

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 10 月 20 日 (20.10.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/097870 A1

(51) 国際特許分類: **C08G 85/00**, 18/30, 59/40, G02B 1/11

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/004688

(22) 国際出願日: 2005 年 3 月 16 日 (16.03.2005)

(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2004-111369 2004 年 4 月 5 日 (05.04.2004) JP
特願2004-258424 2004 年 9 月 6 日 (06.09.2004) JP
特願2004-318300 2004 年 11 月 1 日 (01.11.2004) JP
特願2005-022221 2005 年 1 月 28 日 (28.01.2005) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 積水化学工業株式会社 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5308565 大阪府大阪市北区西天満 2 丁目 4 番 4 号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 前中寛 (MAE-NAKA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒6188589 大阪府三島郡島本町百山 2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 中川道也 (NAKAGAWA, Michiya) [JP/JP]; 〒6188589 大阪府三島郡島本町百山 2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 西本弘幸 (NISHIMOTO, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒6188589 大阪府三島郡島本町百山 2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 安富康男 (YASUTOMI, Yasuo); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島 5 丁目 4 番 2 0 号 中央ビル Osaka (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: HOLLOW RESIN FINE PARTICLES, ORGANIC/INORGANIC HYBRID FINE PARTICLES, AND METHOD FOR PRODUCING HOLLOW RESIN FINE ARTICLES

(54) 発明の名称: 中空樹脂微粒子、有機・無機ハイブリッド微粒子及び中空樹脂微粒子の製造方法

(57) Abstract: Hollow resin fine particles, which have a single pore structure, have an average particle diameter of 10 to 100 nm and have a refractive index of 1.40 or less; organic-inorganic hybrid fine particles; and a method for producing the above fine particles. The above hollow resin fine particles can be suitably used as fine particles constituting a reflection-inhibiting layer having a low refractive index, are excellent in the dispersibility into a binder component and can provide a reflection-inhibiting layer which prevents the diffuse reflection of lights and also exhibits high alkali resistance.

(57) 要約: 本発明は、低屈折率の反射防止層を構成する微粒子として用いたときに、バインダー成分への分散性に優れ、光の乱反射を防止するとともに、アルカリ耐性が高い反射防止層を得ることができる中空樹脂微粒子、有機・無機ハイブリッド微粒子、及び、中空樹脂微粒子の製造方法を提供することを目的とする。本発明は、単孔構造を有する中空樹脂微粒子であって、平均粒子径が 10 ~ 100 nm、かつ、屈折率が 1.40 以下である中空樹脂微粒子である。



WO 2005/097870 A1

明 細 書

中空樹脂微粒子、有機・無機ハイブリッド微粒子及び中空樹脂微粒子の製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、低屈折率の反射防止層を構成する微粒子として用いたときに、バインダー成分への分散性に優れ、光の乱反射を防止するとともに、アルカリ耐性が高い反射防止層を得ることができる中空樹脂微粒子、有機・無機ハイブリッド微粒子、及び、中空樹脂微粒子の製造方法に関する。

背景技術

- [0002] パソコン、ワープロ、携帯電話等に用いる液晶ディスプレイや、その他種々の商業ディスプレイ等は、極めて広範な分野で利用されている。これらのディスプレイにはガラスやプラスチック等の透明基板が用いられており、これらの透明基板を通して物体や文字、図形等の視覚情報を認知している。

これらのディスプレイの実用上の問題点として、表示面の反射による視認性の悪化が挙げられる。すなわち、室内外を問わずに外光等が入射するような環境下で使用した場合に、外光等の入射光が透明基板の表面で反射することにより、内部の視覚情報が見えにくくなる。

- [0003] このような透明基板の反射を防止する方法としては、例えば、透明基板の表面に凹凸のあるコーティング層を形成し、この表面に凹凸により外光を乱反射させる方法がある。

例えば、特許文献1には、ゾルゲル法により調製されたシリケート系コーティング剤中にシリカ分散液を混合し、その混合液をガラス基板上に塗布して焼成した、表面にシリカ粒子又はシリカ粒子の凝集体による凹凸を有する反射防止膜が開示されている。また、特許文献2には、透明基材フィルム上に樹脂を主成分とする中間層を形成し、この中間層上に、屈折率1.45以下の有機超微粒子を含有する塗布液を塗布することにより形成された、有機超微粒子の表面が露出した凹凸の最表層を有する反射防止膜が開示されている。

[0004] しかしながら、表面に凹凸を形成して外光を乱反射させる方法は、見かけ上の眩しさは低減されるものの、全体としての反射光の量は減っておらず、全体が白っぽくなるという問題があった。また、表面の凹凸に指紋、皮脂、汗、化粧品等の汚れが付着しやすく、かつ、一度付着した汚れは微細な凹凸があるために除去することが容易ではないという問題もあった。

[0005] これに対して、透明基板の表面に低屈折率の反射防止層を形成する方法が提案されている。低屈折率の反射防止層を透明基板の表面に形成することにより、光の乱反射や汚れの問題等もなく透明基板の反射を防止することができる。

このような低屈折率の反射防止層としては、シリコン系又はフッ素系の材料からなるものが用いられていたが、これらは一般に透明基板との密着性に劣ることから、例えば、ナノメートルオーダーのシリカ微粒子等の低屈折率の微粒子を分散させたコーティング剤を用いて透明基板上にコーティング層を形成した反射防止フィルムが試みられている。例えば、特許文献3には、一定の構造を有する有機ケイ素化合物重合体をバインダーとして中空シリカ微粒子を配合した低屈折率コーティング剤と、該低屈折率コーティング剤を用いた反射防止フィルムとが開示されている。

[0006] しかしながら、シリカ微粒子はアルカリ溶液への耐性に劣ることから、シリカ微粒子を含むコーティング層は、汚れを拭き取る際に市販のアルカリ洗剤等を使用すると、性能が低下してしまうことがあるという問題があった。

また、低屈折率コーティング剤のバインダー成分として無機系有機ケイ素化合物重合体等を用いた場合、得られるコーティング層は、脆く機械的強度に欠けるものであった。これに対し、低屈折率コーティング剤のバインダー成分として透明樹脂等の有機系バインダーを用いることで成膜性に優れ機械的強度に優れるコーティング層が得られるが、シリカ微粒子は、無機系有機ケイ素化合物等の無機系バインダー成分中への分散性はよいものの、透明樹脂等の有機系バインダー成分中への分散性が悪く、シリカ微粒子を用いる限りは、樹脂への分散性の問題から、成膜性に優れ機械的強度に優れる透明樹脂をバインダーとして用いることが難しいという問題もあった。

[0007] これに対して、低屈折率の微粒子として、空隙率が一定以上である中空樹脂微粒子を用いることも検討されている。中空樹脂微粒子は、耐アルカリ性やバインダーに対

する分散性に優れることから、このような中空樹脂微粒子を用いれば、透明基板の反射を効率的に抑えることができ、汚れ及び洗浄に強く、機械的強度にも優れる反射防止フィルムが得られることが期待される。

[0008] このような中空樹脂微粒子の製造方法としては、例えば、特許文献4、特許文献5には、乳化重合によってコア-シェル型のポリマーを形成し、塩基又は塩基及び酸で処理して内部に孔を有するポリマー粒子を製造する方法が開示されている。また、特許文献6、特許文献7には、ラジカル重合による中空樹脂微粒子の製造方法が開示されている。また、特許文献8には、シード重合による中空樹脂微粒子の製造方法が開示されている。更に、特許文献9、特許文献10、特許文献11には、界面反応によって得られる殻を有するマイクロカプセルの製造方法が開示されている。

しかしながら、中空樹脂微粒子を十分に低屈折率にするためには高い空隙率を達成することが必須であるところ、これらの方法で得られる粒子はいずれも粒子径がマイクロメートルオーダーのものであり、ナノメートルオーダーの粒子径を有し、十分に低い屈折率が得られるほどの高空隙率を達成した中空樹脂微粒子は得られなかった。

特許文献1:特開平9-101518号公報

特許文献2:特開平7-092305号公報

特許文献3:特開2002-317152号公報

特許文献4:特開平1-185311号公報

特許文献5:特開平6-248012号公報

特許文献6:特開平2-255704号公報

特許文献7:特公平5-040770号公報

特許文献8:特開平8-20604号公報

特許文献9:特開平8-48075号公報

特許文献10:特開平8-131816号公報

特許文献11:特開平10-24233号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明者らは、上記現状に鑑み、低屈折率の反射防止層を構成する微粒子として

用いたときに、バインダー成分への分散性に優れ、光の乱反射を防止するとともに、アルカリ耐性が高い反射防止層を得ることができる中空樹脂微粒子、有機・無機ハイブリッド微粒子、及び、中空樹脂微粒子の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明は、単孔構造を有する中空樹脂微粒子であって、平均粒子径が10〜100nm、かつ、屈折率が1.40以下である中空樹脂微粒子である。

以下に本発明を詳述する。

[0011] 本発明の中空樹脂微粒子は、単孔構造を有する中空状である。

本明細書において単孔構造とは、多孔質状等の複数の空隙を有する場合を含まず、ただ1つの空隙を有することを意味する。単孔構造であることにより、空隙内部は密閉性に優れたものとなり、例えば、本発明の中空樹脂微粒子を反射防止フィルムに用いた場合に、粒子内部へのバインダーやその他の成分の浸入による空隙率の低下を防ぐことができる。

空隙内部は、気体が存在する。このような気体としては空気が好ましいが、他の気体であってもよい。空気相は屈折率がほぼ1.00であることから、中空状とすることにより極めて低い屈折率を実現することができる。

[0012] 本発明の中空樹脂微粒子は、平均粒子径の下限が10nm、上限が100nmである。10nm未満であると、中空樹脂微粒子同士の凝集が発生して、取扱い性に劣る。100nmを超えると、本発明の中空樹脂微粒子を、例えば、反射防止フィルムに用いた場合には、反射防止フィルム表面に中空樹脂微粒子による凹凸が生じて平滑性が劣ったり、中空樹脂微粒子表面のレイリー散乱に起因して反射防止フィルムの透明性が低下し、画像が白化したりする。好ましい上限は70nm、より好ましい上限は50nmである。

[0013] 本発明の中空樹脂微粒子は、屈折率の上限が1.40である。1.40を超えると、本発明の中空樹脂微粒子を、例えば、反射防止フィルムに用いた場合には、外光等の入射光が反射するのを防止する効果が充分に得られなくなり、反射を防止するために必要な反射防止フィルムの厚さが必要以上に厚くなってしまう。好ましい上限は1.35、より好ましい上限は1.30である。

- [0014] 本発明の中空樹脂微粒子は、空隙率の好ましい下限が30%である。30%未満であると、十分に低い屈折率を実現できないことがある。空隙率の上限としては特に限定されないが、形状の維持、及び、ある程度の強度を確保する必要があることから、好ましい上限は95%、より好ましい上限は70%である。
- [0015] 本発明の中空樹脂微粒子は、粒子径のCV値の好ましい上限が20%である。20%を超えると、100nm以上の粗大粒子の比率が高くなり、本発明の中空樹脂微粒子を、例えば、反射防止フィルムに用いた場合には、透明性や平滑性が劣ることがある。より好ましい上限は15%である。
- [0016] このような本発明の中空樹脂微粒子は、後述する親油性反応成分Aと親水性反応成分Bとを用いた中空樹脂微粒子の製造方法により好適に製造することができる。このような方法により製造された本発明の中空樹脂微粒子は、少なくとも、親油性反応成分Aと親水性反応成分Bとが反応してなる樹脂からなる最外層を有する。
- [0017] 上記親油性反応成分Aとしては特に限定されず、例えば、ポリイソシアネート、エポキシプレポリマー、酸ハロゲン化物等が挙げられる。
- 上記ポリイソシアネートは親油性を有し、水、アミン、ポリオール、ポリカルボン酸等の親水性反応成分と反応して樹脂を与える。上記ポリイソシアネートとしては特に限定されず、例えば、ビュレット型、アダクト型、イソシアヌレート型等が挙げられる。
- なお、上記ポリイソシアネート、ポリオール、ポリカルボン酸とは、1分子内に該官能基を複数有する化合物を意味する。
- [0018] 上記エポキシプレポリマーは親油性を有し、アミンやポリカルボン酸、酸無水物、ポリチオール、フェノール樹脂と反応して樹脂を与える。
- 上記エポキシプレポリマーとしては特に限定されず、例えば、ビスフェノールA型、レゾルシン型、ビスフェノールF型、テトラフェニルメタン型、ノボラック型、ポリアルコール型、ポリグリコール型、グリセリントリエーテル型、グリシジルエーテル型、グリシジリエステル型、グリシジリアミン型、脂肪族型、脂環式型、アミノフェノール型、ヒダトイン型、イソシアヌレート型、ビフェノール型、ナフタレン型、又は、これらの水添化物、フッ素化物等が挙げられる。なかでも、フッ素化物であることが好ましい。上記エポキシプレポリマーとして、フッ素化物を用いることで、本発明の中空樹脂微粒子の屈折率

