で生成するラジカルを捕捉する機能を有する構造を有する繰り返し単位を含む場合を第二の態様として、以下に説明する。

[0032] （第一の態様）

本発明の第一の態様において、重合体ブロック（b）は、架橋性官能基を有する繰り返し単位を含むものである。架橋性官能基は非極性若しくは低極

性であることが好ましい。非極性若しくは低極性の架橋性官能基としては、エテニルや2-プロペン-2-イルなどの炭素-炭素二重結合を含む基、オキシラニルやオキセタニルなどの含酸素飽和ヘテロ環基などが挙げられる。非極性若しくは低極性の架橋性官能基は、本発明の硬化性組成物に含有させられる硬化性成分に含まれる官能基に応じて適宜設定することができる。本発明の無機粒子用分散剤における好ましい非極性若しくは低極性の架橋性官能基を有する繰り返し単位としては、式(1)で表される繰り返し単位が挙げられる。

[0033] [化8]



[0034] 式(1)中、 $\text{R}^1$ は水素原子またはC1～C3アルキル基を表し、 $\text{R}^2$ および $\text{R}^3$ は、それぞれ独立に、水素原子またはC1～C6アルキル基を表し、Qは置換基としてアルキル基を有していてもよい含酸素飽和ヘテロ環基またはC2～C20アルケニル基を表し、 $n_1$ はC $\text{R}^2\text{R}^3$ の繰り返し数を表わし且つ0～6のいずれかの整数である。

[0035] C1～C3アルキル基またはC1～C6アルキル基は、式(11)の説明において既に述べたとおりのものである。

Qにおける、含酸素飽和ヘテロ環基は、少なくとも1つの酸素原子が環を構成する原子として含まれる飽和ヘテロ環基である。また、酸素原子以外に、窒素原子、硫黄原子などの他のヘテロ原子が環を構成する原子として含まれていてもよい。含酸素飽和ヘテロ環基は、環を構成する原子の数が、好ましくは3～8、より好ましくは3～6である。

含酸素飽和ヘテロ環基の具体例としては、オキシラニル、オキセタニル、テトラヒドロフラニル、テトラヒドロピラニル、モルホルニル、チオモルホ

ルニルなどが挙げられる。これらのうち、オキシラニル、オキセタニル、テトラヒドロフラニル、テトラヒドロピラニルが好ましい。

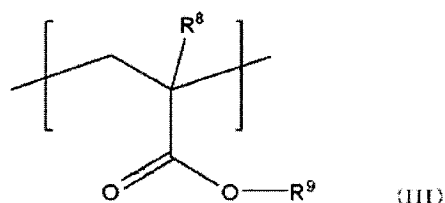
Qにおける、含酸素飽和ヘテロ環基は、環を構成する原子に好ましくはC 1～C 6アルキル基が置換されていてもよい。C 1～C 6アルキル基は、式(11)の説明において既に述べたとおりのものである。

[0036] Qにおける、C 2～C 20アルケニル基としては、エテニル、1-プロペニル、2-プロペン-1-イル、2-プロペン-2-イル、1-ブテニル、2-ブテニル、3-ブテニル、1-メチル-2-プロペニル、2-メチル-2-プロペニル、1-ペンテニル、2-ペンテニル、3-ペンテニル、4-ペンテニル、1-メチル-2-ブテニル、2-メチル-2-ブテニル、1-ヘキセニル、2-ヘキセニル、3-ヘキセニル、4-ヘキセニル、5-ヘキセニル、ヘプテニル、オクテニル、デセニル、ペンタデセニル、エイコセニル、トリコセニルなどが挙げられる。これらのうち、C 2～C 6アルケニル基が好ましく、エテニルがより好ましい。

[0037] 本発明の第一の態様において、重合体ブロック(b)に含まれる式(1)で表される繰り返し単位の割合は、好ましくは20～100質量%である。重合体ブロック(b)に含まれる式(1)で表される繰り返し単位の割合が低いと、硬化性組成物を硬化して成る硬化物の硬度が低下する傾向がある。

[0038] 本発明の第一の態様において、重合体ブロック(b)は、式(111)で表される繰り返し単位をさらに含有するのが好ましい。

[0039] [化9]



[0040] 式(111)中、R<sup>8</sup>は水素原子またはC 1～C 3アルキル基を表し、R<sup>9</sup>はC 1～C 20アルキル基またはC 6～C 10アリールC 1～C 6アルキル基を表す。

C 1 ~ C 3 アルキル基および C 6 ~ C 10 アリール C 1 ~ C 6 アルキル基は、式 (11) の説明において既に述べたとおりのものである。

C 1 ~ C 20 アルキル基としては、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、s-ブチル、t-ブチル、n-ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、t-ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、エイコシルなどが挙げられる。これらのうち、C 1 ~ C 6 アルキル基が好ましい。

[0041] 本発明の第一の態様において、重合体ブロック (b) に含まれる式 (111) で表される繰り返し単位の割合は、好ましくは 80 質量%以下である。重合体ブロック (b) に含まれる式 (111) で表される繰り返し単位の割合を前記範囲にすると、硬化性組成物を硬化してなる硬化物の硬度が向上する傾向がある。

[0042] 本発明の第一の態様において、重合体ブロック (b) には式 (1) および式 (111) で表される繰り返し単位以外で 4 級アンモニウム塩構造を有しない繰り返し単位が含まれていてもよい。当該繰り返し単位としては、例えば、芳香族ビニル系モノマーに由来する繰り返し単位、共役ジエン系モノマーに由来する繰り返し単位などが挙げられる。

[0043] 本発明の第一の態様において、重合体ブロック (b) は、式 (1) で表される繰り返し単位、式 (111) で表される繰り返し単位、および必要に応じて式 (1) および式 (111) で表される繰り返し単位以外で 4 級アンモニウム塩構造を有しない繰り返し単位がランダムに繋がったものであってもよいし、交互に繋がったものであってもよい。

[0044] 本発明の第一の態様において、重合体ブロック (b) は、例えば、非極性若しくは低極性の架橋性官能基を有するモノマーと必要に応じてそれと共重合可能な他のモノマーとを重合することによって得ることができる。

[0045] 非極性若しくは低極性の架橋性官能基を有するモノマーとしては、(メタ) アクリル酸グリシジル、(メタ) アクリル酸オキセタン-2-イルメチル、(メタ) アクリル酸オキセタン-3-イルメチル、(メタ) アクリル酸 (

2-メチルオキシタン-2-イル)メチル、(メタ)アクリル酸(3-メチルオキシタン-3-イル)メチル、(メタ)アクリル酸(2-エチルオキシタン-2-イル)メチル、(メタ)アクリル酸(3-エチルオキシタン-3-イル)メチル、(メタ)アクリル酸(3-プロピルオキシタン-3-イル)メチル、(メタ)アクリル酸2-(オキシタン-2-イル)エチル、(メタ)アクリル酸2-(オキシタン-3-イル)エチル、(メタ)アクリル酸(テトラヒドロフラン-2-イル)メチル、(メタ)アクリル酸(テトラヒドロフラン-3-イル)メチル、(メタ)アクリル酸(2-メチルテトラヒドロフラン-2-イル)メチル、(メタ)アクリル酸(3-メチルテトラヒドロフラン-3-イル)メチル、(メタ)アクリル酸(5-メチルテトラヒドロフラン-2-イル)メチル、(メタ)アクリル酸(4-メチルテトラヒドロフラン-2-イル)メチル、(メタ)アクリル酸(3-メチルテトラヒドロフラン-2-イル)メチル、(メタ)アクリル酸(2-メチルテトラヒドロフラン-3-イル)メチル、(メタ)アクリル酸(5-メチルテトラヒドロフラン-3-イル)メチル、(メタ)アクリル酸(4-メチルテトラヒドロフラン-3-イル)メチル、(メタ)アクリル酸2-(テトラヒドロフラン-3-イル)エチル、(メタ)アクリル酸オキシラン-2-イルメチル、(メタ)アクリル酸(3-メチルオキシラン-2-イル)メチル、(メタ)アクリル酸(2-メチルオキシラン-2-イル)メチルなどや、(メタ)アクリル酸アリル、(メタ)アクリル酸2-メチル-2-プロペニル、(メタ)アクリル酸(E)-ブテン-2-イル、(メタ)アクリル酸(Z)-ブテン-2-イル、(メタ)アクリル酸3-ブテニル、(メタ)アクリル酸3-メチル-3-ブテニル、(メタ)アクリル酸(E)-ペンテン-3-イル、(メタ)アクリル酸(Z)-ペンテン-3-イル、(メタ)アクリル酸3-メチル-2-ブテニルなどが挙げられる。これらのうち、(メタ)アクリル酸アリルが好ましい。

[0046] 本発明の第一の態様において、重合体ブロック(b)を得るために使用し得る他のモノマーとしては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル

