



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I633060 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 08 月 21 日

(21)申請案號：103117513

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 05 月 19 日

(51)Int. Cl. : *C01B37/00 (2006.01)* *C01B13/32 (2006.01)*
C08L101/00 (2006.01) *C08K3/22 (2006.01)*
C08K7/24 (2006.01) *C09D201/00 (2006.01)*
C09D7/40 (2018.01) *C09D11/00 (2006.01)*
G02B1/10 (2015.01) *G02B3/00 (2006.01)*
G02F1/13 (2006.01)

(30)優先權：2013/05/22 日本 2013-107963
 2013/10/11 日本 2013-213548

(71)申請人：日商三井化學股份有限公司(日本) MITSUI CHEMICALS, INC. (JP)
 日本

(72)發明人：中山德夫 NAKAYAMA, NORIO (JP)；王紅波 WANG, HONGBO (CN)；槇尾晴之 MAKIO, HARUYUKI (JP)

(74)代理人：周良謀；周良吉

(56)參考文獻：

CN 102348641A

審查人員：李明達

申請專利範圍項數：22 項 圖式數：9 共 93 頁

(54)名稱

金屬氧化物多孔質粒子及其製造方法與其用途

POROUS METAL OXIDE PARTICLE, METHOD FOR PRODUCING THE SAME, AND USE OF THE SAME

(57)摘要

本發明之金屬氧化物多孔質粒子，其體積 50%平均粒徑為 50nm 以上 300nm 以下，體積 90%平均粒徑與體積 50%平均粒徑之比(D90/D50)為 2.0 以下，有 BJH 法測出之孔徑為 5nm 以上 30nm 以下之中孔隙，且其孔結構為 3 維立方相結構。

無

指定代表圖：

【表1】

	折射率	透明性	耐擦傷性
實施例 b1	1.36	A	A
實施例 b2	1.34	A	A
實施例 b3	1.31	A	A
比較例 b1	無法測定	C	B
比較例 b2	1.50	A	A
比較例 b3	1.49	A	A
比較例 b4	1.48	A	A
比較例 b5	1.51	A	C
比較例 b6	1.49	A	C
比較例 b7	1.50	A	B

【發明說明書】

【中文發明名稱】

金屬氧化物多孔質粒子及其製造方法與其用途

【英文發明名稱】

POROUS METAL OXIDE PARTICLE, METHOD FOR PRODUCING THE SAME, AND USE OF THE SAME

【技術領域】

【0001】

本發明係關於金屬氧化物多孔質粒子、金屬氧化物多孔質粒子之製造方法、及其用途。

【先前技術】

【0002】

近年來，金屬氧化物多孔質體作為能新應用在光學材料、低介電率材料、隔熱材料、醫藥(DDS：藥物遞送系統(drug delivery system))、分子探針、觸媒、吸附材料、感測器、塗料、印墨等的材料受人期待。例如就提高隔熱性能的目的，據認為：將內部有空氣層的多孔質體，尤其將有比大氣壓時空氣之平均自由路徑(mean free path)之值68nm小之孔的多孔質材料作為填料而添加在樹脂薄膜、塗料中的情形，可獲得良好的隔熱效果。

【0003】

專利文獻1中記載以界面活性劑之膠粒作為模板之金屬氧化物多孔質粒子之製造方法，並記載可獲得有孔徑1~10nm之中孔隙(mesopore)的粒徑20~200nm之金屬氧化物多孔質粒子。

專利文獻2記載以界面活性劑之膠粒作為模板之3維立方相結構之中孔隙金屬氧化物的合成法，並記載可獲得平均孔徑5nm之中孔隙金屬氧化物(實施例2、圖6)。

專利文獻3記載使用了非水溶性聚合物粒子的金屬氧化物多孔質體之製造方法，並記載中孔隙形成立方相且可獲得孔徑5~30nm之範圍且大致均勻的金屬氧化物多孔質體。並且，記載利用噴霧乾燥而製造粒徑1~10 μ m之多孔質粒子的例子(實施例a12等)。

【0004】

又，有人探討如以下的用途。

【0005】

液晶顯示器、CRT顯示器、投影顯示器、電漿顯示器、電致發光顯示器、反射屏等影像顯示裝置中的影像顯示面，為了防止操作時不致損傷，要求賦予耐擦傷性。

【0006】

對此，一般係藉由在影像顯示裝置的顯示面塗佈硬塗膜以提高耐擦傷性。

【0007】

硬塗層係使用因紫外線、電子束等活性能量、或因熱而硬化之硬塗劑形成，一般而言，硬塗劑係由黏結劑成分及高硬度的無機微粒構成(例如專利文獻4)。

【0008】

又，如上述顯示器等中，為了提高其顯示面之可見性，要求從螢光燈等外部光源照射的光線的反射少。作為抑制外部光之反射的方法，可以考量調整硬塗層部之折射率。可簡便地使硬塗層之折射率低於影像顯示裝置之顯示面的折射率。或也可列舉使硬塗層表面部之折射率低於硬塗層的方法。或相對於硬塗

層之折射率，依據光學計算從硬塗層側來調整高折射率之塗層、低折射率之塗層的厚度、折射率並加以設置等方法。

【0009】

作為使硬塗層之折射率低之方法，可考量使用低折射率之氟系塗劑的方法，但在硬化性方面仍不足。作為其他方法，可以考量於黏結劑成分中添加低折射率之無機粒子的方法。例如：作為低折射率之無機粒子，可以列舉二氧化矽粒子、氟化鎂、氟化鋰、氟化鋁、氟化鈣、氟化鈉等氟化物粒子，但二氧化矽之折射率為約1.44，不是很低，故添加效果小。氟化物粒子雖折射率低，但難以穩定地獲得小粒徑的粒子。作為低折射率之無機粒子，專利文獻5中記載使用中空二氧化矽粒子之方法。藉由在內部設置低折射率的空氣層，使得就粒子而言的折射率減低。專利文獻6記載以碳酸鈣作為模板的中空二氧化矽粒子之製造方法。

【先前技術文獻】

【專利文獻】

【0010】

【專利文獻1】日本特開2008-280193號公報

【專利文獻2】日本特開2003-335506號公報

【專利文獻3】國際公開2010/103856號小冊

【專利文獻4】日本特開2008-165040號公報

【專利文獻5】國際公開第2007/060884號小冊

【專利文獻6】日本特開2005-263550號公報

【發明內容】

(發明欲解決之課題)

第3頁，共77頁(發明說明書)

【0011】

但是上述專利文獻1-3記載之技術於以下方面存有課題。

專利文獻1之方法中，獲得之金屬氧化物(二氧化矽)多孔質粒子的中孔隙徑最大為10nm，所以不適用於分子尺寸較大之機能性分子的吸附或內包。又，一粒子中存在的中孔隙的比例無法自由地改變，難使光學特性、介電率特性、隔熱特性等各特性改變。再者，金屬氧化物多孔質粒子為柱型狀(六角形狀)結構的中孔隙，故比起3維立方相結構，中孔隙間的壁厚全體地減薄，機械強度不足。其結果，當使用在塗料等時，中孔隙結構可能崩毀。再者，金屬氧化物多孔質粒子之粒徑大且粒徑不齊一時，在例如將平均粒徑100nm(0.1 μ m)以上之該粒子和樹脂混合時，容易變得不透明，就光學用途而言不理想。

【0012】

專利文獻2之方法，與專利文獻1同樣，不適用於分子尺寸較大的機能性分子的吸附或內包，而且無法使一粒子中存在的中孔隙的比例自由改變，所以難改變光學特性、介電率特性、隔熱特性等各特性。又，專利文獻2針對由金屬氧化物多孔質體構成之粒子之製造方法無記載。

專利文獻3記載中孔隙形成立方相且孔徑5~30nm之範圍且大致均勻的金屬氧化物多孔質粒子，但是未記載平均粒徑小且粒徑齊一的粒子。

又，專利文獻6之方法獲得之中空粒子係以碳酸鈣為模板，故據認為難控制粒徑、粒子內部之中空結構。

【0013】

因此希望開發有孔徑5nm以上之中孔隙且其孔結構為定形的3維立方相結構，且比起習知品的平均粒徑小而且粒徑齊一的金屬氧化物多孔質粒子及確立其製造方法。但是仍未開發出能充分令人滿意的製造方法。

(解決課題之方式)

【0014】

本發明係有鑑於如上述課題而生，提供金屬氧化物多孔體粒子及其製造方法，其平均粒徑落於50nm以上300nm以下之範圍內且粒徑齊一，有孔徑5nm以上30nm以下之中孔隙，且其孔結構為定形的3維立方相結構。

【0015】

亦即，本發明記載如下。

[1]一種金屬氧化物多孔質粒子，其體積50%平均粒徑為50nm以上300nm以下，體積90%平均粒徑與體積50%平均粒徑之比(D90/D50)為2.0以下，有依BJH法測出之孔徑為5nm以上30nm以下之中孔隙，且其孔結構為3維立方相結構。

【0016】

[2]如[1]之金屬氧化物多孔質粒子，其體積50%平均粒徑為50nm以上100nm以下，體積90%平均粒徑與體積50%平均粒徑之比(D90/D50)為1.5以下，有依BJH法測出之孔徑為5nm以上30nm以下之中孔隙，且其孔結構為3維立方相結構。

【0017】

[3]一種如[1]或[2]之金屬氧化物多孔質粒子之製造方法，包含以下步驟：

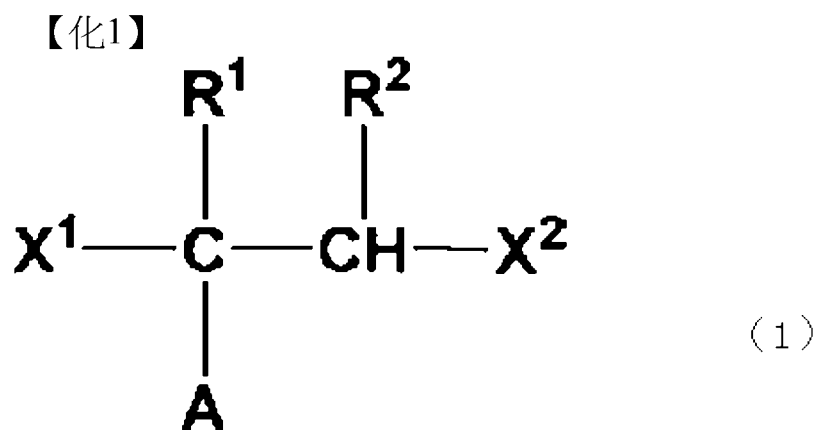
獲得包含水及/或溶解水之一部分或全部之有機溶劑、體積50%平均粒徑為5nm以上30nm以下之非水溶性聚合物粒子、與鹼觸媒之混合物；

於該混合物中混入金屬氧化物前驅體，並進行該金屬氧化物前驅體之溶膠-凝膠反應而獲得有機無機複合體粒子；

從該有機無機複合體粒子去除該非水溶性聚合物粒子。

【0018】

[4]如[3]之金屬氧化物多孔質粒子之製造方法，其中，該非水溶性聚合物粒子，係以下列通式(1)表示且數量平均分子量為 2.5×10^4 以下之末端分支型聚烯烴系共聚物構成之粒子；



(式中，A表示聚烯烴鏈；R¹及R²表示氫原子或碳數1~18之烷基，至少其中有一者為氫原子；X¹及X²為相同或不同，表示直鏈或分支之含聚伸烷基二醇基之基)。

【0019】

[5]如[4]之金屬氧化物多孔質粒子之製造方法，其中，該通式(1)表示之末端分支型聚烯烴系共聚物之X¹及X²為相同或不同，以通式(2)或通式(4)表示；



(式中，E表示氧原子或硫原子，X³表示聚伸烷基二醇基或以通式(3)表示之基；



(式中，R³表示m+1價之烴基；G為相同或不同，表示-OX⁴、-NX⁵X⁶(X⁴~X⁶表示聚伸烷基二醇基。)表示之基；m為R³與G之鍵結數，表示1~10之整數)；

【化4】

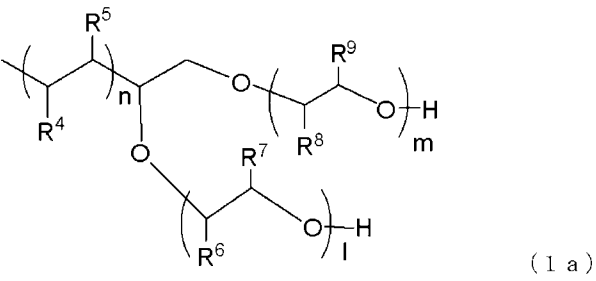


(式中，X⁷，X⁸為相同或不同，表示聚伸烷基二醇基或上述通式(3)表示之基)。

【0020】

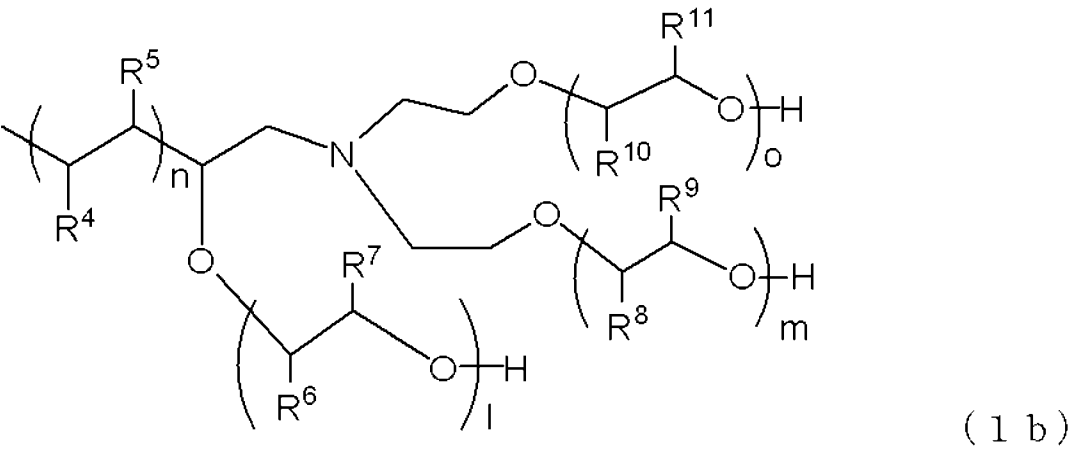
[6]如[4]或[5]之金屬氧化物多孔質粒子之製造方法，其中，該末端分支型聚烯烴系共聚物以下列通式(1a)或通式(1b)表示；

【化5】



(式中，R⁴及R⁵表示氫原子或碳數1~18之烷基，且至少其中有一者為氫原子；R⁶及R⁷表示氫原子或甲基，至少其中有一者為氫原子；R⁸及R⁹表示氫原子或甲基，至少其中有一者為氫原子；l+m表示2以上450以下之整數；n表示20以上300以下之整數)

【化6】



(式中， R^4 及 R^5 表示氫原子或碳數1~18之烷基，至少其中有一者為氫原子； R^6 及 R^7 表示氫原子或甲基，至少其中有一者為氫原子， R^8 及 R^9 表示氫原子或甲基，至少其中有一者為氫原子； R^{10} 及 R^{11} 表示氫原子或甲基，至少其中有一者為氫原子； $l+m+o$ 表示3以上450以下之整數； n 表示20以上300以下之整數)。

【0021】

[7]如[3]至[6]中任一項之金屬氧化物多孔質粒子之製造方法，其中，獲得混合物之該步驟，包括混合該水及/或溶解水之一部分或全部之該有機溶劑、該非水溶性聚合物粒子之水分散體、及該鹼觸媒之步驟。

【0022】

[8]如[3]至[7]中任一項之金屬氧化物多孔質粒子之製造方法，其中，獲得有機無機複合體粒子之該步驟中，係於該金屬氧化物前驅體預先以溶解水之一部分或全部之有機溶劑稀釋的狀態混合。

【0023】

[9]一種樹脂組成物，含有如[1]或[2]之金屬氧化物多孔質粒子與黏結劑樹脂。

【0024】

[10]一種薄膜，含有如[1]或[2]之金屬氧化物多孔質粒子。

【0025】

[11]一種塗料，含有如[1]或[2]之金屬氧化物多孔質粒子。

【0026】

[12]一種隔熱材料，含有如[1]或[2]之金屬氧化物多孔質粒子。

【0027】

[13]一種低介電率材料，含有如[1]或[2]之金屬氧化物多孔質粒子。

【0028】

[14]一種印墨，含有如[1]或[2]之金屬氧化物多孔質粒子。

【0029】

[15]一種藥物遞送系統(DDS)藥劑，包含於中孔隙內內包藥劑的如[1]或[2]之金屬氧化物多孔質粒子。

【0030】

[16]一種塗劑，含有下列成分(A)及成分(B);

(A)如[1]或[2]之金屬氧化物多孔質粒子;

(B)含硬化性官能基之化合物。

【0031】

[17]如[16]之塗劑，其中，成分(B)為含活性能量射線硬化性官能基之化合物或含熱硬化性官能基之矽化合物。

【0032】

[18]如[16]或[17]之塗劑，其中，成分(A)相對於成分(A)與(B)之合計100重量份之比例為1重量份以上60重量份以下。

【0033】

[19]一種塗膜，係將如[16]至[18]中任一項之塗劑予以硬化而獲得。

【0034】

[20]一種薄膜，在表面部具有如[19]之塗膜。

【0035】

[21]一種透鏡，在表面部具有如[19]之塗膜。

【0036】

[22]一種影像顯示裝置，在表面部具有如[19]之塗膜。

(發明之效果)

【0037】

本發明之金屬氧化物多孔質粒子因為平均粒徑小且粒徑齊一，所以能用在各式用途，能有效地展現所望特性。例如本發明之金屬氧化物多孔質粒子容易均勻地分散在黏結劑樹脂，能提供高透明性的樹脂組成物。

再者，本發明之金屬氧化物多孔質粒子比起習知品，中孔隙之孔徑較大，於粒子內部有大空孔。所以，吸附性優異，能內包所望物質。又，粒子內部有大的空氣層，有助於輕質化、隔熱性、低折射率、低介電率等特性。本發明之金屬氧化物多孔質粒子因有如此的特性，可以用在各式用途。

又，本發明之金屬氧化物多孔質粒子之製造方法，粒子設計的自由度大，能自由地改變一粒子中存在之中孔隙之比例(空孔率)，故能以良好效率獲得本發明之金屬氧化物多孔質粒子。

【圖式簡單說明】

【0038】

上述目的、及其他目的、特徵及優點，將由下述理想實施形態、及其附帶的以下圖式更顯明。

【0039】

圖1顯示第1實施形態之金屬氧化物多孔質粒子之示意剖面圖。

圖2顯示第1實施形態之有機無機複合體粒子之示意剖面圖。

圖3顯示實施例a5獲得之二氧化矽多孔質粒子之TEM像。

圖4顯示參考例a1獲得之二氧化矽粒子之TEM像。

圖5顯示比較例a2獲得之二氧化矽多孔質粒子之TEM像。

圖6顯示比較例a3獲得之二氧化矽多孔質粒子之TEM像。

圖7顯示實施例a10獲得之二氧化矽多孔質粒子之TEM像。

圖8顯示實施例a10獲得之二氧化矽多孔質粒子之TEM像(放大)。

圖9中，圖(a)顯示由實施例a10獲得之二氧化矽多孔質粒子之氮吸附之吸附側之等溫線以BJH法獲得之BJH孔徑(rp:半徑)之值，圖(b)顯示由脫附側之等溫線以BJH法獲得之中孔隙間之連結孔(rp：半徑)之值。