を効果的に低くすることや、後述する極性媒体等の空隙内部への浸入を抑制することが可能である。

- [0019] このようなエポキシプレポリマーのエポキシ当量としては特に限定されないが、好ましい上限は500である。エポキシ当量の上限が500のエポキシプレポリマーを用いることで、架橋度の高い耐熱性・耐溶剤性・強度に優れた樹脂を得ることができる。より好ましい上限は200である。
- [0020] エポキシ当量の上限が200のエポキシプレポリマーとしては特に限定されず、例えば、エポトートYD115、エポトートYD127、エポトートYD128(商品名、いずれも東都化成社製)、エピコート825、エピコート827、エピコート828(商品名、いずれもジャパンエポキシレジン社製)、EPICLON 840、EPICLON 850(商品名、いずれも大日本インキ化学社製)等のビスフェノールA型エポキシ樹脂;エポトートYDF-170、エポトートYDF175S(商品名、いずれも東都化成社製)、エピコート806、エピコート807(商品名、いずれもジャパンエポキシレジン社製)、EPICLON 830、EPICLON 835(商品名、いずれも大日本インキ化学社製)等のビスフェノールF型エポキシ樹脂;エポトートYDPN-638、エポトートYDCN-701、エポトートYDCN-702、エポトートYDCN-703、エポトートYDCN-704、エポトートYDCN-500(商品名、いずれも東都化成社製)、エピコート152、エピコート154(商品名、いずれもジャパンエポキシレジン社製)、EPICLON N-655、EPICLON N-740、EPICLON N-770、EPICLON N-775、EPICLON N-865(商品名、いずれも大日本インキ化学社製)等のノボラック型エポキシ樹脂;エポトートYH-434、エポトートYH434-L(商品名、いずれも東都化成社製)、エピコート1031S、エピコート1032H60、エピコート604、エピコート630(商品名、いずれもジャパンエポキシレジン社製)、EPICLON 430(商品名、大日本インキ化学社製)、TETRAD-X、TETRAD-C(商品名、いずれも三菱ガス化学社製)等の特殊多官能タイプ;エピコートYX4000、エピコートYL6121H、エピコートYL6640、エピコートYL6677(商品名、いずれもジャパンエポキシレジン社製)等のビフェニル型エポキシ樹脂;エポトートYH-300、エポトートYH301、エポトートYH-315、エポトートYH-324、エポトートYH-325(商品名、いずれも東都化成社製)等の脂肪族ポリグリシジルエーテル型エポキシ樹

脂;エポトートYDC-1312、エポトートYSLV-80XY(商品名、いずれも東都化成社製)等の結晶性エポキシ樹脂;EPICLON HP-4032、EPICLON EXA-4700(商品名、いずれも大日本インキ化学社製)等のナフタレン型エポキシ樹脂;エピコート191P、エピコートYX310(商品名、いずれもジャパンエポキシレジン社製)、EPICLON HP-820(商品名、大日本インキ化学社製)等の特殊機能型エポキシ樹脂;EPICLON 725(商品名、大日本インキ化学社製)等の反応性希釈剤等、又は、これらのフッ素化物等が挙げられる。なかでも、フッ素化物であることが好ましい。フッ素化物を用いることで、本発明の中空樹脂微粒子の屈折率を効果的に低くすることや、後述する極性媒体等の空隙内部への浸入を抑制することが可能である。

- [0021] また、エポキシ当量が200を超え500以下のエポキシプレポリマーとしては特に限定されず、例えば、エポトートYD134、エポトートYD011(商品名、いずれも東都化成社製)、エピコート801、エピコート1001(商品名、いずれもジャパンエポキシレジン社製)、EPICLON860、EPICLON1050、EPICLON1055(商品名、いずれも大日本インキ化学社製)等のビスフェノールA型エポキシ樹脂;エポトートYDF-2001(商品名、東都化成社製)等のビスフェノールF型エポキシ樹脂;EPICLON N-660、EPICLON N-665、EPICLON N-670、EPICLON N-673、EPICLON N-680、EPICLON N-695(商品名、いずれも大日本インキ化学社製)等のノボラック型エポキシ樹脂;エピコート157S70(商品名、ジャパンエポキシレジン社製)、EPICLON5500(商品名、大日本インキ化学社製)等の特殊多官能タイプ;エポトートYDB-360、エポトートYDB-400、エポトートYDB405(商品名、いずれも東都化成社製)、EPICLON152、EPICLON153(商品名、いずれも大日本インキ化学社製)等の臭素化エポキシ樹脂;エポトートYD-171(商品名、東都化成社製)、エピコート871(商品名、ジャパンエポキシレジン社製)、EPICLONTSR-960、EPICLON TSR-601(商品名、いずれも大日本インキ化学社製)等の可とう性エポキシ樹脂;エポトートST-3000(商品名、東都化成社製)、エピコートYX8000、エピコートYX8034(商品名、いずれもジャパンエポキシレジン社製)等の水添型エポキシ樹脂;EPICLON HP-7200(商品名、大日本インキ化学社製)等のジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂等、又は、これらのフッ素化物等が挙げられる。なかでも、フッ素化

物であることが好ましい。フッ素化物を用いることで、本発明の中空樹脂微粒子の屈折率を効果的に低くすることや、後述する極性媒体等の空隙内部への浸入を抑制することが可能である。

これらのエポキシプレポリマーは、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

[0022] なお、エポキシ当量が500を超えるエポキシプレポリマーとしては、例えば、エポトートYD-012、エポトートYD-013、エポトートYD-014、エポトートYD-017、エポトートYD-019(商品名、いずれも東都化成社製)、エピコート1002、エピコート1003、エピコート1055、エピコート1004、エピコート1007、エピコート1009、エピコート1010(商品名、いずれもジャパンエポキシレジン社製)、EPICLON3050、EPICLON4050、EPICLON AM-020-P、EPICLON AM-030-P、EPICLON AM-040-P、EPICLON 7050、EPICLON HM-091、EPICLON HM-101(商品名、いずれも大日本インキ化学社製)等のビスフェノールA型エポキシ樹脂;エポトートYDF-2004(商品名、東都化成社製)、エピコート4004P、エピコート4007P、エピコート4010P、エピコート4110、エピコート4210(商品名、いずれもジャパンエポキシレジン社製)等のビスフェノールF型エポキシ樹脂;エポトートYDB-405(商品名、東都化成社製)、EPICLON1123P-75M(商品名、大日本インキ化学社製)等の臭素化エポキシ樹脂;エポトートYD-172(商品名、東都化成社製)、エピコート872(商品名、ジャパンエポキシレジン社製)、EPICLON1600-75X(商品名、大日本インキ化学社製)等の可とう性エポキシ樹脂;エポトートST-4000D(商品名、東都化成社製)等の水添型エポキシ樹脂;EPICLON5800(商品名、大日本インキ化学社製)等の多官能型エポキシ樹脂等、又は、これらのフッ素化物等が挙げられる。なかでも、フッ素化物であることが好ましい。フッ素化物を用いることで、本発明の中空樹脂微粒子の屈折率を効果的に低くすることや、後述する極性媒体等の空隙内部への浸入を抑制することが可能である。

[0023] 上記酸ハロゲン化物としては特に限定されず、例えば、アジポイルジクロライド、フタロイルジクロライド、テレフタロイルジクロライド、1,4-シクロヘキサンジカルボニルクロライド等の二塩基酸ハロゲン化物が挙げられる。

[0024] 上記親油性反応成分Aとして上述したようなものを用いることにより、本発明の中空樹脂微粒子は耐熱性、耐溶剤性、強度等に優れたものとなる。

[0025] 上記親水性反応成分Bとしては特に限定されず、上記親油性反応成分Aと反応して樹脂が生成されるように、上記親油性反応成分Aに合わせて適宜決定される。

具体的には、例えば、上記親油性反応成分Aとしてポリイソシアネートを用いる場合には、上記親水性反応成分Bとしては、水、アミン、ポリオール、及び、ポリカルボン酸からなる群より選択される少なくとも1種が好適に用いられる。

この場合、ポリイソシアネートと水及び／又はアミンとが反応することによりポリウレアが生成され、ポリイソシアネートとポリオールとが反応することによりポリウレタンが生成され、ポリイソシアネートとポリカルボン酸とが反応することによりポリアミドが生成される。

[0026] また、例えば、上記親油性反応成分Aとしてエポキシプレポリマーを用いる場合には、上記親水性反応成分Bとしては、アミン及び／又はポリカルボン酸が好適に用いられる。

この場合、エポキシプレポリマーとアミン、ポリカルボン酸、ポリチオール及び／又はフェノール樹脂とが反応することによりエポキシ重合体が生成される。

[0027] また、例えば、上記親油性反応成分Aとして酸ハロゲン化物を用いる場合には、上記親水性反応成分Bとしては、アミン、ポリオールが好適に用いられる。

この場合、酸ハロゲン化物とアミン、ポリオールとが反応することによりナイロン、ポリエステルが生成される。

[0028] 上記アミンとしては特に限定されず、例えば、エチレンジアミン及びその付加物、ジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ジブチルアミノプロピルアミン、ヘキサメチレンジアミン及びその変性品、N-アミノエチルピペラジン、ビス-アミノプロピルピペラジン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、ビス-ヘキサメチレントリアミン、ジシアンジアミド、ジアセトアクリルアミド、各種変性脂肪族ポリアミン、ポリオキシプロピレンジアミン等の脂肪族アミン；3, 3'-ジメチル4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、3-アミノ-1-シクロヘキシルアミノプロパン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキ

シルメタン、イソホロンジアミン、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、N-ジメチルシクロヘキシルアミン等の脂環族アミン及びその変性物; 4, 4'-ジアミノジフェニルメタン(メチレンジアニリン)、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、ジアミノジフェニルスルホン、m-フェニレンジアミン、2, 4'-トルイレンジアミン、m-トルイレンジアミン、o-トルイレンジアミン、メタキシリレンジアミン、キシリレンジアミン等の芳香族アミン及びその変性物; その他特殊アミン変性物、アミドアミン、アミノポリアミド樹脂等のポリアミドアミン、ジメチルアミノメチルフェノール、2, 4, 6-トリ(ジメチルアミノメチル)フェノール、トリ(ジメチルアミノメチル)フェノールのトリ-2エチルヘキサン塩等の3級アミン類及びその錯化合物、ケチミン、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-イソプロピルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾールトリメリテート、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾールトリメリテート、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾールトリメリテート、2, 4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1)']-エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-[2'-ウンデシルイミダゾリル-(1)']-エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-[2'-エチル-4'-メチルイミダゾリル-(1)']-エチル-s-トリアジン、1-ドデシル-2-メチル-3-ベンジルイミダゾリウムクロリド、1, 3-ジベンジル-2-メチルイミダゾリウムクロリド、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4, 5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニル-4, 5-ジ(シアノエトキシメチル)イミダゾール、2-メチルイミダゾールとトリアジン複合物、2-フェニルイミダゾールとトリアジン複合物等のイミダゾール類; イソフタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド等のヒドラジド類、エポキシ樹脂のアミノ付加物等のアミノ基含有プレポリマー等が挙げられる。

[0029] 上記ポリオールとしては特に限定されず、例えば、エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、カテコール、レゾルシノール、ハイドロキノン、o-ジ

ヒドロキシメチルベンゼン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、1, 1, 1-トリメチロールプロパン; ポリビニルアルコール、ポリヒドロキシメタクリレート、ポリエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシアルキレングリコール等のヒドロキシル基含有ポリマー等が挙げられる。

[0030] 上記ポリカルボン酸としては特に限定されず、例えば、シュウ酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、マロン酸、コハク酸、1, 4-シクロヘキシルジカルボン酸、(o-, m-, p-)ベンゼンジカルボン酸、マレイン酸、イタコン酸、アクリル酸、メチルメタクリル酸等のいずれかを10重量%以上含むポリマー共重合体等が挙げられる。

[0031] 上記親水性反応成分Bとして上述したようなものを用いることにより、本発明の中空樹脂微粒子は耐熱性、耐溶剤性、強度等に優れたものとなる。

[0032] 本発明の中空樹脂微粒子の最外層は、上記親油性反応成分Aと上記親水性反応成分Bとの組み合わせにより、ポリウレア、ポリウレタン、ポリアミド、ポリエステル、ナイロン、及び、エポキシ重合体からなる群より選択される少なくとも1種の樹脂を含有することが好ましい。

[0033] 更に、本発明の中空樹脂微粒子は、無機成分により架橋された樹脂を含有することが好ましい。このような本発明の中空樹脂微粒子は、その構造中に無機骨格を有することとなり、耐熱性及び耐溶剤性に優れるとともに、バインダー成分の空隙への浸入を効果的に防ぐことができる。