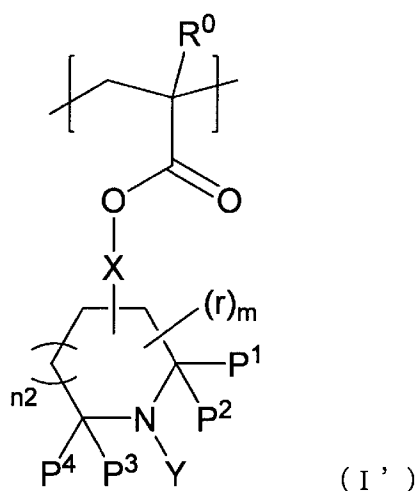
酸エチル、（メタ）アクリル酸 *t*-ブチル、（メタ）アクリル酸 *n*-ブチル、（メタ）アクリル酸ベンジルなどを挙げることができる。さらに、重合体ブロック（*b*）を得るために使用し得る他のモノマーとして、重合体ブロック（*a*）を得るために用い得る他のモノマーとして例示したものと同一ものを挙げることができる。

[0047] （第二の態様）

本発明の第二の態様において、重合体ブロック（*b*）は光による酸化で生成するラジカルを捕捉する機能を有する構造を有する繰り返し単位を含むものである。光による酸化で生成するラジカルを捕捉する機能を有する構造としては、ヒンダードアミン系光安定化剤中にみられる構造、例えば、窒素原子に嵩高いアルキル基が結合した構造が挙げられる。具体的には、2, 2, 6, 6-テトラアルキルピペリジン構造、2, 2, 5, 5-テトラアルキルピロリジン構造、1, 2, 2, 6, 6-ペンタアルキルピペリジン構造、1, 2, 2, 5, 5-ペンタアルキルピロリジン構造などが挙げられる。

[0048] 2, 2, 6, 6-テトラアルキルピペリジン構造、2, 2, 5, 5-テトラアルキルピロリジン構造、1, 2, 2, 6, 6-ペンタアルキルピペリジン構造、1, 2, 2, 5, 5-ペンタアルキルピロリジン構造などを有する繰り返し単位としては、式（*I'*）で表される繰り返し単位が好ましい。

[0049] [化10]



[0050] 式 (I') 中、R<sup>0</sup>は、水素原子またはC 1～C 3アルキル基を表し、P<sup>1</sup>、P<sup>2</sup>、P<sup>3</sup>およびP<sup>4</sup>は、それぞれ独立にC 1～C 6のアルキル基を表し、P<sup>1</sup>、P<sup>2</sup>、P<sup>3</sup>およびP<sup>4</sup>のC 1～C 6のアルキル基は、相互に結合して環を形成していてもよく、Xは2価の連結基を表し、Yは、水素原子、オキシ基またはC 1～C 6のアルキル基を表し、n<sup>2</sup>は、0または1を表し、rは、C 1～C 3アルキル基を表し、mは、0または1を表す。

[0051] C 1～C 3アルキル基またはC 1～C 6アルキル基は、式 (I I) の説明において既に述べたとおりのものである。

[0052] Xにおける2価の連結基としては、特に限定されないが、好ましくは単結合、C 1～C 6のアルキレン基またはC 2～C 6のアルキレンオキシ基、より好ましくは単結合またはC 1～C 6のアルキレンオキシ基、さらに好ましくは単結合である。

[0053] C 1～C 6のアルキレン基としては、メチレン、エチレン、プロピレン、メチルエチレン、ブチレン、1, 2-ジメチルエチレン、ペンチレン、1-メチルブチレン、2-メチルブチレン等が挙げられる。

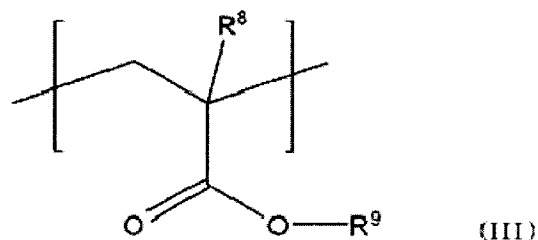
[0054] C 2～C 6のアルキレンオキシ基としては、エチレンオキシ、1, 2-プロピレンオキシ、1, 3-プロピレンオキシ、1, 2-ブチレンオキシ、1, 4-ブチレンオキシおよび1, 6-ヘキシレンオキシなどが挙げられる。

[0055] 本発明の第二の態様において、重合体ブロック (b) に含まれる式 (I') で表される繰り返し単位の割合は、好ましくは20～100重量%である。重合体ブロック (b) に含まれる式 (I') で表される繰り返し単位の割合が低いと、組成物の耐光性が低下する傾向がある。

[0056] 本発明の第二の態様において、重合体ブロック (b) は、式 (I I I) で表される繰り返し単位をさらに含有することが好ましい。

[0057]

[化11]



[0058] 式(III)中、 $R^8$ は水素原子またはC1～C3アルキル基を表し、 $R^9$ はC1～C20アルキル基またはC6～C10アリールC1～C6アルキル基を表す。

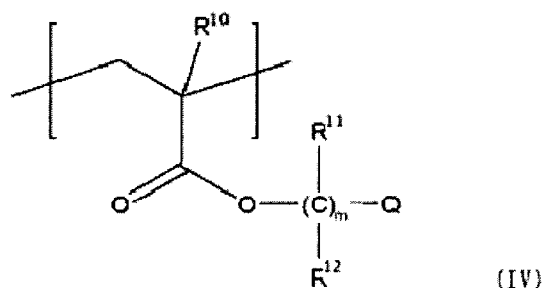
C1～C3アルキル基およびC6～C10アリールC1～C6アルキル基は、式(III)の説明において既に述べたとおりのものである。

C1～C20アルキル基としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、*s*-ブチル、*t*-ブチル、*n*-ペンチル、*i*-ペンチル、ネオペンチル、*t*-ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、エイコシルなどが挙げられる。これらのうち、C1～C6アルキル基が好ましい。

[0059] 本発明の第二の態様において、重合体ブロック(b)に含まれる式(III)で表される繰り返し単位の割合は、好ましくは80質量%以下である。重合体ブロック(b)に含まれる式(III)で表される繰り返し単位の割合を前記範囲にすると無機粒子の分散性が向上する傾向がある。

[0060] 本発明の第二の態様において、重合体ブロック(b)は、架橋性官能基を有する繰り返し単位をさらに含むことができる。架橋性官能基は非極性若しくは低極性であることが好ましい。非極性若しくは低極性の架橋性官能基としては、エテニルや2-プロペン-2-イルなどの炭素-炭素二重結合を含む基、オキシラニルやオキシタニルなどの含酸素飽和ヘテロ環基などが挙げられる。非極性若しくは低極性の架橋性官能基は、本発明の硬化性組成物に含有させられる硬化性成分に含まれる官能基に応じて適宜設定することができる。本発明の無機粒子用分散剤における好ましい架橋性官能基を有する繰り返し単位としては、式(IV)で表される繰り返し単位が挙げられる。

[0061] [化12]



[0062] 式 (IV) 中、R<sup>10</sup>は水素原子またはC 1～C 3 アルキル基を表し、R<sup>11</sup>およびR<sup>12</sup>は、それぞれ独立に、水素原子またはC 1～C 6 アルキル基を表し、Qは置換基としてアルキル基を有していてもよい含酸素飽和ヘテロ環基またはC 2～C 20 アルケニル基を表し、mはC R<sup>11</sup>R<sup>12</sup>の繰り返し数を表わし且つ0～6のいずれかの整数である。

[0063] C 1～C 3 アルキル基またはC 1～C 6 アルキル基は、式 (I) の説明において既に述べたとおりのものである。

Qにおける、含酸素飽和ヘテロ環基は、少なくとも1つの酸素原子が環を構成する原子として含まれる飽和ヘテロ環基である。また、酸素原子以外に、窒素原子、硫黄原子などの他のヘテロ原子が環を構成する原子として含まれていてもよい。含酸素飽和ヘテロ環基は、環を構成する原子の数が、好ましくは3～8、より好ましくは3～6である。

含酸素飽和ヘテロ環基の具体例としては、オキシラニル、オキセタニル、テトラヒドロフラニル、テトラヒドロピラニル、モルホルニル、チオモルホルニルなどが挙げられる。これらのうち、オキシラニル、オキセタニル、テトラヒドロフラニル、テトラヒドロピラニルが好ましい。

Qにおける、含酸素飽和ヘテロ環基は、環を構成する原子に好ましくはC 1～C 6 アルキル基が置換されていてもよい。C 1～C 6 アルキル基は、式 (I) の説明において既に述べたとおりのものである。

