(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 1 月 7 日(07.01.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/002587 A1

(51) 国際特許分類:
C09C 3/08 (2006.01)　*C09C 3/10* (2006.01)
B82Y 20/00 (2011.01)　*C09D 7/12* (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)　*C09D 17/00* (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01)　*C09D 201/00* (2006.01)
C09C 1/00 (2006.01)　*G02B 5/02* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/068044

(22) 国際出願日: 2015 年 6 月 23 日(23.06.2015)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2014-135033 2014 年 6 月 30 日(30.06.2014) JP
特願 2014-201827 2014 年 9 月 30 日(30.09.2014) JP
特願 2015-047466 2015 年 3 月 10 日(10.03.2015) JP

(71) 出願人: 積水化成品工業株式会社 (**SEKISUI PLASTICS CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満二丁目４番４号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 久保　純子 (**KUBO, Junko**); 〒6320007 奈良県天理市森本町６７０番地　積水化成品工業株式会社内 Nara (JP). 本村　隆司 (**MOTOMURA, Takashi**); 〒6320007 奈良県天理市森本町６７０番地　積水化成品工業株式会社内 Nara (JP). 笹原　秀一 (**SASAHARA, Shuichi**); 〒6320007 奈良県天理市森本町６７０番地　積水化成品工業株式会社内 Nara (JP).

(74) 代理人: 野河　信太郎, 外 (**NOGAWA, Shintaro** et al.); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満５丁目１６－３　西天満ファイブビル　野河特許事務所 Osaka (JP).

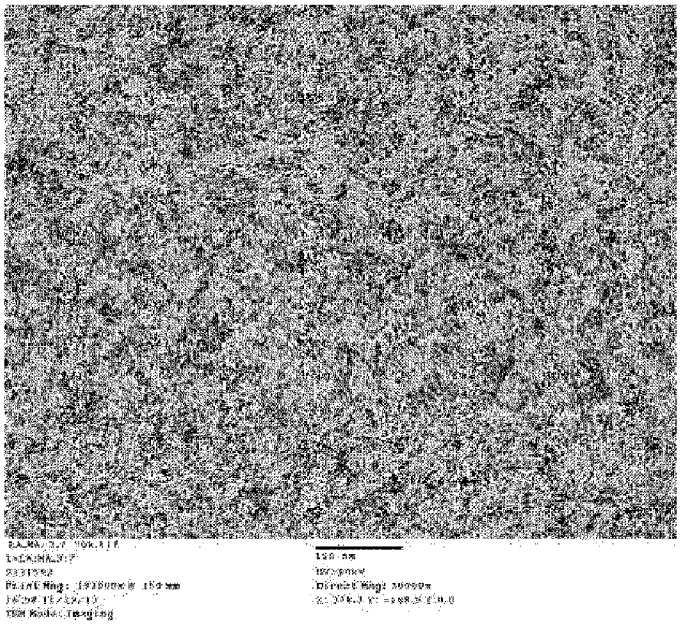
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー

[続葉有]

(54) **Title**: NANOPARTICLE-CONTAINING SOLUTION AND USE THEREOF

(54) 発明の名称 : ナノ粒子含有液及びその用途



(57) **Abstract**: A nanoparticle-containing solution that is a compound having a solubility parameter calculated by the Fedors method of 10.0-12.5, including nanoparticles of a metal oxide and a solution obtained by dissolving in an organic solvent a reactive group-containing carbonyl compound and a phosphoric acid ester as a hydrophobizing agent, the phosphoric acid ester being provided with an alkylene oxide chain and an alkyl group or allyl group at the end, and the reactive group-containing carbonyl compound being provided with at least a vinyl group and a carboxyl group or cyclic ester group.

(57) 要約:　金属酸化物のナノ粒子と、疎水化処理剤としてのリン酸エステル及び反応性基含有カルボニル化合物を有機溶媒に溶解させた溶液とを含み、前記リン酸エステルが、アルキレンオキサイド鎖と末端にアルキル基又はアリル基とを備え、前記反応性基含有カルボニル化合物が、ビニル基とカルボキシル基又は環状エステル基とを少なくとも備え、１０．０～１２．５のＦｅｄｏｒｓの方法により計算した溶解性パラメータを示す化合物であるナノ粒子含有液。

WO 2016/002587 A1

ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： ナノ粒子含有液及びその用途

技術分野

[0001] 本発明は、ナノ粒子含有液及びその用途に関する。更に詳しくは、本発明は、光拡散フィルムのような光学部品の製造に有用な疎水化処理された金属酸化物のナノ粒子含有液、ナノ粒子含有液から得られたナノ粒子含有乾燥体、重合性ナノ粒子含有物、ナノ粒子含有樹脂、ナノ粒子含有樹脂粒子、塗料、光拡散フィルム、成形品及びゲルに関する。

背景技術

[0002] 近年、光学材料の研究が盛んに行われており、特にレンズ材料の分野においては高屈折性、低分散性（すなわち高いアッベ数）、耐熱性、透明性、易成形性、軽量性、耐湿性、耐薬品性・耐溶剤性等に優れた材料の開発が強く望まれている。プラスチック（樹脂）は、ガラスのような無機材料に比べ軽量で割れにくく、様々な形状に容易に加工できる。加工容易性の観点から、眼鏡レンズやカメラ用レンズだけでなく近年ではディスプレイパネル用途等の特殊形状の光学材料にも急速に普及している。その一方、樹脂は、ガラスに比べて一般に屈折率が低いため、光学部材を薄肉化するために素材自体を高屈折率化することが求められる。

このため、ディスプレイパネルの分野においては、酸化チタン、酸化ジルコニウム等の金属酸化物の粒子を樹脂中に含有させることで、高屈折率で透明性に優れた金属酸化物粒子複合化樹脂を提供することが提案されている。例えば、酸化ジルコニウムは金属酸化物特有の高い屈折率を有しているため、樹脂と複合化することで高屈折率光学材料への応用が期待されている。

[0003] 高屈折率で透明性に優れた金属酸化物粒子複合化樹脂を製造するためには、複合化樹脂中での金属酸化物粒子による光の散乱を防止するため、複合化樹脂中の金属酸化物粒子の大きさを可視光の波長に比べて十分に小さくする必要がある。具体的には、１００ｎｍ以下の粒径の金属酸化物のナノ粒子を

粒径を保ったまま樹脂と複合化することで、透明性を維持しつつ光学材料の屈折率を向上させることが可能であると期待されている。

一方、金属酸化物のナノ粒子は親水性を有することが知られている。このため、このような親水性のナノ粒子を凝集させることなく、均一に疎水性の溶媒や樹脂中に含有させるためには、その表面を疎水化して有機溶媒や樹脂との親和性を高めるための処理が必要となる。

[0004] 金属酸化物のナノ粒子の表面の疎水化は、種々の方法により行われている。

例えば、特開２０１０－１５９４６４号公報（特許文献１）には、特定の構造を有するリン酸系の界面活性剤で表面を被覆することで疎水化したナノ粒子が記載されている。

また、特開２００８－２０１６３４号公報（特許文献２）には、数平均粒径が１～１５ｎｍの酸化ジルコニウム粒子、分散剤及び分散媒（有機溶媒）を含有した波長５８９ｎｍにおける厚さ１０ｍｍ換算の光線透過率が８０％以上の酸化ジルコニウム粒子含有物（分散液）が記載されている。この含有物は、分散媒以外の酸化ジルコニウム粒子と分散剤との組成物の屈折率が１．８０以上であるとされている。

更に、特開２００９－２４０６８号公報（特許文献３）には、２種以上の被覆剤（少なくとも、炭素数６以上の炭化水素のカルボン酸を含む）により被覆された被覆酸化ジルコニウムのナノ粒子とモノマーを含む液滴を水系溶媒中に含有（分散）させ、液滴中で重合反応を行うことで得られた酸化ジルコニウムのナノ粒子を含む樹脂粒子を製造する方法が記載されている。

特開平８－１１０４０１号公報（特許文献４）には、屈折率が１．７０～２．７０である金属化合物微粒子を含む有機ポリマーからなる透明高屈折率皮膜が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２０１０－１５９４６４号公報

特許文献2：特開２００８－２０１６３４号公報

特許文献3：特開２００９－２４０６８号公報

特許文献4：特開平８－１１０４０１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献１～３に記載された方法では、溶媒への分散性に優れた金属酸化物のナノ粒子の含有物は得られるが、そのナノ粒子を樹脂と複合させた場合、複合体の白濁により、光の透過性が十分でなかった。また特許文献４に記載の方法では、透明な高屈折率皮膜は得られるが、膜厚を厚くした場合、複合体の白濁により、光の透過性が十分でなかった。そのため、樹脂への複合が、樹脂の光の透過性を妨げないナノ粒子の提供が望まれていた。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の発明者等は、種々の疎水化剤について検討したところ、特定の構造を有するリン酸エステル及び反応性基含有カルボニル化合物を併用することで、金属酸化物のナノ粒子の表面を疎水化でき、かつ樹脂と複合しても、樹脂の光の透過性を妨げないナノ粒子を提供できることを意外にも見い出し本発明に至った。

[0008] かくして本発明によれば、金属酸化物のナノ粒子と、疎水化処理剤としてのリン酸エステル及び反応性基含有カルボニル化合物を有機溶媒に溶解させた溶液とを含み、

前記リン酸エステルが、アルキレンオキサイド鎖と末端にアルキル基又はアリル基とを備え、

前記反応性基含有カルボニル化合物が、ビニル基とカルボキシル基又は環状エステル基とを少なくとも備え、１０．０～１２．５のＦｅｄｏｒｓの方法により計算した溶解性パラメータを示す化合物であるナノ粒子含有液が提供される。

[0009] また、本発明によれば、上記ナノ粒子含有液から有機溶媒を乾燥除去して得られたナノ粒子含有乾燥体が提供される。

更に、本発明によれば、上記ナノ粒子含有液又はナノ粒子含有乾燥体を重合性ビニルモノマーに含有させてなる重合性ナノ粒子含有物が提供される。

また、本発明によれば、上記重合性ナノ粒子含有物を重合して得られたナノ粒子含有樹脂が提供される。

更に、本発明によれば、上記重合性ナノ粒子含有物を水系媒体で懸濁重合させることにより得られたナノ粒子含有樹脂粒子が提供される。

また、本発明によれば、上記ナノ粒子含有樹脂粒子、バインダー樹脂及び溶剤を含む塗料が提供される。

更に、本発明によれば、上記塗料を乾燥させて得られた光拡散フィルムが提供される。

また、本発明によれば、上記ナノ粒子含有樹脂粒子と透明樹脂とを含む成形品が提供される。

更に、本発明によれば、架橋された高分子マトリックス中に、上記ナノ粒子含有液又はナノ粒子含有乾燥体を含有させた溶媒又は可塑剤を含有するナノ粒子含有高分子ゲルが提供される。

発明の効果

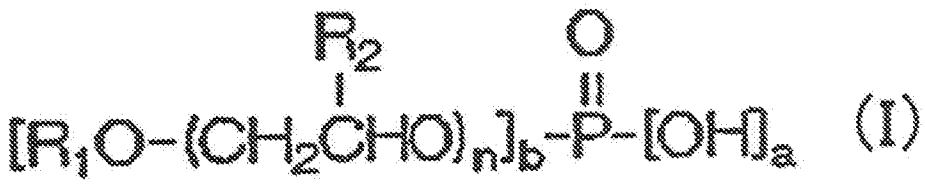
[0010] 本発明によれば、金属酸化物のナノ粒子の表面を疎水化できるため、樹脂と複合しても、複合樹脂に入射する光の透過性を妨げないナノ粒子含有液を提供できる。

また、本発明によれば、上記ナノ粒子を含むことで、高い光の透過性及び屈折率を有する樹脂膜、樹脂粒子、光拡散フィルム、成形品及び高分子ゲルを提供できる。

更に、本発明によれば、

（１）リン酸エステルが、下記一般式（Ｉ）

[0011] [化1]

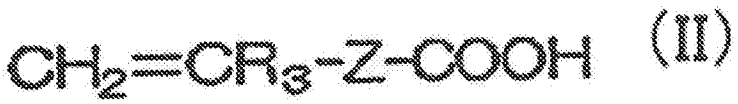


[0012] （式中、R_1は炭素数８～１３のアルキル基又はアリル基であり、R_2はＨ又はＣＨ$_3$であり、ｎは１～３０であり、ａとｂの組み合わせが、１と２又は２と１の組み合わせである混合物）

で表される化合物である場合、

（２）反応性基含有カルボニル化合物が、下記一般式（ＩＩ）

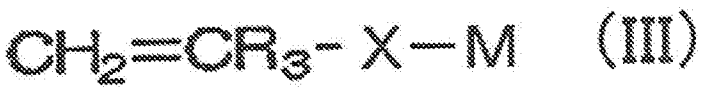
[0013] [化2]



[0014] （式中、R_3はＨ又はＣＨ$_3$であり、Ｚはエステル基を含有してもよい炭素数５以上の２価の炭化水素基である）

で表される反応性基含有カルボン酸、及び下記一般式（ＩＩＩ）

[0015] [化3]



[0016] （式中、R_3は一般式（ＩＩ）と同じであり、Ｘはエステル基を含有してもよい炭素数５以上の２価の炭化水素基であり、Ｍはラクトン又はラクチドである）

で表される反応性基含有環状エステルから選択される場合、

（３）反応性基含有カルボニル化合物が、下記一般式（ＩＩ）’

[0017] [化4]



[0018] （式中、R_3は一般式（ＩＩ）と同じであり、ｘ＝２～６であり、ｙ＝ｘ－２、２ｘ及び２ｘ－２のいずれかである）

で表される反応性基含有カルボン酸、及び反応性基含有環状エステルから選択される場合、

（４）金属酸化物が、酸化ジルコニウムである場合、

（５）リン酸エステル及び反応性基含有カルボニル化合物が、５：９５～７

０：３０（重量％）の割合でナノ粒子含有液中に含まれる場合、及び

（６）有機溶媒が、炭素数１～４の低級アルコールから選択される場合

のいずれか１つ又は任意の組み合わせであれば、金属酸化物のナノ粒子の表面をより疎水化できるため、樹脂との複合容易なナノ粒子含有液を提供できる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]実施例１のナノ粒子含有樹脂の断面の電子顕微鏡写真である。

