

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5169624号
(P5169624)

(45) 発行日 平成25年3月27日(2013.3.27)

(24) 登録日 平成25年1月11日(2013.1.11)

(51) Int. Cl.

F |

C08L	53/00	(2006.01)	C08L	53/00
C08K	3/32	(2006.01)	C08K	3/32
C09C	1/00	(2006.01)	C09C	1/00
C09C	3/10	(2006.01)	C09C	3/10
C08F	8/00	(2006.01)	C08F	8/00

請求項の数 4 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-216720 (P2008-216720)
(22) 出願日 平成20年8月26日 (2008. 8. 26)
(65) 公開番号 特開2010-53172 (P2010-53172A)
(43) 公開日 平成22年3月11日 (2010. 3. 11)
審査請求日 平成23年6月1日 (2011. 6. 1)

(73) 特許権者 000002897
大日本印刷株式会社
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(74) 代理人 100104499
弁理士 岸本 達人

(74) 代理人 100101203
弁理士 山下 昭彦

(72) 発明者 小倉 教弘
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72) 発明者 大日本印刷株式会社内

(72) 発明者 濑川 裕章
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

審査官 長谷川 大輔

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ナノ微粒子複合体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

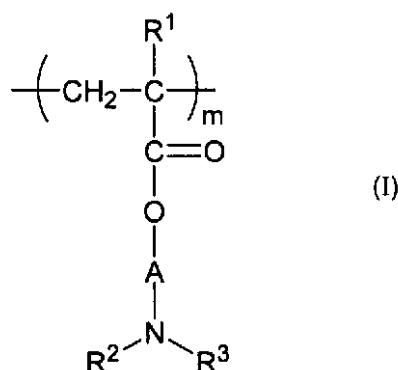
下記の工程 1 及び工程 2 を有するナノ微粒子複合体の製造方法。

工程1. 非水媒体中に、分散安定化剤として下記一般式(Ⅰ)で表される構成単位(1)と、下記一般式(Ⅱ)で表される構成単位(2)とを有し、さらに前記構成単位(1)が有するアミノ基と、下記一般式(Ⅲ)で表される重合性基を有する有機リン酸化合物とが塩を形成したプロック共重合体を溶解させた分散剤溶液に、微粒子を添加してナノ微粒子分散体を形成する分散工程

工程2. 前記ブロック共重合体を架橋させる架橋工程

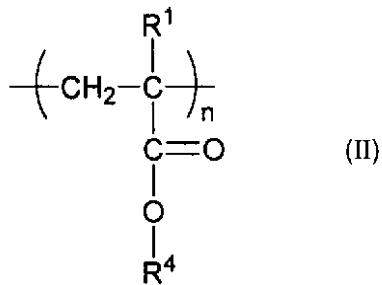
【化 1】

10

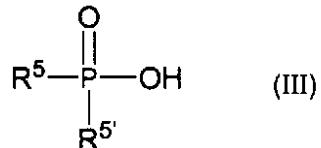


20

【化2】



【化3】



[式(I)～(III)中、R¹は、水素原子又はメチル基、R²及びR³は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1～8のアルキル基、Aは、炭素数1～8のアルキレン基、-[CH(R⁶)-CH(R⁷)-O]_x-CH(R⁶)-CH(R⁷)-又は-[CH₂)_y-O]_z-(CH₂)_y-で示される2価の基、R⁴は、炭素数1～18のアルキル基、ベンジル基、フェニル基、ビフェニル基、-[CH(R⁶)-CH(R⁷)-O]_x-R⁸又は-[CH₂)_y-O]_z-R⁸で示される1価の基である。R⁶及びR⁷は、それぞれ独立に水素原子、又はメチル基であり、R⁸は、水素原子、あるいは炭素数1～18のアルキル基、ベンジル基、フェニル基、ビフェニル基、-CHO、-CH₂CHO、又は-CH₂COOR^{1～2}で示される1価の基であり、R^{1～2}は水素原子又は炭素数が1～5のアルキル基である。

R⁵及びR^{5'}は、それぞれ独立に水素原子、水酸基、炭素数1～18のアルキル基、炭素数2～18のアルケニル基、ベンジル基、フェニル基、ビフェニル基、-[CH(R⁹)-CH(R¹⁰)-O]_a-R¹¹、又は-[CH₂)_b-O]_c-R¹¹、で示される1価の基である。R⁹及びR¹⁰は、それぞれ独立に水素原子、又はメチル基であり、R¹¹は、水素原子、あるいは炭素数1～18のアルキル基、炭素数2～18のアルケニル基、ベンジル基、フェニル基、ビフェニル基、-CHO、-CH₂CHO、-CO-CH=CH₂、-CO-C(CH₃)=CH₂、又は-CH₂COOR^{1～3}で示される1価の基であり、R¹³は水素原子又は炭素数が1～5のアルキル基である。但し、R⁵及びR^{5'}のうちいずれかは、炭素数2～18のアルケニル基、-[CH(R⁹)-CH(R¹⁰)-O]_a-R¹¹、又は-[CH₂)_b-O]_c-R¹¹で示される1価の基であり、且つ、R¹¹が、炭素数2～18のアルケニル基、-CO-CH=CH₂、又は-CO-C(CH₃)=CH₂である。

x及びaは1～18の整数、y及びbは1～5の整数、z及びcは1～18の整数を示す。m及びnは1～200の整数を示す。]