[0064] Qにおける、C 2～C 20 アルケニル基としては、エテニル、1-プロペニル、2-プロペン-1-イル、2-プロペン-2-イル、1-ブテニル、2-ブテニル、3-ブテニル、1-メチル-2-プロペニル、2-メチル-

2-プロペニル、1-ペンテニル、2-ペンテニル、3-ペンテニル、4-ペンテニル、1-メチル-2-ブテニル、2-メチル-2-ブテニル、1-ヘキセニル、2-ヘキセニル、3-ヘキセニル、4-ヘキセニル、5-ヘキセニル、ヘプテニル、オクテニル、デセニル、ペンタデセニル、エイコセニル、トリコセニルなどが挙げられる。これらのうち、C2~C6アルケニル基が好ましく、エテニルがより好ましい。

[0065] 本発明の第二の態様において、重合体ブロック(b)に含まれる式(IV)で表される繰り返し単位の割合は、好ましくは80質量%以下である。重合体ブロック(b)に含まれる式(IV)で表される繰り返し単位の割合を増やすと硬化性組成物を硬化して成る硬化物の硬度が高くなる傾向がある。

[0066] 本発明の第二の態様において、重合体ブロック(b)には式(I')、式(III)および式(IV)で表される繰り返し単位以外で3級アミノ基または4級アンモニウム塩構造を有しない繰り返し単位がさらに含まれていてもよい。当該繰り返し単位としては、例えば、芳香族ビニル系モノマーに由来する繰り返し単位、共役ジエン系モノマーに由来する繰り返し単位などが挙げられる。

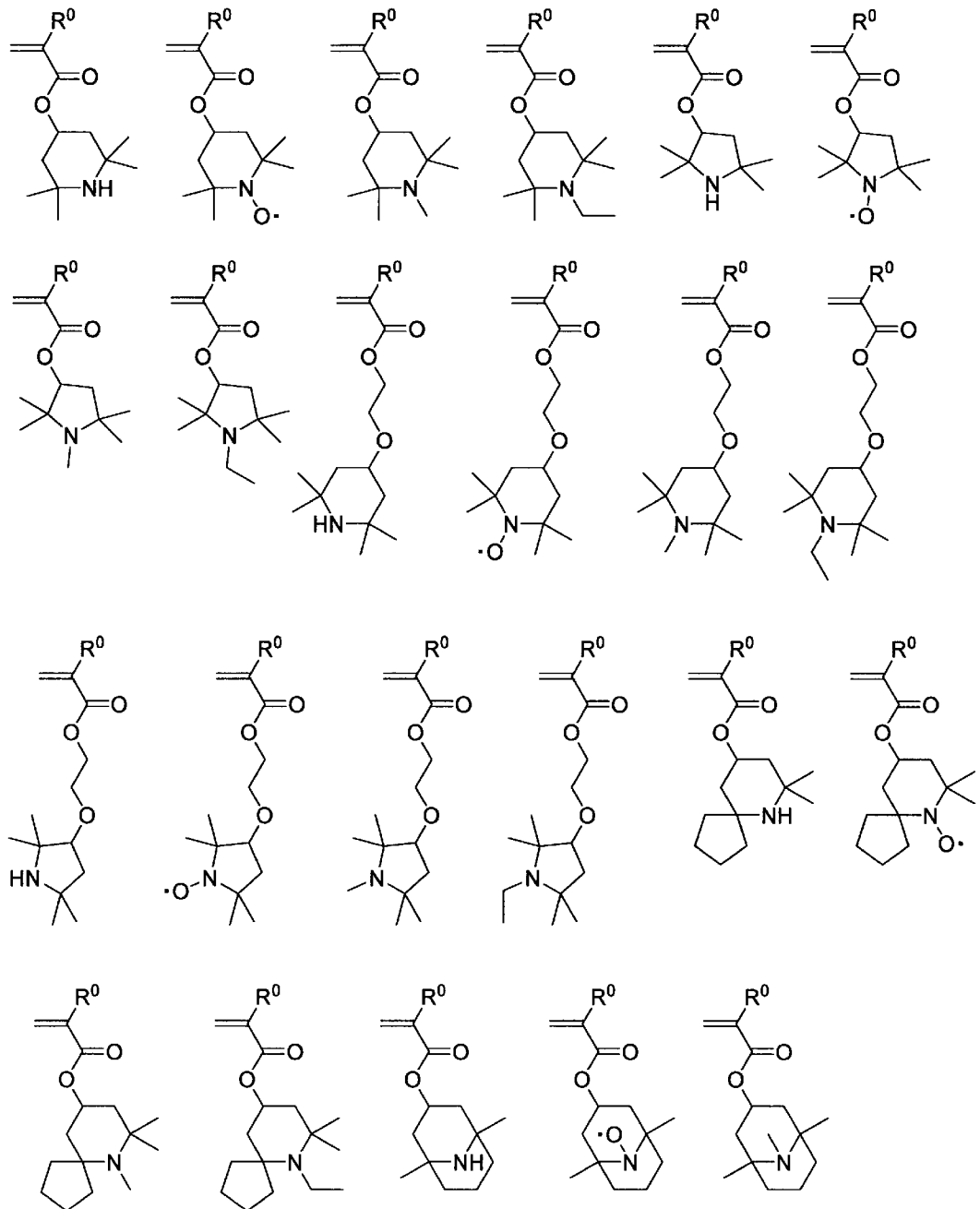
[0067] 本発明の第二の態様において、重合体ブロック(b)は、上述した繰り返し単位がランダムに繋がったものであってもよいし、交互に繋がったものであってもよい。

[0068] 本発明の第二の態様において、重合体ブロック(b)は、例えば、光による酸化で生成するラジカルを捕捉する機能を有するモノマーと必要に応じてそれと共重合可能な他のモノマーとを重合することによって得ることができる。

[0069] 光による酸化で生成するラジカルを捕捉する機能を有するモノマーとして下記の化合物を例示することができる。

[0070]

[化13]



[0071] 非極性若しくは低極性の架橋性官能基を有するモノマーとしては、（メタ）アクリル酸グリシジル、（メタ）アクリル酸オキセタン-2-イルメチル、（メタ）アクリル酸オキセタン-3-イルメチル、（メタ）アクリル酸（2-メチルオキセタン-2-イル）メチル、（メタ）アクリル酸（3-メチルオキセタン-3-イル）メチル、（メタ）アクリル酸（2-エチルオキセ

タン-2-イル)メチル、(メタ)アクリル酸(3-エチルオキシタン-3-イル)メチル、(メタ)アクリル酸(3-プロピルオキシタン-3-イル)メチル、(メタ)アクリル酸2-(オキシタン-2-イル)エチル、(メタ)アクリル酸2-(オキシタン-3-イル)エチル、(メタ)アクリル酸(テトラヒドロフラン-2-イル)メチル、(メタ)アクリル酸(テトラヒドロフラン-3-イル)メチル、(メタ)アクリル酸(2-メチルテトラヒドロフラン-2-イル)メチル、(メタ)アクリル酸(3-メチルテトラヒドロフラン-3-イル)メチル、(メタ)アクリル酸(5-メチルテトラヒドロフラン-2-イル)メチル、(メタ)アクリル酸(4-メチルテトラヒドロフラン-2-イル)メチル、(メタ)アクリル酸(3-メチルテトラヒドロフラン-2-イル)メチル、(メタ)アクリル酸(2-メチルテトラヒドロフラン-3-イル)メチル、(メタ)アクリル酸(5-メチルテトラヒドロフラン-3-イル)メチル、(メタ)アクリル酸(4-メチルテトラヒドロフラン-3-イル)メチル、(メタ)アクリル酸2-(テトラヒドロフラン-3-イル)エチル、(メタ)アクリル酸オキシラン-2-イルメチル、(メタ)アクリル酸(3-メチルオキシラン-2-イル)メチル、(メタ)アクリル酸(2-メチルオキシラン-2-イル)メチルなどや、(メタ)アクリル酸アリル、(メタ)アクリル酸2-メチル-2-プロペニル、(メタ)アクリル酸(E)-ブテン-2-イル、(メタ)アクリル酸(Z)-ブテン-2-イル、(メタ)アクリル酸3-ブテニル、(メタ)アクリル酸3-メチル-3-ブテニル、(メタ)アクリル酸(E)-ペンテン-3-イル、(メタ)アクリル酸(Z)-ペンテン-3-イル、(メタ)アクリル酸3-メチル-2-ブテニルなどが挙げられる。これらのうち、(メタ)アクリル酸アリルが好ましい。

[0072] 本発明の第二の態様において、重合体ブロック(b)を得るために使用し得る他のモノマーとしては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸ベンジルなどを挙げることができる。さらに、重合体