[図2]比較例１のナノ粒子含有樹脂の断面の電子顕微鏡写真である。

[図3]実施例１５のナノ粒子含有樹脂粒子の断面の電子顕微鏡写真である。

[図4]実施例１６のナノ粒子含有樹脂粒子の断面の電子顕微鏡写真である。

[図5]比較例６で用いたナノ粒子を含有しない架橋スチレン微粒子の断面の電子顕微鏡写真である。

発明を実施するための形態

[0020] （ナノ粒子含有液）

ナノ粒子含有液は、金属酸化物のナノ粒子と、疎水化処理剤としてのリン酸エステル及び反応性基含有カルボニル化合物を有機溶媒に溶解させた溶液とを含む。

（１）金属酸化物のナノ粒子

金属酸化物としては、疎水化処理が望まれているものであれば特に限定されない。例えば、１族、２族、３族、４族、５族、６族、７族、８族、９族、１０族、１１族、１２族、１３族及び１４族の金属元素の酸化物が挙げられる。具体的には、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化シリコン、酸化鉄、酸化銀、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化ランタン、酸化イットリウム、酸化セリウム、酸化マグネシウム等の１種の金属と酸素との化合物（単一金属酸化物）、スズ添加酸化インジウム（ＩＴＯ）、アンチモン添加酸化スズ（ＡＴＯ）、チタン酸バリウム（$BaTiO_3$）、イットリア添加酸化ジルコニウム等の２種以上の金属と酸素との化合物（複合金属酸化物）が挙げられる。この内、高屈折率で透明なナノ粒子含有

樹脂を提供する観点において、酸化ジルコニウムが好ましく、安定性の面からイットリアを含有した安定化酸化ジルコニウムが更に好ましい。ナノ粒子は、１種類の金属酸化物のみからなっていてもよく、複数種の金属酸化物からなっていてもよい。酸化ジルコニウムの結晶構造としては特に限定されず、正方晶、単斜晶、立方晶が含まれていてもよいが、結晶構造の変化が小さいものが好ましい。

[0021] ナノ粒子含有液に含有させるための原料としてのナノ粒子は、１～１００ｎｍのＺ平均粒子径で表される粒子径を有し得る。Ｚ平均粒子径は、１ｎｍ、１０ｎｍ、２０ｎｍ、３０ｎｍ、４０ｎｍ、５０ｎｍ、６０ｎｍ、７０ｎｍ、８０ｎｍ、９０ｎｍ及び１００ｎｍを取りえる。より好ましいＺ平均粒子径は、１～５０ｎｍ、更に好ましいＺ平均粒子径は１～３０ｎｍであり、１～２０ｎｍが特に好ましい。原料としてのナノ粒子は、粉体でもよく、分散媒（例えば、酸性水、アルカリ性水、低級アルコール、低級ケトン）に分散させたナノ粒子でもよい。Ｚ平均粒子径をより均一化できる観点から、分散媒に分散させたナノ粒子が好ましい。

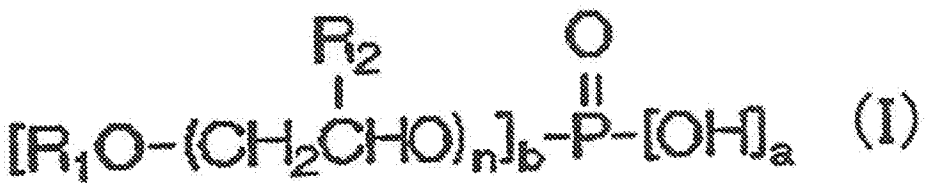
[0022] （２）疎水化処理剤

疎水化処理剤は、リン酸エステル及び反応性基含有カルボニル化合物とからなる。

（ａ）リン酸エステル

リン酸エステルは、例えば、下記一般式（Ｉ）

[0023] [化5]



(I)

[0024] で表される。

上記式中、R_1は、炭素数８～１３のアルキル基又はアリル基（CH_2＝CHCH_2－）である。炭素数８～１３のアルキル基としては、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基が挙げられる

。これら基は、直鎖状でも、分岐状であってもよい。また、これらは１種類でも複数種を併用してもよい。

R_2は、Ｈ又はCH_3である。

ｎは、アルキレンオキサイドの付加モル数であり、全体を１モルとした場合、１～３０の付加モル数を与えるのに必要な範囲の数値である。付加モル数は、１、５、１０、１５、２０、２５及び３０を取りえる。

ａとｂの組み合わせは、１と２又は２と１の組み合わせである。

[0025] 疎水化処理剤は、上記一般式（Ｉ）を満たすリン酸エステルを複数種含んでいてもよい。

また、末端がアルキル基のリン酸エステルのＨＬＢ値は、５～１５であることが好ましく、７～１２であることが更に好ましい。５未満であると、懸濁重合後も粒子内部に残存する量が多くなり、使用時において溶出の懸念が生じるため好ましくない。一方、１５を超えると、油滴から水相へ移行する量が多いためか懸濁重合時に凝集しやすくなることがあるので好ましくない。ＨＬＢは、５、７、９、１１、１３及び１５を取りえる。

なお、ＨＬＢは、一般式として、ＨＬＢ＝７＋１１．７ｌｏｇ(Ｍｗ／Ｍｏ)、（Ｍｗ；親水基の分子量、Ｍｏ；親油基の分子量）から求めることができる。

[0026] （ｂ）反応性基含有カルボニル化合物

反応性基含有カルボニル化合物は、ビニル基と、カルボキシル基又は環状エステル基とをそれぞれ少なくとも備え、Ｆｅｄｏｒｓの方法により計算した溶解性パラメータが１０．０～１２．５で表される化合物である。疎水化処理剤は、反応性基含有カルボニル化合物を複数種含んでいてもよい。

溶解性パラメータが１０．０未満の場合又は１２．５より大きい場合、ナノ粒子を含有する樹脂の透明性が低下することがある。溶解性パラメータは、１０．０、１０．１、１０．２、１０．５、１０．８、１１．０、１１．３、１１．６、１１．９、１２．２及び１２．５を取りえる。好ましい溶解性パラメータは１０．１～１２．０であり、より好ましい溶解性パラメータ

は１０．２～１１．６である。

[0027] ここで、溶解性パラメータ（ＳＰ値）とは、以下のＦｅｄｏｒｓの推算法に基づき計算されるものである。

Ｆｅｄｏｒｓの式：ＳＰ値（δ）＝（E_v／ｖ）$^{1/2}$＝（ΣΔe_i／ΣΔv_i）$^{1/2}$

E_v：蒸発エネルギー

ｖ：モル体積

Δe_i：各成分の原子又は原子団の蒸発エネルギー

Δv_i：各原子又は原子団のモル体積

上記の式の計算に使用する各原子又は原子団の蒸発エネルギー、モル体積は、R. F. Fedors, Polym. Eng. Sci., 14〔2〕, 147-154 (1974)に記載された値を使用できる。

具体的な計算法は実施例の欄に記載する。

[0028] 反応性基含有カルボニル化合物は、ビニル基と、カルボキシル基又は環状エステル基とを少なくとも１つずつ備えていればよく、それぞれ２つ以上備えていてもよい。この内、ビニル基を１つ及びカルボキシル基又は環状エステル基を１つ備えていることが好ましい。ビニル基とカルボキシル基又は環状エステル基の位置は特に限定されないが、反応性基含有カルボニル化合物の末端に位置していることが好ましい。

反応性基含有カルボニル化合物としては、反応性基含有カルボン酸及び反応性基含有環状エステルが挙げられる。

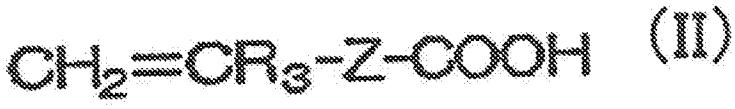
反応性基含有カルボン酸は、芳香族カルボン酸でも、脂肪族カルボン酸でもよい。

芳香族カルボン酸としては、ビニル安息香酸が挙げられる。

脂肪族カルボン酸は、ビニル基及びカルボキシル基を構成する炭素を除く炭素数が、５以上であることが好ましい。５未満の場合、ナノ粒子を含有する樹脂の透明性が低下することがある。炭素数は、５、１０、１５、２０、３５、３０、３５及び４０以上を取りえる。

[0029] 反応性基含有カルボン酸としては、下記一般式（ＩＩ）

[0030] [化6]



[0031] で表される化合物であることが好ましい。

上記式中、R_3は、Ｈ又はCH_3である。

[0032] Ｚは、エステル基を含有してもよい炭素数５以上の２価の炭化水素基である。炭素数の上限は、３０であることが好ましい。具体的な炭化水素基としては、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基等のポリメチレン基、フェニレン基等が挙げられる。エステル基としては、ビニル基を有するカルボン酸と、カルボキシル基を有するアルコールとのエステル化合物を構成するエステル基が挙げられる（カルボン酸とアルコールの炭素数はＺの炭素数が５以上となる範囲内である）。エステル基は、Ｚ中に複数存在してもよい。

更に好ましい反応性基含有カルボン酸は、下記一般式（ＩＩ）’

[0033] [化7]

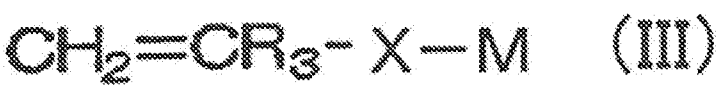


[0034] で表される化合物である。

上記式中、R_3は一般式（ＩＩ）と同じであり、ｘは２～６であり、ｙはｘ－２、２ｘ及び２ｘ－２のいずれかである。ｘは、２、３、４、５及び６を取りえる。

[0035] 反応性基含有環状エステルとしては、下記一般式（ＩＩＩ）

[0036] [化8]



[0037] で表される化合物であることが好ましい。

上記式中、R_3は一般式（ＩＩ）と同じである。

Ｘは、エステル基を含有してもよい炭素数１以上の２価の炭化水素基である。炭素数の上限は、２０であることが好ましい。具体的な炭化水素基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基等のポリメチレン基等が挙げられる。エステル基としては、ビニル基を有するカルボン酸と、環状エステル基を有するアルコールとのエステル化合物を構成するエステル基が挙げられる。エステル基は、Ｚ中に複数存在してもよい。Ｍはラクトン又はラクチドである。

更に好ましい反応性基含有環状エステルとしては、γ－ブチロラクトンアクリレート、γ－ブチロラクトンメタクリレートが挙げられる。

[0038] （ｃ）リン酸エステル及び反応性基含有カルボニル化合物の含有量比率

リン酸エステル及び反応性基含有カルボニル化合物は、５：９５～７０：３０（重量％）の割合でナノ粒子含有液中に含まれることが好ましい。反応性基含有カルボニル化合物の割合が３０重量％未満の場合、ナノ粒子を含有する重合体の透明性が低下することがある。９５重量％より多い場合、ナノ粒子を含有する重合体の透明性が低下したり、重合性ビニルモノマーへの分散性が低下することがある。反応性基含有カルボニル化合物の割合は、３０重量％、４０重量％、５０重量％、６０重量％、７０重量％、８０重量％、９０重量％及び９５重量％を取りえる。好ましい反応性基含有カルボニル化合物の割合は４０～９０重量％であり、より好ましい反応性基含有カルボニル化合物の割合は５０～９０重量％である。

[0039] （３）有機溶媒

有機溶媒は、疎水化処理剤を溶解可能であれば特に限定されない。例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等の炭素数１～４の低級アルコール、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等の低級ケトン等が挙げられる。有機溶媒中には、疎水化処理剤の溶解性を妨げない範囲で、水が存在していてもよい、なお、溶解可能とは、１００ｇの有機溶媒に疎水化処理剤が常温（約２５℃）で１ｇ以上溶解し得ることを意味する。

[0040] （４）疎水化処理剤の溶液

溶液中での疎水化処理剤の含有割合は、金属酸化物のナノ粒子を疎水化し得る限り特に限定されない。含有割合は金属酸化物のナノ粒子に対して１０～５０重量％であることが好ましい。含有割合が１０重量％未満の場合、ナノ粒子を含有する重合体の透明性が低下したり、重合性ビニルモノマーへの分散性が低下することがある。５０重量％より多い場合、増加に見合った顕著な効果が見られないことがある。含有割合は、１０重量％、１５重量％、２０重量％、２５重量％、３０重量％、３５重量％、４０重量％、４５重量％及び５０重量％を取りえる。より好ましい含有割合は１５～４５重量％であり、更に好ましい含有割合は２０～４０重量％である。

[0041] （５）その他の成分

本発明のナノ粒子含有液の特徴を損なわない範囲において、炭素数４未満である脂肪族のリン酸、スルホン酸、カルボン酸、アミン等の他成分を含んでもよい。

（６）ナノ粒子含有液の製法

ナノ粒子含有液の製法は、特に限定されず、有機溶媒に、ナノ粒子及び疎水化処理剤を添加する方法、ナノ粒子を予め有機溶媒に分散させた後、疎水化処理剤を添加する方法等が挙げられる。

[0042] （ナノ粒子含有乾燥体）

ナノ粒子含有乾燥体は、上記ナノ粒子含有液から有機溶媒を乾燥除去して得られたものである。有機溶媒の除去方法は、特に限定されない。例えば、含有液をそのまま乾燥させることで乾燥体を得る方法や、含有液に水を添加し、次いで、遠心分離器を使用して含有液中のナノ粒子を沈殿させた後、沈殿物を乾燥させることで乾燥体を得る方法が挙げられる。

[0043] （重合性ナノ粒子含有物、ナノ粒子含有樹脂及びナノ粒子含有樹脂粒子）

（１）重合性ナノ粒子含有物

重合性ナノ粒子含有物（分散体）は、上記ナノ粒子含有液又はナノ粒子含有乾燥体を重合性ビニルモノマーに含有させてなる（分散してなる）もので

ある。含有物中のナノ粒子は、１～１００ｎｍの粒子径（分散粒子径）を有していることが好ましい。粒子径が１ｎｍ未満の場合、結晶性が乏しくなり、高屈折率等の金属酸化物としての特性を発現することが難しくなることがある。１００ｎｍより大きい場合、ナノ粒子含有樹脂の透明性が低下することがある。より好ましい粒子径は１～５０ｎｍであり、更に好ましい粒子径は１～２０ｎｍである。