[0034] このような無機成分により架橋された樹脂は、例えば、本発明の中空樹脂微粒子に含まれる樹脂の官能基を、構造内部にエポキシ基やイソシアネート基、ウレイド基、アミノ基、メルカプト基、ハロゲン基を有するシランカップリング剤と反応させることで得ることができる。

[0035] このような単孔構造を有する本発明の中空樹脂微粒子は、上記親水性反応成分Bを含有する極性媒体中に、上記親油性反応成分Aを含有する重合性液滴を分散させた分散液を調製する工程、及び、上記親油性反応成分Aと上記親水性反応成分Bとを反応させる工程を有する方法により好適に製造することができる。

このような中空樹脂微粒子の製造方法もまた、本発明の1つである。

[0036] 本発明の中空樹脂微粒子の製造方法は、上記親水性反応成分Bを含有する極性媒

体中に、上記親油性反応成分Aを含有する重合性液滴を分散させた分散液を調製する工程を有する。

- [0037] 本発明の中空樹脂微粒子の製造方法においては、上記親油性反応成分Aに非重合性化合物を配合してもよい。

上記非重合性化合物は、極性媒体中で安定した重合性液滴を形成したり、親油性反応成分Aと親水性反応成分Bとの反応速度を制御したりする役割を有する。また、上記親油性反応成分Aに非重合性化合物を配合することにより、後述する工程により調製した樹脂微粒子は、上記非重合性化合物(及び未反応の親油性反応成分A)が内包されることになり、このような樹脂微粒子から上記非重合性化合物(及び未反応の親油性反応成分A)を除去することで、高空隙率の中空樹脂微粒子を製造することができる。

- [0038] 上記非重合性化合物としては、上記親油性反応成分Aと親水性反応成分Bとの反応温度において液状であり、親油性反応成分Aと混合でき、親油性反応成分Aと反応せず、かつ、加熱等により容易に蒸散させることができるものであれば特に限定されず、例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、キシレン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン、ヘプタデカン、ヘキサデカン、ヘプタデカン、オクタデカン、ノナデカン、エイコサン、酢酸エチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン、ジイソブチルケトン、塩化メチル、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素等の有機溶剤等が挙げられる。上記非重合性化合物は単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

- [0039] 上記非重合性化合物のなかでも、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン、ヘプタデカン、ヘキサデカン、ヘプタデカン、オクタデカン、ノナデカン、エイコサン等の炭素数8〜20程度の高級アルカンや長鎖状の疎水性化合物は、極性媒体中で重合性液滴が合一することを効果的に抑制することができるため、これらの非重合性化合物とこれら以外の非重合性化合物とを適宜併用すると、ナノメートルオーダーの重合性液滴を安定して形成することができる。

- [0040] 上記非重合性化合物の配合量としては特に限定されないが、上記親油性反応成分A90重量部に対して好ましい下限は10重量部、好ましい上限は1000重量部である。

。10重量部未満であると、得られる中空樹脂微粒子の空隙率が低くなり、十分な低屈折率を実現できないことがあり、1000重量部を超えると、非重合性化合物を除いたときに粒子形状が保てず、中空樹脂微粒子が得られなかったり、得られた中空樹脂微粒子の強度が極端に劣ったりすることがある。

- [0041] 上記極性媒体としては特に限定されず、例えば、水、エタノール、メタノール、イソプロピルアルコール等の通常の懸濁重合法等に用いられるものが挙げられる。なお、上記親油性反応成分Aがポリイソシアネートである場合には、極性媒体として用いた水及び／又はアルコール自体が親水性反応成分Bとしても機能する。
- [0042] 上記分散液の調製方法としては特に限定されず、従来公知の方法を用いることができ、例えば、高剪断力の乳化装置を用いることでナノメートルオーダーの重合性液滴の分散液を好適に調製することができる。このような高剪断力の乳化装置としては、例えば、オムニミキサー、超音波ホモジナイザー、マイクロフルイダイザー等が挙げられる。
- [0043] 上記分散液を調製する際には、上記極性媒体中に各種添加剤を添加してもよく、例えば、ラウリル硫酸ナトリウム、高級アルコール硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸トリエタノールアミン、ラウリル硫酸アンモニウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸トリエタノールアミン、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸カリウム、アルケニルコハク酸ジカリウム、アルカンスルホン酸ナトリウム等のアニオン性乳化剤、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアシルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンミリスチルエーテル、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高級アルコールエーテル、ポリオキシエチレンアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテル、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタントリスステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタンモ

ノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリスステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、グリセロールモノステアレート、グリセロールモノステアレート、グリセロールモノオレエート等のノニオン性乳化剤、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、アルキルベンジルメチルアンモニウムクロライド等のカチオン性乳化剤、ラウリルベタイン、ステアリルベタイン、2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ラウリルジメチルアミノキサイド等の両性乳化剤、部分ケン化ポリ酢酸ビニル、セルロース誘導体、ポリ(メタ)アクリル酸、ポリ(メタ)アクリル酸共重合体、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、マリアリム、ポリスチレンスルホン酸等の高分子分散剤や、セチルアルコール等の分散助剤が挙げられる。

- [0044] 上記重合性液滴とは、上記親油性反応成分Aを均一溶解させたものである。上記重合性液滴の製造方法としては特に限定されず、例えば、上記親油性反応成分Aと必要に応じて添加される添加剤等のその他の親油性成分とを計量・混合後、均一に溶解するまで攪拌する等の方法が挙げられる。
- [0045] ナノメートルオーダーの重合性液滴を安定して形成することを目的として、炭素数8〜20程度の高級アルカンや長鎖状の疎水性化合物をそれら以外の非重合性化合物と併用して用いる場合には、その配合比は、親油性反応成分Aと非重合性化合物の合計量100重量部に対して好ましい下限が0.1重量部である。0.1重量部未満であると、重合性液滴の合一を効果的に抑制することができないことがある。
- [0046] 本発明の中空樹脂微粒子の製造方法は、上記親油性反応成分Aと上記親水性反応成分Bとを反応させる工程を有する。
- 例えば、上記分散液を加熱して上記親油性反応成分Aと上記親水性反応成分Bとの反応温度にすることにより、上記親油性反応成分Aと上記親水性反応成分Bとが反応して樹脂を生じる。このとき、上記親油性反応成分Aを含む上記重合性液滴と

上記親水性反応成分Bを含む上記極性媒体とは相分離していることから、反応は上記重合性液滴と上記極性媒体との界面付近においてのみ起こり、生成した樹脂からなる殻を有する本発明の中空樹脂微粒子が製造される。

- [0047] このような本発明の中空樹脂微粒子の製造方法において、製造される中空樹脂微粒子は、未反応の上記親油性反応成分Aを内包する場合がある。この場合、本発明の中空樹脂微粒子の製造方法は、更に、内包する上記未反応の上記親油性反応成分Aを除去する工程を有することが好ましい。

上記未反応の上記親油性反応成分Aを内包する中空樹脂微粒子から上記未反応の上記親油性反応成分Aを除去する方法としては特に限定されず、例えば、得られた中空樹脂微粒子の分散液に窒素、空気等の気体を吹き込む方法；上記中空樹脂微粒子を未反応親油性反応成分A及び用いた溶剤の沸点以上に加熱する方法；系全体を減圧する方法；未反応の親油性反応成分Aを溶媒で抽出する方法等が挙げられる。

上記溶媒で抽出する際に用いる溶媒としては、親油性反応成分Aと好適に混合し得る溶媒であれば特に限定されず、例えば、上述した非重合性化合物等を好適に用いることができる。

- [0048] このような本発明の中空樹脂微粒子の製造方法によると、単孔構造を有し、平均粒子径の下限が10nm、上限が100nmであり、かつ、屈折率が1.40以下である本発明の中空樹脂微粒子を好適に製造することができる。

- [0049] 単孔構造を有し、少なくとも最外層と内側層との2層の樹脂層からなる複合外殻を有する中空樹脂微粒子であって、空隙率が30%以上である中空樹脂微粒子もまた、本発明の1つである。以下、係る中空樹脂微粒子を、第2の本発明の中空樹脂微粒子ともいう。

- [0050] 第2の本発明の中空樹脂微粒子は、単孔構造を有し、少なくとも最外層と内側層との2層の樹脂層からなる複合外殻を有する。

粒子外殻が少なくとも最外層と内側層との2層の樹脂層からなる複合外殻であることにより、上記粒子外殻に複数の機能を持たせることができ、効果的に空隙率が高く、屈折率の低い中空樹脂微粒子を得ることができる。例えば、屈折率の高いものの耐

熱性、耐溶剤性、強度に優れた樹脂成分からなる最外層と、耐熱性、耐溶剤性、強度は劣るものの屈折率が低い樹脂成分からなる内側層とからなる中空樹脂微粒子は、耐熱性等の機能に加え、空隙率を高く、中空樹脂微粒子全体の屈折率を低くすることができる。その他にも、最外層、内側層を構成する樹脂成分を適宜選択することにより、屈折率、極性、結晶性、耐熱性、耐溶剤性、強度、耐候性、透明性等を任意に中空樹脂微粒子に付与することができる。

[0051] 第2の本発明の中空樹脂微粒子は、単孔構造を有する中空状である。

単孔構造であることにより、空隙内部は密閉性に優れたものとなり、例えば、第2の本発明の中空樹脂微粒子を反射防止フィルムに用いた場合に、粒子内部へのバインダーやその他の成分の浸入による空隙率の低下を防ぐことができる。

また、空隙内部は、気体が存在する。このような気体としては空気が好ましいが、他の気体であってもよい。空気相は屈折率がほぼ1.00であることから、中空状とすることにより極めて低い屈折率を実現することができる。

[0052] 第2の本発明の中空樹脂微粒子は、空隙率の下限が30%である。30%未満であると、十分に低い屈折率を実現できない。空隙率の上限としては特に限定はされないが、形状の維持、及び、ある程度の強度を確保する必要があることから、好ましい上限は95%、より好ましい上限は70%である。

[0053] 第2の本発明の中空樹脂微粒子は、平均粒子径の好ましい下限が10nm、好ましい上限が100nmである。10nm未満であると、第2の本発明の中空樹脂微粒子同士の凝集が発生して、取扱い性に劣ることがあり、100nmを超えると、第2の本発明の中空樹脂微粒子を例えば反射防止フィルムに用いた場合には、反射防止フィルム表面に中空樹脂微粒子による凹凸が生じて平滑性が劣ったり、中空樹脂微粒子表面のレイリー散乱に起因して反射防止フィルムの透明性が低下し、画像が白化したりすることがある。より好ましい上限は70nm、更に好ましい上限は50nmである。

[0054] 第2の本発明の中空樹脂微粒子は、屈折率の好ましい上限が1.40である。1.40を超えると、第2の本発明の中空樹脂微粒子を、例えば、反射防止フィルムに用いた場合には、外光等の入射光が反射するのを防止する効果が十分に得られず、反射を防止するために必要な反射防止フィルムの厚さが必要以上に厚くなってしまうことが

ある。より好ましい上限は1.35、更に好ましい上限は1.30である。

- [0055] 第2の本発明の中空樹脂微粒子は、粒子径のCV値の好ましい上限が20%である。20%を超えると、100nm以上の粗大粒子の比率が高くなり、第2の本発明の中空樹脂微粒子を、例えば、反射防止フィルムに用いた場合には、透明性や平滑性が劣ることがある。より好ましい上限は15%である。
- [0056] このような第2の本発明の中空樹脂微粒子は、後述する親油性反応成分Aと、親水性反応成分Bと、親油性反応成分A及び親水性反応成分Bとは反応しない親油性反応成分Cとを用いた方法により好適に製造することができる。このような方法により製造された第2の本発明の中空樹脂微粒子の最外層は、親油性反応成分Aと親水性反応成分Bとが反応してなる樹脂、内側層は、上記親油性反応成分A及び親水性反応成分Bとは反応しない親油性反応成分Cが反応してなる樹脂から構成されている。このような構造の第2の本発明の中空樹脂微粒子は、最外層及び内側層の構成を調整することで、上記平均粒子径、空隙率及び屈折率等を達成することができる。
- [0057] 上記親油性反応成分A及び上記親水性反応成分Bとしては特に限定されず、例えば、上述した本発明の中空樹脂微粒子において説明した親油性反応成分A及び親水性反応成分Bと同様のものが挙げられる。
- [0058] 第2の本発明の中空樹脂微粒子の最外層は、上記親油性反応成分Aと親水性反応成分Bとの組み合わせにより、ポリウレア、ポリウレタン、ポリアミド、ポリエステル、ナイロン、及び、エポキシ重合体からなる群より選択される少なくとも1種の樹脂を含有することが好ましい。
- [0059] また、第2の本発明の中空樹脂微粒子の最外層は、無機成分により架橋された樹脂を含有することが好ましい。このような第2の本発明の中空樹脂微粒子は、その最外層に無機骨格を有することとなり、耐熱性及び耐溶剤性に優れるとともに、バインダー成分の空隙への浸入を効果的に防ぐことができる。
- [0060] このような無機成分により架橋された樹脂は、例えば、第2の本発明の中空樹脂微粒子に含まれる樹脂の未反応官能基を、構造内部にエポキシ基やイソシアネート基、ウレイド基、アミノ基、メルカプト基、ハロゲン基を有するシランカップリング剤と反応させることで得ることができる。

