(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2012-188547
(P2012-188547A)
(43)公開日　平成24年10月4日(2012.10.4)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C08F 2/44	(2006.01)	C08F 2/44	A	2K009
C08F 292/00	(2006.01)	C08F 292/00		4J011
C09D 201/00	(2006.01)	C09D 201/00		4J026
C09D 7/12	(2006.01)	C09D 7/12		4J038
C09D 127/00	(2006.01)	C09D 127/00		

審査請求 未請求　請求項の数 37　ＯＬ　（全 42 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2011-53227(P2011-53227)
(22)出願日　平成23年3月10日(2011.3.10)

(71)出願人　303046314
旭化成ケミカルズ株式会社
東京都千代田区神田神保町一丁目１０５番地
(74)代理人　100088155
弁理士　長谷川　芳樹
(74)代理人　100128381
弁理士　清水　義憲
(74)代理人　100133307
弁理士　西本　博之
(74)代理人　100140578
弁理士　沖田　英樹
(72)発明者　秋元　光代
岡山県倉敷市潮通３丁目１３番地　旭化成ケミカルズ株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】有機－無機複合体及びその製造方法

(57)【要約】
【課題】良好な外観を有し、防汚性に優れる、透明なコーティング膜や成形体を形成することが可能であるとともに、得られるコーティング膜や成形体の屈折率を容易に制御できる有機－無機複合体を提供すること。
【解決手段】（Ａ）無機酸化物粒子と、（Ｂ）ラジカル重合性モノマーの重合により形成され、分子量の分散度が２．３以下であり、前記無機酸化物粒子に結合しているポリマーと、を備え、（Ｃ）全質量を基準として、０．１～６０質量％のフッ素を含有する、有機－無機複合体。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
（Ａ）無機酸化物粒子と、（Ｂ）ラジカル重合性モノマーの重合により形成され、分子量の分散度が２．３以下であり、前記無機酸化物粒子に結合しているポリマーと、を備え、
（Ｃ）全質量を基準として、０．１～６０質量％のフッ素を含有する、有機－無機複合体。
【請求項２】
ガラス転移温度が、－１０～１８０℃である、請求項１に記載の有機－無機複合体。
【請求項３】
臭素及び塩素の合計含有量が、全質量を基準として０．００１～５質量％である、請求項１又は２に記載の有機－無機複合体。
【請求項４】
前記無機酸化物粒子がシリカ粒子である、請求項１～３のいずれか１項に記載の有機－無機複合体。
【請求項５】
前記無機酸化物粒子の最小幅が１～７０ｎｍである、請求項１～４のいずれか１項に記載の有機－無機複合体。
【請求項６】
前記無機酸化物粒子の円形度が０．７～１である、請求項１～５のいずれか１項に記載の有機－無機複合体。
【請求項７】
前記無機酸化物粒子のＬ／Ｄが５以上である、請求項１～６のいずれか１項に記載の有機－無機複合体。
【請求項８】
前記無機酸化物粒子が、数珠状に連結した複数の一次粒子を含む長鎖の構造を形成している、請求項１～７のいずれか１項に記載の有機－無機複合体。
【請求項９】
前記無機酸化物粒子の屈折率が１．４～１．６である、請求項１～８のいずれか１項に記載の有機－無機複合体。
【請求項１０】
前記無機酸化物粒子の含有量が、全質量を基準として２～９６質量％である、請求項１～９のいずれか１項に記載の有機－無機複合体。
【請求項１１】
前記無機酸化物粒子の含有量が、全体積を基準として１～９４体積％である、請求項１～１０のいずれか１項に記載の有機－無機複合体。
【請求項１２】
前記ラジカル重合性モノマーが、少なくとも１種のフッ素系モノマーを含む、請求項１～１１のいずれか１項に記載の有機－無機複合体。
【請求項１３】
前記ラジカル重合性モノマーが、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルからなる群より選択される少なくとも１種のモノマーを含む、請求項１～１２のいずれか１項に記載の有機－無機複合体。
【請求項１４】
前記ラジカル重合性モノマーが、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルを含み、前記ポリマーが前記アクリル酸エステルと前記メタクリル酸エステルとの共重合ポリマーである、請求項１～１３のいずれか１項に記載の有機－無機複合体。
【請求項１５】
前記ポリマーが、熱可塑性ポリマーである、請求項１～１４のいずれか１項に記載の有機－無機複合体。

【請求項１６】
前記ポリマーの分子量の分散度が１．０～１．９である、請求項１～１５のいずれか１項に記載の有機－無機複合体。
【請求項１７】
無機酸化物粒子と重合開始基を有するカップリング剤とを反応させて表面改質無機酸化物粒子を製造する工程と、前記重合開始基により開始されるリビングラジカル重合により、前記無機酸化物粒子に結合しているポリマーを形成させる工程と、を備える、請求項１～１６のいずれか１項に記載の有機－無機複合体の製造方法。
【請求項１８】
前記リビングラジカル重合が、原子移動ラジカル重合である、請求項１７に記載の製造方法。
【請求項１９】
前記重合開始基がハロゲン原子を含む、請求項１７又は１８に記載の製造方法。
【請求項２０】
前記表面改質無機酸化物粒子のハロゲン含有量が０．０２～１０質量％である、請求項１９に記載の製造方法。
【請求項２１】
前記カップリング剤が、リン酸基、カルボキシ基、酸ハライド基、酸無水物基、イソシアネート基、グリシジル基、クロロシリル基及びアルコキシシリル基からなる群より選ばれる少なくとも１種の官能基を有する、請求項１７～２０のいずれか１項に記載の製造方法。
【請求項２２】
前記官能基が、クロロシリル基又はアルコキシシリル基である、請求項２１に記載の製造方法。
【請求項２３】
前記カップリング剤が、１個又は２個の前記官能基を有する、請求項２２に記載の製造方法。
【請求項２４】
請求項１～１６のいずれか１項に記載の有機－無機複合体を含む、コーティング材。
【請求項２５】
有機溶媒を更に含む、請求項２４に記載のコーティング材。
【請求項２６】
請求項２４又は２５に記載のコーティング材を含む、コーティング膜。
【請求項２７】
屈折率が１．０５～１．４３である、請求項２６に記載のコーティング膜。
【請求項２８】
鉛筆硬度がＨＢ以上である、請求項２６又は２７に記載のコーティング膜。
【請求項２９】
水接触角が７５°以上である、請求項２６～２８のいずれか１項に記載のコーティング膜。
【請求項３０】
油接触角が３０°以上である、請求項２６～２９のいずれか１項に記載のコーティング膜。
【請求項３１】
空隙率が２～６０体積％である、請求項２６～３０のいずれか１項に記載のコーティング膜。
【請求項３２】
請求項１～１６のいずれか１項に記載の有機－無機複合体を含む、成形体。
【請求項３３】
粒子分散度が０．６以下である、請求項３２に記載の成形体。

【請求項３４】
屈折率が１．０５～１．４３である、請求項３２又は３３に記載の成形体。
【請求項３５】
空隙率が２～６０体積％である、請求項３２～３４のいずれか１項に記載の成形体。
【請求項３６】
請求項２６～３１のいずれか１項に記載のコーティング膜、又は請求項３２～３５のいずれか１項に記載の成形体を備える光学部材。
【請求項３７】
請求項１～１６のいずれか１項に記載の有機－無機複合体を含む、光学材料。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、防汚性が改善された有機－無機複合体及びその製造方法に関する。また、本発明は、有機－無機複合体を用いたコーティング材、コーティング膜、成形体、光学部材及び光学材料に関する。
【背景技術】
【０００２】
従来、高分子から形成されたコーティング膜や成形体の屈折率の制御は、フッ素を高分子中に導入する方法によって行われてきた。しかしながら、一般的なフッ素樹脂はフッ素を含有する気体や液体を、高圧条件下で重合して製造されるため、安全管理に労力がかかり、その販売価格は高価である。またこれらの高分子をコーティング材として使用する場合、フッ素系の特殊な溶媒に溶かす必要があり、使用が限定される。
また、フッ素を含有するラジカル重合性モノマーを重合し、フッ素を含有する高分子を得る方法もあるが、強度が低い傾向にある。
【０００３】
そこでフッ素系高分子を使用せず、無機粒子として中空シリカ粒子を高分子中に分散させる試みがある。例えば、特許文献１には、中空シリカゾルとフッ素系ポリマーを混合し、ＵＶ硬化させる方法の記載がある。特許文献２には、ｐＭＭＡ修飾シリカと、フッ素含有ポリマーの混合物に関する記載がある。非特許文献１には、シリカに有機ポリマーをグラフトした物質に関する記載がある。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００４】
【特許文献１】特開２００８－１１５３２９号公報
【特許文献２】特開２００６－２５７３０８号公報
【非特許文献】
【０００５】
【非特許文献１】Ｊｏｕｒｎａｌ　ｏｆ　Ｐｏｌｙｍｅｒ　Ｓｃｉｅｎｃｅ：Ｐａｒｔ Ｂ：Ｐｏｌｙｍｅｒ　Ｐｈｙｓｉｃｓ，Ｖｏｌ．４０，２６６７－２６７６（２００２）
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
しかしながら、無機粒子として中空シリカ粒子を高分子中に分散させる場合、中空シリカ粒子が非常に高価であるため、原料コストが非常に高くなる。また中空シリカの代わりに、一般的なシリカ粒子を有機高分子に分散させても、所望の屈折率は得られず、汚れやすいという欠点がある。
【０００７】
本発明の主な目的は、良好な外観を有し、防汚性に優れる、透明なコーティング膜や成形体を形成することが可能であるとともに、得られるコーティング膜や成形体の屈折率を容易に制御できる有機－無機複合体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】
【０００８】
本発明は、以下のものに関する。
［１］
（Ａ）無機酸化物粒子と、（Ｂ）ラジカル重合性モノマーの重合により形成され、分子量の分散度が２．３以下であり、前記無機酸化物粒子に結合しているポリマーと、を備え、
（Ｃ）全質量を基準として、０．１～６０質量％のフッ素を含有する、有機－無機複合体。
［２］
ガラス転移温度が、－１０～１８０℃である、［１］に記載の有機－無機複合体。
［３］
臭素及び塩素の合計含有量が、全質量を基準として０．００１～５質量％である、［１］又は［２］に記載の有機－無機複合体。
［４］
前記無機酸化物粒子がシリカ粒子である、［１］～［３］のいずれか１項に記載の有機－無機複合体。
［５］
前記無機酸化物粒子の最小幅が１～７０ｎｍである、［１］～［４］のいずれか１項に記載の有機－無機複合体。
［６］
前記無機酸化物粒子の円形度が０．７～１である、［１］～［５］のいずれか１項に記載の有機－無機複合体。
［７］
前記無機酸化物粒子のＬ／Ｄが５以上である、［１］～［６］のいずれか１項に記載の有機－無機複合体。
［８］
前記無機酸化物粒子が、数珠状に連結した複数の一次粒子を含む長鎖の構造を形成している、［１］～［７］のいずれか１項に記載の有機－無機複合体。
［９］
前記無機酸化物粒子の屈折率が１．４～１．６である、［１］～［８］のいずれか１項に記載の有機－無機複合体。
［１０］
前記無機酸化物粒子の含有量が、全質量を基準として２～９６質量％である、［１］～［９］のいずれか１項に記載の有機－無機複合体。
［１１］
前記無機酸化物粒子の含有量が、全体積を基準として１～９４体積％である、［１］～［１０］のいずれか１項に記載の有機－無機複合体。
［１２］
前記ラジカル重合性モノマーが、少なくとも１種のフッ素系モノマーを含む、［１］～［１１］のいずれか１項に記載の有機－無機複合体。
［１３］
前記ラジカル重合性モノマーが、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルからなる群より選択される少なくとも１種のモノマーを含む、［１］～［１２］のいずれか１項に記載の有機－無機複合体。
［１４］
前記ラジカル重合性モノマーが、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルを含み、前記ポリマーが前記アクリル酸エステルと前記メタクリル酸エステルとの共重合ポリマーである、［１］～［１３］のいずれか１項に記載の有機－無機複合体。
［１５］

前記ポリマーが、熱可塑性ポリマーである、［１］～［１４］のいずれか１項に記載の有機－無機複合体。
［１６］
前記ポリマーの分子量の分散度が１．０～１．９である、［１］～［１５］のいずれか１項に記載の有機－無機複合体。
［１７］
無機酸化物粒子と重合開始基を有するカップリング剤とを反応させて表面改質無機酸化物粒子を製造する工程と、前記重合開始基により開始されるリビングラジカル重合により、前記無機酸化物粒子に結合しているポリマーを形成させる工程と、を備える、［１］～［１６］のいずれか１項に記載の有機－無機複合体の製造方法。
［１８］
前記リビングラジカル重合が、原子移動ラジカル重合である、［１７］に記載の製造方法。
［１９］
前記重合開始基がハロゲン原子を含む、［１７］又は［１８］に記載の製造方法。
［２０］
前記表面改質無機酸化物粒子のハロゲン含有量が０．０２～１０質量％である、［１９］に記載の製造方法。
［２１］
前記カップリング剤が、リン酸基、カルボキシ基、酸ハライド基、酸無水物基、イソシアネート基、グリシジル基、クロロシリル基及びアルコキシシリル基からなる群より選ばれる少なくとも１種の官能基を有する、［１７］～［２０］のいずれか１項に記載の製造方法。
［２２］
前記官能基が、クロロシリル基又はアルコキシシリル基である、［２１］に記載の製造方法。
［２３］
前記カップリング剤が、１個又は２個の前記官能基を有する、［２２］に記載の製造方法。
［２４］
［１］～［１６］のいずれか１項に記載の有機－無機複合体を含む、コーティング材。
［２５］
有機溶媒を更に含む、［２４］に記載のコーティング材。
［２６］
［２４］又は［２５］に記載のコーティング材を含む、コーティング膜。
［２７］
屈折率が１．０５～１．４３である、［２６］に記載のコーティング膜。
［２８］
鉛筆硬度がＨＢ以上である、［２６］又は［２７］に記載のコーティング膜。
［２９］
水接触角が７５°以上である、［２６］～［２８］のいずれか１項に記載のコーティング膜。
［３０］
油接触角が３０°以上である、［２６］～［２９］のいずれか１項に記載のコーティング膜。
［３１］
空隙率が２～６０体積％である、［２６］～［３０］のいずれか１項に記載のコーティング膜。
［３２］
［１］～［１６］のいずれか１項に記載の有機－無機複合体を含む、成形体。

［３３］
粒子分散度が０．６以下である、［３２］に記載の成形体。
［３４］
屈折率が１．０５～１．４３である、［３２］又は［３３］に記載の成形体。
［３５］
空隙率が２～６０体積％である、［３２］～［３４］のいずれか１項に記載の成形体。
［３６］
［２６］～［３１］のいずれか１項に記載のコーティング膜、又は［３２］～［３５］のいずれか１項に記載の成形体を備える光学部材。
［３７］
［１］～［１６］のいずれか１項に記載の有機－無機複合体を含む、光学材料。
【発明の効果】
【０００９】
本発明によれば、良好な外観を有し、防汚性に優れる、透明なコーティング膜や成形体を形成することが可能であるとともに、得られるコーティング膜や成形体の屈折率を容易に制御できる有機－無機複合体が提供される。
【００１０】
本発明の有機－無機複合体は、無機酸化物粒子に結合したポリマーの分子量が揃っていることにより、粒子の凝集が抑制された良好な外観を有する成形体やコーティング膜が得られる。
【００１１】
本発明の有機－無機複合体は、無機酸化物粒子にフッ素を含有するポリマーを直接グラフトしているという点で、特許文献１の手法のように、中空シリカ粒子とグラフトしていないポリマーとを混合する場合と比べ、無機酸化物粒子の凝集が抑制されるという点で有利である。また本発明は、高価な中空シリカ粒子ではなく、安価な無機酸化物粒子を使用することで、製造コストを抑制することが可能である。
【００１２】
なお、特許文献２には、ポリマーで表面修飾した中空シリカと、フッ素含有モノマー等のバインダー成分から構成される組成物の記載があるが、ポリマーで表面修飾した中空シリカのみでは成膜しておらず、バインダー成分が必須とされている。その結果、得られる低屈折率層の屈折率が、１．４４～１．４６と、一般的な汎用ポリマーと大差なく、一般的な反射防止膜に要求される低屈折率層の性能（屈折率１．４以下）に到達していない。また特許文献１と同様に、高価な中空シリカ粒子を使用していることからも、特許文献２の方法は本発明とは異なる。
【図面の簡単な説明】
【００１３】
【図１】無機酸化物粒子の最大長及び最小幅の算出方法を示す模式図である。
【図２】数珠状シリカ粒子のＴＥＭ写真である。
【発明を実施するための形態】
【００１４】
以下、本発明を実施するための形態（以下、本実施の形態）について詳細に説明する。なお、本発明は、本実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。
【００１５】
本実施の形態に係る有機－無機複合体は、（Ａ）無機酸化物粒子と、（Ｂ）ラジカル重合性モノマーの重合により形成されるポリマーとを備える。この有機－無機複合体は、好ましくは、それ単独で成膜性を有する。ここでいう「成膜性」とは、モノマー等の他のバインダー成分と混合されることなく、単独でコーティング膜が形成できる性質を意味する。
【００１６】

