

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6058250号
(P6058250)

(45) 発行日 平成29年1月11日(2017.1.11)

(24) 登録日 平成28年12月16日(2016.12.16)

(51) Int.Cl. F I
CO8L 101/00 (2006.01) CO8L 101/00
CO8K 9/04 (2006.01) CO8K 9/04

請求項の数 9 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2010-172309 (P2010-172309)	(73) 特許権者	000003964
(22) 出願日	平成22年7月30日 (2010.7.30)		日東電工株式会社
(65) 公開番号	特開2011-236399 (P2011-236399A)		大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
(43) 公開日	平成23年11月24日 (2011.11.24)	(74) 代理人	100103517
審査請求日	平成24年11月26日 (2012.11.26)		弁理士 岡本 寛之
審判番号	不服2015-10909 (P2015-10909/J1)	(72) 発明者	畠山 義治
審判請求日	平成27年6月9日 (2015.6.9)		大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2010-91577 (P2010-91577)	(72) 発明者	長瀬 純一
(32) 優先日	平成22年4月12日 (2010.4.12)		大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	柴田 周作
			大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粒子分散樹脂組成物、粒子分散樹脂成形体およびそれらの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

樹脂と、
 無機粒子の表面に結合基を介して結合する有機基を有する有機無機複合粒子とを含み、
 前記有機無機複合粒子は、前記有機基の立体障害により、前記無機粒子が互いに接触しない形状を少なくとも有しており、樹脂中に1次粒子として分散され、
 前記樹脂は、芳香環を有し、
 前記有機基は、疎水基を有し、
 前記疎水基が、複数の同族の基であり、
 前記複数の同族の基は、複数の脂肪族基同士の組合せ、複数の脂環族基同士の組合せ、
 複数の芳香脂肪族基同士の組合せ、または、複数の芳香族基同士であることを特徴とする、
 粒子分散樹脂組成物。

10

【請求項2】

樹脂と、
 無機粒子の表面に結合基を介して結合する有機基を有する有機無機複合粒子とを含み、
 前記有機無機複合粒子は、前記有機基の立体障害により、前記無機粒子が互いに接触しない形状を少なくとも有しており、樹脂中に1次粒子として分散され、
 前記樹脂は、芳香環を有し、
 前記有機基は、疎水基を有し、
 前記疎水基が、複数の異なる族の基であり、

20

前記複数の異なる族の基は、脂肪族基、脂環族基、芳香脂肪族基および芳香族基からなる群から選択される少なくとも2つの異なる族の組合せであることを特徴とする、粒子分散樹脂組成物。

【請求項3】

前記樹脂は、ポリエーテルイミド樹脂、熱可塑性フッ素系ポリイミド樹脂およびポリアリレートからなる群から選択される少なくとも1種の高配向性樹脂であることを特徴とする、請求項1または2に記載の粒子分散樹脂組成物。

【請求項4】

請求項1～3のいずれか一項に記載の粒子分散樹脂組成物から成形されていることを特徴とする、粒子分散樹脂成形体。

10

【請求項5】

樹脂と、

無機粒子の表面に結合基を介して結合する有機基を有する有機無機複合粒子とを、

前記有機無機複合粒子が、前記有機基の立体障害により、樹脂中に1次粒子として分散されるように、配合する粒子分散樹脂組成物の製造方法であり、

前記樹脂は、芳香環を有し、

前記有機基は、疎水基を有し、

前記有機基が、複数の同族の疎水基であり、

前記複数の同族の基は、複数の脂肪族基同士の組合せ、複数の脂環族基同士の組合せ、複数の芳香脂肪族基同士の組合せ、または、複数の芳香族基同士であることを特徴とする
、粒子分散樹脂組成物の製造方法。

20

【請求項6】

樹脂と、

無機粒子の表面に結合基を介して結合する有機基を有する有機無機複合粒子とを、

前記有機無機複合粒子が、前記有機基の立体障害により、樹脂中に1次粒子として分散されるように、配合する粒子分散樹脂組成物の製造方法であり、

前記樹脂は、芳香環を有し、

前記有機基は、疎水基を有し、

前記疎水基が、複数の異なる族の基であり、

前記複数の異なる族の基は、脂肪族基、脂環族基、芳香脂肪族基および芳香族基からなる群から選択される少なくとも2つの異なる族の組合せであることを特徴とする、粒子分散樹脂組成物の製造方法。

30

【請求項7】

前記有機無機複合粒子が、高温の溶媒中で製造されていることを特徴とする、請求項5または6に記載の粒子分散樹脂組成物の製造方法。

【請求項8】

前記有機無機複合粒子が、高温高圧の水中で製造されていることを特徴とする、請求項5または6に記載の粒子分散樹脂組成物の製造方法。

【請求項9】

請求項5～8のいずれかに記載の粒子分散樹脂組成物の製造方法により得られる粒子分散樹脂組成物から粒子分散樹脂成形体を成形することを特徴とする、粒子分散樹脂成形体の製造方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、粒子分散樹脂組成物、粒子分散樹脂成形体およびそれらの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

50

従来、ナノメートルサイズの粒子（ナノ粒子）が、光学用途を含む各種産業用途に用いられている。

【0003】

例えば、 SiO_2 または TiO_2 などからなる金属酸化物微粒子と有機修飾剤との水熱合成により得られる有機修飾微粒子を、樹脂中に分散させることが提案されている（例えば、特許文献1参照。）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2005-194148号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、有機修飾微粒子と樹脂との組合せによっては、有機修飾粒子が凝集してしまう不具合がある。

【0006】

本発明の目的は、樹脂中に均一に分散された有機無機複合粒子を含む粒子分散樹脂組成物、粒子分散樹脂成形体およびそれらの製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

20

上記目的を達成するために、本発明の粒子分散樹脂組成物は、樹脂と、無機粒子の表面に有機基を有する有機無機複合粒子とを含み、前記有機無機複合粒子は、前記有機基の立体障害により、前記無機粒子が互いに接触しない形状を少なくとも有しており、樹脂中に1次粒子として分散されていることを特徴としている。

【0008】

また、本発明の粒子分散樹脂組成物では、前記樹脂は、官能基を有し、前記有機基と前記官能基とは、ともに親水基を有するか、あるいは、ともに疎水基を有することが好適である。

【0009】

また、本発明の粒子分散樹脂組成物では、前記樹脂が、高配向性樹脂を含んでいることが好適である。

30

【0010】

また、本発明の粒子分散樹脂組成物では、前記有機基が、複数の同族の有機基を含んでいることが好適である。

【0011】

また、本発明の粒子分散樹脂組成物では、前記有機基が、複数の異なる族の有機基を含んでいることが好適である。

【0012】

また、本発明の粒子分散樹脂成形体は、上記した粒子分散樹脂組成物から成形されていることを特徴としている。

40

【0013】

また、本発明の粒子分散樹脂組成物の製造方法は、樹脂と、無機粒子の表面に有機基を有する有機無機複合粒子とを、前記有機無機複合粒子が、前記有機基の立体障害により、樹脂中に1次粒子として分散されるように、配合することを特徴としている。

【0014】

また、本発明の粒子分散樹脂組成物の製造方法では、前記有機無機複合粒子が、高温の溶媒中で製造されていることが好適であり、また、高温高压の水中で製造されていることも好適である。

【0015】

また、本発明の粒子分散樹脂成形体の製造方法は、上記した粒子分散樹脂組成物の製造

50

方法により得られる粒子分散樹脂組成物から粒子分散樹脂成形体を成形することを特徴としている。

【発明の効果】

【0016】

本発明の粒子分散樹脂組成物および粒子分散樹脂成形体の製造方法は、樹脂と有機無機複合粒子とを、有機基の立体障害により、樹脂中に1次粒子として分散されるように配合する簡易な方法で、有機無機複合粒子を樹脂中に簡易かつ均一に分散させることができる。

【0017】

そのため、本発明の粒子分散樹脂組成物および粒子分散樹脂成形体では、有機無機複合粒子が樹脂中に均一に分散されているので、透明性に優れ、光学用途を含む各種産業用途に好適に用いられる。

10

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】図1は、調製例1の有機無機複合粒子のTEM写真の画像処理図を示す。

【図2】図2は、実施例1のフィルムの切断面のTEM写真の画像処理図を示す。

【図3】図3は、実施例2のフィルムの切断面のTEM写真の画像処理図を示す。

【図4】図4は、実施例3のフィルムの切断面のTEM写真の画像処理図を示す。

【図5】図5は、実施例4のフィルムの切断面のTEM写真の画像処理図を示す。

【図6】図6は、実施例7のフィルムの切断面のTEM写真の画像処理図を示す。

20

【図7】図7は、参考例8のフィルムの切断面のTEM写真の画像処理図を示す。

【図8】図8は、参考例11のフィルムの切断面のTEM写真の画像処理図を示す。

【図9】図9は、参考例13のフィルムの切断面のTEM写真の画像処理図を示す。

【図10】図10は、参考例14のフィルムの切断面のTEM写真の画像処理図を示す。

【発明を実施するための形態】

【0019】

本発明の粒子分散樹脂組成物は、樹脂と有機無機複合粒子とを含んでいる。

【0020】

樹脂としては、例えば、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂などが挙げられる。

【0021】

30

熱硬化性樹脂としては、例えば、ポリカーボネート樹脂、エポキシ樹脂、熱硬化性ポリイミド樹脂（熱硬化性フッ素系ポリイミド樹脂を含む）、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、シリコン樹脂、熱硬化性ウレタン樹脂などが挙げられる。