【實施方式】

【0040】

以下針對本發明之金屬氧化物多孔質粒子、其製造方法、及其用途，依據第1實施形態及第2實施形態說明。

【0041】

<第1實施形態>

本實施形態之金屬氧化物多孔質粒子，其體積50%平均粒徑為50nm以上300nm以下、體積90%平均粒徑與體積50%平均粒徑之比(D90/D50)為2.0以下，具有以Barrett-Joyner-Halenda法(BJH法)測得之孔徑為5nm以上30nm以下之中孔隙，且其孔結構為3維立方相結構。

以下針對本實施形態使用適當圖式說明。又，於所有圖式中，相同構成要素標以相同符號，並適當地省略說明。

【0042】

<金屬氧化物多孔質粒子>

本實施形態之金屬氧化物多孔質粒子，係大小大致均勻且分散性高的所謂單分散粒子。

如圖1所示，金屬氧化物多孔質粒子在內部有大致均勻的中孔隙，且中孔隙構成彼此連結的3維立方相結構。本實施形態之金屬氧化物多孔質粒子的體積50%平均粒徑為外徑為50nm以上300nm以下，較佳為50nm以上100nm以下，更佳為60nm以上90nm以下。若為此範圍，粒子容易製造，能用在各式用途，能有

效地展現所望的特性。例如:作為後述樹脂組成物使用時，能均勻地分散在黏結劑樹脂中，可得高透明性之樹脂組成物。

【0043】

又，本實施形態之金屬氧化物多孔質粒子之體積90%平均粒徑與體積50%平均粒徑之比(D90/D50)為2.0以下，較佳為1.5以下，更佳為1.0以上1.4以下。若為此範圍，粒徑分布窄，少有大型粒子，故操作性優異，能有效地展現所望特性。例如作為後述樹脂組成物時，由對於黏結劑樹脂之均勻分散性、獲得之樹脂之透明性方面為理想。

【0044】

又，本實施形態之金屬氧化物多孔質粒子有中孔隙，且BJH孔徑為5nm以上30nm以下，較佳為10nm以上25nm以下。其孔結構為定形的3維立方相結構。

本實施形態之金屬氧化物多孔質粒子為單分散粒子，所以容易均勻地分散在膜或塗料，且外徑小，所以透明性高。因有BJH孔徑為5nm以上30nm以下之中孔隙且其孔結構為定形的3維立方相結構，故粒子內部有大的空孔。所以，能期待高吸附性。又，因粒子內部有大的空氣層，能期待輕量、隔熱性、低折射率、低介電率等特性。

本實施形態之金屬氧化物多孔質粒子之比表面積宜為80m²/g以上較佳，100m²/g以上更佳，150m²/g以上尤佳。

又，考量熱傳導性宜無因形狀引起的異向性較佳的觀點，球形形狀且有均勻的中孔隙較佳。

【0045】

金屬氧化物多孔質粒子之外徑，可將分散於水之樣本以利用動態光散射的粒度分布計(DLS)確認。中孔隙之直徑可由TEM之圖像照片觀察，又，可由氮氣吸附之吸附側之等溫線以BJH法算出。又，可由氮氣吸附法之脫附側之等溫線以

BJH法求算連結中孔隙之孔之直徑。一般而言，吸附側與脫附側之峰部不同時，可判斷係3維立方相結構，峰部大約在相同位置時，可判斷係2維柱型結構。

【0046】

又，本實施形態中，金屬不僅意指典型的金屬，也意指Si等半金屬。

作為本實施形態之金屬氧化物，宜為選自矽(Si)、鋁(Al)、鋅(Zn)、銦(In)、錫(Sn)、鈦(Ti)、鉛(Pb)、鈦(Hf)、鈷(Co)、鋰(Li)、鋇(Ba)、鐵(Fe)、錳(Mn)之金屬之氧化物，考量物質自身之折射率、熱傳導率在金屬氧化物之中為較低的觀點，矽氧化物(二氧化矽)尤佳。

又，金屬氧化物也可為包含多數金屬之複合氧化物。

【0047】

<金屬氧化物多孔質粒子之製造方法>

本實施形態之金屬氧化物多孔質粒子之製造方法，包括以下步驟：

步驟(1)，在能分散於水系介質之非水溶性聚合物粒子存在下，進行金屬氧化物前驅體之溶膠-凝膠(sol-gel)反應，獲得有機無機複合體粒子；及

步驟(2)，從有機無機複合體粒子去除前述非水溶性聚合物粒子，而獲得金屬氧化物多孔質粒子。

【0048】

步驟(1)獲得之有機無機複合體粒子，係在由金屬氧化物體構成之粒子中內包非水溶性聚合物粒子，藉由於步驟(2)將係模板之非水溶性聚合物粒子除去，可製成本實施形態之金屬氧化物多孔質粒子。

【0049】

前述步驟(1)更包含步驟(1-1)與步驟(1-2)。

步驟(1-1)

在水及/或溶解水之一部分或全部的有機溶劑中，添加體積50%平均粒徑為5nm以上30nm以下非水溶性聚合物粒子與鹼觸媒，並獲得混合物。

步驟(1-2)

將前述步驟(1-1)獲得之混合物與金屬氧化物前驅體混合，進行該金屬氧化物前驅體之溶膠-凝膠反應，而獲得有機無機複合體粒子。

【0050】

如上，本實施形態中，須於非水溶性聚合物粒子存在下，實施使用鹼觸媒之金屬氧化物前驅體之溶膠-凝膠反應。利用鹼觸媒可加快溶膠-凝膠反應，而且以內包非水溶性聚合物粒子的方式，金屬氧化物前驅體形成3維的緻密凝膠，故能理想地獲得有機無機複合體粒子。

以下按順序說明各步驟。

【0051】

[步驟(1-1)]

步驟(1-1)中，具體而言，係將非水溶性聚合物粒子(X)(以下稱為適當「成分(X)」)、水及/或溶解水之一部分或全部之有機溶劑(Y)(以下稱為適當「成分(Y)」)、鹼觸媒(Z)(以下稱為適當「成分(Z)」)予以混合而製備混合物。

步驟(1-1)中，宜藉由將後述非水溶性聚合物粒子之水分散體、水及/或溶解水之一部分或全部之有機溶劑、鹼觸媒混合以獲得混合物較佳。

【0052】

針對非水溶性聚合物粒子(X)詳細說明。

非水溶性聚合物粒子其體積50%平均粒徑為5nm以上30nm以下較佳。藉由使用由如此之非水溶性聚合物粒子獲得之金屬氧化物多孔質粒子，能達成高隔熱且透明的薄膜、塗膜。外徑之測定方法例如可採用使用粒度分布計(DLS)測定之

方法、使用穿透型電子顯微鏡(TEM)、掃描型電子顯微鏡(SEM)直接觀察之方法等。

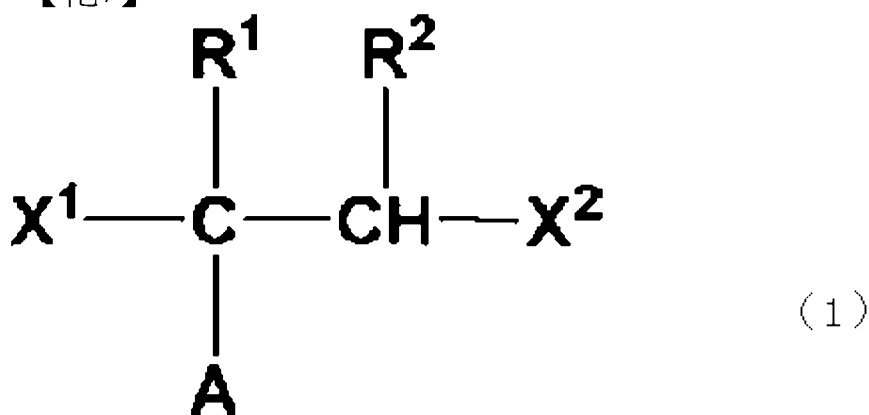
【0053】

本實施形態使用之非水溶性聚合物粒子(X)，宜為能分散於水系介質之聚烯烴系、聚(甲基)丙烯酸酯系、聚苯乙烯系、聚胺甲酸酯系、聚丙烯腈系、聚氯乙烯基系、聚偏二氯乙烯系、聚乙酸乙烯酯系、或聚丁二烯系之聚合物粒子為較佳。尤其，聚烯烴系之非水溶性聚合物粒子容易形成外徑30nm以下之非水溶性聚合物粒子，可理想地使用。更佳為下列通式(1)表示之末端分支型聚烯烴系共聚物粒子。

【0054】

[末端分支型聚烯烴系共聚物粒子]

【化7】



【0055】

式中，A表示聚烯烴鏈。R¹及R²為氫原子或碳數1~18之烷基且至少有一者為氫原子，X¹及X²為相同或不同，表示含直鏈或分支之聚伸烷基二醇基之基。

【0056】

通式(1)表示之末端分支型聚烯烴系共聚物粒子之數量平均分子量為2.5×10⁴以下，較佳為1.5×10⁴以下，更佳為4.0×10³以下。較佳為5.5×10²以上，更佳為8×10²

以上。其數量平均分子量，係以A表示之聚烯烴鏈之數量平均分子量與 X^1 及 X^2 表示之含聚伸烷基二醇基之基之數量平均分子量與 R^1 ， R^2 及 C_2H 部分之分子量之和表示。

【0057】

末端分支型聚烯烴系共聚物粒子之數量平均分子量若為上述範圍內，末端分支型聚烯烴系共聚物粒子作成分散質時，分散液中之粒子之安定性、對於水及/或溶解水之一部分或全部之有機溶劑之分散性有良好的傾向，且容易製備分散液，故較理想。

【0058】

通式(1)之A即聚烯烴鏈，係將碳數2~20之烯烴聚合而成。作為碳數2~20之烯烴，可列舉乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯等 α -烯烴。本實施形態中，可為該等烯烴之均聚物或共聚物，在不損及特性之範圍內，也可以為和其他聚合性之不飽和化合物共聚合者。該等烯烴之中，特以乙烯、丙烯、1-丁烯較佳。

【0059】

通式(1)中，A表示之聚烯烴鏈依GPC(凝膠滲透層析)測得之數量平均分子量為400~8000，較佳為500~4000，更佳為500~2000。在此，數量平均分子量係聚苯乙烯換算之值。

【0060】

A表示之聚烯烴鏈之數量平均分子量若為上述範圍內，聚烯烴部分之結晶性高，分散液之安定性有良好的傾向，且熔融黏度低，易製備分散液，故較理想。

【0061】

通式(1)中，A表示之聚烯烴鏈依GPC測得之重量平均分子量(Mw)與數量平均分子量(Mn)之比，亦即分子量分布(Mw/Mn)不特別限制，通常為1.0~數十，更佳為4.0以下，又更佳為3.0以下。

【0062】

通式(1)中，A表示之聚烯烴鏈之分子量分布(Mw/Mn)若為上述範圍內，分散液中之粒子之形狀或粒徑之均勻性等方面為理想。

【0063】

利用GPC測定A表示之聚烯烴鏈之重量平均分子量(Mw)、數量平均分子量(Mn)及分子量分布(Mw/Mn)時，可使用例如:Millipore公司製GPC-150，依以下條件測定。

分離管柱：TSK GNH HT(管柱尺寸：直徑7.5mm，長度：300mm)

管柱溫度：140℃

移動相：鄰二氯苯(和光純藥公司製)

抗氧化劑：丁基羥基甲苯(武田藥品工業公司製)0.025質量%

移動速度：1.0ml/分

試樣濃度：0.1質量%

試樣注入量：500μl

檢測器：差示折射計

【0064】

又，A表示之聚烯烴鏈之分子量，可藉由測定後述在其中一末端有不飽和基之聚烯烴之分子量，並減去相當於末端之分子量而測定。

【0065】

作為 R^1 ， R^2 ，為在構成A之聚烯烴之雙鍵鍵結的取代基，即氫原子或碳數1~18之烴基，較佳為氫原子或碳數1~18之烷基。烷基宜為甲基、乙基、丙基為較佳。

【0066】

通式(1)中， X^1 ， X^2 為相同或不同，表示含直鏈或分支之數量平均分子量各50~10000之聚伸烷基二醇基之基。分支聚伸烷基二醇基之分支態樣有介隔多價

之烴基或氮原子之分支等。例如:主骨架以外，尙鍵結於2個以上之氮原子或氧原子或硫原子的烴基所爲之分支，或主骨架以外尙與2個伸烷基鍵結之氮原子所爲之分支等。

【0067】

含聚伸烷基二醇基之基之數量平均分子量若爲上述範圍內，則分散液之分散性有變良好之傾向，且熔融黏度低，易製備分散液，爲理想。

【0068】

通式(1)之 X^1 ， X^2 藉由有上述結構，可不使用界面活性劑，而獲得有體積50%平均粒徑爲5nm以上30nm以下之粒徑之由末端分支型聚烯烴系共聚物構成之聚合物粒子。

【0069】

通式(1)中， X^1 及 X^2 之理想例各相同或相異，爲通式(2)、或通式(4)表示之基;

【0070】

【化8】



【0071】

(式中，E表示氧原子或硫原子， X^3 爲聚伸烷基二醇基或通式(3)表示之基

【0072】

【化9】



【0073】

(式中， R^3 表示 $m+1$ 價之烴基，G爲相同或不同，代表 $-\text{OX}^4$ 、 $-\text{NX}^5\text{X}^6$ ($X^4 \sim X^6$ 表示聚伸烷基二醇基)表示之基， m 爲 R^3 與G之鍵結數，表示1~10之整數))

【0074】

【化10】



【0075】

(式中， X^7 ， X^8 為相同或不同，表示聚伸烷基二醇基或上述通式(3)表示之基)。

【0076】

通式(3)中， R^3 表示之基為碳數1~20之 $m+1$ 價之烴基。 m 為1~10之整數，宜為1~6之整數，1~2之整數尤佳。

【0077】

通式(1)之理想例，可列舉通式(1)中， X^1 、 X^2 中的某一者為通式(4)表示之基的末端分支型聚烯烴系共聚物。更理想的例，可以列舉 X^1 、 X^2 中的某一者為通式(4)表示，另一者為通式(2)表示之基的末端分支型聚烯烴系共聚物。

【0078】

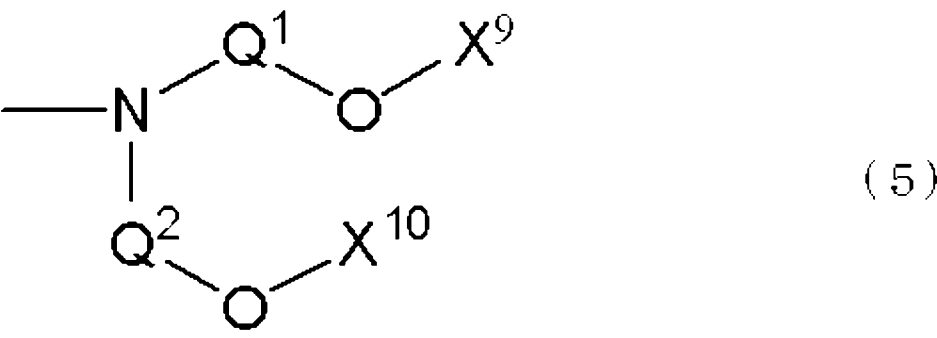
作為通式(1)之另一理想例，可以列舉通式(1)中， X^1 及 X^2 其中一者為通式(2)表示之基，更佳為 X^1 及 X^2 兩者為通式(2)表示之基的末端分支型聚烯烴系共聚物。

【0079】

作為通式(4)之另一理想結構，為通式(5)表示之基。

【0080】

【化11】



【0081】

(式中，X⁹、X¹⁰為相同或不同，表示聚伸烷基二醇基，Q¹、Q²為相同或不同，各表示2價烴基)。

【0082】

通式(5)中，Q¹，Q²表示之2價烴基宜為2價伸烷基較佳，碳數2~20之伸烷基更佳。碳數2~20之伸烷基有取代基也可沒有取代基，例如:伸乙基、甲基伸乙基、乙基伸乙基、二甲基伸乙基、苯基伸乙基、氯甲基伸乙基、溴甲基伸乙基、甲氧基甲基伸乙基、芳氧基甲基伸乙基、伸丙基、三亞甲基、四亞甲基、六亞甲基、環伸己基等。作為理想之伸烷基，為烴系之伸烷基，尤佳為伸乙基、甲基伸乙基，更佳為伸乙基。Q¹，Q²可為1種之伸烷基，也可混雜2種以上之伸烷基。

【0083】

作為通式(1)表示之X¹及X²之更理想的結構，為通式(6) 表示之基

【0084】

【化12】



【0085】

(式中，X¹¹表示聚伸烷基二醇基。)

【0086】

$X^3 \sim X^{11}$ 表示之聚伸烷基二醇基，係藉由將環氧烷(alkylene oxide)予以加成聚合而獲得之基。作為構成 $X^3 \sim X^{11}$ 表示之聚伸烷基二醇基之環氧烷，可以列舉：環氧乙烷、環氧丙烷、環氧丁烷、苯環氧乙烷(styrene oxide)、環氧環己烷、表氯醇、表溴醇、甲基環氧丙醚、烯丙基環氧丙醚等。該等之中，較佳為環氧丙烷、環氧乙烷、環氧丁烷、苯環氧乙烷。更佳為環氧丙烷、及環氧乙烷，尤佳為環氧乙烷。作為 $X^3 \sim X^{11}$ 表示之聚伸烷基二醇基，可為將該等環氧烷之均聚合獲得之基，或是將2種以上予以共聚合獲得之基。作為理想之聚伸烷基二醇基之例，可舉聚乙二醇基、聚丙二醇基、或聚環氧乙烷與聚環氧丙烷共聚合獲得之基，特佳為聚乙二醇基。

【0087】

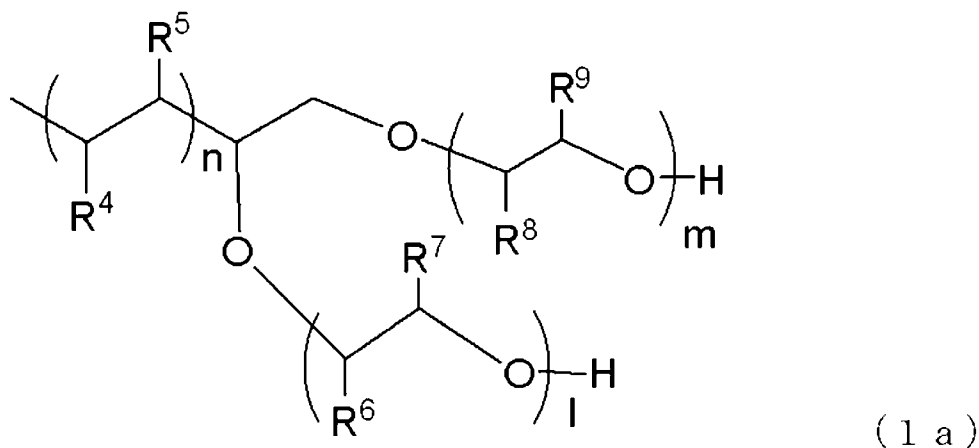
通式(1)中， X^1 、 X^2 若有上述結構，將本實施形態之末端分支型聚烯烴系共聚物粒子作成分散質時之對於水及/或溶解水之一部分或全部之有機溶劑的分散性良好，故為理想。

