

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-168846

(P2004-168846A)

(43) 公開日 平成16年6月17日(2004.6.17)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
CO8K 9/06	CO8K 9/06	4FO71
CO1B 13/14	CO1B 13/14	4G042
CO1B 33/149	CO1B 33/149	4G047
CO1G 23/00	CO1G 23/00	4G072
CO1G 23/04	CO1G 23/04	4J002
審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 22 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2002-334598 (P2002-334598)

(22) 出願日 平成14年11月19日 (2002.11.19)

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(72) 発明者 杉山 徳英

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番

地 旭硝子株式会社内

Fターム(参考) 4F071 AA02 AA03 AA26 AE17 AG12

BA01

4G042 DA01 DA02 DB28 DC03 DD04

DE03 DE12

4G047 CA02 CA07 CB08 CC03 CD03

4G072 AA28 AA41 BB05 CC13 EE01

GG03 HH18 HH28 KK17 TT01

UU07

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合微粒子およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ナノサイズの無機質微粒子をコアとし含フッ素モノマーに由来する単位を含有する含フッ素ポリマーをシェルとするコア/シェル状複合微粒子、その製造方法およびその用途の提供。

【解決手段】 表面が含フッ素モノマーに由来する単位を含有する含フッ素ポリマーで被覆されたナノサイズの無機質微粒子からなり、かつ無機質微粒子の割合が1～90質量%である、複合微粒子。無機質微粒子が界面活性剤の存在下に水性媒体中に分散している重合系中で含フッ素モノマーをシード重合法で重合することによる該複合微粒子の製法。および、該複合微粒子を含む成形材料。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

表面が下記含フッ素ポリマー（A）で被覆されたナノサイズの無機質微粒子からなる複合微粒子であり、該含フッ素ポリマー（A）は重合性不飽和基の炭素原子にフッ素原子が結合している含フッ素モノマーに由来する単位を含有する含フッ素ポリマーであり、かつ該複合微粒子中の無機質微粒子の割合が1～90質量%であることを特徴とする複合微粒子。

【請求項 2】

含フッ素ポリマー（A）が、 $CF_2 = C <$ または $-CF = CR -$ で表される重合性不飽和基を有する含フッ素モノマー（ただし、Rはフッ素原子、フルオロアルキル基またはフルオロアルコキシ基を表す）に由来する単位を含有する含フッ素ポリマーである、請求項1に記載の複合微粒子。

10

【請求項 3】

含フッ素ポリマー（A）のフッ素含有量が50～76質量%である、請求項1または2に記載の複合微粒子。

【請求項 4】

ナノサイズの無機質微粒子が界面活性剤の存在下に水性媒体中に分散している重合系中で含フッ素モノマーをシード重合法で重合することにより、表面が下記含フッ素ポリマー（A）で被覆されたナノサイズの無機質微粒子からなる複合微粒子を製造することを特徴とする複合微粒子の製造方法。

20

含フッ素ポリマー（A）：重合性不飽和基の炭素原子にフッ素原子が結合している含フッ素モノマーに由来する単位を含有する含フッ素ポリマー。

【請求項 5】

含フッ素疎水性基を有するカップリング剤で予め表面修飾された無機質微粒子を使用する、請求項4に記載の複合微粒子の製造方法。

【請求項 6】

界面活性剤が含フッ素疎水性基を有する界面活性剤である請求項4または5に記載の複合微粒子の製造方法。

【請求項 7】

含フッ素モノマーの少なくとも一部が、架橋性の含フッ素モノマーである、請求項4、5または6に記載の複合微粒子の製造方法。

30

【請求項 8】

重合系中で、少なくとも一部が架橋性の含フッ素モノマーである含フッ素モノマーを重合し、次いで実質的に架橋性の含フッ素モノマーを含まない含フッ素モノマーを重合する、請求項4、5、6または7に記載の複合微粒子の製造方法。

【請求項 9】

重合性不飽和基を有する含フッ素モノマーが、 $CF_2 = C <$ または $-CF = CR -$ で表される重合性不飽和基を有する含フッ素モノマー（ただし、Rはフッ素原子、フルオロアルキル基またはフルオロアルコキシ基を表す）である、請求項4～8のいずれか一項に記載の複合微粒子の製造方法。

40

【請求項 10】

請求項1、2または3に記載の複合微粒子の粉末を含む成形材料。

【請求項 11】

請求項1、2または3に記載の複合微粒子の粉末と熱可塑性ポリマーまたは硬化性樹脂を含む成形材料。

【請求項 12】

請求項1、2または3に記載の複合微粒子の粉末と熱可塑性の含フッ素ポリマーを含む成形材料。

【請求項 13】

請求項10、11または13に記載の成形材料を成形してなる成形物。

50

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、表面が特定の含フッ素ポリマーで被覆された無機質微粒子からなる複合微粒子、その複合微粒子を製造する方法、およびその用途に関する。

【0002】

【従来の技術】

有機ポリマーに無機質微粒子からなる粉末を配合してその物性を改良することができる。例えば、微粒子状シリカを配合し、有機ポリマーの熱膨張率の低減、耐熱性の向上、機械的強度の向上、硬さの向上などを図ることができる。このような物性改良を無機質微粒子の少量の配合で効率よく行いかつ多量の配合による他の物性低下を防止するためには、有機ポリマーに無機質微粒子を均一に配合すること、有機ポリマーと無機質微粒子の親和性を向上することなどが必要であると考えられる。

10

【0003】

無機質微粒子は凝集しやすく、有機ポリマー中に均一に単分散させることは困難である。また、無機質微粒子の表面は通常親水性であり、通常疎水性である有機ポリマーとの親和性は低い。このため、無機質微粒子を予めカップリング剤などで表面処理し、この表面処理した無機質微粒子を有機ポリマーに配合する手段が採用されている。しかし、この手段では、無機質微粒子が極めて微細な場合には無機質微粒子の凝集を十分に防止することは困難であり、また有機ポリマーに配合する際の機械的、熱的衝撃により表面処理の効果が低下しやすい。

20

【0004】

無機質微粒子は凝集を防止し、有機ポリマーとの親和性を向上する手段として、無機質微粒子表面を有機ポリマーで被覆することが知られている。無機質微粒子表面を有機ポリマーで被覆し、単分散状態の被覆微粒子を製造する方法としては、機械的被覆方法や無機質微粒子をシードとするシード重合で被覆する方法などが知られている。機械的被覆方法の例としてはシリカ微粒子表面を含フッ素ポリマーで被覆する方法が知られている（例えば、特許文献1参照。）。しかしながら、無機質微粒子が極めて微細な場合にはこの方法で被覆を行うことは困難である。

30

【0005】

シード重合法により無機質微粒子がコアで有機ポリマーがシェルであるコア/シェル状複合微粒子を製造することは公知である（例えば、特許文献2および特許文献3参照。）。しかし、この方法でフッ素含量の高い含フッ素ポリマーがシェルであるコア/シェル状複合微粒子を製造することは知られていない。

【0006】

【特許文献1】

特開平7-43728号公報

【特許文献2】

特開平9-194208号公報

【特許文献3】

特開2001-98164号公報

40

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

フッ素含量の高い含フッ素ポリマーは極めて疎水性の高い有機ポリマーであり、その原料である含フッ素モノマーも同様に疎水性の高いモノマーである。このため、前記公知のシード重合法を単に適用するのみでは良好なコア/シェル状複合微粒子を製造することは困難である。特に含フッ素モノマーとして重合性不飽和基の炭素原子にフッ素原子が結合している含フッ素モノマーを使用した場合、公知のシード重合法で含フッ素ポリマーをシェルとするコア/シェル状複合微粒子を製造することはできない。

【0008】

50

本発明は、フッ素含量の高い含フッ素ポリマーで表面が被覆されたナノサイズの無機質微粒子からなる複合微粒子、シード重合法による該複合微粒子の製造方法、および、該複合微粒子の用途を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明は、特定の含フッ素ポリマーで表面が被覆されたナノサイズの無機質微粒子からなる複合微粒子、その製造法、その複合微粒子を含む成形材料およびその成形材料の成形物に係わる下記発明である。

【0010】

表面が下記含フッ素ポリマー(A)で被覆されたナノサイズの無機質微粒子からなる複合微粒子であり、該含フッ素ポリマー(A)は重合性不飽和基の炭素原子にフッ素原子が結合している含フッ素モノマーに由来する単位を含有する含フッ素ポリマーであり、かつ該複合微粒子中の無機質微粒子の割合が1~90質量%であることを特徴とする複合微粒子。

【0011】

ナノサイズの無機質微粒子が界面活性剤の存在下に水性媒体中に分散している重合系中で含フッ素モノマーをシード重合法で重合することにより、表面が下記含フッ素ポリマー(A)で被覆されたナノサイズの無機質微粒子からなる複合微粒子を製造することを特徴とする複合微粒子の製造方法。

【0012】

含フッ素ポリマー(A)：重合性不飽和基の炭素原子にフッ素原子が結合している含フッ素モノマーに由来する単位を含有する含フッ素ポリマー。

【0013】

上記複合微粒子の粉末を含む成形材料。

【0014】

上記成形材料を成形してなる成形物。

【0015】

【発明の実施の形態】

本発明における複合微粒子はコア/シェル状の複合微粒子であり、コア部分はナノサイズの無機質微粒子からなり、シェル部分は含フッ素ポリマー(A)からなる。

【0016】

本発明におけるナノサイズの無機質微粒子とは、その大きさがナノメートル(nm)で表される微細な粒子であり、かつその材質が無機質である粒子をいう。この微粒子の形状は、球や球に近い形状(以下、これらを粒状という)であれば特に限定されるものではなく、例えば、球状、多面体状、不定形塊状、楕円状等々の形状がある。ナノサイズの粒子の大きさとしては、その形状が球または球に近い形状の場合、その直径は100nm以下であり、特に0.5~50nmが好ましい。他の形状の場合、その体積が直径100nmの球の体積以下の体積を有する粒状の粒子であり、特に直径0.5~50nmの球の体積以下の体積を有する粒状の粒子であることが好ましい。この体積は見掛けの体積をいい、たとえば多孔質の粒子である場合、孔のない忠実粒子とみなしたときの体積をいう。