含有物中のナノ粒子の割合は、１～８０重量％であることが好ましい。１重量％未満の場合、高屈折率等の金属酸化物としての特性を発現することが難しくなることがある。８０重量％より多い場合、ナノ粒子含有樹脂の透明性が低下することがある。

[0044] 重合性ビニルモノマーは、ナノ粒子含有液又はナノ粒子含有乾燥体を含有し得る（分散できる）ものであれば特に限定されない。例えば、（メタ）アクリル酸系モノマーやビニル系モノマーを用いることができる。

（メタ）アクリル酸系モノマーとしては、例えば、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ｎ－ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸２－エチルヘキシル、アクリル酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸（シクロ）ヘキシル、アクリル酸ノルボルニル、アクリル酸イソボルニル、アクリル酸アダマンチル、アクリル酸（イソ）ブトキシメチル、アクリル酸（イソ）ブトキシエチル、アクリル酸メトキシブチル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ｎ－ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ｎ－オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸２－エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸テトラヒドロフルフリル、メタクリル酸（シクロ）ヘキシル、メタクリル酸ノルボルニル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸アダマンチル、メタクリル酸（イソ）ブトキシメチル、メタクリル酸（イソ）ブトキシエチル、メタクリル酸メトキシブチル等が挙げられる。

[0045] ビニル系モノマーとしては、スチレン、ｏ－メチルスチレン、ｍ－メチルスチレン、ｐ－メチルスチレン、α－メチルスチレン、ｐ－メトキシスチレン、ｐ－ｔ－ブチルスチレン、ｐ－フェニルスチレン、ｏ－クロロスチレン、ｍ－クロロスチレン、ｐ－クロロスチレン等のスチレン系モノマー、ビニルナフタレン、ビニルビフェニル等が挙げられる。

また、重合性ビニルモノマーは、架橋性モノマーを含んでいてもよい。架橋性モノマーを用いることで、分子間に架橋構造を有する有機重合体微粒子が得られる。架橋性モノマーとしては、トリアクリル酸トリメチロールプロパン、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸ジエチレングリコール、ジメタクリル酸トリエチレングリコール、ジメタクリル酸デカエチレングリコール、ジメタクリル酸ペンタデカエチレングリコール、ジメタクリル酸ペンタコンタヘクタエチレングリコール、ジメタクリル酸１，３－ブチレン、メタクリル酸アリル、トリメタクリル酸トリメチロールプロパン、テトラメタクリル酸ペンタエリスリトール、ジメタクリル酸フタル酸ジエチレングリコール等の（メタ）アクリル系架橋性モノマー、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルビフェニル等の芳香族ジビニル系架橋性モノマー等が挙げられる。全モノマー中の架橋性モノマー量は、５０重量％以下であることが好ましい。

上記モノマーを、２種以上使用してもよい。

[0046] 重合性ナノ粒子含有物には、重合開始剤が含まれていてもよい。重合開始剤としては、例えば、油溶性の過酸化物系重合開始剤又はアゾ系重合開始剤又は光重合開始剤が挙げられる。具体的には、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、過酸化オクタノイル、オルソクロロ過酸化ベンゾイル、オルソメトキシ過酸化ベンゾイル、メチルエチルケトンパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、キュメンハイドロパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド、ｔ－ブチルハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド等の過酸化物系重合開始剤、２，２’－アゾビスイソブチロニトリル、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（２，３－ジメチルブチロニトリル）、２，２’－アゾビス（２－メチルブチロニトリル）、２，２’－アゾビス（２，３，３－トリメチルブチロニトリル）、２，２’－アゾビス（２－イソプロピルブチロニトリル）、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（４－メトキシ－２，４－ジメチルバレロニトリル、（２－カルバモイルアゾ）イソブチロニトリル、４，４’－アゾビス（４－シアノバレリン酸）、ジメチル－２，２’－アゾビスイソブチレート、１，１’－アゾビス（１－アセトキシ－１－フェニルエタン）等のアゾ系開始剤、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニル－プロパン－１－オン、１－ヒドロキシ－シクロヘキシル－フェニル－ケトン、１－［４－（２－ヒドロキシエトキシ）－フェニル］－２－ヒドロキシ－２－メチル－プロパン－１－オン、２－メチル－１－［（メチルチオ）フェニル］－２－モルフォリノプロパン－１－オン、２－ベンジル－２－ジメチルアミノ－１－（４－モルフォリノフェニル）－ブタン－１－オン等の光重合開始剤が挙げられる。

[0047] 重合開始剤は、モノマーの合計１００重量部に対して、０．０１～１５重量部用いるのが好ましく、更に好ましくは０．１～７重量部である。重合開始剤が０．０１重量部未満では、重合開始の機能を果たし難く、また、１５重量部を超えて用いる場合は、コスト的に不経済となることがある。

ナノ粒子含有液又はナノ粒子含有乾燥体を重合性ビニルモノマーに含有（分散）させる方法としては、特に限定されず、公知の方法を用いることができる。例えば、ボールミル、アトライター、サンドミル等のメディア型分散装置、ホモミキサー、ホモジナイザー、バイオミキサー等の剪断型分散装置、超音波分散装置等が挙げられる。

[0048] （２）ナノ粒子含有樹脂

ナノ粒子含有樹脂は、重合性ナノ粒子含有物を重合することで得ることができる。具体的には、ナノ粒子含有樹脂は、重合性ナノ粒子含有物を、ガラス容器や一定厚みを有する型枠に流し込んだ後に密閉することで、また基体上に塗布した後、加熱又は活性エネルギー線を照射することによりモノマー

を重合させることで得ることができる。重合条件は、特に限定されず、使用するモノマー種及び重合開始剤種に応じて適宜設定できる。

活性エネルギー線とは、電磁波又は荷電粒子線の中でエネルギー量子を有するもの、すなわち、紫外線等の活性光又は電子線等を指す。電子線を照射して架橋させる場合、光重合開始剤を必要としないが、紫外線等の活性光を照射して架橋させる場合には、光重合開始剤を存在させることが好ましい。本発明に用いる活性エネルギー線としては、紫外線が好ましい。活性エネルギー線源としては、例えば、高圧水銀ランプ、ハロゲンランプ、キセノンランプ、メタルハライドランプ、電子線加速装置、放射性元素等の線源が好ましい。

ナノ粒子含有樹脂の製造時に使用された基体は、除去しても、そのままナノ粒子含有樹脂の支持基体として使用してもよい。

[0049] （３）ナノ粒子含有樹脂粒子

ナノ粒子含有樹脂粒子は、重合性ナノ粒子含有物を水系媒体で懸濁重合させることにより得ることができる。ナノ粒子は疎水化処理剤によりその表面が疎水化されており、重合性ビニルモノマーと親和性が良好であるため、得られたナノ粒子含有樹脂粒子は、ナノ粒子の表面が重合性ビニルモノマー由来の樹脂で被覆されることになるため、フィルムや成形品への配合時に特別な操作を必要とすることなく、容易に配合できる。水性媒体は、特に限定されず、水、水と低級アルコール（メタノール、エタノール等）との混合物等が挙げられる。懸濁重合の条件は、特に限定されず、使用するモノマー種及び重合開始剤種に応じて適宜設定できる。

[0050] 水性媒体中には重合性ナノ粒子含有物の小滴の分散性を向上させるために懸濁安定剤が含まれていてもよい。懸濁安定剤としては、従来からモノマーの懸濁重合に用いられているものであれば、特に限定されない。例えば、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、第三リン酸カルシウム、ピロリン酸マグネシウム、酸化マグネシウム、ハイドロキシアパタイト等の難溶性無機化合物等

が挙げられる。懸濁安定剤として難溶性無機化合物を用いる場合には、アニオン界面活性剤を併用するのが好ましい。アニオン界面活性剤としては、例えば、脂肪酸石鹸、Ｎ－アシルアミノ酸又はその塩、アルキルエーテルカルボン酸塩等のカルボン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸エステル塩、アルキルスルホ酢酸塩、α－オレフィンスルホン酸塩等のスルホン酸塩；高級アルコール硫酸エステル塩、第二級高級アルコール硫酸エステル塩、アルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩等の硫酸エステル塩；アルキルエーテルリン酸エステル塩、アルキルリン酸エステル塩等のリン酸エステル塩等が挙げられる。

[0051] 重合性ナノ粒子含有物の作製（分散）方法として、例えば、水性媒体中に単量体組成物を直接添加し、プロペラ翼等の攪拌力により単量体滴として水性媒体に分散させる方法、ローターとステーターから構成される高せん断力を利用する分散機であるホモミキサー、もしくは超音波分散機等を用いて分散させる方法等が挙げられる。

次いで、重合性ナノ粒子含有物が球状の単量体滴として分散された水性懸濁液を、加熱することにより懸濁重合を開始させる。重合反応中は、水性懸濁液を攪拌するのが好ましく、その攪拌は例えば、単量体滴の浮上や重合後の粒子の沈降を防止できる程度に緩く行えばよい。

[0052] 懸濁重合において、重合温度は３０～１００℃程度にするのが好ましく、更に好ましくは、４０～８０℃程度である。そしてこの重合温度を保持する時間としては、０．１～２０時間程度が好ましい。

ナノ粒子含有樹脂粒子は、０．１～１００μｍ程度の平均粒子径を有していることが好ましく、１～５０μｍ程度であることが更に好ましい。ただし、平均粒子径は、樹脂粒子が使用される光拡散フィルムの光拡散層の厚みや基材シートの厚さ等により適宜選択される。従って、前記の具体的な範囲に特に限定されず、その範囲外の平均粒子径の樹脂粒子も使用可能である。

重合後、粒子を吸引ろ過、遠心脱水、遠心分離、加圧脱水等の方法により

含水ケーキとして分離し、更に、得られた含水ケーキを水洗し、乾燥して目的のナノ粒子含有樹脂粒子を得ることができる。ナノ粒子を含有した樹脂粒子とすることにより、塗料や光拡散フィルム、成形品への配合時に特別な工程を経ずともナノ粒子が凝集することなく容易に配合できる。

また、塗料や光拡散フィルム、成形品を構成する基材となる樹脂との親和性を高める目的で、樹脂粒子には表面処理が施されていてもよい。表面処理の方法は特に限定されず、界面活性剤、高級脂肪酸等の有機化合物又は各種カップリング剤による一般的な表面処理方法や、特開２００２－１７９８０６号公報の方法を用いてもよい。

[0053] （塗料）

塗料は、ナノ粒子含有樹脂粒子、バインダー樹脂及び溶剤を含んでいる。

バインダー樹脂は、透明性の高い樹脂であることが好ましい。透明バインダー樹脂としては、例えば、ポリカーボネート樹脂、線状ポリエステル、（メタ）アクリル系樹脂、メラミン系樹脂、シリコン系樹脂、ウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、スチレン系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、（メタ）アクリル－スチレン樹脂、ポリオール系樹脂等が挙げられる。

なお、バインダー樹脂には、適宜、硬化剤（イソシアネート系等）、分散剤、蛍光染料等を添加してもよい。

[0054] 溶剤としては、ナノ粒子含有樹脂粒子及びバインダー樹脂を含有（分散）させ得るものであれば、特に限定されない。例えば、水、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等の炭素数１～４の低級アルコール、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトン等の低級ケトン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン等の芳香族炭化水素等が挙げられる。

塗料中のナノ粒子含有樹脂粒子の含有割合は、特に限定されないが、バインダー樹脂に対して、１０～４００体積％が好ましく、２０～２００体積％であることが更に好ましい。

[0055] 塗料中の固形分濃度としては、特に制限はなく、塗布方式によって適宜選択できる。塗料中における溶剤量としては、１０～８０重量％が好ましく、

２０～７０重量％が更に好ましい。

塗料には、着色剤、蛍光染料、硬化剤（イソシアネート系等）、分散剤等の他の成分が含まれていてもよい。

[0056]（光拡散フィルム）

光拡散フィルムは、塗料を乾燥させて光拡散層を形成することにより得ることができる。具体的には、光拡散層は、塗料を基体上に塗布した後、得られた塗膜を加熱することにより溶剤を乾燥させることで得ることができる。基体としては特に限定されず、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエステル、アクリル樹脂、ポリカーボネート、ポリアミド等の樹脂基材、透明なガラスシート等の無機基材から、適宜選択して使用できる。また、その厚さは特に限定されるものではないが、加工のしやすさやハンドリング性を考慮して１０～５００μｍ程度が好ましい。

塗布法としては、例えば、リバースロールコート法、グラビアコート法、ダイコート法、ナイフコート法、コンマコート法、スプレーコート法等が挙げられる。乾燥条件は、特に限定されず、使用する溶剤種に応じて適宜設定できる。

光拡散層は、ナノ粒子含有樹脂粒子が存在しない部分において、１～１００μｍ程度が好ましい。１μｍ未満の厚さの場合、光拡散フィルムを維持し難くなることがある。１００μｍより厚い場合、ナノ粒子含有樹脂粒子の含有による屈折率の向上効果が低減することがある。より好ましい厚さは１～２０μｍの範囲であり、更に好ましい厚さは１～１０μｍの範囲である。

更に、光拡散層を有するフィルム面は凸凹構造が形成されることが好ましい。粒子は１個でも複数個重なった状態でもよいが、粒子表面の１／４以上、好ましくは１／２以上が突出した粒子形状に起因した半球形状の凸凹構造を形成していることが好ましい。凸凹構造を形成する球状粒子の表面は、樹脂に覆われていてもいなくてもよいが、薄い樹脂層により表面が覆われている方が、球状粒子の離脱防止や表面強度の点で好ましい。球状粒子を覆う樹脂層の膜厚は、１μｍ未満であることが、球状粒子由来の曲面形状を形成す