【0088】

本實施形態可使用之末端分支型聚烯烴系共聚物粒子，宜使用下列通式(1a)或(1b)表示之聚合物較佳。

【0089】

【化13】



【0090】

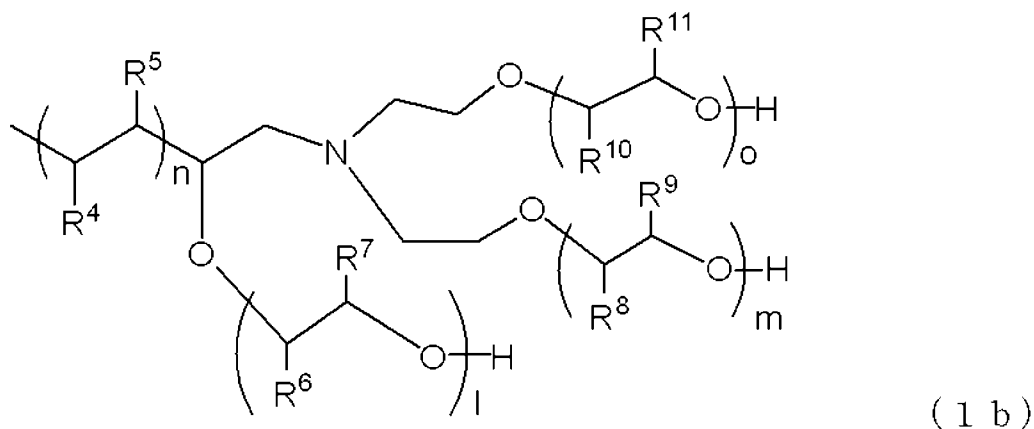
(式中， R^4 及 R^5 表示氫原子或碳數1~18之烷基，且至少其中有一者為氫原子。烷基宜為碳數1~9之烷基，碳數1~3之烷基又更佳。 R^6 及 R^7 表示氫原子或甲基，且至少其中有一者為氫原子。 R^8 及 R^9 表示氫原子或甲基，且至少其中有一者為氫原子。

$l+m$ 表示2以上450以下，較佳為5以上200以下之整數。

n 表示20以上300以下，較佳為25以上200以下之整數。)

【0091】

【化14】



【0092】

(式中， R^4 及 R^5 表示氫原子或碳數1~18之烷基，至少其中有一者為氫原子。烷基宜為碳數1~9之烷基，碳數1~3之烷基又更佳。

R^6 及 R^7 表示氫原子或甲基，且至少其中有一者為氫原子。 R^8 及 R^9 表示氫原子或甲基，且至少其中有一者為氫原子。 R^{10} 及 R^{11} 表示氫原子或甲基，且至少其中有一者為氫原子。

$l+m+o$ 表示3以上450以下，較佳為5以上200以下之整數。

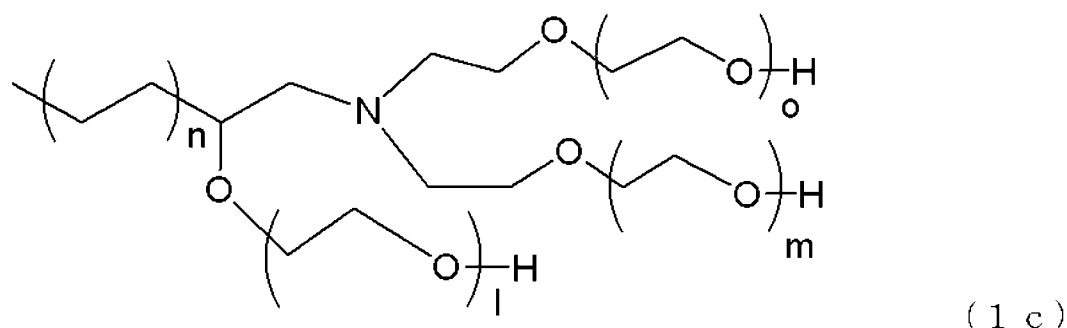
n 表示20以上300以下，較佳為25以上200以下之整數。)

【0093】

作為通式(1b)表示之聚合物，宜使用下列通式(1c)表示之聚合物更佳。

【0094】

【化15】



【0095】

(式中， $l+m+o$ 、 n 與通式(1b)中相同。)

聚乙烯鏈之乙烯單元數(n)，係藉由將通式(1)中，A表示之聚烯烴鏈之數量平均分子量(M_n)除以乙烯單元之分子量而算出。又，聚乙二醇鏈之乙二醇單元總數($l+m$ 或 $l+m+o$)，可假設聚乙二醇基加成反應時之聚合物原料與使用之環氧乙烷的重量比，係和聚合物原料與聚乙二醇基之數量平均分子量(M_n)之比為相同而算出。

【0096】

又， n 、 $l+m$ 或 $l+m+o$ 也可利用 $^1\text{H-NMR}$ 測定。例如：可由實施例使用之末端分支型聚烯烴系共聚物(T)及含此共聚物之分散系粒子中，令通式(1)中，A表示之聚烯烴鏈之末端甲基(位移值：0.88ppm)之積分值為3質子分量時之A表示之聚烯烴鏈之亞甲基(位移值：1.06-1.50ppm)之積分值及聚乙二醇(PEG)之伸烷基(位移值：3.33-3.72ppm)之積分值算出。

【0097】

具體而言，由甲基之分子量為15、亞甲基之分子量為14、環氧乙烷基之分子量為44，可由各積分值之值算出A表示之聚烯烴鏈及伸烷基之數量平均分子

量。藉由將在此獲得之A表示之聚烯烴鏈之數量平均分子量除以乙烯單元之分子量可算出n，藉由將伸烷基之數量平均分子量除以乙二醇單元之分子量，可以算出PEG鏈之乙二醇單元總數(l+m或l+m+o)。

【0098】

A表示之聚烯烴鏈係由乙烯-丙烯共聚物構成時，可藉由使用能以 IR、 ^{13}C -NMR等測定之丙烯之含有率、及 ^1H -NMR中之積分值此兩者，計算出n及l+m或l+m+o。 ^1H -NMR中，使用內部標準之方法亦有效。

【0099】

前述末端分支型聚烯烴系共聚物粒子，可依例如WO2010/103856記載之方法製造。

【0100】

由如此之末端分支型聚烯烴系共聚物構成之本實施形態之聚合物粒子，係其通式(1)之A表示之聚烯烴鏈部分有配向於內方向之結構且此聚烯烴鏈部分有結晶性之剛性粒子。

【0101】

本實施形態之末端分支型聚烯烴系共聚物粒子因為聚烯烴鏈部分有結晶性，所以以分散液之乾燥製得之粒子取出後能再度分散在溶劑等液體中。本實施形態之末端分支型聚烯烴系共聚物粒子，宜為粒子含有之聚烯烴鏈部分之熔點較佳為80℃以上，更佳為90℃以上之剛性粒子。

【0102】

聚烯烴鏈部分之熔點若為上述溫度以上，會成為結晶性良好的剛性粒子，且於在更高溫加熱時，也能抑制粒子崩毀。

所以，在後述各種用途之製造步驟或使用情況，粒子之崩毀受抑制，因此本實施形態之末端分支型聚烯烴系共聚物粒子擁有之特性不會喪失，製品之產率或製品品質更為安定。

【0103】

本實施形態之末端分支型聚烯烴系共聚物粒子即使分散在溶劑等，仍不拘於稀釋濃度，粒徑為一定。亦即，由於有再分散性及均勻的分散粒徑，所以和分散在液體中的膠粒粒子不同。

【0104】

[非水溶性聚合物粒子分散液]

本實施形態之分散液，係含有前述非水溶性聚合物粒子，較佳為含有前述末端分支型聚烯烴系共聚物粒子作為分散質，該分散質以粒子的形式分散在水及/或溶解水之一部分或全部之有機溶劑。

【0105】

本實施形態中，非水溶性聚合物粒子被分散而成的分散液，包括例如以下的任一者：

- (1)製造非水溶性聚合物粒子時獲得之含該聚合物粒子之分散液、
- (2)在製造非水溶性聚合物粒子時獲得之含該聚合物粒子之分散液中進一步分散或溶解其他分散質或添加劑等而成之分散液、
- (3)使非水溶性聚合物粒子分散於水或是對水有親和性之有機溶劑，且同時分散或溶解其他分散質或添加劑等而成之分散液。

【0106】

本實施形態之分散液中，前述非水溶性聚合物粒子之含有比例，當令全部分散液為100質量%，較佳為0.1~50質量%，更佳為1~40質量%，又更佳為1~20質量%。

【0107】

非水溶性聚合物粒子之含有比例若為上述範圍內，分散液之實用性良好，能保持適當黏度，容易操作，為較理想。

【0108】

又，本實施形態之分散液，粒子之體積50%平均粒徑為較佳為5nm以上30nm以下。

【0109】

粒子之體積50%平均粒徑，可藉由改變非水溶性聚合物之分子量、親水性基與親油性基之比例、分支程度等以控制。

例如可藉由改變前述末端分支型聚烯烴系共聚物之聚烯烴部分之結構及末端分支部分之結構以調節。

又，本實施形態中之體積50%平均粒徑，係指令全部體積為100%時，累積體積為50%時之粒子之直徑，可以使用動態光散射式粒徑分布測定裝置或Microtrac粒度分布測定裝置測定。

又，其形狀，例如可利用磷鎢酸施以負染色後，以穿透型電子顯微鏡(TEM)觀察。

【0110】

本實施形態中之分散液，可藉由使非水溶性聚合物粒子分散於水及/或溶解水之一部分或全部之有機溶劑以獲得。

【0111】

本實施形態中之分散化，可利用以機械性剪切力使非水溶性聚合物粒子物理性地分散於水及/或溶解水之一部分或全部之有機溶劑的方法進行。

【0112】

分散化方法不特別限定，可以利用各種分散化方法。具體而言，可以列舉將非水溶性聚合物粒子與水及/或溶解水之一部分或全部之有機溶劑予以混合後，使成為熔融狀態並以高壓均質機、高壓均質混合機、擠壓混練機、高壓釜等使其分散化之方法、於高壓施以噴射粉碎之方法、由孔使其噴霧之方法。又，也可以採用將前述非水溶性聚合物粒子預先溶於水以外之溶劑後，與水及/或溶解水之一部分或全部之有機溶劑混合並利用高壓均質機、高壓均質混合機等使其分散之方法。此時，使用在溶解非水溶性聚合物粒子之溶劑，只要可溶非水溶性聚合物粒子者即可，不特別限定，可以列舉甲苯、環己烷、或對水有親和性之有機溶劑等。當不易有水以外之有機溶劑混入分散液的情形，可以利用蒸餾等操作除去。

【0113】

更具體而言，例如於附有可施加剪切力的攪拌機的高壓釜中，於非水溶性聚合物粒子處於熔融狀態且不易因加熱而劣化之溫度，例如非水溶性聚合物粒子為前述末端分支型聚烯烴系共聚物粒子的情形，於100℃以上，較佳為120~200℃之溫度，邊施以剪切力邊加熱攪拌，可藉此獲得分散液。

【0114】

分散所費時間，取決於分散化溫度或其他分散化條件而異，為約1~300分鐘。

以上述攪拌時間能充分分散，且非水溶性聚合物粒子不易劣化，故為理想。反應後宜保持施加剪切力之狀態直到分散液中之溫度成為100℃以下，較佳為成為60℃以下較佳。

【0115】

本實施形態使用之分散液在製造時雖不一定要添加界面活性劑，但也可以使用例如：陰離子界面活性劑、陽離子界面活性劑、兩性界面活性劑、非離子界面活性劑等共存。

【0116】

作為陰離子界面活性劑，例如:羧酸鹽、單純烷基・磺酸鹽、改性烷基・磺酸鹽、烷基・烯丙基・磺酸鹽、烷基硫酸酯鹽、硫酸化油、硫酸酯、硫酸化脂肪酸單甘油酯、硫酸化烷醇・醯胺、硫酸化醚、烷基磷酸酯鹽、烷基・苯・膦酸鹽、萘磺酸・福馬林縮合物等。

【0117】

作為陽離子界面活性劑，例如:單純胺鹽、改性胺鹽、四烷基四級銨鹽、改性三烷基四級銨鹽、三烷基・苄基四級銨鹽、改性三烷基・苄基四級銨鹽、烷基・吡啶鎘鹽、改性烷基・吡啶鎘鹽、烷基・喹啉鎘鹽、烷基・鎘鹽、烷基・銻鹽等。

【0118】

作為兩性界面活性劑，例如:甜菜鹼、磺基甜菜鹼、硫酸甜菜鹼等。

【0119】

作為非離子界面活性劑，例如:脂肪酸單甘油・酯、脂肪酸聚二醇・酯、脂肪酸山梨糖醇酐・酯、脂肪酸蔗糖酯、脂肪酸烷醇・醯胺、脂肪酸聚乙二醇縮合物、脂肪酸醯胺・聚乙二醇縮合物、脂肪酸醇・聚乙二醇縮合物、脂肪酸胺・聚乙二醇縮合物、脂肪酸硫醇・聚乙二醇縮合物、烷基・苯酚・聚乙二醇縮合物、聚丙二醇・聚乙二醇縮合物等。

此等界面活性劑可以單獨使用或併用2種以上。

【0120】

本實施形態使用之分散液在製造時，為了去除異物等，也可於步驟中設計過濾步驟。如此的情況，例如可設置約300網目(mesh)的不銹鋼製濾器(線徑0.035mm、平織)，實施加壓過濾(空氣壓0.2MPa)。

【0121】

上述方法獲得之分散液，即便添加各種酸或鹼，例如鹽酸、硫酸、磷酸等酸或氫氧化鉀、氫氧化鈉、氫氧化鈣等鹼而使pH在1~13變化，也不會起凝集、沉澱。又，此分散液於常壓下反復加熱回流或冷凍解凍之廣溫度範圍中，也不會起凝集、沉澱。

【0122】

上述方法中，針對水不特別限制，可以使用蒸餾水、離子交換水、自來水、工業用水等，但宜使用蒸餾水或離子交換水較佳。

【0123】

又，上述方法中，對水有親和性之有機溶劑，只要是非水溶性聚合物粒子、界面活性劑等分散質能分散者即可，不特別限定，例如乙二醇、四乙二醇、異丙醇、丙酮、乙腈、甲醇、乙醇、二甲基亞砷、二甲基甲醯胺、二甲基咪唑啉酮等。當不宜在分散液中混入有機溶劑的情形，可以製備含有該分散質之分散液後以蒸餾等去除前述有機溶劑。

【0124】

本實施形態中之分散液，當令前述非水溶性聚合物粒子為100質量份時，末端分支型聚烯烴系共聚物粒子以外之分散質之含量較佳為0.001質量份~20質量份，更佳為0.01質量份~10質量份，又更佳為0.1質量份~5質量份。

該分散質之含量若為上述範圍內，分散液之物性於實用方面為良好，且不易發生分散液凝集、沉澱，為較理想。

【0125】

[水及/或溶解水之一部分或全部之有機溶劑(Y)]

本實施形態中之成分(Y)，係為了使金屬氧化物前驅體(W)(以下稱為適當「成分(W)」)進一步水解而添加。

【0126】

又，成分(Y)，包括使用非水溶性聚合物獲得水分散液時使用之溶劑、及將該水分散液、金屬烷氧化物及/或其部分水解縮合物及後述溶膠-凝膠反應用觸媒之成分(Z)予以混合時使用之溶劑、將後述金屬氧化物前驅體(W)予以混合時使用之溶劑。

【0127】

水不特別限制，可以使用蒸餾水、離子交換水、自來水、工業用水等，但使用蒸餾水或離子交換水較佳。

【0128】

作為溶解水之一部分或全部之有機溶劑，係對水有親和性之有機溶劑，只要非水溶性聚合物可分散者即可，不特別限定，例如甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、丙酮、乙腈、二甲基亞砷、二甲基甲醯胺、二甲基咪唑啉酮、乙二醇、四乙二醇、二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、四氫呋喃、二噁烷、甲乙酮、環己酮、環戊酮、2-甲氧基乙醇(甲基賽路蘇)、2-乙氧基乙醇(乙基賽路蘇)、乙酸乙基等。其中，甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、乙腈、二甲基亞砷、二甲基甲醯胺、丙酮、四氫呋喃、二噁烷，對水的親和性高，較為理想。混合物中含有該等有機溶劑，當金屬氧化物前驅體縮合時，能控制粒徑或形狀，可製成接近大小齊一的球狀微粒。又，作為後述成分(W)宜為四乙氧基矽烷(TEOS)、四甲氧基矽烷(TMOS)較佳，故乙醇、甲醇等醇類特別理想。

【0129】

[鹼觸媒(Z)]

本實施形態使用之混合組成物中，考量控制金屬氧化物前驅體之縮合速度並形成球狀體之金屬氧化物多孔質體的觀點，宜使用鹼觸媒。具體而言，可以列舉氨、氫氧化銨(氨水)、氫氧化鉀、氫氧化鈉等鹼金屬氫氧化物、四甲基氫氧化銨、四乙基氫氧化銨、四丁基氫氧化銨等4級銨氫氧化物、三乙胺、三丁胺、

第 30 頁，共 77 頁(發明說明書)

味啉、吡啶、哌啶、乙二胺、二乙三胺、乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺等胺類、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷等胺基矽烷類等。考量容易控制金屬氧化物多孔質體之粒徑或形狀的觀點，最佳為使用氨、氫氧化銨(氨水)，考量安全性之觀點，氫氧化銨(氨水)較理想。

【0130】

[步驟(1-2)]

步驟(1-2)，係於前述步驟(1-1)獲得之混合物中混合金屬氧化物前驅體(W)並進行溶膠-凝膠反應，獲得有機無機複合體粒子。

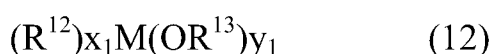
【0131】

[金屬氧化物前驅體(W)]

作為金屬氧化物前驅體，可以列舉金屬烷氧化物及/或其部分水解縮合物、金屬鹵化物、金屬乙酸酯、金屬硝酸鹽、金屬硫酸鹽等。

【0132】

本實施形態中之金屬烷氧化物係指下式(12)表示者。



【0133】

式中， R^{12} 表示氫原子、烷基(甲基、乙基、丙基等)、芳基(苯基、甲苯基等)、含有碳-碳雙鍵之有機基(丙烯醯基、甲基丙烯醯基、乙烯基等)、含鹵素之基(氯丙基、氟甲基等鹵化烷基等)等。 R^{13} 表示碳數1以上6以下，較佳為碳數1以上4以下之低級烷基。 x_1 及 y_1 ，表示使 $x_1 + y_1 = 4$ 且 x_1 成為2以下之整數。作為M，可以列舉Li、Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Rb、Sr、Y、Nb、Zr、Mo、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Cs、Ba、La、Ta、Hf、W、Ir、Tl、Pb、Bi、稀土類金屬等，考量作為光學材料等而利用之觀點，宜為Si、Al、Zn、Zr、In、Sn、Ti、Pb、Hf等在溶膠-凝膠反應成為無色金屬氧化物

之金屬(烷氧化物)為較佳。其中宜使用矽(Si)、鋁(Al)、鋯(Zr)、鈦(Ti)等，也可將此等組合使用。其中矽化合物較低廉且容易取得，反應會溫和地進行，故工業利用價值高。又，金屬烷氧化物及/或其水解縮合物，也可為會由於水及觸媒之添加而進行溶膠-凝膠反應而成為後述金屬氧化物之化合物。

【0134】

列舉具體例的話，例如：四甲氧基矽烷(TMOS)、四乙氧基矽烷(TEOS)、四丙氧基矽烷、四異丙氧基矽烷、甲基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、甲基三丙氧基矽烷、甲基三丁氧基矽烷、乙基三甲氧基矽烷、乙基三乙氧基矽烷、正丙基三甲氧基矽烷、正丙基三乙氧基矽烷、異丙基三甲氧基矽烷、異丙基三乙氧基矽烷、二甲基二甲氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、二苯基二甲氧基矽烷、二苯基二乙氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷、對苯乙烯基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧丙基甲基二甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧丙基甲基二乙氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧丙基三乙氧基矽烷、3-丙烯醯氧丙基三甲氧基矽烷、3-丙烯醯氧丙基三乙氧基矽烷、3-氯丙基三乙氧基矽烷、三氟甲基三甲氧基矽烷、三氟甲基三乙氧基矽烷等烷氧基矽烷類、對應於此等矽烷類的烷氧基鋁、烷氧基鋯、烷氧基鈦。