【請求項2】

前記架橋工程が、30～150で行われるものである請求項1に記載のナノ微粒子複合体の製造方法。

【請求項3】

前記有機リン酸化合物の前記重合性基が、(メタ)アクリロイル基、ビニル基、又はアリル基である請求項1又は2に記載のナノ微粒子複合体の製造方法。

【請求項4】

前記微粒子の平均粒径が、10～100nmの範囲内である請求項1乃至3のいずれか一項に記載のナノ微粒子複合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ナノ微粒子複合体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、ナノサイズの微粒子が、その平均粒径に応じて様々な産業において用いられている。例えば、平均粒径が数nm～数十nm程度の微粒子は、顔料、研磨剤、フィルム用フィラー、塗料用フィラー、磁性材料などに応用されている。このような産業において、微粒子の特性を有効に活用するためには、微粒子を凝集させないことが重要である。例えば、微粒子を他の材料で被覆した微粒子複合体として、マイクロカプセルが用いられている。

10

【0003】

従来、マイクロカプセルは、(i) 化学的製造方法、例えば、(a) 界面重合法(2種のモノマーもしくは反応物を分散相と連続相とに別々に溶解しておき、両者の界面において、モノマーを重合させて、壁膜を形成させる方法)、(b) 懸濁重合法(水性媒体中で芯物質を溶解させた水媒体中に水不溶のモノマーを添加して、攪拌し、乳化剤のミセルにモノマーを取り込ませ、ミセル内でモノマーを重合して壁膜を形成させる方法)、(c) in-situ重合法(液体または気体のモノマーと触媒、もしくは反応性の物質2種を連続相核粒子側のどちらか一方から供給して反応を起こさせ壁膜を形成させる方法)や、(ii) 物理化学的製造方法、例えば、(a) コアセルベーション(相分離)法(芯物質粒子を分散している高分子溶液を高分子濃度の高い濃厚相と希薄相に分離させ、壁膜を形成させる方法)、(b) 液中乾燥法(芯物質を壁膜物質の溶液に分散した液を調製し、この分散液の連続相が混和しない液中に分散液を入れて複合エマルジョンとし、壁膜物質を溶解している媒質を徐々に除くことで壁膜を形成させる方法)などによって製造されている。

20

【0004】

しかし、コアセルベーション法などの物理化学的製造方法では、化学的な架橋を利用せず、高分子化合物の溶解・析出を利用する製造方法であるため、耐熱性、耐溶剤性に劣るといった問題があった。また、化学的製造方法では、ナノオーダーでのカプセル化が難しく、粒径が100nm以下のものが得られない、主に水溶媒中で製造するため、溶媒の再置換、乾燥などの工程が付加的に必要となる、さらに重縮合反応、重付加反応などの反応条件が高温となる、といった問題があった。

30

【0005】

このような問題に対して、特許文献1では、上記界面重合法を改良し、非水媒体中で疎水性の繰り返し単位のブロックと親水性の繰り返し単位とを有するブロックポリマーを保護コロイドとして用いることで、2種類の反応性モノマーのうち、一方を芯物質と共に保護コロイド中に包含し、一方を上記保護コロイドが分散した溶媒中に添加することにより、上記保護コロイドの界面で、上記2種類の反応性モノマー同士を反応させる方法が開示されている。この方法によれば、上記反応性モノマーが上記保護コロイド内に包含されることにより、上述した化学的方法で見られるような粒径が大きくなりすぎるなどの問題を抑えることができる。しかしながら、上記方法では、非水媒体がアルカン類や芳香族炭化水素類に限られるといった問題があった。

40

【0006】

また、上記以外の微粒子複合体の製造方法としては、微粒子表面にポリマーをグラフト重合したものが提案されている(特許文献2、特許文献3)。しかしながら、上記方法では、粒子表面に官能基を有している必要があるため、芯物質が限定される、あるいは芯物質の表面改質が必要といった問題があった。

【0007】

【特許文献1】特開平7-246329号公報

【特許文献2】特開平5-339516号公報

【特許文献3】特開平8-302227号公報

50

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、このような状況下になされたものであり、ナノサイズの微粒子を均一かつ安定的に分散させ、かつ分散時の微粒子の平均粒径を小さく保つことができるナノ微粒子複合体の製造方法を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、非水媒体中に、分散安定化剤として特定の構造を有するブロック共重合体を溶解させた分散剤溶液に微粒子を添加し、該ブロック共重合体を架橋させることで、前記課題を解決し得ることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

10

【0010】

すなわち、本発明は、

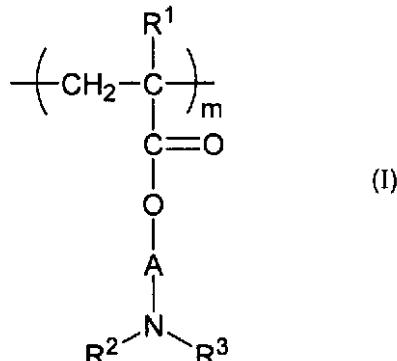
(1) 下記の工程1及び工程2を有するナノ微粒子複合体の製造方法、
工程1. 非水媒体中に、分散安定化剤として下記一般式(I)で表される構成単位(1)と、下記一般式(II)で表される構成単位(2)とを有し、さらに前記構成単位(1)が有するアミノ基と、下記一般式(III)で表される重合性基を有する有機リン酸化合物とが塩を形成したブロック共重合体を溶解させた分散剤溶液に、微粒子を添加してナノ微粒子分散体を形成する分散工程