［無機酸化物粒子］
無機酸化物粒子は、炭素以外の元素の酸化物である、無機酸化物から形成された粒子であれば、特に限定されるものではなく、２種以上の無機酸化物粒子を組み合わせて使用することも可能である。
【００１７】
無機酸化物粒子の粒子空隙率は、特に限定されるものではないが、一般に安価に入手できる無機酸化物粒子の粒子空隙率が約０～４％であることから、０～４％であることが好ましく、より好ましくは０％である。
粒子空隙率は「粒子空隙率（％）＝（粒子中の空隙部分の体積）／（粒子全体の体積）×１００」で表され、粒子空隙率の測定方法については後述の実施例において詳細に説明される。
【００１８】
無機酸化物粒子の種類は、特に限定されるものではないが、コーティング膜や成形体の透明性と屈折率制御の容易性の観点から、シリカ粒子が好ましい。
【００１９】
無機酸化物粒子の最小幅は、特に限定されるものではないが、好ましくは１～７０ｎｍである。最小幅が７０ｎｍより大きいと、有機－無機複合体を光学材料として使用したときに、光の散乱により透明性が低下する傾向があり、１ｎｍ未満であると、無機酸化物粒子を構成する物質固有の特性が変化する可能性がある。同様の観点から、無機酸化物粒子の平均粒径はより好ましくは２～６０ｎｍ、更に好ましくは５～５０ｎｍ、特に好ましくは７～３０ｎｍである。
【００２０】
無機酸化物粒子として、球状粒子を用いる場合、円形度は０．７～１であることが好ましい。円形度が０．７～１であることにより、膜厚が薄いフィルムであっても、均一性を維持することができる。同様の観点から、この円形度は、より好ましくは０．８～１、更に好ましくは０．８５～１である。円形度の測定方法については後述の実施例において詳細に説明される。
【００２１】
無機酸化物粒子として、球状粒子以外を使用する場合、最大長Ｌ及び最小幅Ｄは、特に限定されるものではないが、屈折率制御の観点から、Ｌ／Ｄ≧５を満たすことが好ましい。Ｌ／Ｄはより好ましくは６～５０、更に好ましくは７～３０、特に好ましくは８～２０である。Ｌ／Ｄの測定方法については後述の実施例において詳細に説明される。
【００２２】
無機酸化物粒子の形状や結晶形は、特に限定されるものではなく、例えば、球状、結晶状、鱗片状、棒状、繊維状、数珠状等、様々な形状であってよい。中でも、強度や厳密な均一性が要求される用途では、球状が好ましい。また屈折率制御の観点からは、棒状、繊維状、数珠状が好ましく、より好ましくは、繊維状又は数珠状であり、特に好ましくは数珠状である。
【００２３】
ここでいう数珠状無機酸化物粒子とは、数珠状に連結した複数の一次粒子を含む長鎖の構造を形成しているものであり、一次粒子が数珠状に連結及び／又は分岐した形状を持つ。
【００２４】
数珠状無機酸化物粒子は、数珠状に連結した一次粒子が分岐したものも包含する。数珠状無機酸化物粒子をＳＥＭ、及びＴＥＭ等の電子顕微鏡を用いて倍率５０、０００～１００、０００倍で観察したとき、視野に存在する一次粒子のうち、単独の一次粒子ではなく上記長鎖の構造を有する、及び分岐した構造を有する形態で存在している一次粒子の数が、少なくとも５０％以上、好ましくは７０％以上、更に好ましくは９０～１００％の範囲にある。数珠状無機酸化物粒子は、その立体的な障害により、他の数珠状無機酸化物粒子が空間を密に占めることができず、その結果、より空隙率の高い膜を容易に形成できるた

め、特に好ましい。

【００２５】

数珠状無機酸化物粒子は、無機酸化物からなるものであれば特に限定されるものではないが、入手のし易さの観点から、数珠状シリカ粒子が好ましい。具体的には、例えば図２に示すように、球状のコロイダルシリカが数珠状に連結した長鎖の構造を有するもの、及び連結したコロイダルシリカが分岐したもの等を挙げることができる。上記数珠状シリカ粒子は球状のコロイダルシリカからなる一次粒子を２価以上の金属イオンを介在させ一次粒子－一次粒子間を結合させたものである。少なくとも３個以上、更に好ましくは５個以上、より好ましくは７個以上の一次粒子が連結されているものである。

【００２６】

無機酸化物粒子の屈折率は、特に限定されるものではないが、屈折率制御効果が得られやすいことから、１．４～１．６程度であることが好ましい。屈折率設計と成膜性のバランスの観点からは、無機酸化物粒子の屈折率は、より好ましくは１．４１～１．４８、更に好ましくは１．４２～１．４６である。

【００２７】

［有機－無機複合体］

本発明の有機－無機複合体は、当該有機－無機複合体の全質量を基準として、０．１～６０質量％のフッ素を含有する。中でも、汎用有機溶媒への分散性と、屈折率制御効果、撥水／撥油性、透明性とのバランスを考慮すると、１～５０質量％、より好ましくは、３～４０質量％、更に好ましくは５～３０質量％である。

【００２８】

有機－無機複合体のガラス転移温度（以下、「Ｔｇ」ともいう。）は、特に限定されるものではないが、べたつきを抑制しつつ、良好な成膜性を付与できるという理由から、－１０～１８０℃であることが好ましく、より好ましくは０～１６０℃、更に好ましくは２０～１５０℃、特に好ましくは４０～１２０℃である。

【００２９】

有機－無機複合体のハロゲン含有量とは、有機－無機複合体中に含まれる臭素及び塩素の合計量を指す。このハロゲン含有量は特に限定されるものではないが、成膜性が良好であるという理由から、当該有機－無機複合体の全質量を基準として、０．００１～５質量％であることが好ましく、より好ましくは、０．０１～２質量％、更に好ましくは０．１～１質量％である。

【００３０】

有機－無機複合体における無機酸化物粒子の含有量は、特に限定されるものではないが、屈折率制御と強度とのバランスの観点から、好ましくは２～９６質量％、更に好ましくは５～８５質量％、特に好ましくは１０～８０質量％である。また、屈折率制御と成膜性や成形性の観点から、無機酸化物粒子の含有量は、有機－無機複合体の全体積を基準として好ましくは１～９４体積％、更に好ましくは４～７９体積％、特に好ましくは７～６６体積％である。

【００３１】

［ポリマー］

有機－無機複合体を構成するポリマーは、無機酸化物粒子の表面にカップリング剤（重合開始基を有するカップリング剤）を介して共有結合により結合している。このポリマーは、１種又は２種以上のラジカル重合性モノマーをモノマー単位として含んでいる。有機－無機複合体は、異なるモノマー単位から構成される複数種のポリマーを含有していてよい。

【００３２】

上記ポリマーの重合形態は、特に限定されるものではないが、例えば、ホモポリマー、周期共重合ポリマー、ブロック共重合ポリマー、ランダム共重合ポリマー、グラジエント共重合ポリマー、テーパード共重合ポリマー又はグラフト共重合ポリマーが挙げられる。中でも、Ｔｇや屈折率等の物性制御の観点から、共重合ポリマーが好ましい。

【００３３】
上記ポリマーは、熱分解抑制の観点から、アクリル酸エステルと、メタクリル酸エステルとの共重合ポリマーであることが好ましい。また上記ポリマーは、成形性や加工性に優れることから、熱可塑性ポリマーであることが望ましい。ここでいう、熱可塑性ポリマーとは、Ｔｇ又は融点まで加熱することで軟化し、成形が可能なポリマーを指し、熱可塑性を持たない硬化性ポリマーとは、明確に区別される。ただし、一部に硬化性ポリマー（架橋性ポリマー）が共重合されたものであっても、熱可塑性ポリマーが主体であり、全体として熱可塑性を呈するものは、熱可塑性ポリマーとみなすことができる。
【００３４】
ラジカル重合性のモノマーは、原子移動ラジカル重合（以下、「ＡＴＲＰ」ともいう。）、又は可逆的付加・脱離連鎖移動重合（以下、「ＲＡＦＴ」ともいう）で重合可能であることが好ましい。
【００３５】
上記モノマーとしては、例えば、エチレン、「ブター１，３－ジエン、２－メチルブター１，３－ジエン、２－クロロブター１，３－ジエンのようなジエン類」、「スチレン、α－メチルスチレン、４－メチルスチレン、ジビニルベンゼン、アセトキシスチレン、４－クロロメチルスチレン２，３，４，５，６－ペンタフルオロスチレン、４－アミノスチレンなどのスチレン類」、「アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ｎ－ブチル、アクリル酸ｔｅｒｔ－ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸２－エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸オクタデシル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸トリメチルシリル、アクリル酸２－（ジメチルアミノ）エチル、アクリル酸２，２，２－トリフルオロエチル、アクリル酸２，２，３，３，－テトラフルオロプロピル、アクリル酸１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロイソプロピル、アクリル酸１Ｈ，１Ｈ，２Ｈ，２Ｈ－ヘプタデカフルオロデシル、アクリル酸１Ｈ，１Ｈ，３Ｈ－ヘキサフルオロブチル、アクリル酸１Ｈ，１Ｈ，５Ｈ－オクタフルオロペンチル、アクリル酸１Ｈ，１Ｈ－ヘプタフルオロブチルなどのアクリル酸エステル類」、「メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ｎ－ブチル、メタクリル酸ｔｅｒｔ－ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸２－エチルヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸オクタデシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸トリメチルシリル、メタクリル酸２－（ジメチルアミノ）エチル、メタクリル酸２－（ジエチルアミノ）エチル、メタクリル酸２，２，２－トリフルオロエチル、メタクリル酸１Ｈ，１Ｈ，２Ｈ，２Ｈ－ヘプタデカフルオロデシル、メタクリル酸１Ｈ，１Ｈ，３Ｈ－ヘキサフルオロブチル、メタクリル酸２，２，３，３，－テトラフルオロプロピル、メタクリル酸１Ｈ，１Ｈ，５Ｈ－オクタフルオロペンチル、メタクリル酸１Ｈ，１Ｈ，７Ｈ－ドデカフルオロペンチルなどのメタクリル酸エステル類」、「アクリル酸２－ヒドロキシエチル、メタクリル酸２－ヒドロキシエチル、アクリルアミド、メタクリルアミド、Ｎ－シクロプロピルアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド、Ｎ－ヒドロキシメチルアクリルアミド、Ｎ－イソプロピルアクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどの（メタ）アクリル酸誘導体」、「酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、酪酸ビニルのようなビニルエステル類」、「ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテルなどのビニルエーテル類」、「ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルケトン類、Ｎ－ビニルピロール、Ｎ－ビニルカルバゾル、Ｎ－ビニルインドール、Ｎ－ビニルピロリドンなどのＮ－ビニル化合物」、「アリルアルコール、塩化アリル、酢酸アリル、塩化ビニル、塩化ビニリデンのようなアリル化合物」、「フッ化ビニル、フッ化ビニリデンなどのフッ素アルキル基を有する化合物」、「アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル等の官能性モノマー類」が挙げられる。中でも、コーティング膜や成形体の透明性を特に重視する場合は、アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルを選択することが好ましい。
【００３６】
上記モノマーの中でも、屈折率制御や撥水性／撥油性の付与の観点から、フッ素系モノマーを少なくとも１種以上選択することが好ましく、入手が容易であることから、アクリ

ル酸２，２，２－トリフルオロエチル、アクリル酸２，２，３，３，－テトラフルオロプロピル、アクリル酸２，２，３，３，３－ペンタフルオロプロピル、アクリル酸１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロイソプロピル、メタクリル酸２，２，２－トリフルオロエチル、メタクリル酸２，２，３，３－テトラフルオロプロピル、メタクリル酸２，２，３，３，３－ペンタフルオロプロピル、及びメタクリル酸１，１，１，３，３，３，－ヘキサフルオロイソプロピルが更に好ましい。

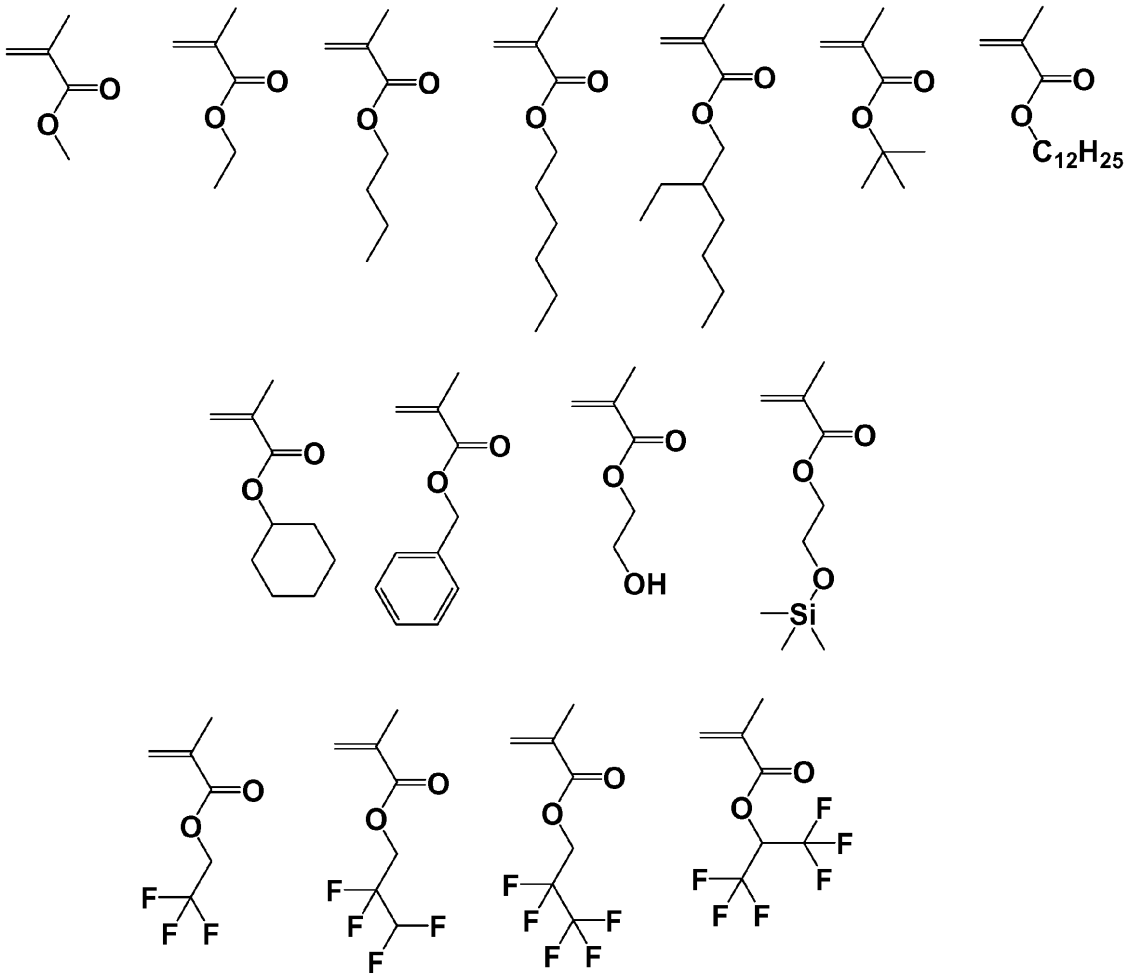
【００３７】

またフッ素を含有しないモノマーとしては、入手が容易であることから、スチレン類、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルからなる群より選択される少なくとも１種のモノマーの使用が好ましく、中でも、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル及びメタクリル酸ブチルから選ばれるモノマーが好ましい。