【0135】

再者，除了該等金屬烷氧化物以外，也可使用如以下1)~4)所示在R¹²帶有各種官能基的金屬烷氧化物。

1)3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-胺基丙基甲基二乙氧基矽烷、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、2-胺基乙胺基甲基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基二甲基乙氧基矽烷、2-(2-胺基乙硫基乙基)三乙氧基矽烷、

對胺基苯基三甲氧基矽烷、N-苯基-3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、N-苯基-3-胺基丙基甲基二乙氧基矽烷、N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-苯基-3-胺基丙基三乙氧基矽烷等有胺基和烷氧基矽基之化合物

2)3-環氧丙氧基丙基丙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基丙基三乙氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基甲基二甲氧基矽烷等有環氧丙基和烷氧基矽基之化合物

3)3-巰基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-巰基丙基三甲氧基矽烷等有硫醇基和烷氧基矽基之化合物

4)3-脲基丙基三甲氧基矽烷等有脲基和烷氧基矽基之化合物

【0136】

本實施形態中，作為金屬烷氧化物，上式(12)中，M為矽(Si)之烷氧基矽烷、M為鋯(Zr)之烷氧基鋯、M為鋁(Al)之烷氧基鋁及M為鈦(Ti)之烷氧基鈦為較佳。

【0137】

金屬烷氧化物之部分水解縮合物，係藉由將該等1種以上之金屬烷氧化物使用鹼觸媒(Z)予以部分水解後進行縮聚而獲得之化合物，例如金屬烷氧化物之部分水解縮聚化合物。

本實施形態中，金屬烷氧化物之部分水解縮合物宜為烷氧基矽烷之縮合物、烷氧基鋯之縮合物、烷氧基鋁之縮合物、及烷氧基鈦之縮合物為較佳。

【0138】

本實施形態中之金屬鹵化物可以使用下式(13)表示者。



【0139】

式中， R^{14} 表示氫原子、烷基(甲基、乙基、丙基等)、烷氧基(甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等)、芳基(苯基、甲苯基等)、含有碳-碳雙鍵之有機基(丙烯醯基、甲基丙烯醯基、乙烯基等)、含鹵素之基(氯丙基、氟甲基等鹵化烷基等)

等。Z表示F、Cl、Br、I。 x_2 及 y_2 表示使 $x_2 + y_2 \leq 4$ 且 x_2 成爲2以下之整數。M可以列舉Li、Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Rb、Sr、Y、Nb、Zr、Mo、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Cs、Ba、La、Ta、Hf、W、Ir、Tl、Pb、Bi、稀土類金屬等，考量利用於作爲光學材料等之觀點，Si、Al、Zn、Zr、In、Sn、Ti、Pb、Hf等於溶膠-凝膠反應成爲無色之金屬氧化物的金屬(烷氧化物)較佳。其中，矽(Si)、鋁(Al)、鋯(Zr)、鈦(Ti)等較理想，也可以將此等組合使用。

【0140】

若舉具體例，例如四氯-二甲基二矽烷、氯丙基二氯甲基矽烷、氯甲基(二氯)甲基矽烷、二第三丁基二氯矽烷、二丁基二氯矽烷、二氯(甲基)-正辛基矽烷、二氯(甲基)苯基矽烷、二氯環己基甲基矽烷、二氯二乙基矽烷、二氯二己基矽烷、二氯二異丙基矽烷、二氯二甲基矽烷、二氯二苯基矽烷、二氯乙基矽烷、二氯己基甲基矽烷、二氯甲基矽烷、二氯甲基乙烯基矽烷、四氯矽烷、1,2-雙(三氯矽基)乙烷、3-氯丙基三氯矽烷、烯丙基三氯矽烷、丁基三氯矽烷、環己基三氯矽烷、乙基三氯矽烷、六氯二矽烷、六氯二矽烷、苯基三氯矽烷、叔己基(Thexyl)三氯矽烷、三氯(甲基)矽烷、三氯(丙基)矽烷、三氯己基矽烷、三氯矽烷、三氯乙烯基矽烷、與此等對應的氟矽烷類、溴矽烷類、碘矽烷類、及與此等對應的鹵化鋁、鹵化鋯、鹵化鈦、鹵化鈷、鹵化鋰、鹵化鋇、鹵化鐵、鹵化錳及此等之水合物。

【0141】

本實施形態中，金屬乙酸鹽可列舉乙酸鈷、乙醯乙酸鈷、乙酸鋰、乙醯乙酸鋰、乙酸鐵、乙醯乙酸鐵、乙酸錳、乙醯乙酸錳、或此等之水合物。金屬硝酸鹽可列舉硝酸鈷、硝酸鋰、硝酸鐵、硝酸錳、或此等之水合物。金屬硫酸鹽

可列舉硫酸鈦、硫酸鋯、硫酸銻、硫酸鋅、硫酸硒、硫酸銻、硫酸錫、硫酸鉍或此等之水合物。

【0142】

作為成分(W)，在本實施形態之用途中，宜為金屬烷氧化物及/或其部分水解縮合物，作為金屬烷氧化物，宜為烷氧基矽烷更佳，尤其從容易操作的觀點，四乙氧基矽烷(TEOS)、四甲氧基矽烷(TMOS)尤佳。

【0143】

[成分(X)~成分(W)之混合比例]

非水溶性聚合物粒子(X)與金屬氧化物前驅體(W)之混合比例無特殊限制，1：10~10：1為較佳。成分(X)多時，因為金屬氧化物的存在比降低，多孔質結構難控制，連接孔間的壁變薄，故機械性強度降低。成分(W)多時，孔的存在比例降低，表面積、空孔率減小，無法期待作為多孔質的性能。水及/或溶解水之一部分或全部之有機溶劑(Y)宜相對於金屬氧化物前驅體(W)100重量份為30重量份以上100000重量份以下較理想，更佳為50重量份以上50000重量份以下。成分(Y)之比例低的話，粒子容易凝集，多的話，考量生產效率的觀點，並不理想。又，成分(Y)中之水與溶劑之比例無特殊限制，0.1：100~1：50為較佳。水若少的話，金屬氧化物前驅體縮合物之溶膠-凝膠反應速度顯著降低，若多的話，反應速度變快，控制粒徑或形狀變難。溶膠-凝膠反應用觸媒(Z)相對於金屬氧化物前驅體(W)100重量份宜為10重量份以上1000重量份以下為較佳。成分(Z)之比例若低的話，金屬氧化物前驅體縮合物之溶膠-凝膠反應速度顯著下降，比例若高的話，粒徑增大，難獲得300nm以下的粒子。

【0144】

前述步驟(1-2)中，就在前述步驟(1-1)中獲得之混合物中混合成分(W)之方法，宜以將成分(W)預先以溶有水之一部分或全部之有機溶劑稀釋的狀態混合較

佳。藉由以有機溶劑稀釋，能抑制在存在溶膠-凝膠反應用觸媒(Z)之液體中的局部反應，故容易控制金屬氧化物多孔質體之粒徑或形狀。以有機溶劑稀釋的比例，相對於成分(W)100重量份例如為10重量份以上10000重量份，更佳為100重量份以上1000重量份。稀釋比例小的時候，效果小，多的時候，考量生產效率的觀點，不理想。

作為溶解水之一部分或全部有機溶劑，宜為甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇為較佳。作為金屬烷氧化物，當使用四乙氧基矽烷(TEOS)、四甲氧基矽烷(TMOS)時，乙醇、甲醇尤佳。

【0145】

又，成分(W)之溶膠-凝膠反應之理想反應溫度為1℃以上200℃以下，更佳為10℃以上100℃以下，尤其20℃以上50℃以下。溫度低的時候，反應速度降低，粒徑或形狀容易不齊一。高的時候，因為觸媒的氨揮發，難控制粒徑。反應時間，考量產率、生產效率的觀點，宜為10分鐘以上72小時以下，更佳為1小時以上24小時以下。成分(W)之溶膠-凝膠反應係於大氣壓下進行，但也可以使用高壓釜等於高壓下進行。

【0146】

由於金屬氧化物前驅體縮合物之溶膠-凝膠反應進行，形成有機無機複合體粒子。圖2代表顯示本實施形態之有機無機複合體粒子之示意剖面圖。

將獲得之有機無機複合體粒子利用離心分離等方法從反應液中取出。取出的有機無機複合體粒子，為了使溶膠-凝膠反應完結，以有機溶劑洗滌除去溶膠-凝膠反應用觸媒、水分，之後充分乾燥。又，溶膠-凝膠反應已完結的狀態，理想上是全部形成了M-O-M的鍵結的狀態，但也包括殘留一部分烷氧基(M-OR²)、M-OH基但轉移為固體(凝膠)狀態的狀態。

【0147】

[步驟(2)]

步驟(2)中，係由有機無機複合體粒子去除非水溶性聚合物粒子並製備金屬氧化物多孔質粒子。

【0148】

作為去除非水溶性聚合物粒子的方法，可以列舉利用煅燒分解除去之方法、照射VUV光(真空紫外光)、遠紅外線、微波、電漿而分解除去之方法、使用溶劑或水以萃取除去之方法等。當利用煅燒分解除去的情形，理想溫度為200℃~1000℃，更佳為300℃~700℃。煅燒溫度太低的話，不能除去非水溶性聚合物粒子，而太高的話，接近金屬氧化物的熔點，故有時孔會崩毀。煅燒可以於固定溫度進行，也可以從室溫緩慢升溫。煅燒時間可以因應溫度改變，宜於1小時至24小時之範圍進行較佳。煅燒可以於空氣中進行，也可以於氮氣、氬氣等鈍性氣體中進行。又，可於減壓下、或真空中進行。當照射VUV光並予以分解除去的情形，可以使用VUV燈、準分子雷射、準分子燈。也可以併用於空氣中照射VUV光時產生的臭氧(O₃)之氧化作用。微波可為2.45GHz或28GHz的頻率任一者。微波的輸出無特殊限制，可選擇能去除非水溶性聚合物粒子的條件。

【0149】

使用溶劑或水進行萃取時，例如：溶劑可以使用乙二醇、四乙二醇、異丙醇、丙酮、乙腈、甲醇、乙醇、環己烷、二甲基亞砷、二甲基甲醯胺、二甲基咪唑啉酮、二甲苯、甲苯、氯仿、二氯甲烷等。萃取操作也可於加溫下進行。又，也可以併用超音波(US)處理。又，萃取操作後為了去除孔殘存的水分、溶劑，宜於減壓下實施熱處理較佳。

【0150】

金屬氧化物多孔質粒子，爲了提升對於溶劑、水之分散安定性，也宜共存在前述末端分支型聚烯烴系共聚物粒子之分散化方法已述之陰離子界面活性劑、陽離子界面活性劑、兩性界面活性劑、非離子界面活性劑等。

【0151】

金屬氧化物多孔質粒子，爲了使對於溶劑、水之分散安定性提高、或爲了使與黏結劑樹脂之親和性好，並提升機械強度或耐水性，也可以利用矽烷偶聯劑所代表之有機矽化合物(表面處理劑)進行表面處理。

【0152】

表面處理之方法可以利用公知方法進行，作爲矽烷偶聯劑，宜使用甲基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、甲基三氯矽烷、二甲基二氯矽烷、三甲基氯矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基三氯矽烷、乙烯基三乙醯氧基矽烷、乙烯基參(2-甲氧基乙氧基)矽烷、3-甲基丙烯醯氧丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧丙基參(2-甲氧基乙氧基)矽烷、3-氯丙基三甲氧基矽烷、3-氯丙基甲基二甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、5,6-環氧己基三乙氧基矽烷、3-乙基-3-[3-(三乙氧基矽基)丙氧基甲基]氧雜環丁烷、N-苯基- γ -胺基丙基三甲氧基矽烷、六甲基二矽氮烷等。尤其，聚合性單體爲陽離子聚合性單體的情形，希望使用有陽離子聚合性之官能基的矽烷偶聯劑，即3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、5,6-環氧己基三乙氧基矽烷、3-乙基-3-[3-(三乙氧基矽基)丙氧基甲基]氧雜環丁烷等。上述矽烷偶聯劑可使用1種或組合使用2種以上。

【0153】

[金屬氧化物多孔質粒子之評價方法]

本實施形態獲得之金屬氧化物多孔質粒子之結構確認及孔徑之確認，可使用穿透電子顯微鏡(TEM/日本電子公司製穿透型電子顯微鏡JEM-2010F)以200kV的條件進行。平均粒徑及粒子分布，可以將已分散於水中之粒子以動態光散射法(粒度分布計/Nanotrac WAVE)進行測定。粒子之BET比表面積可以用氮吸附法，孔徑及連結中孔隙之孔之直徑可以用BJH法計算(日本貝爾公司製表面積測定裝置BELSORP-max)。

【0154】

<樹脂組成物>

本實施形態之金屬氧化物多孔質粒子可以直接使用在後述各種用途，也可進一步製成含有金屬氧化物多孔質粒子與黏結劑樹脂之樹脂組成物。以下針對樹脂組成物說明。

【0155】

<黏結劑樹脂>

本實施形態中，黏結劑樹脂，係指能將金屬氧化物多孔質粒子間予以黏結、或能成為使金屬氧化物多孔質粒子均勻分散之介質者。

本實施形態能使用之黏結劑樹脂不特別限制。例如：因加熱而硬化之熱硬化性樹脂、因紫外線等光照射而硬化之光硬化性樹脂、熱塑性樹脂、水溶性樹脂。其中，有成膜性之聚烯烴系、聚(甲基)丙烯酸酯系、聚苯乙烯系、聚胺甲酸酯系、聚乙烯醇系、聚乙烷基縮醛系之樹脂為較佳。

【0156】

作為熱硬化性樹脂及光硬化性樹脂，可以列舉環氧樹脂、不飽和聚酯樹脂、苯酚樹脂、尿素·三聚氰胺樹脂、聚胺甲酸酯樹脂、矽酮樹脂、鄰苯二甲酸二烯丙酯樹脂、熱硬化性聚醯亞胺樹脂等。

【0157】

作為環氧樹脂，可以列舉雙酚A型環氧樹脂等環氧丙醚型、環氧丙酯型、環氧丙胺型、環狀脂肪族型、酚醛清漆型、萘型、二環戊二烯型等各種環氧樹脂。作為不飽和聚酯樹脂，可以列舉鄰苯二甲酸系、間苯二甲酸系、對苯二甲酸系、脂環族不飽和酸系、脂肪式飽和酸系、雙酚系、含鹵素酸系、含鹵素雙酚系之各種不飽和聚酯樹脂。作為苯酚樹脂，可以列舉可溶酚醛樹脂(resol)型、酚醛清漆型等苯酚樹脂。

【0158】

作為熱塑性樹脂，可以列舉聚烯烴樹脂、聚氯乙烯樹脂、偏二氯乙烯系樹脂、聚苯乙烯樹脂、丙烯腈・丁二烯・苯乙烯共聚物樹脂、丙烯腈・苯乙烯共聚物樹脂、苯乙烯系嵌段共聚物樹脂、甲基丙烯酸樹脂、聚乙烯醇樹脂(PVA)、聚乙烯基縮醛樹脂(PVB)、聚縮醛樹脂、聚醯胺樹脂、聚碳酸酯樹脂、改性聚伸苯醯樹脂、熱塑性聚酯樹脂、氟樹脂、聚伸苯基硫醯樹脂、聚砜樹脂、非晶芳酯樹脂、聚醯醯亞胺樹脂、聚醯砜樹脂、聚醯酮樹脂、液晶聚合物樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂、熱塑性聚醯亞胺樹脂、對排(syndiotactic)系聚苯乙烯樹脂等。

【0159】

作為聚烯烴樹脂，可以列舉聚乙烯樹脂、聚丙烯樹脂、 α -烯烴共聚物樹脂、聚丁-1-烯樹脂、聚甲基戊烯樹脂、環狀烯烴系聚合物樹脂、乙烯・乙酸乙烯酯共聚物樹脂、乙烯・甲基丙烯酸共聚物樹脂、離子聚合物等。

【0160】

作為聚醯胺樹脂，可列舉尼龍6、尼龍66、尼龍11、尼龍12等。

【0161】

作為熱塑性聚酯樹脂，可列舉聚對苯二甲酸乙二醇酯樹脂、聚對苯二甲酸丁二醇酯樹脂、聚琥珀酸丁二醇酯樹脂、聚乳酸樹脂等。

【0162】

作為氟樹脂，可以列舉聚四氟乙烯樹脂、全氟烷氧基烷樹脂、全氟乙烯丙烯共聚物樹脂、乙烯・四氟乙烯共聚物樹脂、聚偏二氟乙烯樹脂、聚氯三氟乙烯樹脂、乙烯・氯三氟乙烯共聚物樹脂、四氟乙烯・全氟1,3-二氧呢(perfluorodioxole)共聚物樹脂、聚氟乙烯樹脂等。

【0163】

作為水溶性樹脂，可以列舉聚乙烯醇(PVA)、聚乙基吡咯烷酮(PVP)、聚乙二醇(PEG)及其衍生物等。

【0164】

作為有成膜性之聚烯烴系、聚(甲基)丙烯酸酯系、聚苯乙烯系、聚胺甲酸酯系之樹脂，為粒徑10~300 μm 之聚合物粒子且乾燥後於室溫或利用100 $^{\circ}\text{C}$ 以下之加熱形成透明塗膜者為較佳。

【0165】

上述黏結劑樹脂之中，考量金屬氧化物多孔質粒子之分散性或泛用性之觀點，宜為環氧樹脂、苯酚樹脂、聚醯亞胺樹脂、聚烯烴樹脂、水溶性樹脂、及前述有成膜性之樹脂為較佳。黏結劑樹脂可以單獨使用1種或混用2種以上。

【0166】

黏結劑樹脂之重量平均分子量宜為200~100,000，500~80,000更理想。

考量展現光學特性、介電率特性、隔熱性等性能之觀點，黏結劑樹脂之含量宜為30~95質量%，40~90質量%更佳，本發明之金屬氧化物多孔質粒子之含量宜為70~5質量%，60~10質量%更理想。

【0167】

使金屬氧化物多孔質粒子分散於黏結劑樹脂之方法不特別限定，可採用公知之方法，例如可使用如以下之分散方法。

又，可將黏結劑樹脂與有機溶劑、水等分散介質混合而製成乳濁液後使用。

【0168】

(1)將黏結劑樹脂(或其乳濁液)、金屬氧化物多孔質粒子，於視須要之溶劑及/或分散劑存在下以混練機進行熔融混練，獲得金屬氧化物多孔質粒子(輕量化填充劑)分散在黏結劑樹脂而成之母料的方法。

混練機可使用珠磨混合機、3輥研磨混合機、均質混合機、Laboplastmill混合機等。

(2)對於已分散於水中之金屬氧化物多孔質粒子添加處理劑並實施濕式處理後，將經溶劑取代之金屬氧化物多孔質粒子有機溶膠添加、混合到黏結劑樹脂(或其乳濁液)之方法。

處理劑可列舉前述矽烷偶聯劑所代表之有機矽化合物(表面處理劑)或陰離子界面活性劑、陽離子界面活性劑、兩性界面活性劑、非離子界面活性劑等。

【0169】**<薄膜、塗膜>**

由本實施形態之樹脂組成物可獲得薄膜或塗膜。此薄膜或塗膜之熱傳導率，宜為 0.1W/mK 以下較佳，更佳為 0.05W/mK 以下。藉此能提高隔熱效率。又，此薄膜或塗膜乾燥時厚度為 $10\mu\text{m}$ 時的霧度(HAZE)值宜為10%以下，更佳為5%以下。藉此，能獲得高透明性之薄膜、或塗膜。