20

工程2. 前記ブロック共重合体を架橋させる架橋工程

【0011】

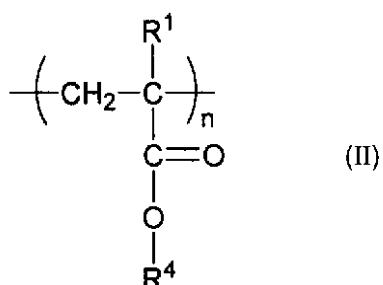
【化1】



30

【0012】

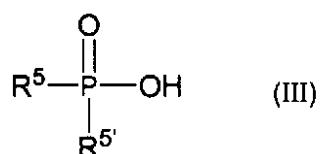
【化2】



40

【0013】

【化3】



50

[式(I)～(III)中、R¹は、水素原子又はメチル基、R²及びR³は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1～8のアルキル基、Aは、炭素数1～8のアルキレン基、-[CH(R⁶)-CH(R⁷)-O]_x-CH(R⁶)-CH(R⁷)又は-[CH₂)_y-O]_z-(CH₂)_y-で示される2価の基、R⁴は、炭素数1～18のアルキル基、ベンジル基、フェニル基、ビフェニル基、-[CH(R⁶)-CH(R⁷)-O]_x-R⁸又は-[CH₂)_y-O]_z-R⁸で示される1価の基である。R⁶及びR⁷は、それぞれ独立に水素原子、又はメチル基であり、R⁸は、水素原子、あるいは炭素数1～18のアルキル基、ベンジル基、フェニル基、ビフェニル基、-CHO、-CH₂CHO、又は-CH₂COOR^{1～2}で示される1価の基であり、R^{1～2}は水素原子又は炭素数が1～5のアルキル基である。

R⁵及びR^{5'}は、それぞれ独立に水素原子、水酸基、炭素数1～18のアルキル基、炭素数2～18のアルケニル基、ベンジル基、フェニル基、ビフェニル基、-[CH(R⁹)-CH(R¹⁰)-O]_a-R^{1～1}、又は-[CH₂)_b-O]_c-R^{1～1}、で示される1価の基である。R⁹及びR¹⁰は、それぞれ独立に水素原子、又はメチル基であり、R^{1～1}は、水素原子、あるいは炭素数1～18のアルキル基、炭素数2～18のアルケニル基、ベンジル基、フェニル基、ビフェニル基、-CHO、-CH₂CHO、-CO-CH=CH₂、-CO-C(CH₃)=CH₂、又は-CH₂COOR^{1～3}で示される1価の基であり、R^{1～3}は水素原子又は炭素数が1～5のアルキル基である。但し、R⁵及びR^{5'}のうちいずれかは、炭素数2～18のアルケニル基、-[CH(R⁹)-CH(R¹⁰)-O]_a-R^{1～1}、又は-[CH₂)_b-O]_c-R^{1～1}で示される1価の基であり、且つ、R^{1～1}が、炭素数2～18のアルケニル基、-CO-CH=CH₂、又は-CO-C(CH₃)=CH₂である。

x及びaは1～18の整数、y及びbは1～5の整数、z及びcは1～18の整数を示す。m及びnは1～200の整数を示す。]

(2)前記架橋工程が、30～150で行われるものである上記(1)に記載のナノ微粒子複合体の製造方法、

(3)前記有機リン酸化合物の前記重合性基が、(メタ)アクリロイル基、ビニル基、又はアリル基である上記(1)又は(2)に記載のナノ微粒子複合体の製造方法、及び

(4)前記微粒子の平均粒径が、10～100nmの範囲内である上記(1)～(3)のいずれかに記載のナノ微粒子複合体の製造方法、

を提供するものである。

【発明の効果】

【0014】

本発明の製造方法によれば、ナノサイズの微粒子を均一かつ安定的に分散させ、かつ分散時の微粒子の平均粒径を小さく保つことができるナノ微粒子複合体を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明のナノ微粒子複合体の製造方法は、工程1：非水媒体中に分散安定化剤として特定の構造を有するブロック共重合体を溶解させた分散剤溶液に、微粒子を添加してナノ微粒子分散体を形成する分散工程、及び工程2：前記ブロック共重合体を架橋させる架橋工程を有する。

以下、本発明のナノ微粒子複合体の製造方法の各工程について説明する。

【0016】

【工程1. 分散工程】

まず、本発明の工程1のナノ微粒子分散体を形成する分散工程について説明する。本工程は、非水媒体中に、下記一般式(I)で表される構成単位(1)と、下記一般式(II)で表される構成単位(2)とを有し、さらに該構成単位(1)が有するアミノ基と、下記一般式(III)で表される重合性基を有する有機リン酸化合物とが塩を形成したブロック共重合体(以下、塩型ブロック共重合体と称することがある。)が分散した分散剤溶

10

20

30

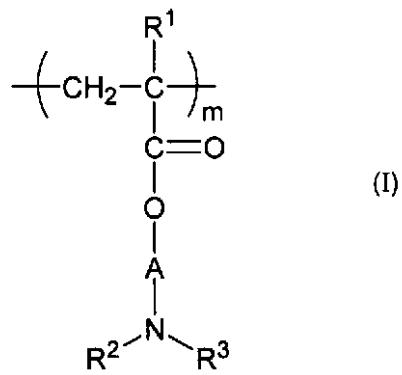
40

50

液に、微粒子を添加することによりナノ微粒子分散体を形成する工程である。

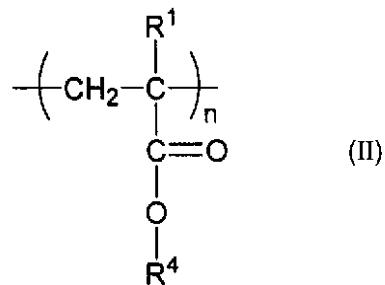
〔 0 0 1 7 〕

【化 4】



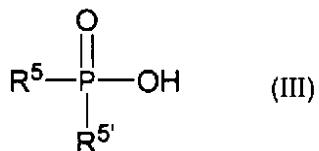
【 0 0 1 8 】

【化 5 】



【 0 0 1 9 】

【化 6】



〔 0 0 2 0 〕

[式(I)～(III)中、R¹は、水素原子又はメチル基、R²及びR³は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1～8のアルキル基、Aは、炭素数1～8のアルキレン基、-[CH(R⁶)-CH(R⁷)-O]_x-CH(R⁶)-CH(R⁷)-又は-[CH₂)-O]_y-CH₂)-_y-で示される2価の基、R⁴は、炭素数1～18のアルキル基、ベンジル基、フェニル基、ビフェニル基、-[CH(R⁶)-CH(R⁷)-O]_x-R⁸又は-[CH₂)-O]_y-R⁸で示される1価の基である。R⁶及びR⁷は、それぞれ独立に水素原子、又はメチル基であり、R⁸は、水素原子、あるいは炭素数1～18のアルキル基、ベンジル基、フェニル基、ビフェニル基、-CHO、-CH₂CHO、又は-CH₂COOR¹⁻²で示される1価の基であり、R¹⁻²は水素原子又は炭素数が1～5のアルキル基である。