るため好ましい。

光拡散フィルムの製造時に使用された基体は、除去しても、そのまま光拡散フィルムの支持基体として使用してもよい。

光拡散フィルムは、照明カバー、透過型ディスプレイ（例えば、液晶ディスプレイ）の光拡散シート、有機ＥＬディスプレイ・照明用の光取り出しフィルム、照明看板等に使用できる。

[0057]（成形品）

成形品は、ナノ粒子含有樹脂粒子と透明樹脂とを含んでいる。透明樹脂には、所望の波長を５０％以上透過させる樹脂が使用できる。具体的には、ポリスチレン樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリスルフォン樹脂、ポリエーテルスルフォン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート樹脂、アセチルセルローズ樹脂等が挙げられる。ナノ粒子含有樹脂粒子は、ナノ粒子含有樹脂粒子と透明樹脂との合計量に対して、０．０５～１０体積％で使用されることが好ましい。

具体的な成形品としては、ペレット、レンズ、プリズム、パネル、フィルム、光導波路（フィルム状やファイバー状等）、光ディスク等が挙げられる。これら成形品は、各種ディスプレイ装置（液晶ディスプレイやプラズマディスプレイ等）、各種プロジェクタ装置（ＯＨＰ、液晶プロジェクタ等）、光ファイバー通信装置（光導波路、光増幅器等）、カメラやビデオ等の構成部品として使用できる。

成形品は、射出成形、押出成形、圧縮成形、キャスト成形等の方法により形成できる。

成形品には、例えば、摩擦や摩耗による成形品表面の機械的損傷を防止する保護層、無機粒子や基材等の劣化原因となる望ましくない波長の光を吸収する光吸収層、水分や酸素ガス等の反応性低分子の透過を抑制あるいは防止

する透過遮蔽層、防眩層、反射防止層、低屈折率層、無機酸化物コーティング層からなる透明導電層やガスバリア層、有機物コーティング層からなるガスバリア層やハードコート層等を設けてもよい。これら層の形成法としては、真空蒸着法、ＣＶＤ法、スパッタリング法、ディップコート法、スピンコート法等が挙げられる。

[0058] （ナノ粒子含有高分子ゲル）

ナノ粒子含有高分子ゲル（単に、ゲルともいう）は、架橋された高分子マトリックス中に、上記ナノ粒子含有液又はナノ粒子含有乾燥体を含有させた溶媒又は可塑剤を含有している。ゲル中では、ナノ粒子及び／又は乾燥体がナノスケールで含有されていると推察される。

ゲルは、生体用材料、医療用材料、衛生材料、工業用材料として幅広く使用可能である。特に、コンタクトレンズや、人工水晶体等の生体、医療用材料、ディスプレイやタッチパネルのスペーサー、有機ＥＬ照明部材等の一般家電や工業用材料としてゲルを使用可能である。

ゲルは、オルガノゲル（実質的に水を含まないゲル）であってもよく、ハイドロゲル（水を含むゲル）であってもよい。

[0059] （ｉ）架橋された高分子マトリックス

架橋された高分子マトリックスとは、架橋することによりマトリックス状となった高分子を意味する。高分子マトリックスは、ゲルを構成する他の成分を保持することで、ゲル状を維持する役割を果たす。マトリックスに使用される架橋された高分子は、この役割を果たす限り、特に限定されない。例えば、アクリル系単量体に由来する高分子が挙げられる。

[0060] アクリル系単量体としては、例えば、

アクリル酸、メタクリル酸、

ブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、（シクロ）ヘキシル（メタ）アクリレート、ヘプチル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ノルボルニル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メ

タ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート等のアルキルアクリレート、

プロパンジオールメタクリレート、ブタンジオールメタクリレート、ヘプタンジオール（メタ）アクリレート、オクタンジオール（メタ）アクリレート、ノナンジオール（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド等のヒドロキシアルキルアクリレート、

[0061] ジメチル（メタ）アクリルアミド、ジエチル（メタ）アクリルアミド、プロピル（メタ）アクリルアミド、ブチル（メタ）アクリルアミド、ヘキシル（メタ）アクリルアミド、オクチル（メタ）アクリルアミド等のアルキルアクリルアミド、

メトキシエチル（メタ）アクリレート、エトキシエチル（メタ）アクリレート、プロポキシエチル（メタ）アクリレート、ブトキシメチル（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシブチルアクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート等のアルコキシアルキル（メタ）アクリレート、

メトキシブチル（メタ）アクリルアミド、エトキシメチル（メタ）アクリルアミド、プロポキシメチル（メタ）アクリルアミド、ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、ペンチルオキシメチル（メタ）アクリルアミド、ヘキシルオキシメチル（メタ）アクリルアミド、ヘプチルオキシメチル（メタ）アクリルアミド、オクチルオキシメチル（メタ）アクリルアミド、エトキシエチル（メタ）アクリルアミド、プロポキシエチル（メタ）アクリルアミド、ブトキシエチル（メタ）アクリルアミド等のアルコキシアルキルアクリルアミド、

[0062] シクロペンタンジオール（メタ）アクリレート、アダマンタンジオール（メタ）アクリレート、シクロペンタンジメタノール（メタ）アクリレート、シクロペンタンジエタノール（メタ）アクリレート、シクロヘキサンジオール（メタ）アクリレート、シクロヘキサンジメタノール（メタ）アクリレート

、シクロヘキサンジエタノール（メタ）アクリレート等のジヒドロキシシクロアルカン誘導体の（メタ）アクリレート、

Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート等のアミノアルキル（メタ）アクリレート、

スルホエチル（メタ）アクリレート、スルホプロピル（メタ）アクリレート、スルホブチル（メタ）アクリレート等のスルホ（メタ）アクリレート、

[0063] エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロパンジオールジ（メタ）アクリレート、ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ペンタンジオールジ（メタ）アクリレート、ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ヘプタンジオール（メタ）アクリレート、オクタンジオールジ（メタ）アクリレート、ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシルジエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート等の架橋性単量体

（メタ）アクリロイルモルホリン、（メタ）アクリロイルピペリジン、（メタ）アクリロイルピロリジン等が挙げられる。なお、炭素数３以上のアルキル基及びアルコキシ基には、取りえる構造異性体（例えば、ノルマル、イソ、ｔｅｒｔ等）が含まれる。

アクリル系単量体以外の単量体としては、イタコン酸、マレイン酸、アリルカルボン酸、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、Ｎ－ビニルピロリドン等が挙げられる。

上記単量体は単独でも、２種以上組み合わせて使用してもよい。

[0064] （ｉｉ）架橋された高分子マトリックスとナノ粒子含有液又はナノ粒子含有乾燥体との割合

ナノ粒子含有液又はナノ粒子含有乾燥体は、架橋された高分子マトリックス１００重量部に対して、ナノ粒子として１０～８０重量部の範囲で含まれ

ることが好ましく、２０～７０重量部の範囲で含まれることがより好ましい。

（ｉｉｉ）他の成分

ゲルには一般的に可塑剤が含まれる。

可塑剤としては、通常多価アルコールが使用される。多価アルコールとしては、特に限定されず公知の多価アルコールを単独又は組み合わせて使用できる。多価アルコールとしては、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオールや、ポリプロピレングリコール、ポリブタンジオール、ポリオキシエチレングリセリルエーテル、ポリオキシエチレンジグリセリルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリセリルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンジグリセリルエーテル、ポリオキシプロピレングリセリルエーテル、ポリオキシプロピレンジグリセリルエーテル等が挙げられる。多価アルコールの市販品としては、和光純薬工業社製のＰＰＧ１０００，２０００、阪本薬品工業社製のＳＣＰ－４００，１０００，１２００，１６００が挙げられる。

[0065] また、上記以外に、エチレングリコール、グリセリン、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、ポリプロピレングリコール、ポリブタンジオール、ポリグリセリン等を可塑剤として含んでいてもよい。

可塑剤の含有量は架橋された高分子マトリックス１００重量部に対して、４０重量部～２００重量部が好ましく、５０～１５０重量部がより好ましく、６０～１５０重量部が更に好ましく、６５～１３０重量部が特に好ましい。

ゲルには、必要に応じて水、有機溶媒、電解質、防腐剤、殺菌剤、防黴剤、防錆剤、酸化防止剤、安定剤、ｐＨ調整剤、香料、界面活性剤、着色剤等が添加されていてもよい。

[0066] （ｉｖ）ゲルの形状

ゲルは、通常、液状のモノマー配合液を重合して得られるため、用途に合

わせて適宜成型できる。例えば、粘着テープとして使用する場合は、厚さが０．０１～２．０ｍｍのシート状に成型されていることが望ましい。

ゲルの両面には、表面を保護するためのセパレーターを設けることが好ましい。セパレーターのうち一方は支持体であってもよい。なお、支持体とは、ゲルを補強し、テープの形態を保持させるためのフィルムに限らず、光拡散フィルムやＩＴＯや銀ナノメッシュ等がほどこされた機能性フィルムの場合もある。通常、ゲルは支持体にコートされ、いわゆる、粘着テープとして使用される。

[0067] セパレーターの材質としては、フィルム状に成型可能な樹脂又は紙であれば特に制限されない。中でも、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリスチレン等からなる樹脂フィルム、紙、又は樹脂フィルムをラミネートした紙等が好適に用いられる。特に、ベースフィルムとして使用する場合は、二軸延伸したＰＥＴフィルムや、ＯＰＰ、ポリオレフィンをラミネートした紙が好ましい。

セパレーターのゲルと接する面には離型処理がなされていることが好ましい。また、必要に応じてセパレーターの両面が離型処理されていても差し支えない。両面に離型処理する場合は、表裏の剥離強度に差をつけてもよい。離型処理の方法としては、シリコーンコーティングが挙げられる、特に、熱又は紫外線で架橋、硬化反応させる焼き付け型のシリコーンコーティングが好ましい。

[0068] セパレーターの内、前記ベースフィルムの逆の面に配置されるトップフィルムは、ゲルの製品形態に応じて最適な材料が選択される。例えば、ゲルを短冊で取り扱う場合は、前記の通りフィルム状に成型可能な樹脂又は紙であれば特に制限されないが、ベースフィルムと同様に離型処理されていることが好ましい。

ゲルをロール状に巻き取って保管、物流する場合、トップフィルムは柔軟であることが望ましい。柔軟性を有するフィルムは、ロール巻の内周側及び／又は外周側に使用してもよいが、外周側に配置することがより好ましい。

具体的には、ベースフィルム、ゲル、トップフィルムの３層構造のゲルシートをロールに巻く際、少なくとも片側の（ロールの外周側に位置する）トップフィルムが延びれば、巻き皺を低減できる。柔軟性がないフィルムを両面に使用することは、巻皺が発生する危険性を高くするため好ましくない。

[0069] （ｖ）ゲルの製造方法

ゲルは、例えば、（１）アクリル系単量体、任意に他の添加物を含むモノマー配合液を作製し、（２）重合反応と同時に任意の形状に成型することにより得られる。

（１）モノマー配合液の作製

アクリル系単量体に、任意に他の添加剤を混合・攪拌して溶解する。

（２）重合反応と成型

得られたモノマー配合液を任意の形状の型枠に注入し、次いで重合させることでゲルが得られる。また、２枚の樹脂フィルム（ベースフィルム、トップフィルム）の間にモノマー配合液を流し込み、一定の厚みに保持した状態で重合させることでシート状のゲルが得られる。更に、１枚の樹脂フィルム（ベースフィルム又は支持体）上にモノマー配合液を薄層コーティングし、重合させることでフィルム状（シート状より薄い）のゲルが得られる。

[0070] 重合方法としては、一般的なラジカル重合の他、レドックス重合、光重合、放射線重合等が挙げられる。例えば、厚み又は深さが１０ｍｍ以上の型枠に注入して重合させる場合は、レドックス重合や一般的なラジカル重合が適している。逆に、厚みが数ミリメートル～数マイクロメートルのシート又はフィルム状に成型する場合は光重合が適している。光照射による重合は、反応速度が速い反面、分厚い材料の場合は光が透過する際に減衰し、厚み方向でのバラツキが生じる可能性がある。放射線による重合は、光よりも透過力に優れるが、設備が大がかりになるため、生産規模が大きい場合に適している。

なお、２枚の樹脂フィルムをゲルの両面に配置し、光照射によりゲルを生成する際、光を照射する側に配置されるトップフィルムは、光を遮蔽しない

材質を選択する必要がある。また、前記の支持体として例示したフィルムは、トップフィルムとして使用しない方がよい。特に、前記の支持体に、紫外線の照射による劣化の可能性がある場合は、直に紫外線が照射される側に配置することになるため好ましくない。

[0071] 光重合開始剤は、紫外線や可視光線で開裂し、ラジカルを発生するものであれば特に限定されない。例えば、α－ヒドロキシケトン、α－アミノケトン、ベンジルメチルケタール、ビスアシルフォスフィンオキサイド、メタロセン等が挙げられる。

光重合開始剤の具体例としては、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニル－プロパン－１－オン（製品名：ダロキュア１１７３，チバスペシャリティーケミカルズ社製）、1－ヒドロキシ－シクロヘキシル－フェニル－ケトン（製品名：イルガキュア１８４，チバスペシャリティーケミカルズ社製）、１－［４－（２－ヒドロキシエトキシ）－フェニル］－２－ヒドロキシ－２－メチル－プロパン－１－オン（製品名：イルガキュア２９５９，チバスペシャリティーケミカルズ社製）、２－メチル－１－［（メチルチオ）フェニル］－２－モルフォリノプロパン－１－オン（製品名：イルガキュア９０７，チバスペシャリティーケミカルズ社製）、２－ベンジル－２－ジメチルアミノ－１－（４－モルフォリノフェニル）－ブタン－１－オン（製品名：イルガキュア３６９，チバスペシャリティーケミカルズ社製）等が挙げられる。これらを単独又は複数組み合わせて使用してもよい。

光重合開始剤の濃度は、重合反応を十分に行い、残存モノマーを低減するためには、モノマー配合液に対して０．０１重量％以上であることが好ましく、反応後の残開始剤による変色（黄変）や、臭気を防ぐためには１重量％以下であることが好ましい。

（その他）

ナノ粒子含有液、ナノ粒子含有乾燥体、重合性ナノ粒子含有物、ナノ粒子含有樹脂、ナノ粒子含有樹脂粒子、塗料、光拡散フィルム、成型品及びゲルの説明に記載したそれぞれを構成する各成分は任意の組み合わせで含みうる