【0170】

薄膜或塗膜之製作方法不特別限定，可使用公知方法，例如依以下方式形成。

將含有金屬氧化物多孔質粒子之塗料使用塗佈棒調整厚度並塗佈在玻璃基板上。以烘箱於 $50^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ 之溫度乾燥1小時~24小時後，將形成的膜從玻璃基板剝下，獲得含金屬氧化物多孔質粒子之薄膜或塗膜。

【0171】

本實施形態之薄膜或塗膜之熱傳導率，可利用雷射閃光法測定。又，本實施形態之薄膜或塗膜之霧度(HAZE)值，可利用設薄膜或塗膜乾燥時之厚度為 $10\mu\text{m}$ ，以日本電色工業公司製NDH4000測定。膜之折射率可利用阿貝折射計測定，薄的塗膜的折射率可利用橢圓偏光計(ellipsometer)測定。

【0172】

<用途>

本實施形態之金屬氧化物多孔質體可以使用於醫藥(DDS：藥物遞送系統)、分子探針、觸媒、吸附材料、感測器、塗料、印墨等。

含有本實施形態之金屬氧化物多孔質體之樹脂組成物，可以使用於印刷基板等低介電率材料、內包機能性分子的特殊塗料或印墨等。

由本實施形態之樹脂組成物獲得之薄膜或塗膜，可用於汽車、住宅、建物等窗玻璃隔熱膜或隔熱塗料等的隔熱材料、顯示器、觸控面板等的抗反射膜等。

【0173】

<第2實施形態>

依本實施形態，可提供含有下列成分(A)及成分(B)之塗劑。

(A)第1實施形態記載之金屬氧化物多孔質粒子。

(B)含硬化性官能基之化合物。

【0174】

本實施形態提供含有第1實施形態記載之金屬氧化物多孔體粒子且發揮充分的耐擦傷性的塗劑及其用途。

【0175】

本實施形態之塗劑可調整折射率為低，能利用成分(B)之黏結劑之特性賦予硬塗性，故能使用在各式用途，能有效地展現所望特性。例如藉由將由本實施形態之塗劑獲得之塗膜設置在影像顯示裝置表面，能賦予良好的可見性及耐擦

傷性。又，本發明使用之金屬氧化物多孔質粒子之製造方法，粒子設計之自由度大，一粒子中存在之中孔隙之比例(空孔率)可自由改變，故能調整折射率。

【0176】

亦即，本實施形態之塗劑，係由第1實施形態記載之金屬氧化物多孔質粒子、因紫外線等活性能量射線或因熱硬化之化合物構成，折射率低，能形成透明塗層。

以下針對本實施形態說明。

【0177】

<金屬氧化物多孔質粒子>

本實施形態中之成分(A)可使用第1實施形態記載之金屬氧化物多孔質粒子。又，針對該粒子之製造方法採用第1實施形態記載者即可。

【0178】

<塗劑>

本實施形態之成分(A)之金屬氧化物多孔質粒子，可以與由含硬化性官能基之化合物構成之成分(B)之黏結劑混合並製成塗劑後使用。作為由含硬化性官能基之化合物構成之成分(B)，尤佳為使用含活性能量射線硬化性官能基之化合物或含熱硬化性官能基之矽化合物。以下針對黏結劑成分詳細說明。

【0179】

<含活性能量射線硬化性官能基之化合物>

作為含活性能量射線硬化性官能基之化合物，具體而言可列舉(甲基)丙烯酸酯化合物及聚(甲基)環氧丙醚化合物。

針對(甲基)丙烯酸酯化合物說明。理想的(甲基)丙烯酸酯化合物，係1分子中有2個以上之(甲基)丙烯醯氧基之(甲基)丙烯酸系寡聚物/單體。藉由於1分子中有

2個以上(甲基)丙烯酸醯氧基，能因紫外線、電子束等活性能量射線而硬化並形成耐擦傷性良好的塗層。

【0180】

具體而言，可列舉二(甲基)丙烯酸三乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸聚乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸新戊二醇酯、二(甲基)丙烯酸1,6-己烷二醇酯、二(甲基)丙烯酸1,9-壬二醇酯、二羥甲基三環癸烷二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、環氧乙烷改性三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯酸季戊四醇酯、四(甲基)丙烯酸季戊四醇酯、六(甲基)丙烯酸二季戊四醇酯、雙酚A二環氧丙醚(甲基)丙烯酸加成物、1,1,3,3,5,5-六((甲基)丙烯酸醯氧)環三磷氮烯(1,1,3,3,5,5-hexa((methyl)acryloxy)cyclotriphosphazene)、1,1,3,3,5,5-六(甲基)丙烯酸醯氧乙氧基環三磷氮烯等。

又，爲了使耐擦傷性提高，可以適當添加有胺甲酸酯鍵之(甲基)丙烯酸酯化合物。一般而言，係由二異氰酸酯與羥基(甲基)丙烯酸酯之反應獲得，具體而言，可將作爲二異氰酸酯之丙烷二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、亞甲基雙(環己基異氰酸酯)、三甲基六亞甲基二異氰酸酯、甲仲苯基二異氰酸酯、4,4-二苯基甲烷二異氰酸酯、二甲苯二異氰酸酯、降莰烯二異氰酸酯、甲基降莰烯二異氰酸酯，和作爲羥基(甲基)丙烯酸酯之(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯、丙烯酸2-羥基丙酯、甲基丙烯酸縮水甘油酯、三(甲基)丙烯酸季戊四醇酯、四(甲基)丙烯酸季戊四醇酯、乙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、聚四亞甲基二醇等分別組合的反應獲得之胺甲酸酯(甲基)丙烯酸酯寡聚物等。

該等之中，爲了提高硬化後之硬度，宜有2個以上的官能基，更佳爲3個以上，羥基(甲基)丙烯酸酯使用三(甲基)丙烯酸季戊四醇酯尤佳。

【0181】

又，爲了黏度調整等目的，也可以摻合在1分子有1個(甲基)丙烯酸醯基之(甲基)丙烯酸系單體。具體而言，可以列舉(甲基)丙烯酸異戊酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸丁氧基乙酯、乙氧基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基三乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基二丙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、苯氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、苯氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、四氫呋喃基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸異苸酯、(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羥基-3-苯氧基丙酯、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸環氧丙酯、2-(甲基)丙烯酸醯氧乙基-琥珀酸、2-(甲基)丙烯酸醯氧乙基鄰苯二甲酸、(甲基)丙烯酸異辛酯、(甲基)丙烯酸異肉豆蔻酯、(甲基)丙烯酸2-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸醯基咪啉、(甲基)丙烯酸全氟辛酯、(甲基)丙烯酸三氟乙酯等。

【0182】

又，也可爲了調整黏度或控制硬化性，而添加有數個乙烯基或硫醇基之反應性單體。

【0183】

具體而言，可以使用N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基呋唑、乙酸乙烯酯、三羥甲基丙烷雙(2-巯基乙酸酯)、三羥甲基丙烷雙(3-巯基丙酸酯)、肆(2-巯基乙酸)季戊四醇酯、(3-巯基丙酸)季戊四醇酯等。

【0184】

又，爲了促進因紫外線或熱所致硬化，也可以摻合光或熱聚合起始劑。

【0185】

作為光聚合起始劑，一般市售品亦無妨，若特別例示，可以使用二苯基酮、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮(BASF(股)製品 Irgacure-651)、1-羥基-環己基-苯基-酮(BASF製品 Irgacure-184)、2-羥基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮(BASF製品 DAROCUR-1173 Lamberti公司製品 ESACURE-KL200)、寡聚(2-羥基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮)(Lamberti公司製品 ESACURE-KIP150)、(2-羥基乙基)-苯基)-2-羥基-2-甲基-1-丙烷-1-酮)(BASF製品 Irgacure-2959)、2-甲基-1(4-(甲硫基)苯基)-2-咪啉代丙烷-1-酮(BASF製品 Irgacure-907)、2-苄基-2-二甲胺基-1-(4-咪啉代苯基)-丁-1-酮(BASF製品 Irgacure-369)、雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)苯基氧化膦(BASF製品 Irgacure-819)、雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,4,4-三甲基-戊基氧化膦(BASF製品 CGI403)、2,4,6-三甲基苯甲醯基-二苯基氧化膦(=TMDPO BASF公司製LUCIRIN TPO、BASF製品 DAROCUR-TPO)、噻吨酮或其衍生物等的1種、或混用2種以上。添加量希望相對於(甲基)丙烯酸酯化合物100重量份為0.01~10.0重量份之範圍內較理想。

【0186】

又，為了光增感作用，也可添加三級胺，例如三乙醇胺、4-二甲胺基苯甲酸乙酯、甲胺基苯甲酸異戊酯等。

【0187】

作為熱聚合起始劑，主要可使用過氧化苯甲醯(=BPO)等過氧化物、偶氮雙異丁基腈(=AIBN)等偶氮化合物。

【0188】

針對聚(甲基)環氧丙醚化合物說明。

理想的聚(甲基)環氧丙醚化合物，係在1分子中有2個以上之(甲基)環氧丙醚基之寡聚物/單體。藉由於1分子中有2個以上之(甲基)環氧丙醚基，會因紫外線、

電子束等活性能量射線硬化，並形成耐擦傷性良好的塗層。具體而言，例如以下的化合物。

有2個(甲基)環氧丙醚基之化合物，可以列舉乙二醇(甲基)二環氧丙醚、三乙二醇二(甲基)環氧丙醚、四乙二醇二(甲基)環氧丙醚、聚乙二醇二(甲基)環氧丙醚、甘油二(甲基)環氧丙醚、1,4-丁二醇二(甲基)環氧丙醚、1,6-己烷二醇二(甲基)環氧丙醚、新戊二醇(甲基)環氧丙醚等。進一步，有3個以上之環氧丙基氧基之化合物，可列舉甘油三(甲基)環氧丙醚、三羥甲基丙烷三(甲基)環氧丙醚、季戊四醇三(甲基)環氧丙醚、季戊四醇四(甲基)環氧丙醚、二季戊四醇六(甲基)環氧丙醚、二季戊四醇五(甲基)環氧丙醚、二季戊四醇四(甲基)環氧丙醚、卡必醇聚環氧丙醚等。

爲了促進因紫外線或熱所致硬化，也可以摻合光或熱聚合起始劑。

具體而言，只要是能因光或熱而開始陽離子聚合之化合物即可，不特別限定，均可使用。

【0189】

又，光陽離子聚合起始劑可使用一般市售品，若特別例示，可理想地使用Uvacure1590、1591(均爲DaicelUCB公司製、商品名)、Adekaoptomer SP-100、SP-170、SP-172、SP-150、SP-152(均爲旭電化公司製商品名)、Rhodosil-2074(Rhodia公司製，商品名)。

該等光陽離子聚合起始劑可以單獨使用或組合使用2種以上。添加量宜相對於聚(甲基)環氧丙醚化合物100重量份爲0.01~10.0重量份之範圍內。

再者，視需要也可併用光陽離子聚合促進劑。具體而言，可以列舉9,10-二甲氧基-2-乙基-蒽、9,10-二乙氧基蒽、2,4-二乙基噻吨酮等。

【0190】

再者，也可以併用因熱而產生陽離子物質或路易士酸之化合物，例如：熱潛在性陽離子聚合起始劑。具體而言，可列舉四氟化硼三苯基鎢、六氟化銻三苯基鎢、六氟化砷三苯基鎢、六氟化砷三(4-甲氧基苯基)鎢、六氟化砷二苯基(4-苯基噻吩基)鎢、六氟化銻對第三丁基苄基四氫噻吩鎢鹽等；苯胺鎢鹽型化合物，可列舉六氟化銻N,N-二甲基-N-苄基苯胺鎢鹽、四氟化硼N,N-二甲基-N-苄基苯胺鎢鹽、六氟化銻N,N-二甲基-N-(4-氯苄基)苯胺鎢鹽、六氟化銻N,N-二甲基-N-(1-苯基乙基)苯胺鎢鹽；吡啶鎢鹽型化合物，可以列舉六氟化銻N-苄基-4-二甲胺基吡啶鎢鹽、三氟甲烷磺酸N-苄基-4-二乙胺基吡啶鎢鹽、六氟化銻N-(4-甲氧基苄基)-4-二甲胺基吡啶鎢鹽、六氟化銻N-(4-甲氧基苄基)-4-二乙胺基吡啶鎢鹽等；甲苯胺鎢鹽型化合物，可以列舉六氟化銻N,N-二甲基-N-(4-甲氧基苄基)甲苯胺鎢鹽、六氟化銻N,N-二乙基-N-(4-甲氧基苄基)甲苯胺鎢鹽等；磷鹽型化合物，可以列舉六氟化銻乙基三苯基磷鹽、六氟化銻四丁基磷鹽等；銲鹽型化合物，可以列舉六氟化砷二苯基銲鹽、六氟化砷二-4-氯苯基銲鹽、六氟化砷二-4-溴苯基銲鹽、六氟化砷二對甲苯基銲鹽、六氟化砷苯基(4-甲氧基苯基)銲鹽等。

【0191】

就市售之熱潛在性陽離子聚合起始劑，例如：San-AidSI-60L、San-AidSI-80L、San-AidSI-100L、San-Aid SI-80、San-AidSI-100、San-AidSI-145、San-AidSI-150、San-AidSI-160(以上為三新化學工業(股)公司製、商標名)等。

以上的起始劑可以單獨使用也可組合使用2種以上。又，也可於照光後併用熱進一步進行硬化。

【0192】

<含有熱硬化性基之有機矽化合物>

作為含有熱硬化性基之有機矽化合物，具體而言可以列舉3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基二甲基

甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基乙基二乙氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基二乙基乙氧基矽烷、3-乙基-3- { [3-(三甲氧基矽基)丙氧基]甲基 } 氧雜環丁烷、3-乙基-3- { [3-(三乙氧基矽基)丙氧基]甲基 } 氧雜環丁烷等。

【0193】

該等化合物可因熱而形成3維的網目結構，能提高硬塗性。該等矽烷化合物也可直接以此狀態使用，但爲了使反應性更提高，宜將烷氧基矽基使用鹽酸水溶液等酸性觸媒、或氨水等鹼性觸媒予以水解，使成矽醇(Si-OH)之狀態，或部分縮合，使成爲已形成矽氧烷鍵(Si-O-Si)的狀態後使用更理想。

爲了促進熱硬化性，理想的金屬螯合化合物，可以列舉以Cu(II)、Zn(II)、Co(II)、Ni(II)、Be(II)、Ce(III)、Ta(III)、Ti(III)、Mn(III)、La(III)、Cr(III)、V(III)、Co(III)、Fe(III)、Al(III)、Ce(IV)、Zr(IV)、V(IV)等作爲中心金屬原子的乙醯基丙酮鹽、胺、甘胺酸等胺基酸、路易士酸、有機酸金屬鹽等。其中，考量硬化條件、塗液之可使用時間等觀點，Al(III)、Fe(III)之乙醯基丙酮鹽更理想。添加量希望相對於含熱硬化性官能基之有機矽化合物100重量份爲0.01~10.0重量份之範圍內較理想。也可以進一步併用過氯酸類。理想的過氯酸類，可以列舉過氯酸、過氯酸銨、過氯酸鎂等。

除了該等之外，塗劑組成物中，也可以因應目的摻合紫外線吸收劑、抗氧化劑、矽酮系界面活性劑、矽酮油等各種添加劑。

【0194】

金屬氧化物多孔質粒子(成分(A))與含硬化性官能基之化合物(成分(B))之比例，取決於各成分之種類，較佳爲成分(A)爲相對於(A)與(B)之合計100重量份，爲1重量份以上60重量份以下，更佳爲5重量份以上50重量份以下，又更佳爲10

重量份以上40重量份以下。若為此範圍，易獲得折射率低，耐損傷性良好的塗膜。

塗劑之製備可以依公知方法進行，不特別限定，例如以下所述。首先，將所望量的成分於遮光性的褐色玻璃容器或聚乙烯容器中混合，視需要加溫硬塗劑組成物(約50℃以下)，使其完全混合。再視須要，添加其他成分，使其充分混合。進一步充分靜置脫氣，成為硬塗劑組成物。混合係使用磁性攪拌子或攪拌器，因應量或黏度，選擇混合器、振盪器等即可。

添加溶劑時，可列舉甲醇、乙醇、異丙醇、二甲基甲醯胺(DMF)、N,N'-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、2-甲氧基乙醇(甲基賽珞蘇)、2-乙氧基乙醇(乙基賽珞蘇)、2-丁氧基乙醇(丁基賽珞蘇)、聚乙二醇甲醚(PEGME)、聚乙二醇甲醚乙酸酯(PEGMEA)、二丙酮醇(DAA)、乙二醇、四氫呋喃、二噁烷、甲苯等。塗佈液之黏度可依對於基材塗佈之方法調整，較佳為0.1cp~10000cp，更佳為0.5cp~500cp，又更佳為1cp~100cp。

【0195】

<塗膜之形成>

對基材塗佈的方法，可採用浸塗、旋塗、噴塗等方法。

【0196】

對於光聚合為必要的光源，可以使用低壓、高壓、超高壓的各種水銀燈、化學燈、金屬鹵化物燈等。進行光聚合的時間較佳為1秒至10分鐘。若比1秒短，無法充分進行光硬化，若比10分鐘長，會引起塗佈皮膜、基材劣化，有時會發生著色、破裂等。硬化係於塗佈到基材後，視需要進行溶劑的乾燥。乾燥溫度、時間取決於使用之溶劑之沸點而決定。對於熱聚合為必要的溫度條件，一般為50℃以上，較佳為80℃以上，更佳為100℃以上，可依使用之溶劑之沸點、基材之耐熱溫度、熱聚合起始劑之種類決定。

第 51 頁，共 77 頁(發明說明書)

硬化後之塗膜之特性不特別限定，於Na之D線(589.6nm)中，折射率宜為1.45以下較佳，更佳為1.40以下。

【0197】

<用途>

本實施形態之低折射率塗材可用於液晶顯示器、CRT顯示器、投影顯示器、電漿顯示器、電致發光顯示器、反射屏等影像顯示裝置、觸控面板等的抗反射膜用塗劑、眼鏡鏡片等的抗反射塗層等。

【0198】

以上已針對本發明之實施形態敘述，但此等為本發明之例示，可以採用上述以外的各種構成。

【實施例】

【0199】

以下利用實施例A及實施例B對於本發明更具體說明，但本發明之範圍不限定於該等實施例等。

【0200】

[實施例A]

(末端分支型聚烯烴系共聚物之合成例)

數量平均分子量(Mn)、重量平均分子量(Mw)及分子量分布(Mw/Mn)，係使用GPC，以本文中記載的方法測定。又，熔點(Tm)，係使用DSC(差示掃描熱量測定)，並採用測得之峰頂溫度。又，取決於測定條件，有時也會測到聚伸烷基二醇部分的熔點，但在此若無特別指明，係指聚烯烴部分的熔點。針對¹H-NMR，係於測定樣本管中使聚合物完全溶於兼作為鎖溶劑(lock solvent)與溶劑的氘化-1,1,2,2-四氯乙烷後，於120℃測定。化學位移係定氘化-1,1,2,2-四氯乙烷之峰部為5.92ppm，並決定其他峰部之化學位移值。分散液中之粒子之粒徑，係以

microtrac UPA(HONEYWELL公司製)，測定體積50%平均粒徑。分散液中之粒子之形狀觀察，係將試樣稀釋為200倍至500倍，以磷鎢酸進行負染色後，以穿透型電子顯微鏡(TEM/日立製作所製H-7650)於100kV之條件進行。

【0201】

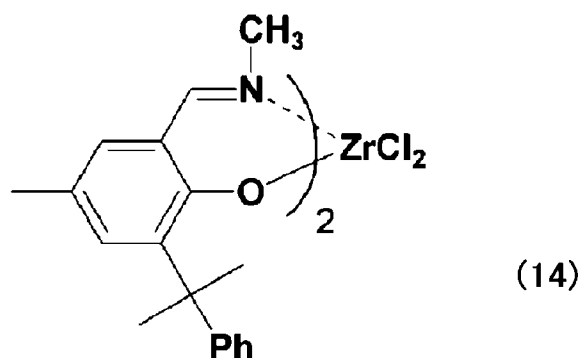
(末端分支型聚烯烴系共聚物(T)之合成例)