【0022】

熱可塑性樹脂としては、例えば、オレフィン樹脂、アクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、マレイミド樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアルコール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリアリルスルホン樹脂、熱可塑性ポリイミド樹脂（熱可塑性フッ素系ポリイミド樹脂を含む）、熱可塑性ウレタン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリメチルペンテン樹脂、セルロース樹脂、液晶ポリマー、アイオノマーなどが挙げられる。

40

【0023】

これら樹脂は、単独使用または2種類以上併用することができる。

【0024】

上記した樹脂のうち、粒子分散樹脂組成物から成形される粒子分散樹脂成形体に優れた機械強度を付与したい場合には、好ましくは、高い配向性を有する高配向性樹脂が挙げられ、具体的には、オレフィン樹脂、アクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、熱可塑性ポリイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、液晶

50

ポリマーなどが挙げられる。

【0025】

オレフィン樹脂としては、例えば、環状オレフィン樹脂、鎖状オレフィン樹脂などが挙げられる。好ましくは、環状オレフィン樹脂が挙げられる。

【0026】

環状オレフィン樹脂としては、例えば、ポリノルボルネン、エチレン・ノルボルネン共重合体、またはそれらの誘導体が挙げられる。

【0027】

鎖状オレフィン樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレン共重合体などが挙げられる。

10

【0028】

アクリル樹脂としては、例えば、ポリメタクリル酸メチルなどが挙げられる。

【0029】

ポリエステル樹脂としては、ポリアリレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどが挙げられる。

【0030】

ポリビニルアルコール樹脂は、例えば、酢酸ビニルを主成分とするビニルモノマーを適宜の方法で重合して得られるポリ酢酸ビニル樹脂の完全または部分的なケン化により得られる。ポリビニルアルコール樹脂のケン化度は、例えば、70～99.99モル%、好ましくは、70～99.9モル%である。

20

【0031】

また、上記した樹脂は、好ましくは、官能基を有している。官能基としては、例えば、カルボキシル基、ヒドロキシル基などの親水基、例えば、炭化水素基などの疎水基などが挙げられる。

【0032】

有機無機複合粒子は、溶媒（後述）および/または樹脂中に1次として分散することができ、無機粒子の表面に有機基を有する粒子である。具体的には、有機無機複合粒子は、無機粒子が有機化合物により表面処理されることによって、得られる。なお、有機無機複合粒子は、1種類または2種以上組み合わせることができる。

【0033】

無機粒子を形成する無機物としては、典型元素、遷移元素などの金属元素からなる金属、例えば、ホウ素、ケイ素などの非金属元素からなる非金属、例えば、金属元素および/または非金属を含む無機化合物などが挙げられる。

30

【0034】

金属元素または非金属元素としては、例えば、長周期型周期表で第ⅢB属のホウ素（B）-第ⅣB属のケイ素（Si）-第ⅤB属のヒ素（As）-第ⅥB属のテルル（Te）-第ⅦB属のアスタチン（At）を境界として、これらの元素およびその境界より、長周期型周期表において左側および下側にある元素が挙げられ、具体的には、例えば、Sc、YなどのⅢA属元素、例えば、Ti、Zr、HfなどのⅣA属元素、例えば、V、Nb、TaなどのⅤA属元素、例えば、Cr、Mo、WなどのⅥA属元素、例えば、Mn、ReなどのⅦA属元素、例えば、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、PtなどのⅧA属元素、例えば、Cu、Ag、AuなどのⅠB属元素、例えば、Zn、Cd、HgなどのⅡB属元素、例えば、B、Al、Ga、In、TlなどのⅢB属元素、例えば、Si、Ge、Sn、PbなどのⅣB属元素、例えば、As、Sb、BiなどのⅤB属元素、例えば、Te、PoなどのⅥB属元素、例えば、La、Ce、Pr、Ndなどのランタニド系列元素、例えば、Ac、Th、Uなどのアクチニウム系列元素などが挙げられる。

40

【0035】

無機化合物としては、例えば、水素化合物、水酸化物、窒化物、ハロゲン化物、酸化物、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、金属錯体、硫化物、炭化物、リン化合物などが挙げられる。

50

また、無機化合物は複合化合物でもよく、例えば、酸化窒化物、複合酸化物などが挙げられる。

【 0 0 3 6 】

上記した無機物のうち、好ましくは、無機化合物が挙げられ、さらに好ましくは、例えば、酸化物、複合酸化物、炭酸塩、硫酸塩などが挙げられる。

【 0 0 3 7 】

酸化物として、例えば、酸化金属が挙げられ、好ましくは、酸化チタン（二酸化チタン、酸化チタン（IV）、チタニア： TiO_2 ）、酸化セリウム（二酸化セリウム、酸化セリウム（IV）、セリア： CeO_2 ）などが挙げられる。

【 0 0 3 8 】

酸化物は、単独使用または2種以上併用することができる。

【 0 0 3 9 】

複合酸化物は、酸素と複数の元素との化合物であって、複数の元素としては、上記した酸化物における酸素以外の元素と、第I属元素と、第II属元素とからなる元素から選択される少なくとも2種以上の組合せが挙げられる。

【 0 0 4 0 】

第I元素としては、例えば、Li、Na、K、Rb、Csなどのアルカリ金属が挙げられる。また、第II属元素としては、例えば、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Raなどのアルカリ土類金属が挙げられる。

【 0 0 4 1 】

複数の元素の組合せとして、好ましくは、第II属元素とIVb属元素との組合せ、第II属元素とVIIb属元素との組合せ、第II属元素とIVa属元素との組合せなど、少なくとも第II属元素を含む組合せが挙げられる。

【 0 0 4 2 】

少なくとも第II属元素を含む複合酸化物としては、例えば、チタン酸アルカリ土類金属塩、ジルコン酸アルカリ土類金属塩、鉄酸アルカリ土類金属塩、スズ酸アルカリ土類金属塩などが挙げられる。

【 0 0 4 3 】

複合酸化物酸化物として、好ましくは、チタン酸アルカリ土類金属塩が挙げられる。

【 0 0 4 4 】

チタン酸アルカリ土類金属塩としては、例えば、チタン酸ベリリウム（ $BeTiO_3$ ）、チタン酸マグネシウム（ $MgTiO_3$ ）、チタン酸カルシウム（ $CaTiO_3$ ）、チタン酸ストロンチウム（ $SrTiO_3$ ）、チタン酸バリウム（ $BaTiO_3$ ）、チタン酸ラジウム（ $RaTiO_3$ ）などが挙げられる。

【 0 0 4 5 】

複合酸化物は、単独使用または2種以上併用することができる。

【 0 0 4 6 】

炭酸塩において、炭酸と化合する元素としては、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属などが挙げられる。アルカリ金属およびアルカリ土類金属としては、上記と同様のものが挙げられる。

【 0 0 4 7 】

炭酸と化合する元素のうち、好ましくは、アルカリ土類金属が挙げられる。

【 0 0 4 8 】

具体的には、炭酸塩としては、好ましくは、アルカリ土類金属を含む炭酸塩が挙げられ、そのような炭酸塩としては、例えば、炭酸ベリリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム、炭酸バリウム、炭酸ラジウムなどが挙げられる。これら炭酸塩は、単独使用または2種以上併用することができる。

【 0 0 4 9 】

硫酸塩は、硫酸イオン（ SO_4^{2-} ）と、金属のカチオンとの化合物（より具体的には、硫酸（ H_2SO_4 ）の水素原子が金属と置換した化合物）であって、硫酸塩に含まれる

10

20

30

40

50

金属としては、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属などが挙げられる。アルカリ金属およびアルカリ土類金属としては、上記と同様のものが挙げられる。

【0050】

金属のうち、好ましくは、アルカリ土類金属が挙げられる。

【0051】

具体的には、硫酸塩としては、好ましくは、アルカリ土類金属を含む硫酸塩が挙げられ、そのような硫酸塩としては、例えば、硫酸ベリリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸ストロンチウム、硫酸バリウム、硫酸ラジウムなどが挙げられ、好ましくは、硫酸バリウムが挙げられる。

【0052】

これら硫酸塩は、単独使用または2種以上併用することができる。

【0053】

有機化合物は、例えば、無機粒子の表面に有機基を導入する（配置させる）有機基導入化合物であって、具体的には、無機粒子の表面と結合可能な結合基と、有機基とを含んでいる。

【0054】

結合基としては、無機粒子の種類に応じて適宜選択され、例えば、カルボキシル基、リン酸基（ $-PO(OH)_2$ 、ホスホノ基）、アミノ基、スルホ基、ヒドロキシル基、チオール基、エポキシ基、イソシアネート基（シアノ基）、ニトロ基、アゾ基、シリルオキシ基、イミノ基、アルデヒド基（アシル基）、ニトリル基、ビニル基（重合性基）などの官能基が挙げられる。好ましくは、カルボキシル基、リン酸基、アミノ基、スルホ基、ヒドロキシル基、チオール基、エポキシ基、アゾ基、ビニル基などが挙げられ、さらに好ましくは、カルボキシル基、リン酸基が挙げられる。