R^5 及び R^5' は、それぞれ独立に水素原子、水酸基、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基、ベンジル基、フェニル基、ビフェニル基、- [$CH(R^9)$ - $CH(R^{10})$ - O]_a - R^{11} 、又は - [$(CH_2)_b$ - O]_c - R^{11} 、で示される 1 価の基である。 R^9 及び R^{10} は、それぞれ独立に水素原子、又はメチル基であり、 R^{11} は、水素原子、あるいは炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基、ベンジル基、フェニル基、ビフェニル基、- CHO、- CH_2CHO 、- CO - $CH=CH_2$ 、- CO - C(CH_3) = CH_2 、又は - CH_2COOR^{13} で示される 1 価の基であり、 R^{13} は水素原子又は炭素数が 1 ~ 5 のアルキル基である。但し、 R^5 及び R^5' のうちいずれかは、炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基、- [$CH(R^9)$ - $CH(R^{10})$ - O]_a - R^{11} 、又は - [$(CH_2)_b$ - O]_c - R^{11} 、で示される 1 価の基である。

$R^{1^0} - O]_a - R^{1^1}$ 、又は $-[(CH_2)_b - O]_c - R^{1^1}$ で示される1価の基であり、且つ、 R^{1^1} が、炭素数2~18のアルケニル基、 $-CO - CH = CH_2$ 、又は $-CO - C(CH_3) = CH_2$ である。

x及びaは1~18の整数、y及びbは1~5の整数、z及びcは1~18の整数を示す。m及びnは1~200の整数を示す。】

【0021】

本工程においては、上記一般式(I)で表される構成単位(1)と、上記一般式(II)で表される構成単位(2)とを有し、かつ上記構成単位(1)が有するアミノ基と、上記一般式(III)で表される重合性基を有する有機リン酸化合物とが塩を形成した塩型ブロック共重合体であることにより、塩形成部位を形成する上記構成単位(1)の微粒子に対する付着性が強まり、一方で構成単位(2)が、非水媒体との可溶性を有することにより、非水媒体中の微粒子の安定化を図ることができ、その結果、微粒子の分散性及び安定性に優れたものとすることができます。

以下、本工程について詳細に説明する。

【0022】

(1) 分散剤溶液

本工程に用いられる分散剤溶液は、非水媒体中にブロック共重合体が分散又は溶解したものである。以下、このような分散剤溶液の各構成について説明する。

【0023】

<ブロック共重合体>

本発明におけるブロック共重合体は、上記一般式(I)で表される構成単位(1)と、上記一般式(II)で表される構成単位(2)とを有し、さらに上記構成単位(1)が有するアミノ基と、上記一般式(III)で表される重合性基を有する有機リン酸化合物とが塩を形成した塩型ブロック共重合体である。

【0024】

上記塩型ブロック共重合体からなるブロック共重合体は、上記一般式(I)で表される構成単位(1)と、上記一般式(II)で表される構成単位(2)とを有するものである。

上記一般式(I)において、 R^1 は、水素原子又はメチル基を示し、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1~8のアルキル基を示す。ここで、炭素数1~8のアルキル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。このようなアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基などを挙げることができる。これらの中で、メチル基及びエチル基が好ましい。

本発明においては、上記 R^2 及び R^3 は、互いに同一であってもよいし、異なるものであってもよい。

【0025】

Aは、炭素数1~8のアルキレン基、 $-[CH(R^6) - CH(R^7) - O]_x - CH(R^6) - CH(R^7)$ 又は $-[(CH_2)_y - O]_z - (CH_2)_y$ で示される2価の基である。ここで、上記炭素数1~8のアルキレン基は、直鎖状、分岐状のいずれであってもよく、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、各種ブチレン基、各種ペンチレン基、各種ヘキシレン基、各種オクチレン基などである。

R^6 及び R^7 は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基である。

xは1~18の整数、好ましくは1~4の整数、より好ましくは1~2の整数であり、yは1~5の整数、好ましくは1~4の整数、より好ましくは2又は3である。zは1~18の整数、好ましくは1~4の整数、より好ましくは1~2の整数である。本発明においては、x、y、及びzが、上記の範囲内にあれば、微粒子の分散性を優れたものとすることができます。

このAとしては、炭素数1~8のアルキレン基が好ましく、メチレン基及びエチレン基

10

20

30

40

50

がより好ましい。炭素数が1～8の範囲内であれば、微粒子の分散性を良好に保つことができる。

【0026】

上記一般式(II)において、R⁴は、炭素数1～18のアルキル基、ベンジル基、フェニル基、ビフェニル基、-[CH(R⁶)-CH(R⁷)-O]_x-R⁸又は-[(CH₂)_y-O]_z-R⁸を示す。尚、R⁴が芳香環を有する場合、該芳香環上に適当な置換基、例えば、炭素数1～4の直鎖状、分岐状のアルキル基などを有していてもよい。

上記炭素数1～18のアルキル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよく、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種オクチル基、各種デシル基、各種ドデシル基、各種テトラデシル基、各種ヘキサデシル基、各種オクタデシル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、シクロドデシル基、ボルニル基、イソボルニル基、ジシクロヘキシル基、アダマンチル基、低級アルキル基置換アダマンチル基などを挙げることができる。