依以下程序(例如參照日本特開2006-131870號公報之合成例2)，合成含末端環氧基之乙烯聚合物(E)。

於經過充分氮氣取代的內容積2000ml的不銹鋼製高壓釜中，於室溫裝入庚烷1000ml，並升溫到150℃。然後，將高壓釜內以乙烯加壓30kg/cm²G並維持溫度。壓入MMAO(東曹精細化學公司製)之己烷溶液(鋁原子換算1.00mmol/ml)0.5ml(0.5mmol)，其次壓入下列通式(14)表示之化合物之甲苯溶液(0.0002mmol/ml)0.5ml(0.0001mmol)，使聚合開始。於乙烯氣體環境下，於150℃進行30分鐘聚合後，壓入少量甲醇，使聚合停止。將獲得之聚合物溶液加到含少量鹽酸的3公升的甲醇中，使聚合物析出。以甲醇洗滌後，於80℃進行10小時減壓乾燥，獲得含單末端雙鍵之乙烯系聚合物(P)。

【0202】

【化16】



【0203】

於 500ml 可分離式燒瓶中裝入上述含單末端雙鍵之乙烯系聚合物 (P-1) 100g (就 Mn850 而言，乙烷基 108mmol)、甲苯 300g、 Na_2WO_4 0.85g (2.6mmol)、 $\text{CH}_3(\text{nC}_8\text{H}_{17})_3\text{NHSO}_4$ 0.60g (1.3mmol)、及磷酸 0.11g (1.3mmol)，邊攪拌邊進行 30 分鐘加熱回流，使聚合物完全熔融。內溫成為 90℃ 後、費時 3 小時滴加 30% 過氧化氫水溶液 37g (326mmol)，之後於內溫 90~92℃ 攪拌 3 小時。之後，保持在 90℃，添加 25% 硫代硫酸鈉水溶液 34.4g (54.4mmol) 並攪拌 30 分鐘，以過氧化物試紙確認反應系內之過氧化物已完全分解。其次，於內溫 90℃ 加入二噁烷 200g，使產物晶析，濾取固體，並以二噁烷洗滌。將獲得之固體於室溫下、50% 甲醇水溶液中攪拌，濾取固體並以甲醇洗滌。再將該固體於甲醇 400g 中攪拌，濾取並以甲醇洗滌。藉由於室溫、1~2hPa 的減壓下乾燥，獲得含末端環氧基之乙烯聚合物 (E) 之白色固體 96.3g (產率 99%，聚烯烴轉化率 100%)。

獲得之含末端環氧基之乙烯聚合物 (E) 為 $M_w = 2058$ 、 $M_n = 1118$ 、 $M_w/M_n = 1.84$ (GPC) (末端環氧基含有率：90mol%)。

$^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4)$ 0.88(t, 3H, $J = 6.92\text{Hz}$), 1.18-1.66(m), 2.38(dd, 1H, $J = 2.64, 5.28\text{Hz}$), 2.66(dd, 1H, $J = 4.29, 5.28\text{Hz}$), 2.80-2.87(m, 1H)

熔點(T_m) 121℃

【0204】

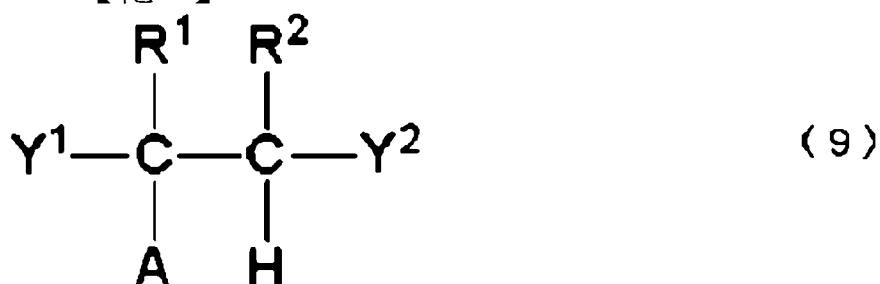
於 1000mL 燒瓶中裝入含末端環氧基之乙烯聚合物 (E) 84 重量份、二乙醇胺 39.4 重量份、甲苯 150 重量份，於 150℃ 攪拌 4 小時。之後邊冷卻邊加入丙酮，使反應產物析出，並濾取固體。將獲得之固體以丙酮水溶液洗 1 次，再以丙酮進行 3 次攪拌洗滌後，濾取固體。之後於室溫使其於減壓下乾燥，獲得聚合物 (I) ($M_n = 1223$ ，下列通式 (9) 中，A：利用乙烯聚合形成之基 ($M_n = 1075$)、 $R^1 = R^2 = \text{氫原子}$ 、 Y^1 、 Y^2 的其中一者為羥基，另一者為雙(2-羥基乙基)胺基)。

$$^1\text{H-NMR} : \delta(\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4) 0.88(\text{t}, 3\text{H}, J=6.6\text{Hz}), 0.95-1.92(\text{m}), 2.38-2.85(\text{m}, 6\text{H}), 3.54-3.71(\text{m}, 5\text{H})$$

熔點(T_m)121℃

【0205】

【化17】



【0206】

於備有氮氣導入管、溫度計、冷卻管、攪拌裝置之500mL燒瓶中，裝入聚合物(I)20.0重量份、甲苯100重量份，邊攪拌邊以125℃的油浴加熱，使固體完全溶解。冷卻至90℃後，加入預先溶於5.0重量份水的0.323重量份的85%KOH於燒瓶中，以回流條件混合2小時。之後，使燒瓶內溫度緩緩升到達120℃，並邊餾去水及甲苯。再者，邊對於燒瓶內供給少量氮氣，邊將燒瓶內減壓，再將內溫升溫至達150℃後，保溫4小時，進一步餾去燒瓶內的水及甲苯。冷卻至室溫後，在燒瓶內粉碎已凝固的固體並取出。

【0207】

於備有加熱裝置、攪拌裝置、溫度計、壓力計、安全閥的不銹鋼製1.5L加壓反應器中，裝入獲得的固體中的18.0重量份及脫水甲苯200重量份，將氣相取代為氮氣後，邊攪拌邊升溫至達130℃。30分鐘後，加入環氧乙烷9.0重量份，進一步於130℃保溫5小時，之後冷卻至室溫，獲得反應物。將得到的反應物中的溶劑乾燥去除，獲得末端分支型聚烯烴系共聚物(T)(Mn=1835，通式(1)中，A：因乙烯聚合形成之基(Mn=1075)、 $R^1=R^2$ =氫原子、 X^1 、 X^2 中的一者為通式(6)表

示之基(X^{11} = 聚乙二醇基)、另一者為通式(5)表示之基($Q^1 = Q^2$ = 伸乙基、 $X^9 = X^{10}$ = 聚乙二醇基))。

$^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{C2D2Cl4})$ 0.88(3H, t, $J=6.8\text{Hz}$), 1.06-1.50(m), 2.80-3.20(m), 3.33-3.72(m)

熔點(T_m)-16°C (聚乙二醇)、116°C

【0208】

<末端分支型聚烯烴系共聚物粒子水分散液之製備例>

(20重量%末端分支型聚烯烴系共聚物(T)水分散液之製備)

(A)將前述合成例獲得之末端分支型聚烯烴系共聚物(T)10重量份與溶劑(C)之蒸餾水40重量份裝入100ml之高壓釜中，以140°C、800rpm的速度加熱攪拌30分鐘後，保持攪拌狀態冷卻至室溫。獲得之分散系之體積50%平均粒徑為0.018 μm (體積10%平均粒徑0.014 μm 、體積90%平均粒徑0.022 μm)。由獲得之分散系之穿透型電子顯微鏡觀察結果，測得之粒徑為0.015-0.030 μm 。

【0209】

實施例a1

(二氧化矽多孔質粒子之合成1)

於乙醇/水(10mL/2.5mL)混合液中加入稀釋成1重量%的末端分支型聚烯烴系共聚物(T)水分散液1mL及28%氨水溶液0.4mL，攪拌至均勻。使用微分注器添加TEOS 20 μL 。之後於室溫攪拌6小時。將獲得之二氧化矽/末端分支型烯烴共聚物複合粒子以離心分離分取，再使用乙醇進行洗滌處理。將獲得之粉體使用減壓乾燥機進行乾燥處理。由室溫以3.5°C/min升溫至達550°C，再於550°C進行4小時煅燒，將末端分支型烯烴共聚物複合粒子除去，以獲得二氧化矽多孔質粒子。

由利用DLS所為之測定，確認獲得了體積50%平均粒徑為90nm、D90/D50為1.38、TEM觀察時內部有10-20nm之孔的二氧化矽多孔質粒子。以氮吸附法檢

查孔結構，結果為BET比表面積 $108\text{m}^2/\text{g}$ ，又，由吸附側之等溫線以BJH法求取之值(BJH孔徑)為 13nm ，由脫附側之等溫線以BJH法求取之值(連結部)為 4nm 以下，故可知為孔彼此連結的3維立方相結構。

又，本實施例A項中，DLS之測定係使用粒度分布計/Nanotracs AVE，使其分散於水並進行。又，多孔質粒子使用二氧化矽、分散溶劑使用水，故定二氧化矽之折射率為1.44、水之折射率為1.0進行測定。

【0210】

實施例a2

(二氧化矽多孔質粒子之合成2)

將TEOS改變為 $12.5\mu\text{L}$ ，並設定攪拌時間為4小時，除此以外與合成1以同樣之方法，獲得二氧化矽多孔質粒子。

由DLS所為之測定，可知獲得體積50%平均粒徑為 70nm 、 D_{90}/D_{50} 為1.32，TEM觀察時，內部有 $10\text{-}30\text{nm}$ 之孔之二氧化矽多孔質粒子。又，BET比表面積 $105\text{m}^2/\text{g}$ ，又，從吸附側之等溫線以BJH法求得之值(BJH孔徑)為 14nm 、從脫附側之等溫線以BJH法求得之值(連結部)為 4nm 以下，故可知為孔彼此連結的3維立方相結構。

【0211】

實施例a3

(二氧化矽多孔質粒子之合成3)

於乙醇 400mL 中加入15重量%末端分支型聚烯烴系共聚物(T)水分散液 20mL 及28%氨水溶液 5mL ，攪拌至均勻。使用微分注器加入TEOS 3mL 。之後於室溫攪拌48小時。將獲得之二氧化矽/末端分支型烯烴共聚物複合粒子以離心分離分離，再使用乙醇進行洗滌處理。將獲得之粉體使用減壓乾燥機進行乾燥處理。

從室溫以 $3.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升溫至達 550°C ，再於 550°C 進行4小時煅燒，將末端分支型烯烴共聚物複合粒子除去，以獲得二氧化矽多孔質粒子。

由DLS所為之測定，可知獲得體積50%平均粒徑為75nm、D90/D50為1.32，TEM觀察時內部有10-30nm之孔之二氧化矽多孔質粒子。又，BET比表面積 $102\text{m}^2/\text{g}$ ，又，從吸附側之等溫線以BJH法得得之值(BJH孔徑)為14nm，從脫附側之等溫線以BJH法求得之值(連結部)為4nm以下，可知為孔彼此連結的3維立方相結構。

【0212】

實施例a4

(二氧化矽多孔質粒子之合成4)

於乙醇150mL加入15重量%末端分支型聚烯烴系共聚物(T)水分散液40mL及28%氨水溶液3mL，攪拌至均勻。添加TEOS/乙醇(8.7mL/35mL)。之後，於室溫攪拌24小時。將獲得之二氧化矽/末端分支型烯烴共聚物複合粒子以離心分離分取，再使用乙醇進行洗滌處理。將獲得之粉體使用減壓乾燥機進行乾燥處理。從室溫以 $3.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升溫至達 550°C ，再於 550°C 進行4小時煅燒，將末端分支型烯烴共聚物複合粒子除去以獲得二氧化矽多孔質粒子。

由DLS所為之測定，可知獲得體積50%平均粒徑為80nm、D90/D50為1.30、TEM觀察時內部有10-30nm之孔之二氧化矽多孔質粒子。又，BET比表面積 $105\text{m}^2/\text{g}$ ，又，從吸附側之等溫線以BJH法求得之值(BJH孔徑)為14nm、從脫附側之等溫線以BJH法求得之值(連結部)為4nm以下，可知為孔彼此連結之3維立方相結構。

【0213】

實施例a5

(二氧化矽多孔質粒子之合成5)

第 58 頁，共 77 頁(發明說明書)

於乙醇500mL添加15重量%末端分支型聚烯烴系共聚物(T)水分散液72mL及28%氨水溶液14.4mL，攪拌至均勻。一次添加TEOS/乙醇(36mL/144mL)、乙基三乙氧基矽烷(Triethoxy(ethyl)silane)/乙醇(3.6mL/14.4mL)。之後，於室溫攪拌4小時。將獲得之二氧化矽/末端分支型烯烴共聚物複合粒子離心分離並分取，再使用乙醇進行洗滌處理。將獲得之粉體使用減壓乾燥機進行乾燥處理。從室溫以3.5°C/min升溫至達550°C，再於550°C進行4小時煅燒，將末端分支型烯烴共聚物複合粒子除去以獲得二氧化矽多孔質粒子。

由DLS所為之測定可知獲得體積50%平均粒徑為80nm、D90/D50為1.32，TEM觀察時內部有10-30nm之孔之二氧化矽多孔質粒子(圖3)。又，BET比表面積194m²/g，又，由吸附側之等溫線以BJH法求得之值(BJH孔徑)為11nm、從脫附側之等溫線以BJH法求得之值(連結部)為4nm以下，可知為孔彼此連結之3維立方相結構。

【0214】

實施例a6

(二氧化矽多孔質粒子之合成6)

於50mL之燒瓶中，加入乙醇10.6mL、去離子水1.8mL、調整為15重量%之末端分支型聚烯烴系共聚物(T)水分散液0.8mL及28%氨水溶液0.4mL，攪拌15分鐘。之後加入TEOS 1.1mL以乙醇4.4mL稀釋成的溶液，於室溫攪拌24小時。將獲得之二氧化矽/末端分支型烯烴共聚物複合粒子以離心分離(11000rpm、15分)分取，使用乙醇洗滌3次後，於80°C使其乾燥一晚。以2小時從室溫升溫至600°C，再於600°C進行4小時煅燒，將末端分支型烯烴共聚物複合粒子除去以獲得二氧化矽多孔質粒子。

由DLS所為之測定，可知獲得體積50%平均粒徑為123nm、D90/D50為1.35，TEM觀察時內部有10-20nm之孔之二氧化矽多孔質粒子。以氮吸附法檢查孔結構

的結果為BET比表面積 $183\text{m}^2/\text{g}$ 、又，從吸附側之等溫線以BJH法求得之值(BJH孔徑)為 15nm 、從脫附側之等溫線以BJH法求得之值(連結部)為 4nm 以下，可知為孔彼此連結之3維立方相結構。

【0215】

實施例a7

(二氧化矽多孔質粒子之合成7)

於 50mL 之燒瓶中加入乙醇 9.72mL 、去離子水 1.8mL 、調整為15重量%之末端分支型聚烯烴系共聚物(T)水分散液 0.8mL 及28%氨水溶液 0.4mL ，攪拌15分鐘。之後加入TEOS 1.32mL 以乙醇 5.28mL 稀釋成的溶液，於室溫攪拌24小時。將獲得之二氧化矽/末端分支型烯烴共聚物複合粒子以離心分離(11000rpm 、15分)分取，使用乙醇洗滌3次後，於 80°C 使其乾燥一晚。以2小時從室溫升溫到 600°C ，再於 600°C 進行4小時煅燒，將末端分支型烯烴共聚物複合粒子除去以獲得二氧化矽多孔質粒子。

由DLS所為之測定，可知獲得體積50%平均粒徑為 142nm 、 D_{90}/D_{50} 為1.41，TEM觀察時內部有 $10\text{-}20\text{nm}$ 之孔之二氧化矽多孔質粒子。以氮吸附法檢查孔結構，結果為BET比表面積 $153\text{m}^2/\text{g}$ ，又，從吸附側之等溫線以BJH法求得之值(BJH孔徑)為 12nm 、從脫附側之等溫線以BJH法求得之值(連結部)為 4nm 以下，可知為孔彼此連結之3維立方相結構。

【0216】

實施例a8

(二氧化矽多孔質粒子之合成8)

將實施例a6中，去離子水改為 2mL 、調整為15重量%之末端分支型聚烯烴系共聚物(T)水分散液改為 0.6mL ，除此以外以與實施例a6為同樣之方法獲得二氧化矽多孔質粒子。

由DLS所為之測定，可知獲得體積50%平均粒徑為242nm、D90/D50為1.74，TEM觀察時內部有10-20nm之孔之二氧化矽多孔質粒子。以氮吸附法檢查孔結構，結果為BET比表面積 $102\text{m}^2/\text{g}$ 、又，從吸附側之等溫線以BJH法求得之值(BJH孔徑)為14nm、從脫附側之等溫線以BJH法求得之值(連結部)為4nm以下，可知為孔彼此連結之3維立方相結構。

【0217】

實施例a9

(二氧化矽多孔質粒子之合成9)

將實施例a7中，去離子水改為2mL、調整為15重量%之末端分支型聚烯烴系共聚物(T)水分散液改為0.6mL，除此以外以與實施例a7為同樣之方法獲得二氧化矽多孔質粒子。

由DLS所為之測定可知獲得體積50%平均粒徑為251nm、D90/D50為1.36，TEM觀察時內部有10-20nm之孔之二氧化矽多孔質粒子。以氮吸附法檢查孔結構之結果為BET比表面積 $88\text{m}^2/\text{g}$ 、又，從吸附側之等溫線以BJH法求得之值(BJH孔徑)為13nm、從脫附側之等溫線以BJH法求得之值(連結部)為4nm以下，可知為孔彼此連結之3維立方相結構。

【0218】

參考例a1

(二氧化矽粒子之合成)

於乙醇5mL加入28%氨水0.1mL並攪拌，加入TEOS/乙醇(0.1mL/0.4mL)並攪拌4小時。將此混合物乾燥，獲得二氧化矽粒子。

由DLS所為之測定可知獲得粒子之體積50%平均粒徑為150nm、D90/D50為1.2之二氧化矽粒子。又，TEM觀察中，未確認此二氧化矽粒子之內部有孔(圖4)。BET比表面積為 $20\text{m}^2/\text{g}$ 。

【0219】

比較例a1

(二氧化矽多孔質粒子之合成10)

使陽離子界面活性劑CTAB(溴化鯨蠟基三甲基銨)8.2mg溶於乙醇/水(10mL/2mL)，加入28%氨水0.2ml並攪拌。加入TEOS0.1mL，攪拌4小時。將獲得之二氧化矽/CTAB複合粒子以離心分離分取，再使用乙醇進行洗滌處理。將獲得之粉體使用減壓乾燥機進行乾燥處理。從室溫以3.5°C/min升溫至達550°C，再於550°C進行4小時煅燒，去除CTAB，以獲得二氧化矽多孔質粒子。

由DLS所為之測定，可知獲得體積50%平均粒徑為300nm、D90/D50為1.3之二氧化矽多孔質粒子。又，本比較例a1中，以TEM觀察，難以判別此粒子內部之孔徑。又，BET比表面積32m²/g，從吸附側、脫附側以BJH法獲得之孔徑都是2nm。推定孔具有2維柱型結構。

【0220】

比較例a2

(二氧化矽多孔質粒子之合成11)