[0061] 上記親油性反応成分Cとしては、上記親油性反応成分A及び親水性反応成分Bと反応しないものであれば特に限定されないが、反応成分の選択の広さ、取扱いの簡便さ等の点からラジカル重合性のモノマーが好適に用いられる。

上記ラジカル重合性のモノマーとしては特に限定されず、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、クミル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ミリスチル(メタ)アクリレート、パルミチル(メタ)アクリレート、ステアシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸、グリシジル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等の極性基含有(メタ)アクリル系モノマー、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-クロロスチレン等の芳香族ビニルモノマー、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル、塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン含有モノマー、ビニルピリジン、2-アクリロイルオキシエチルフタル酸、イタコン酸、フマル酸、エチレン、プロピレン、ポリジメチルシロキサンマクロモノマー等の単官能性モノマー、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジアリルフタレート、ジアリルマレート、ジアリルフマレート、ジアリルサクシネート、トリアリルイソシアヌレート、ジビニルベンゼン、ブタジエン等の多官能性モノマー等が挙げられる。

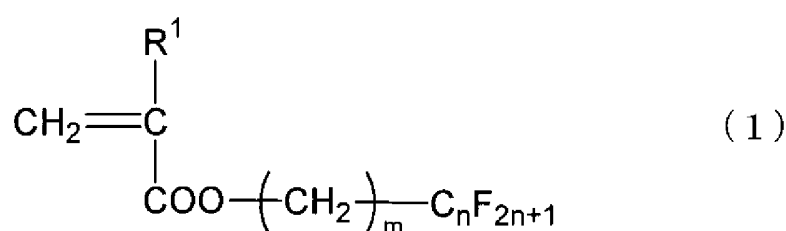
これらの親油性反応成分Cは単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

[0062] また、第2の本発明の中空樹脂微粒子において、上記親油性反応成分Cとしては、含フッ素系モノマーを用いてもよい。含フッ素系モノマーを用いることで、第2の本発明の中空樹脂微粒子の屈折率を効果的に低くすることや、後述する極性媒体等の空隙内部への浸入を抑制することが可能である。

上記含フッ素系モノマーとしては特に限定されず、例えば、フルオロエチレン、ビニリ

デシフルオライド、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロ-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソール等のフルオロオレフィン類;トリフルオロエチルメタクリレート、パーフルオロオクチルエチル(メタ)アクリレート等の下記一般式(1)で表される(メタ)アクリル酸の一部分若しくは完全フッ素化アルキルエステル誘導体類、又は、(メタ)アクリル酸の一部分若しくは完全フッ素化ビニルエーテル類等が挙げられる。

[0063] [化1]



式中、 R^1 は水素原子、メチル基、又は、フッ素原子を表し、 m 、 n は自然数を表す。

[0064] 上記親油性反応成分Cとしてラジカル重合性モノマーを用いる場合は、反応触媒としてラジカル重合開始剤を含有することが好ましい。

上記ラジカル重合開始剤としては特に限定されず、例えば、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、ジ-*sec*-ブチルパーオキシカーボネート、*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ネート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサネート、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ヘキシルパーオキシベンゾネート、1, 1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)-3, 5, 5-トリメチルヘキサン、1, 1-ビス(*t*-ブチルペルオキシ)-2-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、及び、ベンゾイルパーオキサイド等の各種ケトンパーオキサイド、パーオキシケタール、ハイドロパーオキサイド、ジアルキルパーオキサイド、ジアシルパーオキサイド、パーオキシジカーボネート、パーオキシカーボネート、パーオキシエステル等の有機系過酸化物;2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-

アゾビス[N-(2-プロペニル)-2-メチルプロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス(N-ブチル-2-メチルプロピオンアミド)、2, 2'-アゾビス(N-シクロヘキシル-2-メチルプロピオンアミド)、ジメチル-2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)、VPS-0501(商品名、和光純薬工業社製)、VPS-1001(商品名、和光純薬工業社製)等のアゾ系開始剤;レドックス開始剤等が挙げられる。

- [0065] 上記親油性反応成分Cとして上述したようなものを用いることにより、第2の本発明の中空樹脂微粒子は低屈折率のものとなる。
- [0066] 上記親油性反応成分Cの配合量としては特に限定されないが、上記親油性反応成分A100重量部に対して好ましい下限は1重量部、好ましい上限は1000重量部である。1重量部未満であると、得られる中空樹脂微粒子に目的とする密閉性、屈折率、極性、結晶性等を十分に付与することができないことがあり、1000重量部を超えると、粒子形状が保てず、中空樹脂微粒子が得られなかったり、得られた中空樹脂微粒子の強度が極端に劣ったりすることがある。
- [0067] 第2の本発明の中空樹脂微粒子は、上記最外層と上記内側層とが密着した状態である。これは、電子顕微鏡(日本電子社製、「JEM-1200EXII」)等で確認することができる。
- [0068] このような第2の本発明の中空樹脂微粒子は、上記親水性反応成分Bを含有する極性媒体中に、親油性反応成分A及び親油性反応成分Cを含有する重合性液滴を分散させた分散液を調製する工程、上記重合性液滴表面の上記親油性反応成分Aと、上記極性媒体中の上記親水性反応成分Bとを反応させて、上記重合性液滴表面に最外層を形成する工程、及び、上記重合性液滴内部の上記親油性反応成分Cを反応させて内側層を形成する工程を有する方法により好適に製造することができる。このような第2の本発明の中空樹脂微粒子の製造方法もまた、本発明の1つである。以下、係る製造方法を、第2の本発明の中空樹脂微粒子の製造方法ともいう。
- [0069] 第2の本発明の中空樹脂微粒子の製造方法は、親水性反応成分Bを含有する極性媒体中に、親油性反応成分A及び親油性反応成分Cを含有する重合性液滴を分散させた分散液を調製する工程を有する。

上記分散液を調製する手順としては特に限定されず、上記極性媒体中に、上記親水性反応成分Bを加えた後、上記親油性反応成分A及び親油性反応成分Cを含有する重合性液滴を分散させてもよいし、上記極性媒体中に上記親油性反応成分A及び親油性反応成分Cを含有する重合性液滴を分散させた後、上記親水性反応成分Bを加えてもよい。

- [0070] 上記極性媒体としては特に限定されず、例えば、水、エタノール、メタノール、イソプロピルアルコール等の通常の懸濁重合法等に用いられるものを用いることができる。なお、上記親油性反応成分Aがポリイソシアネートである場合には、極性媒体として用いた水及び／又はアルコール自体が親水性反応成分Bとしても機能する。
- [0071] 上記分散液を調製する方法としては特に限定されず、例えば、高剪断力の乳化装置を用いることでナノメートルオーダーの重合性液滴の分散液を好適に調製することができる。このような高剪断力の乳化装置としては、例えば、オムニキサー、超音波ホモジナイザー、マイクロフレイダイザー等が挙げられる。
- [0072] 上記分散液を調製する際には、上記極性媒体中に各種添加剤を添加してもよく、例えば、ラウリル硫酸ナトリウム、高級アルコール硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸トリエタノールアミン、ラウリル硫酸アンモニウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸トリエタノールアミン、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸カリウム、アルケニルコハク酸ジカリウム、アルカンスルホン酸ナトリウム等のアニオン性乳化剤、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンミリスチルエーテル、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高級アルコールエーテル、ポリオキシエチレンアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテル、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタンモ

ノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、グリセロールモノステアレート、グリセロールモノステアレート、グリセロールモノオレエート等のノニオン性乳化剤、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、アルキルベンジルメチルアンモニウムクロライド等のカチオン性乳化剤、ラウリルベタイン、ステアリルベタイン、2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ラウリルジメチルアミノキサイド等の両性乳化剤、部分ケン化ポリ酢酸ビニル、セルロース誘導体、ポリ(メタ)アクリル酸、ポリ(メタ)アクリル酸共重合体、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、マリアリム、ポリスチレンスルホン酸等の高分子分散剤や、セチルアルコール等の分散助剤が挙げられる。

- [0073] 上記重合性液滴とは、上記親油性反応成分A及び親油性反応成分Cを均一溶解させたものである。上記重合性液滴の製造方法としては特に限定されず、例えば、上記親油性反応成分A及び親油性反応成分Cと必要に応じて添加される上記ラジカル重合開始剤等のその他の親油性反応成分とを計量・混合後、均一に溶解するまで攪拌する等の方法が挙げられる。
- [0074] 上記重合性液滴には、非重合性化合物を添加することが好ましい。上記非重合性化合物は、極性媒体中で安定した重合性液滴を形成させたり、親油性反応成分Aと親水性反応成分Bとの反応速度を制御したりする役割を有する。また、上記重合性液滴に非重合性化合物を添加することにより、後述する工程により調製した樹脂微粒子は、上記非重合性化合物(及び未反応の親油性反応成分A)が内包されることになり、このような樹脂微粒子から非重合性化合物(及び未反応の親油性反応成分A)を除くことで、高空隙率の中空樹脂微粒子を製造することができる。
- [0075] 上記非重合性化合物としては、上記親油性反応成分Aと親水性反応成分Bとの反応温度において液状であり、親油性反応成分A及び親油性反応成分Cと混合でき、親

油性反応成分A及び親油性反応成分Cと反応せず、かつ、加熱等により容易に蒸散させることができるものであれば特に限定されず、例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、キシレン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン、ヘプタデカン、ヘキサデカン、ヘプタデカン、オクタデカン、ノナデカン、エイコサン、酢酸エチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン、ジイソブチルケトン、塩化メチル、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素等の有機溶剤等が挙げられる。

上記非重合性化合物は単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

- [0076] 上記非重合性化合物のなかでも、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン、ヘプタデカン、ヘキサデカン、ヘプタデカン、オクタデカン、ノナデカン、エイコサン等の炭素数8〜20程度の高級アルカンや長鎖状の疎水性化合物は、極性媒体中で重合性液滴が合一することを効果的に抑制することができるため、これらの非重合性化合物とこれら以外の非重合性化合物とを適宜併用すると、ナノメートルオーダーの重合性液滴を安定して形成することができる。
- [0077] 上記非重合性化合物の配合量としては特に限定されないが、上記親油性反応成分A及び上記親油性反応成分C90重量部に対して好ましい下限は10重量部、好ましい上限は1000重量部である。10重量部未満であると、得られる中空樹脂微粒子の空隙率が低くなり十分な低屈折率を実現できないことがあり、1000重量部を超えると、非重合性化合物を除いたときに粒子形状が保てず、中空樹脂微粒子が得られなかったり、得られた中空樹脂微粒子の強度が極端に劣ったりすることがある。
- [0078] ナノメートルオーダーの重合性液滴を安定して形成することを目的として、炭素数8〜20程度の高級アルカンや長鎖状の疎水性化合物をそれら以外の非重合性化合物と併用して用いる場合には、その配合比は、親油性反応成分A及び親油性反応成分Cと非重合性化合物の合計量100重量部に対して好ましい下限が0.1重量部である。0.1重量部未満であると、重合性液滴の合一を効果的に抑制することができないことがある。
- [0079] 第2の本発明の本発明の中空樹脂微粒子の製造方法は、上記重合性液滴表面の上記親油性反応成分Aと、上記極性媒体中の上記親水性反応成分Bとを反応させ

て、上記重合性液滴表面に最外層を形成する工程を有する。

上記分散液を加熱して上記親油性反応成分Aと上記親水性反応成分Bとの反応温度にすることにより、上記親油性反応成分Aと上記親水性反応成分Bとを反応させることができ、樹脂を生成することができる。

このとき、親油性反応成分Aを含有する上記重合性液滴と親水性反応成分Bを含有する極性媒体とは相分離していることから、反応は上記重合性液滴と上記極性媒体との界面付近のみで起こり、生成した樹脂からなる最外層を有し、親油性反応成分Cを内包含する樹脂微粒子が形成される。

[0080] 第2の本発明の本発明の中空樹脂微粒子の製造方法は、上記重合性液滴内部の上記親油性反応成分Cを反応させて内側層を形成する工程を有する。

上記分散液を加熱して上記親油性反応成分Cの反応温度にすることにより、上記親油性反応成分Cを反応させることができる。

上述したように、上記親油性反応成分Aと上記親水性反応成分Bとの反応は、上記重合性液滴と上記極性媒体との界面付近のみで起こり、最外層を形成するため、上記親油性反応成分Cの反応により生成した樹脂は内側層を形成し、最外層と内側層との2層の樹脂層からなる複合外殻を有する中空樹脂微粒子が製造される。