【0017】

本発明におけるナノサイズの無機質微粒子の材質としては、無機物である限り限定されない。例えば、金属酸化物、炭素、金属、金属炭化物、金属窒化物、金属ケイ酸塩、金属チタン酸塩、金属ホウ酸塩、金属ハロゲン化物などがある。具体的には例えば、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、酸化スズ、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化セリウム、銀、銅、チタン酸バリウム、チタン酸鉛、炭化ケイ素、窒化ケイ素、フッ化マグネシウムなどがある。好ましくは、シリカやジルコニアなどの金属酸化物、炭素、金属、金属ケイ酸塩、金属チタン酸塩である。

【0018】

上記の材質からなるナノサイズの微粒子としては、例えば、コロイダルシリカ、コロイダ

ルチタニア、コロイダルジルコニア、コロイド状ITO（スズドープ酸化インジウム）、コロイド状酸化亜鉛などの金属酸化物微粒子、銀コロイドや銅コロイドなどのコロイド状金属などがある。

【0019】

本発明の複合微粒子を製造するために、無機質微粒子の液状媒体分散液を原材料として使用することが好ましい。液状媒体としては水や有機溶媒が好ましい。有機溶媒としてはメタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール、ベンゼン、トルエン、ヘキサンなどの液状炭化水素などがある。液状媒体に分散した無機質微粒子を原材料とし、液状媒体中で無機質微粒子表面を含フッ素ポリマー（A）で被覆して本発明の複合微粒子を製造することが好ましい。この原材料としては、市販の無機質微粒子の液状媒体分散液を使用できる。また、ゾルゲル法などの周知ないし公知の方法で無機質微粒子の液状媒体分散液を製造できる。無機質微粒子の液状媒体分散液としては、無機質微粒子が単分散した、十分な分散安定性を有する分散液が好ましい。

10

【0020】

本発明における含フッ素ポリマー（A）は、重合性不飽和基の炭素原子にフッ素原子が結合している含フッ素モノマーに由来する単位を含有する含フッ素ポリマーである。含フッ素モノマーは重合性不飽和基の2個の炭素原子の少なくとも一方に少なくとも1個のフッ素原子が結合していることが必要である。含フッ素モノマーは2個以上の重合性不飽和基を有していてもよく、この場合、2個以上の重合性不飽和基の少なくとも1個の重合性不飽和基が上記フッ素原子を有している重合性不飽和基である必要がある。含フッ素モノマーは重合性不飽和基を1個有するモノマー（以下、モノエンともいう）であるか、重合性不飽和基を2個有するモノマー（以下、ジエンともいう）であることが好ましい。後述の架橋性の含フッ素モノマーの場合は、重合性不飽和基を3個以上有するモノマー（以下、ポリエンともいう）を使用できるが、架橋性の含フッ素モノマーは含フッ素ジエンであることが好ましい。なお、本発明における含フッ素ジエンは、架橋性の含フッ素ジエンと非架橋性の含フッ素ジエンの2種があり、後者は環化重合して線状のポリマーを形成しうる（以下環化重合性という）モノマーである。含フッ素ポリエンは通常架橋性である。

20

【0021】

本発明における含フッ素モノマーは、 $CF_2=C<$ または $-CF=CR-$ で表される重合性不飽和基を有する含フッ素モノマー（ただし、Rはフッ素原子、フルオロアルキル基またはフルオロアルコキシ基を表す）であることが好ましい。含フッ素モノエンはこれら重合性不飽和基のいずれかを有する化合物である。含フッ素ジエンや含フッ素ポリエンはこれら重合性不飽和基を少なくとも1個有し、他の重合性不飽和基はこれら重合性不飽和基以外の重合性不飽和基であってもよい。好ましくは、含フッ素ジエンや含フッ素ポリエンはこれら重合性不飽和基を2個または3個以上有する。

30

【0022】

本発明における含フッ素モノマーとしては、フッ素含量の高い含フッ素モノマーが好ましい。含フッ素モノマー中の炭素原子に結合したフッ素原子と水素原子の合計数に対するフッ素原子の数は75%以上、特に80%以上が好ましい。最も好ましい含フッ素モノマーは、炭素原子に結合した水素原子を実質的に有しない含フッ素モノマーである。以下、炭素原子に結合した水素原子を実質的に有しない含フッ素モノマーをパーフルオロモノマーという。パーフルオロモノマーにおける炭素原子に結合したフッ素原子の一部は塩素原子に置換されていてもよい。塩素原子を有するパーフルオロモノマーの場合、パーフルオロモノマー中のフッ素原子と塩素原子の合計数に対する塩素原子の数は25%以下、特に20%以下が好ましい。最も好ましいパーフルオロモノマーは炭素原子に結合した塩素原子を実質的に有しないパーフルオロモノマーである。

40

【0023】

本発明における含フッ素ポリマー（A）は、含フッ素モノマーのホモポリマー、2種以上の含フッ素モノマーのコポリマー、含フッ素モノマーの1種以上と含フッ素モノマー以外のモノマーの1種以上とのコポリマーなどがある。フッ素含量の高い含フッ素ポリマー（

50

A)としては、含フッ素モノマーのホモポリマーや2種以上の含フッ素モノマーのコポリマーが好ましく、モノマーとしてフッ素原子を有しないモノマーは実質的に使用されないことが好ましい。本発明における含フッ素ポリマー(A)としては、パーフルオロモノマーが全モノマーに対して50モル%以上、特に75モル%以上、のモノマーを重合して得られる含フッ素ポリマーが好ましい。特に好ましくは実質的にパーフルオロモノマーのみからなるモノマーを重合して得られる含フッ素ポリマー(以下、パーフルオロポリマーともいう)が好ましい。

【0024】

本発明における含フッ素ポリマー(A)としてはフッ素含有量の高い含フッ素ポリマーが好ましい。含フッ素ポリマー(A)のフッ素含有量は30質量%以上であることが好ましく、特に50~76質量%が好ましい。

10

【0025】

本発明におけるコア/シェル状の複合微粒子のシェル部分は含フッ素ポリマー(A)からなり、このシェル部分は多層構造の含フッ素ポリマー(A)からなっているもよい(すなわち、2種以上の含フッ素ポリマー(A)の層からなっているもよい)。この含フッ素ポリマー(A)の少なくとも一部は架橋された含フッ素ポリマーであることが好ましく、シェル部分が1層のみからなる場合はその含フッ素ポリマー(A)は架橋された含フッ素ポリマーであることが好ましい。シェル部分が2層以上の含フッ素ポリマー(A)からなる場合は、少なくとも内層(無機質微粒子の表面に接する層)は架橋された含フッ素ポリマーからなることが好ましい。内層以外の層は架橋していない実質的に線状の含フッ素ポリマーからなっているもよい。特にシェル部分が比較的厚い場合は、シェル部分を2層以上の構造とし、内層を架橋された含フッ素ポリマーの層とし、内層以外の層を実質的に線状の含フッ素ポリマーの層とすることが好ましい。以下、実質的に線状の含フッ素ポリマー(A)を架橋された含フッ素ポリマー(A-1)、架橋された含フッ素ポリマー(A)を架橋された含フッ素ポリマー(A-2)ともいう。

20

【0026】

また、本発明におけるコア/シェル状の複合微粒子のシェル部分が2層以上のポリマー層からなる場合、ポリマー層の一部は含フッ素ポリマー(A)以外のポリマーからなっているもよい。含フッ素ポリマー(A)以外のポリマーは含フッ素ポリマー(A)以外の含フッ素ポリマーであってもよい。これらの場合であってもポリマー層全体としては含フッ素ポリマー(A)を主体とするポリマーであることが好ましく、ポリマー層全体のポリマーに対する含フッ素ポリマー(A)の割合は50質量%以上、特に80質量%以上であることが好ましい。最も好ましくは、ポリマー層のすべてのポリマーが含フッ素ポリマーからなり、かつ全ポリマーに対する含フッ素ポリマー(A)の割合が80質量%以上であるポリマー層からなる。

30

【0027】

実質的に線状の含フッ素ポリマー(A)、すなわち含フッ素ポリマー(A-1)は、含フッ素モノエンのホモポリマーやコポリマー、環化重合性含フッ素ジエンのホモポリマーやコポリマー、または含フッ素モノエンと環化重合性含フッ素ジエンとのコポリマーが好ましい。架橋された含フッ素ポリマー(A)、すなわち含フッ素ポリマー(A-2)は、含フッ素モノエンや環化重合性含フッ素ジエンとともに架橋性含フッ素ジエンを共重合させて得られるコポリマーが好ましい。含フッ素ポリマー(A-2)を製造する場合、架橋性含フッ素ジエンなどの架橋性モノマーの量は、通常全モノマーに対して50モル%以下であり、20モル%以下が好ましい。架橋性モノマーの量が多すぎると含フッ素ポリマー(A-2)が脆くなるおそれがあり、また未反応の重合性不飽和基が残存してポリマーの耐熱性が低下するおそれが生じる。架橋性モノマーの量の下限は特に限定されないが、0.1モル%が好ましい。