【0055】

これら結合基は、有機化合物に1つあるいは複数含まれる。具体的には、結合基は、有機基の末端または側鎖に結合されている。

【0056】

有機基は、例えば、脂肪族基、脂環族基、芳香脂肪族基、芳香族基などの炭化水素基などを含んでいる。

【0057】

脂肪族基としては、例えば、飽和脂肪族基、不飽和脂肪族基などが挙げられる。

【0058】

飽和脂肪族基としては、例えば、炭素数1～20のアルキル基などが挙げられる。

【0059】

アルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*t*-ブチル、ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、2-エチルヘキシル、3,3,5-トリメチルヘキシル、イソオクチル、ノニル、イソノニル、デシル、イソデシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、ノナデシル、イコシルなどの、炭素数1～20の直鎖または分岐アルキル基（パラフィン炭化水素基）などが挙げられる。好ましくは、炭素数4～18の直鎖または分岐アルキル基が挙げられる。

【0060】

不飽和脂肪族基としては、例えば、炭素数2～20のアルケニル基、アルキニル基などが挙げられる。

【0061】

アルケニル基としては、例えば、エテニル、プロペニル、ブテニル、ペンテニル、ヘキセニル、オクテニル、ノネニル、デセニル、ウンデセニル、ドデセニル、テトラデセニル、ヘキサデセニル、オクタデセニル（オレイル）、イコセニルなどの炭素数2～20のアルケニル基（オレフィン炭化水素基）が挙げられる。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 2 】

アルキニル基としては、例えば、エチニル、プロピニル、ブチニル、ペンチニル、ヘキシニル、ヘプチニル、オクチニル、デシニル、ウンデシニル、ドデシニル、トリデシニル、テトラデシニル、ペンタデシニル、ヘキサデシニル、ヘプタデシニル、オクタデシニルなどの炭素数 2 ~ 20 のアルキニル基（アセチレン炭化水素基）が挙げられる。

【 0 0 6 3 】

脂環族基としては、例えば、炭素数 4 ~ 20 のシクロアルキル基、炭素数 7 ~ 20 のシクロアルケニルアルキレン基などが挙げられる。

【 0 0 6 4 】

シクロアルキル基としては、例えば、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシル、シクロウンデシル、シクロドデシルなどが挙げられる。

10

【 0 0 6 5 】

シクロアルケニルアルキレン基としては、例えば、ノルボルネンデシル（ノルボネリルデシル、ビスクロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 2 - エニル - デシル）などが挙げられる。

【 0 0 6 6 】

芳香脂肪族基としては、例えば、ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピル、フェニルブチル、フェニルペンチル、フェニルヘキシル、フェニルヘプチル、ジフェニルメチルなどの炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基が挙げられる。

【 0 0 6 7 】

芳香族基としては、例えば、フェニル、キシリル、ナフチル、ビフェニルなどの炭素数 6 ~ 20 のアリアル基が挙げられる。

20

【 0 0 6 8 】

上記した有機基は、無機粒子の表面に疎水性を付与するための疎水基とされる。

【 0 0 6 9 】

従って、上記した疎水基を含む有機化合物は、無機粒子を疎水処理するための疎水化有機化合物として供される。

【 0 0 7 0 】

そのような疎水化有機化合物としては、具体的には、例えば、ヘキサ酸、デカン酸などの飽和脂肪族基含有カルボン酸（飽和脂肪酸）や、例えば、オレイン酸などの不飽和脂肪族基含有カルボン酸（不飽和脂肪酸）などの脂肪族基含有カルボン酸などが挙げられる。また、疎水化有機化合物としては、例えば、シクロヘキサモノカルボン酸などの脂環族基含有カルボン酸（脂環族カルボン酸）、例えば、6 - フェニルヘキサ酸などの芳香脂肪族基含有カルボン酸（芳香脂肪族カルボン酸）、例えば、安息香酸、トルエンカルボン酸などの芳香族基含有カルボン酸（芳香族カルボン酸）などが挙げられる。また、デシルホスホン酸エチル、オクチルホスホン酸エチルなどの飽和脂肪族基含有リン酸エステルなども挙げられる。

30

【 0 0 7 1 】

一方、有機化合物を、無機粒子を親水処理するための親水化有機化合物として供することもでき、その場合には、親水化有機化合物における有機基は、上記した炭化水素基と、それに結合する親水基とを有している。

40

【 0 0 7 2 】

つまり、親水基は、親水化有機化合物において、上記した炭化水素基の末端（結合基に結合される末端（一端）と逆側の末端（他端））または側鎖に結合されている。

【 0 0 7 3 】

親水基は、極性を有する官能基（つまり、極性基）であって、例えば、カルボキシル基、ヒドロキシル基、リン酸基、アミノ基、スルホ基、カルボニル基、シアノ基、ニトロ基、アルデヒド基、チオール基などが挙げられる。これら親水基は、親水化有機化合物に 1 つあるいは複数含まれる。

【 0 0 7 4 】

50

カルボキシル基を含む有機基（カルボキシル基含有有機基）としては、例えば、3 - カルボキシプロピル、4 - カルボキシブチル、6 - カルボキシヘキシル、8 - カルボキシオクチル、10 - カルボキシデシルなどのカルボキシ飽和脂肪族基や、例えば、カルボキシブテニルなどのカルボキシ不飽和脂肪族基などのカルボキシ脂肪族基などが挙げられる。また、カルボキシル基を含む有機基としては、例えば、カルボキシシクロヘキシルなどのカルボキシ脂環族基、例えば、カルボキシフェニルヘキシルなどのカルボキシ芳香脂肪族基など、例えば、カルボキシフェニルなどのカルボキシ芳香族基などが挙げられる。

【0075】

ヒドロキシル基を含む有機基（ヒドロキシル基含有有機基）としては、例えば、4 - ヒドロキシブチル、6 - ヒドロキシルヘキシル、8 - ヒドロキシオクチルなどのヒドロキシ飽和脂肪族基（ヒドロキシ脂肪族基）、例えば、4 - ヒドロキシベンジル、2 - （4 - ヒドロキシフェニル）エチル、3 - （4 - ヒドロキシフェニル）プロピル、6 - （4 - ヒドロキシフェニル）ヘキシルなどのヒドロキシ芳香脂肪族基、例えば、ヒドロキシフェニルなどのヒドロキシ芳香族基などが挙げられる。

10

【0076】

リン酸基を含む有機基（リン酸基含有有機基）としては、例えば、6 - ホスホノヘキシルなどのホスホノ飽和脂肪族基（ホスホノ脂肪族基）、6 - ホスホノフェニルヘキシルなどのホスホノ芳香脂肪族基などが挙げられる。

【0077】

アミノ基を含む有機基（アミノ基含有有機基）としては、例えば、6 - アミノヘキシルなどのアミノ飽和脂肪族基（アミノ脂肪族基）、6 - アミノフェニルヘキシルなどのアミノ芳香脂肪族基などが挙げられる。

20

【0078】

スルホ基を含む有機基（スルホ基含有有機基）としては、例えば、6 - スルホヘキシルなどのスルホ飽和脂肪族基（スルホ脂肪族基）、6 - スルホフェニルヘキシルなどのスルホ芳香脂肪族基などが挙げられる。

【0079】

カルボニル基を含む有機基（カルボニル基含有有機基）としては、例えば、3 - オキソペンチルなどのオキソ飽和脂肪族基（オキソ脂肪族基）などが挙げられる。

【0080】

シアノ基を含む有機基（シアノ基含有有機基）としては、例えば、6 - シアノヘキシルなどのシアノ飽和脂肪族基（シアノ脂肪族基）などが挙げられる。

30

【0081】

ニトロ基を含む有機基（ニトロ基含有有機基）としては、例えば、6 - ニトロヘキシルなどのニトロ飽和脂肪族基（ニトロ脂肪族基）などが挙げられる。

【0082】

アルデヒド基を含む有機基（アルデヒド基含有有機基）としては、例えば、6 - アルデヒドヘキシルなどのアルデヒド飽和脂肪族基（アルデヒド脂肪族基）などが挙げられる。

【0083】

チオール基を含む有機基（チオール基含有有機基）としては、例えば、6 - チオールヘキシルなどのチオール飽和脂肪族基（チオール脂肪族基）などが挙げられる。

40

【0084】

具体的には、親水基を含む有機化合物としては、例えば、カルボキシル基含有有機化合物、ヒドロキシル基含有有機化合物、リン酸基含有有機化合物、アミノ基含有有機化合物、スルホ基含有有機化合物、カルボニル基含有有機化合物、シアノ基含有有機化合物、ニトロ基含有有機化合物、アルデヒド基含有有機化合物、チオール基含有有機化合物などが挙げられる。

【0085】

カルボキシル基含有有機化合物としては、例えば、ジカルボン酸などが挙げられ、そのようなジカルボン酸としては、例えば、プロパン二酸（マロン酸）、ブタン二酸（コハク

50

酸)、ヘキサン二酸(アジピン酸)、オクタン二酸(セバシン酸)などの飽和脂肪族ジカルボン酸や、イタコン酸などの不飽和脂肪族ジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸、例えば、シクロヘキシルジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸、例えば、6-カルボキシフェニルヘキサン酸などの芳香脂肪族ジカルボン酸、例えば、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸など芳香族ジカルボン酸などが挙げられる。また、カルボキシル基含有有機化合物としては、カルボキシル基含有リン酸エステルなども挙げられ、具体的には、カルボン酸デシルリン酸エチル、カルボン酸オクチルリン酸エチルなども挙げられる。