[0081] なお、上記内側層を形成する工程は、上記反応触媒等により反応条件を制御することにより、上記最外層を形成する工程の前、中、後のいずれにおいても行うことができる。

[0082] このような第2の本発明の本発明の中空樹脂微粒子の製造方法において、製造される中空樹脂微粒子は、未反応の親油性反応成分Aと未反応の親油性反応成分Cとを内包する場合がある。この場合、第2の本発明の中空樹脂微粒子の製造方法は、更に、内包する上記未反応の親油性反応成分Aと未反応の親油性反応成分Cとを除去する工程を有することが好ましい。

上記樹脂微粒子に内包する未反応の親油性反応成分Aと未反応の親油性反応成分Cとを除去する方法としては特に限定されず、例えば、得られた中空樹脂微粒子の分散液に窒素、空気等の気体を吹き込む方法、中空樹脂微粒子を未反応の親油性反応成分A及び未反応の親油性反応成分Cの沸点以上に加熱する方法、系全体

を減圧する方法、未反応の親油性反応成分A及び未反応の親油性反応成分Cを溶媒で抽出する方法等が挙げられる。

上記抽出の際に用いる溶媒としては、親油性反応成分A及び親油性反応成分Cと相溶する溶媒であれば特に限定されないが、上述した非重合性化合物等が好適に用いられる。

なお、本工程により、上記樹脂微粒子に内包された溶剤等も除去することができる。

[0083] このような第2の本発明の中空樹脂微粒子の製造方法によると、少なくとも最外層と内側層との2層の樹脂層からなる複合外殻を有し、空隙率が30%以上である第2の本発明の中空樹脂微粒子を好適に製造することができる。

[0084] 有機骨格及び無機骨格を有し、屈折率が1.40以下である有機・無機ハイブリッド微粒子(以下、本発明のハイブリッド微粒子ともいう)もまた、本発明の1つである。

このような本発明のハイブリッド微粒子は、有機骨格によるネットワークにより耐アルカリ性に優れたものとなる。そのため、例えば、このような本発明のハイブリッド微粒子を用いて作製した反射防止フィルムは、汚れを拭き取る際に市販のアルカリ洗剤等を使用した場合でも、含有する本発明のハイブリッド微粒子がアルカリ洗剤に溶解することがなく、反射防止フィルムとしての性能が低下することがない。また、本発明のハイブリッド微粒子は、無機骨格を有することにより、耐熱性及び耐溶剤性に優れ、本発明のハイブリッド微粒子を用いて反射防止フィルムを作製する場合、その成膜時に溶剤を使用するとき等において、本発明のハイブリッド微粒子が後述する内部に空隙を有する中空構造であっても、溶剤により微粒子骨格が軟化することによる空隙の収縮、バインダー成分の空隙への浸入を効果的に防ぐことができる。更に、内部に空気相(屈折率=1.00)を有するようにすることで、屈折率を効果的に低くすることができるため、例えば、このような低屈折率のハイブリッド微粒子を含有するコーティング剤を用いてなる反射防止フィルムの屈折率も低くすることができる。

[0085] 本発明のハイブリッド微粒子の屈折率の上限は1.40である。1.40を超えると、本発明のハイブリッド微粒子を、例えば、反射防止フィルムに用いた場合には、外光等の入射光が反射するのを防止する効果が十分に得られなくなり、反射を防止するために必要な反射防止フィルムの厚さが必要以上に厚くなってしまう。好ましい上限は1.

35、より好ましい上限は1.30である。

- [0086] このような本発明のハイブリッド微粒子は、内部に空隙を有する中空構造であることが好ましい。内部に空隙を有することで本発明のハイブリッド微粒子の低屈折率は、より低いものとなる。
- [0087] 本発明のハイブリッド微粒子が内部に空隙を有する場合、空隙率の好ましい下限は30%である。30%未満であると、十分に低い屈折率を実現できないことがある。空隙率の好ましい上限としては特に限定されないが、形状の維持、及び、ある程度の強度を確保する必要があることから、好ましい上限は95%、より好ましい上限は70%である。
- [0088] このような中空構造のハイブリッド微粒子の合成方法としては特に限定されず、例えば、構造内部にビニル基を有する重合性シランカップリング剤と非重合性有機溶剤とを用いた乳化重合、滴下型の乳化重合、ソープフリー重合、マイクロエマルジョン重合、ミニエマルジョン重合、マイクロサスペンション重合；構造内部にエポキシ基やイソシアネート基、ウレイド基、アミノ基、メルカプト基、ハロゲン基を有するシランカップリング剤を用いた界面重合等が挙げられ、適宜の重合方法を用いて合成することができる。
- [0089] 上記構造内部にビニル基を有する重合性シランカップリング剤としては特に限定されず、例えば、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、p-スチリルメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。これらの構造内部にビニル基を有する重合性シランカップリング剤は、単独で用いられてもよく、任意の重合性モノマーと2種以上混合して用いられてもよい。
- [0090] 上記重合性モノマーとしては特に限定されず、単官能性モノマーとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、クミル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ミリスチル(メタ)アクリレート、パルミチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロニトリル、(

メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸、グリシジル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等の極性基含有(メタ)アクリル系モノマー;スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-クロロスチレン等の芳香族ビニルモノマー;酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル;塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン含有モノマー;ビニルピリジン、2-アクリロイルオキシエチルフタル酸、イタコン酸、フマル酸、エチレン、プロピレン、ポリジメチルシロキサンマクロモノマー等が挙げられる。

- [0091] 上記重合性モノマーの多官能性モノマーとしては特に限定されず、例えば、ジ(メタ)アクリレート、トリ(メタ)アクリレート、ジ又はトリアリル化合物、ジビニル化合物が挙げられる。これらは単独で用いられてもよく、2種類以上が併用されてもよい。なお、上記多官能性モノマーは、上記ハイブリッド微粒子のガラス転移温度(T_g)を高める、耐熱性・耐溶剤性を改善する目的で添加される。
- [0092] 上記ジ(メタ)アクリレートとしては特に限定されず、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。
- [0093] 上記トリ(メタ)アクリレートとしては特に限定されず、例えば、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート等が挙げられる。
- [0094] 上記ジ又はトリアリル化合物としては特に限定されず、例えば、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジアリルフタレート、ジアリルマレート、ジアリルフマレート、ジアリルサクシネート、トリアリルイソシアヌレート等が挙げられる。
- [0095] 上記ジビニル化合物としては特に限定されず、例えば、ジビニルベンゼン、ブタジエン等が挙げられる。
- [0096] 上記非重合性有機溶剤としては、上記構造内部にビニル基を有する重合性シランカップリング剤と混和し、かつ、重合温度において液状であるものであれば特に限定されないが、例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、デカン、

ヘキサデカン、トルエン、キシレン、酢酸エチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、1, 4-ジオキサン、塩化メチル、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素等の有機溶剤等が好適である。

- [0097] 上記構造内部にエポキシ基を有するシランカップリング剤としては特に限定されず、例えば、2-(3, 4エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。
- [0098] 上記構造内部にイソシアネート基を有するシランカップリング剤としては特に限定されず、例えば、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。
- [0099] 上記構造内部にウレイド基を有するシランカップリング剤としては特に限定されず、例えば、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。
- [0100] 上記構造内部にアミノ基を有するシランカップリング剤としては特に限定されず、例えば、N-2(アミノエチル)3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2(アミノエチル)3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2(アミノエチル)3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-(1, 3-ジメチルブチリデン)プロピルアミン-N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(ビニルベンジル)-2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシランの塩酸塩、特殊アミノシラン等が挙げられる。
- [0101] 上記構造内部にメルカプト基を有するシランカップリング剤としては特に限定されず、例えば、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。
- [0102] 上記構造内部にハロゲン基を有するシランカップリング剤としては特に限定されず、例えば、3-クロプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。
- [0103] これらの界面重合可能なシランカップリング剤は、単独で用いられてもよく、任意の界面重合反応性物質であるエポキシプレポリマー、イソシアネート、アミン、ハロゲン化合物、ポリメルカプタン、ポリクロライド等と2種以上混合して用いられてもよい。
- 上記シランカップリング剤を上記界面重合反応性物質と混合して用いられる場合、上記シランカップリング剤は、上記界面重合反応性物質の反応初期から添加されてい

てもよく、上記界面重合反応性物質の反応後半に添加されてもよい。上記シランカップリング剤が上記界面重合反応性物質の反応後半に添加された場合、得られる本発明のハイブリッド微粒子を構成する樹脂は、上記シランカップリング剤で架橋された構造となる。

- [0104] 上記エポキシプレポリマーは親油性を有し、アミンやポリカルボン酸、酸無水物、ポリチオール、フェノール樹脂と反応して樹脂を与える。

上記エポキシプレポリマーとしては特に限定されず、例えば、ビスフェノールA型、レゾルシン型、ビスフェノールF型、テトラフェニルメタン型、ノボラック型、ポリアルコール型、ポリグリコール型、グリセリントリエーテル型、グリシジルエーテル型、グリシジリエステル型、グリシジリアミン型、脂肪族型、脂環式型、アミノフェノール型、ヒダトイン型、イソシアヌレート型、ビフェノール型、ナフタレン型、又は、これらの水添化物、フッ素化物等が挙げられる。

- [0105] このようなエポキシプレポリマーのエポキシ当量としては特に限定されないが、好ましい上限は500である。エポキシ当量の上限が500のエポキシプレポリマーを用いることで、架橋度の高い耐熱性・耐溶剤性・強度に優れた樹脂を得ることができる。より好ましい上限は200である。

- [0106] エポキシ当量の上限が200のエポキシプレポリマーとしては特に限定されず、例えば、エポトートYD115、エポトートYD127、エポトートYD128(商品名、いずれも東都化成社製)、エピコート825、エピコート827、エピコート828(商品名、いずれもジャパンエポキシレジン社製)、EPICLON 840、EPICLON 850(商品名、いずれも大日本インキ化学社製)等のビスフェノールA型エポキシ樹脂;エポトートYDF-170、エポトートYDF175S(商品名、いずれも東都化成社製)、エピコート806、エピコート807(商品名、いずれもジャパンエポキシレジン社製)、EPICLON 830、EPICLON 835(商品名、いずれも大日本インキ化学社製)等のビスフェノールF型エポキシ樹脂;エポトートYDPN-638、エポトートYDCN-701、エポトートYDCN-702、エポトートYDCN-703、エポトートYDCN-704、エポトートYDCN-500(商品名、いずれも東都化成社製)、エピコート152、エピコート154(商品名、いずれもジャパンエポキシレジン社製)、EPICLON N-655、EPICLON N-740、EPICLON

N-770、EPICLON N-775、EPICLON N-865(商品名、いずれも大日本インキ化学社製)等のノボラック型エポキシ樹脂;エポトートYH-434、エポトートYH434-L(商品名、いずれも東都化成社製)、エピコート1031S、エピコート1032H60、エピコート604、エピコート630(商品名、いずれもジャパンエポキシレジン社製)、EPICLON 430(商品名、大日本インキ化学社製)、TETRAD-X、TETRAD-C(商品名、いずれも三菱ガス化学社製)等の特殊多官能タイプ;エピコートYX4000、エピコートYL6121H、エピコートYL6640、エピコートYL6677(商品名、いずれもジャパンエポキシレジン社製)等のビフェニル型エポキシ樹脂;エポトートYH-300、エポトートYH301、エポトートYH-315、エポトートYH-324、エポトートYH-325(商品名、いずれも東都化成社製)等の脂肪族ポリグリシジルエーテル型エポキシ樹脂;エポトートYDC-1312、エポトートYSLV-80XY(商品名、いずれも東都化成社製)等の結晶性エポキシ樹脂;EPICLON HP-4032、EPICLON EXA-4700(商品名、いずれも大日本インキ化学社製)等のナフタレン型エポキシ樹脂;エピコート191P、エピコートYX310(商品名、いずれもジャパンエポキシレジン社製)、EPICLON HP-820(商品名、大日本インキ化学社製)等の特殊機能型エポキシ樹脂;EPICLON 725(商品名、大日本インキ化学社製)等の反応性希釈剤等が挙げられる。

- [0107] また、エポキシ当量が200を超え500以下のエポキシプレポリマーとしては特に限定されず、例えば、エポトートYD134、エポトートYD011(商品名、いずれも東都化成社製)、エピコート801、エピコート1001(商品名、いずれもジャパンエポキシレジン社製)、EPICLON860、EPICLON1050、EPICLON1055(商品名、いずれも大日本インキ化学社製)等のビスフェノールA型エポキシ樹脂;エポトートYDF-2001(商品名、東都化成社製)等のビスフェノールF型エポキシ樹脂;EPICLON N-660、EPICLON N-665、EPICLON N-670、EPICLON N-673、EPICLON N-680、EPICLON N-695(商品名、いずれも大日本インキ化学社製)等のノボラック型エポキシ樹脂;エピコート157S70(商品名、ジャパンエポキシレジン社製)、EPICLON5500(商品名、大日本インキ化学社製)等の特殊多官能タイプ;エポトートYDB-360、エポトートYDB-400、エポトートYDB405(商品名、いずれも東都化