改變CTAB之量為10.2mg，除此以外與合成10以同樣方法獲得二氧化矽多孔質粒子。

由DLS所為之測定，可知獲得體積50%平均粒徑為410nm、D90/D50為1.3之二氧化矽多孔質粒子。又，TEM進行粒子之觀察結果示於圖5。BET比表面積64m²/g，由吸附側、脫附側以BJH法獲得之孔徑都是2nm。推定孔有2維柱型結構。

【0221】

比較例a3

(二氧化矽多孔質粒子之合成12)

改變CTAB之量為20.5mg，除此以外以與合成10為同樣之方法獲得二氧化矽多孔質粒子。TEM觀察中，均不為球狀，只獲得不定形之粒子(圖6)。

【0222】

實施例a10

(二氧化矽多孔質粒子水分散液之製備)

於乙醇500mL加入15重量%末端分支型聚烯烴系共聚物(T)水分散液72mL及28%氨水溶液14.4mL，攪拌至均勻。一次添加TEOS/乙醇(36mL/150mL)、乙基三乙氧基矽烷(Triethoxy(ethyl)silane)/乙醇(3.6mL/14.4mL)。之後，於室溫攪拌4小時。將獲得之二氧化矽/末端分支型烯烴共聚物複合粒子離心分離並分取，再使用乙醇進行洗滌處理。將獲得之粉體使用減壓乾燥機進行乾燥處理。從室溫以3.5°C/min升溫至達450°C，再於550°C進行4小時煅燒，將末端分支型烯烴共聚物複合粒子除去以獲得二氧化矽多孔質粒子。將二氧化矽多孔質粒子之粉體10g加到500ml之水中，使用珠磨機進行分散處理。分散處理後，獲得無沉澱的均勻分散液。使分散液之一部分乾燥，獲得之粒子利用TEM觀察確認保持著多孔質結構(圖7、圖8)。

由DLS所為之測定可知獲得體積50%平均粒徑為80nm、D90/D50為1.3，TEM觀察時內部有10-30nm之孔之二氧化矽多孔質粒子。又，BET比表面積235m²/g、又，由吸附側之等溫線以BJH法求得之值(BJH孔徑)為11nm、從脫附側之等溫線以BJH法求得之值(連結部)為4nm以下，可知為孔彼此連結之3維立方相結構(圖9(a)(b))。

【0223】

實施例a11

(二氧化矽多孔質粒子乙醇分散液之製備)

於乙醇500mL加入15重量%末端分支型聚烯烴系共聚物(T)水分散液72mL及28%氨水溶液14.4mL，攪拌至均勻。一次添加TEOS/乙醇(36mL/150mL)、乙基三乙氧基矽烷(Triethoxy(ethyl)silane)/乙醇(3.6mL/14.4mL)。之後於室溫攪拌4小時。將獲得之二氧化矽/末端分支型烯烴共聚物複合粒子離心分離並分取，再使用乙醇進行洗滌處理。將獲得之粉體使用減壓乾燥機進行乾燥處理。由室溫以3.5℃/min升溫至450℃，再於550℃進行4小時煅燒，將末端分支型烯烴共聚物複合粒子除去以獲得二氧化矽多孔質粒子。將二氧化矽多孔質粒子之粉體10g加到437ml之乙醇，進行超音波(US)處理30分鐘，進行分散處理。分散處理後，獲得無沉澱的均勻分散液。使分散液之一部分乾燥，獲得之粒子利用TEM觀察確認保持著多孔質結構。

由DLS所為之測定，可知獲得體積50%平均粒徑為80nm、D90/D50為1.3，由TEM觀察在內部有10-30nm之孔之二氧化矽多孔質粒子。又，BET比表面積235m²/g，又，由吸附側之等溫線以BJH法求得之值(BJH孔徑)為11nm、從脫附側之等溫線以BJH法求得之值(連結部)為4nm以下，可知為孔彼此連結之3維立方相結構。

【0224】

比較例a4

於四甲氧基矽烷(TMOS)10重量份中添加溶劑之甲醇15重量份，於室溫攪拌。再滴加觸媒之1N鹽酸水溶液1重量份後，於50℃攪拌1小時，獲得TMOS之脫水縮合物。

於獲得之TMOS之脫水縮合物進一步滴加1N鹽酸水溶液3.4g後(為了使添加末端分支型聚烯烴系共聚物添加後之pH成為3)，於室溫攪拌並滴加末端分支型聚烯烴共聚物(T)之水性分散體(固體成分10重量%)72.4重量份，於室溫攪拌，製備末端分支型聚烯烴共聚物/TMOS脫水縮合物溶液。將此組成物對於噴霧乾燥

裝置以流量6cc/min流入，以噴嘴出口溫度120℃加壓(2.6kg/cm²)並噴霧，以獲得末端分支型聚烯烴系共聚物/二氧化矽之複合微粒。將獲得之粉體使用減壓乾燥機進行乾燥處理。從室溫以3.5℃/min升溫至達550℃，再於550℃進行4小時煅燒，將末端分支型烯烴共聚物複合粒子除去以獲得二氧化矽多孔質粒子。

將二氧化矽多孔質粒子之粉體10g加到500ml的水中，使用珠磨機進行分散處理。分散處理後獲得無沉澱的均勻分散液。使分散液之一部分乾燥，將獲得之粒子利用TEM觀察，確認保持著多孔質結構。

由利用DLS所為之測定，可知獲得體積50%平均粒徑為3.8μm、D90/D50為5.2，且由TEM觀察可知獲得內部有10-30nm之孔之二氧化矽多孔質粒子。又，BET比表面積680m²/g，又，由吸附側之等溫線以BJH法求得之值(BJH孔徑)為11nm、從脫附側之等溫線以BJH法求得之值(連結部)為4nm以下，可知為孔彼此連結之3維立方相結構。

【0225】

實施例a12

將實施例a10獲得之水分散液利用超過濾濃縮至2.9重量%。於此分散液35g中，混入丙烯酸系樹脂水乳濁液AlmatexA9083(三井化學公司製 固體成分濃度：50重量%)8g，流入淺盤中，於70℃的烘箱中乾燥，獲得厚度50μm之均勻且透明的膜。霧度值1.7、膜於D線(589nm)之折射率為1.38，熱傳導率為0.04W/mK。

【0226】

實施例a13

將實施例a11獲得之乙醇分散液(2.9重量%)35g與預先調整為10%的PVB樹脂乙醇溶液(聚乙烷基丁縮醛、重量平均分子量：50,000~80,000)混合，流入淺盤中，於70℃之烘箱中乾燥，獲得厚度70μm之均勻且透明的膜。霧度值0.4、膜於D線(589nm)之折射率為1.33，熱傳導率為0.03W/mK。

【0227】

比較例a5

不使用分散液，除此以外與實施例a12同樣地製備膜，獲得僅丙烯酸系樹脂水乳濁液AlmatexA9083之膜。此膜之霧度值為0.3、膜於D線(589nm)之折射率為1.47、熱傳導率為0.58W/mK。

【0228】

比較例a6

將比較例a1獲得之二氧化矽多孔質粒子與實施例a10同樣地利用珠磨機進行分散化處理，使用獲得之分散液以與實施例a12為同樣之方法製膜。霧度值為12，無法測定折射率。熱傳導率為0.88W/mK。

【0229】

比較例a7

將比較例a2獲得之二氧化矽多孔質粒子與實施例a10同樣地利用珠磨機進行分散化處理，使用獲得之分散液以與實施例a12為同樣之方法製膜。霧度值為20，無法測定折射率。熱傳導率為0.92W/mK。

【0230】

比較例a8

使用比較例a4獲得之二氧化矽多孔質粒子分散液，以與實施例a12為同樣之方法製膜。霧度值為36，無法測定折射率。熱傳導率為0.07W/mK。

【0231】

比較例a9

不使用分散液，除此以外與實施例a13同樣地製膜，獲得僅PVB之膜。此膜之霧度值為0.1、膜於D線(589nm)之折射率為1.49、熱傳導率為0.22W/mK。

【0232】

[實施例B]

(末端分支型聚烯烴系共聚物之合成例)

以本文中記載之方法，使用GPC測定數量平均分子量(Mn)、重量平均分子量(Mw)及分子量分布(Mw/Mn)。又，熔點(Tm)採用使用DSC(差示掃描熱量測定)測定得的峰頂溫度。又，取決於測定條件，也會確認到聚伸烷基二醇部分的熔點，但此處若無特別指明，係指聚烯烴部分的熔點。針對¹H-NMR，在測定樣本管中使聚合物完全溶於兼作為鎖溶劑與溶劑的氘化-1,1,2,2-四氯乙烷，之後於120℃測定。化學位移，係定氘化-1,1,2,2-四氯乙烷之峰部為5.92ppm，來決定其他峰部的化學位移值。分散液中之粒子之粒徑，係以MICROTRAC UPA(HONEYWELL公司製)測定體積50%平均粒徑。分散液中之粒子之形狀觀察，係將試樣稀釋為200倍至500倍，以磷鎢酸進行負染色後，以穿透型電子顯微鏡(TEM/日立製作所製H-7650)於100kV之條件實施。

【0233】

(末端分支型聚烯烴系共聚物(T)之合成例)

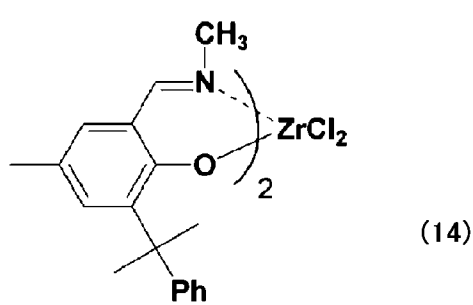
依以下的程序(例如:參照日本特開2006-131870號公報之合成例2)，合成含末端環氧基之乙烯聚合物(E)。

於經充分氮氣取代的內容積2000ml的不銹鋼製高壓釜中，於室溫裝入庚烷1000ml，升溫至150℃。然後將高壓釜內以乙烯加壓30kg/cm²G，維持溫度。壓入MMAO(東曹精細化學公司製)之己烷溶液(鋁原子換算1.00mmol/ml)0.5ml(0.5mmol)，然後壓入下列通式(14)表示之化合物之甲苯溶液(0.0002mmol/ml)0.5ml(0.0001mmol)，開始聚合。於乙烯氣體環境下，在150℃進行30分鐘聚合後，壓入少量甲醇以停止聚合。將獲得之聚合物溶液加到含少量鹽酸的3公升的甲醇中，使聚合物析出。以甲醇洗滌後，於80℃進行10小時減壓乾燥，獲得含單末端雙鍵之乙烯系聚合物(P)。

第 67 頁，共 77 頁(發明說明書)

【0234】

【化18】



【0235】

在500ml可分離式燒瓶中裝入作為上述含單末端雙鍵之乙烯系聚合物(P-1)100g(就Mn850而言，乙烯基108mmol)、甲苯300g、Na₂WO₄0.85g(2.6mmol)、CH₃(nC₈H₁₇)₃NHSO₄0.60g(1.3mmol)、及磷酸0.11g(1.3mmol)，邊攪拌邊進行30分鐘加熱回流，使聚合物完全熔融。使內溫成為90℃後，費時3小時滴加30%過氧化氫水37g(326mmol)，之後於內溫90~92℃攪拌3小時。之後，維持90℃，添加25%硫代硫酸鈉水溶液34.4g(54.4mmol)並攪拌30分鐘，以過氧化物試紙確認反應系內之過氧化物已完全分解。其次，於內溫90℃加入二噁烷200g，使產物晶析，濾取固體，以二噁烷洗滌。將獲得之固體於室溫下、50%甲醇水溶液中攪拌，濾取固體並以甲醇洗滌。再將該固體於甲醇400g中攪拌，濾取並以甲醇洗滌。於室溫、1~2hPa之減壓下使其乾燥，以獲得含末端環氧基之乙烯聚合物(E)之白色固體96.3g(產率99%，聚烯烴轉化率100%)。

獲得之含末端環氧基之乙烯聚合物(E)為:Mw=2058、Mn=1118、Mw/Mn=1.84(GPC)(末端環氧基含有率：90mol%)。

¹H-NMR：δ(C₂D₂Cl₄)0.88(t, 3H, J=6.92Hz)，1.18-1.66(m)，2.38(dd, 1H, J=2.64, 5.28Hz)，2.66(dd, 1H, J=4.29, 5.28Hz)，2.80-2.87(m, 1H)

熔點(Tm)121℃

【0236】

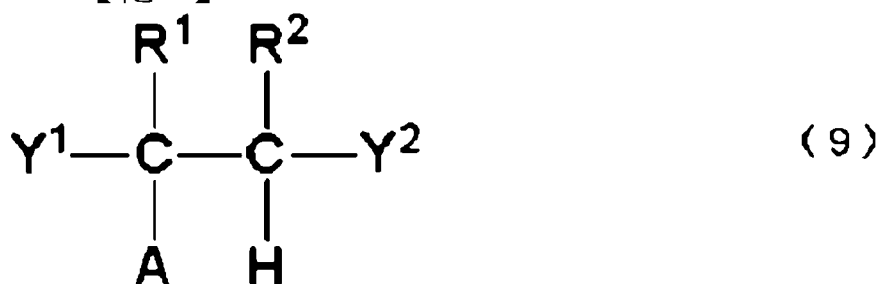
於1000mL燒瓶中裝入含末端環氧基之乙烯聚合物(E)84重量份、二乙醇胺39.4重量份、甲苯150重量份，於150℃攪拌4小時。之後邊冷卻邊加入丙酮，使反應產物析出並濾取固體。將獲得之固體以丙酮水溶液攪拌清洗1次，再以丙酮攪拌並洗滌3次後，濾取固體。之後於室溫使其於減壓下乾燥，獲得聚合物(I)($M_n = 1223$ ，下列通式(9)中，A：由乙烯聚合形成之基($M_n = 1075$)、 $R^1 = R^2 =$ 氫原子、 Y^1 、 Y^2 之其中一者為羥基、另一者為雙(2-羥基乙基)胺基)。

$^1\text{H-NMR}$ ： $\delta(\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4)$ 0.88(t, 3H, $J = 6.6\text{Hz}$)，0.95-1.92(m)，2.38-2.85(m, 6H)，3.54-3.71(m, 5H)

熔點(T_m)121℃

【0237】

【化19】



【0238】

於備有氮氣導入管、溫度計、冷卻管、攪拌裝置之500mL燒瓶中，加入聚合物(I)20.0重量份、甲苯100重量份，邊攪拌邊於125℃之油浴加熱，使固體完全溶解。冷卻至90℃後，將預先溶於5.0重量份之水而得之0.323重量份之85%KOH加到燒瓶中，於回流條件混合2小時。之後，邊將燒瓶內溫度緩慢升高至達120℃，邊餾去水及甲苯。再邊對於燒瓶內供給少量氮氣邊使燒瓶內成為減壓狀態，再將內溫升至150℃後，保持4小時，進一步餾去燒瓶內之水及甲苯。冷卻至室溫後，將燒瓶內凝固的固體粉碎並取出。

【0239】

於備有加熱裝置、攪拌裝置、溫度計、壓力計、安全閥之不銹鋼製1.5L加壓反應器中，裝入獲得之固體中的18.0重量份及脫水甲苯200重量份，將氣相取代為氮氣後，邊攪拌邊升溫至130℃。30分鐘後，加入環氧乙烷9.0重量份，再於130℃保溫5小時後，冷卻至室溫，獲得反應產物。由獲得之反應產物將溶劑乾燥除去，獲得末端分支型聚烯烴系共聚物(T)($M_n=1835$ ，通式(1)中，A：由乙烯聚合形成之基($M_n=1075$)、 $R^1=R^2$ =氫原子、 X^1 、 X^2 的其中一者為通式(6)表示之基(X^{11} =聚乙二醇基)、另一者為通式(5)表示之基($Q^1=Q^2$ =伸乙基、 $X^9=X^{10}$ =聚乙二醇基))。

$^1\text{H-NMR}$ ： $\delta(\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4)$ 0.88(3H, t, $J=6.8\text{Hz}$)，1.06-1.50(m)，2.80-3.20(m)，3.33-3.72(m)

熔點(Tm)-16℃(聚乙二醇)、116℃

【0240】

<末端分支型聚烯烴系共聚物粒子水分散液之製備例>

(20重量%末端分支型聚烯烴系共聚物(T)水分散液之製備)

將(A)前述合成例獲得之末端分支型聚烯烴系共聚物(T)10重量份與溶劑(C)之蒸餾水40重量份裝入100ml之高壓釜中，於140℃以800rpm的速度進行30分鐘加熱攪拌之後，保持攪拌狀態，冷卻至室溫。獲得之分散系之體積50%平均粒徑為0.018 μm (體積10%平均粒徑0.014 μm 、體積90%平均粒徑0.022 μm)。由獲得之分散系之穿透型電子顯微鏡觀察結果，測得之粒徑為0.015-0.030 μm 。

【0241】

<二氧化矽多孔質粒子分散液之製備例>

(二氧化矽多孔質粒子二丙酮醇分散液之製備例b1)

於乙醇500mL中加入15重量%末端分支型聚烯烴系共聚物(T)水分散液72mL及28%氨水溶液14.4mL，攪拌至均勻。一次添加TEOS/乙醇(36mL/150mL)、乙基三乙氧基矽烷(Triethoxy(ethyl)silane)/乙醇(3.6mL/14.4mL)。之後，於室溫攪拌4小時。將獲得之二氧化矽/末端分支型烯烴共聚物複合粒子離心分離並分取，再使用乙醇進行洗滌處理。將獲得之粉體使用減壓乾燥機進行乾燥處理。由室溫以3.5°C/min升溫至450°C，再於550°C進行4小時煅燒，將末端分支型烯烴共聚物複合粒子除去以獲得二氧化矽多孔質粒子。將二氧化矽多孔質粒子之粉體10g加到437ml的二丙酮醇，進行超音波(US)處理30分鐘，實施分散處理。分散處理後獲得無沉澱的均勻分散液。使分散液之一部分乾燥，觀察獲得之粒子之TEM，確認保持著多孔質結構。

由DLS所為之測定，體積50%平均粒徑為80nm、D90/D50為1.3，由TEM觀察，可知獲得內部有10-30nm之孔之二氧化矽多孔質粒子。又，BET比表面積235m²/g，又，從吸附側之等溫線以BJH法求得之值(BJH孔徑)為11nm、從脫附側之等溫線以BJH法求得之值(連結部)為4nm以下，可知為孔彼此連結之3維立方相結構。

又，本實施例B項中，將獲得之二氧化矽多孔質粒子分散於水，使用粒度分布計/Nanotracs WAVE實施DLS測定。又，由於多孔質粒子係使用二氧化矽、分散溶劑係使用水，故定二氧化矽之折射率為1.44、水之折射率為1.0而進行測定。

【0242】

(二氧化矽多孔質粒子二丙酮醇分散液之製備例b2)

使陽離子界面活性劑CTAB(溴化鯨蠟基三甲基銨)4.1g溶於乙醇/水(5L/1L)，加入28%氨水100mL，進行攪拌。加入TEOS 50mL，攪拌4小時。將獲得之二氧化矽/CTAB複合粒子以離心分離分取，再使用乙醇進行洗滌處理。將獲得之粉體使用減壓乾燥機進行乾燥處理。從室溫以3.5°C/min升溫至達550°C，

再於550℃進行4小時煅燒，去除CTAB以獲得二氧化矽多孔質粒子。將二氧化矽多孔質粒子之粉體10g加到437ml的二丙酮醇中，進行超音波(US)處理30分鐘，實施分散處理。分散處理後，獲得無沉澱之均勻分散液。

由DLS所為之測定，體積50%平均粒徑為300nm、D90/D50為1.3，可知獲得二氧化矽多孔質粒子。又，難以由TEM觀察判別內部的孔徑。又，BET比表面積 $32\text{m}^2/\text{g}$ ，由吸附側、脫附側以BJH法獲得之孔徑均為2nm。推定孔有2維柱型結構。