ブロック（b）を得るために使用し得る他のモノマーとして、重合体ブロック（a）を得るために用い得る他のモノマーとして例示したものと同一ものを挙げることができる。

[0073] 本発明の重合体ブロック（a）と重合体ブロック（b）との質量比は、特に制限はないが、好ましくは20/80～80/20、より好ましくは40/60～60/40である。なお、重合体ブロック（a）は重合体ブロック（b）に比べて極性が強いので極性溶媒や極性を有する官能基との親和性が比較的に高い。一方、重合体ブロック（b）は非極性溶媒や非極性の官能基との親和性が比較的に高い。一般に、無機粒子の表面は水酸基などの官能基を有している。無機粒子表面の極性強さと分散媒の極性強さとに応じて、重合体ブロック（a）と重合体ブロック（b）との質量比を設定して、本発明に係る無機粒子用分散剤の無機粒子を解し分散させる能力を調節することができる。

[0074] 本発明の無機粒子用分散剤を構成するブロック共重合体は、重合体ブロック（a）および重合体ブロック（b）以外に重合体ブロック（c）を含有していてもよい。

重合体ブロック（c）は、架橋性官能基および4級アンモニウム塩構造を有しない繰り返し単位を含有する重合体ブロックである。具体的には（メタ）アクリル酸系モノマー、芳香族ビニル系モノマー、共役ジエン系モノマーなどに由来する繰り返し単位を含有する重合体ブロックが挙げられる。（メタ）アクリル酸系モノマー、芳香族ビニル系モノマー、共役ジエン系モノマーなどについては、既に説明したものと同様のものが例示される。

[0075] また、本発明に係るブロック共重合体は、数平均分子量が、好ましくは1,000～200,000、より好ましくは2,000～50,000、さらに好ましくは4,000～30,000である。また、本発明に係るブロック共重合体の分子量分布は、重量平均分子量/数平均分子量の比で、好ましくは1.0～2.5、より好ましくは1.0～2.0である。

なお、重量平均分子量および数平均分子量はN，N-ジメチルホルムアミ

ドを溶媒とするゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）にて測定したデータを標準ポリメタクリル酸メチルの分子量にて換算した値である。

[0076] ブロック共重合体は、その製造方法によって特に制限されない。ブロック共重合体は、例えば、1) 重合体ブロック（a）を得るためのモノマーを重合して重合体ブロック（a）を得、引き続いて、重合体ブロック（b）を得るためのモノマーを添加して重合体ブロック（a）の末端から重合体ブロック（b）の分子鎖を成長させることを含む方法；2) 重合体ブロック（b）を得るためのモノマーを重合して重合体ブロック（b）を得、引き続いて、重合体ブロック（a）を得るためのモノマーを添加して重合体ブロック（b）の末端から重合体ブロック（a）の分子鎖を成長させることを含む方法；または3) 重合体ブロック（a）を得るためのモノマーを重合して重合体ブロック（a）を得、別に重合体ブロック（b）を得るためのモノマーを重合して重合体ブロック（b）を得、得られた重合体ブロック（a）と重合体ブロック（b）とをカップリングさせることを含む方法によって得ることができる。

[0077] ブロック共重合体は、前記の1) または2) のように分子鎖を逐次成長させることを含む方法が好ましい。このような逐次重合はリビング重合法で行うことが好ましい。リビング重合法としてはリビングラジカル重合法、リビングアニオン重合法が挙げられる。これらのうち、リビングアニオン重合法は、厳密に組成や分子量をコントロールすることができる点から好ましい。

[0078] 逐次重合において、先の重合体ブロックを得るためのモノマーの重合から、次の重合体ブロックを得るためのモノマーの重合への切り替えは、先の重合体ブロックを得るためのモノマーが完全に無くなった時点で行うこともできるし、少し残っている状態の時点で行うこともできる。先の重合体ブロックを得るためのモノマーの残存量によって、二つの重合体ブロックの間にテーパー部が形成されることがある。重合反応の進行は、モノマーの残量をガスクロマトグラフィや液体クロマトグラフィで検出することによって確認できる。また、先の重合体ブロックを得るためのモノマーの添加終了後、モ

ノマーや溶媒の種類により異なるが、1分間から1時間攪拌し、次いで次の重合体ブロックを得るためのモノマーの添加を開始することもできる。

[0079] 本発明に係るブロック共重合体を得るためのリビングアニオン重合に使用されるアニオン重合開始剤は、特に制限されない。例えば、アルカリ金属、有機アルカリ金属化合物などを使用することができる。

[0080] アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウムなどが挙げられる。有機アルカリ金属化合物としては、上記アルカリ金属の、アルキル化物、アリル化物、アリール化物、リチウムアミド化合物などが挙げられる。具体的には、エチルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、エチルナトリウム、リチウムビフェニル、リチウムナフタレン、リチウムトリフェニル、ナトリウムナフタレン、カリウムナフタレン、2-リチオイソ酪酸メチル、2-リチオイソ酪酸エチル、2-リチオイソ酪酸イソプロピル、 $\alpha$ -メチルスチレンナトリウムジアニオン、1,1-ジフェニルヘキシルリチウム、1,1-ジフェニル-3-メチルペンチルリチウム、1,4-ジリチオ-2-ブテン、1,6-ジリチオヘキサン、ポリスチリルリチウム、クミルカリウム、クミルセシウム、リチウムジメチルアミド、リチウムジエチルアミド、リチウムジブチルアミド、リチウムジプロピルアミド、リチウムジイソプロピルアミド、リチウムジヘプチルアミド、リチウムジヘキシルアミド、リチウムジオクチルアミドなどを挙げることができる。これらのアニオン重合開始剤は1種単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0081] アニオン重合開始剤の使用量は、使用するモノマーの合計量1モルに対して、通常0.0001~0.2モル、好ましくは0.0005~0.1モルである。この範囲のアニオン重合開始剤を用いることによって、目的とする重合体を収率よく製造することができる。重合温度は、移動反応や停止反応などの副反応が起こらず、モノマーが消費され重合が完結する温度範囲であれば特に制限されないが、-100℃以上溶媒沸点以下の範囲が好ましい。また、モノマーの重合溶媒に対する濃度は、特に制限されないが、好ましく

は1～40質量%、より好ましくは2～15質量%である。

[0082] リビングアニオン重合で4級アンモニウム塩構造を有するモノマーを重合するのは一般的に困難である。したがって、リビングアニオン重合でブロック共重合体を製造する場合は、3級アミノ基を有するモノマーを重合し、その後、該3級アミノ基を公知の方法で4級化する。4級化は、3級アミンのアルキル化剤として知られている物質を用いて行うことができる。具体的には、塩化ベンジル、臭化ベンジル、ヨウ化ベンジル；塩化メチル、塩化エチル、臭化メチル、ヨウ化メチルなどのハロゲン化アルキル；硫酸ジメチル、硫酸ジエチル、硫酸ジ-n-プロピルなどの硫酸アルキルなどを挙げることができる。

[0083] リビングアニオン重合に使用し得る溶媒は、重合反応に関与せず、かつ重合体と相溶性のある溶媒であれば特に制限されない。具体的には、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、トリオキサンなどのエーテル系化合物、テトラメチルエチレンジアミン、ヘキサメチルホスホリックトリアミドなどの第3級アミンなどの極性溶媒や、ヘキサンやトルエンなどの脂肪族、芳香族または脂環式炭化水素化合物などの非極性溶媒または低極性溶媒を例示することができる。これらの溶媒は、1種単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。本発明の製造方法においては、非極性溶媒または低極性溶媒を極性溶媒と併用した場合でも、精度よく重合をコントロールすることができ、例えば、非極性溶媒または低極性溶媒は、溶媒全体に対して、好ましくは5体積%以上、より好ましくは20体積%以上、さらに好ましくは50体積%以上用いることができる。

本発明においては、必要に応じて、ジエチル亜鉛などのジアルキル亜鉛、ジブチルマグネシウムなどのジアルキルマグネシウム、トリエチルアルミニウムなどの有機金属を、重合安定化剤としてまたはモノマーや溶媒の精製剤として使用することもできる。

[0084] リビングアニオン重合においては、必要に応じてアルカリ金属塩、またはアルカリ土類金属塩などの添加剤を、重合開始時または重合途中に添加する

ことができる。このような添加剤として、具体的には、ナトリウム、カリウム、バリウム、マグネシウムの硫酸塩、硝酸塩、ホウ酸塩などの鉱酸塩やハロゲン化物を例示することができ、より具体的には、リチウムやバリウムの塩化物、臭化物、ヨウ化物や、ホウ酸リチウム、硝酸マグネシウム、塩化ナトリウム、塩化カリウムなどを挙げることができる。これらの中でも、リチウムのハロゲン化物、例えば塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、フッ化リチウムが好ましく、塩化リチウムが特に好ましい。

[0085] 前記のようにして得られるブロック共重合体はそのまま、あるいは溶媒に溶解して無機粒子用分散剤として使用することができる。本発明の無機粒子用分散剤は、分散媒に無機粒子を均一に分散するのに好適である。