。

実施例

[0072] 以下、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。なお、実施例における各種測定法を下記する。

（溶解性パラメータ）

溶解性パラメータ（ＳＰ値）は、以下のＦｅｄｏｒｓの推算法に基づき計算する。

Ｆｅｄｏｒｓの式：ＳＰ値（δ）＝（E_v／ｖ）$^{1/2}$＝（$\Sigma\Delta e_i$／$\Sigma\Delta v_i$）$^{1/2}$

E_v：蒸発エネルギー

ｖ：モル体積

Δe_i：各成分の原子又は原子団の蒸発エネルギー

Δv_i：各原子又は原子団のモル体積

上記の式の計算に使用する各原子又は原子団の蒸発エネルギー、モル体積は、R. F. Fedors, Polym. Eng. Sci., 14〔2〕, 147-154 (1974)に記載された下記表１に示す値を使用する。

[0073] [表1]

原子又は原子団種	蒸発エネルギー (cal/mol)	モル体積 (cm^3/mol)
＝CH－	1,030	13.5
＞C＝	1,030	-5.5
-CH3	1,125	33.5
－CH2－	1,180	16.1
＝CH2	1,030	28.5
－CH＜	820	-1.0
-COO	4,300	18.0
-COOH	6,600	28.5
ﾌｪﾆﾚﾝ(o,m,p)	7,630	52.4
5員以上の環	250	16.0

[0074] （モノマーへの分散性評価）

超音波洗浄機（ＶＥＬＶＯＣＬＥＡＲ社製ＶＳ－１５０）を用い、凝集物が確認されなくなるまでの時間を下記基準で評価する。

○・・・５分以内

△・・・５分～１０分

×・・・１０分以上

[0075] （ナノ粒子の粒子径）

ここでいう粒子径とは、動的光散乱法あるいは光子相関法と呼ばれる方法を利用して測定したＺ平均粒子径を意味する。具体的には、重合性ナノ粒子含有物を固形分として１０重量％に調整し、２０℃においてレーザー光を照射し、金属酸化物のナノ粒子から散乱される散乱光強度をマイクロ秒単位の時間変化で測定する。測定された金属酸化物のナノ粒子に起因する散乱強度の分布を、キュムラント解析法により算出された数値がＺ平均粒子径となる。なお、キュムラント解析法とは、Ｚ平均粒子径を算出するために正規分布に当てはめて解析する方法である。この方法によるＺ平均粒子径は、市販の測定装置により簡便に測定可能であり、実施例においては、マルバーン社製の「ゼータサイザーナノＺＳ」が測定に使用される。このような市販の測定装置にはデータ解析ソフトが搭載されており、測定されたデータは自動的に解析される。

[0076] （ナノ粒子含有乾燥体の重量減少率）

ナノ粒子含有乾燥体１５ｍｇを精秤し、示差熱・熱量同時測定装置ＴＧ／ＤＴＡ６２００型（ＳＩＩナノテクノロジー社製）にて加熱速度１０℃／分で３０℃から８００℃まで加熱し、３０℃から１００℃昇温時の減少重量を水分重量、１００℃から８００℃昇温時の減少重量を疎水化処理剤量とする。重量減少率は、（水分重量＋疎水化処理剤量）÷１５×１００により算出する。なお、加熱時のガス流量は空気２３０ｍｌ／分で行う。

[0077] （ナノ粒子含有樹脂及びナノ粒子含有樹脂粒子の断面観察）

試料から切片を切り出し、その切片をエポキシ樹脂中に包埋後、ウルトラミクロトーム（ライカマイクロシステムズ社製「ＬＥＩＣＡ　ＵＬＴＲＡＣ

ＵＴ　ＵＣＴ」）を用いて超薄切片(厚み７０ｎｍ)を作製する。次いで、超薄切片を透過型電子顕微鏡（日立ハイテクノロジーズ社製「Ｈ－７６００」、ＡＭＴ社製カメラシステム「ＥＲ－Ｂ」）にて写真を撮影する。染色剤は四酸化ルテニウムを用いる。

[0078] （ナノ粒子含有樹脂、成形品及び高分子ゲルの透明性評価）

ヘイズメーター（村上色彩技術研究所社製ＨＭ－１５０型）を用いて全光線透過率を測定し、下記基準で評価する。

○・・・８０％以上

△・・・５０～８０％

×・・・５０％未満

[0079] （酸化ジルコニウム含有量）

酸化ジルコニウムの含有量は、燃焼させた後の灰分量の測定を以下の条件で行うことで測定する。

測定装置：マイクロウェーブ式マッフル炉Ｐｈｏｅｎｘ（ＣＥＭ社製）及び高精度分析用上皿電子天秤ＨＡ－２０２Ｍ（エー・アンド・デイ社製）

測定条件：ドエル時間１．５時間、操作温度５５０℃、試料重量０．５～１．０ｇ

測定方法としては、以下のとおりである。

[0080] 酸化ジルコニウムを含有する樹脂を測定試料として採取し、測定試料の重量（灰化前測定試料の重量）Ｗ１を測定する。次いで、３０ｍｌ容量の磁性ルツボ内に測定試料を加え、５５０℃で１．５時間加熱し、測定試料を灰化させ、デシケーター内に放置して冷却する。その後、磁性ルツボ内の灰化後の測定試料（灰化後測定試料）の重量Ｗ２を測定し、得られたＷ１及びＷ２を下記の式に代入し、ナノ粒子含有樹脂中の酸化ジルコニウム量を算出する。

酸化ジルコニウムの含有量（重量％）＝１００×Ｗ２／Ｗ１

[0081] （樹脂粒子の平均粒子径）

１μｍ以上の樹脂粒子の平均粒子径は、孔径２０～４００μｍの細孔に電

解質溶液を満たし、当該電解質溶液を粒子が通過する際の電解質溶液の導電率変化から体積を求めることによって計算する。樹脂粒子の平均粒子径は、コールター方式精密粒度分布測定装置「マルチサイザーＩＩＩ」（ベックマンコールター社製）を用いて測定した体積平均粒子径（体積基準の粒度分布における算術平均径）である。なお、測定に際しては、Ｃｏｕｌｔｅｒ Ｅｌｅｃｔｒｏｎｉｃｓ Ｌｉｍｉｔｅｄ発行の「Ｒｅｆｅｒｅｎｃｅ ＭＡＮＵＡＬ ＦＯＲ ＴＨＥ ＣＯＵＬＴＥＲ ＭＵＬＴＩＳＩＺＥＲ」（１９８７）に従って、測定する粒子の粒子径に適合したアパチャーを用いてマルチサイザーＩＩＩのキャリブレーションを行い、測定する。

[0082] 具体的には、樹脂粒子０．１ｇを０．１重量％ノニオン系界面活性剤溶液１０ｍｌ中にタッチミキサー及び超音波を用いて分散させて分散液とする。「マルチサイザーＩＩＩ」本体に備え付けの、測定用電解液「ＩＳＯＴＯＮ（登録商標）ＩＩ」（ベックマンコールター社製）を満たしたビーカー中に、前記分散液を緩く攪拌しながらスポイドで滴下して、「マルチサイザーＩＩＩ」本体画面の濃度計の示度を１０％前後に合わせる。次に、「マルチサイザーＩＩＩ」本体に、アパチャーサイズ（径）、Ｃｕｒｒｅｎｔ（アパチャー電流）、Ｇａｉｎ（ゲイン）、Ｐｏｌａｒｉｔｙ（内側電極の極性）をＣｏｕｌｔｅｒ Ｅｌｅｃｔｒｏｎｉｃｓ Ｌｉｍｉｔｅｄ発行のＲＥＦＥＲＥＮＣＥ ＭＡＮＵＡＬ ＦＯＲ ＴＨＥ ＣＯＵＬＴＥＲ ＭＵＬＴＩＳＩＺＥＲ（１９８７）に従って入力し、ｍａｎｕａｌ（手動モード）で体積基準の粒度分布を測定する。測定中はビーカー内を気泡が入らない程度に緩く攪拌しておき、粒子１０万個の粒度分布を測定した時点で測定を終了する。樹脂粒子の体積平均粒子径は、測定した１０万個の粒子の粒子径の平均値であり、体積基準の粒度分布における算術平均径を意味する。

[0083] １μｍ未満の樹脂粒子の平均粒子径は、動的光散乱法あるいは光子相関法と呼ばれる方法を利用して測定したＺ平均粒子径を意味する。具体的には、１μｍ未満の樹脂粒子を固形分として１０重量％に調整し、２０℃においてレーザー光を照射し、樹脂粒子から散乱される散乱光強度をマイクロ秒単位

の時間変化で測定する。測定された樹脂粒子に起因する散乱強度の分布を、キュムラント解析法により算出された数値がＺ平均粒子径となる。なお、キュムラント解析法とは、Ｚ平均粒子径を算出するために正規分布に当てはめて解析する方法である。この方法によるＺ平均粒子径は、市販の測定装置により簡便に測定可能であり、実施例においては、マルバーン社製の「ゼータサイザーナノＺＳ」が測定に使用される。このような市販の測定装置にはデータ解析ソフトが搭載されており、測定されたデータは自動的に解析される。

[0084] （樹脂粒子の密度測定）

ＪＩＳ　Ｋ５１０１－１１－１におけるＡ法に準じて真比重を測定し、その値を樹脂粒子の密度とする。具体的には、２０℃の恒温室で次の様に行う。容量５０ｍｌのワードン形ピクノメーターに、０．２重量％ノニオン系界面活性剤溶液を満たし、この時の重量をＡｇとする。次に、ピクノメーター中の水溶液を捨てて空にした後、試料としての樹脂粒子約３ｇをピクノメーターの中に移し入れ、移した樹脂粒子の重量をＢｇとする。ここへ界面活性剤水溶液を加えて満たした時の重量をＣｇとし、下記式により密度を算出する。

［式］　密度（ｇ／ｍｌ）＝Ｂ×０．９９８２／（Ａ－Ｃ＋Ｂ）

[0085] （樹脂粒子の屈折率の測定方法）

樹脂粒子の屈折率測定はベッケ法により行う。このベッケ法による屈折率測定においては、スライドガラス上に樹脂粒子を載せ、屈折液（島津デバイス製造社製、屈折率１．６００～１．７４８の屈折液を、屈折率差０．００４刻みで複数準備）を滴下する。そして、樹脂粒子と屈折液をよく混ぜた後、下から、岩崎電気社製の高圧ナトリウムランプ（型番「ＮＸ３５」、中心波長５８９ｎｍ）の光を照射しながら、上部から光学顕微鏡により粒子の輪郭を観察する。そして、輪郭が見えない場合を、屈折液と樹脂粒子の屈折率が等しいと判断する。

なお、光学顕微鏡による観察は、樹脂粒子の輪郭が確認できる倍率での観

察であれば特に問題ないが、粒子径５μｍの粒子であれば、５００倍程度の倍率で観察することが適当である。上記操作により、樹脂粒子と屈折液の屈折率が近いほど樹脂粒子の輪郭が見えにくくなることから、樹脂粒子の輪郭が最も判りにくい屈折液の屈折率をその樹脂粒子の屈折率と等しいと判断する。

また、屈折率差が０．００４の２種類の屈折液の間で樹脂粒子の見え方に違いがない場合は、これら２種類の屈折液の屈折率の中間値を当該樹脂粒子の屈折率と判定する。例えば、屈折率１．７１２と１．７１６の屈折液それぞれで試験をしたときに、両屈折液で樹脂粒子の見え方に違いがない場合は、これら屈折液の屈折率の中間値１．７１４を樹脂粒子の屈折率と判定する。

[0086] （光拡散性）

光拡散性の評価は以下の拡散率によって評価する。

拡散率Ｄは自動変角光度計ＧＯＮＩＯＰＨＯＴＯＭＥＴＥＲ　ＧＰ－２００型（村上色彩技術研究所社製）を用いて、法線方向から光を入射させたときの透過光のうち、法線方向に対して５°の角度への透過光の強度（Ｉ５）、２０°の角度への透過光（Ｌ２０）の強度（Ｉ２０）及び７０°の角度への透過光（Ｌ７０）の強度（Ｉ７０）をそれぞれ測定し、式（１）及び（２）により求める。

Ｂθ＝Ｉθ／cosθ・・・式（１）

（θは法線方向に対する角度、Ｉθ・・・角度θへの透過光の強度、Ｂθ・・・角度θ方向の輝度）

Ｄ＝（Ｂ２０＋Ｂ７０）×１００／（２×Ｂ５）・・・式（２）

拡散率Ｄが大きいほど拡散性がよいと判断でき、１５％以上が好ましく、１８％以上が更に好ましい。

[0087] （輝度）

市販の照明用パネル（ルミオテック社製Ｐ０６Ａ０２０３Ｎ－Ａ１３Ａ）の前面に取り付けられているフィルムを剥がして光源とする。後述の実施例

及び比較例で作製した光拡散フィルムの裏面にシリコーン粘着層を形成させ、気泡が入らないように光源上に貼り付けて測定を行う。測定は、この光源の上方５０ｃｍ離れた位置に固定された輝度計（トプコンテクノハウス社製ＳＲ－３ＡＲ）を用いて測定する。

光源上にフィルムを貼り付けない状態で測定した輝度を１００％として、実施例及び比較例で作製した光拡散フィルム上の輝度の相対値（％）を算出し、この相対値を輝度向上性として評価する。輝度向上性は、１１０％以上が好ましく、１１２％以上が更に好ましい。

[0088] 実施例１

（ナノ粒子含有液）

酸化ジルコニウムのナノ粒子のメタノール含有物（堺化学工業社製、商品名ＳＺＲ－Ｍ、ジルコニア含有量３０重量％、粒子径：３ｎｍ）３ｇ、リン酸エステルとしてポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸エステル（第一工業製薬社製、商品名プライサーフＡ２０８Ｆ、R_1＝オクチル、R_2＝Ｈ、ｎ＝１～３０、ａ及びｂ＝１及び２又は２及び１、ＨＬＢ＝９）８１ｍｇ、反応性基含有カルボン酸として２－メタクリロイロキシエチルコハク酸（共栄社化学社製、商品名ライトエステルＨＯＭＳ、R_3＝CH_3、Ｚ＝$COOC_2H_4O-C(=O)-C_2H_4$、ＳＰ値＝１１．１６）１８９ｍｇを計量した（リン酸エステルと反応性基含有カルボン酸との比：３０重量％と７０重量％）。計量物を、室温下で２時間攪拌することで、ナノ粒子含有液を得た。