40

【0028】

含フッ素ポリマー(A)を製造するために好ましい含フッ素モノマーの前記重合性不飽和基におけるRとしては、フッ素原子、炭素数4以下のパーフルオロアルキル基および炭素

50

数 4 以下のパーフルオロアルコキシ基が好ましい。環化重合性含フッ素ジエンおよび架橋性含フッ素ジエンは $CF_2 = C <$ で表される重合性不飽和基を 2 個有する化合物が好ましい。このような含フッ素モノマーとしては、以下の (a) ~ (e) の含フッ素モノマーが好ましい。(a) ~ (d) は含フッ素モノエンである。

- (a) 含フッ素オレフィン類
- (b) 含フッ素メチレンジオキソラン系モノマー
- (c) 含フッ素ジオキソール系モノマー
- (d) 含フッ素ビニルエーテル系モノマー
- (e) 環化重合性含フッ素ジエン。

【0029】

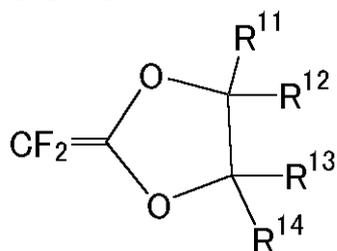
含フッ素オレフィン類 (a) としては炭素数 2 ~ 4 の含フッ素オレフィン類が好ましく、例えば、テトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレンなどがあり、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンなどのパーフルオロモノマーが好ましい。

【0030】

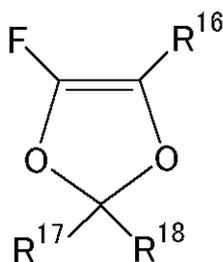
含フッ素メチレンジオキソラン系モノマー (b) としては下記式 (1) で表される化合物が好ましく、含フッ素ジオキソール系モノマー (c) としては下記式 (2) で表される化合物が好ましい。

【0031】

【化 1】



(1)



(2)

【0032】

式 (1)、式 (2) において、 $R^{11} \sim R^{14}$ および $R^{16} \sim R^{18}$ は、それぞれ独立に、フッ素原子、炭素数 8 以下のフルオロアルキル基または炭素数 8 以下のフルオロアルコキシ基を表す。式 (1) において、 R^{11} と R^{13} はいずれもフッ素原子であることが好ましく、 R^{12} と R^{14} は、それぞれ独立に、フッ素原子または炭素数 1 ~ 4 のパーフルオロアルキル基であることが好ましい。式 (2) において、 R^{16} はフッ素原子、炭素数 1 ~ 4 のパーフルオロアルキル基または炭素数 1 ~ 4 のパーフルオロアルコキシ基であることが好ましく、 R^{17} と R^{18} はそれぞれ独立にフッ素原子または炭素数 6 以下のパーフルオロアルキル基であることが好ましい。

【0033】

具体的な式 (1) で表される含フッ素メチレンジオキソラン系モノマー (b) としては、例えば下記の化合物がある。パーフルオロ (2 - メチレン - 1, 3 - ジオキソラン)、パーフルオロ (2 - メチレン - 4 - メチル - 1, 3 - ジオキソラン)、パーフルオロ (2 - メチレン - 4 - エチル - 1, 3 - ジオキソラン)、パーフルオロ (2 - メチレン - 4 - n - プロピル - 1, 3 - ジオキソラン)、パーフルオロ (2 - メチレン - 4 - n - ブチル - 1, 3 - ジオキソラン)、パーフルオロ (2 - メチレン - 4, 5 - ジメチル - 1, 3 - ジオキソラン)、パーフルオロ (2 - メチレン - 4, 5 - ジエチル - 1, 3 - ジオキソラン)。

10

20

30

40

50

【0034】

具体的な式(2)で表される含フッ素ジオキソール系モノマー(c)としては、例えば下記の化合物がある。パーフルオロ(2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール)、パーフルオロ-1,3-ジオキソール、パーフルオロ(2-メチル-1,3-ジオキソール)、パーフルオロ(2-エチル-1,3-ジオキソール)、パーフルオロ(2-n-プロピル-1,3-ジオキソール)、パーフルオロ(2-n-ブチル-1,3-ジオキソール)、パーフルオロ(2-n-ペンチル-1,3-ジオキソール)、パーフルオロ(4-メトキシ-1,3-ジオキソール)。

【0035】

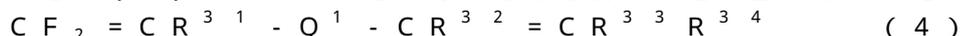
含フッ素ビニルエーテル系モノマー(d)としては、下記式(3)で表される化合物が好ましい。 10



R^{21} は、炭素原子間にエーテル性酸素原子を有していてもよい炭素数16以下のフルオロアルキル基、環の炭素数が4~8で環にフルオロアルキル基等の置換基を有していてもよい全炭素数16以下のフルオロシクロアルキル基、このフルオロシクロアルキル基で置換された上記フルオロアルキル基、または、 $-R^{22}-X$ 基(ただし、 R^{22} は炭素原子間にエーテル性酸素原子を有していてもよい炭素数16以下のフルオロアルキレン基、 X は官能基を表す)を表す。 R^{21} としては、炭素原子間にエーテル性酸素原子を有していてもよい炭素数8以下のパーフルオロアルキル基、環の炭素数が5または6で環に炭素数4以下のパーフルオロアルキル基を有していてもよい全炭素数10以下のフルオロシクロアルキル基、および、 $-R^{23}-YX'$ 基(R^{23} は炭素原子間にエーテル性酸素原子を有していてもよい炭素数8以下のパーフルオロアルキレン基、 Y は単結合または炭素数1~4のアルキレン基、 X' は $-SO_2F$ 、 $-COOR^{26}$ 、 $-CN$ 、 $-NH_2$ 、 $-SiR^{27}_m(OR^{28})_{3-m}$ を表す。ただし、 R^{26} は水素原子または炭素数4以下のアルキル基、 R^{27} は炭素数4以下のアルキル基、 R^{28} は炭素数4以下のアルキル基またはアルコキシアルキル基、 m は0~2の整数を表す。)が好ましい。特に好ましい R^{21} は、炭素数6以下のパーフルオロアルキル基、 $-R^{24}-X'$ 基(R^{24} は炭素原子間にエーテル性酸素原子を有していてもよい炭素数6以下のパーフルオロアルキレン基、この場合の X' は $-SO_2F$ または $-COOR^{26}$ を表す。)である。 20

【0036】

環化重合性含フッ素ジエン(e)は、 $CF_2 = C<$ を2個有するか $CF_2 = C<$ と他の重合性不飽和基とを有する含フッ素ジエンであって、両重合性不飽和基を結合する連結基の長さが特定範囲にある含フッ素ジエンが好ましい。連結基の長さが特定範囲外にある含フッ素ジエンは架橋性含フッ素ジエンとなる。環化重合性含フッ素ジエン(e)としては、下記式(4)で表される化合物の内特定長さの連結基を有する化合物が好ましい。 30



式(4)において、 R^{31} 、 R^{32} は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、塩素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を表し、 R^{33} 、 R^{34} は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子または塩素原子を表し、 Q^1 は連結基を表す。 R^{31} 、 R^{32} は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子または塩素原子であることが好ましく、 R^{33} 、 R^{34} はいずれもフッ素原子であることが好ましい。 40

【0037】

Q^1 は連結基であり、原子数で表したその長さ(側鎖原子を除く)は2~4であり、2または3であることが好ましく、3であることが最も好ましい。連結基は炭素原子または炭素原子と酸素原子とからなることが好ましく、酸素原子が存在する場合は連結基の片末端または両末端に存在することが好ましい。炭素原子には水素原子、フッ素原子、塩素原子、メチル基などの炭素数4以下のアルキル基、トリフルオロメチル基やトリクロロメチル基などの炭素数4以下のハロアルキル基が結合していることが好ましい。

【0038】

環化重合性含フッ素ジエン(e)は下記式(4-1)または式(4-2)で表される化合 50

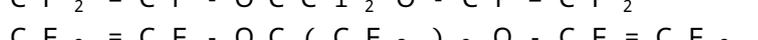
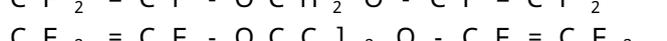
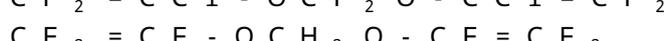
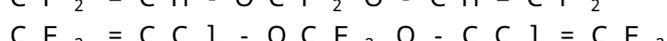
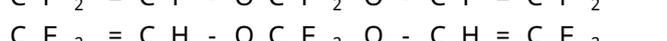
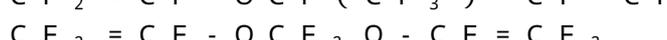
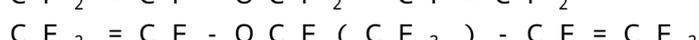
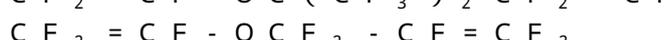
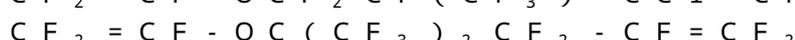
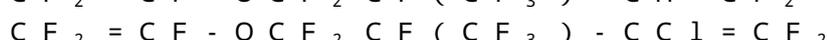
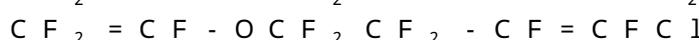
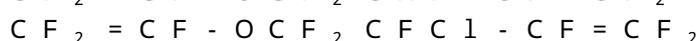
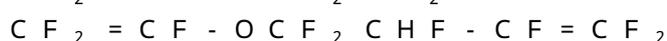
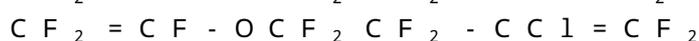
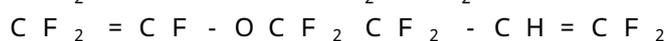
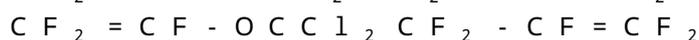
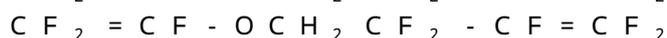
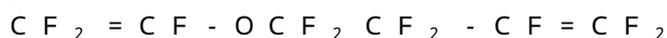
物が好ましい。より好ましい環化重合性含フッ素ジエン (e) は下記式 (4 - 1) で表される化合物である。最も好ましい化合物は、式 (4 - 1) で表されかつパーフルオロの (すなわち、炭素原子に結合した水素原子を有しない) 環化重合性含フッ素ジエンである。