【0086】

ヒドロキシル基含有有機化合物としては、例えば、モノヒドロキシルカルボン酸が挙げられ、そのようなモノヒドロキシルカルボン酸としては、具体的には、4-ヒドロキシブタン酸、6-ヒドロキシヘキサン酸、8-ヒドロキシオクタン酸、4-ヒドロキシフェニル酢酸、3-(4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸、6-(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン酸、ヒドロキシ安息香酸などが挙げられる。

10

【0087】

リン酸基含有有機化合物としては、例えば、モノホスホノカルボン酸が挙げられ、具体的には、6-ホスホノヘキサン酸、6-ホスホノフェニルヘキサン酸などが挙げられる。

【0088】

アミノ基含有有機化合物としては、例えば、モノアミノカルボン酸が挙げられ、具体的には、6-アミノヘキサン酸、6-アミノフェニルヘキサン酸などが挙げられる。

【0089】

スルホ基含有有機化合物としては、例えば、モノスルホカルボン酸が挙げられ、具体的には、6-スルホヘキサン酸、6-スルホフェニルヘキサン酸などが挙げられる。

20

【0090】

カルボニル基含有有機化合物としては、例えば、モノカルボニルカルボン酸が挙げられ、具体的には、4-オキソ吉草酸などが挙げられる。

【0091】

シアノ基含有有機化合物としては、例えば、モノシアノカルボン酸が挙げられ、具体的には、6-シアノヘキサン酸などが挙げられる。

【0092】

ニトロ基含有有機化合物としては、例えば、モノニトロカルボン酸が挙げられ、具体的には、6-ニトロヘキサン酸などが挙げられる。

30

【0093】

アルデヒド基含有有機化合物としては、例えば、モノアルデヒドカルボン酸が挙げられ、具体的には、6-アルデヒドヘキサン酸が挙げられる。

【0094】

チオール基含有有機化合物としては、例えば、モノチオールカルボン酸が挙げられ、具体的には、6-チオールヘキサン酸などが挙げられる。

【0095】

また、上記した有機基は、互いに同一または相異なってもよい。

【0096】

有機基が相異なる場合、つまり、有機基が、種類が異なる複数の有機基を含む場合には、複数の同族の有機基および/または複数の互いに異なる族の有機基を含んでいる。

40

【0097】

同族の有機基としては、例えば、複数の脂肪族基同士の組合せ、複数の脂環族基同士の組合せ、複数の芳香脂肪族基同士の組合せ、複数の芳香族基同士の組合せが挙げられる。また、同族の有機基として、例えば、複数のカルボキシ脂肪族基同士の組合せ、複数のカルボキシ脂環族基同士の組合せ、複数のカルボキシ芳香脂肪族基同士の組合せ、複数のカルボキシ芳香族基同士の組合せ、複数のヒドロキシ脂肪族基同士の組合せ、複数のヒドロキシ芳香脂肪族基同士の組合せ、複数のヒドロキシ芳香族基同士の組合せ、複数のホスホノ脂肪族基同士の組合せ、複数のホスホノ芳香脂肪族基同士の組合せ、複数のアミノ脂肪

50

族基同士の組合せ、複数のアミノ芳香脂肪族基同士の組合せ、複数のスルホ脂肪族基同士の組合せ、複数のスルホ芳香脂肪族同士の組合せ、複数のオキソ脂肪族基同士の組合せ、複数のシアノ脂肪族基同士の組合せ、複数のニトロ脂肪族基同士の組合せ、複数のアルデヒド脂肪族基同士の組合せ、複数のチオール脂肪族基同士の組合せなども挙げられる。

【 0 0 9 8 】

同族の有機基として、好ましくは、複数の脂肪族基同士の組合せが挙げられ、さらに好ましくは、複数の飽和脂肪族基同士の組合せが挙げられ、とりわけ好ましくは、炭素数 10 未満の飽和脂肪族基および炭素数 10 以上の飽和脂肪族基の組合せが挙げられ、具体的には、ヘキシルおよびデシルの組合せが挙げられる。

【 0 0 9 9 】

有機基が複数の同族の有機基を含んでいれば、有機基が、サイズ（長さまたはノおよび大きさ。つまり、炭素数。）が異なる複数の有機基を含んでいる。そのため、隣接する大きいサイズの有機基の間には、小さいサイズの有機基に対応して形成される空隙（ポケット）に樹脂の分子が入り込み、大きいサイズの有機基と樹脂分子との相互作用を向上させることができる。その結果、有機無機複合粒子の分散性を向上させることができる。

【 0 1 0 0 】

異なる族の有機基としては、例えば、脂肪族基、脂環族基、芳香脂肪族基、芳香族基、カルボキシ脂肪族基、カルボキシ脂環族基、カルボキシ芳香脂肪族基、カルボキシ芳香族基、ヒドロキシ脂肪族基、ヒドロキシ芳香脂肪族基、ヒドロキシ芳香族基、ホスホノ脂肪族基、ホスホノ芳香脂肪族基、アミノ脂肪族基、アミノ芳香脂肪族基、スルホ脂肪族基、スルホ芳香脂肪族基、オキソ脂肪族基、シアノ脂肪族基、ニトロ脂肪族基、アルデヒド脂肪族基、チオール脂肪族基からなる群から選択される少なくとも 2 つの異なる族の組合せが挙げられる。

【 0 1 0 1 】

異なる族の有機基として、好ましくは、芳香脂肪族基および芳香族基の組合せが挙げられ、さらに好ましくは、炭素数 7 ~ 15 の芳香脂肪族基および炭素数 6 ~ 12 の芳香族基の組合せが挙げられ、具体的には、フェニルヘキシルおよびフェニルの組合せが挙げられる。

【 0 1 0 2 】

また、異なる族の有機基として、好ましくは、脂肪族基およびヒドロキシ脂肪族基の組合せが挙げられ、さらに好ましくは、飽和脂肪族基およびヒドロキシ飽和脂肪族基の組合せが挙げられ、とりわけ好ましくは、炭素数 10 以上の飽和脂肪族基および炭素数 10 未満のヒドロキシ飽和脂肪族基の組合せが挙げられ、具体的には、デシルおよび 6 - ヒドロキシヘキシルの組合せが挙げられる。

【 0 1 0 3 】

有機基が複数の異なる族の有機基を含んでいれば、樹脂が複数の樹脂成分の混合物として調製される場合に、有機基は、各族の有機基と相溶性が優れた各樹脂成分の樹脂分子に対して、優れた相溶性をそれぞれ発現することができる。そのため、有機基と樹脂成分の樹脂分子との相互作用を向上させることができる。その結果、有機無機複合粒子の分散性を向上させることができる。

【 0 1 0 4 】

上記した有機基は、有機無機複合粒子における無機粒子の表面に存在する。具体的には、有機基は、無機粒子の表面から結合基を介して無機粒子の外側に向かって延びている。

【 0 1 0 5 】

上記した有機無機複合粒子は、無機物と有機化合物とを、反応処理、好ましくは、高温処理することによって製造される。

【 0 1 0 6 】

高温処理は、溶媒中で実施される。溶媒としては、例えば、水、例えば、上記した有機化合物が挙げられる。

【 0 1 0 7 】

10

20

30

40

50

具体的には、無機物および有機化合物を水中で高圧下において高温処理する（水熱合成：水熱反応）か、または、無機物を有機化合物中で高温処理（有機化合物中での高温処理）することにより、有機無機複合粒子を得る。つまり、無機物により形成される無機粒子の表面を有機化合物で表面処理することにより、有機無機複合粒子を得る。

【0108】

水熱合成では、例えば、上記した無機物と、有機化合物とを、高温および高圧下において、水の存在下で、反応させる（第1の水熱合成）。

【0109】

第1の水熱合成に供せられる無機物として、好ましくは、炭酸塩、硫酸塩が挙げられる。

10

【0110】

すなわち、まず、無機物、有機化合物および水を耐圧性の密閉容器に投入し、それらを加熱することにより、反応系を高温および高圧下に調製する。

【0111】

各成分の配合割合は、無機物100質量部に対して、有機化合物が、例えば、1～1500質量部、好ましくは、5～500質量部、さらに好ましくは、5～250質量部であり、水が、例えば、50～8000質量部、好ましくは、80～6600質量部、さらに好ましくは、5～4500質量部である。

【0112】

なお、有機化合物の密度が、通常、0.8～1.1g/mLであることから、有機化合物の配合割合は、無機物100gに対して、例えば、1～1500mL、好ましくは、5～500mL、さらに好ましくは、5～250mLである。

20

【0113】

また、有機化合物の配合モル数は、無機物1モルに対して、例えば、0.01～1000モル、好ましくは、0.02～50モル、さらにこのましくは、0.1～10モルに設定することもできる。