[0086] 本発明の組成物は、無機粒子と、本発明に係る無機粒子用分散剤と、分散媒とを含むものである。本発明の組成物においては、無機粒子が分散媒に均一に分散していることが好ましい。

本発明の組成物に用いられる無機粒子は特に限定されない。該無機粒子の一次粒子径は、特に限定されないが、好ましくは1000nm以下、より好ましくは500nm以下、さらに好ましくは200nm以下、最も好ましくは100nm以下である。

[0087] 無機粒子を構成する物質としては、例えば、シリカ、珪藻土、酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化亜鉛、二酸化チタン（チタニア）、酸化ジルコニウム（ジルコニア）、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化鉄、酸化銅、酸化スズ、酸化クロム、酸化アンチモン、酸化イットリウム、酸化セリウム、酸化サマリウム、酸化ランタン、酸化タンタル、酸化テルビウム、酸化ユーロピウム、酸化ネオジウム、フェライト類などの金属酸化物；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、塩基性炭酸マグネシウムなどの金属水酸化物；重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、炭酸亜鉛、炭酸バリウム、ドーソナイト、ハイドロタルサイトなどの金属炭酸塩；硫酸カルシウム、硫酸バリウム、石膏繊維などの金属硫酸塩；珪酸カルシウム（ウォラスナイト、ゾノトライト）、カオリン、クレイ、タルク、マ

イカ、モンモリロナイト、ベントナイト、活性白土、セピオライト、イモゴライト、セリサイト、ガラス繊維、ガラスビーズ、ガラスフレークなどの金属珪酸塩；窒化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化珪素などの金属窒化物；チタン酸カリウム、チタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸鉛アルミニウムボレードなどの金属チタン酸塩；ホウ酸亜鉛、ホウ酸アルミニウムなどの金属ホウ酸塩；リン酸三カルシウムなどの金属リン酸塩；硫化モリブデンなどの金属硫化物；炭化珪素などの金属炭化物；カーボンブラック、グラファイト、炭素繊維などの炭素類；金、銀などの金属単体などが挙げられる。これらの物質からなる粒子は1種単独でまたは2種以上を組み合わせで分散対象とすることができる。これらのうち、金属酸化物が好ましく、酸化ジルコニウム（ジルコニア）がより好ましい。

本発明の組成物に含まれる無機粒子の量は、好ましくは1～80質量%、より好ましくは5～50質量%である。また、本発明の組成物に使用される本発明に係る無機粒子用分散剤の量は、無機粒子100質量部に対して、好ましくは1～200質量部、より好ましくは5～100質量部、さらに好ましくは10～50質量部である。

[0088] 本発明の組成物においては、分散媒として、液体のものまたは固体のものをを用いることができる。

液体分散媒としては、水；ヘキサン、デカン、ドデカン、テトラデカンなどの脂肪族炭化水素；シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチルなどのエステル類；メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンなどのアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル（メチルセロソルブ）、エチレングリコ

ールモノエチルエーテル（エチルセロソルブ）、エチレングリコールモノブチルエーテル（ブチルセロソルブ）などのエーテル類などを挙げることができる。これらのうち、無機粒子の分散性の高さの観点から、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、ケトン類、エステル類、アルコール類が好ましく、ケトン類がより好ましい。これら液体分散媒は、1種単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。

本発明の組成物に用いられる液体分散媒の量は、適正な組成物粘度などの観点から適宜設定することができる。本発明の組成物に含まれ得る液体分散媒の量は、好ましくは10～50質量%である。

[0089] 固体分散媒としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂などを挙げることができる。なお、本発明においては光硬化性樹脂および熱硬化性樹脂を硬化性成分と呼ぶことがある。本発明においては硬化性成分を固体分散媒として用いて硬化性組成物とすることが好ましい。

[0090] 熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、フッ素樹脂、ABS樹脂、AS樹脂、アクリル樹脂、ポリアミド、ポリアセタール、ポリカーボネート、変性ポリフェニレンエーテル、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、環状ポリオレフィン、ポリフェニレンスルファイド、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン、非晶ポリアリレート、液晶ポリマー、ポリエーテルエーテルケトン、熱可塑性ポリイミド、ポリアミドイミドなどが挙げられる。熱可塑性樹脂は加熱融解させてまたは溶媒に溶解させて、無機粒子および無機粒子用分散剤と混練または混合することができる。

[0091] 熱硬化性樹脂は熱を加えることによって液体から固体に変化するものである。熱硬化性樹脂としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ポリウレタン、熱硬化性ポリイミド、などが挙げられる。また、熱硬化性樹脂として、モノマーおよび必要に応じてオリゴマーと、熱重合開始剤とを少なくとも含有するも

のが挙げられる。

[0092] また、光硬化性樹脂は、光（紫外線など）を照射することによって液体から固体に変化するものである。光硬化性樹脂として、例えば、モノマーおよび必要に応じてオリゴマーと、光重合開始剤とを少なくとも含有するものが挙げられる。

[0093] 光硬化性樹脂または熱硬化性樹脂において用いられるモノマーまたはオリゴマーとしては、単官能（メタ）アクリレート系モノマー、スチレン、アクリロニトリルなどのモノエチレン性不飽和化合物； ジエ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、1, 6-ヘキサジオールジ（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、トリエチレンジ（メタ）アクリレート、PEG#200ジ（メタ）アクリレート、PEG#400ジ（メタ）アクリレート、PEG#600ジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルジ（メタ）アクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジ（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、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、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパンテトラアクリレートなどの多官能（メタ）アクリレート系モノマー；ウレタン（メタ）アクリレート；エポキシ（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

これらのうち、ジペンタエリスリトールヘキサ（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、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパンテトラアクリレートなどの多官能（メタ）アクリレート系モノマーが好ましい。また、これらは1種単独で、または2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0094] 重合開始剤としては、光の照射によって重合反応を開始させるもの（光重合開始剤）と加熱によって重合反応を開始させるもの（熱重合開始剤）とがある。重合開始剤の具体例としては、有機過酸化物、イミダゾール誘導体、

ビスイミダゾール誘導体、N-アリールグリシン誘導体、有機アジド化合物、チタノセン類、アルミナート錯体、N-アルコキシピリジニウム塩、チオキサントン誘導体などが挙げられる。

有機過酸化化物としては、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、*p*-メンタンヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシドなどのヒドロパーオキシド類；*t*-ブチルパーオキシラウレート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*t*-ブチルパーオキシデカノエートなどのパーオキシエステル類；1, 5-ジ-*t*-ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンなどのパーオキシケタール類；アセト酢酸エチルパーオキシドなどのケトンパーオキシド類；過酸化ベンゾイルなどのジアシルパーオキシド類が挙げられる。

その他、ベンゾイン、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、2, 2-ジメトキシフェニルアセトフェノン、2-エチルアントラキノン、1, 3-ジ(*tert*-ブチルジオキシカルボニル)ベンゾフェノン、4, 4'-テトラキス(*tert*-ブチルジオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3-フェニル-5-イソオキサゾロン、2-メルカプトベンズイミダゾール、ビス(2, 4, 5-トリフェニル)イミダゾール、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン(商品名イルガキュア651、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)、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、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン(商品名イルガキュア369、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)、ビス( $\eta$ 5-2, 4-シクロペンタジエン-1-イル)-ビス(2, 6-ジフルオロ-3-(1*H*-ピロール-1-イル)-フェニル)チタニウム(商品名イルガキュア784、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)、ジクミルペルオキシド、*t*-ブチルペルベンゾアート、*t*-ブチルペロキシヘキシン-3などが挙げられる。これら重

合開始剤は、１種単独でまたは２種以上を組み合わせる用いることができる。

[0095] 本発明の第一の態様の硬化性組成物は、無機粒子の含有量が、多官能性モノマー１００質量部に対して、好ましくは１～１００質量部であり、重合開始剤の含有量が、多官能性モノマー１００質量部に対して、好ましくは０．５～１０質量部であり、本発明の第一の態様の無機粒子用分散剤の含有量が、無機粒子１００質量部に対して、好ましくは１～２００質量部である。このような割合で各成分を含有する硬化性組成物を硬化させると、硬度の高い硬化物を得ることができる。

本発明の第二の態様の硬化性組成物は、無機粒子の含有量が、多官能性モノマー１００質量部に対して、好ましくは１～１００質量部であり、重合開始剤の含有量が、多官能性モノマー１００質量部に対して、好ましくは０．５～１０質量部であり、本発明の第二の態様の無機粒子用分散剤の含有量が、無機粒子１００質量部に対して、好ましくは１～２００質量部である。このような割合で各成分を含有する硬化性組成物を硬化させると、耐光性に優れる硬化物を得ることができる。