【００３８】

以下に、好ましいモノマーの具体例を化学式で示す。

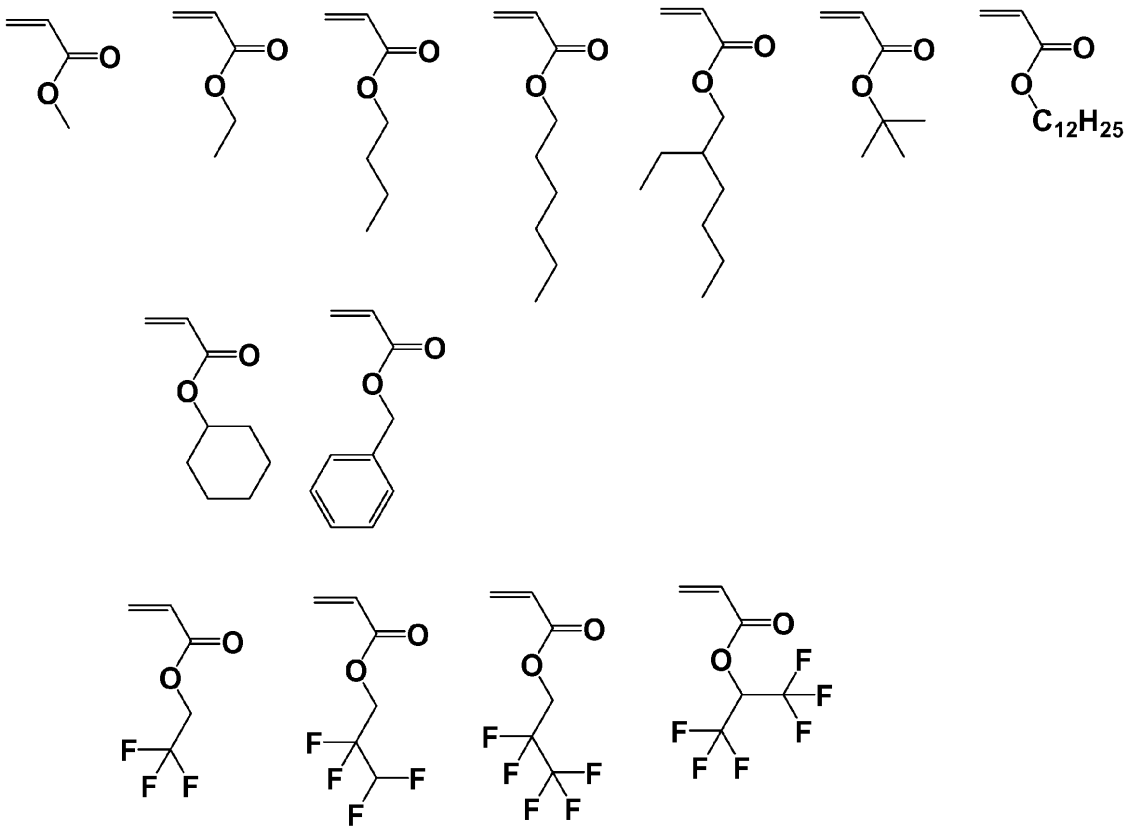
【化１】



メタクリル酸エステル

【００３９】

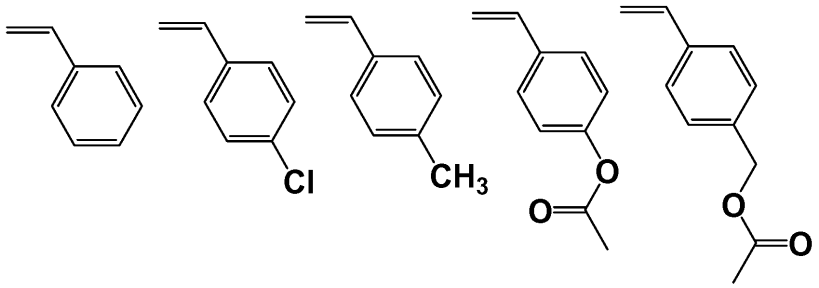
【化２】



アクリル酸エステル

【００４０】

【化３】



スチレン類

【００４１】

上記ポリマーの形状は、特に限定されるものではないが、例えば、鎖状、分岐鎖状、ラダー型、スター型が挙げられる。その他、任意の置換基等を導入し、分散性や相溶性を向上させることも可能である。

【００４２】

上記ポリマーの分子量は、特に限定されるものではないが、その数平均分子量（以下、「Ｍｎ」ともいう。）は、好ましくは５００～５０００００ｇ／ｍｏｌ、より好ましくは５０００～２０００００ｇ／ｍｏｌ、更に好ましくは１００００～１０００００ｇ／ｍｏｌである。Ｍｎが５００ｇ／ｍｏｌ未満であると、無機酸化物粒子の凝集が起こり易くなる傾向があり、５０００００ｇ／ｍｏｌを超えると、無機酸化物としての特性が発現されにくくなったり、有機－無機複合体の他の物質との相溶性が低下したりする傾向がある。

【００４３】

上記ポリマーの分子量の分散度は、質量平均分子量（以下、「Ｍｗ」ともいう。）とＭｎより、下記式により求められる。

分子量の分散度＝Ｍｗ／Ｍｎ

ここでいうＭｎ及びＭｗは、後述の実施例において詳細に説明されるように、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定される、ポリメタクリル酸メチル換算の値である。

【００４４】

本実施の形態において、分子量の分散度は２．３以下である。分子量の分散度が２．３以下であることにより、無機酸化物粒子の凝集が効果的に抑制される。分散性の観点からは、ポリマーの分子量（鎖長）が揃っていること、つまり、分子量の分散度が１に近い値であることが好ましい。係る観点から、分子量の分散度は、好ましくは１．０～１．９、更に好ましくは１．０～１．７、特に好ましくは１．０～１．５である。

【００４５】

本実施の形態における、無機酸化物粒子に結合しているポリマーの量は、後述の方法で求められ、透明性維持の観点から、その量は好ましくは５０質量％以上、より好ましくは７０質量％以上、更に好ましくは９０質量％以上である。

【００４６】

［重合開始基を有するカップリング剤］

本実施の形態におけるカップリング剤は、無機酸化物粒子表面と、上述のポリマーとを連結するために用いられる化合物である。このカップリング剤は、重合開始基と、無機酸化物粒子表面と反応して結合を生成する官能基とを有する化合物であれば、特に限定されるものではない。このときの無機酸化物粒子表面は、無機酸化物そのものから形成されていてもよいし、表面処理されていてもよい。ここでいう表面処理とは、化学反応、熱処理、光照射、プラズマ照射、放射線照射等により、無機酸化物粒子表面を官能基により修飾することである。

【００４７】

カップリング剤を、無機酸化物粒子表面と結合させる方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、無機酸化物粒子表面の水酸基とカップリング剤とを反応させる方法や、無機酸化物粒子表面の表面処理により導入された官能基とカップリング剤とを反応させる方法がある。無機酸化物粒子に結合したカップリング剤に、更にカップリング剤を反応させて、複数のカップリング剤を連結することも可能である。また、カップリング剤の種類によっては、水や触媒を併用してもよい。

【００４８】

カップリング剤が有する官能基は、特に制限はないが、例えば無機酸化物粒子表面の水酸基との反応により結合を生成する場合には、リン酸基、カルボキシ基、酸ハライド基、酸無水物基、イソシアネート基、グリシジル基、クロロシリル基、アルコキシシリル基、シラノール基、アミノ基、ホスホニウム基及びスルホニウム基等が挙げられる。中でも、反応性と、酸残存量や着色とのバランスの観点から、好ましいのは、イソシアネート基、クロロシリル基、アルコキシシリル基及びシラノール基であり、更に好ましくは、クロロシリル基及びアルコキシシリル基である。中でも、反応性の観点から、クロロシリル基が特に好ましい。

【００４９】

カップリング剤の官能基数は、特に限定されるものではないが、副生成物の除去が容易であることから、一官能又は二官能であることが好ましく、特に好ましくは一官能である。

【００５０】

カップリング剤が有する重合開始基は、重合開始能を有する官能基であれば、特に限定されるものではない。例えば、後述のニトロキシド媒介ラジカル重合（以下、「ＮＭＰ」ともいう。）、原子移動ラジカル重合（以下、「ＡＴＲＰ」ともいう。）、可逆的付加・脱離連鎖移動重合（以下、「ＲＡＦＴ」ともいう。）に用いられる重合開始基が挙げられる。

【００５１】

ＮＭＰにおける重合開始基は、ニトロキシド基が結合している基であれば、特に限定さ

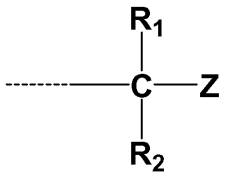
れるものではない。

【００５２】

ＡＴＲＰにおける重合開始基は、典型的には、ハロゲン原子を含む基である。ハロゲン原子の結合解離エネルギーが低いことが好ましい。例えば、３級炭素原子に結合したハロゲン原子、ビニル基、ビニリデン基及びフェニル基等の不飽和炭素－炭素結合に隣接する炭素原子に結合したハロゲン原子、カルボニル基、シアノ基及びスルホニル基等のヘテロ原子含有共役性基に直接結合するか又はこれらに隣接する原子に結合したハロゲン原子が導入された基が、好ましい構造として挙げられる。より具体的には、下記一般式（１）で表される有機ハロゲン化物基、及び、一般式（２）で表されるハロゲン化スルホニル基が好適である。

【００５３】

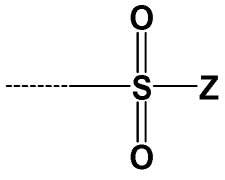
【化４】



・・・（１）

【００５４】

【化５】



・・・（２）

【００５５】

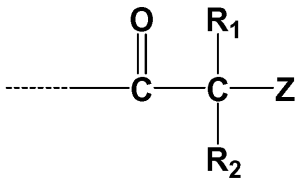
式（１）及び（２）中、R_1及びR_2は、それぞれ独立に水素原子、置換基を有していてもよい炭素数１～２０のアルキル基、置換基を有していてもよいアリル基、置換基を有していてもよい炭素数６～２０のアリール基、アルキルアリール基、又は、置換基を有していてもよいアルキルアリール基を示し、Ｚはハロゲン原子を示す。

【００５６】

式（１）の重合開始基は、下記一般式（３）に示されるように、カルボニル基を有するものであってもよい。式（３）中、R_1、R_2及びＺは、式（１）中のR_1、R_2及びＺと同義である。

【００５７】

【化６】

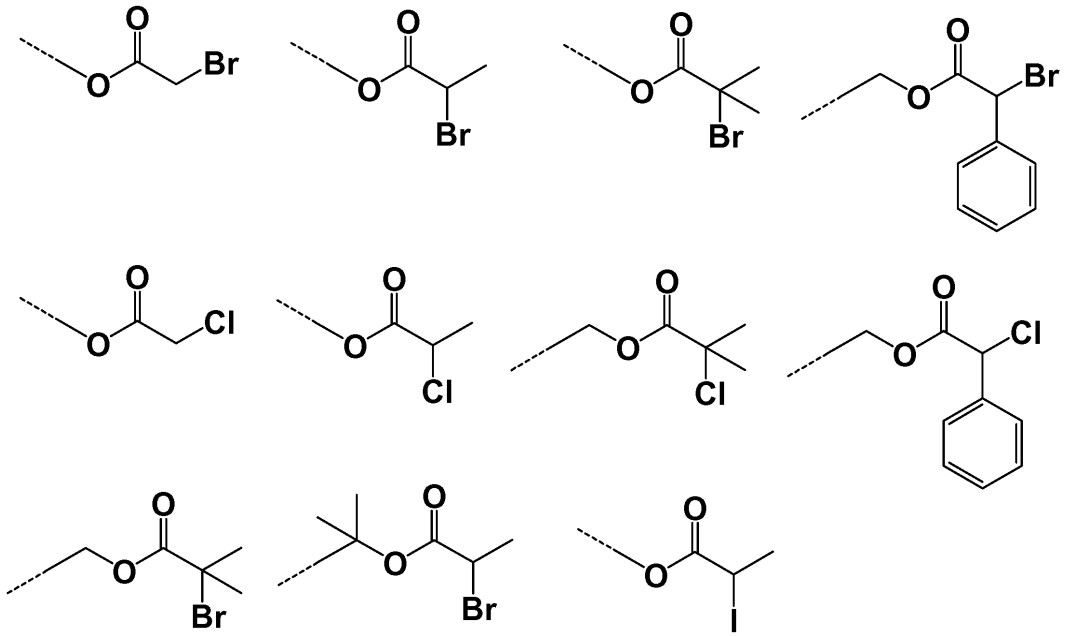


・・・（３）

【００５８】

式（３）の重合開始基の具体例を下記化学式に示す。

【化７】



【００５９】

ＲＡＦＴにおける重合開始基は、ＲＡＦＴ剤として機能するイオウ原子を含有する基であれば、特に限定されるものではない。そのような重合開始基の例としては、トリチオカーボネート、ジチオエステル、チオアミド、チオカルバメート、ジチオカルバメート、チオウラン、チオ尿素、ジチオオキサミド、チオケトン及びトリスルフィドが挙げられる。

【００６０】

好適なカップリング剤の具体例としては、以下のようなシラン化合物がある。

・３－（２－ブロモイソブチロキシ）プロピルジメチルクロロシラン（Ｃａｓ番号：３７０８７０－８１－８）

・プロピオン酸，２－ブロモ－２－メチル－，３－（ジクロロメチルシリル）プロピルエステル（Ｃａｓ番号：１０５７２６０－３９－５）

・プロピオン酸，２－ブロモ－２－メチル－，３－（トリクロロシリル）プロピルエステル（Ｃａｓ番号：６８８３５９－８４－４）

・３－（メトキシジメチルシリルプロピル）－２－ブロモ－２－メチルプロピオネート（Ｃａｓ番号：５３１５０５－２７－８）

・３－（ジメトキシメチルシリルプロピル）－２－ブロモ－２－メチルプロピオネート（Ｃａｓ番号：１１８６６６７－６０－６）

・３－（トリメトキシシリルプロピル）－２－ブロモ－２－メチルプロピオネート（Ｃａｓ番号：３１４０２１－９７－１）

・（３－（２－ブロモイソブチリル）プロピル）ジメチルエトキシシラン（Ｃａｓ番号：２６５１１９－８６－６）

・（３－（２－ブロモイソブチリル）プロピル）メチルジエトキシシラン（Ｃａｓ番号：１１８６６６７－６５－１）

・プロピオン酸，２－ブロモ－２－メチル－，３－（トリエトキシシリル）プロピルエステル（Ｃａｓ番号：８８０３３９－３１－１）

・プロピオン酸，２－ブロモ－，３－（クロロジメチルシリル）プロピルエステル（Ｃａｓ番号：４３８００１－３６－６）

・プロピオン酸，２－ブロモ－，３－（トリクロロシリル）プロピルエステル（Ｃａｓ番号：６６３１７４－６４－９）

・プロピオン酸，２－ブロモ－，３－（メトキシジメチルシリル）プロピルエステル（Ｃａｓ番号：８６１８０７－４６－７）

・（３－（２－ブロモプロピオニル）プロピル）ジメチルエトキシシラン（Ｃａｓ番号：

２６５１１９－８５－５）
・（３－（２－ブロモプロピオニル）プロピル）トリエトキシシラン（Ｃａｓ番号：１２３３５１３－０６－８）
【００６１】
［有機－無機複合体の製造方法］
本実施の形態に係る有機－無機複合体は、例えば、無機酸化物粒子と重合開始基を有するカップリング剤とを反応させて表面改質無機酸化物粒子を製造する工程と、重合開始基により開始されるリビングラジカル重合により、無機酸化物粒子に結合しているポリマーを形成させる工程と、を備える方法により得ることができる。
【００６２】
無機酸化物粒子とカップリング剤との反応により、無機酸化物粒子の表面にカップリング剤が導入された表面改質無機酸化物粒子が得られる。無機酸化物粒子とカップリング剤との反応は、これらが分散又は溶解する反応液中で行うことができる。必要により反応液を加熱してもよい。
【００６３】
表面改質無機酸化物粒子のハロゲン含有量とは、表面改質無機酸化物粒子中に含まれる臭素と塩素の合計量を示す。このハロゲン含有量は、特に限定されるものではないが、成膜性維持の観点から、０．０２～１０質量％であることが好ましく、さらに好ましくは０．１～５質量％、さらに好ましくは０．３～３質量％、特に好ましくは０．５～２．５質量％である。
【００６４】
生成するポリマーの分子量の分散度を小さくすることができる点で、リビングラジカル重合（以下、「ＬＲＰ」ともいう。）を選択することが好ましい。ＬＲＰとしては、ＮＭＰ、ＡＴＲＰ及びＲＡＦＴがある。この中でも、重合開始剤の汎用度、適用可能なモノマーの種類の多さ、重合温度等の点から、ＡＴＲＰが特に好ましい。
【００６５】
ラジカル重合の方式は特に限定されず、例えば、塊状重合法又は溶液重合法を選択できる。更に、生産性や安全性の観点から、懸濁重合、乳化重合、分散重合、シード重合等の方式を採用してもよい。
【００６６】
重合温度は、特に限定されるものではなく、重合方法やモノマー種に応じ、適宜、選択することができる。例えばＡＴＲＰやＲＡＦＴの場合、重合温度は好ましくは－５０℃～２００℃、更に好ましくは０℃～１５０℃、特に好ましくは２０℃～１３０℃である。モノマーがアクリル酸エステル及び／又はメタクリル酸エステルを含む場合、５０～１３０℃で重合を行うと、比較的短時間で精密重合することができる。
【００６７】
重合反応は、無溶媒で行っても、溶媒存在下で行ってもよい。溶媒を使用する場合、表面改質無機酸化物粒子の分散性と、重合触媒の溶解性とが良好な溶媒が好ましい。溶媒は単独で用いても、複数種を組み合わせて使用してもよい。
【００６８】
溶媒の使用量は、特に限定されるものではないが、例えば、モノマー１００質量部に対し、０～２０００質量部が好ましく、より好ましくは０～１０００質量部である。溶媒量が少ないと、反応速度が大きい傾向にあり有利であるが、モノマー種や重合条件によっては、重合溶液粘度が高くなる傾向にある。また、溶媒量が多いと、重合溶液粘度が低くなるが、反応速度が低下するため、適宜、配合比率を調整するのが好ましい。
【００６９】
重合反応は、無触媒で行っても、触媒を使用して行ってもよいが、生産性の観点から、触媒を使用することが好ましい。触媒の種類は、特に限定されるものではないが、重合方法やモノマー種等により、任意の触媒を適宜、使用すればよい。例えば、ＡＴＲＰの場合、触媒の種類は、一般的に知られている各種のものの中から、重合方式等に応じて適宜選