【0114】

有機化合物は、種類が異なる複数（例えば、2つ）の有機基を含んでいる場合、具体的には、一方の有機基を含む有機化合物と、他方の有機基を含む有機化合物とのモル比は、例えば、10：90～99.9：0.1、好ましくは、20：80～99：1である。

30

【0115】

また、水の密度が、通常、1g/mL程度であることから、水の配合割合は、無機物100gに対して、例えば、50～8000mL、好ましくは、80～6600mL、さらに好ましくは、5～4500mLである。

【0116】

水熱反応における反応条件は、具体的には、加熱温度が、例えば、100～500、好ましくは、200～400である。また、圧力が、例えば、0.2～50MPa、好ましくは、1～50MPa、さらに好ましくは、10～50MPaである。また、反応時間が、例えば、1～200分間、好ましくは、3～150分間である。一方、連続式の反応装置を用いた場合の反応時間は、1分以下にすることもできる。

40

【0117】

上記の反応において、得られる反応物は、主に水中に沈殿する沈殿物と、密閉容器の内壁に付着する付着物とを含んでいる。

【0118】

沈殿物は、例えば、反応物を、重力または遠心力場によって、沈降させる沈降分離によって得る。好ましくは、遠心力場によって沈降させる遠心沈降（遠心分離）によって、反応物の沈殿物として得られる。

【0119】

また、付着物は、例えば、へら（スパテル）などによって、回収する。

【0120】

50

なお、反応物は、溶媒を加えて未反応の有機化合物を洗浄し（つまり、有機化合物を溶媒に溶解させ）、その後、溶媒を除去して、回収（分離）することもできる。

【0121】

溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノールなどのアルコール（ヒドロキシル基含有脂肪族炭化水素）、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノンなどのケトン（カルボニル基含有脂肪族炭化水素）、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素、例えば、ジクロロメタン、クロロホルム、トリクロロエタンなどのハロゲン化脂肪族炭化水素、例えば、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン化芳香族炭化水素、例えば、テトラヒドロフランなどのエーテル、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、例えば、アンモニア水などのpH調整水溶液などが挙げられる。好ましくは、アルコールが挙げられる。

10

【0122】

洗浄後における反応物は、例えば、濾過、デカンテーションなどによって、溶媒（上澄み液）から分離して、回収する。その後、必要に応じて、反応物を、例えば、加熱または気流などにより乾燥する。

【0123】

これにより、無機粒子の表面に有機基を有する有機無機複合粒子を得る。

【0124】

なお、第1の水熱合成では、反応前の無機物と、反応後の無機粒子を形成する無機物とが、同一である。

20

【0125】

一方、無機物（仕込み原料）と、有機化合物とを水熱合成させることにより、仕込み原料である無機物と異なる無機物から形成される無機粒子を含む有機無機複合粒子を得ることもできる（第2の水熱合成）。

【0126】

第2の水熱合成に供せられる無機物としては、例えば、水酸化物、金属錯体、硝酸塩、硫酸塩などが挙げられる。好ましくは、水酸化物、金属錯体が挙げられる。

【0127】

水酸化物において、水酸化物に含まれる元素（ヒドロキシルイオン（ OH^- ）と化合するカチオンを構成する元素。）としては、上記した酸化物における酸素と化合する元素と同様のものが挙げられる。

30

【0128】

水酸化物としては、具体的には、例えば、水酸化チタン（ $\text{Ti}(\text{OH})_4$ ）、水酸化セリウム（ $\text{Ce}(\text{OH})_4$ ）が挙げられる。

【0129】

金属錯体において、金属錯体に含まれる金属元素は、上記した水酸化物に含まれる金属と複合酸化物を構成する金属元素であり、例えば、チタン、鉄、スズ、ジルコニウムなどが挙げられる。好ましくは、チタンが挙げられる。

【0130】

金属錯体の配位子としては、例えば、2-ヒドロキシオクタン酸などのモノヒドロキシカルボン酸などが挙げられる。

40

【0131】

金属錯体としては、例えば、2-ヒドロキシオクタン酸チタネートなどが挙げられる。なお、金属錯体は、上記した金属元素および配位子から、公知の方法によって、得ることができる。

【0132】

有機化合物としては、例えば、上記した第1の水熱合成に用いられる有機化合物と同様のものが挙げられる。

【0133】

50

そして、第2の水熱合成では、無機物と、有機化合物とを、高温および高圧下において、水の存在下で、反応させる。

【0134】

各成分の配合割合は、無機化合物100質量部に対して、有機化合物が、例えば、1～1500質量部、好ましくは、5～500質量部、さらに好ましくは、5～250質量部であり、水が、例えば、50～8000質量部、好ましくは、80～6600質量部、さらに好ましくは、80～4500質量部である。

【0135】

また、有機化合物の配合割合は、水酸化物100gに対して、例えば、0.9～1880mL、好ましくは、4.5～630mL、さらに好ましくは、4.5～320mLであり、有機化合物の配合モル数は、水酸化物1モルに対して、例えば、0.01～1000モル、好ましくは、0.1～10モルに設定することもできる。

10

【0136】

また、水の配合割合は、水酸化物100gに対して、例えば、50～8000mL、好ましくは、80～6600mL、さらに好ましくは、5～4500mLである。

【0137】

第2の水熱合成における反応条件は、上記した第1の水熱合成における反応条件と同一である。

【0138】

これにより、仕込み無機原料と異なる無機物から形成される無機粒子の表面に有機基を有する有機無機複合粒子を得る。

20

【0139】

また、上記した第2の水熱合成の処方では、各成分に、さらに、炭酸源または水素源を配合することもできる。

【0140】

炭酸源としては、例えば、二酸化炭素（炭酸ガス）、例えば、蟻酸および/または尿素が挙げられる。

【0141】

水素源としては、例えば、水素（水素ガス）、例えば、蟻酸、乳酸などの酸、例えば、メタン、エタンなどの炭化水素などが挙げられる。

30

【0142】

炭酸源または水素源の配合割合は、無機物100質量部に対して、例えば、5～140質量部、好ましくは、10～70質量部である。

【0143】

なお、炭酸源の配合割合を、無機物100gに対して、例えば、5～100mL、好ましくは、10～50mLにすることもできる。また、炭酸源の配合モル数を、無機物1モルに対して、例えば、0.4～100モル、好ましくは、1.01～10.0モル、さらに好ましくは、1.05～1.30モルに設定することもできる。

【0144】

また、水素源の配合割合を、無機物100gに対して、例えば、5～100mL、好ましくは、10～50mLにすることができる。また、水素源の配合モル数を、無機物1モルに対して、例えば、0.4～100モル、好ましくは、1.01～10.0モル、さらに好ましくは、1.05～2.0モルに設定することもできる。

40

【0145】

有機化合物中での高温処理では、無機物と、有機化合物とを配合し、例えば、常圧下において、それらを加熱する。なお、有機化合物は、有機基導入化合物、および、無機物を分散または溶解させるための溶媒を兼ねながら、高温処理に供される。

【0146】

有機化合物の配合割合は、無機物100質量部に対して、例えば、10～10000質量部、好ましくは、100～1000質量部である。また、有機化合物の体積基準の配合

50

割合は、無機物 100 g に対して、例えば、10 ~ 10000 mL、好ましくは、100 ~ 1000 mL である。

【0147】

加熱温度は、例えば、100 を超過する温度、好ましくは、125 以上、さらに好ましくは、150 以上であり、通常、例えば、300 以下、好ましくは、275 以下である。加熱時間は、例えば、1 ~ 60 分間、好ましくは、3 ~ 30 分間である。

【0148】

このようにして得られる有機無機複合粒子（1次粒子）の形状は特に限定されず、例えば、異方性または等方性を有していてもよく、その平均粒子径（異方性を有している場合には、最大長さ）が、例えば、200 μm 以下、好ましくは、1 nm ~ 200 μm、さらに好ましくは、3 nm ~ 50 μm、とりわけ好ましくは、3 nm ~ 10 μm である。

10

【0149】

有機無機複合粒子の平均粒子径は、後の実施例で詳述するが、動的光散乱法（DLS）による測定、および/または、透過型電子顕微鏡（TEM）や走査型電子顕微鏡（SEM）の画像解析によって、算出される。

【0150】

平均粒子径が上記した範囲に満たないと、有機無機複合粒子の表面に対する有機基の体積の割合が高くなり、無機粒子の機能が得られにくくなる場合がある。

【0151】

また、平均粒子径が上記した範囲を超えると、樹脂と混合する際に破碎される場合がある。

20

【0152】

このようにして得られる有機無機複合粒子は、乾燥状態で、凝集しにくくなっており、たとえ、乾燥状態で見かけ上凝集しても、粒子分散樹脂組成物および粒子分散樹脂成形体において、凝集（2次粒子の形成）が防止され、樹脂中に1次粒子としてほぼ均一に分散される。

【0153】

すなわち、有機無機複合粒子は、有機基の立体障害により、無機粒子が互いに接触しない形状を少なくとも有している。

【0154】

また、有機無機複合粒子において、有機基の表面積の、無機粒子の表面積に対する割合、つまり、有機無機複合粒子における有機基の表面被覆率（=（有機基の表面積/無機粒子の表面積）×100）は、例えば、30%以上、好ましくは、60%以上であり、通常、200%以下である。