[0096] 本発明に係る組成物または硬化性組成物は、各成分を適宜混合することにより調製することができる。硬化性組成物の調製においては、本発明に係る無機粒子用分散剤と無機粒子と液体分散媒とを混合して液状の本発明組成物を調製し、それを硬化性成分と混ぜ合わせてもよい。

[0097] 本発明に係る硬化性組成物は、用途に応じて膜などの所望の形状に成形し、次いで光照射および／または加熱して、硬化物にすることができる。

加熱は、その方法によって特に限定されず、ヒーターなどの公知手段を用いて行うことができる。

光照射においては、例えば、紫外線、可視光線、Ｘ線、電子線などのエネルギー線を用いることができる。これらのうち、紫外線が好ましく用いられる。

可視光線の照射は、例えば、白熱球、蛍光灯などを用いて行うことができ

る。紫外線の照射は、例えば、メタルハライドランプ、キセノンランプ、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、エキシマランプ、メタルハライドランプなどを用いて行うことができる。照射する紫外線の波長範囲は、特に制限されないが、好ましくは150nm～400nm、より好ましくは200nm～380nmである。光照射時の雰囲気は、大気雰囲気でもよいが、窒素ガスや炭酸ガスなどの不活性ガス雰囲気あるいは低酸素濃度雰囲気が好ましい。光照射時の温度は、特に限定されないが、好ましくは10～200℃である。

[0098] 硬化の進行状況は、フーリエ変換赤外分光分析装置や光化学反応熱量計などを用いて観測することができる。この観測によって、硬化性組成物の適正な硬化条件（光の照射時間、光強度など、加熱温度、加熱時間など）を設定することができる。

[0099] 本発明の第一の態様の無機粒子用分散剤を用いた場合、本発明に係る硬化性組成物は、硬化時に、硬化性成分中の官能基と本発明に係る無機粒子用分散剤中の架橋性官能基とが反応して、無機粒子用分散剤が高分子量の樹脂成分である固体分散媒と結合するので、無機粒子用分散剤がブリードアウトすることが無く、また従来の硬化性組成物よりも高い硬度の硬化物を得ることができる。特に硬化性組成物を膜に成形して硬化させると、高硬度の膜を得ることができる。

また、本発明の第二の態様の無機粒子用分散剤を用いた場合、本発明に係る硬化性組成物は、耐光性に優れる硬化物を得ることができる。特に硬化性組成物を膜に成形して硬化させると、耐光性に優れる膜を得ることができる。

## 実施例

[0100] 実施例を示して、本発明をより詳細に説明する。但し、本発明の技術的範囲はこれら実施例に限定されるものではない。

[0101] 比較例 1

500mL フラスコにテトラヒドロフラン239.6g および塩化リチウ

ム0.3 gを入れ、 $-60^{\circ}\text{C}$ まで冷却した。これにn-ブチルリチウム5.3 gを含むヘキサン溶液（濃度15.4質量%）を添加し、次いでジイソプロピルアミン1.4 gを添加し、10分間攪拌した。これにメタクリル酸N,N-ジメチルアミノエチル（以下、DMAEMAと略す。）18.1 gを5分間かけて滴加した。滴加終了後、ガスクロマトグラフィーでDMAEMAが検出されなくなるまで攪拌した。次いで、メタクリル酸メチル（以下、MMAと略す。）42.2 gを30分間かけて滴加した。滴加終了後、ガスクロマトグラフィーでMMAが検出されなくなるまで攪拌した。その後、メタノール2.0 gを加えてリビング活性を消失させた。DMAEMAの重合体ブロックとMMAの重合体ブロックとを有し、数平均分子量（ $M_n$ ）が5480で且つ分子量分布（ $M_w/M_n$ ）が1.15のブロック共重合体を得られた。なお、数平均分子量および重量平均分子量は、N,N-ジメチルホルムアミドを溶媒とするゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いて測定したデータを標準ポリメタクリル酸メチルの分子量にて換算した値である。

[0102] ブロック共重合体を含む液に酢酸エチル80 mLを加えた。次いで水で3回洗浄した。その後、得られた重合体をプロピレングリコール1-モノメチルエーテル2-アセタート（PGMEA）に溶解させた。DMAEMA 1モルに対して0.8モルの塩化ベンジル（以下、BzClと略す。）を加えた。固形分濃度が35%になるように、PGMEA 70質量%と1-メトキシ-2-プロパノール（以下、PGMEと略す）30質量%とからなる混合液を加えた。その後、 $80^{\circ}\text{C}$ で5時間熟成して、無機粒子用分散剤Aを得た。

#### [0103] 実施例 1

200 mLフラスコにテトラヒドロフラン114.4 gおよび塩化リチウム0.1 gを入れ、 $-60^{\circ}\text{C}$ まで冷却した。これにn-ブチルリチウム2.1 gを含むヘキサン溶液（濃度15.4質量%）を添加し、次いでジイソプロピルアミン0.5 gを添加し、10分間攪拌した。これにDMAEMA 7.4 gを5分間かけて滴加した。滴加終了後、ガスクロマトグラフィーでDMAEMAが検出されなくなるまで攪拌した。次いで、MMA 7.2 gとメタ

クリル酸アリル（以下、AMAと略す。）9.6gの混合液を15分間かけて滴加した。滴加終了後、ガスクロマトグラフィでMMAおよびAMAが検出されなくなるまで攪拌した。その後、メタノール0.8gを加えてリビング活性を消失させた。DMAEMAの重合体ブロックとMMA／AMAの共重合体ブロックとを有し、数平均分子量（ $M_n$ ）が6000で且つ分子量分布（ $M_w/M_n$ ）が1.14のブロック共重合体を得られた。

[0104] ブロック共重合体を含む液に酢酸エチル80mLを加えた。次いで水で3回洗浄した。その後、得られた重合体をPGMEAに溶解させた。DMAEMA1モルに対して0.8モルのBzClを加えた。固形分濃度が35%になるように、PGMEA70質量%とPGME30質量%とからなる混合液を加えた。その後、80℃で5時間熟成して、無機粒子用分散剤Bを得た。

#### [0105] 実施例2

200mLフラスコにテトラヒドロフラン101.6gおよび塩化リチウム0.1gを入れ、-60℃まで冷却した。これにn-ブチルリチウム2.1gを含むヘキサン溶液（濃度15.4重量%）を添加し、次いでジイソプロピルアミン0.6gを添加し、10分間攪拌した。これにDMAEMA7.3gを5分間かけて滴加した。滴加終了後、ガスクロマトグラフィでDMAEMAが検出されなくなるまで攪拌した。次いで、メタクリル酸アリル（以下、AMAと略す。）9.6gとメタクリル酸2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル（以下、TMPMAと略す。）7.2gとの混合液を15分間かけて滴加した。滴加終了後、ガスクロマトグラフィでAMAおよびTMPMAが検出されなくなるまで攪拌した。その後、メタノール0.8gを加えてリビング活性を消失させた。DMAEMAの重合体ブロックとAMA／TMPMAの共重合体ブロックとを有し、数平均分子量（ $M_n$ ）が5780、分子量分布（ $M_w/M_n$ ）が1.16のブロック共重合体を得られた。

[0106] ブロック共重合体を含む液に酢酸エチル80mLを加えた。次いで水で3回洗浄した。その後、得られた重合体をPGMEAに溶解させた。DMAE

MA 1 モルに対して 0.8 モルの BzCl を加えた。固形分濃度が 35 % になるように、PGMEA 70 質量%と PGME 30 質量%とからなる混合液を加えた。その後、80℃で5時間熟成して、無機粒子用分散剤Cを得た。

[0107] 比較例 2

ジルコニア粒子（日本電工社製、PCS60；一次粒子径15nm、比表面積65m<sup>2</sup>/g）45.0質量部、無機粒子用分散剤A 14.3質量部、およびメチルエチルケトン65.7質量部を混合した。該混合物50gを分散機（アイメックス社製、1500rpm、ビーズ径0.1mmのジルコニアビーズ150g）に入れ3時間分散させて分散液Aを得た。分散液A中の無機粒子のメディアン径は67nmであった。

[0108] 実施例 3

無機粒子用分散剤Aを無機粒子用分散剤Bに変えた以外は比較例2と同じ方法で分散液Bを調製した。分散液B中の無機粒子のメディアン径は45nmであった。

[0109] 実施例 4

無機粒子用分散剤Aを無機粒子用分散剤Cに変えた以外は比較例2と同じ方法で分散液Cを調製した。分散液C中の無機粒子のメディアン径は44nmであった。

[0110] 以上の結果から、無機粒子用分散剤Aよりも、本発明に係る無機粒子用分散剤B及びCの方が、無機粒子の凝集をほぐし分散させる能力が高いことがわかる。

[0111] 比較例 3

分散液A 125質量部、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート50質量部、光重合開始剤（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、Irgacure 907）2質量部、およびメチルエチルケトン325質量部を混合して、硬化性組成物を得た。