【0243】

實施例b1

將濃縮至10重量%的製備例b1的二氧化矽多孔質粒子二丙酮醇分散液20g、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯3.0g、季戊四醇三丙烯酸酯六亞甲基二異氰酸酯胺甲酸酯預聚物(共榮社化學公司製商品名UA-306H)1.0g混合後，加入聚乙二醇甲醚3g。再添加作為光起始劑之2,4,6-三甲基苯甲醯基-二苯基-氧化磷0.15g、Si系表面活性劑(日本UNIKA(股)製商品名FZ-2110)0.01g，充分攪拌，製成塗佈用組成物。使用製備的塗佈用組成物，塗佈在Si-晶圓上、石英玻璃上，照射高壓水銀燈(強度 $100\text{W}/\text{cm}$)60秒照射，形成塗膜。評價結果示於表1。

【0244】

又，針對在Si-晶圓上或石英玻璃上以旋塗法形成之有 $1.0\sim 3.0\mu\text{m}$ 之厚度的塗膜，實施以下之評價。

【0245】

(1)折射率

本實施形態之塗材之折射率，係針對在Si-晶圓上形成之薄膜，利用ATAGO公司製阿貝折射計進行測定。

(2)透明性

本實施形態之透明性，係利用膜透射率計(島津製作所(股)製 UV2200)，測定在石英玻璃上之膜於400nm~600nm間之透射率。

A：於400nm~600nm間之透射率為90%以上

B：於400nm~600nm間之透射率為80%以上~未達90%

C：於400nm~600nm間之透射率未達80%

(3)耐擦傷性試驗

本實施形態之耐擦傷性，係針對在石英玻璃上形成的樣本，以#00002的鋼絲絨(日本鋼絲絨(股)製)施以1000g及500g的負荷，來回10次磨擦表面，以目視以下列階段判斷損傷程度。

A：於以500g負荷磨擦的範圍完全無傷痕。

B：於以500g負荷磨擦的範圍內有1~9條傷痕。

C：於以500g負荷磨擦的範圍內有10~30條傷痕。

D：於以500g負荷磨擦的範圍內有無數(超過30條)傷痕。

【0246】

實施例b2

將濃縮至10重量%的製備例b1的二氧化矽多孔質粒子二丙酮醇分散液20g、1,6-己烷二醇二環氧丙醚1.0g、季戊四醇三環氧丙醚3.0g混合後，加入聚乙二醇甲醚3g。再添加作為光起始劑之0.15g之ADEKAOPTOMER SP-150、Si系界面活性劑(日本UNIKA(股)製商品名FZ-2110)0.01g，充分攪拌，製成塗佈用組成物。使用製備的塗佈用組成物，塗佈在Si-晶圓上、石英玻璃上，照射高壓水銀燈(強度100W/cm)60秒，形成塗膜。評價結果示於表1。

【0247】

實施例b3

在濃縮至10重量%的製備例b1的二氧化矽多孔質粒子二丙酮醇分散液20g、作為矽烷化合物及/或其部分縮合的化合物的3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷4.2g中，邊攪拌邊添加0.1N鹽酸水1.3g，再攪拌2小時。加入聚乙二醇甲醚7g並充分攪拌後，加入作為金屬螯合化合物的Al(III)乙醯基丙酮鹽0.2g、作為有二甲基矽氧烷骨架之化合物的聚醚改性聚二甲基矽氧烷BYK333(BYK化學製、製品名)0.01g，攪拌4小時後使其熟成一日夜，製成硬塗劑組成物。使用製備的塗佈用組成物，塗佈在Si-晶圓上、石英玻璃上，於120℃進行120分鐘煅燒，形成塗膜。評價結果示於表1。

【0248】

比較例b1

將製備例b1之二氧化矽多孔質粒子二丙酮醇分散液改為加入濃縮至10重量%之製備例b2之二氧化矽多孔質粒子二丙酮醇分散液20g，除此以外以與實施例b3為同樣之方法形成塗膜。評價結果示於表1。

又，比較例b1獲得之塗膜因為膜的透明性低，無法正確地測定折射率。

【0249】

比較例b2

使用非多孔質之二氧化矽粒子(日產化學公司製有機二氧化矽溶膠70-100nm ZL型)，除此以外以與實施例b1為同樣之方法形成塗膜。評價結果示於表1。

【0250】

比較例b3

使用非多孔質之二氧化矽粒子(日產化學公司製有機二氧化矽溶膠70-100nm ZL型)，除此以外以與實施例b2為同樣之方法形成塗膜。評價結果示於表1。

【0251】

比較例b4

使用非多孔質之二氧化矽粒子(日產化學公司製有機二氧化矽溶膠 70-100nm ZL型)，除此以外以與實施例b3為同樣之方法形成塗膜。評價結果示於表1。

【0252】

比較例b5

不添加二氧化矽多孔質粒子，除此以外以與實施例b1為同樣之方法形成塗膜。評價結果示於表1。

【0253】

比較例b6

不添加二氧化矽多孔質粒子，除此以外以與實施例b2為同樣之方法形成塗膜。評價結果示於表1。

【0254】

比較例b7

不添加二氧化矽多孔質粒子，除此以外以與實施例b3為同樣之方法形成塗膜。評價結果示於表1。

【0255】

【表1】

	折射率	透明性	耐擦傷性
實施例 b1	1.36	A	A
實施例 b2	1.34	A	A
實施例 b3	1.31	A	A
比較例 b1	無法測定	C	B
比較例 b2	1.50	A	A
比較例 b3	1.49	A	A
比較例 b4	1.48	A	A
比較例 b5	1.51	A	C
比較例 b6	1.49	A	C
比較例 b7	1.50	A	B

【0256】

由表1之結果可知:實施例b1-b3獲得之塗膜在折射率、透明性、耐擦傷性的任一評價項目中均顯示高性能。

【產業利用性】

【0257】

如上，本發明獲得之金屬氧化物多孔質體的粒徑小、有孔徑為5nm以上之中孔隙，其孔結構為定形的3維立方相結構，所以即使混入樹脂，其透明性仍優異，能適用於光學材料、低介電率材用、隔熱材料，且粒子本身也期待作為能新應用在醫藥(DDS：藥物遞送系統)、分子探針、觸媒、吸附材料、感測器、塗料、印墨等的材料。

【0258】

又，本發明獲得之塗劑，獲得之塗膜之折射率能調節為低，能視黏結劑之特性賦予硬塗性，故可以用於液晶顯示器、CRT顯示器、投影顯示器、電漿顯示器、電致發光顯示器、反射屏等影像顯示裝置、觸控面板等的抗反射膜用塗劑、眼鏡鏡片等的抗反射塗膜等。

【0259】

本申請案基於2013年5月22日提申之日本專利申請案特願2013-107963號及2013年10月11日提申之日本專利申請案特願2013-213548號主張優先權，其揭示均納入於本說明。



申請日：103/05/19

I633060

【發明摘要】

IPC分類：C01B 37/00 (2006.01)
C01B 13/32 (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)
C08K 7/24 (2006.01)
C09D 201/00 (2006.01)
C09D 7/40 (2018.01)
C09D 11/00 (2006.01)
G02B 1/10 (2015.01)
G02B 3/00 (2006.01)
G02F 1/13 (2006.01)

【中文發明名稱】

金屬氧化物多孔質粒子及其製造方法與其用途

【英文發明名稱】

POROUS METAL OXIDE PARTICLE, METHOD FOR PRODUCING THE
SAME, AND USE OF THE SAME

【中文】

本發明之金屬氧化物多孔質粒子，其體積50%平均粒徑為50nm以上300nm以下，體積90%平均粒徑與體積50%平均粒徑之比(D90/D50)為2.0以下，有BJH法測出之孔徑為5nm以上30nm以下之中孔隙，且其孔結構為3維立方相結構。

【英文】

無

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種金屬氧化物多孔質粒子，其體積50%平均粒徑為50nm以上300nm以下，體積90%平均粒徑與體積50%平均粒徑之比(D90/D50)為2.0以下，有依BJH法測出之孔徑為5nm以上30nm以下之中孔隙，且其孔結構為3維立方相結構。

【第2項】

如申請專利範圍第1項之金屬氧化物多孔質粒子，其體積50%平均粒徑為50nm以上100nm以下，體積90%平均粒徑與體積50%平均粒徑之比(D90/D50)為1.5以下，有依BJH法測出之孔徑為5nm以上30nm以下之中孔隙，且其孔結構為3維立方相結構。

【第3項】

一種如申請專利範圍第1項之金屬氧化物多孔質粒子之製造方法，包含以下步驟：

獲得包含水及/或溶解水之一部分或全部之有機溶劑、體積50%平均粒徑為5nm以上30nm以下之非水溶性聚合物粒子、與鹼觸媒之混合物；

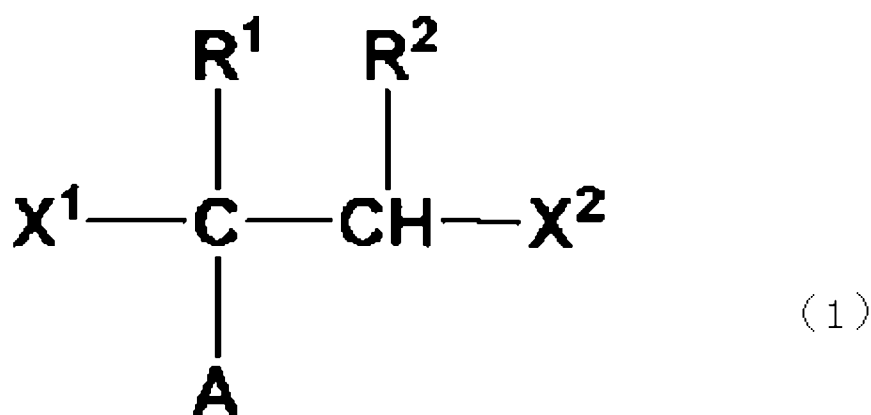
於該混合物中混入金屬氧化物前驅體，並進行該金屬氧化物前驅體之溶膠-凝膠反應而獲得有機無機複合體粒子；

從該有機無機複合體粒子去除該非水溶性聚合物粒子。

【第4項】

如申請專利範圍第3項之金屬氧化物多孔質粒子之製造方法，其中，該非水溶性聚合物粒子，係以下列通式(1)表示且數量平均分子量為 2.5×10^4 以下之末端分支型聚烯烴系共聚物構成之粒子；

【化1】



(式中，A表示聚烯烴鏈；R¹及R²表示氫原子或碳數1~18之烷基，至少其中有一者為氫原子；X¹及X²為相同或不同，表示直鏈或分支之含聚伸烷基二醇基之基)。

【第5項】

如申請專利範圍第4項之金屬氧化物多孔質粒子之製造方法，其中，該通式(1)表示之末端分支型聚烯烴系共聚物之X¹及X²為相同或不同，以通式(2)、或通式(4)表示；

【化2】



(式中，E表示氧原子或硫原子，X³表示聚伸烷基二醇基或通式(3)表示之基；

【化3】



(式中，R³表示m+1價之烴基；G為相同或不同，表示-OX⁴、-NX⁵X⁶(X⁴~X⁶表示聚伸烷基二醇基。)表示之基；m為R³與G之鍵結數，表示1~10之整數)；

【化4】

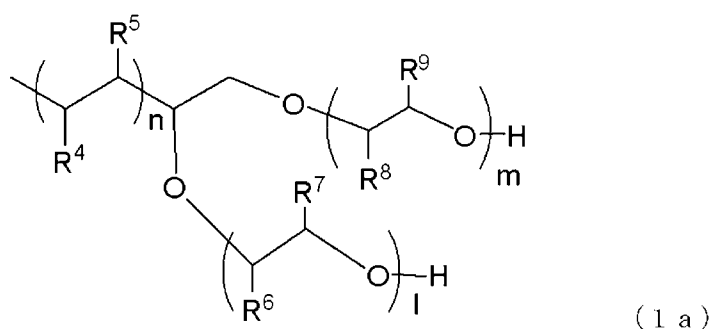


(式中, X^7, X^8 為相同或不同, 表示聚仲烷基二醇基或上述通式(3)表示之基)。

【第6項】

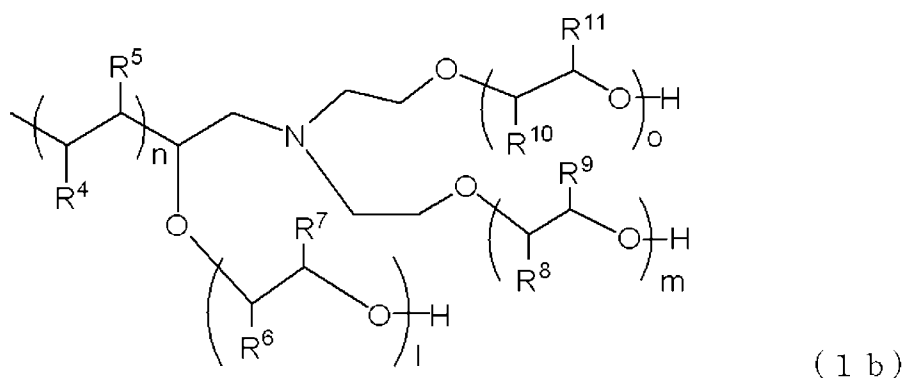
如申請專利範圍第4項之金屬氧化物多孔質粒子之製造方法，其中，該末端分支型聚烯烴系共聚物以下列通式(1a)或通式(1b)表示；

【化5】



(式中， R^4 及 R^5 表示氫原子或碳數1~18之烷基，且至少其中有一者為氫原子； R^6 及 R^7 表示氫原子或甲基，至少其中有一者為氫原子； R^8 及 R^9 表示氫原子或甲基，至少其中有一者為氫原子； $l+m$ 表示2以上450以下之整數； n 表示20以上300以下之整數)

【化6】



(式中， R^4 及 R^5 表示氫原子或碳數1~18之烷基，至少其中有一者為氫原子； R^6 及 R^7 表示氫原子或甲基，至少其中有一者為氫原子， R^8 及 R^9 表示氫原子或甲基，至少其中有一者為氫原子； R^{10} 及 R^{11} 表示氫原子或甲基，至少其中有一者為氫原子； $l+m+o$ 表示3以上450以下之整數； n 表示20以上300以下之整數)。

【第7項】

如申請專利範圍第3項之金屬氧化物多孔質粒子之製造方法，其中，獲得混合物之該步驟，包括混合該水及/或溶解水之一部分或全部之該有機溶劑、該非水溶性聚合物粒子之水分散體、及該鹼觸媒之步驟。

【第8項】

如申請專利範圍第3項之金屬氧化物多孔質粒子之製造方法，其中，獲得有機無機複合體粒子之該步驟中，係於該金屬氧化物前驅體預先以溶解水之一部分或全部之有機溶劑稀釋的狀態混合。

【第9項】

一種樹脂組成物，含有如申請專利範圍第1項之金屬氧化物多孔質粒子與黏結劑樹脂。

【第10項】

一種薄膜，含有如申請專利範圍第1項之金屬氧化物多孔質粒子。

【第11項】

一種塗料，含有如申請專利範圍第1項之金屬氧化物多孔質粒子。

【第12項】

一種隔熱材料，含有如申請專利範圍第1項之金屬氧化物多孔質粒子。

【第13項】

一種低介電率材料，含有如申請專利範圍第1項之金屬氧化物多孔質粒子。

【第14項】

一種印墨，含有如申請專利範圍第1項之金屬氧化物多孔質粒子。

【第15項】

一種藥物遞送系統(DDS)藥劑，包含於中孔隙內內包藥劑的如申請專利範圍第1項之金屬氧化物多孔質粒子。

【第16項】

一種塗劑，含有下列成分(A)及成分(B);

(A)如申請專利範圍第1項之金屬氧化物多孔質粒子;

(B)含硬化性官能基之化合物。

【第17項】

如申請專利範圍第16項之塗劑，其中，成分(B)為含活性能量射線硬化性官能基之化合物或含熱硬化性官能基之矽化合物。

【第18項】

如申請專利範圍第16項之塗劑，其中，成分(A)相對於成分(A)與(B)之合計100重量份之比例為1重量份以上60重量份以下。

【第19項】

一種塗膜，係將如申請專利範圍第16項之塗劑予以硬化而獲得。

【第20項】

一種薄膜，在表面部具有如申請專利範圍第19項之塗膜。

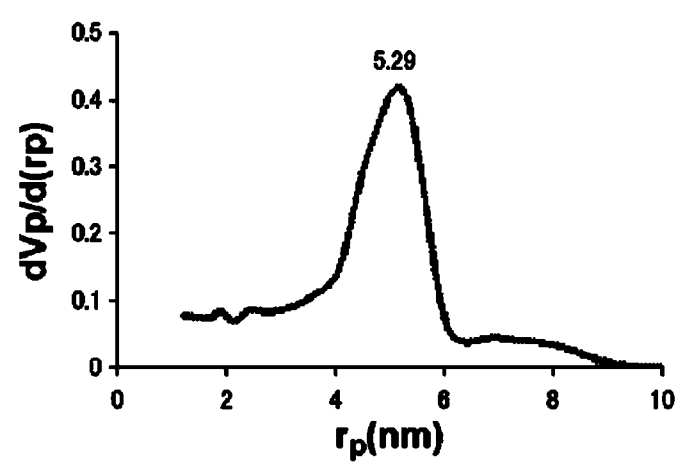
【第21項】

一種透鏡，在表面部具有如申請專利範圍第19項之塗膜。

【第22項】

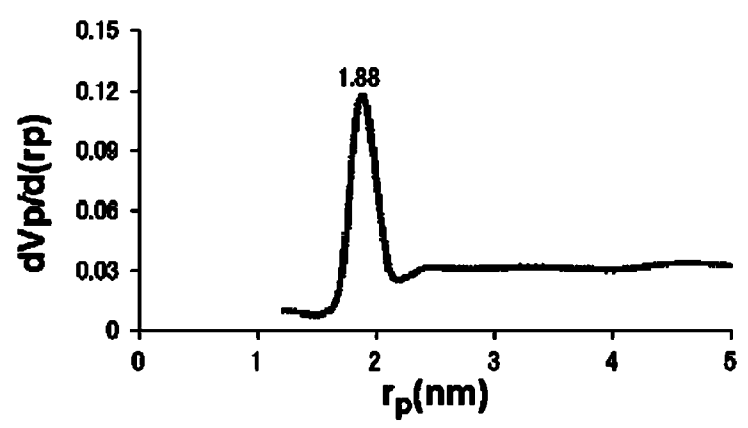
一種影像顯示裝置，在表面部具有如申請專利範圍第19項之塗膜。

(a)



由氮吸附之吸附測的等溫線以BJH法獲得之BJH孔徑(r_p :半徑)

(b)



由氮吸附之脫附測的等溫線以BJH法獲得之中孔隙間的連結孔 (r_p :半徑)

圖 9



申請日: 103/05/19

【發明摘要】

IPC分類: C01B 37/00 (2006.01)
C01B 13/32 (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)
C08K 7/24 (2006.01)
C09D 201/00 (2006.01)
C09D 7/40 (2018.01)
C09D 11/00 (2006.01)
G02B 1/10 (2015.01)
G02B 3/00 (2006.01)
G02F 1/13 (2006.01)

【中文發明名稱】

金屬氧化物多孔質粒子及其製造方法與其用途

【英文發明名稱】

POROUS METAL OXIDE PARTICLE, METHOD FOR PRODUCING THE
SAME, AND USE OF THE SAME

【中文】

本發明之金屬氧化物多孔質粒子，其體積50%平均粒徑為50nm以上300nm以下，體積90%平均粒徑與體積50%平均粒徑之比(D90/D50)為2.0以下，有BJH法測出之孔徑為5nm以上30nm以下之中孔隙，且其孔結構為3維立方相結構。

【英文】

無

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無