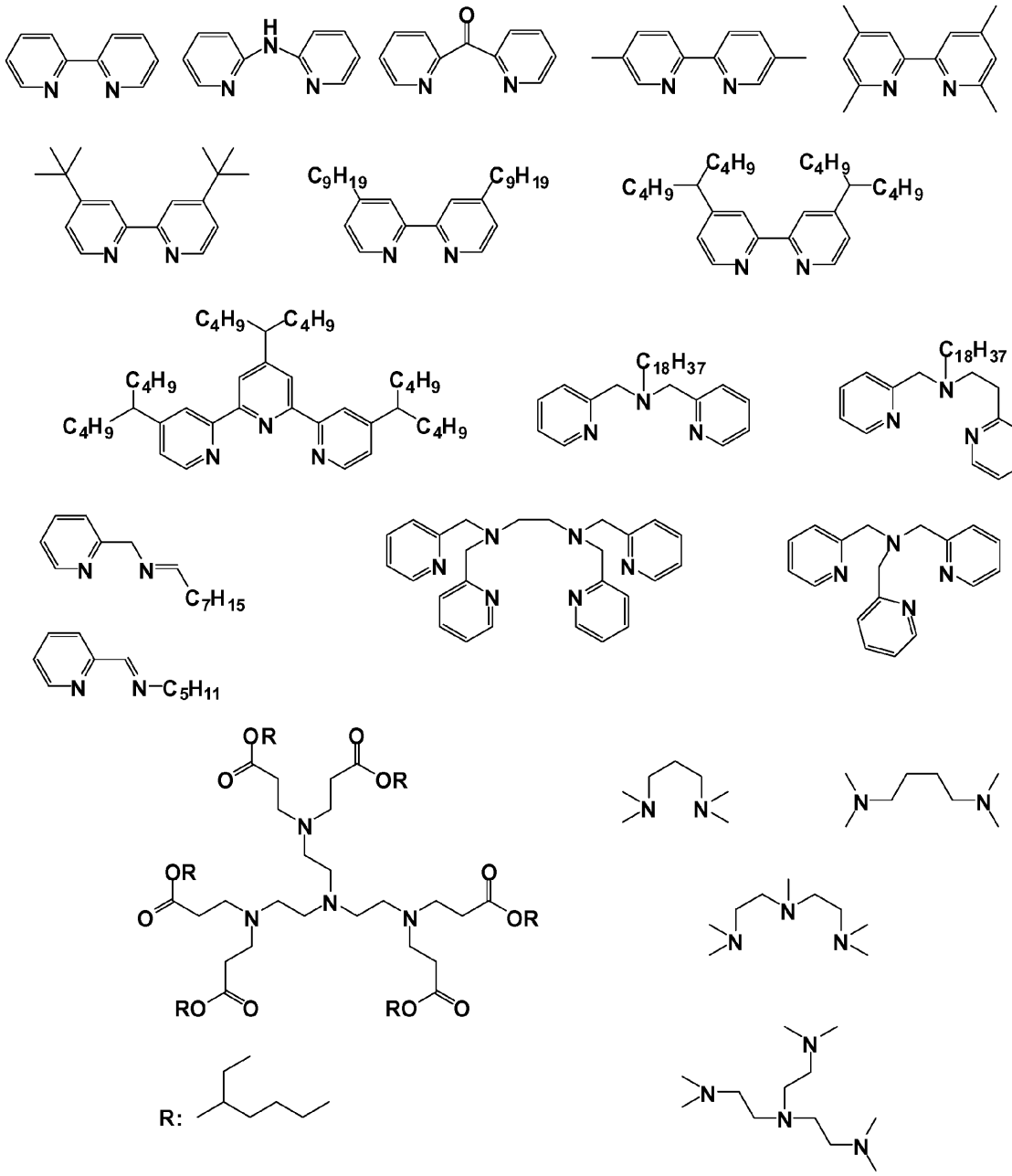
択すればよい。具体的には、例えば、Ｃｕ（０）、Cu^{+}、Cu^{2+}、Fe^{+}、Fe^{2+}、Fe^{3+}、Ru^{2+}又はRu^{3+}を含む金属触媒を使用できる。中でも、分子量や分子量分布の高度な制御を達成するためには、特にCu^{+}を含む１価の銅化合物及び０価の銅が好ましい。その具体例としては、Ｃｕ（０）、ＣｕＣｌ、ＣｕＢｒ、Cu_2O等が挙げられる。これらの銅化合物と、少量の２価の銅化合物（$CuBr_2$、$CuCl_2$等）を併用してもよい。これらは、単独で使用しても、複数を組み合わせて使用してもよい。また、触媒の使用量は、重合開始基１モルに対して、通常０．０１～１００モル、好ましくは０．０１～５０モル、更に好ましくは０．０１～１０モルである。

【００７０】

金属触媒は、通常、有機配位子と併用される。金属への配位原子としては、例えば、窒素原子、酸素原子、リン原子、硫黄原子等が挙げられる。中でも、窒素原子、リン原子が好ましい。有機配位子の具体例としては、２，２’－ビピリジン及びその誘導体、１，１０－フェナントロリン及びその誘導体、テトラメチルエチレンジアミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ”，Ｎ”－ペンタメチルジエチレントリアミン（以下、「ＰＭＤＥＴＡ」ともいう。）、トリス（ジメチルアミノエチル）アミン（以下、「Ｍｅ６ＴＲＥＮ」ともいう。）、トリス（２－ピリジルメチル）アミン、トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン等が挙げられる。アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類の重合を行う場合は、ＰＭＤＥＴＡ、Ｍｅ６ＴＲＥＮ、２，２’－ビピリジン及びその誘導体の１つである４，４’－ジ（５－ノニル）－２，２’－ジピリジン（以下、「ｄＮｂｐｙ」ともいう。）が好ましい。有機配位子の具体例を下記化学式に示す。

【００７１】

【化８】



【００７２】

金属触媒と有機配位子とは、別々に添加して重合系中で混合してもよいし、予め混合してからそれらを重合系中へ添加してもよい。特に、銅化合物を使用する場合は、前者の方法が好ましい。

【００７３】

重合反応において、上記に加え、添加剤を必要に応じて使用することができる。添加剤の種類としては、特に限定されるものではないが、例えば、分散剤・安定剤、乳化剤（界面活性剤）等が挙げられる。

【００７４】

分散剤・安定剤は、その機能を有するものであれば特に限定されるものではないが、ポリヒドロキシスチレン、ポリスチレンスルホン酸、ビニルフェノール－（メタ）アクリル酸エステル共重合体、スチレン－（メタ）アクリル酸エステル共重合体、スチレン－ビニルフェノール－（メタ）アクリル酸エステル共重合体等のポリスチレン誘導体；ポリ（メタ）アクリル酸、ポリ（メタ）アクリルアミド、ポリアクリロニトリル、ポチエチル（メタ）アクリレート、ポリブチル（メタ）アクリレート等のポリ（メタ）アクリル酸誘導体

；ポリメチルビニルエーテル、ポリエチルビニルエーテル、ポリブチルビニルエーテル、ポリイソブチルビニルエーテル等のポリビニルアルキルエーテル誘導体；セルロース、メチルセルロース、酢酸セルロース、硝酸セルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体；ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリ酢酸ビニル等のポリ酢酸ビニル誘導体；ポリビニルピリジン、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリ－２－メチル－２－オキサゾリン等の含窒素ポリマー誘導体；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等のポリハロゲン化ビニル誘導体；ポリジメチルシロキサン等のポリシロキサン誘導体等の各種疎水性又は親水性の分散剤、安定剤が挙げられる。これらは単独で使用してもよいし、複数を組み合わせて使用してもよい。

【００７５】

乳化剤（界面活性剤）は、その機能を有するものであれば、特に限定されるものではないが、ラウリル硫酸ナトリウムなどのアルキル硫酸エステル塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどのアルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、脂肪酸塩、アルキルリン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩等のアニオン系乳化剤；アルキルアミン塩、第四級アンモニウム塩、アルキルベタイン、アミンオキサイド等のカチオン系乳化剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル等のノニオン系乳化剤等が挙げられる。これらは単独で使用してもよいし、複数を組み合わせて使用してもよい。

【００７６】

［コーティング材］

本実施の形態のコーティング材は、上述の有機－無機複合体を含み、コーティング膜を形成するために用いられる材料である。コーティング材の形態は、液体でも固体でもよく、溶媒、添加剤、可塑剤、油脂、乳化剤（界面活性剤）、カップリング剤、酸、アルカリ、モノマー、オリゴマー、ポリマー、顔料、染料、香料、色素等の有機－無機複合体以外の物質を含んでいてもよい。

【００７７】

後述のとおりコーティングの手法は、特に限定されるものではないが、大面積にコーティング可能であることや設備コストの抑制が可能であるため、ウエットコート法を採用することが望ましい。そのためには、コーティング材は、上述の有機－無機複合体を溶媒に分散させた液体であることが好ましい。

【００７８】

ここで使用する溶媒は、特に限定されるものではないが、上述の有機－無機複合体の分散性が良好で、比較的安全性が高く、汎用的な有機溶媒が好ましい。これらの溶媒は、単独で用いても、複数を混合して使用しても構わない。成膜性と安全性の観点から、有機溶媒の蒸発速度は、酢酸ブチルを１００とした場合に、好ましくは２０～６００、更に好ましくは５０～２００である。同様の観点から、有機溶媒の沸点は好ましくは７５～２００℃、更に好ましくは９０～１８０℃である。

【００７９】

有機溶媒の具体例としては、アセトン、メチルイソブチルケトン（ＭＩＢＫ）、メチルエチルケトン（ＭＥＫ）、ジイソプロピルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン等のケトン類、メタノール、エタノール、ブタノール、１－プロパノール、２－プロパノール等のアルコール類、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、アニソール等のベンゼン環を含む化合物、酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類、酢酸２－メトキシ－１－メチルエチル（ＰＧＭＥＡ）、メチルセロソルブ、セロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノエチルエーテル、メチルメトキシブタノール、エチレングリコール、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）、シクロヘキサン、シクロヘキサノン、ヘキサン、アセトニト

リル、１，４－ジオキサン、ジメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド等が挙げられる。

【００８０】

コーティング材における固形分濃度は、特に限定されるものではないが、分散性と成膜性のバランスから、コーティング材全体質量を基準として、好ましくは１～７０質量％、更に好ましくは５～５０質量％、特に好ましくは１０～２０質量％である。固形分濃度は、有機－無機複合体をそのまま直接希釈して調整してもよいし、希薄溶液をエバポレーター等で濃縮して調製してもよい。

【００８１】

［コーティング膜］

本実施の形態のコーティング膜は、上述のコーティング材を、後述の手法でコーティングした膜であれば、特に限定されるものではないが、一般的には、基材（例えば、ＰＥＴフィルム、ＴＡＣフィルム、ガラス、金属、シリコンウエハ、ＬＥＤ、半導体、ＣＤ、ＤＶＤ等）に、数ｎｍ～数ｃｍの厚みで形成した膜を指す。

【００８２】

コーティングの手法としては、「蒸着、スパッタリング、イオンプレーディング等のドライコーティング法」や、「印刷、スリットコート、バーコート、ワイヤーコート、アプリケーター塗工、スピンコート、ブレードコート、エアナイフコート、グラビアコート、ロールコート、スプレーコート、ディップコート等のウエットコーティング法」等が、一般的に知られている。また上述の方法以外に、「フィルム成形、ラミネート成形、射出成形、ブロー成形、圧縮成形、回転成形、押出成形、延伸成形等の成形加工法」を応用し、基材の上に、コーティング膜を形成する手法もある。これらの手法は、単独でも、複数を組み合わせて使用することも可能である。

【００８３】

本実施の形態に係るコーティング膜は、優れた透明性と光学特性を有しており、その指標である、全光線透過率は、特に限定されるものではないが、好ましくは８６～１００％、より好ましくは８８～１００％、更に好ましくは９０～１００％である。同様に、ヘーズの値は、特に限定されるものではないが、好ましくは０～５％、より好ましくは０～３％、更に好ましくは０～２％である。

【００８４】

本実施の形態に係るコーティング膜や成形体の屈折率は、反射防止の観点から、１．４６未満である必要がある。より高い反射防止効果を期待する場合、屈折率は、１．０５～１．４３が好ましく、１．０５～１．４がより好ましく、更に好ましくは１．０５～１．３５である。屈折率が１．４６以上になると、反射防止効果が低下する。

【００８５】

また、所望の屈折率を達成し易いことから、光学材料や光学部材として有用である。その代表例としては、反射防止膜やハードコート膜等がある。

【００８６】

本実施の形態に係るコーティング膜の硬度は、特に限定されるものではないが、その鉛筆硬度は、好ましくはＨＢ以上、さらに好ましくはＦ以上である。

【００８７】

本実施の形態に係るコーティング膜の水接触角は、撥水性の指標であり、その値は特に限定されるものではないが、好ましくは７５°以上、より好ましくは８０°以上、さらに好ましくは９０°以上である。接触角が７５°以上であると、水性の汚れに対し、付着抑制効果や、良好な拭き取り性を発現するからである。この機能は、コーティング膜が最外層である場合に、特に有用である。

【００８８】

本実施の形態に係るコーティング膜の油接触角は、撥水性の指標であり、その値は特に限定されるものではないが、好ましくは３０°以上、より好ましくは４５°以上、さらに好ましくは６０°以上である。接触角が３０°以上であると、油性の汚れに対し、付着抑

制効果が発現するからである。特に接触角が６０°以上であると、油性マジックのインクを弾くため、膜の上に字が正常に書けなくなり、その痕跡も容易に拭き取れるようになる。この機能は、コーティング膜が最外層である場合に、特に有用である。

【００８９】

［コーティング膜の空隙率］

本実施の形態のコーティング膜は、本発明の有機－無機複合体を含有し、空隙を有する場合がある。

【００９０】

本発明のコーティング膜における「空隙」の用語は、コーティング膜を形成している隣り合う２個以上の有機－無機複合体同士の間に形成されたミクロボイドのことを意味する。「粒子空隙」の用語は、無機酸化物粒子自体の内部に形成された空孔を意味し、「空隙」とは区別される。

【００９１】

空隙の大きさは、特に限定されるものではないが、光を散乱しない大きさであることが好ましく、具体的には、例えば、好ましくは１～２００ｎｍ、より好ましくは２～１００ｎｍ、更に好ましくは５～７０ｎｍである。つまり、空隙を有する膜であっても、光学的あるいは巨視的には均一な膜とみなすことができる。このため、コーティング膜微多孔膜のみかけ体積を基準とする空隙の割合、すなわち空隙率は、微多孔膜を形成している有機無機複合材料の屈折率（＞１）と、空隙の屈折率（空気の屈折率：１．００）との体積平均に基づいて算出することができる。

【００９２】

有機－無機複合体間に形成された空隙の割合（空隙率）は、当該コーティング膜の体積を基準として２～６０体積％であることが好ましい。空隙率が２体積％未満であると、膜の低屈折率化の効果が小さくなる傾向がある。また、空隙率が６０体積％を超えると、膜の強度が低下するという傾向がある。

【００９３】

［成形体］

本実施の形態の成形体は、上述の有機－無機複合体を所定の形状に成形したものである。成形方法は特に限定されないが、通常は、温度、圧力、光（可視光、紫外線、赤外線、近赤外線等）、電子線、プラズマ、衝撃波等の刺激を、有機－無機複合体に与え、所望の形状に成形するのが一般的である。例えば、射出成形、押出成形、圧縮成形、キャスト成形、スピンコート等、一般のポリマー材料の成形法を採用することができる。また、その形状も、何ら限定されるものではなく、例えば、ブロック状、ペレット状、板状、フィルム状等、様々な形態をとり得る。また成形時に、溶媒、添加剤、可塑剤、油脂、乳化剤（界面活性剤）、カップリング剤、酸、アルカリ、モノマー、オリゴマー、ポリマー、顔料、染料、香料、色素、火薬・爆薬、肥料、医薬品、医薬品添加物、医薬部外品、食品、食品添加物、調味料、無機粒子、硬化剤、硬化促進剤、酸発生剤、カチオン発生剤等を加えて成形用組成物を準備し、これを成形することは、何ら制限されない。

【００９４】

本実施の形態に係る成形体の粒子分散度は、成形体における無機酸化物粒子の分散状態を反映する値である。粒子分散度は、特に限定されるものではないが、成形体の透明性の観点から、望ましくは０．６以下、更に好ましくは０．５以下、特に好ましくは０．３以下である。粒子分散度は、走査透過電子顕微鏡等を用いて成形体を観察し、観察された像において隣り合う粒子間の重心間距離を測定し、その測定結果に基いて下記式により算出される。

粒子分散度＝（隣り合う無機酸化物粒子間の重心間距離の平均偏差）／（隣り合う無機酸化物粒子間の重心間距離）

【００９５】

本実施の形態に係る成形体は、優れた透明性を有しており、また、所望の屈折率を達成し易いことから、光学部材として有用である。光学部材としては、レンズ、光導波路、光

ディスク、反射防止膜及び導電膜等がある。

【００９６】

［成形体の空隙率］

本実施の形態の成形体は、前記有機－無機複合体を含有し、空隙を有する場合がある。

【００９７】

本発明の成形体における「空隙」の用語は、成形体を形成している隣り合う２個以上の有機－無機複合体粒子同士の間に形成されたミクロボイドのことを意味する。「粒子空隙」の用語は、無機酸化物粒子自体の内部に形成された空孔を意味し、「空隙」とは区別される。