得られた硬化性組成物をポリエチレンテレフタレートフィルム上に#12

バーコーターを用いて厚さ  $2\ \mu\text{m}$  となるように塗布し、 $80^\circ\text{C}$  で3分間乾燥させ、高圧水銀灯を用いて  $400\ \text{mJ}/\text{cm}^2$  の光を照射して、硬化膜Aを得た。硬化膜Aのマルテンス硬度は  $251.2\ \text{N}/\text{mm}$  であった。なお、マルテンス硬度はピコデンターを用いて測定した。

[0112] 実施例5

分散液Aを分散液Bに変えた以外は比較例3と同じ方法で硬化膜を得た。硬化膜Bのマルテンス硬度は  $290.4\ \text{N}/\text{mm}$  であった。

[0113] 以上の結果から、無機粒子用分散剤Aを用いた場合よりも、無機粒子用分散剤Bを用いた場合の方が、高い高度の硬化物が得られることがわかる。

[0114] 比較例4

分散液A 125質量部、多官能ウレタンアクリレート（GX-8781K；第一工業製薬社製）50質量部、光重合開始剤（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、Irgacure 907）2質量部、およびメチルエチルケトン325質量部を混合して、硬化性組成物を得た。

得られた硬化性組成物を厚さ  $188\ \mu\text{m}$  のポリエチレンテレフタレートフィルム（東洋紡績社製コスモシャインA4300）上に#12バーコーターを用いて塗布し、温風循環型乾燥機にて  $80^\circ\text{C}$ 、3分間乾燥させた。次いで、集光型高圧水銀灯（365nm、313nm、254nmの波長の光を主成分とするUV光、アイグラフィックス社製、1灯型、 $120\ \text{W}/\text{cm}$ 、ランプ高9.8cm、コンベア速度5.7m/分）により積算照射量  $400\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ （254nm）のUV光を照射し、厚さ  $2\ \mu\text{m}$  の硬化膜を形成して、積層フィルムAを得た。積層フィルムAのヘイズ、全光線透過率、屈折率、およびイエロインデックスを測定した。その結果を表1に示す。

[0115] 実施例6

分散液Aを分散液Cに変えた以外は比較例4と同じ方法で硬化膜を形成して積層フィルムCを得た。積層フィルムCのヘイズ、全光線透過率、屈折率、およびイエロインデックスを測定した。その結果を表1に示す。

## [0116] (ヘイズおよび全光線透過率)

J I S K 7105に従って測定した。測定装置として日本電色工業株式会社製ヘイズメーターNDH-300Aを使用した。なお、全光線透過率(TT)は、入射させた光のうち試料を透過して出てきた光の割合(%)である。透過光線としては拡散光線と平行光線とがある。全光線透過率は拡散光線透過率(DF)と平行光線透過率の和である。

$$(TT) = (DF) + (\text{平行光線透過率})$$

また、ヘイズ率(Hz)(%)は、全光線透過率に対する拡散光線透過率の割合(%)である。

$$(Hz) = (DF) / (TT) \times 100$$

## [0117] (屈折率)

J. A. Woollam社製 高速分光エリプソメーターM-2000Dを使用して589nmの光に対する屈折率を測定した。

## [0118] (マルテンス硬度の測定方法)

フィッシャー・インストルメンツ社製 表面被膜物性試験機ピコデインターHM500を用いてマルテンス硬度を測定した。

## [0119] (耐光性〔イエロインデックス：YI〕)

製造直後の積層フィルムのYIを測定した。この値を「YI 0時間」と定義した。次に、製造した積層フィルムの上から、波長範囲300-700nm、照射強度500w/cm<sup>2</sup>の光を180時間照射した。その後、積層フィルムのYIを測定した。この値を「YI 180時間」と定義した。なお、YIは、無色または白色から色相が黄色方向に離れる度合いを示したものである。J I S K 7373:2006に準拠し、分光色彩計(NIPPON DENSHOKU SD5000)を使用して測定した。

## [0120]

[表1]

|                | 比較例 4 | 実施例 6 |
|----------------|-------|-------|
| ヘイズ (%)        | 0.55  | 0.77  |
| 全光線透過率 (%)     | 90.17 | 89.72 |
| 屈折率            | 1.659 | 1.670 |
| マルテンス硬度 (N/mm) | 151.0 | 170.6 |
| Y I 0 時間       | 0.29  | 0.30  |
| Y I 1 8 0 時間   | 2.95  | 1.40  |

[0121] 表 1 が示すように、無機粒子用分散剤 A を用いた場合よりも、無機粒子用分散剤 C を用いた場合の方が、耐光性に優れ、高い硬度を有する硬化物が得られることがわかる。また、無機粒子用分散剤 C を用いた場合の方が、ジルコニア粒子の分散性が良好であるので屈折率が高くなっている。

[0122] 実施例 7

200 mL フラスコにテトラヒドロフラン 50.8 g および塩化リチウム 0.05 g を入れ、 $-60^{\circ}\text{C}$  まで冷却した。これに  $n$ -ブチルリチウム 1.05 g を含むヘキサン溶液（濃度 15.4 重量%）を添加し、次いでジイソプロピルアミン 0.3 g を添加し、10 分間攪拌した。これに DMAEMA 3.65 g を 5 分間かけて滴加した。滴加終了後、ガスクロマトグラフィで DMAEMA が検出されなくなるまで攪拌した。次いで、メタクリル酸メチル（以下、MMA と略す。）4.8 g と TMPMA 7.2 g との混合液を 10 分間かけて滴加した。滴加終了後、ガスクロマトグラフィで MMA および TMPMA が検出されなくなるまで攪拌した。その後、メタノール 0.4 g を加えてリビング活性を消失させた。DMAEMA の重合体ブロックと MMA/TMPMA の共重合体ブロックとを有し、数平均分子量 ( $M_n$ ) が 5600、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) が 1.18 のブロック共重合体を得られた。

[0123] ブロック共重合体を含む液に酢酸エチル 40 mL を加えた。次いで水で 3

回洗浄した。その後、得られた重合体をPGMEAに溶解させた。DMAEMA 1モルに対して0.8モルのBzCIを加えた。固形分濃度が35%になるように、PGMEA 70質量%とPGME 30質量%とからなる混合液を加えた。その後、80℃で5時間熟成して、無機粒子用分散剤Dを得た。

[0124] 無機粒子用分散剤Dを用いて、前記と同様に、硬化性組成物および硬化膜を作製した。無機粒子用分散剤Aを用いた場合よりも、無機粒子用分散剤Dを用いた場合のほうが硬化膜の耐光性が優れていた。

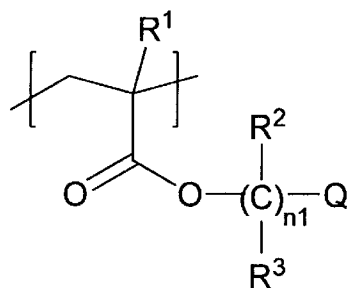
## 請求の範囲

[請求項1] 3級アミノ基を有する繰り返し単位及び4級アンモニウム塩構造を有する繰り返し単位からなる群より選ばれる少なくとも1種の繰り返し単位を含む重合体ブロック（a）と、架橋性官能基を有する繰り返し単位及び光による酸化で生成するラジカルを捕捉する機能を有する構造を有する繰り返し単位からなる群より選ばれる少なくとも1種の繰り返し単位を含む重合体ブロック（b）とを含有するブロック共重合体からなる無機粒子用分散剤。

[請求項2] 架橋性官能基を有する繰り返し単位が、

式（1）

[化1]

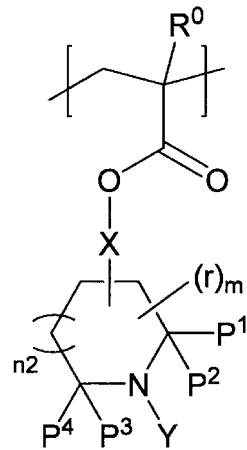


（式（1）中、 $\text{R}^1$ は、水素原子またはC1～C3アルキル基を表し、 $\text{R}^2$ および $\text{R}^3$ は、それぞれ独立に、水素原子またはC1～C6アルキル基を表し、Qは、置換基としてアルキル基を有していてもよい含酸素飽和ヘテロ環基、またはC2～C20アルケニル基を表し、 $n1$ はC $\text{R}^2\text{R}^3$ の繰り返し数を表し且つ0～6のいずれかの整数である。）で表される繰り返し単位である請求項1に記載の無機粒子用分散剤。

[請求項3] 光による酸化で生成するラジカルを捕捉する機能を有する構造を有する繰り返し単位が、

式（1'）

[化2]