[0089] （ナノ粒子含有乾燥体）

次に、ナノ粒子含有液を遠心沈降管に移し、ここへ脱イオン水０．７５ｇ加えた後、遠心分離機（日立製作所社製、商品名ｈｉｍａｃ　ＣＲ２２ＧＩＩ　ローターＲＲ２４Ａ－２１０）を用い、１８０００ｒｐｍで１０分間遠心分離を行った。１０分後、上澄みを除去し、沈降物を６０℃の真空乾燥機で４時間乾燥することで、ナノ粒子含有乾燥体を得た。

（重合性ナノ粒子含有物及びナノ粒子含有樹脂）

次に、容量５０ｍｌのガラス瓶（日電理化硝子社製ＳＶ－５０Ａ）中、ナノ粒子含有乾燥体０．９ｇを、スチレン１．９５ｇ中で、超音波洗浄機を用いて分散させた。次に、架橋剤としてジビニルベンゼン０．１５ｇ及び重合開始剤として過酸化ラウロイル０．０３ｇを加え、再度超音波洗浄機中で分散させることで、粒子径７．６ｎｍの重合性ナノ粒子含有物を得た。次いで、ガラス瓶を窒素パージした後、７０℃で１０時間の加熱により重合させることで、光透過性を示すナノ粒子含有樹脂（３ｍｍ厚）を得た。この樹脂の外観は透明であり、全光線透過率は８２．３％であった。また、断面の電子顕微鏡写真を図１に示す。図１からナノ粒子がほぼ均一に分散していることが分かる。

[0090] 実施例２

ナノ粒子含有乾燥体とスチレンとジビニルベンゼンの合計を１００重量％として、ナノ粒子含有乾燥体を７０重量％（実施例１は３０重量％）使用し、スチレンを１．２５ｇ、ジビニルベンゼンを０．２５ｇとすること以外は、実施例１と同様にして、重合性ナノ粒子含有物及びナノ粒子含有樹脂（３ｍｍ厚）を得た。この樹脂の外観は透明であり、全光線透過率は８０．４％であった。

実施例３

リン酸エステルを５０重量％（１３５ｍｇ）、反応性基含有カルボン酸を５０重量％（１３５ｍｇ）とすること以外は実施例１と同様にして、ナノ粒子含有乾燥体、重合性ナノ粒子含有物及びナノ粒子含有樹脂（３ｍｍ厚）を得た。この樹脂の外観は透明であり、全光線透過率は８１．７％であった。

[0091] 実施例４

リン酸エステルを７０重量％（１８９ｍｇ）、反応性基含有カルボン酸を３０重量％（８１ｍｇ）とすること以外は実施例１と同様にして、ナノ粒子含有乾燥体、重合性ナノ粒子含有物及びナノ粒子含有樹脂（３ｍｍ厚）を得た。この樹脂の外観は透明であり、全光線透過率は８０．６％であった。

実施例５

リン酸エステルとしてポリオキシプロピレンアリルエーテルリン酸エステル（アデカ社製、商品名アデカリアソープＰＰ－７０、R_1＝アリル基、R_2＝CH_3、ｎ＝１～３０、ａ及びｂ＝１及び２又は２及び１、ＨＬＢ＝６）を使用し、反応性基含有カルボン酸として２－メタクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸（共栄社化学社製、商品名ライトエステルＨＯ－ＨＨ、R_3＝CH_3、Ｚ＝$COOC_2H_4O-C(=O)-C_6H_{10}$、ＳＰ値＝１０．８７）を使用し、リン酸エステルを１０重量％（２７ｍｇ）、反応性基含有カルボン酸を９０重量％（２４３ｍｇ）とすること以外は実施例１と同様にして、ナノ粒子含有乾燥体、重合性ナノ粒子含有物及びナノ粒子含有樹脂（３ｍｍ厚）を得た。この樹脂の外観は透明であり、全光線透過率は８２．１％であった。

[0092] 実施例６

リン酸エステルとしてポリオキシプロピレンアリルエーテルリン酸エステル（アデカ社製、商品名ＰＰ－７０）を使用し、反応性基含有カルボン酸として２－メタクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸（共栄社化学社製、商品名ライトエステルＨＯ－ＨＨ）を使用し、リン酸エステルを５重量％（１３．５ｍｇ）、反応性基含有カルボン酸を９５重量％（２５６．５ｍｇ）とすること以外は実施例１と同様にして、ナノ粒子含有乾燥体、重合性ナノ粒子含有物及びナノ粒子含有樹脂（３ｍｍ厚）を得た。この樹脂の外観は透明であり、全光線透過率は８１．３％であった。

実施例７

反応性基含有カルボン酸としてｐ－ビニル安息香酸（和光純薬工業社製、R_3＝Ｈ、Ｚ＝C_6H_4、ＳＰ値＝１１．５１）に変更すること以外は実施例１と同様にして、ナノ粒子含有乾燥体、重合性ナノ粒子含有物及びナノ粒子含有樹脂（３ｍｍ厚）を得た。この樹脂の外観は透明であり、全光線透過率は８２．９％であった。

[0093] 実施例８

反応性基含有カルボン酸をメタクリル酸（三菱レイヨン社製、商品名メタ

クリル酸、ＳＰ値＝１０．７３）に変更すること以外は実施例１と同様にして、ナノ粒子含有乾燥体、重合性ナノ粒子含有物及びナノ粒子含有樹脂（３ｍｍ厚）を得た。この樹脂の外観は透明ではあるが僅かに乳白色を示し、全光線透過率は７９．５％であった。

[0094] 実施例９

容量５０ｍｌのガラス瓶中、実施例１で得られたナノ粒子含有乾燥体２．５ｇを、ベンジルアクリレート２．５ｇ中で、超音波洗浄機を用いて分散させた。

次に、重合開始剤として１－ヒドロキシ－シクロヘキシル－フェニル－ケトン０．１５ｇを加え、再度超音波洗浄機中で分散させることで、粒子径７．４ｎｍの重合性ナノ粒子含有物を得た。

次いで、ガラス基板上にＰＥＴフィルムを敷き、ここに厚み１ｍｍのシリコーンゴムシートからなる型枠を乗せ、この枠内に重合性ナノ粒子含有物を滴下した後、厚み１００μｍのＰＥＴフィルムを被せ、ガラス基板とともにクリップで固定した。これを、紫外線照射装置（ＪＡＴＥＣ社製ＪＵ－Ｃ１５００、メタルハライドランプ、コンベアスピード０．４ｍ／分、総照射エネルギー量１７４０ｍＪ／ｃｍ^2）にて重合させることで、光透過性を示すナノ粒子含有樹脂（１ｍｍ厚）を得た。この樹脂の外観は透明であり、全光線透過率は８７．８％であった。

[0095] 比較例１

リン酸エステルのみを１００重量％（２７０ｍｇ）使用すること以外は実施例１と同様にして、ナノ粒子含有乾燥体、重合性ナノ粒子含有物及びナノ粒子含有樹脂を得たが、重合中に凝集し、得られたナノ粒子含有樹脂は白濁していた。この樹脂の断面の電子顕微鏡写真を図２に示す。図２からナノ粒子が凝集し均一に分散していないことが分かる。

比較例２

反応性基含有カルボン酸のみを１００重量％（２７０ｍｇ）使用すること以外は実施例１と同様にして、ナノ粒子含有乾燥体を得たが、重合性ビニル

モノマー中で凝集し、得られたナノ粒子含有樹脂は白濁していた。

[0096] 比較例３

反応性基含有カルボン酸（但し、共栄社化学社製、商品名ＨＯ－ＨＨを使用）のみを１００重量％（２７０ｍｇ）使用すること以外は実施例１と同様にして、ナノ粒子含有乾燥体を得た。重合性ビニルモノマーへの分散に１０分以上を要したが、重合性ナノ粒子含有物及びナノ粒子含有樹脂（３ｍｍ厚）を得た。この樹脂の外観はやや透明性の低下が観察され、全光線透過率は７７．４％であった。

実施例及び比較例の結果を、使用原料種及びその使用量と併せて、表２に示す。

[0097]

[表2]

		ナノ粒子含有液		ナノ粒子含有乾燥体		重合性ナノ粒子含有物			ナノ粒子含有樹脂の透明性	酸化ジルコニウム含有量(重量%)
		リン酸エステル種/量(重量%)	反応性基含有カルボン酸種/量(重量%)	重量減少率(%) 30－100℃	重量減少率(%) 100－800℃	モノマー	ナノ粒子含有乾燥体量(重量%)	モノマーへの分散性	粒子径(nm)	
実施例	1	A208F/30	HOMS/70	0.45	20.2	スチレン	30	○	7.6	○	24.5
	2	A208F/30	HOMS/70	0.45	20.2	スチレン	70	○	8.7	○	58.1
	3	A208F/50	HOMS/50	0.51	19.0	スチレン	30	○	7.7	○	24.3
	4	A208F/70	HOMS/30	0.56	19.3	スチレン	30	○	7.6	○	24.1
	5	PP-70/10	HO-HH/90	0.40	19.3	スチレン	30	○	8.1	○	24.9
	6	PP-70/5	HO-HH/95	0.43	19.5	スチレン	30	○	8.9	○	24.6
	7	A208F/30	BA/70	0.47	20.1	スチレン	30	○	7.7	○	24.4
	8	A208F/30	MA/70	0.53	20.9	スチレン	30	○	8.1	△	24.2
	9	A208F/30	HOMS/70	0.45	20.2	ベンジルアクリレート	50	○	7.4	○	40.8
比較例	1	A208F/100	－	0.59	20.5	スチレン	30	○	7.6	×	24.0
	2	－	HOMS/100	0.44	18.7	スチレン	30	×	－	×	25.1
	3	－	HO-HH/100	0.41	20.3	スチレン	30	×	10.2	△	24.8

BA:ビニル安息香酸　MA:メタクリル酸

[0098] 表２から、特定の構造を有するリン酸エステル及び反応性基含有カルボン酸を併用することで、金属酸化物のナノ粒子のモノマーへの分散性が向上し、その結果、ナノ粒子を含む樹脂の透明性が向上していることが分かる。

[0099] 実施例１０

反応性基含有カルボン酸に代えて、反応性基含有環状エステルであるγ－ブチロラクトンメタクリレート（ＧＢＬＭＡ、ＳＰ値＝１０．４３）を使用すること以外は実施例１と同様にしてナノ粒子含有液を作製した。次に、ナノ粒子含有液を、室温大気圧下に２日間静置することでナノ粒子乾燥体を得た。以降の工程を実施例１と同様にして、重合性ナノ粒子含有物及びナノ粒子含有樹脂（３ｍｍ厚）を得た。この樹脂の外観は透明であり、全光線透過率は８１．９％であった。

実施例１１

ナノ粒子含有乾燥体とスチレンとジビニルベンゼンの合計を１００重量％として、ナノ粒子含有乾燥体を７０重量％（実施例１０は３０重量％）使用し、スチレンを１．２５ｇ、ジビニルベンゼンを０．２５ｇとすること以外は、実施例１０と同様にして、重合性ナノ粒子含有物及びナノ粒子含有樹脂（３ｍｍ厚）を得た。この樹脂の外観は透明であり、全光線透過率は８０．３％であった。

[0100] 実施例１２

リン酸エステルを５０重量％（１３５ｍｇ）、反応性基含有環状エステルを５０重量％（１３５ｍｇ）とすること以外は実施例１０と同様にして、ナノ粒子含有乾燥体、重合性ナノ粒子含有物及びナノ粒子含有樹脂（３ｍｍ厚）を得た。この樹脂の外観は透明であり、全光線透過率は８１．２％であった。

実施例１３

リン酸エステルを７０重量％（１８９ｍｇ）、反応性基含有環状エステルを３０重量％（８１ｍｇ）とすること以外は実施例１０と同様にして、ナノ粒子含有乾燥体、重合性ナノ粒子含有物及びナノ粒子含有樹脂（３ｍｍ厚）

を得た。この樹脂の外観は透明であり、全光線透過率は８０．４％であった。

[0101] 実施例１４

容量５０ｍｌのガラス瓶中、実施例１０で得られたナノ粒子含有乾燥体０．９ｇを、メチルメタクリレート１．９５ｇ中で、超音波洗浄機を用いて分散させた。次に、架橋剤としてエチレングリコールジメタクリレート０．１５ｇ及び重合開始剤として過酸化ラウロイル０．０３ｇを加え、再度超音波洗浄機中で分散させた。以降の工程を実施例１と同様にすることで、ナノ粒子含有乾燥体、重合性ナノ粒子含有物及びナノ粒子含有樹脂（３ｍｍ厚）を得た。この樹脂の外観は透明であり、全光線透過率は８３．７％であった。

比較例４

反応性基含有環状エステルのみを１００重量％（２７０ｍｇ）使用すること以外は実施例１０と同様にして、ナノ粒子含有乾燥体を得たが、重合性ビニルモノマー中で凝集し、得られたナノ粒子含有樹脂は白濁していた。

実施例及び比較例の結果を、使用原料種及びその使用量と併せて、表３に示す。なお、表３には、比較例１の結果も併せて示す。

[0102]

[表3]