【００９８】

有機－無機複合体間に形成された空隙の割合（空隙率）は、上述のコーティング膜の空隙率と同じ理由から、当該成形体の体積を基準として２～６０体積％であることが好ましい。

【００９９】

［光学材料］

本実施の形態に係る光学材料は、上述の有機－無機複合体を含有し、光学部材を形成するために用いられる。光学材料は、例えば、反射防止膜、コーティング材、ハードコート剤として好適に利用できる。

【０１００】

本実施の形態に係る、コーティング膜、成形体、光学部材及び光学材料は、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、各種有機樹脂、着色剤、レベリング剤、滑剤、界面活性剤、シリコーン系化合物、反応性希釈剤、非反応性希釈剤、酸化防止剤、光安定剤等を含有していてもよい。また、一般に樹脂用の添加剤（可塑剤、難燃剤、安定剤、帯電防止剤、耐衝撃強化剤、発泡剤、抗菌・防カビ剤、フィラー、防曇剤、架橋剤等）として供される物質を、配合しても差し支えない。他の物質が含まれていてもよい。他の物質としては、溶剤、油脂、油脂加工品、天然樹脂、合成樹脂、顔料、染料、色素、剥離剤、防腐剤、接着剤、脱臭剤、凝集剤、洗浄剤、脱臭剤、ｐＨ調整剤、感光材料、インク、電極、めっき液、触媒、樹脂改質剤、可塑剤、柔軟剤、農薬、殺虫剤、殺菌剤、医薬品原料、乳化剤・界面活性剤、防錆剤、金属化合物、フィラー、化粧品・医薬品原料、脱水剤、乾燥剤、不凍液、吸着剤、着色剤、ゴム、発泡剤、着色剤、研磨剤、離型剤、凝集剤、消泡剤、硬化剤、還元剤、フラックス剤、皮膜処理剤、鋳物原料、鉱物、酸・アルカリ、ショット剤、酸化防止剤、表面被覆剤、添加剤、酸化剤、火薬類、燃料、漂白剤、発光素子、香料、コンクリート、繊維（カーボンファイバー、アラミド繊維、ガラス繊維等）、ガラス、金属、賦形剤、崩壊剤、結合剤、流動化剤、ゲル化剤、安定剤、保存剤、緩衝剤、懸濁化剤、粘稠剤等が挙げられる。

【０１０１】

有機樹脂は、特に限定されるものではなく、例えば、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂が挙げられる。

【０１０２】

着色剤は、着色を目的に使用される物質であれば特に限定されず、例えば、フタロシアニン、アゾ、ジスアゾ、キナクリドン、アントラキノン、フラバントロン、ペリノン、ペリレン、ジオキサジン、縮合アゾ、アゾメチン系の各種有機系色素、酸化チタン、硫酸鉛、クロムエロー、ジンクエロー、クロムバーミリオン、弁殻、コバルト紫、紺青、群青、カーボンブラック、クロムグリーン、酸化クロム、コバルトグリーン等の無機顔料等が挙げられる。これらの着色剤は単独でも、複数を組み合わせて使用してもよい。

【０１０３】

レベリング剤は、特に限定されず、例えば、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、２－エチルヘキシルアクリレート等のアクリレート類からなる分子量４，０００～１２，０００のオリゴマー類、エポキシ化大豆脂肪酸、エポキシ化アビエチルアルコール、水添ひまし油、チタン系カップリング剤等が挙げられる。これらのレベリング剤は単独でも

、複数を組み合わせて使用してもよい。

【０１０４】

滑剤は、特に限定されず、パラフィンワックス、マイクロワックス、ポリエチレンワックス等の炭化水素系滑剤、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘン酸等の高級脂肪酸系滑剤、ステアリルアミド、パルミチルアミド、オレイルアミド、メチレンビスステアロアミド、エチレンビスステアロアミド等の高級脂肪酸アミド系滑剤、硬化ひまし油、ブチルステアレート、エチレングリコールモノステアレート、ペンタエリスリトール（モノ－，ジ－，トリ－，又はテトラ－）ステアレート等の高級脂肪酸エステル系滑剤、セチルアルコール、ステアリルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリグリセロール等のアルコール系滑剤、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘン酸、リシノール酸、ナフテン酸等のマグネシウム、カルシウム、カドミウム、バリウム、亜鉛、鉛等の金属塩である金属石鹸類、カルナウバロウ、カンデリラロウ、ミツロウ、モンタンロウ等の天然ワックス類等が挙げられる。これらの滑剤は単独でも、複数を組み合わせて使用してもよい。

【０１０５】

界面活性剤は、その分子中に溶媒に対して親和性を持たない疎水基と、溶媒に対して親和性を持つ親媒基（通常は親水基）を持つ、両親媒性物質を指す。また、その種類は特に限定されるものではなく、例えば、シリコーン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤等が挙げられる。界面活性剤は単独でも、複数を組み合わせて使用してもよい。

【０１０６】

シリコーン系化合物は、特に限定されず、例えば、シリコーン樹脂、シリコーン縮合物、シリコーン部分縮合物、シリコーンオイル、シランカップリング剤、シリコーンオイル、ポリシロキサン等が挙げられ、その両末端、片末端、あるいは側鎖に有機基を導入して変性したものも含まれる。その変性の方法も特に限定されず、例えば、アミノ変性、エポキシ変性、脂環式エポキシ変性、カルビノール変性、メタクリル変性、ポリエーテル変性、メルカプト変性、カルボキシル変性、フェノール変性、シラノール変性、ポリエーテル変性、ポリエーテル・メトキシ変性、ジオール変性等が挙げられる。

【０１０７】

反応性希釈剤は、特に限定されず、例えば、アルキルグリシジルエーテル、アルキルフェノールのモノ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、１，６－ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、アルカン酸グリシジルエステル、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等が挙げられ、非反応性希釈剤としては、特に限定されず、例えば、ベンジルアルコール、ブチルジグリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル等の高沸点溶剤等が挙げられる。

【０１０８】

酸化防止剤は、特に限定されず、例えば、トリフェニルホスフェート、フェニルイソデシルホスファイトなどの有機リン系酸化防止剤、ジステアリル－３，３’－チオジプロピネート等の有機イオウ系酸化防止剤、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－ｐ－クレゾール等のフェノール系酸化防止剤等が挙げられる。

【０１０９】

光安定剤は、特に限定されず、例えば、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、サリシレート系、シアノアクリルレート系、ニッケル系、トリアジン系等の紫外線吸収剤や、ヒンダードアミン系光安定剤等が挙げられる。

【０１１０】

本実施の形態に係る有機－無機複合体及び成形体の用途は、光学用途に限定されるものではない。例えば、電子材料（碍子類、交流変圧器、開閉機器等の注型及び回路ユニット、各種部品のパッケージ、ＩＣ・ＬＥＤ・半導体等の封止材、発電器、モーター等の回転機コイル、巻線含浸、プリント配線基板、絶縁ボード、中型碍子類、コイル類、コネクター、ターミナル、各種ケース類、電気部品類等）、塗料（防蝕塗料、メンテナンス、船舶

塗装、耐蝕ライニング、自動車・家電製品用プライマー、飲料・ビール缶、外面ラッカー、押出チューブ塗装、一般防蝕塗装、メンテナンス途装、木工製品用ラッカー、自動車用電着プライマー、その他工業用電着塗装、飲料・ビール缶内面ラッカー、コイルコーティング、ドラム・缶内面塗装、耐酸ライニング、ワイヤーエナメル、絶縁塗料、自動車用プライマー、各種金属製品の美装兼防蝕塗装、パイプ内外面塗装、電気部品絶縁塗装等）、複合材料（化学プラント用パイプ・タンク類、航空機材、自動車部材、各種スポーツ用品、炭素繊維複合材料、アラミド繊維複合材料等）、土木建築材料（床材、舗装材、メンブレン、滑り止め兼薄層舗装、コンクリート打ち継ぎ・かさ上げ、アンカー埋め込み接着、プレキャストコンクリート接合、タイル接着、コンクリート構造物の亀裂補修、台座のグラウト・レベリング、上下水道施設の防蝕・防水塗装、タンク類の耐蝕積層ライニング、鉄構造物の防蝕塗装、建築物外壁のマスチック塗装等）、接着剤（金属・ガラス・陶磁器・セメントコンクリート・木材・プラスチック等の同種又は異種材質の接着剤、自動車・鉄道車両・航空機等の組み立て用接着剤、プレハブ用複合パネル製造用接着剤等：一液型、二液型、シートタイプを含む。）、航空機・自動車・プラスチック成形の治工具（プレス型、ストレッチドダイ、マッチドダイ等樹脂型、真空成形・ブロー成型用モールド、マスターモデル、鋳物用パターン、積層治工具、各種検査用治工具等）、改質剤・安定剤（繊維の樹脂加工、ポリ塩化ビニル用安定剤、合成ゴムへの添加剤等）等として用いられ得る。

【０１１１】

本実施の形態に係る有機－無機複合体、コーティング材、コーティング膜及び成形体は、基板材、ダイボンド材、チップコート材、積層板、光ファイバー、光導波路、光フィルター、電子部品用の接着剤、コート材、シール材、絶縁材、フォトレジスト、エンキャップ材、ポッティング材、光ディスクの光透過層や層間絶縁層、プリント配線板、積層板、導光板、反射防止膜等の用途にも利用可能である。

【実施例】

【０１１２】

以下に本実施の形態をより具体的に説明した実施例を例示する。ただし、本発明はその要旨を超えない限りにおいて以下の実施例に限定されるものではない。

【０１１３】

実施例及び比較例における物性の評価は以下の手順で行った。

【０１１４】

＜無機酸化物粒子の形状の観察＞

（１）０．１ｇの有機－無機複合体と、９．９ｇのクロロホルム（和光純薬工業株式会社製）をサンプル瓶にはかりとり、そこに回転子を入れた。内容物をスターラーで３０分間攪拌した後、３０分間超音波処理を施して、サンプル溶液を得た。

（２）上記サンプル溶液を、グリッド（応研商事株式会社製、「ＳＴＥＭ１００Ｃｕグリッド」）に滴下し、風乾させて、有機－無機複合体の膜を形成させた。

（３）グリッド上の有機－無機複合体を、高分解能走査透過電子顕微鏡（以下、「ＨＲ－ＳＴＥＭ」ともいう。）（株式会社日立製作所製、「ＨＤ－２３００Ａ」）の透過モードで観察し、撮影を行った。ただし、無機酸化物粒子の大きさや形状に応じ、任意の測定倍率を選択した。

（４）撮影されたＨＲ－ＳＴＥＭ像を、画像解析ソフト（旭化成エンジニアリング株式会社製、「Ａ像くん」）によって処理し、無機酸化物粒子２００個について形状を観察した。

【０１１５】

＜粒子空隙率＞

上記の形状観察で、無機酸化物粒子の中に空隙が観察された場合は、下記式に従って、粒子空隙率を算出した。

粒子空隙率（％）＝（無機酸化物粒子中の空隙部分の体積）／（無機酸化物粒子全体の体積）×１００

【０１１６】
＜無機酸化物粒子の円形度＞
（１）０．１ｇの有機－無機複合体と、９．９ｇのクロロホルム（和光純薬工業株式会社製）をサンプル瓶にはかりとり、そこに回転子を入れた。内容物をスターラーで３０分間攪拌した後、３０分間超音波処理を施して、サンプル溶液を得た。
（２）上記サンプル溶液を、グリッド（応研商事株式会社製、「ＳＴＥＭ１００Ｃｕグリッド」）に滴下し、風乾させて、有機－無機複合体の膜を形成させた。
（３）グリッド上の有機－無機複合体を、ＨＲ－ＳＴＥＭの透過モードで観察し、撮影を行った。ただし、無機酸化物粒子の大きさや形状に応じ、任意の測定倍率を選択した。
（４）撮影されたＨＲ－ＳＴＥＭ像を、上記画像解析ソフトによって処理し、無機酸化物粒子（粒子の外径）の「円相当径」と「周囲長」を算出した。算出された円相当径及び周囲長に基づき、下記式に従って、無機酸化物粒子２００個各々の円形度を求めた。円形度が０．５以上である場合を「Ａ」、円形度が０．５未満の場合を「Ｂ」と判定した。
　円形度＝（円相当径から求めた円周長）／（周囲長）　・・・（１０）
　ここで、（円相当径から求めた円周長）＝（円相当径）×πである。
（５）２００個の無機酸化物粒子の円形度のうち、上位５％及び下位５％の数値を除去し、残り９０％の平均値を求め、その値を無機酸化物粒子の円形度とした。
【０１１７】
＜無機酸化物粒子のＬ／Ｄ＞
（１）０．１ｇの有機－無機複合体と、９．９ｇのクロロホルム（和光純薬工業株式会社製）をサンプル瓶にはかりとり、そこに回転子を入れた。内容物をスターラーで３０分間攪拌した後、３０分間超音波処理を施して、サンプル溶液を得た。
（２）上記サンプル溶液を、グリッド（応研商事株式会社製、「ＳＴＥＭ１００Ｃｕグリッド」）に滴下し、風乾させて、有機－無機複合体の膜を形成させた。
（３）グリッド上の有機－無機複合体を、ＨＲ－ＳＴＥＭの透過モードで観察し、撮影を行った。ただし、無機酸化物粒子の大きさや形状に応じ、任意の測定倍率を選択した。
（４）上記ＨＲ－ＳＴＥＭ像を、上記画像解析ソフトによって処理し、無機酸化物粒子２００個各々の外径の、「最大長」及び「最小幅」を算出した。図１は、各無機酸化物粒子の最大長及び最小幅の算出方法を示す模式図である。図１に示されるように、「最大長」とは、ＨＲ－ＳＴＥＭ像における無機酸化物粒子の周上の任意の２点間の距離の最大値を指し、「最小幅」とは、無機酸化物粒子が最大長を示す方向に対して垂直な方向における無機酸化物粒子の幅を指す。ここで、無機酸化物粒子に分岐が確認された場合は、図１に示すように、分岐部分は計算に使用せず、幹となる部分だけを計算に用いた。
（５）求められた最大長Ｌ及び最小幅Ｄを下記式に代入して、無機酸化物粒子２００個各々のＬ／Ｄを求めた。
　Ｌ／Ｄ＝（最大長）／（最小幅）　・・・（１１）
（６）２００個の無機酸化物粒子のＬ／Ｄのうち、上位５％及び下位５％の数値を除去し、残り９０％の平均値を求め、その値を無機酸化物粒子のＬ／Ｄとした。
【０１１８】
＜無機酸化物粒子の屈折率＞
　無機酸化物粒子の屈折率は、標準屈折液（Ｃａｒｇｉｌｌ社製）を使用して、以下の方法により求めた。ただし、所望の屈折率の標準屈折液が入手出来ない場合は、屈折率既知の試薬で代用した。
（１）無機酸化物粒子の分散液をエバポレーターに採り、分散媒を蒸発させた。
（２）これを１２０℃の真空乾燥機で乾燥し、粉末にした。
（３）屈折率既知の標準屈折液を、２～３滴ガラス板上に滴下し、これに上記粉末を混合した。
（４）上記（３）の操作を種々の標準屈折液で行い、混合液が透明になったときの標準屈折液の屈折率を無機酸化物粒子の屈折率とした。
【０１１９】

＜表面改質無機酸化物粒子のハロゲン含有量の測定＞
表面改質無機酸化物粒子のハロゲン含有量を、燃焼処理及びそれに続くイオンクロマトグラフ法により、以下の手順で求めた。
（１）サンプルを酸素気流中で、石英燃焼管を使用して燃焼させ、発生したガスを、吸収液（３％過酸化水素水）に吸収させた。
（２）吸収液を適宜希釈し、吸収液中の臭素イオンと塩素イオンの量を、イオンクロマトグラフ（Ｄａｉｏｎｅｘ社製、「ＩＣＳ－２０００」）で、測定した。
（３）測定された臭素イオン及び塩素イオンの合計量から、表面改質無機酸化物の質量に対する、臭素イオン及び塩素イオンの合計量を、ハロゲン含有量として求めた。
【０１２０】
＜ポリマーの比重＞
ＡＳＴＭ　Ｄ７９２に準じて測定した。
【０１２１】
＜ポリマーの分子量及び分子量の分散度＞
ポリマーの分子量及び分子量の分散度を、「分解法」又は「添加法」により求めた。有機－無機複合体が、トルエンに対して易分散の場合は「分解法」で測定を行い、難溶性の場合は「添加法」で測定した。
【０１２２】
［分解法］
（前処理）
無機酸化物粒子に結合したポリマーの分子量測定のための前処理として、以下の手順に従って、有機－無機複合体に対してふっ化水素酸処理（以下、「ＨＦ処理」ともいう。）を施した。
（１）テフロン（登録商標）製回転子を入れたテフロン（登録商標）製、又は、任意の樹脂製容器に、２ｍＬのトルエン（和光純薬工業株式会社製）と、１５ｍｇの相間移動触媒（Ａｌｄｒｉｃｈ社製、「Ａｌｑｕａｔ３３６」）を加え、攪拌して、相間移動触媒がトルエンに溶解した溶液を得た。
（２）溶液に有機－無機複合体のサンプル２００ｍｇを加え、攪拌により溶解させた。
（３）得られた溶液に、更に、２ｍＬのふっ化水素酸（和光純薬工業株式会社製、濃度：４６～４８％）を加え、室温で２４時間攪拌して、無機酸化物粒子からポリマーを分離した。
（４）上記溶液を、炭酸カルシウム（和光純薬工業株式会社製）の水溶液によって中和した。この時、相分離が悪い場合は、さらにトルエン２ｍＬを加えて遠心分離した溶液を使用してもよい。
【０１２３】
（分子量測定）
上記前処理で得られたサンプル溶液について、下記の条件によりゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）の測定を行った。測定結果から、ポリメタクリル酸メチルスタンダード（創和科学株式会社製）を用いて作成した検量線に基づいて、メインピークのポリメタクリル酸メチル換算の数平均分子量（Ｍｎ）及び質量平均分子量（Ｍｗ）を求めた。
・装置：東ソー株式会社製、「ＨＬＣ－８２２０ＧＰＣ」
・検出器：ＲＩ検出器
・移動相：テトラヒドロフラン
・流量：０．３５ｍＬ／分
・カラム：東ソー株式会社製の「ＴＳＫｇｅｌ　ＧＭＨＸＬ」を２本連結したものを用いた。
・カラム温度：４０℃
【０１２４】
（分子量の分散度）