$R^{4\ 1}$ は、側鎖を除いた炭素数が 1 または 2 であり全炭素数が 4 以下の、アルキレン基、フルオロアルキレン基またはクロロフルオロアルキレン基を表し、 $R^{4\ 2}$ は水素原子、フッ素原子または塩素原子を表し、 $R^{4\ 3}$ は水素原子、フッ素原子、塩素原子、炭素数 2 以下のフルオロアルキル基または炭素数 2 以下のクロロフルオロアルキル基を表す。

【 0 0 3 9 】

環化重合性含フッ素ジエン (e) の具体的化合物の例としては以下の化合物が挙げられる。



【 0 0 4 0 】

含フッ素ポリマー (A) は、上記 (a) ~ (e) の含フッ素モノマーから選ばれる 1 種のホモポリマーまたは 2 種以上のコポリマーからなる。場合によってはこれらモノマー以外のモノマーを上記 (a) ~ (e) の含フッ素モノマーと共重合させることもできる。ここでいう他のモノマーは非架橋性のモノマーであり、通常はモノエンである。他のモノマーとしては、例えば、(パーフルオロアルキル)ビニルエーテルなどの重合性不飽和基にフッ素原子を有しない含フッ素モノマー、エチレンやプロピレンなどのオレフィン類、アルキルビニルエーテルなどのビニルエーテル系モノマー、アルキルアクリレートやアルキルメタクリレートなどの不飽和カルボン酸エステル類などがある。これら他のモノマーを使用する場合、他のモノマーは全モノマーに対して 50 モル % 未満が好ましく、20 モル % 未満が特に好ましい。

【 0 0 4 1 】

上記した各種モノマーから得られる含フッ素ポリマー (A - 1) は実質的に線状のポリマーであり、通常熱可塑性である。また多くの場合溶媒可溶性である。環化重合性含フッ素ジエン (e) の重合においては、2 個の重合性不飽和基の一方の重合性不飽和基の炭素原子の 1 個と他方の重合性不飽和基の炭素原子の 1 個が結合して環を形成するとともに、環形成に関与しなかった 2 個の炭素原子はそれぞれ結合手を形成して 2 個のモノマー単位が形成される。環化重合性含フッ素ジエン (e) から形成されるモノマー単位が 2 個である

10

20

30

40

50

ことより、モノエンから形成される2価のモノマー単位と同様、このモノマーからは線状のポリマーが形成される。

【0042】

含フッ素メチレンジオキソラン系モノマー(b)、含フッ素ジオキソール系モノマー(c)および環化重合性含フッ素ジエン(e)からは、主鎖に環構造を有するポリマーが得られる。重合性不飽和基を有するモノマーから得られるポリマーの主鎖は炭素原子の連鎖からなる。この主鎖の炭素原子は重合性不飽和基の炭素原子から形成され、環化重合性ジエンのポリマーにおいても2個の重合性不飽和基の4個の炭素原子から主鎖が形成される。主鎖に環構造を有するとは、環を構成する炭素原子の少なくとも1個が主鎖の炭素原子であることを意味する。前記モノマーの構造が示すように、環は1または2個の酸素原子を有する炭素環であることが好ましい。含フッ素メチレンジオキソラン系モノマー(b)から形成されるモノマー単位ではジオキソラン環中の1個の炭素原子が主鎖の炭素原子となり、含フッ素ジオキソール系モノマー(c)から形成されるモノマー単位ではジオキソール環中の2個の炭素原子が主鎖の炭素原子となる。環化重合性含フッ素ジエン(e)から形成されるモノマー単位では重合性不飽和基の4個の炭素原子の内2~4個が環の炭素原子となる。連結基 Q^1 に酸素原子を有する場合は酸素原子と炭素原子からなる環が形成され、炭素原子のみからなる場合は炭素環が形成される。ジオキソラン環やジオキソール環を含めこれら酸素原子を有する場合もある炭素環を以下脂肪族環という。

10

【0043】

含フッ素ポリマー(A)は主鎖に脂肪族環を有する含フッ素ポリマーであることが好ましい。すなわち、含フッ素ポリマー(A-1)、含フッ素ポリマー(A-2)のいずれも主鎖に脂肪族環を有する含フッ素ポリマーであることが好ましい。この含フッ素ポリマーにおける全モノマー単位に対する脂肪族環を有するモノマー単位の割合は20モル%以上が好ましく、特に50モル%以上が好ましい。

20

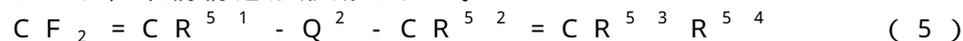
【0044】

前記のように含フッ素ポリマー(A)の少なくとも一部は架橋された含フッ素ポリマーであることが好ましい。架橋された含フッ素ポリマーである含フッ素ポリマー(A-2)は、前記のような線状ポリマーを形成するモノマーと重合性不飽和基を2個以上有するモノマー(ただし、環化重合性を有しないモノマー)を共重合して得られるポリマーが好ましい。重合性不飽和基を2個以上有するモノマーとしては架橋性含フッ素ジエンが好ましい。その他フッ素原子を有しないジエンやフッ素原子を有していてもよいポリエンを使用することもできる。

30

【0045】

架橋性含フッ素ジエンとしては下記式(5)で表される化合物が好ましい。このような含フッ素ジエンは、連結基 Q^2 の長さが短すぎるまたは長すぎるにより環化重合が困難なジエンである。このため2個の重合性不飽和基はそれぞれ他のモノマー分子と結合することより、架橋構造が形成される。



式(5)において、 R^{51} 、 R^{52} は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、塩素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を表し、 R^{53} 、 R^{54} は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子または塩素原子を表し、 Q^2 は連結基を表す。 R^{51} 、 R^{52} は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子または塩素原子であることが好ましく、 R^{53} 、 R^{54} はいずれもフッ素原子であることが好ましい。

40

【0046】

Q^2 は連結基であり、原子数で表したその長さ(側鎖原子を除く)は1または5以上であり、5~16であることが好ましく、6~12であることが最も好ましい。連結基は炭素原子または炭素原子と酸素原子とからなることが好ましく、酸素原子が存在する場合は連結基の片末端または両末端に存在することが好ましい。炭素原子には水素原子、フッ素原子、塩素原子、メチル基などの炭素数2以下のアルキル基、トリフルオロメチル基やトリクロロメチル基などの炭素数2以下のハロアルキル基が結合していることが好ましい。好

50

ましい式(5)で表される化合物はパーフルオロの化合物であり、特に好ましい式(5)で表される化合物は下記式(5-1)で表される化合物(ただし、nは4~10の整数)である。



架橋性含フッ素ジエンとしてさらに他の構造の架橋性含フッ素ジエンを使用することもできる。例えば、上記式(5)における重合性不飽和基を他の重合性不飽和基含有有機基に置換した架橋性含フッ素ジエンがある。

【0047】

表面が含フッ素ポリマー(A)で被覆されたナノサイズの無機質微粒子からなる本発明の複合微粒子は、ナノサイズの無機質微粒子が界面活性剤の存在下に水性媒体中に分散している重合系中で含フッ素モノマーをシード重合法で重合することにより製造することができる。この方法により、シードである無機質微粒子の表面で含フッ素モノマーが重合し、無機質微粒子の表面に含フッ素ポリマー(A)の層が形成されて、複合微粒子が得られる。界面活性剤は無機質微粒子の表面に配位して無機質微粒子を含むミセルが形成され、含フッ素モノマーはこのミセル内に取り込まれてその中で重合する。また、界面活性剤は水性媒体中で無機質微粒子が安定に分散した状態を保つためにも必要である。

10

【0048】

無機質微粒子は通常親水性であることより、疎水性の含フッ素モノマーはミセル内に取り込まれにくい。また、ミセル内で無機質微粒子と含フッ素モノマーの親和性が低いことより含フッ素モノマーが取り込まれたミセルの安定性が低い。さらに、含フッ素モノマーは通常モノマーに比較して高い疎水性を有するため、通常界面活性剤では良好なミセルが形成されにくい。このような問題があることより、界面活性剤は通常よりはるかに高い疎水性基を有する界面活性剤であることが好ましい。さらに、無機質微粒子は予め表面が疎水化されていることが好ましい。無機質微粒子表面の疎水化の程度も通常よりはるかに高いことが好ましい。

20

【0049】

無機質微粒子表面の疎水化は、疎水性基を有するカップリング剤で無機質微粒子表面を修飾することにより行うことが好ましい。疎水性基を有するカップリング剤としては、シランカップリング剤やチタンカップリング剤などがあり、疎水性基である有機基と水酸基や加水分解して水酸基となる基とが結合したケイ素化合物やチタン化合物などからなる。加水分解して水酸基となる基としては、アルコキシ基、アシル基、アミノ基などがあり、特に炭素数4以下のアルコキシ基が好ましい。疎水性基としては長鎖炭化水素基やフッ素化炭化水素基含有有機基(以下、含フッ素疎水性基という)などが好ましく、メタクリロイルオキシアルキル基などの重合性不飽和基を有する有機基であってもよい。好ましいカップリング剤はシランカップリング剤である。以下、含フッ素疎水性基を有するシランカップリング剤をフッ素系シランカップリング剤ともいう。