		ナノ粒子含有液		ナノ粒子含有乾燥体		重合性ナノ粒子含有物				ナノ粒子含有樹脂の透明性	酸化ジルコニウム含有量(重量%)
		リン酸エステル種/量(重量%)	反応性基含有環状エステル種/量(重量%)	重量減少率(%) 30—100℃	重量減少率(%) 100—800℃	モノマー	ナノ粒子含有乾燥体量(重量%)	モノマーへの分散性	粒子径(nm)		
実施例	10	A208F/30	GBLMA/70	0.71	26.6	スチレン	30	○	11.8	○	24.4
	11	A208F/30	GBLMA/70	0.71	26.6	スチレン	70	○	12.4	○	56.8
	12	A208F/50	GBLMA/50	0.64	24.0	スチレン	30	○	11.6	○	23.5
	13	A208F/70	GBLMA/30	0.67	22.8	スチレン	30	○	12.0	○	24.1
	14	A208F/30	GBLMA/70	0.71	26.6	メチルメタクリレート	30	○	27.9	○	27.9
比較例	1	A208F/100	—	0.59	20.5	スチレン	30	○	7.6	×	24.0
	4	—	GBLMA/100	0.86	25.5	スチレン	30	×	—	×	23.8

[0103] 表３から、特定の構造を有するリン酸エステル及び反応性基含有環状エステルを併用することで、金属酸化物のナノ粒子のモノマーへの分散性が向上

し、その結果、ナノ粒子を含む樹脂の透明性が向上していることが分かる。

[0104] （ナノ粒子含有樹脂粒子）

実施例１５

攪拌機と温度計を備えた２Ｌオートクレーブへ、脱イオン水９００ｇとポリビニルアルコール（日本合成化学社製、商品名ゴーセノールＧＬ－０５）２７ｇを投入し、９０℃で３０分間加熱攪拌してポリビニルアルコール水溶液とした後、冷却してビーカーに取り出して水相とした。

ここに、実施例２で得られた重合性ナノ粒子含有物１００ｇを加え、Ｔ．Ｋ．ホモミキサー（特殊機化工業社製）にて８０００ｒｐｍで１０分間攪拌し、この液をオートクレーブに移しいれ、窒素パージした後、７０℃に加熱して攪拌しながら１０時間懸濁重合を行った後冷却した。ここで得られた懸濁液をろ過、洗浄、乾燥、分級することで、光透過性を示すナノ粒子含有樹脂粒子を得た。得られた樹脂粒子の平均粒子径は６．３μｍ、密度は２．３５ｇ／ｍｌ、屈折率は１．７１６であり、酸化ジルコニウムの含有量は６７．８重量％であった。また、樹脂粒子の断面の電子顕微鏡写真を図３に示す。図３からナノ粒子がほぼ均一に分散していることが分かる。

[0105] 実施例１６

脱イオン水９００ｇにアニオン系界面活性剤（第一工業製薬社製、アクアロンＫＨ－１０２５、純分２５％）３６ｇを溶解させて水相とした。

ここに、実施例２で得られた重合性ナノ粒子含有物１００ｇを加え、Ｔ．Ｋ．ホモミキサーにて８０００ｒｐｍで１０分間攪拌した後、４分割して超音波ホモジナイザー（ＢＲＡＮＳＯＮ社製ＳＯＮＩＦＩＥＲ　４５０、Ｄｕｔｙ　Ｃｙｃｌｅ５０％、Ｏｕｔｐｕｔ　Ｃｏｎｔｒｏｌ　５）で３分間分散し、この液をオートクレーブに移しいれ、窒素パージした後、７０℃に加熱して攪拌しながら１０時間懸濁重合を行った後冷却した。ここで得られた懸濁液を濾紙（ＡＤＶＡＮＴＥＣ社製定量濾紙、ＮＯ．５Ｂ）に移し、そのろ液を乾燥することで、光透過性を示すナノ粒子含有樹脂粒子を得た。得られた樹脂粒子のＺ平均粒子径は１９９ｎｍであり、酸化ジルコニウムの含有量

は６５．１重量％であった。また、樹脂粒子の電子顕微鏡写真を図４に示す。図４からナノ粒子がほぼ均一に分散していることが分かる。

比較例５

リン酸エステルの代わりにラウリン酸、メタクリル基含有カルボン酸としてメタクリル酸を用いたこと以外は、実施例１６と同様にして行ったが、ホモミキサー攪拌後に液滴が変形し、安定した球状の液滴を形成できなかった。

[0106]（塗料）

実施例１７

アクリル系バインダー（大日精化社製、商品名：メジウムＶＭ（Ｋ）（固形分３２％））１ｇ、溶剤としてメチルエチルケトン０．５ｇとを混合した。ここへ、実施例１５で得られた樹脂粒子をバインダー量に対して１００体積％となる様に加え、攪拌脱泡機を用いて３分間攪拌した。その後、混合液に、硬化剤（大日精化社製、商品名：メジウムＶＭ（固形分７５％））０．３ｇを添加して、再び攪拌脱泡機により３分間攪拌することで塗料を得た。

比較例６

実施例１７で用いた樹脂粒子を、図５に断面写真を示したナノ粒子を含有しない架橋スチレン微粒子（平均粒子径６．２μｍ、密度１．０６ｇ／ｍｌ）に変えたこと以外は実施例１７と同様にして塗料を得た。

[0107]（光拡散フィルム）

実施例１８

ＰＥＴフィルム上に、実施例１７で得られた塗料を滴下し、塗布厚５０μｍのドクターブレードを用いて塗工し、７０℃に設定した定温送風乾燥機内で１０分間乾燥させることで光拡散フィルムを得た。得られたフィルムの拡散率は２０．２％、輝度向上性は１２０％であった。

比較例７

実施例１７で用いた塗料を比較例６の塗料に変えたこと以外は実施例１８と同様にして光拡散フィルムを得た。得られたフィルムの拡散率は１７．４

％、輝度向上性は１０８％であった。

[0108]（成形品：成形板）

実施例１９

実施例１５で得られた樹脂粒子を、ポリスチレン樹脂に対して０．２体積％となるように加えて混合した。得られた混合物を射出成形機により２４０℃で成形することで、厚み２ｍｍの成形板を得た。得られた成形板の拡散率は２４．３％、全光線透過率は９３％であった。

比較例８

実施例１５で用いた樹脂粒子を、架橋メチルメタクリレート微粒子（平均粒子径５．８μｍ、密度１．１８ｇ／ｍｌ）０．５体積％に変えたこと以外は実施例１９と同様にして成形板を得た。得られた成形板の拡散率は１６．６％、全光線透過率は９３％であった。

[0109]（高分子ゲル）

実施例２０

実施例１で得られたナノ粒子含有乾燥体３．０ｇを、トルエン１．２ｇ中で、超音波を用いて分散させた。次に、イソブトキシメチルアクリルアミド３．０ｇ、可塑剤としてポリオキシプロピレンポリグリセリルエーテル（阪本薬品工業社製、商品名ＳＣＰ－１６００）を３．９７ｇ、架橋剤として１，９－ノナンジオールジアクリレートを０．０２ｇ及び光重合開始剤として１－［４－（２－ヒドロキシエトキシ）－フェニル］－２－ヒドロキシ－２－メチル－１－プロパン－１－オン（商品名イルガキュア２９５９）０．０１ｇを加え、超音波を用いて分散させた。その後、ガラス基板上にＰＥＴフィルムを敷き、ここに厚み１ｍｍのシリコーンゴムシートからなる型枠を乗せ、この枠内に得られた分散液を滴下した後、その上から同じくシリコーンコーティングされたＰＥＴフィルム、ガラス基板をのせてクリップで固定した。これを、紫外線照射装置（ＪＡＴＥＣ社製ＪＵ－Ｃ１５００、メタルハライドランプ、コンベアスピード０．４ｍ／分、総照射エネルギー量３０００ｍＪ／ｃｍ^2）にて重合させた後、６０℃の真空オーブンにて１６時間乾燥

させることによりナノ粒子含有高分子マトリックス（高分子ゲル）を得た。この高分子マトリックスの外観は透明であり、全光線透過率は８５．１％であった。

請求の範囲

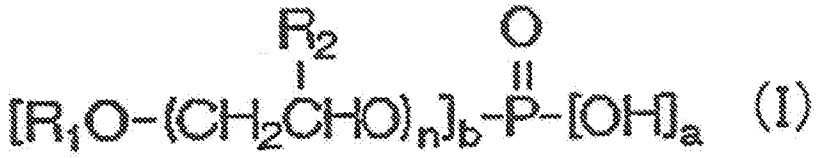
[請求項1] 金属酸化物のナノ粒子と、疎水化処理剤としてのリン酸エステル及び反応性基含有カルボニル化合物を有機溶媒に溶解させた溶液とを含み、

前記リン酸エステルが、アルキレンオキサイド鎖と末端にアルキル基又はアリル基とを備え、

前記反応性基含有カルボニル化合物が、ビニル基とカルボキシル基又は環状エステル基とを少なくとも備え、１０．０～１２．５のＦｅｄｏｒｓの方法により計算した溶解性パラメータを示す化合物であるナノ粒子含有液。

[請求項2] 前記リン酸エステルが、下記一般式（Ｉ）

[化1]

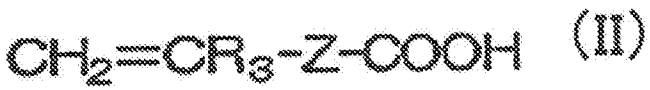


（式中、R_1は炭素数８～１３のアルキル基又はアリル基であり、R_2はＨ又はCH_3であり、ｎは１～３０であり、ａとｂの組み合わせが、１と２又は２と１の組み合わせである混合物）

で表される化合物である請求項１に記載のナノ粒子含有液。

[請求項3] 前記反応性基含有カルボニル化合物が、下記一般式（ＩＩ）

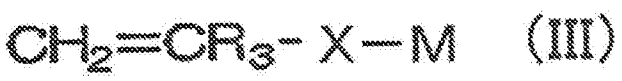
[化2]



（式中、R_3はＨ又はCH_3であり、Ｚはエステル基を含有してもよい炭素数５以上の２価の炭化水素基である）

で表される反応性基含有カルボン酸、及び下記一般式（ＩＩＩ）

[化3]



（式中、R_3は一般式（ＩＩ）と同じであり、Ｘはエステル基を含有してもよい炭素数１以上の２価の炭化水素基であり、Ｍはラクトン又はラクチドである）

で表される反応性基含有環状エステルから選択される請求項１に記載のナノ粒子含有液。

[請求項4] 前記反応性基含有カルボニル化合物が、下記一般式（ＩＩ）’

[化4]



（式中、R_3は一般式（ＩＩ）と同じであり、ｘ＝２～６であり、ｙ＝ｘ－２、２ｘ及び２ｘ－２のいずれかである）

で表される反応性基含有カルボン酸、及び前記反応性基含有環状エステルから選択される請求項３に記載のナノ粒子含有液。

[請求項5] 前記金属酸化物が、酸化ジルコニウムである請求項１に記載のナノ粒子含有液。

[請求項6] 前記リン酸エステル及び反応性基含有カルボニル化合物が、５：９５～７０：３０（重量%）の割合で前記ナノ粒子含有液中に含まれる請求項１に記載のナノ粒子含有液。

[請求項7] 前記有機溶媒が、炭素数１～４の低級アルコールから選択される請求項１に記載のナノ粒子含有液。

[請求項8] 請求項１に記載のナノ粒子含有液から有機溶媒を乾燥除去して得られたナノ粒子含有乾燥体。

[請求項9] 請求項１に記載のナノ粒子含有液又は請求項８に記載のナノ粒子含有乾燥体を重合性ビニルモノマーに含有させてなる重合性ナノ粒子含有物。

[請求項10] 請求項９に記載の重合性ナノ粒子含有物を重合して得られたナノ粒

子含有樹脂。

[請求項11] 請求項９に記載の重合性ナノ粒子含有物を水系媒体で懸濁重合させることにより得られたナノ粒子含有樹脂粒子。

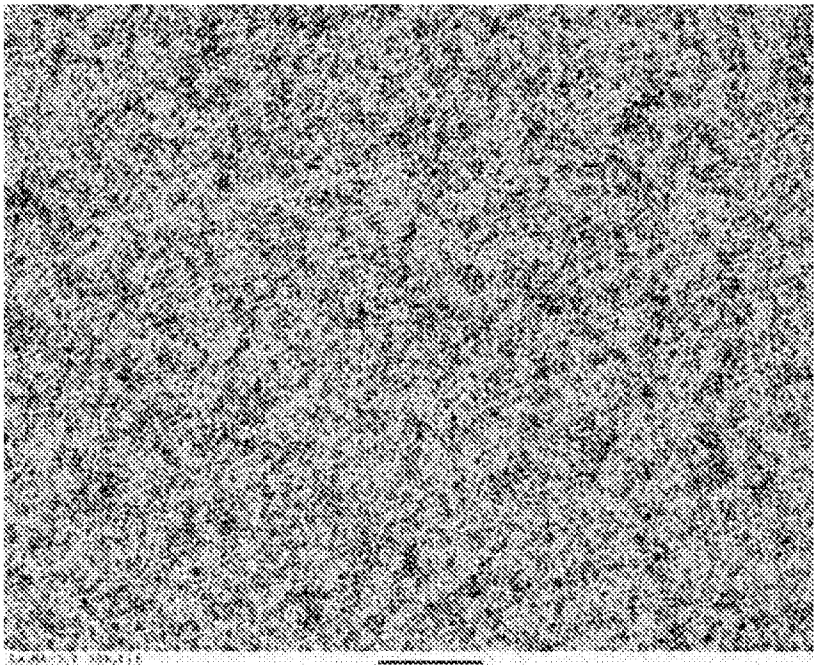
[請求項12] 請求項１１に記載のナノ粒子含有樹脂粒子、バインダー樹脂及び溶剤を含む塗料。