ポリメタクリル酸メチル換算の数平均分子量（Ｍｎ）及び質量平均分子量（Ｍｗ）を以下の式に代入して、ポリマーの分子量の分散度を求めた。分子量の分散度が１．９以下である場合を「Ａ」、分子量の分散度が１．９を超える場合を「Ｂ」と判定した。

分子量の分散度＝Ｍｗ／Ｍｎ　・・・（１２）

【０１２５】

［添加法］

以下の方法で前処理を行い、「分子量測定」と「分子量の分散度」は、上述の「分解法」と同様の方法で求めた。

（前処理）

以下の手順に従って、無機酸化物粒子に結合したポリマーの「分子量」と「分子量の分散度」を求めた。分子量測定用サンプルとして、実施例とは別に、重合開始剤を添加した状態で有機－無機複合体を合成し、重合開始剤の添加により副生するポリマーを測定し、これを無機酸化物粒子に結合したポリマーの「分子量」と「分子量の分散度」とみなした。

（１）分子量測定用サンプルの合成

（１－１）実施例と同様の方法で、有機－無機複合体の原料を配合した。

（１－２）上記溶液に、モノマー：重合開始剤＝１００：（０．０１～０．２５）（ｍｏｌ比）となるように、重合開始剤を外割で加えた。重合開始剤は、実施例の重合液中の臭素含有量に対し、約１０～２０％の臭素含有量となるように配合した。

・重合開始剤：２－ブロモイソ酪酸エチル（ＥＢＩＢ）：Ａｌｄｒｉｃｈ社製

（１－３）上記溶液に触媒溶液を加え、実施例と同様の方法で、測定用サンプル（有機－無機複合体と副正ポリマーの混合物）を重合した。

（１－４）フラスコを氷浴に浸して速やかに冷却してから、ヘキサンに投入して攪拌し、静置した。その後、上澄み液を廃棄した。

（１－５）残った沈殿物に、ヘキサンを再び加えて静置し、上澄み液を廃棄した。この操作を更に８回繰り返し、残った沈殿物を、実施例と同様の方法で乾燥した。

（２）上記（１）で得られた、分子量測定用サンプル１ｇに、１０ｍＬの溶媒（例えば、ＭＩＢＫ）を加え、２４時間攪拌した。

（３）上記溶液に適量のＴＨＦを加え、更に１時間攪拌した溶液を、遠心分離した。

（４）上述の「分解法」と同様の方法で、遠心分離後の上澄み液を測定し、「分子量」と「分子量の分散度」を求めた。

【０１２６】

＜有機－無機複合体の「無機酸化物粒子に結合しているポリマー」の量＞

（１）サンプル瓶に１０ｇの有機－無機複合体をはかりとり、ＭＩＢＫを加えて１００ｍＬとした後、回転子を入れて、内容物をスターラーで２４時間攪拌した。

（２）別のサンプル瓶に、１０ｍＬの上記溶液をはかりとり、ＴＨＦを加えて１００ｍＬに希釈後、回転子を入れて、内容物をスターラーで、更に２４時間攪拌した。

（３）上記溶液を遠沈管に移し、遠心分離機で、６６００ｒｐｍで３０分間処理した。

（４）遠心分離後の上澄み液について、下記の条件によりゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）の測定を行い、有機－無機複合体におけるフリーポリマーを測定した。測定結果から、ポリメタクリル酸メチルスタンダード（創和科学株式会社製）を用いて作成した検量線に基づいて、メインピークのポリメタクリル酸メチル換算の、ピークトップ分子量（Ｍｐ）を求めた。

・装置：東ソー株式会社製、「ＨＬＣ－８２２０ＧＰＣ」

・検出器：ＲＩ検出器

・移動相：テトラヒドロフラン

・流量：０．３５ｍＬ／分

・カラム：東ソー株式会社製の「ＴＳＫｇｅｌ　ＧＭＨＸＬ」を２本連結したものを用いた。

・カラム温度：４０℃

（５）上記で得られた、Ｍｐ＞８００のピークを、フリーポリマーとして定量した。定量の際には、Ｍｐが最も近い「定量標準物質」を下記から選択して検量線を作成し、定量標準物質換算で、有機－無機複合体中のフリーポリマーの量（質量％）を算出した。またピークが複数ある場合は、それらの合計量を求め、フリーポリマーの量（質量％）とした。

（５－１）定量標準物質：ポリメタクリル酸メチル（創和科学株式会社製）

・ポリメタクリル酸メチル「ＰＭＭＡ８５０（Ｍｐ＝８６０）」
・ポリメタクリル酸メチル「ＰＭＭＡ２Ｋ（Ｍｐ＝２，０００）」
・ポリメタクリル酸メチル「ＰＭＭＡ７Ｋ（Ｍｐ＝７，５００）」
・ポリメタクリル酸メチル「ＰＭＭＡ１１Ｋ（Ｍｐ＝１１，８００）」
・ポリメタクリル酸メチル「ＰＭＭＡ２１Ｋ（Ｍｐ＝２０，８５０）」
・ポリメタクリル酸メチル「ＰＭＭＡ３０Ｋ（Ｍｐ＝３３，５００）」
・ポリメタクリル酸メチル「ＰＭＭＡ４５Ｋ（Ｍｐ＝４６，３００）」
・ポリメタクリル酸メチル「ＰＭＭＡ８５Ｋ（Ｍｐ＝８７，８００）」
・ポリメタクリル酸メチル「ＰＭＭＡ１１０Ｋ（Ｍｐ＝１０７，０００）」
・ポリメタクリル酸メチル「ＰＭＭＡ１３５Ｋ（Ｍｐ＝１３０，０００）」
・ポリメタクリル酸メチル「ＰＭＭＡ１３５Ｋ（Ｍｐ＝１３０，０００）」
・ポリメタクリル酸メチル「ＰＭＭＡ１９０Ｋ（Ｍｐ＝１８５，０００）」
・ポリメタクリル酸メチル「ＰＭＭＡ２２５Ｋ（Ｍｐ＝２４０，０００）」
・ポリメタクリル酸メチル「ＰＭＭＡ３２０Ｋ（Ｍｐ＝３２２，０００）」
・ポリメタクリル酸メチル「ＰＭＭＡ６８０Ｋ（Ｍｐ＝６７０，０００）」

（６）有機－無機複合体中のポリマー量（無機酸化物に結合しているポリマー及びフリーポリマーの量）の測定

熱重量測定装置により、以下の条件で有機－無機複合体を加熱したときの質量減量（質量％）をｎ＝３で測定し、その平均値を「有機－無機複合体中のポリマー量（無機酸化物粒子に結合しているポリマー及びフリーポリマー）」とした。

・装置：株式会社島津製作所、「ＴＧＡ－５０」
・雰囲気：１％酸素含有窒素気流
・試料容器：アルミパン
・温度プログラム：２５℃スタート→２０℃／分で昇温→５００℃に到達→５００℃で１時間保持

（７）上記で得られた「フリーポリマーの量（質量％）」と、「有機－無機複合体中のポリマー量（無機酸化物粒子に結合しているポリマー及びフリーポリマーの量）（質量％）」から、下記式に従って「無機酸化物粒子に結合しているポリマーの量（質量％）」を算出した。

無機酸化物粒子に結合しているポリマーの量（質量％）＝（Ａ－Ｂ）／Ａ×１００　・・・（１３）

ここで、Ａ：有機－無機複合体中のポリマー量（無機酸化物粒子に結合しているポリマー及びフリーポリマーの量）（質量％）、Ｂ：フリーポリマーの量（質量％）である。

【０１２７】

＜有機－無機複合体のＴｇの測定＞

示差走査熱量測定装置（ＤＳＣ）により、以下の条件で有機－無機複合体のＴｇを求めた。

・装置：ＰｅｒｋｉｎＥｌｍｅｒ社製、「Ｄｉａｍｏｎｄ　ＤＳＣ」
・温度プログラム：－４０℃スタート→２０分間保持→２０℃／分で昇温→２００℃

【０１２８】

＜有機－無機複合体のハロゲン含有量の測定＞

有機－無機複合体のハロゲン含有量は、前述の「表面改質無機酸化物粒子のハロゲン含有量の測定」と同様の方法で求めた。

【０１２９】

＜有機－無機複合体のフッ素含有量の測定＞

燃焼処理及びそれに続くイオンクロマトグラフ法により、以下の手順で、フッ素含有量を求めた。
（１）サンプルを酸素気流下で、石英燃焼管を使用して燃焼させた。このとき、サンプルは必要に応じ、溶解及び／又は希釈してから使用してもよい。
（２）燃焼により発生したガスを、氷冷した吸収液（０．２％ＮａＯＨ水溶液）に吸収させた。
（３）吸収液を適宜希釈し、吸収液中のフッ素イオンの量を、イオンクロマトグラフ（Ｄａｉｏｎｅｘ社製、「ＩＣＳ－２０００」）で、測定した。測定されたフッ素イオンの量から、有機－無機複合体の質量に対するフッ素イオンの量をフッ素含有量として求めた。

【０１３０】

＜有機－無機複合体の無機酸化物粒子含有量の測定＞

熱重量測定装置により、以下の条件で有機－無機複合体を加熱したときの質量減量を求めた。
・装置：株式会社島津製作所、「ＴＧＡ－５０」
・雰囲気：１％酸素含有窒素気流
・試料容器：アルミパン
・温度プログラム：２５℃スタート→２０℃／分で昇温→５００℃に到達→５００℃で１時間保持

測定をｎ＝３で行い、それらの平均値を有機－無機複合体の無機酸化物粒子含有量とした。質量％及び体積％の値を下記のように算出した。
（１）質量％
測定された質量減量（質量％）を以下の式に代入し、無機酸化物粒子の含有量（質量％）を算出した。
無機酸化物粒子含有量（質量％）＝１００－質量減量（質量％）
（２）体積％
（２－１）ポリマーの質量と体積の算出
測定された質量減量（ｍｇ）を、ポリマーの質量（ｍｇ）とみなし、その値を下記式に代入して、ポリマーの体積（μＬ）を算出した。
ポリマーの体積（μＬ）＝｛ポリマーの質量（ｍｇ）｝／｛ポリマーの比重｝
（２－２）無機酸化物粒子の質量と体積の算出
測定された質量減量（ｍｇ）を下記式に代入して、無機酸化物粒子の質量（ｍｇ）を算出した。
無機酸化物粒子の質量（ｍｇ）＝試料量（ｍｇ）－質量減量（ｍｇ）
無機酸化物粒子の質量を下記式に代入して、無機酸化物粒子の体積（μＬ）を算出した。
無機酸化物粒子の体積（μＬ）＝｛無機酸化物粒子の質量（ｍｇ）｝／｛無機酸化物粒子の密度（ｇ／ｃｍ^3）｝
（２－３）無機酸化物粒子含有量（体積％）の算出
上記のようにして得られた値を下記式に代入して、無機酸化物粒子含有量（体積％）を算出した。

【数１】

$$\text{無機酸化物粒子含有量（体積％）}=\frac{\text{無機酸化物粒子の体積（}\mu\text{L）}\times 100}{\text{無機酸化物粒子の体積（}\mu\text{L）}+\text{ポリマーの体積（}\mu\text{L）}}$$

・・・（１４）

【０１３１】

＜コーティング材の作製＞

有機－無機複合体に、任意の溶媒を加え、室温で２４時間攪拌処理を行い、超音波処理を１時間施して有機－無機複合体の溶媒分散液を調製したものを、コーティング材とした。なお、必要に応じ、超音波処理やエバポレーターによる濃縮処理を加えた。

【０１３２】

＜コーティング材の固形分濃度＞
以下の手順で、コーティング材の固形分濃度を求めた。
（１）秤量瓶に、コーティング材をはかりとり、内容物の質量（質量Ａ）を記録した。
（２）内容物の流動性が無くなるまで、窒素気流下で、上記秤量瓶を風乾した。
（３）上記秤量瓶を、１０５℃、真空下で、２４時間乾燥させた後、デシケータ内で室温まで冷却した。
（４）秤量瓶の質量をはかり、内容物の質量（質量Ｂ）を記録した。
（５）以下の式により、固形分を求めた。
固形分（質量％）＝（質量Ｂ）／（質量Ａ）×１００
【０１３３】
＜コーティング膜の作製＞
以下の手順で、コーティング膜を作製した。
（１）上述のコーティング材を、適量、はかりとる。
（２）ＰＥＴフィルム又はＴＡＣフィルムの上に、（１）のコーティング材を載せ、速やかにバーコーターで塗工した。ただしバーコーターは、乾燥後のコーティング膜厚が３μｍ程度になるように、適宜選択した。
・ＰＥＴフィルム：東洋紡績株式会社製、「コスモシャイン４１００」（厚み１００μｍ、全光線透過率９０％、ヘーズ０．９％）
・ＴＡＣフィルム：富士フィルム株式会社製（厚み８０μｍ、全光線透過率９３％、ヘーズ０．７％）
（３）１時間風乾後、１００℃の防爆型送風乾燥機で、１時間乾燥したものを、コーティング膜とした。
【０１３４】
＜コーティング膜及び成形体の外観＞
上記コーティング膜、及び後述の成形体を目視により観察し、粒子の凝集が実質的に見られない場合を合格（「Ａ」）と判定し、粒子の凝集が見られた場合を不合格（「Ｂ」）と判定した。
【０１３５】
＜屈折率測定＞
屈折率測定装置を使用し、上記コーティング膜、及び後述の成形体の屈折率を下記条件で測定した。
・装置：Ｍｅｔｒｉｃｏｎ社製、「ＭＯＤＥＬ　２０１０　ＰＲＩＳＭ　ＣＯＵＰＬＥＲ」
・モード：コーティング膜はシングルフィルムモード、成形体はバルクモードで測定
・測定波長：６３３ｎｍ
【０１３６】
＜全光線透過率及びヘーズの測定＞
ヘーズメーター（日本電色工業株式会社製、「ＮＤＨ　５０００Ｗ」）を使用し、「ＪＩＳ　Ｋ７１０５：プラスチックの光学的特性試験方法」に準じて、コーティング膜の、全光線透過率とヘーズを測定した。
【０１３７】
＜鉛筆硬度の測定＞
電動鉛筆引っかき硬度試験機（株式会社安田精機製作所製）を使用し、荷重５００ｇで、「ＪＩＳ　Ｋ５６００－５－４：塗料一般試験方法－第５部：塗膜の機械的性質－第４節：引っかき硬度（鉛筆法）」に準じて、コーティング膜又は成形体の、鉛筆硬度を測定した。
【０１３８】
＜接触角の測定＞
接触角計（協和界面科学株式会社製）を使用し、液滴法で、コーティング膜の水接触角（水に対する接触角）と、油接触角（ｎ－ヘキサデカンに対する接触角）を測定した。