成社製)、EPICLON152、EPICLON153(商品名、いずれも大日本インキ化学社製)等の臭素化エポキシ樹脂;エポトートYD-171(商品名、東都化成社製)、エピコート871(商品名、ジャパンエポキシレジン社製)、EPICLONTSR-960、EPICLON TSR-601(商品名、いずれも大日本インキ化学社製)等の可とう性エポキシ樹脂;エポトートST-3000(商品名、東都化成社製)、エピコートYX8000、エピコートYX8034(商品名、いずれもジャパンエポキシレジン社製)等の水添型エポキシ樹脂;EPICLON HP-7200(商品名、大日本インキ化学社製)等のジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂等が挙げられる。

これらのエポキシプレポリマーは、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

- [0108] なお、エポキシ当量が500を超えるエポキシプレポリマーとしては、例えば、エポトートYD-012、エポトートYD-013、エポトートYD-014、エポトートYD-017、エポトートYD-019(商品名、いずれも東都化成社製)、エピコート1002、エピコート1003、エピコート1055、エピコート1004、エピコート1007、エピコート1009、エピコート1010(商品名、いずれもジャパンエポキシレジン社製)、EPICLON3050、EPICLON4050、EPICLON AM-020-P、EPICLON AM-030-P、EPICLON AM-040-P、EPICLON 7050、EPICLON HM-091、EPICLON HM-101(商品名、いずれも大日本インキ化学社製)等のビスフェノールA型エポキシ樹脂;エポトートYDF-2004(商品名、東都化成社製)、エピコート4004P、エピコート4007P、エピコート4010P、エピコート4110、エピコート4210(商品名、いずれもジャパンエポキシレジン社製)等のビスフェノールF型エポキシ樹脂;エポトートYDB-405(商品名、東都化成社製)、EPICLON1123P-75M(商品名、大日本インキ化学社製)等の臭素化エポキシ樹脂;エポトートYD-172(商品名、東都化成社製)、エピコート872(商品名、ジャパンエポキシレジン社製)、EPICLON1600-75X(商品名、大日本インキ化学社製)等の可とう性エポキシ樹脂;エポトートST-4000D(商品名、東都化成社製)等の水添型エポキシ樹脂;EPICLON5800(商品名、大日本インキ化学社製)等の多官能型エポキシ樹脂等が挙げられる。

- [0109] 上記イソシアネートとしては特に限定されず、例えば、ビュレット型、アダクト型、イソシ

アヌレート型等が挙げられる。

- [0110] 上記アミンとしては特に限定されず、例えば、エチレンジアミン及びその付加物、ジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ジブチルアミノプロピルアミン、ヘキサメチレンジアミン及びその変性品、N-アミノエチルピペラジン、ビス-アミノプロピルピペラジン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、ビス-ヘキサメチレントリアミン、ジシアンジアミド、ジアセトアクリルアミド、各種変性脂肪族ポリアミン、ポリオキシプロピレンジアミン等の脂肪族アミン; 3, 3'-ジメチル4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、3-アミノ-1-シクロヘキシルアミノプロパン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、イソホロレンジアミン、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、N-ジメチルシクロヘキシルアミン等の脂環族アミン及びその変性物; 4, 4'-ジアミノジフェニルメタン(メチレンジアニリン)、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、ジアミノジフェニルスルホン、m-フェニレンジアミン、2, 4'-トルイレンジアミン、m-トルイレンジアミン、o-トルイレンジアミン、メタキシリレンジアミン、キシリレンジアミン等の芳香族アミン及びその変性物; その他特殊アミン変性物、アミドアミン、アミノポリアミド樹脂等のポリアミドアミン、ジメチルアミノメチルフェノール、2, 4, 6-トリ(ジメチルアミノメチル)フェノール、トリ(ジメチルアミノメチル)フェノールのトリ-2エチルヘキサン塩等の3級アミン類及びその錯化合物、ケチミン、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-イソプロピルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾールトリメリテート、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾールトリメリテート、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾールトリメリテート、2, 4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1)']-エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-[2'-ウンデシルイミダゾリル-(1)']-エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-[2'-エチル-4'-メチルイミダゾリル-(1)']-エチル-s-トリアジン、1-ドデシル-2-メチル-3-ベンジ

ルイミダゾリウムクロリド、1, 3-ジベンジル-2-メチルイミダゾリウムクロリド、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4, 5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニル-4, 5-ジ(シアノエトキシメチル)イミダゾール、2-メチルイミダゾールとトリアジン複合物、2-フェニルイミダゾールとトリアジン複合物等のイミダゾール類;イソフタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド等のヒドラジド類、エポキシ樹脂のアミノ付加物等のアミノ基含有プレポリマー等が挙げられる。

[0111] 上記ハロゲン化物としては特に限定されず、例えば、アジポイルジクロライド、フタロイルジクロライド、テレフタロイルジクロライド、1, 4-シクロヘキサンジカルボニルクロライド等の二塩基酸ハロゲン化物が挙げられる。

[0112] 上述した本発明の及び第2の本発明の中空樹脂微粒子、並びに、本発明のハイブリッド微粒子(以下、これらをまとめて本発明に係る微粒子ともいう)を適当なバインダーに分散させることで、反射防止フィルム等を製造するための反射防止性樹脂組成物を製造することができる。このような本発明に係る微粒子を含有する反射防止性樹脂組成物もまた、本発明の1つである。

[0113] 本発明に係る微粒子を分散させる上記バインダーとしては、透明かつ成膜可能な材料であれば特に限定されず、例えば、樹脂等の有機系材料、無機系材料、重合可能なモノマー溶液等が挙げられる。

上記有機系材料としては特に限定されず、例えば、トリアセチルセルロース、ジアセチルセルロース、プロピオニルセルロース、ブタノイルセルロース、アセチルプロピオニルセルロースアセテート、ニトロセルロース等のセルロース誘導体;ポリアミド、ポリカーボネート;ポリエチレンテレフタレート、ポリ-1, 4-シクロヘキサンジメチレンテレフタレート、ポリエチレン1, 2-ジフェノキシエタン-4, 4-ジカルボキシレート、ポリブチレンテレフタレート及びポリエチレンナフタレート等のポリエステル;ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリメチルペンテン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリエーテルイミド、ポリメチルメタクリレート、又は、これらの各種含フッ素体等の比較的屈折率の透明樹脂等が挙げられる。

なお、上記バインダーとして透明樹脂を用いる場合には、ガラス転移温度が本発明

の中空樹脂微粒子のガラス転移温度よりも低いものを用いることが好ましい。これにより、十分な膜強度を得ることができる。

[0114] 上記無機系材料としては特に限定されず、例えば、各種元素のアルコキシド、有機酸の塩、配位性化合物と結合した配位化合物が挙げられ、具体的には、例えば、チタンテトラエトキシド、チタンテトラ-*i*-プロポキシド、チタンテトラ-*n*-プロポキシド、チタンテトラ-*n*-ブトキシド、チタンテトラ-*sec*-ブトキシド、チタンテトラ-*tert*-ブトキシド、アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリ-*i*-プロポキシド、アルミニウムトリブトキシド、アンチモントリエトキシド、アンチモントリブトキシド、ジルコニウムテトラエトキシド、ジルコニウムテトラ-*i*-プロポキシド、ジルコニウムテトラ-*n*-プロポキシド、ジルコニウムテトラ-*n*-ブトキシド、ジルコニウムテトラ-*sec*-ブトキシド、ジルコニウムテトラ-*tert*-ブトキシド等の金属アルコレート化合物；ジ-イソプロポキシチタニウムビスアセチルアセトネート、ジブトキシチタニウムビスアセチルアセトネート、ジエトキシチタニウムビスアセチルアセトネート、ビスアセチルアセトンジルコニウム、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムジ-*n*-ブトキシドモノエチルアセトアセテート、アルミニウムジ-*i*-プロポキシドモノメチルアセトアセテート、トリ-*n*-ブトキシドジルコニウムモノエチルアセトアセテート等のキレート化合物；炭酸ジルコニールアンモニウム又はジルコニウムを主成分とする活性無機ポリマー等が挙げられる。

[0115] 上記重合可能なモノマー溶液における重合可能なモノマーとしては、透明なものであれば特に限定されず、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、クミル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ミリスチル(メタ)アクリレート、パルミチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソボニル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート；(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸、グリシジル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等の極性基含有(メタ)アクリル系モノマー；スチレン、 α -メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-クロロスチレン等の芳香族ビニルモノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル；塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン含有モノマー；ビニルピリジン、2-アクリロイルオキシエチルフタル酸、イタコン酸、フマル酸、エチレン、ブ

ロピレン等が挙げられる。

これらのモノマーは単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

- [0116] 上記重合可能なモノマー溶液は、膜強度を向上させる目的で多官能モノマーを含有してもよい。

上記多官能モノマーとしては特に限定されず、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート等のジ(メタ)アクリレート;トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート等のトリ(メタ)アクリレート;ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート等のテトラ(メタ)アクリレート;ペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等のヘキサ(メタ)アクリレート;ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジアリルフタレート、ジアリルマレート、ジアリルフマレート、ジアリルサクシネート、トリアリルイソシアヌレート等のジ又はトリアリル化合物;ジビニルベンゼン、ブタジエン等のジビニル化合物等が挙げられる。

これらの多官能モノマーは単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

- [0117] 本発明に係る微粒子と上記バインダーとの配合比率としては特に限定されないが、本発明に係る微粒子の配合量の好ましい下限が5体積%、好ましい上限が95体積%である。5体積%未満であると、例えば、本発明の反射防止性樹脂組成物を用いてなる反射防止フィルムの屈折率を十分に低くできないことがあり、95体積%を超えると、上記反射防止フィルムの機械強度が劣ることがある。より好ましい下限は30体積%、より好ましい上限は90体積%であり、更に好ましい下限は50体積%、更に好ましい上限は80体積%である。

- [0118] 本発明の反射防止性樹脂組成物は、上記バインダーとして硬化型のものを用いる場合には、バインダー中に本発明に係る微粒子が懸濁したエマルジョンであってもよく、また、それ以外の場合には適宜の揮発性溶媒に希釈したものであってもよい。
- 上記揮発性溶媒としては特に限定されないが、組成物の安定性、濡れ性、揮発性等から、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、2-メトキシエタ

ノール等のアルコール類;アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチル等のケトン類;酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類;ジイソプロピルエーテル等のエーテル類;エチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコール等のグリコール類;エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルカルビトール、ブチルカルビトール等のグリコールエーテル類;ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素類;ハロゲン化炭化水素;ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素;N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド等が好適に用いられる。これらの揮発性溶媒は単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

- [0119] また、上述した本発明の反射防止性樹脂組成物は、反射防止フィルムを製造するための反射防止フィルム用コーティング剤として用いることができる。このような本発明の反射防止性樹脂組成物からなる反射防止フィルム用コーティング剤もまた、本発明の1つである。

更に、本発明の反射防止フィルム用コーティング剤を用いてなる反射防止フィルムもまた、本発明の1つである。

- [0120] 本発明の反射防止フィルムを製造する方法としては特に限定されず、例えば、本発明の反射防止フィルム用コーティング剤を離型フィルム等上、又は、直接透明基板上に塗工した後、乾燥する方法が挙げられる。

本発明の反射防止用コーティング剤を塗工する方法としては特に限定はされず、例えば、ディップコーティング法、スピンコーティング法、フローコーティング法、スプレーコーティング法、ロールコーティング法、グラビアロールコーティング法、エアドクターコーティング法、プレードコーティング法、ワイヤードクターコーティング法、ナイフコーティング法、リバースコーティング法、トランスファロールコーティング法、マイクログラビアコーティング法、キスクーティング法、キャストコーティング法、スロットオリフィスコーティング法、カレンダーコーティング法、ダイコーティング法等が挙げられる。

- [0121] 本発明の反射防止フィルム用コーティング剤を離型フィルム等上、又は、直接透明基板上に、上述した方法により塗工した後、加熱乾燥等により塗膜を形成し、その後、加熱、加湿、紫外線照射、電子線照射等を行い、上記塗膜を硬化させることにより、本発明の反射防止フィルムが得られる。

[0122] 本発明の反射防止フィルムは、表面が平滑であることが好ましい。なお、本明細書において表面が平滑とは、JIS B 0601に規定される方法により算出した表面荒れRzが $0.2\mu\text{m}$ 以下であることを意味する。

表面が平滑であることにより本発明の反射防止フィルムは、表面での光の乱反射によって全体が白っぽくなることなく、また、表面に指紋、皮脂、汗、化粧品等の汚れが付着しにくく、一度付着した汚れも容易に除去することができる。