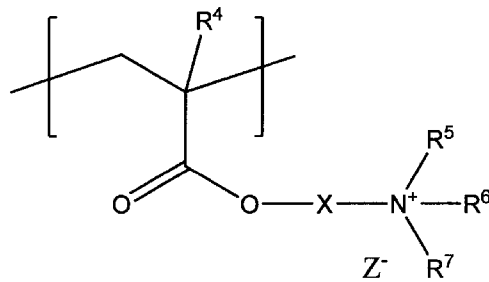
(式(1')中、 $R^0$ は、水素原子またはC1～C3アルキル基を表し、 $P^1$ 、 $P^2$ 、 $P^3$ および $P^4$ は、それぞれ独立にC1～C6のアルキル基を表し、 $P^1$ 、 $P^2$ 、 $P^3$ および $P^4$ のC1～C6のアルキル基は、相互に結合して環を形成していてもよく、Xは2価の連結基を表し、Yは、水素原子、オキシル基またはC1～C6のアルキル基を表し、 $n_2$ は、0または1を表し、 $r$ は、C1～C3アルキル基を表し、 $m$ は、0または1を表す。)で表される繰り返し単位である請求項1に記載の無機粒子用分散剤。

[請求項4] 4級アンモニウム塩構造を有する繰り返し単位を含む重合体ブロック(a)と、

2, 2, 6, 6-テトラアルキルピペリジン構造、2, 2, 5, 5-テトラアルキルピロリジン構造、1, 2, 2, 6, 6-ペンタアルキルピペリジン構造または1, 2, 2, 5, 5-ペンタアルキルピロリジン構造を有する繰り返し単位を含む重合体ブロック(b)とを含むブロック共重合体からなる請求項1に記載の無機粒子用分散剤。

[請求項5] 4級アンモニウム塩構造を有する繰り返し単位が、式(11)

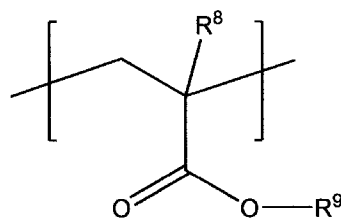
[化3]



(式(11)中、R<sup>4</sup>は、水素原子またはC1～C3アルキル基を表し、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>およびR<sup>7</sup>は、それぞれ独立に、C1～C6アルキル基またはC6～C10アリアルC1～C6アルキル基を表し、Xは、C1～C10アルキレン基またはC1～C10アルキレン-O-C1～C10アルキレン基を表し、Z<sup>-</sup>は、カウンターアニオンを表す。)で表される繰り返し単位である請求項1～4のいずれかひとつに記載の無機粒子用分散剤。

[請求項6] 重合体ブロック(b)が、  
式(111)

[化4]



(式(111)中、R<sup>8</sup>は、水素原子またはC1～C3アルキル基を表し、R<sup>9</sup>は、C1～C20アルキル基またはC6～C10アリアルC1～C6アルキル基を表す。)で表される繰り返し単位をさらに含む請求項1～5のいずれかひとつに記載の無機粒子用分散剤。

[請求項7] 無機粒子と、請求項1～6のいずれかひとつに記載の無機粒子用分散剤と、分散媒とを含む組成物。

[請求項8] 無機粒子と、請求項1～6のいずれかひとつに記載の無機粒子用分散剤と、硬化性成分とを含む硬化性組成物。

- [請求項9]           請求項8に記載の硬化性組成物を硬化させて成る硬化物。
- [請求項10]          請求項8に記載の硬化性組成物を硬化させて成る薄膜。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/050062

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01F17/52(2006.01)i, C08F297/02(2006.01)i, C08K3/00(2006.01)i, C08L53/00(2006.01)i, C08L101/00(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)

B01F17/52, C08F297/02, C08K3/00, C08L53/00, C08L101/00

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 | 1996-2014 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2014 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2014 |

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

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                               | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | JP 09-216917 A (Asahi Denka Co., Ltd.),<br>19 August 1997 (19.08.1997),<br>claims; paragraphs [0018] to [0022]; examples<br>(Family: none)                                                                                                                       | 1-10                  |
| X         | JP 2003-12744 A (Kansai Paint Co., Ltd.),<br>15 January 2003 (15.01.2003),<br>claims; paragraphs [0012], [0020], [0032] to<br>[0037], [0042], [0050], [0079], [0082] to<br>[0092]; examples 4, 5<br>& US 2003/0045637 A1 & US 2005/0252418 A1<br>& EP 1247821 A2 | 1-10                  |

☒ 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  
04 April, 2014 (04.04.14)

Date of mailing of the international search report  
15 April, 2014 (15.04.14)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/050062

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category*  | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                | Relevant to claim No. |
|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X<br>A     | WO 2012/63435 A1 (Nippon Soda Co., Ltd.),<br>18 May 2012 (18.05.2012),<br>claims; paragraphs [0004], [0018] to [0053],<br>[0067]; examples<br>& US 2013/0217832 A1 & EP 2617746 A1<br>& CN 103180354 A & KR 10-2013-0059441 A<br>& TW 201219431 A | 1-3,5-10<br>4         |
| X<br>A     | JP 2003-227901 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.),<br>15 August 2003 (15.08.2003),<br>claims; paragraphs [0021] to [0036]; paragraph<br>[0043](P-(39), P-(40)); examples<br>& US 2003/0175502 A1                                                       | 1-3,5-10<br>4         |
| X<br>A     | JP 2000-169531 A (Kansai Paint Co., Ltd.),<br>20 June 2000 (20.06.2000),<br>claims; example No.6; paragraphs [0078] to<br>[0084]<br>(Family: none)                                                                                                | 1-3,5-10<br>4         |
| P,X<br>P,A | WO 2013/057918 A1 (Nippon Soda Co., Ltd.),<br>25 April 2013 (25.04.2013),<br>claims; paragraphs [0015] to [0019], [0024] to<br>[0033], [0045]; examples<br>& JP 2013-87232 A                                                                      | 1-3,6-10<br>4,5       |
| P,X<br>P,A | JP 2013-230416 A (Ricoh Co., Ltd.),<br>14 November 2013 (14.11.2013),<br>claims; paragraphs [0017] to [0019]; example 2<br>(Family: none)                                                                                                         | 1-3,7-10<br>4-6       |

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01F17/52(2006.01)i, C08F297/02(2006.01)i, C08K3/00(2006.01)i, C08L53/00(2006.01)i, C08L101/00(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. B01F17/52, C08F297/02, C08K3/00, C08L53/00, C08L101/00

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 4 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 4 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 4 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）

CAplus/REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| X               | JP 09-216917 A（旭電化工業株式会社）1997.08.19, 特許請求の範囲, 段落【0018】 - 【0022】、実施例（ファミリーなし）                                                                                                        | 1-10           |
| X               | JP 2003-12744 A（関西ペイント株式会社）2003.01.15, 特許請求の範囲, 段落【0012】、【0020】、【0032】-【0037】、【0042】、【0050】、【0079】、【0082】-【0092】、実施例 4, 5 & US 2003/0045637 A1 & US 2005/0252418 A1 & EP 1247821 A2 | 1-10           |

☒ 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

0 4 . 0 4 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 5 . 0 4 . 2 0 1 4

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）

松本 直子

4 D

9 5 4 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 1

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                                                                            |                   |
|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号    |
| X<br>A                | WO 2012/63435 A1 (日本曹達株式会社) 2012.05.18, 請求の範囲,<br>段落[0004], [0018]-[0053], [0067], 実施例 & US 2013/0217832 A1<br>& EP 2617746 A1 & CN 103180354 A & KR 10-2013-0059441 A & TW<br>201219431 A | 1-3, 5-10<br>4    |
| X<br>A                | JP 2003-227901 A (富士写真フイルム株式会社) 2003.08.15, 特許<br>請求の範囲, 段落【0021】-【0036】, 【0043】(P-(39), P-(40)), 実<br>施例 & US 2003/0175502 A1                                                             | 1-3, 5-10<br>4    |
| X<br>A                | JP 2000-169531 A (関西ペイント株式会社) 2000.06.20, 特許請求<br>の範囲, 実施例 No. 6, 【0078】-【0084】(ファミリーなし)                                                                                                   | 1-3, 5-10<br>4    |
| P, X<br>P, A          | WO 2013/057918 A1 (日本曹達株式会社) 2013.04.25, 請求の範囲,<br>段落[0015]-[0019], [0024]-[0033], [0045], 実施例 & JP 2013-87232<br>A                                                                        | 1-3, 6-10<br>4, 5 |
| P, X<br>P, A          | JP 2013-230416 A (株式会社リコー) 2013.11.14, 特許請求の範囲,<br>段落【0017】-【0019】, 実施例 2 (ファミリーなし)                                                                                                        | 1-3, 7-10<br>4-6  |