【0027】

上記R⁶及びR⁷は、前記と同じであり、R⁸は水素原子、あるいは置換基を有してもよい、炭素数1～18のアルキル基、ベンジル基、フェニル基、ビフェニル基、-CHO、-CH₂CHO、又は-CH₂COOR¹⁻²で示される1価の基であり、R¹⁻²は水素原子又は炭素数1～5の直鎖状、分岐状、又は環状のアルキル基である。

上記R⁸で示される1価の基において、有してもよい置換基としては、例えば炭素数1～4の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、F、Cl、Brなどのハロゲン原子などを挙げることができる。

上記R⁸のうちの炭素数1～18のアルキル基は、前記R⁴で示したとおりである。

上記R⁴において、x、y及びzは、前記Aで説明したとおりである。

また、上記一般式(II)で表される構成単位(2)中のR⁴は、互いに同一であってもよいし、異なるものであってもよい。

【0028】

本発明において、上記R⁴としては、なかでも、後述する非水媒体との溶解性に優れたものを用いることが好ましく、具体的には、上記ブロック共重合体を構成する構成単位等によっても異なるが、上記非水媒体が、テトラヒドロフラン、トルエン等である場合には、メチル基、エチル基、ベンジル基等を用いることが好ましく、上記非水媒体が、ペンタン、ヘキサン等のより極性の低いものである場合には、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基等を用いることが好ましい。

ここで、上記R⁴をこのように設定する理由は、上記R⁴を含む構成単位(2)が、上記非水媒体に対する可溶性を有し、上記構成単位(1)のアミノ基と、後述する有機リン酸化合物とが形成する塩形成部位が微粒子に対して高い吸着性を有するものであることにより、微粒子の分散性、及び安定性を特に優れたものとすることができるからである。

さらに、上記R⁴は、上記ブロック共重合体の分散性能等を妨げない範囲で、アルコキシ基、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、エポキシ基、イソシアネート基、水素結合形成基等の置換基によって置換されたものとしてもよい。

【0029】

本発明に用いられる構成単位(1)のユニット数m及び構成単位(2)のユニット数nの比率m/nとしては、0.01～1の範囲内であることが好ましく、0.05～0.5の範囲内であることがより好ましい。比率m/nが上記範囲内にあれば、上記構成単位(1)が有するアミノ基が形成する塩形成部位の割合が適切となるので、後述する微粒子に対する吸着性が良好となり、上記構成単位(2)による上記非水媒体との溶解性が低くなることがなく、微粒子の分散性、及び安定性が低下する事がない。

【0030】

本発明に用いられるブロック共重合体における、上記構成単位(1)のユニット数m及び構成単位(2)のユニット数nは、それぞれ1～200の整数であればよく、特に限定

10

20

30

40

50

されないが、上記mとしては、1～20の範囲内であることが好ましく、1～10の範囲内であることがより好ましい。また、上記nとしては、20～100の範囲内であることが好ましい。

さらに、上記ブロック共重合体の重量平均分子量Mwは、500～20000の範囲内であることが好ましく、1000～15000の範囲内であることがより好ましく、3000～12000の範囲内であることがさらに好ましい。上記範囲内であることにより、微粒子を均一に分散させることが可能となる。

【0031】

なお、上記重量平均分子量Mwは、GPC(ゲルパーキエーションクロマトグラフィー)により測定された値である。測定は、東ソー(株)製のHLC-8120GPCを用い、溶出溶媒を0.01モル/リットルの臭化リチウムを添加したN-メチルピロリドンとし、校正曲線用ポリスチレンスタンダードをMw 377400、210500、96000、50400、206500、10850、5460、2930、1300、580(以上、Polymer Laboratories社製Easi PS-2シリーズ)及びMw 1090000(東ソー(株)製)とし、測定カラムをTSK-GEL ALP HA-M×2本(東ソー(株)製)として行われたものである。

【0032】

本発明に用いられるブロック共重合体の結合順としては、上記構成単位(1)及び上記構成単位(2)を有し、後述する微粒子を安定に分散することができるものであればよく、特に限定されないが、上記構成単位(1)が上記ブロック共重合体の一端のみに結合したものであることが好ましい。すなわち、上記構成単位(1)と、上記構成単位(2)とが、構成単位(1)-構成単位(2)の順で結合したものであってもよく、構成単位(1)-構成単位(2)-構成単位(1)の順で結合したものであってもよく、構成単位(2)-構成単位(1)-構成単位(2)の順で結合したものであってもよく、構成単位(1)-構成単位(2)が繰り返し結合したものであってもよいが、本発明においては、なかでも構成単位(1)-構成単位(2)の順で結合したものが好ましい。その理由は、後述する微粒子に対する吸着性に優れ、さらにこのようなブロック共重合体を用いた微粒子分散体同士の凝集を効果的に抑えることができるからである。

【0033】

<有機リン酸化合物>

前述した一般式(I)で表される構成単位(1)と、一般式(II)で表される構成単位(2)とを有するブロック共重合体の構成単位(1)が有するアミノ基と、塩を形成する有機リン酸化合物は、上記一般式(III)で表される構造を有する化合物である。

本発明においては、上記有機リン酸化合物を用いることにより、分散剤溶液を、後述する微粒子の分散性及び安定性に優れたものとすることができる。さらに塩形成部位を有することで、例えば本発明のナノ微粒子複合体をカラーフィルタ用レジスト組成物などに適用した場合には、アルカリ現像時のアルカリ水溶液に対して高い溶解性を有することから、アルカリ現像性に優れたものとすることができる。

【0034】

上記一般式(III)において、R⁵及びR^{5'}は、それぞれ独立に水素原子、水酸基、炭素数1～18のアルキル基、炭素数2～18のアルケニル基、ベンジル基、フェニル基、ビフェニル基、-[CH(R⁹)-CH(R¹⁰)-O]_a-R¹¹又は-[CH₂)_b-O]_c-R¹¹を示し、R⁵及びR^{5'}のいずれかは重合性基である。尚、R⁵及びR^{5'}が、芳香環を有する場合、該芳香環上に適当な置換基、例えば、炭素数1～4の直鎖状、分岐状のアルキル基などを有していてもよい。