[0123] 本発明の反射防止フィルムは、本発明の反射防止フィルム用コーティング剤を用いてなる層の他に、更に、基材層を有していてもよい。基材層を有することにより、本発明の反射防止フィルムは機械的強度が向上し、取扱い性が向上する。

上記基材層としては透明であれば特に限定されないが、成形性や機械的強度の点から、例えば、上記バインダーとして用いることができる透明樹脂等からなるものが好適である。

[0124] 本発明の反射防止フィルムの厚さとしては特に限定されないが、好ましい下限は 50nm 、好ましい上限は 200nm である。 50nm 未満であると、耐擦傷性が不充分となることがあり、 200nm を超えると、フィルムが割れやすくなることがある。

また、本発明の反射防止フィルムが上記基材層を有する場合、基材層の厚さとしては特に限定されないが、好ましい下限は $3\mu\text{m}$ 、好ましい上限は $7\mu\text{m}$ である。 $3\mu\text{m}$ 未満であると、本発明の反射防止フィルムの強度が劣ることがあり、 $7\mu\text{m}$ を超えると、本発明の反射防止フィルムの透明性が劣り、内部の視覚情報が見えにくくなることがある。

発明の効果

[0125] 本発明によれば、低屈折率の反射防止層を構成する微粒子として用いたときに、バインダー成分への分散性に優れ、光の乱反射を防止するとともに、アルカリ耐性が高い反射防止層を得ることができる中空樹脂微粒子、有機・無機ハイブリッド微粒子、及び、中空樹脂微粒子の製造方法を提供することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0126] 以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

[0127] (実施例1)

(1) 中空樹脂微粒子の調製

ポリイソシアネート成分としてデュラネート21S(旭化成ケミカルズ社製) 30重量部と非重合性化合物としてトルエン70重量部を混合・攪拌した混合溶液の全量を、水溶性乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム2重量部と分散助剤としてセチルアルコール2重量部とを含有するイオン交換水400重量部に添加し、超音波ホモジナイザーにて60分間強制乳化して、平均粒子径50nmの重合性液滴が分散した分散液を調製した。

攪拌機、ジャケット、還流冷却器及び温度計を備えた20L容の重合器を用い、重合器内を減圧して容器内の脱酸素を行った後、窒素置換して内部を窒素雰囲気とした後、得られた分散液を投入し、重合器を80℃まで昇温して重合を開始した。4時間重合し、その後1時間の熟成期間をおいた後、重合器を室温まで冷却した。

得られたスラリーを分画分子量1万のセルロース膜を用いて透析し、過剰な界面活性剤や無機塩類を除去し、更に濾過にて凝集粒子及び不溶分を除去した。得られた樹脂微粒子を、真空乾燥して中空樹脂微粒子を得た。

得られた中空樹脂微粒子を電子顕微鏡(日立ハイテクノロジーズ社製、「S-3500N」)を用いて観察したところ、その形状はほぼ真球状であった。

[0128] (2) 反射防止フィルム用コーティング剤の調製及び反射防止フィルムの形成

バインダーとしてポリメチルメタクリレート100体積部に対して、得られた中空樹脂微粒子100体積部と希釈溶媒としてトルエン800体積部とを混合して反射防止フィルム用コーティング剤を調製した。

得られた反射防止フィルム用コーティング剤をトリアセチルセルロース(TAC)フィルム上に塗布し、120℃、10分間乾燥して、厚さ100nmの反射防止フィルムを形成した。

[0129] (実施例2)

ポリイソシアネート成分としてデュラネート21S(旭化成ケミカルズ社製) 30重量部と非重合性化合物としてトルエン70重量部を混合・攪拌した混合溶液の全量を、ポリオール成分としてエチレングリコール10重量部、水溶性乳化剤としてドデシルベンゼン

スルホン酸ナトリウム2重量部及び分散助剤としてセチルアルコール2重量部を含有するイオン交換水390重量部に添加し、超音波ホモジナイザーにて60分間強制乳化して、平均粒子径60nmの重合性液滴が分散した分散液を調製した。

攪拌機、ジャケット、還流冷却器及び温度計を備えた20L容の重合器を用い、重合器内を減圧して容器内の脱酸素を行った後、窒素置換して内部を窒素雰囲気とした後、得られた分散液を投入し、重合槽を80℃まで昇温して重合を開始した。4時間重合し、その後1時間の熟成期間をおいた後、重合槽を室温まで冷却した。

得られたスラリーを分画分子量1万のセルロース膜を用いて透析し、過剰な界面活性剤や無機塩類を除去し、更に濾過にて凝集粒子及び不溶分を除去した。

得られた樹脂微粒子を、真空乾燥して、中空樹脂微粒子を得た。

得られた中空樹脂微粒子を電子顕微鏡(日立ハイテクノロジーズ社製、「S-3500N」)を用いて観察したところ、その形状はほぼ真球状であった。

得られた中空樹脂微粒子を用いた以外は実施例1と同様の方法により反射防止フィルム用コーティング剤を調製し、反射防止フィルムを形成した。

[0130] (実施例3)

エポキシプレポリマー成分としてエピコート828(ジャパンエポキシレジン社製)30重量部と非重合性有機溶剤としてトルエン70重量部を混合・攪拌した混合溶液の全量を、アミン成分としてジエチレントリアミン10重量部、水溶性乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム2重量部及び分散助剤としてセチルアルコール2重量部を含有するイオン交換水390重量部に添加し、超音波ホモジナイザーにて60分間強制乳化して、平均粒子径65nmの重合性液滴が分散した分散液を調製した。

攪拌機、ジャケット、還流冷却器及び温度計を備えた20L容の重合器を用い、重合器内を減圧して容器内の脱酸素を行った後、窒素置換して内部を窒素雰囲気とした後、得られた分散液を投入し、重合器を80℃まで昇温して重合を開始した。4時間重合し、その後1時間の熟成期間をおいた後、重合器を室温まで冷却した。

得られたスラリーを分画分子量1万のセルロース膜を用いて透析し、過剰な界面活性剤や無機塩類を除去し、更に濾過にて凝集粒子及び不溶分を除去した。

得られた樹脂微粒子を、真空乾燥して、中空樹脂微粒子を得た。

得られた中空樹脂微粒子を電子顕微鏡(日立ハイテクノロジーズ社製、「S-3500N」)を用いて観察したところ、その形状はほぼ真球状であった。

得られた中空樹脂微粒子を用いた以外は実施例1と同様の方法により反射防止フィルム用コーティング剤を調製し、反射防止フィルムを形成した。

[0131] (実施例4)

エポキシプレポリマー成分としてエピコート828(ジャパンエポキシレジン社製)50重量部、トルエン50重量部、アミン成分としてジエチレントリアミン10重量部、水溶性乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム2重量部及び分散助剤としてセチルアルコール2重量部を含有するイオン交換水390重量部に添加し、超音波ホモジナイザーにて60分間強制乳化して、平均粒子径72nmの重合性液滴が分散した分散液を調製した。

攪拌機、ジャケット、還流冷却器及び温度計を備えた20L容の重合器を用い、重合器内を減圧して容器内の脱酸素を行った後、窒素置換して内部を窒素雰囲気とした後、得られた分散液を投入し、重合槽を80℃まで昇温して重合を開始した。4時間重合し、その後1時間の熟成期間をおいた後、重合槽を室温まで冷却した。

得られたスラリーを分画分子量1万のセルロース膜を用いて透析し、過剰な界面活性剤や無機塩類を除去し、更に濾過にて凝集粒子及び不溶分を除去した。

得られた樹脂微粒子を、真空乾燥して、中空樹脂微粒子を得た。

得られた中空樹脂微粒子を電子顕微鏡(日立ハイテクノロジーズ社製、「S-3500N」)を用いて観察したところ、その形状はほぼ真球状であった。

得られた中空樹脂微粒子を用いた以外は実施例1と同様の方法により反射防止フィルム用コーティング剤を調製し、反射防止フィルムを形成した。

[0132] (実施例5)

エポキシプレポリマー成分としてエピコート828(ジャパンエポキシレジン社製)30重量部と非重合性有機溶剤としてトルエン65重量部及びヘキサデカン5重量部を混合・攪拌した混合溶液の全量を、アミン成分としてジエチレントリアミン10重量部、水溶性乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム2重量部及び分散助剤としてセチルアルコール2重量部を含有するイオン交換水390重量部に添加し、超音波ホモ

ジナイザーにて60分間強制乳化して、平均粒子径42nmの重合性液滴が分散した分散液を調製した。

攪拌機、ジャケット、還流冷却器及び温度計を備えた20L容の重合器を用い、重合器内を減圧して容器内の脱酸素を行った後、窒素置換して内部を窒素雰囲気とした後、得られた分散液を投入し、重合槽を80℃まで昇温して重合を開始した。4時間重合し、その後1時間の熟成期間をおいた後、重合槽を室温まで冷却した。

得られたスラリーを分画分子量1万のセルロース膜を用いて透析し、過剰な界面活性剤や無機塩類を除去し、更に濾過にて凝集粒子及び不溶分を除去した。

得られた樹脂微粒子を、真空乾燥して、中空樹脂微粒子を得た。

得られた中空樹脂微粒子を電子顕微鏡(日立ハイテクノロジーズ社製、「S-3500N」)を用いて観察したところ、その形状はほぼ真球状であった。

得られた中空樹脂微粒子を用いた以外は実施例1と同様の方法により反射防止フィルム用コーティング剤を調製し、反射防止フィルムを形成した。

[0133] (比較例1)

低屈折率粒子として、平均粒子径60nm、屈折率1.36の多孔性シリカ粒子の表面を有機珪素化合物で被覆したものをを用いた以外は、実施例1と同様の方法により反射防止フィルム用コーティング剤を調製し、反射防止フィルムを形成した

[0134] (実施例6)

エポキシプレポリマー成分(親油性反応成分A)としてエピコート828(ジャパンエポキシレジン社製)20重量部とラジカル重合性モノマー成分(親油性反応成分C)としてパーフルオロオクチルエチルメタクリレート10重量部、重合開始剤としてアゾビスイソブチルニトリル1重量部、非重合性有機溶剤としてトルエン65重量部、ヘキサデカン5重量部を混合・攪拌した混合溶液の全量を、アミン成分(親水性反応成分B)としてジエチレントリアミン10重量部、水溶性乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム2重量部を含有するイオン交換水390重量部に添加し、超音波ホモジナイザーにて60分間強制乳化して、平均粒子径78nmの重合性液滴が分散した分散液を調製した。

攪拌機、ジャケット、還流冷却器及び温度計を備えた20L容の重合器を用い、重合

器内を減圧して容器内の脱酸素を行った後、窒素置換して内部を窒素雰囲気とし、得られた分散液を投入し、重合器を80℃まで昇温して重合を開始した。4時間重合し、その後1時間の熟成期間をおいた後、重合器を室温まで冷却した。

得られたスラリーを分画分子量1万のセルロース膜を用いて透析し、過剰な界面活性剤や無機塩類を除去し、更に濾過にて凝集粒子及び不溶分を除去した。

得られた樹脂微粒子を、真空乾燥して、中空樹脂微粒子を得た。

得られた中空樹脂微粒子を電子顕微鏡(日立ハイテクノロジーズ社製、「S-3500N」)を用いて観察したところ、その形状はほぼ真球状であった。また、得られた中空樹脂微粒子を電子顕微鏡(日本電子社製、「JEM-1200EXII」)で観察したところ、2重構造を有するものであった。

得られた中空樹脂微粒子を用いた以外は、実施例1と同様の方法により反射防止フィルム用コーティング剤を調製し、反射防止フィルムを形成した。

[0135] (実施例7)

ポリイソシアネート成分(親油性反応成分A)としてデュラネート21S(旭化成ケミカルズ社製)20重量部とラジカル重合性モノマー成分(親油性反応成分C)としてパーフルオロオクチルエチルメタクリレート10重量部、重合開始剤としてアゾビスイソブチルニトリル1重量部、非重合性化合物としてトルエン65重量部、ヘキサデカン5重量部を混合・攪拌した混合溶液の全量を、ポリオール成分(親水性反応成分B)としてエチレングリコール10重量部、水溶性乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム2重量部を含有するイオン交換水390重量部に添加し、超音波ホモジナイザーにて60分間強制乳化して、平均粒子径65nmの重合性液滴が分散した分散液を調製した。

攪拌機、ジャケット、還流冷却器及び温度計を備えた20L容の重合器を用い、重合器内を減圧して容器内の脱酸素を行った後、窒素置換して内部を窒素雰囲気とし、得られた分散液を投入し、重合器を80℃まで昇温して重合を開始した。4時間重合し、その後1時間の熟成期間をおいた後、重合器を室温まで冷却した。