30

【0050】

本発明において好ましいカップリング剤は、疎水性基として長鎖炭化水素基や含フッ素疎水性基を有する下記式(6)で表されるシランカップリング剤である。



40

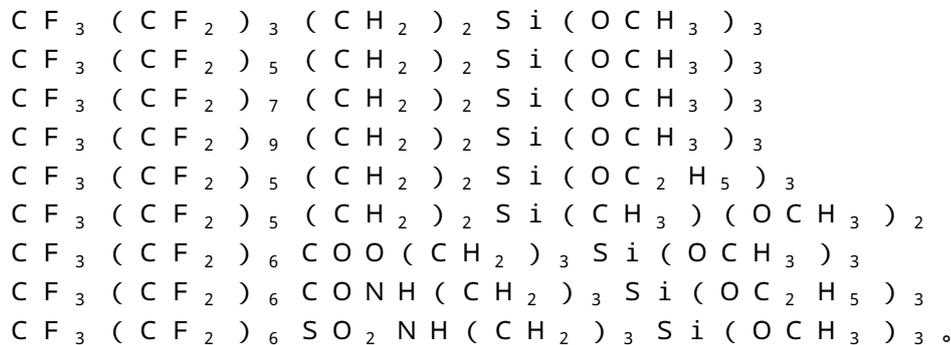
式(6)において、 $R^{6-1} - (CH_2)_p$ は長鎖炭化水素基または含フッ素疎水性基、 R^{6-2} は炭素数4以下のアルキル基、 R^{6-3} は炭素数4以下のアルキル基または炭素数6以下のアルコキシアルキル基、pは2~4の整数、kは0~2の整数を表す。 R^{6-2} はメチル基またはエチル基が好ましく、 R^{6-3} はメチル基またはエチル基が好ましく、pは2または3が好ましく、kは0または1が好ましい。 $R^{6-1} - (CH_2)_p$ が長鎖炭化水素基の場合、その炭素数は6~20が好ましい。

【0051】

特に好ましい式(6)で表されるシランカップリング剤は $R^{6-1} - (CH_2)_p$ が含フッ素疎水性基であるフッ素系シランカップリング剤である。この場合、 R^{6-1} はフルオロアルキル基、炭素原子間にエーテル性酸素原子を有するフルオロアルキル基、またはこれら

50

フルオロアルキル基と連結基が結合した基を表す。フルオロアルキル基としては炭素数4以上、特に4～16、の直鎖状パーフルオロアルキル基（以下、R_f基ともいう）が好ましい。炭素原子間にエーテル性酸素原子を有するフルオロアルキル基としては炭素数6以上、特に6～20、の分岐状（トリフルオロメチル基からなる分岐が好ましい）や直鎖状のパーフルオロアルキル基の炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する、エーテル性酸素原子の数が1～6のパーフルオロ基が好ましい。連結基としては、-COO-、-COS-、-CONH-、-SO₂NH-、-CH₂CH₂S-などがある。具体的なフッ素系シランカップリング剤としては、例えば以下のR_f基含有化合物がある。



【0052】

無機質微粒子の表面を修飾する方法は、通常、無機質微粒子の分散液にカップリング剤を添加し、カップリング剤が無機質微粒子に反応させる方法が使用される。シランカップリング剤のような加水分解性の基を有するカップリング剤を使用する場合には、分散液を酸性化するなどの方法で加水分解を促進することが好ましい。フッ素系シランカップリング剤などの疎水性の高いカップリング剤で修飾を行う場合には、無機質微粒子の分散液における液状媒体はアルコールなどの有機溶媒であることが好ましい。無機質微粒子の有機溶媒分散液に酸性水溶液を少量添加した後、カップリング剤を添加し、加熱撹拌を行って表面修飾することが好ましい。無機質微粒子に対するカップリング剤の量は、特に限定されるものではないが、0.1～50質量%が好ましく、特に1～30質量%が好ましい。

【0053】

無機質微粒子を水性媒体中に分散させ含フッ素モノマーをその表面で重合させるために界面活性剤の使用が必須である。界面活性剤としてはアニオン性界面活性剤やノニオン性界面活性剤が好ましい。アニオン系界面活性剤の親水基としてはカルボン酸塩、硫酸エステル塩、リン酸塩、ホスホン酸塩などがあり、カルボン酸塩が好ましい。対イオンとしては、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオンなどがある。本発明においては特にカルボン酸のアンモニウム塩が好ましい。金属イオンは複合微粒子中に残存すると含フッ素ポリマーの物性に悪影響を与えるおそれがあり、また用途によっては用途先に不都合を来たすおそれがある（例えば、半導体関連用途では材料中のアルカリ金属イオンの残存は好ましくない）。

【0054】

前記のように界面活性剤としては通常よりはるかに高い疎水性基を有する界面活性剤であることが好ましい。このような界面活性剤としては含フッ素疎水性基を有する界面活性剤（以下、フッ素系界面活性剤という）があり、特にアニオン性フッ素系界面活性剤やノニオン性フッ素系界面活性剤が好ましい。フッ素系界面活性剤は疎水性基としてフッ素化炭化水素基を有する界面活性剤であり、このような疎水性基としては、前記式(6)で表される化合物におけるフッ素化炭化水素基と同様のフッ素化炭化水素基がある。フッ素系界面活性剤としてはR_f基や炭素原子間にエーテル性酸素原子を有するフルオロアルキル基を含有する界面活性剤が好ましく、特にR_f基含有カルボン酸の塩やR_f基とポリオキシエチレン鎖とを有するノニオン性界面活性剤が好ましい。特に好ましいフッ素系界面活性剤は、R_f基含有カルボン酸のアンモニウム塩やR_f基含有カルボン酸のアルカノールアミン塩などのアミン塩である。具体的なR_f基を有するフッ素系界面活性剤としては以下のような化合物がある（ただし、qは1以上の整数）。

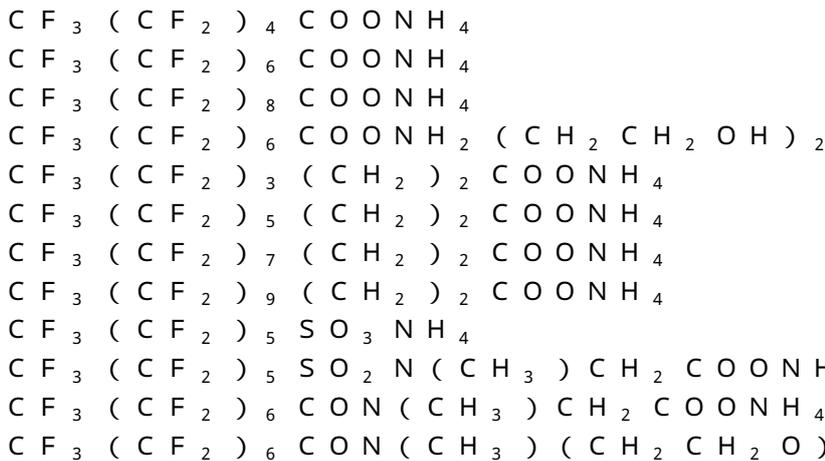
10

20

30

40

50



10

水性媒体としては水単独が好ましいが、少量の水溶性有機溶媒を含有する水を使用することができる。前記のように無機質微粒子としては通常液状媒体に分散した無機質微粒子や修飾無機微粒子が使用される。液状媒体が水である場合、そのままこの液状媒体を水性媒体として使用できる。液状媒体が水以外の場合、液状媒体を水に置換して使用する。例えば、有機溶媒に分散した無機微粒子の場合、有機溶媒分散液に水を加え、その後有機溶媒を除去することにより安定な水分散液が得られる。水置換を行うためには、有機溶媒は水の沸点よりも低い沸点を有し、かつ水溶性の有機溶媒であることが好ましい。例えば、メタノールやエタノールなどの水溶性アルコールが好ましい。液状媒体を除去して無機質微

20

【0055】

界面活性剤が表面に配位した無機質微粒子が水性媒体中に分散した分散液を製造する方法は特に限定されない。通常、界面活性剤含有水性媒体に無機質微粒子の分散液を添加する方法、無機質微粒子の分散液に界面活性剤を添加する方法、などを使用できる。無機質微粒子の分散液の液状媒体が有機溶媒である場合は、界面活性剤含有水性媒体にこの有機溶媒分散液を加え、その後有機溶媒を除去して水置換することができ、また、有機溶媒分散液に界面活性剤を添加した後水性媒体を加えその後有機溶媒除去を行うこともできる。

30

【0056】

界面活性剤の使用量は、通常無機質微粒子の使用量に従う。しかし、無機質微粒子の粒子径によりその表面積が異なるなど、必ずしも無機質微粒子の使用量のみで限定されるものではない。少なくとも安定なミセルが形成される量以上で、かつ無機質微粒子が包含されていないミセルができるだけ少なくなるような量が採用される。通常は無機質微粒子に対して10～75質量%が好ましく、特に20～50質量%が好ましい。