30

【0155】

なお、表面被覆率の算出では、まず、透過型電子顕微鏡（TEM）により無機物粒子の形状を確認し、さらに平均粒子径を算出し、無機物粒子の形状と平均粒子径とから粒子の比表面積を算出する。また、示差熱天秤（TG-DTA）により有機無機複合体粒子を800 まで加熱したときの重量変化から、有機無機複合体粒子に占める有機基の割合を算出する。その後、有機基の分子量、粒子の密度、平均体積から、粒子一個に占める有機基の量を算出する。そして、それらから、表面被覆率を求める。

40

【0156】

また、少なくとも、表面被覆率が高く、有機無機複合体粒子の有機基が無機粒子の電荷を打消す程度の長さがある場合には、有機無機複合体粒子を分散させる溶媒（媒体）の種類を、有機基の種類で制御（設計または管理）することができる。

【0157】

また、上記により得られた有機無機複合粒子を、湿式分級することもできる。

【0158】

すなわち、有機無機複合粒子に溶媒を加えて、それらを攪拌後、静置し、その後、上澄みと沈殿物とに分離する。溶媒としては、有機基の種類に依存するが、例えば、上記と同

50

様のものが挙げられ、好ましくは、ヒドロキシル基含有脂肪族炭化水素、カルボニル基含有脂肪族炭化水素、脂肪族炭化水素、ハロゲン化脂肪族炭化水素、pH調整水溶液が挙げられる。

【0159】

その後、上済みを回収することにより、平均粒子径の小さい有機無機複合粒子を得ることができる。

【0160】

湿式分級により、得られる有機無機複合粒子（1次粒子）の平均粒子径を、例えば、1 nm ~ 450 nm、好ましくは、3 nm ~ 200 nm、さらに好ましくは、3 nm ~ 100 nmに調整することができる。

10

【0161】

また、樹脂と有機無機複合粒子とを、それらの溶解度パラメーター（SP値）が所定の関係を満たすように、選択することもできる。

【0162】

すなわち、樹脂と有機無機複合粒子とは、所定のSP値の差（SP、詳しくは、樹脂の溶解度パラメーター（ SP_{resin} 値）と有機無機複合粒子の溶解度パラメーター（ $SP_{particle}$ 値）との差の絶対値）となるように、選択される。

【0163】

官能基と有機基とがともに有する親水基としては、好ましくは、カルボキシル基およびヒドロキシル基が挙げられ、官能基と有機基とがともに有する親水基としては、好ましくは、炭化水素基などが挙げられる。官能基および有機基がともに同一の性質（親水性または疎水性）を示す上記した基を有することにより、有機無機複合粒子と樹脂との親和性を向上させることができる。

20

【0164】

具体的には、粒子分散樹脂組成物を調製するには、例えば、溶媒、有機無機複合粒子および樹脂を配合して、それらを攪拌する（溶液調製）。なお、このようにして調製される粒子分散樹脂組成物は、溶媒を含むワニス（溶液）とされる。

【0165】

溶媒としては、特に限定されず、例えば、上記した洗浄で用いられる溶媒が挙げられ、さらには、それら以外に、例えば、シクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環属炭化水素、例えば、酢酸エチルなどのエステル、例えば、エチレングリコール、グリセリンなどのポリオール、例えば、N-メチルピロリドン、ピリジン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミドなどの含窒素化合物、イソステアリルアクリレート、ラウリルアクリレート、イソボロニルアクリレート、ブチルアクリレート、メタクリレート、アクリル酸、テトラヒドロフルフリルアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、アクロイルモルフォリンなどのアクリル系モノマー、例えば、スチレン、エチレンなどのビニル基含有モノマー、例えば、ビスフェノールA型エポキシなどのエポキシ基含有モノマーなどが挙げられる。

30

【0166】

これら溶媒は、単独使用または2種類以上併用することができる。好ましくは、ハロゲン化脂肪族炭化水素、pH調整水溶液が挙げられる。

40

【0167】

具体的に、粒子分散樹脂組成物を調製するには、まず、上記した溶媒と樹脂とを配合して、樹脂を溶媒中に溶解させて、樹脂溶液を調製する。その後、樹脂溶液と有機無機複合粒子とを配合して、それらを攪拌することによって、粒子分散樹脂組成物を調製する（第1の調製方法）。

【0168】

樹脂の配合割合は、樹脂溶液100質量部に対して、例えば、40質量部以下、好ましくは、35質量部以下、さらに好ましくは、30質量部以下であり、通常、1質量部以上

50

である。樹脂の配合割合が上記した範囲を超える場合には、樹脂の溶解性が低下する場合がある。

【0169】

有機無機複合粒子の配合割合は、樹脂溶液の固形分（樹脂）100質量部に対して、例えば、1～1000質量部、好ましくは、5～500質量部、さらに好ましくは、10～300質量部である。また、有機無機複合粒子の配合割合は、樹脂溶液の総量（樹脂および溶媒の総量）100質量部に対して、例えば、0.1～300質量部、好ましくは、1～200質量部、さらに好ましくは、3～100質量部でもある。

【0170】

また、溶媒と有機無機複合粒子とを配合して、有機無機複合粒子を溶媒中に分散させて、粒子分散液を調製し、その後、粒子分散液と樹脂とを配合して、それらを攪拌することによって、粒子分散樹脂組成物を調製することもできる（第2の調製方法）。

10

【0171】

なお、粒子分散液において、有機無機複合粒子は、溶媒中に1次粒子として分散されている。

【0172】

有機無機複合粒子の配合割合は、粒子分散液100質量部に対して、例えば、0.1～70質量部、好ましくは、0.2～60質量部、さらに好ましくは、0.5～50質量部である。

【0173】

樹脂の配合割合は、粒子分散液の固形分（有機無機複合粒子）100質量部に対して、例えば、10～10000質量部、好ましくは、20～2000質量部、さらに好ましくは、40～1000質量部である。

20

【0174】

さらに、例えば、溶媒と有機無機複合粒子と樹脂とを一度に配合して、それらを攪拌することにより、粒子分散樹脂組成物を調製することもできる（第3の調製方法）。

【0175】

各成分の配合割合は、粒子分散樹脂組成物の総量100質量部に対して、有機無機複合粒子で、例えば、0.1～50質量部、好ましくは、1～40質量部、さらに好ましくは、3～30質量部であり、樹脂で、40質量部以下、好ましくは、35質量部以下、さらに好ましくは、30質量部以下であり、通常、1質量部以上である。また、溶媒の配合割合は、粒子分散樹脂組成物において有機無機複合粒子および樹脂を除いた残部である。

30

【0176】

また、粒子分散樹脂組成物を調製するには、まず、樹脂溶液と、粒子分散液とをそれぞれに調製し、次いで、樹脂溶液と粒子分散液とを配合して攪拌することもできる（第4の調製方法）。

【0177】

樹脂溶液における樹脂の配合割合は、上記した第1の調製方法で例示した配合割合と同様である。

【0178】

粒子分散液における有機無機複合粒子の配合割合は、上記した第2の調製方法で例示した配合割合と同様である。

40

【0179】

樹脂溶液と粒子分散液とを、樹脂と有機無機複合粒子との配合割合が、質量基準で、例えば、99：1～10：90、好ましくは、95：5～20：80、さらに好ましくは、90：10～30：70となるように、配合する。

【0180】

さらにまた、粒子分散樹脂組成物を調製するには、例えば、溶媒を配合することなく、樹脂を加熱により熔融させて、有機無機複合粒子と配合することもできる（第5の調製方法）。

50

【0181】

このようにして調製される粒子分散樹脂組成物は、溶媒を含まない粒子分散樹脂組成物の溶融物とされる。

【0182】

加熱温度は、樹脂が熱可塑性樹脂からなる場合には、その溶融温度と同一あるいはそれ以上であり、具体的には、200～350 である。また、樹脂が熱硬化性樹脂からなる場合には、樹脂がBステージ状態となる温度であって、例えば、85～140 である。

【0183】

樹脂および有機無機複合粒子の配合割合は、質量基準で、例えば、99：1～10：90、好ましくは、95：5～20：80、さらに好ましくは、90：10～30：70である。

10

【0184】

上記した各調製方法により得られる粒子分散樹脂組成物では、有機無機複合粒子が樹脂中に均一に分散されている。詳しくは、粒子分散樹脂組成物では、有機無機複合粒子が樹脂中に1次粒子として（実質的に凝集することなく）分散されている。

【0185】

その後、得られた粒子分散樹脂組成物を、例えば、公知の支持板上に塗布して塗膜を作製し、この塗膜を乾燥することにより、粒子分散樹脂成形体をフィルムとして成形する。

【0186】

粒子分散樹脂組成物の塗布では、例えば、スピンコータ法、バーコータ法などの公知の塗布方法が用いられる。なお、この粒子分散樹脂組成物の塗布において、塗布と同時にまたは直後には、溶媒が、揮発により除去される。なお、必要により、塗布後に、加熱により、溶媒を乾燥させることもできる。

20

【0187】

得られるフィルムの厚みは、用途および目的に応じて適宜設定され、例えば、0.1～2000 μm、好ましくは、0.5～1000 μm、さらに好ましくは、1.0～500 μmである。