得られたスラリーを分画分子量1万のセルロース膜を用いて透析し、過剰な界面活性剤や無機塩類を除去し、更に濾過にて凝集粒子及び不溶分を除去した。

得られた樹脂微粒子を、真空乾燥して、中空樹脂微粒子を得た。

得られた中空樹脂微粒子を電子顕微鏡(日立ハイテクノロジーズ社製、「S-3500N」)を用いて観察したところ、その形状はほぼ真球状であった。また、得られた中空樹脂微粒子を電子顕微鏡(日本電子社製、「JEM-1200EXII」)で観察したところ、2重構造を有するものであった。

得られた中空樹脂微粒子を用いた以外は実施例1と同様の方法により反射防止フィルム用コーティング剤を調製し、反射防止フィルムを形成した。

[0136] (実施例8)

(1) 有機・無機ハイブリッド微粒子の作製

攪拌機、ジャケット、還流冷却器及び温度計を備えた20L容の重合器に、pH9に調整した極性溶媒としてのイオン交換水に乳化剤を添加して、攪拌を開始した。

重合器内を減圧して容器内の脱酸素を行った後、窒素により圧力を大気圧まで戻して、内部を窒素雰囲気とした。

重合器を80℃まで昇温した後、極性溶媒中に重合性シランカップリング剤と重合性モノマー、非重合性有機溶剤としての酢酸エチル、重合開始剤としてのアゾビスイソブチロニトリル混合溶液を、ローターステーター型のホモジナイザーを用いてナノサイズに乳化して平均粒子径62nmの重合性液滴が分散した分散液を調製し、重合性液滴の重合を行った。

その後、酢酸により系のpHを5に再調整し、4時間熟成した後、重合器を室温まで冷却してスラリーを得た。

得られたスラリーを分画分子量1万のセルロース膜を用いて透析し、過剰な界面活性剤や無機塩類を除去し、更に濾過にて凝集粒子及び不溶分を除去し、有機・無機ハイブリッド微粒子を作製した。

得られた有機・無機ハイブリッド微粒子を用いた以外は実施例1と同様の方法により反射防止フィルム用コーティング剤を調製し、反射防止フィルムを形成した。

[0137] (実施例9)

エポキシプレポリマー成分としてエピコート828(ジャパンエポキシレジン社製)30重量部と非重合性有機溶剤としてトルエン65重量部及びヘキサデカン5重量部を混合

・攪拌した混合溶液の全量を、アミン成分としてジエチレントリアミン7重量部、水溶性乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム2重量部及び分散助剤としてセチルアルコール2重量部を含有するイオン交換水390重量部に添加し、超音波ホモジナイザーにて60分間強制乳化して、平均粒径63nmの重合性液滴が分散した分散液を調製した。

攪拌機、ジャケット、還流冷却器及び温度計を備えた20L容の重合器を用い、重合器内を減圧して容器内の脱酸素を行った後、窒素置換して内部を窒素雰囲気とした後、得られた分散液を投入し、重合器を80℃まで昇温して重合を開始した。4時間重合し、無機架橋のためのアミン成分としてN-2(アミノエチル)3-アミノプロピルトリメキシシランを3重量部加え更に4時間重合した。その後1時間の熟成期間をおいた後、重合器を室温まで冷却した。

得られたスラリーを分画分子量1万のセルロース膜を用いて透析し、過剰な界面活性剤や無機塩類を除去し、更に濾過にて凝集粒子及び不溶分を除去し有機・無機ハイブリッド微粒子を作製した。

得られた有機・無機ハイブリッド微粒子を用いた以外は実施例1と同様の方法により反射防止フィルム用コーティング剤を調製し、反射防止フィルムを形成した。

[0138] (比較例2)

特開平1-185311号公報に開示された方法に従って、平均粒子径98nmの多孔性樹脂粒子を作製した。

実施例8で作製した有機・無機ハイブリッド微粒子の代わりに多孔性樹脂粒子を用いた以外は、実施例8と同様にして反射防止フィルム用コーティング剤を調製し、反射防止フィルムを製造した。

[0139] (評価)

実施例1〜7及び比較例1で得た、中空樹脂微粒子(低屈折率粒子)及び反射防止フィルム、並びに、実施例8、9及び比較例2で得た有機・無機ハイブリッド微粒子について、以下の方法により評価を行った。結果を表1に示した。

[0140] (1)微粒子の平均粒子径及び粒子径のCV値の測定

動的光散乱式粒度分布計(Particle Sizing Systems社製、「NICOMP model

380 ZLS-S))を用いて、各実施例及び比較例で得られた微粒子の体積平均粒子径及び粒子径のCV値を測定した。

[0141] (2) 反射防止フィルムの反射率の測定

基材フィルム面をサンドペーパーでこすり、艶消しの黒色塗料を塗布した後、分光光度計(島津製作所社製、「UV-3101PC」)を用いて、光波長550nmの光の入射角5°での片面の反射率を測定した。

[0142] (3) 微粒子の屈折率及び空隙率の測定

反射防止フィルムの反射率の値より見積もられた反射防止層の屈折率、粒子を用いないバインダーのみの屈折率、及び、反射防止層に添加された粒子の割合から、粒子の屈折率を算出した。

得られた粒子の屈折率と実測値と、組成から計算される粒子の樹脂部分の屈折率の値とを用いて、各実施例及び比較例で得られた微粒子の空隙率を算出した。こうして算出された空隙率は電子顕微鏡により観察された微粒子の粒子径及び膜厚から計算される粒子の空隙率とも良好な一致を示した。

[0143] (4) 反射防止フィルムの耐アルカリ性の評価

反射防止フィルムを、市販のアルカリ洗剤を含浸させたセルロース製不織布で100g/cm²の加重をかけ100往復させた後のフィルム外観を目視にて観察し、下記の基準で判定した。

○:良好

△:おおむね良好

×:不良

[0144] [表1]

		微粒子				反射防止フィルム	
		平均粒子径 (nm)	CV値 (%)	空隙率 (%)	屈折率 (%)	反射率 (%)	耐アルカリ性
中空樹脂 微粒子	実施例1	48	16	73	1.16	0.6	○
	実施例2	62	14	58	1.23	0.8	○
	実施例3	64	18	64	1.20	0.7	○
	実施例4	72	19	52	1.28	1.0	○
	実施例5	42	18	70	1.17	0.6	○
	比較例1	62	—	20	1.36	1.8	×
中空樹脂 微粒子	実施例6	78	16	70	1.15	0.6	○
	実施例7	65	18	59	1.2	0.7	○
有機・無機 ハイブリッド 微粒子	実施例8	62	20	71	1.18	0.6	○
	実施例9	63	17	68	1.19	0.7	○
	比較例2	98	22	0	1.50	3.7	×

産業上の利用可能性

- [0145] 本発明によれば、低屈折率の反射防止層を構成する微粒子として用いたときに、バインダー成分への分散性に優れ、光の乱反射を防止するとともに、アルカリ耐性が高い反射防止層を得ることができる中空樹脂微粒子、有機・無機ハイブリッド微粒子、及び、中空樹脂微粒子の製造方法を提供することができる。

請求の範囲

- [1] 単孔構造を有する中空樹脂微粒子であって、平均粒子径が10〜100nm、かつ、屈折率が1.40以下であることを特徴とする中空樹脂微粒子。
- [2] 空隙率が30%以上であることを特徴とする請求項1記載の中空樹脂微粒子。
- [3] 少なくとも、親油性反応成分Aと親水性反応成分Bとが反応してなる樹脂からなる最外層を有することを特徴とする請求項1又は2記載の中空樹脂微粒子。
- [4] 単孔構造を有し、少なくとも最外層と内側層との2層の樹脂層からなる複合外殻を有する中空樹脂微粒子であって、空隙率が30%以上であることを特徴とする中空樹脂微粒子。
- [5] 平均粒子径が10〜100nm、かつ、屈折率が1.40以下であることを特徴とする請求項4記載の中空樹脂微粒子。
- [6] 最外層は、親油性反応成分Aと親水性反応成分Bとが反応してなる樹脂、内側層は、前記親油性反応成分A及び前記親水性反応成分Bとは反応しない親油性反応成分Cが反応してなる樹脂から構成されていることを特徴とする請求項4又は5記載の中空樹脂微粒子。
- [7] 含フッ素系モノマーを含有することを特徴とする請求項1、2、3、4、5又は6記載の中空樹脂微粒子。
- [8] 最外層は、ポリウレタ、ポリウレタン、ポリアミド、ポリエステル、ナイロン、及び、エポキシ重合体からなる群より選択される少なくとも1種の樹脂を含有することを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6又は7記載の中空樹脂微粒子。
- [9] 無機成分により架橋された樹脂を含有することを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7又は8記載の中空樹脂微粒子。
- [10] 有機骨格及び無機骨格を有し、屈折率が1.40以下であることを特徴とする有機・無機ハイブリッド微粒子。
- [11] 内部に空隙を有する中空構造であり、空隙率が30%以上であることを特徴とする請求項10記載の有機・無機ハイブリッド微粒子。
- [12] 請求項1、2、3、4、5、6、7、8又は9記載の中空樹脂微粒子、及び／若しくは、請求項10又は11記載の有機・無機ハイブリッド微粒子を含有することを特徴とする反射

防止性樹脂組成物。

- [13] 請求項12記載の反射防止性樹脂組成物からなることを特徴とする反射防止フィルム用コーティング剤。
- [14] 請求項13記載の反射防止フィルム用コーティング剤を用いてなることを特徴とする反射防止フィルム。
- [15] 単孔構造を有する中空樹脂微粒子の製造方法であって、
親水性反応成分Bを含有する極性媒体中に、親油性反応成分Aを含有する重合性液滴を分散させた分散液を調製する工程、及び、
前記親油性反応成分Aと前記親水性反応成分Bとを反応させる工程を有することを特徴とする中空樹脂微粒子の製造方法。
- [16] 単孔構造を有し、少なくとも最外層と内側層との2層の樹脂層からなる複合外殻を有する中空樹脂微粒子の製造方法であって、
親水性反応成分Bを含有する極性媒体中に、親油性反応成分A及び親油性反応成分Cを含有する重合性液滴を分散させた分散液を調製する工程、
前記重合性液滴表面の前記親油性反応成分Aと、前記極性媒体中の前記親水性反応成分Bとを反応させて、前記重合性液滴表面に最外層を形成する工程、及び、
前記重合性液滴内部の前記親油性反応成分Cを反応させて内側層を形成する工程を有することを特徴とする中空樹脂微粒子の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004688

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08G85/00, 18/30, 59/40, G02B1/11

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)

Int.Cl.⁷ C08G85/00, 18/30, 59/40, C08L1/00-101/16, C08F2/44,
C01B33/193, G02B1/11

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	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-292805 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 15 October, 2003 (15.10.03), Claims; Par. Nos. [0008] to [0025], [0071] to [0100] (Family: none)	10, 12-14
X	JP 2001-240627 A (JSR Corp.), 04 September, 2001 (04.09.01), Claims; Par. Nos. [0060] to [0070] (Family: none)	4
X	JP 10-195148 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 28 July, 1998 (28.07.98), Claims; table 1 in Par. No. [0049] (Family: none)	4

☒ 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

06 July, 2005 (06.07.05)

Date of mailing of the international search report

26 July, 2005 (26.07.05)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004688

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2004-258267 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 16 September, 2004 (16.09.04), Claims; Par. Nos. [0060] to [0062] (Family: none)	1-2
A	JP 2001-233611 A (Catalysts & Chemicals Industries Co., Ltd.), 28 August, 2001 (28.08.01), Claims; Par. Nos. [0008] to [0025], [0030], [0050] to [0053]; Fig. 1 (Family: none)	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08G85/00, 18/30, 59/40, G02B1/11

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 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08G85/00, 18/30, 59/40, C08L 1/00 - 101/16, C08F 2/44, C01B 33/193, G02B1/11

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2003-292805 A (株式会社日本触媒) 2003. 10. 15, 特許請求の範囲, 段落【0008】 - 【0025】, 【0071】 - 【0100】 (ファミリーなし)	10, 12-14
X	JP 2001-240627 A (ジェイエスアール株式会社) 2001. 09. 04, 特許請 求の範囲, 段落【0060】 - 【0070】 (ファミリーなし)	4

☒ 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

06. 07. 2005

国際調査報告の発送日

26. 7. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

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)

佐々木 秀次

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

8930

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 10-195148 A (日本ゼオン株式会社) 1998. 07. 28, 特許請求の範囲, 段落【0049】の【表1】 (ファミリーなし)	4
P, X	JP 2004-258267 A (松下電工株式会社) 2004. 09. 16, 特許請求の範囲, 段落【0060】－【0062】 (ファミリーなし)	1-2
A	JP 2001-233611 A (触媒化成工業株式会社) 2001. 08. 28, 特許請求の 範囲, 段落【0008】－【0025】, 【0030】, 【0050】－【0053】, 【図 1】 (ファミリーなし)	1-16