【0057】

上記のようにして得られた無機質微粒子分散水性媒体に含フッ素モノマーを加え、無機質微粒子表面で含フッ素モノマーを重合して表面が含フッ素ポリマー(A)で被覆された複合微粒子を得る。含フッ素モノマーは通常ラジカル重合により重合される。ラジカル重合のためにラジカル発生剤が重合開始剤として使用される。本発明においては、ラジカル発生剤としては油溶性ラジカル発生剤の使用が好ましい。前記文献に記載の非フッ素系ポリマーを被覆した無機質微粒子をシード重合で製造する場合は水溶性ラジカル発生剤が使用されている。しかし、含フッ素モノマーをシード重合する場合はモノマーの疎水性が高いため水溶性ラジカル発生剤が含フッ素モノマー中に溶解しがたく、フッ素モノマーを重合させることが困難な場合がある。ただし、水に溶解したラジカル発生剤から発生したラジカルがミセルに移行しやすい場合はフッ素モノマーを重合させることができると考えられる。

40

【0058】

本発明においてラジカル発生剤としては油溶性のパeroxideやアゾ化合物が好ましい

50

。また、必要によりアミン類などの促進剤を併用することもできる。油溶性のラジカル発生剤としては、具体的には、例えば、パーオキシカーボネート類、ヒドロパーオキシド類、ジアシルパーオキシド類、ケトンパーオキシド類などの有機パーオキシド類、2, 2'-アゾビス-(2, 4-ジメチルバレロニトリル)などのアゾ化合物などがある。また、ポリフルオロジアシルパーオキシド類などの含フッ素パーオキシドも使用できる。好ましくはパーオキシカーボネート類、ヒドロパーオキシド類、ジアシルパーオキシド類などの有機パーオキシド類が使用される。

【0059】

無機質微粒子分散水性媒体に含フッ素モノマーを加える場合、重合開始剤は予め含フッ素モノマーに溶解し、このモノマー溶液を水性媒体に添加することが好ましい。含フッ素モノマーが気体の場合、予め重合開始剤を混合して用いることは容易ではないが、重合開始剤を予め少量の疎水性有機溶媒に溶解して水性媒体に添加することができる。本発明では、少なくとも一部の含フッ素モノマーは液状の含フッ素モノマーであることが好ましい。重合開始剤はこの液状含フッ素モノマーに溶解して用いることが好ましい。含フッ素モノマーとともに液状の非フッ素系モノマーを併用する場合は重合開始剤をこの非フッ素系モノマーに予め溶解して使用することもできる。

10

【0060】

重合開始剤を溶解した液状の含フッ素モノマーは水性媒体中の無機質微粒子の表面に取り込まれて、その場で重合することが必要である。含フッ素モノマーを無機質微粒子の表面に取り込ませるために、水性媒体中に添加された含フッ素モノマーを無機質微粒子に十分に接触させるとともに、無機質微粒子を含まない含フッ素モノマーの液滴が少なくかつ多数の無機質微粒子を含んだ液滴が生じないように、含フッ素モノマーを水性媒体中に分散させる必要がある。このためには、含フッ素モノマーを充分微細な粒子となるように水性媒体中に分散させる必要があり、その具体的手段としては、含フッ素モノマーを添加した水性媒体を、含フッ素モノマーが微細な粒子となるように充分激しく攪拌する、超音波を照射して含フッ素モノマーを分散させる、高圧乳化機により分散させる、などの分散手段がある。特に、攪拌下に超音波を照射して分散する手段の使用が好ましい。気体状の含フッ素モノマーは無機質微粒子の表面に液状の含フッ素モノマーなどの疎水性層が存在するとその取り込まれるため、気体状の含フッ素モノマーを分散させるための特別な手段は通常必要としない。なお、含フッ素モノマーを水性媒体に分散させる工程においては重合開始剤が反応しない温度下で行われることが好ましく、そのため重合温度が低い場合は冷却しながら分散を行うことが好ましい。

20

30

【0061】

含フッ素モノマーを分散した後含フッ素モノマーの重合を行う。重合は重合開始剤の反応温度以上、すなわちラジカル発生剤の場合はラジカル発生剤が開裂してラジカルが生じる温度以上、で行われる。ラジカル発生剤の半減期が3~10時間程度となる温度で重合を行うことが好ましい。重合は常圧下で行うことができ、加圧下または減圧下で行うこともできる。重合温度は、特に限定されるものではないが、0~100が適当であり、20~95が好ましい。特に好ましい重合温度は30~80である。

【0062】

シェル部分が多層構造の含フッ素ポリマー(A)を含む複合微粒子を製造する場合は、重合を多段で行い、各重合段階でモノマーの種類を変えることによりポリマーの多層構造を形成することができる。モノマーの種類を変えるとは、複数のモノマーを共重合させる場合はモノマーの共重合割合を変えることも意味する。前記と同様の方法でモノマーの重合を行って無機質微粒子の表面にポリマーの層を形成し、前段の重合が終了した後新たにモノマーを水性媒体に添加し前段と同様に重合を行うことが好ましい。新たなモノマーが液状のモノマーである場合は前記のように重合開始剤を溶解したモノマーを充分微細な粒子となるように水性媒体中に分散させ、前段の重合により生成したポリマー被覆無機質微粒子の表面に新たなモノマーを取り込ませて重合を行い第2のポリマー層を形成することが好ましい。同様な重合を繰り返すことにより3層以上のポリマー層を有する無機質微粒子

40

50

を得ることができる。なお、新たなポリマー層を形成する前のポリマー被覆無機質微粒子は水性媒体中に安定に分散していることが好ましい。ポリマー被覆無機質微粒子の径が大きくなっていくと分散安定性が低下する傾向があり、分散安定性の低いポリマー被覆無機質微粒子が分散した水性媒体中で新たな重合を行うことは困難が伴いやすい。したがって、最終的に大きな径の複合微粒子を製造する場合は最外層のポリマー層の厚さを厚くすることによって製造することが好ましい。

【0063】

本発明の複合微粒子の大きさは特に限定されない。しかし、複合微粒子は特定の大きさの無機質微粒子の表面を含フッ素ポリマー(A)で被覆したものであることより、その大きさを複合微粒子中の無機質微粒子の割合で表した場合には複合微粒子中の無機質微粒子の割合は1~90質量%である。より好ましい割合は3~70質量%である。その割合が90質量%を超える場合には、無機質微粒子の表面が含フッ素ポリマー(A)で充分被覆されず、複合微粒子が凝集し易くなりまた有機ポリマーとの親和性が不充分となりやすい。また、たとえ被覆されていたとしても、被覆ポリマーが剥離しやすい。さらに、その割合が1質量%未満場合には、複合微粒子の利用において無機質微粒子に由来する特性の発揮が困難となりやすい。

10

【0064】

複合微粒子における含フッ素ポリマー(A)が実質的に含フッ素ポリマー(A-2)のみからなる場合、この複合微粒子における無機質微粒子の割合は5~90質量%が好ましく、特に10~70質量%が好ましい。複合微粒子における含フッ素ポリマー(A)が含フッ素ポリマー(A-1)と含フッ素ポリマー(A-2)からなる場合、この複合微粒子における無機質微粒子の割合は1~70質量%が好ましく、特に3~50質量%が好ましい。この複合微粒子中の含フッ素ポリマー(A-1)と含フッ素ポリマー(A-2)の比は特に限定されるものではないが、無機質微粒子と含フッ素ポリマー(A-2)の合計に対する無機質微粒子の割合が90質量%以下となる量の含フッ素ポリマー(A-2)を含むことが好ましい。

20

【0065】

本発明の複合微粒子は、水性媒体や他の液状媒体に分散した分散体の形態で成形材料として種々の用途に使用し得る。また、液状媒体と分離して得られる粉末の形態で成形材料として種々の用途に使用し得る。

30

【0066】

複合微粒子が液状媒体に分散された分散体は、必要に応じ他の添加成分を分散ないし溶解させて、コーティング剤としてコーティング、キャスト成形などの用途に使用し得る。他の添加成分としては後述マトリックスポリマーやマトリックスポリマーとなり得る硬化性樹脂などのバインダーなどがある。液状媒体としては、複合微粒子の製造に使用された水性媒体に限られず、他の液状媒体を使用することができる。たとえば、溶媒置換法や粉末化した複合微粒子を液状媒体に分散させる方法などで種々の液状媒体を使用した分散体を製造し得る。液状媒体としては、複合微粒子表面のポリマーに親和性のある液状媒体が好ましい。複合微粒子表面のポリマーが含フッ素ポリマー(A)の場合、疎水性の高い液状媒体、たとえばフッ素系溶媒などが好ましい。液状媒体が含フッ素ポリマーを溶解しやすい液状媒体であっても、複合微粒子表面のポリマーが架橋ポリマーである場合には無機質微粒子表面が露出するなどのおそれはない。

40

【0067】

複合微粒子の粉末は前記製法で得られた複合微粒子分散水性媒体から複合微粒子を分離することにより得られる。必要により、洗浄等を行って、複合微粒子を精製し得る。複合微粒子の粉末は各種成形材料として使用し得る。この場合、複合微粒子中の無機質微粒子の割合は1~50質量%であることが好ましく、特に1~20質量%であることが好ましい。またこの場合、複合微粒子は少なくとも表面層のポリマーは架橋されていないポリマーであることが成形性の面で好ましく、特に無機質微粒子の表面に接した層を除き、ポリマーのほとんどの部分は含フッ素ポリマー(A-1)からなることが好ましい。

50

【0068】

複合微粒子の粉末はまた他の材料と複合化して各種成形材料として使用できる。特に各種ポリマーに配合し成形材料として使用することが好ましい。各種ポリマー（以下マトリックスポリマーという）としては含フッ素ポリマー（A-1）やそれと同種の含フッ素ポリマーが好ましいが、これに限定されない。複合微粒子の粉末とマトリックスポリマーとを複合した成形材料においては、複合微粒子とマトリックスポリマーの合計に対する複合微粒子中の無機質微粒子の割合は0.1～30質量%であることが好ましく、特に1～20質量%であることが好ましい。成形材料中には複合微粒子とマトリックスポリマー以外に種々の添加剤を配合することもでき、その配合量は添加剤の種類や配合目的に応じて選択され、特に限定されるものではない。