【0188】

なお、上記した粒子分散樹脂組成物を押出成形機などによって押出成形する溶融成形方法によって、粒子分散樹脂成形体をフィルムとして成形することもできる。

30

【0189】

また、粒子分散樹脂組成物を金型などに注入し、その後、例えば、熱プレスなどの熱成形によって、粒子分散樹脂成形体をブロック（塊）として成形することもできる。

【0190】

このようにして成形される粒子分散樹脂成形体では、有機無機複合粒子が樹脂中に1次粒子として分散されている。

【0191】

すなわち、樹脂と有機無機複合粒子とを、有機基の立体障害により、樹脂中に1次粒子として分散されるように配合する簡易な方法で、粒子分散液および粒子分散樹脂成形体において、有機無機複合粒子を樹脂中に簡易かつ均一に分散させることができる。つまり、このような非常に簡易な操作で、有機無機複合粒子を樹脂中に1次粒子として分散させることができる。また、無機粒子の種類にかかわらず、上記した簡易な操作で、有機無機複合粒子を樹脂中に1次粒子として分散させることができる。

40

【0192】

そのため、上記の方法によって得られる粒子分散樹脂組成物および粒子分散樹脂成形体は、有機無機複合粒子が樹脂中に均一に分散されているので、透明性に優れ、そのため、光学用途を含む各種産業用途に好適に用いることができる。

【実施例】

【0193】

以下に調製例、参考例および実施例を示し、本発明をさらに具体的に説明するが、本発

50

明は、それらに限定されない。

【0194】

なお、有機無機複合粒子、樹脂、溶媒およびフィルム（粒子分散樹脂成形体）の評価方法を以下に記載する。

(1) X線回折法(XRD)

有機無機複合粒子をガラスフォルダーにそれぞれ充填し、下記の条件でX線回折をそれぞれ実施した。その後、得られたピークから、データベース検索によって無機物の成分を帰属する。

【0195】

X線回折装置：D8 DISCOVER with GADDS、Bruker AXS社製 10

(入射側光学系)

- ・X線源：CuK ($\lambda = 1.542$)、45 kV、360 mA
- ・分光器（モノクロメータ）：多層膜ミラー
- ・コリメータ直径：300 μ m

(受光側光学系)

- ・カウンタ：二次元PSPC(Hi-STAR)
- ・有機無機複合粒子およびカウンタ間距離：15 cm
- ・ $2\theta = 20$ 、50、80度、 $\omega = 10$ 、25、40度、 $\Phi = 0$ 度、 $\Psi = 0$ 度
- ・測定時間：10分 20
- ・帰属（半定量ソフトウェア）：FPM EVA、Bruker AXS社製

(2) フーリエ変換赤外分光光度法(FT-IR)

下記の装置を用いるKBr法によって、有機無機複合粒子のフーリエ変換赤外分光光度測定を実施する。

【0196】

フーリエ変換赤外分光光度計：FT/IR-470 Plus、JASCO社製

(3) 動的光散乱法(DLS)による平均粒子径の測定

有機無機複合粒子を溶媒に分散させてサンプル（固形分濃度1質量%以下）を調製し、サンプルにおける有機無機複合粒子の平均粒子径を動的光散乱光度計（型番「ZEN3600」：シスメックス社製）にて測定する。 30

【0197】

なお、溶媒は、調製例1では、ヘキサンを用い、調製例2、3、5~7では、クロロホルムを用い、調製例4では、アンモニア濃度1質量%のアンモニア水を用いた。

(4) 透過型電子顕微鏡(TEM)による観察

フィルムを切断し、切断面を透過型電子顕微鏡(TEM、H-7650、日立ハイテクノロジーズ社製)にて観察して、有機無機複合粒子の分散状態を観察する。

【0198】

なお、フィルムの切断面を明確にするため、フィルムをエポキシ樹脂に包埋して、切断(切削)する。 40

【0199】

また、TEM用グリッド(コロジオン膜、カーボン支持膜)上に溶媒で希釈した有機無機複合粒子の粒子分散液(固形分濃度1質量%以下)を滴下して、乾燥し、透過型電子顕微鏡(TEM、H-7650、日立ハイテクノロジーズ社製)にて有機無機複合粒子を観察するとともに、画像解析によって、有機無機複合粒子の平均粒子径を算出する。

(5) 透明性

フィルムの透明性を目視により観察する。

【0200】

(有機無機複合粒子の調製：第2の水熱合成、湿式分級)

調製例1

5 mLの高圧反応器(AKICO社製)に、無機物としての水酸化セリウム($Ce(O$ 50

H) ₄ : 和光純薬工業社製) と、有機化合物としてのデカン酸およびヘキサン酸と、水とを、表 1 に記載の配合量で仕込んだ。

【 0 2 0 1 】

次に、高圧反応器の蓋を締め、振とう式加熱炉 (A K I C O 社製) にて 4 0 0 に加熱し、高圧反応器内を 4 0 M P a に加圧して、1 0 分間振とうすることにより水熱合成した。

【 0 2 0 2 】

その後、高圧反応器を冷水中に投入することによって、急速冷却した。

【 0 2 0 3 】

次いで、エタノール (和光純薬工業社製) を加えて攪拌し、遠心機 (商品名 : M X - 3 0 1、トミー精工社製) にて、1 2 0 0 0 G で 2 0 分間遠心分離して、沈殿物 (反応物) を上澄みから分離した (洗浄工程) 。この洗浄操作を 5 回繰り返した。その後、沈殿物中のエタノールを 8 0 で加熱乾燥して、酸化セリウム (C e O ₂) の表面にデシル基およびヘキシル基が存在する有機無機複合粒子を得た。

10

【 0 2 0 4 】

次いで、5 0 m L の遠沈管に、上記で得られた有機無機複合粒子と、クロロホルムとを仕込み、遠心機 (商品名 : M X - 3 0 1、トミー精工社製) にて、4 0 0 0 G で 5 分間遠心分離して、上澄みと沈殿物に分離させた (湿式分級) 。

【 0 2 0 5 】

次いで、上澄みを取り出し、これを乾燥させることによって、平均粒子径が小さい有機無機複合粒子を得た。

20

【 0 2 0 6 】

その後、得られた有機無機複合粒子について、上記の (1) X R D、(2) F T - I R、(3) D L S および (4) T E M をそれぞれ評価した。

【 0 2 0 7 】

その結果、(1) X R D では、無機粒子を形成する無機物が C e O ₂ であることを確認した。

【 0 2 0 8 】

また、(2) F T - I R では、無機粒子の表面に飽和脂肪族基 (デシル基およびヘキシル基) が存在していることを確認した。

30

【 0 2 0 9 】

さらに、(3) D L S では、有機無機複合粒子の平均粒子径は、7 n m であり、(4) T E M では、有機無機複合粒子の平均粒子径は、4 ~ 1 0 n m であった。

【 0 2 1 0 】

上記の結果を、表 1 に示す。

【 0 2 1 1 】

また、(4) 調製例 1 の T E M 写真の画像処理図を図 1 に示す。

【 0 2 1 2 】

調製例 2 ~ 7

表 1 の記載に準拠して、無機物、有機化合物および水の配合処方を変更した以外は、調製例 1 と同様にして、有機無機複合粒子を調製し、続いて、これを湿式分級した。

40

【 0 2 1 3 】

その後、得られた有機無機複合粒子について、調製例 1 と同様に評価した。それらの結果を、表 1 に示す。

【 0 2 1 4 】

【 例 1 】

表1

調製例	配合処方				高温処理条件			有機無機複合粒子					
	無機物		有機化合物		純水	合成方法	温度 °C	圧力 MPa	時間 分	無機粒子の組成*1	表面の有機基*2	平均粒子径(nm)*3	
	種類	配合量(g)	種類	配合量(mL)									種類
調製例1	Ce(OH) ₄	1.09	デカン酸	0.5181	ヘキサノ酸	0.3279 (mL)	1.771	400	40	10	CeO ₂	デシル基 ヘキシル基	4-10 [7]
調製例2	Ce(OH) ₄	1.09	6-フェニルヘキサン酸	0.4884	安息香酸	0.3196 (g)	1.809	400	40	10	CeO ₂	6-フェニルヘキシル基	4-8
調製例3	Ce(OH) ₄	1.09	デカン酸	1.0362	-	-	1.01	400	40	10	CeO ₂	デシル基	3-8
調製例4	Ti錯体	0.5	10-カルボキシデシルホルボン	0.44	-	-	2.177	400	40	10	TiO ₂	10-カルボキシデシル基	4-20
調製例5	Ti錯体	0.5	デシルホスホン酸エチル	0.182	オクチルホスホン酸エチル	0.1638 (mL)	2.453	400	40	10	TiO ₂	デシル基	4-8
調製例6	SrCO ₃	0.5	6-フェニルヘキサン酸	0.3503	-	-	3.403	300	30	10	SrCO ₃	6-フェニルヘキシル基	30-80
調製例7	BaSO ₄	0.5	6-フェニルヘキサン酸	0.3503	-	-	3.403	300	30	10	BaSO ₄	6-フェニルヘキシル基	30-80

* 1: XRDにて確認

* 2: FT-IRにて確認

* 3: TEMにて測定。括弧内の数値は、DLSにて測定。

【 0 2 1 5 】

(粒子分散液組成物の調製(第4の調製方法)およびフィルムの作製) 実施例1

10

20

30

40

50

ポリエーテルイミド樹脂（型番：ウルテム1000、SABICイノベティブプラスチックジャパン社製）とクロロホルムとを配合して、固形分濃度10質量%の樹脂溶液を調製した。