[請求項13] 請求項１２に記載の塗料を乾燥させて得られた光拡散フィルム。

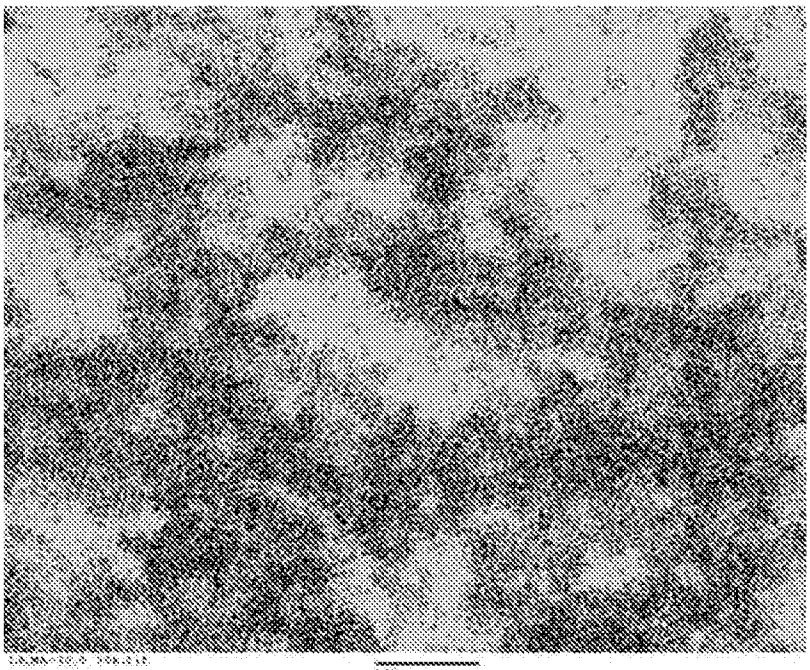
[請求項14] 請求項１１に記載のナノ粒子含有樹脂粒子と透明樹脂とを含む成形品。

[請求項15] 架橋された高分子マトリックス中に、請求項１に記載のナノ粒子含有液又は請求項８に記載のナノ粒子含有乾燥体を含有させた溶媒又は可塑剤を含有するナノ粒子含有高分子ゲル。

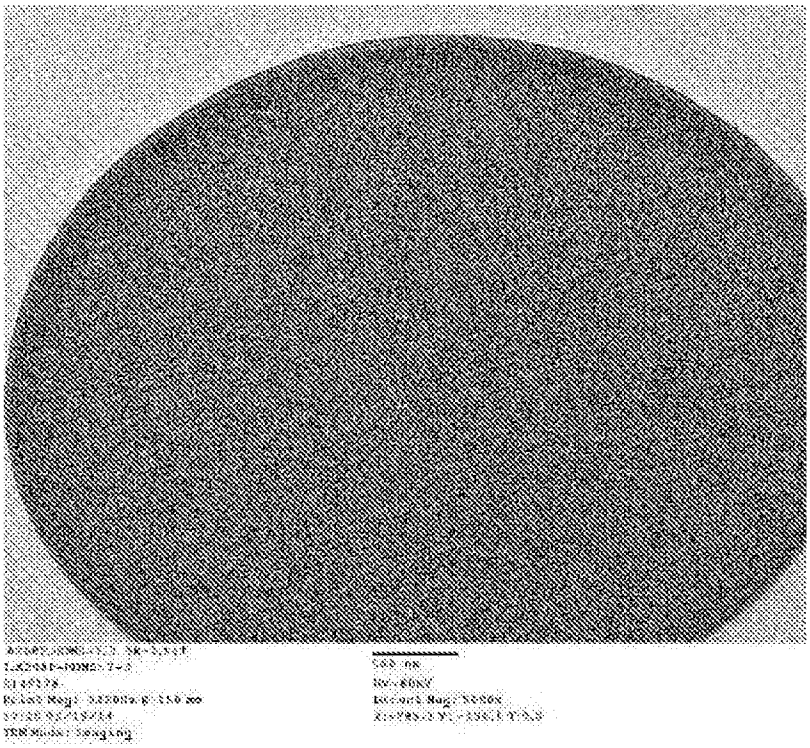
[図1]



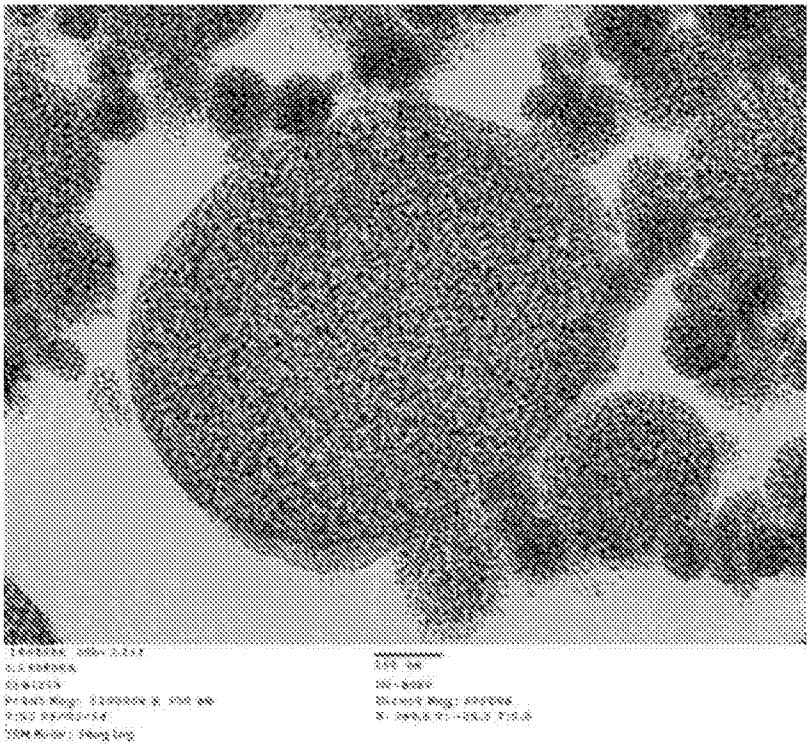
[図2]



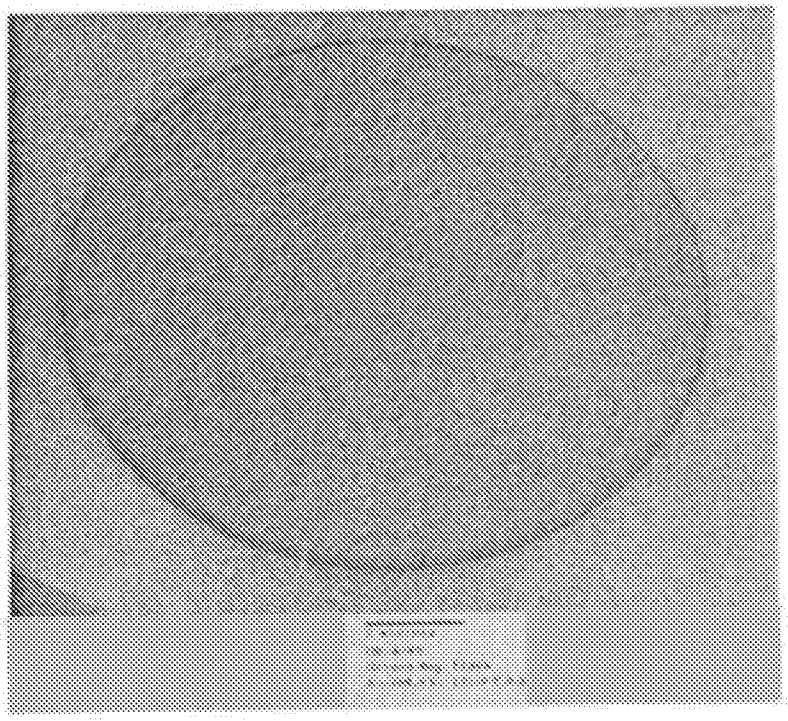
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/068044

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C09C3/08(2006.01)i, *B82Y20/00*(2011.01)i, *B82Y30/00*(2011.01)i, *B82Y40/00*(2011.01)i, *C09C1/00*(2006.01)i, *C09C3/10*(2006.01)i, *C09D7/12*(2006.01)i, *C09D17/00*(2006.01)i, *C09D201/00*(2006.01)i, *G02B5/02*(2006.01)i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09C3/08, B82Y20/00, B82Y30/00, B82Y40/00, C09C1/00, C09C3/10, C09D7/12, C09D17/00, C09D201/00, G02B5/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 60-212436 A (Nippon Soda Co., Ltd.), 24 October 1985 (24.10.1985), claims; page 2, upper right column, lines 8 to 13; page 2, lower right column, line 9 to page 3, upper right column, line 13; examples (Family: none)	1-15
A	JP 2013-216858 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 24 October 2013 (24.10.2013), claims; paragraphs [0005], [0009] to [0060], [0072], [0080] to [0092]; examples & WO 2013/085062 A1 & TW 201336786 A & CN 103987688 A & KR 10-2014-0117352 A	1-15

☒ 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	Date of mailing of the international search report
15 September 2015 (15.09.15)	29 September 2015 (29.09.15)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/068044

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-354568 A (Sony Corp.), 16 December 2004 (16.12.2004), claims; paragraphs [0010], [0033]; examples & US 2005/0163971 A1 & EP 1482330 A1 & DE 602004020018 D & TW 200523118 A & KR 10-2004-0103398 A & CN 1614447 A	1-15
A	JP 2008-179514 A (Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd.), 07 August 2008 (07.08.2008), claims; paragraphs [0007], [0016], [0030] to [0037] (Family: none)	1-15
A	JP 2005-314648 A (JSR Corp.), 10 November 2005 (10.11.2005), claims; paragraph [0004]; examples (Family: none)	1-15
A	JP 2010-159464 A (Tokyo University of Agriculture and Technology), 22 July 2010 (22.07.2010), claims; paragraphs [0009] to [0011]; examples (Family: none)	1-15
A	JP 2010-155937 A (Mitsubishi Materials Corp.), 15 July 2010 (15.07.2010), claims; paragraphs [0006], [0015]; examples (Family: none)	1-15
A	JP 2013-502709 A (Siemens AG.), 24 January 2013 (24.01.2013), claims; paragraph [0008] & US 2012/0216713 A1 & WO 2011/020685 A1 & EP 2468081 A1 & DE 102009037691 A & CN 102577638 A	1-15
A	JP 2009-155622 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 16 July 2009 (16.07.2009), claims; paragraphs [0006], [0017] to [0027]; examples (Family: none)	1-15
A	JP 2010-095679 A (Canon Inc.), 30 April 2010 (30.04.2010), claims; paragraphs [0005], [0013] to [0014]; examples (Family: none)	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/068044

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-194756 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 29 July 1997 (29.07.1997), claims; paragraphs [0008], [0016] [0020]; examples (Family: none)	1-15
A	JP 11-349850 A (Kyowa Chemical Industry Co., Ltd.), 21 December 1999 (21.12.1999), claims; paragraphs [0003], [0005] to [0006]; examples & EP 949304 A2 & AU 2369499 A & SK 47699 A & CZ 9901251 A & TW 498018 B & CN 1232832 A	1-15
E,X	WO 2015/111664 A1 (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 30 July 2015 (30.07.2015), claims; paragraphs [0005], [0024] to [0039], [0097] to [0121], [0163], [0168] to [0169]; examples (Family: none)	1-15

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０６８０４４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09C3/08(2006.01)i, B82Y20/00(2011.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, B82Y40/00(2011.01)i, C09C1/00(2006.01)i, C09C3/10(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D17/00(2006.01)i, C09D201/00(2006.01)i, G02B5/02(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09C3/08, B82Y20/00, B82Y30/00, B82Y40/00, C09C1/00, C09C3/10, C09D7/12, C09D17/00, C09D201/00, G02B5/02

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	１９７１－２０１５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１５年

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 60-212436 A (日本曹達株式会社) 1985.10.24, 特許請求の範囲, 第2頁右上欄第8-13行, 第2頁右下欄第9行-第3頁右上欄第13行, 実施例 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2013-216858 A (株式会社日本触媒) 2013.10.24, 特許請求の範囲, 段落【0005】, 【0009】-【0060】, 【0072】, 【0080】-【0092】, 実施例 & WO 2013/085062 A1 & TW 201336786 A & CN 103987688 A & KR 10-2014-0117352 A	1-15

☑　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 １５．０９．２０１５	国際調査報告の発送日 ２９．０９．２０１５
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　４Ｚ　４０７９ 仁科　努 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８０

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2004-354568 A（ソニー株式会社）2004.12.16, 特許請求の範囲，段落【0010】，【0033】，実施例 & US 2005/0163971 A1 & EP 1482330 A1 & DE 602004020018 D & TW 200523118 A & KR 10-2004-0103398 A & CN 1614447 A	1-15
A	JP 2008-179514 A（住友大阪セメント株式会社）2008.08.07, 特許請求の範囲，段落【0007】，【0016】，【0030】－【0037】 （ファミリーなし）	1-15
A	JP 2005-314648 A（ＪＳＲ株式会社）2005.11.10, 特許請求の範囲，段落【0004】，実施例 （ファミリーなし）	1-15
A	JP 2010-159464 A（国立大学法人東京農工大学）2010.07.22, 特許請求の範囲，段落【0009】－【0011】，実施例 （ファミリーなし）	1-15
A	JP 2010-155937 A（三菱マテリアル株式会社）2010.07.15, 特許請求の範囲，【0006】，【0015】，実施例 （ファミリーなし）	1-15
A	JP 2013-502709 A（シーメンス　アクチエンゲゼルシヤフト） 2013.01.24，特許請求の範囲，段落【0008】 & US 2012/0216713 A1 & WO 2011/020685 A1 & EP 2468081 A1 & DE 102009037691 A & CN 102577638 A	1-15
A	JP 2009-155622 A（株式会社日本触媒）2009.07.16, 特許請求の範囲，段落【0006】，【0017】－【0027】，実施例 （ファミリーなし）	1-15
A	JP 2010-095679 A（キヤノン株式会社）2010.04.30, 特許請求の範囲，段落【0005】，【0013】－【0014】，実施例 （ファミリーなし）	1-15
A	JP 9-194756 A（旭化成工業株式会社）1997.07.29, 特許請求の範囲，段落【0008】，【0016】【0020】，実施例 （ファミリーなし）	1-15

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 11-349850 A (協和化学工業株式会社) 1999.12.21, 特許請求の範囲, 段落【0003】, 【0005】－【0006】, 実施例 & EP 949304 A2 & AU 2369499 A & SK 47699 A & CZ 9901251 A & TW 498018 B & CN 1232832 A	1-15
E, X	WO 2015/111664 A1 (株式会社日本触媒) 2015.07.30, 請求の範囲, 段落【0005】, 【0024】－【0039】, 【0097】－【0121】, 【0163】, 【0168】－【0169】, 実施例 （ファミリーなし）	1-15