10

【0069】

またこの用途に使用する複合微粒子中の無機質微粒子の割合は複合微粒子とマトリックスポリマーの量比によって1～90質量%から選択される。マトリックスポリマーに複合微粒子を配合する主たる目的が無機質微粒子の均一な配合である場合には比較的高い無機質微粒子割合の複合微粒子を使用することが好ましい。また、比較的高い無機質微粒子割合の複合微粒子における実質的にすべての含フッ素ポリマー（A）は含フッ素ポリマー（A-2）であることが好ましい。比較的高い無機質微粒子割合の複合微粒子としては、無機質微粒子の割合が30～90質量%、特に50～70質量%の複合微粒子が好ましい。

【0070】

上記マトリックスポリマーとしての含フッ素ポリマーとしては、たとえば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、テトラフルオロエチレン/パーフルオロアルキルビニルエーテル系コポリマー（PFA）、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン系コポリマー（FEP）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリフッ化ビニル、エチレン/テトラフルオロエチレン系コポリマー（ETFE）、エチレン/クロロトリフルオロエチレン系コポリマー（ECTFE）などの汎用含フッ素ポリマーのほか、熱可塑性含フッ素エラストマーや軟質含フッ素ポリマーなどがある。

20

【0071】

また、含フッ素ポリイミド樹脂や含フッ素エポキシ樹脂などの含フッ素硬化性樹脂にこの複合微粒子の粉末を配合することができる。さらに前記した含フッ素メチレンジオキソラン系モノマー（b）、含フッ素ジオキソール系モノマー（c）、環化重合性含フッ素ジエン（e）などのモノマーに由来する単位を含む含フッ素ポリマー、すなわち主鎖に脂肪族環を有する含フッ素ポリマー、に配合することもできる。好ましい含フッ素ポリマーは熱可塑性含フッ素ポリマーである。

30

【0072】

複合微粒子の粉末はまた含フッ素ポリマー以外の熱可塑性や硬化性のポリマーからなるマトリックスポリマーに配合して使用し得る。また、硬化してマトリックスポリマーとなり得る硬化性樹脂に配合し得る。たとえば、ポリオレフィン、ポリアステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリアリーレンエーテル、ポリアリーレンチオエーテル、ポリスルホン、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、硬化性ポリイミド樹脂などがある。

40

【0073】

複合微粒子の粉末とマトリックスポリマーを含む成形材料は加熱成形、加熱加圧成形、押し出し成形、射出成形などの各種成形法で成形物とすることができる。複合微粒子中のポリマーの少なくとも一部が架橋されたポリマーである場合、マトリックスポリマーが熔融して成形される成形法であっても複合微粒子中の架橋されたポリマーは熔融することがなく、複合微粒子中の無機質微粒子表面が露出して熔融マトリックスポリマーに接するおそれは少ない。したがって、熔融成形においても複合微粒子は非熔融性の充填剤として機能し、無機質微粒子の凝集や偏在がなく、無機質微粒子がマトリックスポリマー中に均一に単分散した成形物が得られる。

【0074】

50

さらに、官能基を有するポリマーの表面層を有する複合微粒子を使用することにより、マトリックスポリマーに対する親和性を向上させることもでき、複合微粒子表面の官能基のないポリマーとマトリックスポリマーとの親和性が低い場合でも両者の親和性を向上させ、両者を相分離させることなく均一に混合することもできる。官能基を有するポリマーとしては、たとえば前記 -SO₂F や -COOR^{2 5} などの官能基を有する含フッ素ビニルエーテル系モノマー (d) の単位を有する含フッ素ポリマー (A) がある。

【0075】

本発明の複合微粒子を含有する成形材料 (複合微粒子からなるものや複合微粒子とマトリックスポリマーとからなるもの) から得られるポリマー成形体は、無機質微粒子に由来する機能を発揮し得るポリマー成形体となる。たとえば、シリカ微粒子を含む複合微粒子の配合は、ポリマー成形体の剛性や強度の向上、熱膨張率の低減、耐熱性の向上などの物理的特性の向上に有効である。酸化亜鉛、酸化セリウム、チタニアなどの微粒子を含む複合微粒子の配合はポリマー成形体に紫外線吸収能を付与でき、アンチモンドープ酸化スズやスズドープ酸化インジウムなどの微粒子を含む複合微粒子の配合はポリマー成形体に赤外線吸収能を付与できる。また、チタニアやジルコニアなどの微粒子を含む複合微粒子の配合はポリマー成形体の屈折率を高めることができ、金属微粒子を含む複合微粒子の配合はポリマー成形体の熱伝導率を高めることができる。YAGなどの希土類元素含有金属酸化物やZnSなどのカルコゲン化合物に銅、セリウム、アルミニウム、ユーロピウムなどをドープしたものは蛍光体として知られており、この蛍光体からなる無機質微粒子を含む複合微粒子の配合はポリマー成形体は青色LEDや近紫外光LEDからの発光を吸収してRGB光に変換する働きがある。

【0076】

マトリックスポリマーとしては特に架橋していない含フッ素ポリマーが好ましい。特に前記した含フッ素オレフィン類 (a)、含フッ素メチレンジオキシラン系モノマー (b)、含フッ素ジオキソール系モノマー (c)、含フッ素ビニルエーテル系モノマー (d)、環化重合性含フッ素ジエン (e) などのモノマーに由来する単位のを含む含フッ素ポリマーが好ましい。さらに好ましくは、含フッ素メチレンジオキシラン系モノマー (b)、含フッ素ジオキソール系モノマー (c) または環化重合性含フッ素ジエン (e) に由来する単位を全繰返し単位の20モル%以上 (特に50モル%以上) 含む含フッ素ポリマーが好ましい。この含フッ素ポリマーが他の繰返し単位を含む場合はテトラフルオロエチレンなどの含フッ素オレフィン類 (a) や含フッ素ビニルエーテル系モノマー (d) が好ましく、含フッ素ビニルエーテル系モノマー (d) としては官能基を有する化合物であってもよい。以下この含フッ素ポリマーを含フッ素ポリマー (B) という。含フッ素ポリマー (B) は主鎖に脂肪族環構造を有していることより他の含フッ素ポリマーに比較して透明性が高く、透明フッ素樹脂として知られているポリマーであり、光学用途にも使用される含フッ素ポリマーである。

【0077】

複合微粒子における含フッ素ポリマー (A) やマトリックスポリマーである含フッ素ポリマー (B) は実質的にパーフルオロポリマーであることが好ましい。従来、パーフルオロポリマーに無機質微粒子を凝集なく均一に配合することは困難であった。本発明の複合微粒子を配合することによりパーフルオロポリマーに無機質微粒子を凝集なく均一に配合することが可能となり、比較的少量の無機質微粒子の配合によって無機質微粒子配合による特性を発揮させることができる。

【0078】

パーフルオロポリマーやフッ素含有量の高い含フッ素ポリマーは絶縁材料として低誘電性 (低誘電率、低誘電正接)、電気絶縁性、耐熱性などに優れた特性を有し、特に高周波用絶縁材料として知られている。そのため、たとえば、電子回路基板、LSI素子基板、電子部品、電線被覆などにおける絶縁材料として使用される。しかし代表的パーフルオロポリマーであるPTFEは剛性が低く、熱膨張率が高いなど機械的特性が充分ではない。機械的特性改良のためは比較的多量のガラス繊維やシリカなどの無機質充填材などを配合が

必要となり、その結果低誘電性が犠牲となる。本発明の複合微粒子をフッ素含有量の高い含フッ素ポリマー、特にパーフルオロポリマー、に配合した材料は、比較的少量の無機質微粒子の配合により剛性や熱膨張率などの機械的特性が改良され、したがって低誘電性特性の低下も少ないという特徴を有する。また、上記以外の機械的特性、電気的特性、成形性、加工性、耐熱性、化学的安定性、低吸水性などの含フッ素ポリマー本来の特性の低下も少なくなる。また含フッ素ポリマー（B）が光学用途に使用される場合は、透明性等の光学的特性を低下させることも少なく、無機質微粒子配合の特性を発揮させることができる。

【0079】

シリカ微粒子を含む本発明の複合微粒子は特に低誘電率の電気絶縁材料用の材料として優れた特性を有する。含フッ素ポリマー（A）の割合が高い本発明複合微粒子の粉末はそのまま成形材料として使用して、加熱加圧成形、押出し成形、射出成形等でシート、フィルム、その他の成形物に成形できる。また、本発明複合微粒子の粉末を含フッ素ポリマー（B）などのパーフルオロポリマーやフッ素含有量の高い含フッ素ポリマーに配合した成形材料を使用して同様な成形物に成形できる。これら成形物中の複合微粒子に由来するシリカの量は全含フッ素ポリマーに対して0.5～25質量%が好ましく、特に1～15質量%が好ましい。このような成形物は電子回路基板として優れた特性を有する。たとえば、主鎖に脂肪族環構造を有する含フッ素ポリマー（A）を有する複合微粒子と含フッ素ポリマー（B）からなるマトリックスとを組み合わせた成形材料より電子回路基板等に有用な成形物を得ることができる。

【0080】

以下本発明を実施例により具体的に説明する。以下の例において「%」は特に言及しない限り質量%を示す。複合微粒子中の無機質微粒子の含有割合は熱重量分析（TGA）による600 昇温後の残存重量から求めた含有割合である。また、使用した原材料は以下のとおりである。