また、上記一般式(III)で表される重合性基を有する有機リン酸化合物は、1種単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。

【0035】

上記炭素数1～18のアルキル基は、前記R⁴で示したとおりである。

上記炭素数2～18のアルケニル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい

10

20

30

40

50

。このようなアルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、プロペニル基、各種ブテニル基、各種ヘキセニル基、各種オクテニル基、各種デセニル基、各種ドデセニル基、各種テトラデセニル基、各種ヘキサデセニル基、各種オクタデセニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、シクロオクテニル基などを挙げることができる。

上記 R^9 及び R^{10} は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基を示す。 R^{11} は水素原子、あるいは置換基を有してもよい、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基、ベンジル基、フェニル基、ビフェニル基、- CHO、- CH_2CHO 、- CO- CH= CH_2 、- CO- C(CH_3)= CH_2 、又は- CH_2COOR^{13} で示される 1 値の基であり、 R^{13} は水素原子又は炭素数が 1 ~ 5 の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基である。

上記 R^{11} で示される 1 値の基において、有してもよい置換基としては、例えば炭素数 1 ~ 4 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、F、Cl、Br などのハロゲン原子などを挙げることができる。

上記 R^{11} のうちの炭素数 1 ~ 18 のアルキル基は、前記 R^4 で示したとおりである。

上記 R^{11} のうちの炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基は、前記 R^5 及び $R^{5'}$ で示したとおりである。

【0036】

また、上記 R^5 及び $R^{5'}$ のうちいずれかは、炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基、- [$CH(R^9)$ - $CH(R^{10})$ - O]_a - R^{11} 又は- [(CH_2)_b - O]_c - R^{11} で示される 1 値の基であり、且つ、 R^{11} が、炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基、- CO- CH= CH_2 、又は- CO- C(CH_3)= CH_2 である。

上記 R^5 及び $R^{5'}$ において、a は 1 ~ 18 の整数、好ましくは 1 ~ 4 の整数、より好ましくは 1 ~ 2 の整数であり、b は 1 ~ 5 の整数、好ましくは 1 ~ 4 の整数、より好ましくは 2 又は 3 である。c は 1 ~ 18 の整数、好ましくは 1 ~ 4 の整数、より好ましくは 1 ~ 2 の整数である。

【0037】

上記一般式 (III) で表される重合性基を有する有機リン酸化合物は、 R^5 及び $R^{5'}$ のうちいずれかが重合性基であり、なかでもビニル基、アリル基あるいは- [$CH(R^9)$ - $CH(R^{10})$ - O]_a - R^{11} 、又は- [(CH_2)_b - O]_c - R^{11} であり、且つ、 R^{11} が- CO- CH= CH_2 又は- CO- C(CH_3)= CH_2 であるものが好ましく、特に、ビニル基、アリル基、2-メタクリロイルオキシエチル基、2-アクリロイルオキシエチル基であるものが好ましい。

【0038】

本発明においては、上記有機リン酸化合物における R^5 及び $R^{5'}$ が、重合性基を有するため、微粒子を分散後に、後述する架橋工程において、該有機リン酸化合物が有する重合性基同士を微粒子の近傍で架橋させることができる。その結果、微粒子の周囲にプロック共重合体が固定化され、微粒子がより均一かつ安定的に分散し、かつ分散時の微粒子複合体の平均粒径を小さく保つことが可能となる。

【0039】

本発明で用いられるプロック共重合体における該有機リン酸化合物の含有量は、良好な分散安定性が発揮されるのであればよく、特に制限はないが、一般に前記構成単位 (1) に含まれるアミノ基に対して、0.05 ~ 4.0 モル当量程度、好ましくは 0.1 ~ 2.0 モル当量、より好ましくは 0.2 ~ 1.0 モル当量である。尚、上記有機リン酸化合物を 2 種以上併用する場合、これらを合計した含有量が上記範囲内にあればよい。

【0040】

(塩型プロック共重合体の製造)

本発明において、塩型プロック共重合体の製造方法としては、前記の構成単位 (1) と、構成単位 (2) とを有し、かつ構成単位 (1) が有するアミノ基と、前記の一般式 (III) で表される重合性基を有する有機リン酸化合物とが塩を形成したものを製造することができる方法であればよく特に限定されない。本発明においては、例えば、前記の構成

単位(1)および構成単位(2)を公知の重合手段を用いて重合した後、後述する非水媒体中に溶解または分散し、次いで該非水媒体中に上記有機リン酸化合物を添加し、攪拌することにより製造することができる。

上記重合手段としては、前記の構成単位(1)および構成単位(2)を所望のユニット比で重合し、所望の分子量とすることができる手段であればよく、特に限定されず、ビニル基を有する化合物の重合に一般的に用いられる方法を採用することができ、例えば、アニオン重合やリビングラジカル重合などを用いることができる。本発明においては、なかでも、「J. Am. Chem. Soc.」105、5706(1983)に開示されているグループトランスファー重合(GTP)のようにリビング的に重合が進行する方法を用いることが好ましい。この方法によると、分子量、分子量分布などを所望の範囲とすることが容易であるので、該分散剤溶液の分散性などの特性を均一にすることができます。10

【0041】

分散剤溶液中における上記塩型ブロック共重合体は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよく、その含有量は、用いる微粒子の種類などに応じて適宜選定されるが、後述する微粒子100質量部に対して、通常、5~200質量部の範囲であり、10~100質量部であることが好ましく、20~80質量部であることがより好ましい。塩型ブロック共重合体の含有量が上記範囲内にあれば、微粒子を均一に分散させることができる。