【0216】

また、調製例1の有機無機複合粒子（無機物： CeO_2 、結合基：カルボキシル基、有機基：デシル基およびヘキシル基）とクロロホルムとを配合して、固形分濃度10質量%の粒子分散液を調製した。

【0217】

次いで、樹脂溶液と粒子分散液とを、樹脂と有機無機複合粒子との配合割合が質量基準で90：10となるように配合して、超音波分散機を用いて、有機無機複合粒子を樹脂溶液に分散させた。これにより、透明な粒子分散樹脂組成物のワニス

10

【0218】

次いで、得られたワニスを、スピンコート法によって支持板上に塗布した。なお、クロロホルムは、塗布中にほとんど揮発した。その後、塗布された粒子分散樹脂組成物を、50℃で、1時間、乾燥（1段階目の乾燥）し、続いて、100℃で、10分間、乾燥（2段階目の乾燥）することにより、厚み2.3μmのフィルム（粒子分散樹脂成形体）を作製した。

【0219】

その後、得られたフィルムについて、上記の（4）TEM（有機無機複合粒子の分散状態および平均粒子径）および（5）透過性をそれぞれ評価した。それらの結果を表1（平均粒子径）および表2に示す。

20

【0220】

また、（4）実施例1のTEM写真の画像処理図を図3に示す。

【0221】

図3から分かるように、有機無機複合粒子間に隙間があり、有機無機複合粒子は、有機基の立体障害により、無機粒子が互いに接触しない形状を有していることが分かる。

【0222】

実施例2～7、参考例8～11、実施例12、参考例13、14

表2の記載に準拠して、樹脂溶液および粒子分散液の配合処方を変更した以外は、実施例1と同様にして、フィルムを作製した。

30

【0223】

その後、得られたフィルムについて、実施例1と同様に評価した。それらの結果を、表2に示す。

【0224】

また、（4）実施例2～4、7、参考例8、11、13および14のTEM写真の画像処理図を図3～図10にそれぞれ示す。

【0225】

【表 2】

表2	実施例・比較例		実施例																
	調製例	無機粒子の組成	表面の有機基	粒子分散液	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
有機無機複合粒子*1 (質量部)	調製例1	CeO ₂	デシル基 ヘキシル基	クロロホルム	10	10	10	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	調製例2	CeO ₂	6-フェニル ヘキシル基	クロロホルム	-	-	-	10	20	10	-	-	-	-	-	-	-	-	
	調製例3	CeO ₂	デシル基	クロロホルム	-	-	-	-	-	-	10	10	10	-	-	-	-	-	
	調製例4	TiO ₂	10-カルキ シチル基	アノニア水*3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	
	調製例5	TiO ₂	デシル基 オクチル基	クロロホルム	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	
	調製例6	SrCO ₃	6-フェニル ヘキシル基	クロロホルム	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	
	調製例7	BaSO ₄	ヘキシル基	クロロホルム	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	
粒子分散樹脂組成物	樹脂		樹脂溶液		-														
	樹脂		溶媒		-														
	調製例8	ポリエーテルイミド樹脂	クロロホルム	クロロホルム	90	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	80	-	-	-
	調製例9	熱可塑性フッ素系ポリイミド樹脂	クロロホルム	クロロホルム	-	90	-	-	-	-	-	-	-	90	-	-	-	-	-
	調製例10	ポリアリレート	クロロホルム	クロロホルム	-	-	90	60	-	-	-	90	-	-	-	-	90	50	50
調製例11	ポリビニルアルコール樹脂	アノニア水*3	アノニア水*3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	90	-	
樹脂成形体(フィルム)	調製方法		第4の調製方法																
	評価	TEM	有機無機複合粒子の分散状態	1次粒子で均一分散															
		目視観察	透明性	透明															

*1: 粒子分散液として配合。固形分(有機無機複合粒子)濃度: 10質量%。 *2: 樹脂溶液として配合。固形分(樹脂)濃度: 10質量%。 *3: アノニア水濃度: 質量%

【0226】

表2において、有機無機複合粒子欄および樹脂欄の数値は、それらの配合質量部数をそれぞれ示す。また、樹脂の詳細を以下に記載する。

ポリエーテルイミド樹脂：「ウルテム1000」、SABICイノベティブプラスチックジャパン社製

熱可塑性フッ素系ポリイミド樹脂：特開2003-315541号公報の実施例1の熱可塑性フッ素系ポリイミド樹脂

ポリアリレート：特開2009-80440号公報の実施例4のポリアリレート樹脂

ポリビニルアルコール樹脂：「JC-40」、日本酢ビ・ポパール社製

【符号の説明】

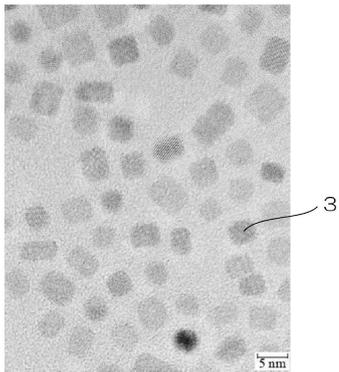
10
20
30
40

【 0 2 2 7 】

- 1 フィルム（粒子分散樹脂成形体）
- 2 樹脂
- 3 有機無機複合粒子

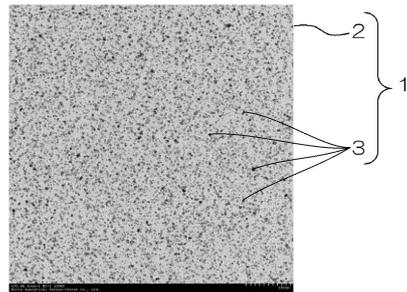
【 図 1 】

図1 調製例1のTEM写真



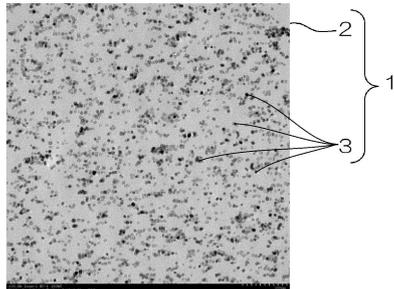
【 図 3 】

図3 実施例 2 の TEM 写真



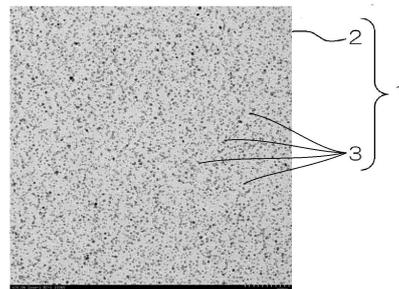
【 図 2 】

図2 実施例 1 の TEM 写真



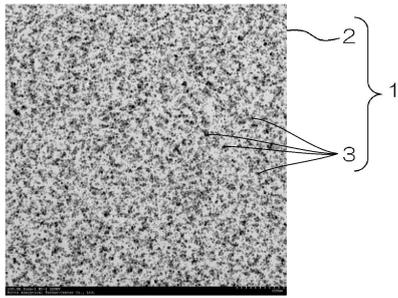
【 図 4 】

図4 実施例 3 の TEM 写真



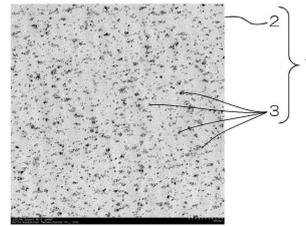
【図5】

図5 実施例4のTEM写真



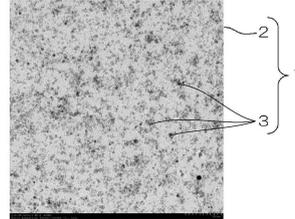
【図7】

図7 参考例8のTEM写真



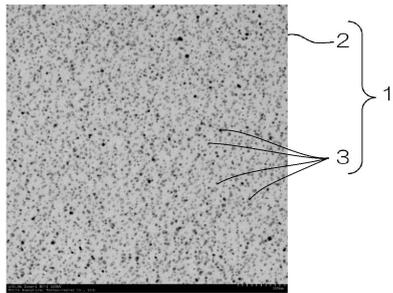
【図8】

図8 参考例11のTEM写真



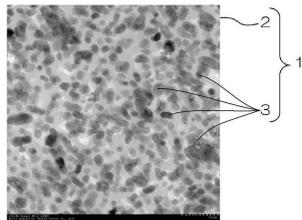
【図6】

図6 実施例7のTEM写真



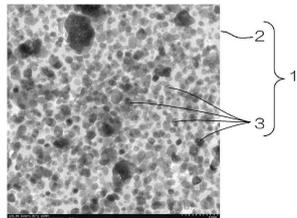
【図9】

図9 参考例13のTEM写真



【図10】

図10 参考例14のTEM写真



フロントページの続き

- (72)発明者 福 崎 沙織
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内
- (72)発明者 長塚 辰樹
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内
- (72)発明者 福岡 孝博
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内

合議体

- 審判長 加藤 友也
審判官 前田 寛之
審判官 大島 祥吾

- (56)参考文献 国際公開第2008/010533(WO, A1)
特開2005-193237(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08K9/04