【0081】

フルオロアルキルシランA： $C_6F_{13}CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ （GE東芝シリコン社製TSL8257）。

【0082】

フッ素系界面活性剤A： $C_8F_{17}CH_2CH_2COONH_4$ 。

【0083】

PBVE： $CF_2=CFOCF_2CF_2CF=CF_2$ ；パーフルオロ（3-ブテニルビニルエーテル）。

【0084】

HMDVE： $CF_2=CFO(CF_2)_6OCF=CF_2$ ；パーフルオロ（ヘキサメチレンジビニルエーテル）。

【0085】

IPP： $((CH_3)_2CHOCOO)_2$ ；ジイソプロピルパーオキシジカーボネート。

【0086】

PBTHF：パーフルオロ（2-ブチルテトラヒドロフラン）。

【0087】

TFE：テトラフルオロエチレン。

【0088】

【実施例】

（実施例1）

平均粒径20nmの球状シリカが分散したオルガノシリカゾル（ SiO_2 含量20%、エタノール溶液、触媒化成社製）3.0gと2%塩酸0.04gの混合液にフルオロアルキルシランA0.233gを攪拌しながら添加した。滴下後、60 に昇温して3時間攪拌することにより表面修飾シリカ微粒子を含有するシリカゾルを調製した。

【0089】

次に、イオン交換水150gにフッ素系界面活性剤A0.75gを溶解した水溶液中に上記で得られたシリカゾル全量を滴下攪拌した。エバポレーターを用いてエタノールを減圧留去した後、PBVE0.74gおよびHMDE0.037g、重合開始剤としてIPP0.007gの混合液を添加し、攪拌しながら5分間超音波照射して十分に分散させた。リン酸水素ナトリウムを少量添加してpHを4~5に調整したのち200ccガラス製反応器に移して、攪拌しながら40℃で20時間重合させた。

【0090】

冷却後、内容物を取り出し凍結凝集させた。凝集物をメタノールで洗浄した後、100℃真空乾燥を行い白色粉体を1.05g得た。得られた複合微粒子のシリカ含量は65%であった。また、この粉末はPBTHF中に均一分散することを確認した。 10

【0091】

(実施例2)

実施例1と同一の原材料を使用し、同一の方法、同一の条件でPBVE/HMDEの重合を行った。重合を40℃で20時間行った後室温に冷却し、PBVE7.6gおよびIPP0.04gの混合液を反応器に添加して、攪拌しながら超音波照射により均一な溶液とした。その後再び40℃に昇温し、攪拌しながら20時間反応させた。その後、凝集・乾燥して5.5gの白色粉体を得た。

【0092】

得られた複合微粒子は、直径20nmのシリカ微粒子の表面が2層のフッ素樹脂で被覆されており、内層がHMDEで架橋されたPBVEの重合体で、外層がPBVEの単重合体であると考えられる。この複合微粒子のシリカ含量は8%でPBTHF中に均一分散することを確認した。 20

【0093】

得られた粉体をプレス成形機を用いて270℃でフィルム化し、厚さ約250μmのフィルムを製造した。このフィルムの透明度は良好で、シリカ微粒子が均一分散していることが示唆された。アップの屈折率計を用いてD線の屈折率を測定したところ1.353であった。また、このサンプルを用いて、誘電率/誘電正接を測定したところ10MHzで2.32/0.002、1GHzで2.30/0.005であり低誘電特性であることが確認できた。引張強度・伸度の測定を行ったところ、弾性率1700MPaでベースのフッ素樹脂であるPBVE重合体の弾性率1400MPaよりも大きな値であり、わずかな量のシリカの複合化により硬さが増していることがわかった。また、降伏応力38MPa、破断伸度5%で靱性も保持していることが確認された。 30

【0094】

(実施例3)

HMDEを使用せずBVE8.30gとIPP0.042gを使用する以外は実施例1と同一の原材料を使用し、同一の方法、同一の条件でPBVEの重合を行い、白色粉体6.23gを得た。得られた複合微粒子のシリカ含量は7%であった。

【0095】

得られた粉末を使用して270℃でプレス成形してフィルムを作成し、誘電率/誘電正接を測定したところ10MHzで2.27/0.002、1GHzで2.25/0.005であり低誘電特性であることが確認できた。引張強度・伸度の測定を行ったところ、弾性率1730MPaであり、伸度1.7%で破断した。 40

【0096】

(実施例4)

平均粒径22nmのチタニアが分散したオルガノチタニアゾル(TiO₂含量45%、イソプロパノール溶液、テイカ社製)0.865gと2%塩酸0.015gの混合液にフルオロアルキルシランA0.072gを攪拌しながら添加した。滴下後、60℃に昇温して4時間攪拌することにより表面が修飾されたチタニア微粒子を含有するオルガノゾルを調製した。

【0097】

次に、イオン交換水170gにフッ素系界面活性剤A0.85gを溶解した水溶液中に上記オルガノチタニアゾルを滴下攪拌した。エバポレーターを用いてイソプロパノールを減圧留去した後、PBVE0.74gおよびHMDE0.030g、重合開始剤としてIPP0.007gの混合液を添加し、攪拌しながら5分間超音波照射して十分に分散させた。リン酸水素ナトリウムを少量添加してpHを4.2に調整したのち200ccガラス反応器に移して、攪拌しながら40で20時間重合させた。次いで、冷却後、さらにPBVE3.4gおよびIPP0.034gを添加して、攪拌しながら超音波照射により均一な溶液とした後、再び、40で20時間反応した。

【0098】

冷却後、内容物を取り出し凍結凝集させた。凝集物をメタノールで洗浄した後、100真空乾燥を行い白色粉体を1.05g得た。得られた複合微粒子のチタニア含量は5%であった。得られた粉体を270でプレス成形してフィルムを製造した。得られたフィルムの誘電率/誘電正接を測定したところ、10MHzで2.94/0.007、1GHzで2.91/0.001で誘電正接は低い値を保持したままで誘電率がベース樹脂のもの(2.1)より高くなっていた。また、得られた粉末はPBTHF中に均一分散することを確認した。

【0099】

(実施例5)

平均粒径80nmのSrBaTiO₃がpH8.4に調整されたイオン交換水中に分散したゾル(SrBaTiO₃含量10%)4.0gとフッ素系界面活性剤A0.02g、フルオロアルキルシランA0.144gを混合して80、10時間反応した。次に、この反応液をフッ素系界面活性剤Aの0.5質量%水溶液と2%塩酸1.2gの混合液中に分散した。PBVE3.6gおよび重合開始剤としてIPP0.002gの混合液を添加し、攪拌しながら5分間超音波照射して十分に分散させた。リン酸水素ナトリウムを少量添加してpHを7.0に調整したのち200ccガラス反応器に移して、攪拌しながら40で20時間重合させた。

【0100】

冷却後、内容物を取り出し凍結凝集させた。凝集物をメタノールで洗浄した後、100真空乾燥を行い白色粉体を2.15g得た。得られた複合微粒子のチタニア含量は5%であった。得られた粉体を270でプレス成形してフィルムを製造した。得られたフィルムの誘電率/誘電正接を測定したところ、10MHzで3.04/0.001、1GHzで3.05/0.001で誘電正接は低い値を保持したままで誘電率がベース樹脂のもの(誘電率2.1)より高くなっていた。また、得られた粉末はPBTHF中に均一分散することを確認した。

【0101】

(実施例6)

実施例2で得られた複合微粒子をPBVE重合体の粉体と混合して、320で加圧成形して厚さ250μmのフィルムを作成した。このフィルムは半透明であり、シリカ含量は4.5%であった。このサンプルを用いて、誘電率/誘電正接を測定したところ10MHzで2.26/0.001、1GHzで2.25/0.002であり低誘電特性であることが確認できた。引張強度・伸度の測定を行ったところ、弾性率1600MPaでベースのフッ素樹脂であるPBVE重合体の弾性率1400MPaよりも大きな値であり、わずかな量のシリカ微粒子の存在により硬さが増していることがわかった。また、降伏応力40MPa、破断伸度10%で靱性も保持していることが確認された。

【0102】

【発明の効果】

本発明の製造方法により、ナノサイズの無機質微粒子をコアとし疎水性の高い含フッ素ポリマーをシェルとするコア/シェル状複合微粒子が得られる。得られた複合微粒子からなる粉末は、無機質微粒子が均一分散した含フッ素ポリマー成形物を製造するための成形

10

20

30

40

50

材料として優れ、成形物中の無機質微粒子含有量が比較的少量であっても無機質微粒子添加の効果が発揮される。同様に、得られた複合微粒子からなる粉末は各種ポリマー材料の添加剤として使用でき、かかる粉末を含む成形材料は、無機質微粒子添加効果を発揮させるに必要な添加量を少なくすることができることより、添加剤を多量に配合することにより生じる欠点を解消することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 J 5/00	C 0 8 J 5/00	C E R 4 J 0 3 7
C 0 8 L 101/00	C 0 8 J 5/00	C E Z
C 0 9 C 1/00	C 0 8 L 101/00	
C 0 9 C 3/08	C 0 9 C 1/00	
C 0 9 C 3/10	C 0 9 C 3/08	
	C 0 9 C 3/10	

Fターム(参考) 4J002 AA011 AA021 DE096 DE106 DE116 DE146 DE176 DJ006 DJ016 FB266
 FD016
 4J037 AA02 AA04 AA08 AA09 AA11 AA15 AA17 AA18 AA21 AA22
 AA25 CB23 CB26 CC12 CC14 CC21 CC22 CC23 CC27 CC29
 DD05 DD19 DD24 EE03 EE04 EE12 EE43 FF15