【０１３９】
＜コーティング膜の空隙率＞
低屈折率層の空隙率は、以下の計算屈折率と、実測した屈折率から算出した。
［計算屈折率の算出］
得られた有機－無機複合体の計算屈折率を求めるためにＭａｘｗｅｌｌ－Ｇａｒｎｅｔｔの式を用いた。ポリマーの屈折率は、有機－無機複合体中のポリマーと同組成のポリマーを合成し、その屈折率を測定することにより求めた。無機酸化物粒子の屈折率として、「無機酸化物粒子の屈折率」の項に記載した方法により測定した屈折率の値を使用し、無機酸化物粒子の体積分率として、「有機－無機複合体の無機酸化物粒子含有量の測定」の項に記載した方法により測定した無機酸化物粒子含有量（体積％）を１００で割った値を使用した。
〔Ｍａｘｗｅｌｌ－Ｇａｒｎｅｔｔの式〕
$(n_a^2-n_m^2)/(n_a^2+2n_m^2)=q(n_p^2-n_m^2)/(n_p^2+2n_m^2)$
・・・（１５）
ただし、式（１５）中、n_aは有機－無機複合体の計算屈折率、n_mはポリマーの屈折率、n_pは無機酸化物粒子の屈折率、ｑは無機酸化物粒子の体積分率をそれぞれ表す。
［コーティング膜の空隙率の算出］
空隙を有するコーティング膜の実測屈折率は、有機－無機複合体の屈折率と体積分率との積に、空隙（空気の屈折率１．００）の屈折率と体積分率との積を加算した値になる。そのため、空隙率は、下記の式で計算した。有機－無機複合体の計算屈折率n_a、及び、コーティング膜の実測屈折率n_bを以下の式に代入し、空隙率を求めた。
$空隙率(\%)=(n_a-n_b)/(n_a-1)\times 100$　・・・（１６）
式（１６）中、n_aは有機－無機複合体の計算屈折率、n_bはコーティング膜の実測屈折率をそれぞれ表す。
【０１４０】
＜成形体の作製＞
圧縮成形機を用いて、以下の条件で有機－無機複合体を真空熱プレスすることによって、厚み約５０～１００μｍの成形体を作製した。
・装置：株式会社神藤金属工業所製、「ＳＦＶ－３０」
・温度：１００～２５５℃
【０１４１】
＜成形体の粒子分散度＞
（１）成形体から超薄切片を作製した。
（２）上記超薄切片を、ＨＲ－ＳＴＥＭの走査モードで観察し、撮影を行った。ただし、無機酸化物粒子の大きさや形状に応じ、任意の測定倍率を選択した。
（３）上記ＨＲ－ＳＴＥＭ像を、上記画像解析ソフトで処理し、無機酸化物粒子５００個について、重心間距離法により、下記式に従って、各々の粒子分散度を求め、その平均値を成形体の粒子分散度とした。粒子分散度が小さいほど、粒子がより均一に分散していることを意味し、粒子分散度≦０．６であると、物性のバラつきが抑制できる。
粒子分散度＝（隣り合う無機酸化物粒子間の重心間距離の平均偏差）／（隣り合う無機酸化物粒子間の重心間距離）　・・・（１７）
【０１４２】
＜原材料＞
実施例及び比較例で使用した原材料の内容を以下の（１）～（８）に示す。
（１）無機酸化物粒子溶液
（１－１）２０ｎｍ球状SiO_2溶液
・商品名：日産化学工業株式会社製、「ＭＩＢＫ－ＳＴ」
・SiO_2含有量：３１質量％
・粒子空隙率：０％

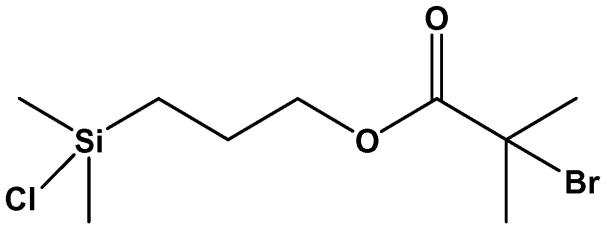
・屈折率：１．４５
・円形度：０．９６
・最小幅Ｄ：１８ｎｍ
・Ｌ／Ｄ＝１
（１－２）５０ｎｍ球状SiO_2溶液
・商品名：日産化学工業株式会社製、「ＭＥＫ－ＳＴ－Ｌ」
・SiO_2含有量：３０質量％
・粒子空隙率：０％
・屈折率：１．４５
・円形度：０．９５
・最小幅Ｄ：４８ｎｍ
・Ｌ／Ｄ＝１．１
（１－３）数珠状SiO_2溶液
・商品名：日産化学工業株式会社製、「ＭＥＫ－ＳＴ－ＵＰ」
・SiO_2含有量：２０質量％
・粒子空隙率：０％
・屈折率：１．４５
・最小幅Ｄ：１２ｎｍ
・Ｌ／Ｄ＝１４
・球状のシリカが数珠状に連結して形成された長鎖の構造。図２に数珠状シリカ粒子のＴＥＭ写真を示す。

【０１４３】

（２）シラン化合物
（２－１）３－（２－ブロモイソブチロキシ）プロピルジメチルクロロシラン（以下、「ＢＰＳ」ともいう。）
公知の方法（特開２００６－０６３０４２号公報等）を参考に、下記化学式（１０）で表されるＢＰＳを合成した。

【０１４４】

【化９】



・・・（１０）

【０１４５】

（２－２）１，１，１，３，３，３－ヘキサメチルジシラザン（以下、「ＨＭＤＳ」ともいう。）：東京化成工業株式会社製
（３）触媒
（３－１）臭化銅（Ｉ）（ＣｕＢｒ）：和光純薬工業株式会社製
（３－２）臭化銅（ＩＩ）（$CuBr_2$）：和光純薬工業株式会社製
（４）配位子
Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ”，Ｎ”－ペンタメチルジエチレントリアミン（以下、「ＰＭＤＥＴＡ」ともいう。）：Ａｌｄｒｉｃｈ社製
（５）モノマー
以下のモノマーは全て、アルミナカラムを通じて重合禁止剤を除去した後、１時間以上窒素バブリングして、脱酸素処理を行ってから使用した。アルミナカラムが使用できない場合は、蒸留等の公知の方法で、重合禁止剤を除去してもよい。
（５－１）メタクリル酸メチル（以下、「ＭＭＡ」ともいう。）：東京化成工業株式会社

製
（５－２）アクリル酸エチル（以下、「ＥＡ」ともいう。）：東京化成工業株式会社製
（５－３）メタクリル酸２，２，２－トリフルオロエチル（以下、「ＴＦＥＭＡ」ともいう。）：東京化成工業株式会社製
（５－４）メタクリル酸２，２，３，３，３－ペンタフルオロプロピル（以下、「ＰＦＰＭＡ」ともいう。）：関東化学株式会社製
（６）溶剤等
（６－１）メタノール：和光純薬工業株式会社製
（６－２）メチルイソブチルケトン（以下、「ＭＩＢＫ」ともいう。）：和光純薬工業株式会社製
（６－３）メチルエチルケトン（以下、「ＭＥＫ」ともいう。）：和光純薬工業株式会社製
（６－４）テトラヒドロフラン（以下、「ＴＨＦ」ともいう。）：和光純薬工業株式会社製
（６－５）ヘキサン：和光純薬工業株式会社製
（７）メタノール－水混合溶液
（７－１）メタノール－水混合溶液－１：７７容量％のメタノールと、２３容量％のイオン交換水とを含む混合溶液
（７－２）メタノール－水混合溶液－２：８０容量％のメタノールと、２０容量％のイオン交換水とを含む混合溶液
（８）重合開始剤
（８－１）２－ブロモイソ酪酸エチル（以下、「ＥＢＩＢ」ともいう。）：Ａｌｄｒｉｃｈ社製

【０１４６】

＜表面改質無機酸化物粒子－１の合成（ＢＰＳ改質－２０ｎｍＳｉＯ$_2$粒子の合成）＞
以下の手順に従って、ＢＰＳ改質－２０ｎｍＳｉＯ$_2$粒子（ＢＰＳが表面に結合した、２０ｎｍＳｉＯ$_2$粒子）を合成した。
（１）冷却管を接続し、回転子を入れた二口フラスコの内部を、窒素置換した。
（２）窒素下で、フラスコ内に８８容量％の２０ｎｍＳｉＯ$_2$溶液を導入し、更に、２容量％のＢＰＳを導入し、攪拌を開始した。
（３）上記フラスコを８５℃のオイルバスに浸し、攪拌しながら３６時間反応を行った。
（４）反応液を室温まで冷却した後、窒素下で１０容量％のＨＭＤＳを導入した。
（５）室温で２時間攪拌後、８０℃で８時間攪拌して反応を行い、反応液を室温まで冷却した。
（６）反応液を遠沈管に移し、遠心分離機（株式会社久保田製作所製、型式：７７００）を用いて、１００００ｒｐｍ、１０℃で、３０分間、遠心分離を行った。
（７）遠沈管内の上澄み液をメタノール－水混合溶液－２に投入、混合し、静置後、上澄み液を廃棄した。
（８）沈殿物に窒素を吹き込み、残留する液体を揮発させた後、少量のＴＨＦを加え、攪拌により沈殿物をＴＨＦに溶解させた。
（９）上記溶液をメタノールに投入して攪拌し、静置した後、上澄み液を廃棄した。
（１０）残った沈殿物にメタノールを加えて攪拌し、静置した後、上澄み液を廃棄した。更にこの操作を１０回繰り返した。
（１１）上記沈殿物に窒素を吹きこみながら、一晩風乾することにより、液体を揮発させ、固形物を得た。
（１２）上記固形物を、８０℃、真空下で、２４時間乾燥させて、ＢＰＳ改質シリカ粒子を得た。
（１３）ハロゲン含有量は、１．６質量％であった。塩素は検出されなかったため、臭素含有量をハロゲン含有量として示した。

【０１４７】

＜表面改質無機酸化物粒子－２の合成（ＢＰＳ改質－５０ｎｍＳｉＯ$_2$粒子の合成）＞
２０ｎｍＳｉＯ$_2$粒子溶液を、５０ｎｍＳｉＯ$_2$粒子溶液に変更し、配合量を以下のように変更した以外は、上述の＜表面改質無機酸化物粒子－１の合成＞と同様の方法で、ＢＰＳ改質－５０ｎｍＳｉＯ$_2$粒子を合成した。
配合量：５０ｎｍＳｉＯ$_2$粒子溶液（８２質量％）、ＢＰＳ（９質量％）、ＨＭＤＳ（９質量％）
ハロゲン含有量は、０．６質量％であった。

【０１４８】

＜表面改質無機酸化物粒子－３の合成（ＢＰＳ改質－数珠状ＳｉＯ$_2$粒子の合成）＞
２０ｎｍＳｉＯ$_2$粒子溶液を、数珠状ＳｉＯ$_2$粒子溶液に変更し、配合量を以下のように変更した以外は、上述の＜表面改質無機酸化物粒子－１の合成＞と同様の方法で、ＢＰＳ改質－数珠状ＳｉＯ$_2$粒子を合成した。
配合量：数珠状ＳｉＯ$_2$粒子溶液（８６質量％）、ＢＰＳ（７質量％）、ＨＭＤＳ（７質量％）
ハロゲン含有量は、２．０質量％であった。

【０１４９】

［実施例１］
有機－無機複合体Ａを、表１の配合に従って、以下の手順で製造した。各成分の濃度は、全成分の合計量を基準とした数値である。得られた有機－無機複合体Ａの評価結果を表２に示す。
（１）回転子を入れたシュレンクフラスコに、ＣｕＢｒ及びＣｕＢｒ$_2$を加え、フラスコ内部を真空処理してから窒素置換する操作を３回繰り返して、フラスコ内を脱酸素した後、少量のＭＩＢＫを窒素下で導入し、攪拌した。
（２）上記溶液に、ＰＭＤＥＴＡを加え、６０℃で攪拌したものを、触媒溶液とした。
（３）冷却管を接続し、回転子を入れた別のシュレンクフラスコに、ＢＰＳ改質－２０ｎｍＳｉＯ$_2$粒子を投入した。
（４）シュレンクフラスコに冷却管を接続し、フラスコ内部を真空処理してから窒素置換する操作を３回繰り返して、フラスコ内を脱酸素した。
（５）フラスコに、窒素下で残りの溶媒（ＭＩＢＫ）を導入し、超音波洗浄機で１０分間処理した後、更にモノマー（ＭＭＡ、ＴＦＥＭＡ）を導入し、６０℃のオイルバスに浸し、攪拌した。
（６）更に、上記で調製した触媒溶液を、窒素下で導入後、反応液を２５分間攪拌し、重合反応を行った。
（７）フラスコを氷浴に浸して速やかに冷却してから、メタノール（メタノールのみで固形分が析出しにくい場合は、ヘキサンを使用しても良い。）に投入して攪拌し、沈殿物が沈みにくい場合は、遠心分離で分離して、静置した。
（８）静置後、上澄み液を廃棄した後、残った沈殿物に、メタノールを再び加えて静置し、上澄み液を廃棄した。この操作を更に８回繰り返した。
（９）残った沈殿物に窒素を吹きこみながら、一晩風乾することにより、液体を揮発させ、固形物を得た。
（１０）上記固形物を、真空下、８０℃で２４時間乾燥させて、有機－無機複合体Ａを得た。
（１１）有機－無機複合体ＡのＴｇを上述の方法で測定したところ、８３℃であった。
（１２）有機－無機複合体Ａのハロゲン含有量を、上述の方法で測定したところ、０．８質量％であった。塩素は検出されなかったため、臭素含有量をハロゲン含有量として示した。
（１３）有機－無機複合体Ａのフッ素含有量を、上述の方法で測定したところ、６質量％であった。
（１４）有機－無機複合体Ａを構成するポリマーの数平均分子量（Ｍｎ）及び質量平均分子量（Ｍｗ）を上述の方法で測定したところ、Ｍｎ＝３５，５００、Ｍｗ＝５２，５００

であった。更に、分子量の分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）を算出したところ、Ｍｗ／Ｍｎ＝１．４８であり、鎖長が揃ったポリマー鎖が、無機酸化物粒子に結合していることがわかった。
（１５）有機－無機複合体Ａのフリーポリマー量を測定したところ、フリーポリマーは検出されず、無機酸化物粒子に結合しているポリマーの量は１００質量％であった。
（１６）有機－無機複合体Ａの無機酸化物粒子含有量を上述の方法で測定したところ、無機酸化物粒子含有量は、５５質量％及び４２体積％であった。
（１７）固形分が約１０質量％となるように、有機－無機複合体ＡとＭＩＢＫを混合し、上述の方法でコーティング材を得た。
（１８）上記コーティング材を使用し、上述の方法で、ＰＥＴフィルムに、塗工、乾燥し、コーティング膜を得た。得られたコーティング膜の外観を目視で確認したところ、無機酸化物粒子の凝集は見られず、透明性を維持していた。
（１９）コーティング膜の全光線透過率とヘーズを、上述の方法で測定したところ、全光線透過率は９１％、ヘーズは０．５％であった。
（２０）上述の方法でコーティング膜の屈折率を測定したところ、１．４４であり、比較例１の２０ｎｍＳｉＯ$_2$－ｇ－ｐＭＭＡの屈折率１．４８と比較して、低い値を示した。このことから、屈折率の制御ができることが判明した。
（２１）更に、上述の方法で測定した、コーティング膜の鉛筆硬度はＦであり、比較例２のｐ（ＴＦＥＭＡ－ｃｏ－ＭＭＡ）のコーティング膜の鉛筆硬度（Ｂ）と比較して、強度が上がっていることがわかった。
（２２）上述の方法で、コーティング膜の接触角を評価した結果、水接触角は１０５°、油接触角は４０°であった。
（２３）上述の方法で、コーティング膜の空隙率を求めたところ、０％であった。
（２４）上述のコーティング材を使用して、ＰＥＴフィルムの代わりに、ＴＡＣフィルムを使用して、上述と同様の方法で、コーティング膜を作製し、評価した結果、ＰＥＴフィルムと同様、良好な結果が得られた。
（２５）有機－無機複合体Ａを上述の方法で成形して、成形体を得た。得られた成形体の外観を目視で確認したところ、無機酸化物粒子の凝集は見られず、透明性を維持していた。更に、上述の方法で成形体の屈折率を測定したところ、１．４５であった。また比較例１の２０ｎｍＳｉＯ$_2$－ｇ－ｐＭＭＡの屈折率１．４８と比較して、低い値を示した。このことから、屈折率の制御ができることが判明した。
（２６）上記成形体の粒子分散度を上述の方法で算出したところ、粒子分散度＝０．１４であり、粒子の分散性が良好であることが確認された。

【０１５０】

［実施例２］

有機－無機複合体Ｂを、表１の配合に従って、重合反応条件を、６０℃、２０時間とした以外は実施例１と同様の方法で、製造し、評価した。得られた有機－無機複合体Ｂの評価結果を表２に示す。塩素は検出されなかったため、臭素含有量をハロゲン含有量として示した。

有機－無機複合体Ｂを構成するポリマーの数平均分子量（Ｍｎ）及び質量平均分子量（Ｍｗ）を上述の方法で測定したところ、Ｍｎ＝１１２，０００、Ｍｗ＝２０１，６００、Ｍｗ／Ｍｎ＝１．８０であり、鎖長が揃ったポリマー鎖が無機酸化物粒子に結合していることがわかった。

有機－無機複合体Ｂを使用し、上述の方法で、成形体を得た。得られた成形体の外観を目視で確認したところ、無機酸化物粒子の凝集は見られず、透明性を維持していた。更に、上述の方法で屈折率を測定したところ、１．３９であり、比較例１の２０ｎｍＳｉＯ$_2$－ｇ－ｐＭＭＡの屈折率１．４８と比較して、顕著に低い値を示した。このことから、有機－無機複合体の形成により、成形体の屈折率の制御ができることが判明した。

またコーティング膜の防汚性の指標である撥水性及び撥油性も、比較例１と比較して、顕著に向上した。この成形体表面に油性ペン（ゼブラ株式会社製、「マッキー」）で文字を書こうとしたが、インクを弾いてしまい、書くことができなかった。更にインク跡を電