【0042】

<非水媒体>

20

本発明で用いられる非水媒体としては、上記ブロック共重合体の構成単位(2)が可溶性を示す媒体であれば特に限定されるものではないが、通常、比較的極性の低い媒体が用いられる。具体的には、テトラヒドロフランなどのエーテル類；エチレングリコール、プロピレングリコールなどのアルキレングリコール類；ジエチレングリコール、ジプロピレングリコールなどのジアルキレングリコール類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールメチルエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルなどのアルキレングリコールアルキルエーテル類；ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテルなどのジエチレングリコールアルキルエーテル類や、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテルなどのジプロピレングリコールアルキルエーテル類などのジアルキレングリコールアルキルエーテル類；メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのエチレングリコールアルキルエーテルアセテート類や、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテートなどのプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類などのアルキレングリコールアルキルエーテルアセテート類；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサンなどのケトン類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；エトキシ酢酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸-3-メトキシブチルなどのエステル類；ヘキサン、ヘプタンなどのアルカン類などが挙げられ、なかでもジエチレングリコール類、アルキレングリコールアルキルエーテル類、ジアルキレングリコールアルキルエーテル類、及びアルキレングリコールアルキルエーテルアセテート類が好ましく、特に3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸-3-メトキシブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルが好ましい。30

【0043】

40

50

また、本工程に用いられる非水媒体は、溶解性の指標であるSP値(Solubility Parameter)が7~12の範囲内であるものが好ましく、7~11の範囲内であるものがより好ましく、9~10の範囲内であるものがさらに好ましい。SP値が上記範囲内にあれば、上記ブロック共重合体においてアミノ基と、上記有機リン酸化合物とが形成している塩が、解離することができなく、上記非水媒体中で上記ブロック共重合体が完全に溶解することができない。その結果、後述するブロック共重合体の微粒子表面への選択的な集積する特性が低くなることもない。

ここで、SP値(単位: $(J/m^3)^{1/2}$)とは、お互いの分子間の引き合う力、すなわち凝集エネルギー密度CED(Cohesive Energy Density)の平方根で表されるものである。ここで、CEDの定義は、 1cm^3 のものを蒸発させるのに要するエネルギー量(単位: J/m^3)である。10

【0044】

本工程に用いられる非水媒体としては、上述した1種類のみからなるものであってもよく、2種類以上を組み合わせたものであってもよい。

【0045】

(分散剤溶液の調製)

本発明で用いられる分散剤溶液の調製方法としては、上記非水媒体中に、上記ブロック共重合体を均一に溶解または分散することができるものであれば特に限定されるものではなく、例えば(i)非水媒体中に上記ブロック共重合体を添加した後、分散を行う方法、(ii)上述したように上記非水媒体中に、上記構成単位(1)および上記構成単位(2)を重合したものを溶解させて、次いで、上記有機リン酸化合物を添加し、塩を形成させることによりブロック共重合体を形成させる方法、などが挙げられる。20

【0046】

(2)微粒子

本発明で用いられる微粒子としては、上記非水媒体に対して不溶であるものであれば特に限定されるものではない。このような微粒子としては、例えば、無機・有機の顔料、金属粉末、樹脂製造用のモノマー成分、化粧品、医薬品、微生物、細胞などが挙げられる。

【0047】

微粒子の平均粒径は、用途などに応じて適宜選択しうるものであるが、本発明のナノサイズの微粒子を均一かつ安定的に分散させるという効果を有効に活かす観点から、10~100nmの範囲内であることが好ましく、10nm~50nmの範囲内であることがより好ましい。30

なお、上記微粒子の平均粒径は、電子顕微鏡写真から一次粒子の大きさを直接計測する方法で求めることができる。具体的には、個々の一次粒子の短軸径と長軸径を計測し、その平均をその粒子の粒径とした。次に、100個以上の粒子について、それぞれの粒子の体積(重量)を求めた粒径の直方体と近似して求め、体積平均粒径を求めそれを平均粒径とした。なお、電子顕微鏡は透過型(TEM)または走査型(SEM)のいずれを用いても同じ結果を得ることができる。

【0048】

微粒子の分散剤溶液中の含有量は、上記非水媒体中で均一に分散することができれば特に限定されるものではなく、用途などによって異なるものであるが、1~60質量%の範囲内であることが好ましく、1~30質量%の範囲内であることがより好ましく、1~15質量%の範囲内であることがさらに好ましい。微粒子の含有量が上記範囲内にあることにより、微粒子を均一に分散することが可能となる。40

【0049】

(3)ナノ微粒子分散体

工程1で形成されるナノ微粒子分散体は、上記分散剤溶液に、上記微粒子を添加することにより、微粒子の表面にブロック共重合体が集積したものである。本発明においては、ブロック共重合体が有する構成単位(2)が上記非水媒体に可溶性を有し、構成単位(1)に含まれるアミノ基と有機リン酸化合物とが形成する塩形成部位が非水媒体に対して不50

溶性を有するものであるため、微粒子を分散剤溶液に添加した際に、ブロック共重合体が微粒子の表面に選択的に集積することができる。そのため、微粒子の分散性及び安定性に優れたナノ微粒子分散体が形成される。

【0050】

ナノ微粒子分散体の平均粒径は、10 nm ~ 200 nmの範囲内であることが好ましく、10 nm ~ 100 nmの範囲内であることがより好ましく、10 nm ~ 50 nmの範囲内であることがさらに好ましい。後述するナノ微粒子複合体の平均粒径を小さいものとすることができるため、上記微粒子が有する特性をより効果的、安定的に発揮することができるからである。

なお、上記ナノ微粒子分散体の平均粒径は、レーザ散乱法により測定した値である。具体的には、微粒子を溶媒中に分散し、その分散溶媒にレーザ光線を当てて得られた散乱光を捕捉し、演算することにより、平均粒径を測定する。