子材料用不織布（旭化成せんい株式会社製、「ベンコット」）で拭いたところ、インク跡が完全に拭き取れた。

【０１５１】

［実施例３］

有機－無機複合体Ｃを、表１の配合に従って、重合反応条件を、７５℃、２５時間とした以外は実施例１と同様の方法で、製造し、評価した。得られた有機－無機複合体Ｃの評価結果を表２に示す。塩素は検出されなかったため、臭素含有量をハロゲン含有量として示した。

有機－無機複合体Ｃを構成するポリマーの数平均分子量（Ｍｎ）及び質量平均分子量（Ｍｗ）を上述の方法で測定したところ、Ｍｎ＝３８，０００、Ｍｗ＝６５，７００、Ｍｗ／Ｍｎ＝１．７３であり、鎖長が揃ったポリマー鎖が無機酸化物粒子に結合していることがわかった。

有機－無機複合体Ｃを使用し、上述の方法で、コーティング膜と成形体を得た。得られたコーティング膜と成形体の外観を目視で確認したところ、無機酸化物粒子の凝集は見られず、透明性を維持していた。更に、上述の方法で屈折率を測定したところ、１．４３であり、比較例３の５０ｎｍＳｉＯ$_2$－ｇ－ｐＭＭＡの屈折率１．４８と比較して、低い値を示した。このことから、有機－無機複合体の形成により、コーティング膜や成形体の屈折率の制御ができることが判明した。

またコーティング膜の防汚性の指標である撥水性及び撥油性も、比較例３と比較して、顕著に向上した。

【０１５２】

［実施例４］

有機－無機複合体Ｄを、表１の配合に従って、重合反応条件を、６０℃、１０分間とした以外は実施例１と同様の方法で、製造し、評価した。得られた有機－無機複合体Ｄの評価結果を表２に示す。塩素は検出されなかったため、臭素含有量をハロゲン含有量として示した。

有機－無機複合体Ｄを構成するポリマーの数平均分子量（Ｍｎ）及び質量平均分子量（Ｍｗ）を上述の方法で測定したところ、Ｍｎ＝９，５００、Ｍｗ＝１５，４００、Ｍｗ／Ｍｎ＝１．６２であり、鎖長が揃ったポリマー鎖が無機酸化物粒子に結合していることがわかった。

有機－無機複合体Ｄを使用し、上述の方法で、コーティング膜を得た。得られたコーティング膜の外観を目視で確認したところ、無機酸化物粒子の凝集は見られず、透明性を維持していた。更に、上述の方法で屈折率を測定したところ、１．３９であり、比較例１の２０ｎｍＳｉＯ$_2$－ｇ－ｐＭＭＡの屈折率１．４８と比較して、顕著に低い値を示した。更に屈折率の値から求めた空隙率は１３％であった。このことから、有機－無機複合体の形成により、コーティング膜の屈折率の制御ができることが判明した。

またコーティング膜の防汚性の指標である撥水性及び撥油性も、比較例１と比較して、顕著に向上した。

【０１５３】

［実施例５］

有機－無機複合体Ｅを、表１の配合に従って、重合反応条件を、７５℃、１２時間とした以外は実施例３と同様の方法で、製造し、評価した。得られた有機－無機複合体Ｅの評価結果を表２に示す。塩素は検出されなかったため、臭素含有量をハロゲン含有量として示した。

有機－無機複合体Ｅを構成するポリマーの数平均分子量（Ｍｎ）及び質量平均分子量（Ｍｗ）を上述の方法で測定したところ、Ｍｎ＝１４，２００、Ｍｗ＝２１，９００、Ｍｗ／Ｍｎ＝１．５４であり、鎖長が揃ったポリマー鎖が無機酸化物粒子に結合していることがわかった。

有機－無機複合体Ｅを使用し、上述の方法で、コーティング膜を得た。得られたコーティング膜の外観を目視で確認したところ、無機酸化物粒子の凝集は見られず、透明性を維

持していた。更に、上述の方法で屈折率を測定したところ、１．３８であり、比較例３の５０ｎｍＳｉＯ$_2$－ｇ－ｐＭＭＡの屈折率１．４８と比較して、顕著に低い値を示した。更に屈折率の値から求めた空隙率は１４％であった。このことから、有機－無機複合体の形成により、コーティング膜の屈折率の制御ができることが判明した。

またコーティング膜の防汚性の指標である撥水性及び撥油性も、比較例３と比較して、顕著に向上した。

【０１５４】

［実施例６］

有機－無機複合体Ｆを、表１の配合に従って、重合反応条件を、７５℃、１０時間とした以外は実施例５と同様の方法で、製造し、評価した。得られた有機－無機複合体Ｆの評価結果を表２に示す。塩素は検出されなかったため、臭素含有量をハロゲン含有量として示した。

有機－無機複合体Ｆを構成するポリマーの数平均分子量（Ｍｎ）及び質量平均分子量（Ｍｗ）を上述の方法で測定したところ、Ｍｎ＝８，７００、Ｍｗ＝１３，８００、Ｍｗ／Ｍｎ＝１．５９であり、鎖長が揃ったポリマー鎖が無機酸化物粒子に結合していることがわかった。

有機－無機複合体Ｆを使用し、上述の方法で、コーティング膜を得た。得られたコーティング膜の外観を目視で確認したところ、無機酸化物粒子の凝集は見られず、透明性を維持していた。更に、上述の方法で屈折率を測定したところ、１．３３であり、比較例１の２０ｎｍＳｉＯ$_2$－ｇ－ｐＭＭＡの屈折率１．４８と比較して、顕著に低い値を示した。更に屈折率の値から求めた空隙率は２５％であった。このことから、有機－無機複合体の形成により、コーティング膜の屈折率の制御ができることが判明した。

またコーティング膜の防汚性の指標である撥水性及び撥油性も、比較例１と比較して、顕著に向上した。

【０１５５】

［比較例１］

有機－無機複合体αを、表１の配合に従って、重合反応条件を、６０℃、２０分間とした以外は実施例１と同様の方法で、製造し、評価した。得られた有機－無機複合体αの評価結果を表２に示す。塩素は検出されなかったため、臭素含有量をハロゲン含有量として示した。

有機－無機複合体αを構成するポリマーの数平均分子量（Ｍｎ）及び質量平均分子量（Ｍｗ）を上述の方法で測定したところ、Ｍｎ＝２８，９００、Ｍｗ＝４０，２００、Ｍｗ／Ｍｎ＝１．３９であり、鎖長が揃ったポリマー鎖が無機酸化物粒子に結合していることがわかった。

有機－無機複合体αを使用し、上述の方法で、コーティング膜と成形体を得た。得られたコーティング膜の外観を目視で確認したところ、無機酸化物粒子の凝集は見られず、透明性を維持していた。更に、上述の方法で屈折率を測定したところ、１．４８と、ｐＭＭＡとほぼ同じ屈折率であり、実施例１と比較して顕著に屈折率が高かった。

またコーティング膜やの防汚性の指標である撥水性及び撥油性も、実施例１と比較して顕著に低く、防汚性に劣ることが判明した。

【０１５６】

［比較例２］

実施例１のＢＰＳ改質－２０ｎｍＳｉＯ$_2$粒子の代わりに、重合開始剤としてＥＢＩＢを加え、表１の配合に従い、ｐ（ＴＦＥＭＡ－ｃｏ－ＭＭＡ）を合成した。重合反応条件を、６０℃、３０分間とした以外は実施例１と同様の方法で、製造し、評価した。得られたｐ（ＴＦＥＭＡ－ｃｏ－ＭＭＡ）の評価結果を表２に示す。

ｐ（ＴＦＥＭＡ－ｃｏ－ＭＭＡ）の数平均分子量（Ｍｎ）及び質量平均分子量（Ｍｗ）を上述の方法で測定したところ、Ｍｎ＝７２，９００、Ｍｗ＝９４，０００、Ｍｗ／Ｍｎ＝１．２９であり、鎖長が揃ったポリマーであった。

ｐ（ＴＦＥＭＡ－ｃｏ－ＭＭＡ）を使用し、上述の方法で、コーティング膜を得た。得

られたコーティング膜の外観を目視で確認したところ、凝集は見られず、透明性を維持していた。更に、上述の方法で屈折率を測定したところ、１．４７と、ｐＭＭＡとほぼ同じ屈折率であり、実施例１と比較して顕著に屈折率が高かった。

またコーティング膜やの鉛筆硬度がＢであり、強度が不足していることが判明した。

【０１５７】

［比較例３］

有機－無機複合体βを、表１の配合に従って、重合反応条件を、６０℃、３時間とした以外は実施例３と同様の方法で、製造し、評価した。得られた有機－無機複合体βの評価結果を表２に示す。

有機－無機複合体βを構成するポリマーの数平均分子量（Ｍｎ）及び質量平均分子量（Ｍｗ）を上述の方法で測定したところ、Ｍｎ＝４１，９００、Ｍｗ＝６７，０００、Ｍｗ／Ｍｎ＝１．６０であり、鎖長が揃ったポリマー鎖が無機酸化物粒子に結合していることがわかった。

有機－無機複合体βを使用し、上述の方法で、コーティング膜を得た。得られたコーティング膜の外観を目視で確認したところ、無機酸化物粒子の凝集は見られず、透明性を維持していた。更に、上述の方法で屈折率を測定したところ、１．４８と、ｐＭＭＡとほぼ同じ屈折率であり、実施例３と比較して顕著に屈折率が高かった。

またコーティング膜やの防汚性の指標である撥水性及び撥油性も、実施例３と比較して顕著に低く、防汚性に劣ることが判明した。

【０１５８】

【表１】

表１．配合

物質名		質量比（%）						
		実施例1 実施例4	実施例2	実施例3 実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3
モノマー	MMA	17.6	－	2.2	2.2	46.1	18.6	47.2
	TFEMA	29.5	－	18.8	18.8	－	31.3	－
	EA	－	－	0.9	0.9	－	－	－
	PFPMA	－	28.0	－	－	－	－	－
無機酸化物粒子	BPS改質-20nmSiO2粒子	5.7	2.1	－	－	7.4	－	－
	BPS改質-50nmSiO2粒子	－	－	12.3	－	－	－	8.4
	BPS改質-数珠状SiO2粒子	－	－	－	12.3	－	－	－
開始剤	EBIB	－	－	－	－	－	0.090	－
溶媒	MIBK	47.1	－	65.7	65.7	46.4	49.9	46.2
	MEK	－	69.9	－	－	－	－	－
配位子	PMDETA	0.038	0.019	0.016	0.016	0.042	0.040	0.042
触媒	CuBr	0.019	0.009	0.008	0.008	0.021	0.020	0.021
	CuBr2	0.003	0.001	0.001	0.001	0.003	0.003	0.003
	合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

【０１５９】

【表２】

表２．評価結果

判定：合格の場合は「A」、不合格の場合は「B」とした

実施例又は比較例	有機－無機複合体 又は ポリマー									コーティング材	コーティング膜										成形体						総合判定
	無機酸化物含有量		分子量の分散度（Mw/Mn）			Tg（℃）	ハロゲン含有量（wt%）	フッ素含有量（wt%）	無機酸化物に結合しているポリマーの量（wt%）	固形分（wt%）	基材	外観	全光線透過率（%）	ヘーズ（%）	屈折率	鉛筆硬度	水接触角（°）	油接触角（°）	空隙率（vol%）	外観	屈折率	粒子分散度	水接触角（°）	油接触角（°）	
	（wt%）	（vol%）	実測値	判定								判定								判定						
実施例1	55	42	1.48	A	A	83	0.8	6	100	10.7	PET	A	91	0.5	1.44	F	105	40	0	A	1.45	0.14	—	—	A
											TAC	A	91	0.7	1.44	F	105	41	0						
実施例2	12	8	1.80	A	A	63	0.2	38	96	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	A	1.39	0.12	106	62	A
実施例3	40	29	1.73	A	A	74	0.2	17	98	12.1	PET	A	91	0.5	1.43	H	108	45	0	A	1.43	0.17	—	—	A
実施例4	78	68	1.62	A	A	85	1.3	3	99	15.2	PET	A	91	0.9	1.39	F	103	39	13	—	—	—	—	—	A
実施例5	75	65	1.54	A	A	65	0.5	7	100	10.2	PET	A	92	1.7	1.38	H	109	42	14	—	—	—	—	—	A
実施例6	71	60	1.59	A	A	63	1.4	8	100	12.0	PET	A	92	1.5	1.33	HB	101	49	25	—	—	—	—	—	A
比較例1	55	40	1.39	A	A	105	0.8	0	100	10.6	PET	A	91	0.3	1.48	F	65	12	0	A	1.48	0.11	64	15	B
比較例2	0	0	1.29	A	A	77	—	14	0	10.5	PET	A	91	0.3	1.47	B	92	35	0	—	—	—	—	—	B
比較例3	40	27	1.60	A	A	110	0.2	0	0	10.5	PET	B	91	0.9	1.48	F	65	13	0	—	—	—	—	—	B

【０１６０】

表２における総合判定について、判定が合格である場合を「Ａ」、不合格の場合を「Ｂ」と表記した。表２に示される実験結果から、無機酸化物粒子の表面にフッ素を含有するポリマー鎖を結合することにより、防汚性に優れ、コーティング膜や成形体の屈折率の制御が可能な有機－無機複合体を製造可能であることが明らかとなった。

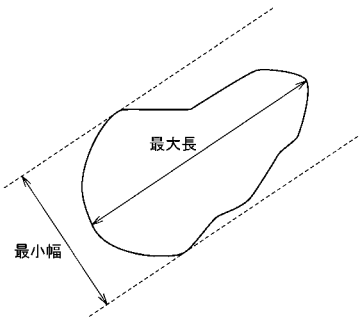
【産業上の利用可能性】

【０１６１】

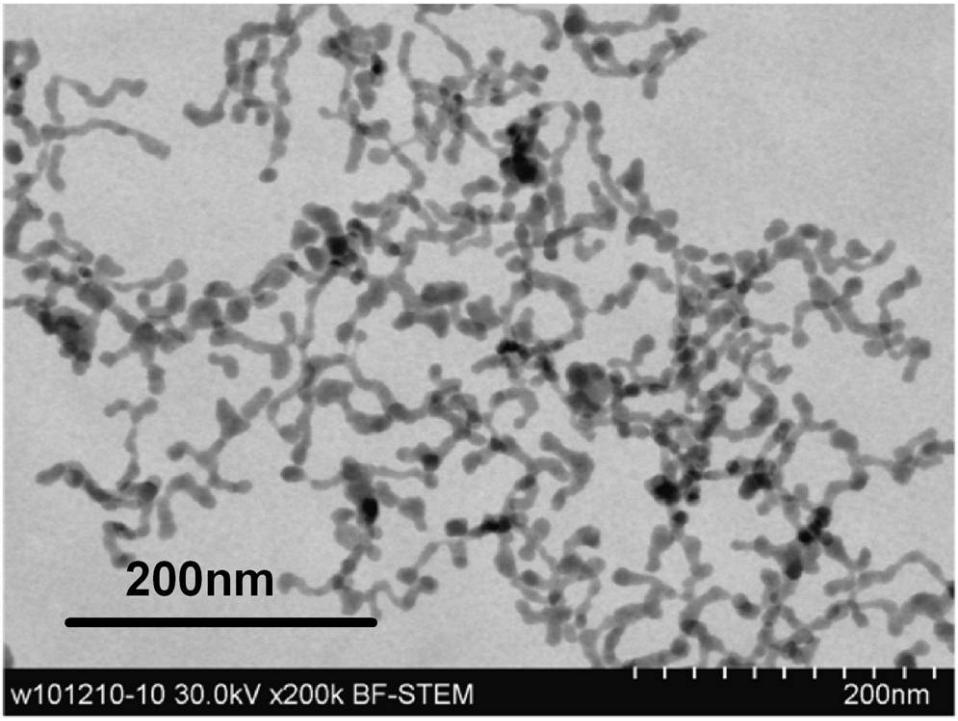
本発明の有機－無機複合体及び成形体は、例えば、光学材料やコーティング材として有

用なものである。

【図１】



【図２】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C09D 133/08	*(2006.01)*	C09D 133/08		
C09D 133/10	*(2006.01)*	C09D 133/10		
G02B 1/04	*(2006.01)*	G02B 1/04		
G02B 1/10	*(2006.01)*	G02B 1/10	Z	

(72)発明者　田中　賢哉
岡山県倉敷市潮通３丁目１３番地　旭化成ケミカルズ株式会社内

Ｆターム(参考) 2K009 CC09 CC21 CC24 CC26 DD02 EE05
4J011 AA07 PA02 PA13 PB07 PB40 PC02 PC05
4J026 AC00 BA27 BA29 BB03 CA06 DA02 DA08 DB11 DB30 EA04
EA05 FA07 GA01 GA02 GA08
4J038 CD091 CG141 EA011 GA02 GA06 GA07 GA11 GA12 GA14 GA15
HA446 JA02 JA03 JA05 JA17 JA25 JA32 JA55 JB12 KA06
KA08 KA09 KA10 KA13 KA20 MA13 MA14 NA01 NA05 PA01
PB08 PC02 PC03 PC04 PC08