【0051】

(ナノ微粒子分散体の形成方法)

上記したナノ微粒子分散体は、公知の攪拌・分散手段により形成することができる。攪拌、あるいは分散において採用される分散機としては、例えば2本ロール、3本ロールなどのロールミル、ボールミル、振動ボールミルなどのボールミル、ペイントシェーカー、連続ディスク型ビーズミル、連続アニュラー型ビーズミルなどのビーズミルなどが挙げられる。ビーズミルを用いる場合、使用するビーズ径は、0.03 mm ~ 2.0 mmが好ましく、より好ましくは0.1 mm ~ 1.0 mmである。

【0052】

[工程2.架橋工程]

次に、本発明の工程2を説明する。工程2は、上記のブロック共重合体を架橋させる架橋工程である。本工程においては、ブロック共重合体を微粒子表面に固定させることができため、ナノ微粒子分散体と比べて分散性と安定性とに優れたナノ微粒子複合体を形成することができる。

また、上記ナノ微粒子分散体を形成するブロック共重合体が、微粒子表面に選択的に集積し、かつ微粒子表面の全体を覆うように存在することから、ナノ微粒子複合体の粒径を小さくし、かつ微粒子同士の再凝集を効果的に防ぐことができる。このことから、本発明で得られたナノ微粒子複合体は、例えば、非水媒体から取出し、乾燥した後に、用途に応じた溶媒に再分散させることもできる。

さらに、本工程においては、ブロック共重合体が架橋することでナノ微粒子複合体を形成するものであり、溶媒への溶解度の差を利用して析出させることによるものではないため、溶媒の再置換、乾燥などの工程が不要であり、生産性を向上させることもできる。

【0053】

本工程において、ブロック共重合体を架橋させる方法としては、光開始剤の存在下での光の照射あるいは、熱開始剤の存在下での加熱により架橋させる方法が挙げられる。本工程においては、いずれの方法も好適に用いることができるが、例えば、ナノ微粒子分散体の透明度が低く、光の照射で十分なラジカルを生じさせて、架橋を進行させることができないような場合は、加熱により重合する方法を用いることが好ましく、一方、微粒子の耐熱性が低い場合は、光の照射により架橋させる方法を用いることが好ましい。

また、本架橋工程は30 ~ 150の温度条件が好ましく、30 ~ 50がより好ましい。架橋工程の温度条件が上記範囲内にあれば、加熱条件による微粒子の再凝集などを防止することができる。

【0054】

(開始剤)

本工程において用いられる開始剤としては、従来知られている各種光開始剤、熱開始剤の中から適宜選択して用いることができる。光開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、4,4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、2-エチルアントラキノン、フェナントレンなどの芳

10

20

30

40

50

香族ケトン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテルなどのベンゾインエーテル類、メチルベンゾイン、エチルベンゾインなどのベンゾイン；2-(o-クロロフェニル)-4,5-フェニルイミダゾール2量体、2-(o-クロロフェニル)-4,5-ジ(m-メトキシフェニル)イミダゾール2量体、2-(o-フルオロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール2量体、2,4,5-トリアリールイミダゾール2量体、2-(o-クロロフェニル)-4,5-ジ(m-メチルフェニル)イミダゾール2量体、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)-ブタノン、2-トリクロロメチル-5-スチリル-1,3,4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(p-シアノスチリル)-1,3,4-オキサジアゾールなどのハロメチルオキサジアゾール化合物、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-p-メトキシスチリル-S-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-(1-p-ジメチルアミノフェニル-1,3-ブタジエニル)-S-トリアジン、2-トリクロロメチル-4-アミノ-6-p-メトキシスチリル-S-トリアジン、2-(ナフト-1-イル)-4,6-ビス-トリクロロメチル-S-トリアジン、2-(4-エトキシ-ナフト-1-イル)-4,6-ビス-トリクロロメチル-S-トリアジンなどのハロメチル-S-トリアジン系化合物、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパノン、1,2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1,1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニルケトン、ベンジル、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチル、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、ベンジルメチルケタール、ジメチルアミノベンゾエート、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、2-n-ブトキシエチル-4-ジメチルアミノベンゾエート、2-クロロチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、エタノン、1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-1-(o-アセチルオキシム)、4-ベンゾイル-メチルジフェニルサルファイド、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニルケトン、2-ベンジル-2-(ジメチルアミノ)-1-[4-(4-モルフォリニル)フェニル]-1-ブタノン、2-(ジメチルアミノ)-2-[4-(メチルフェニル)メチル]-1-[4-(4-モルホリニル)フェニル]-1-ブタノン、-ジメトキシ-フェニルアセトフェノン、フェニルビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フォスファインオキサイド、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-(4-モルフォリニル)-1-プロパンなどが挙げられる。これらの光開始剤は1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0055】

本工程においては、上記光開始剤の使用量は、上記塩型ブロック共重合体の有機リン酸化合物の重合性基に対して、0.0005~0.1モル%が好ましく、0.001~0.05モル%がより好ましい。光開始剤の使用量が上記範囲内にあれば、十分に架橋させることができ、架橋した塩型ブロック共重合体の分子量が低くなることがないので、良好なナノ微粒子複合体の強度が得られる。

【0056】

熱開始剤としては、例えば、アルキル過酸化物、アシル過酸化物、ケトン過酸化物、アルキルヒドロ過酸化物、ペルオキシ2炭酸塩、スルホニル過酸化物などの有機過酸化物類、無機過酸化物類、アゾニトリルなどのアゾ化合物類、スルフィン酸類、ビスマジド類、ジアゾ化合物などが挙げられる。具体例としては、クメンヒドロペルオキシド、t-ブチルヒドロペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジ-t-ブチルペルオキシド、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、ペルオキソ2硫酸塩、過酸化水素、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硼酸塩、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビ

10

20

30

40

50

ス(1-シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、ジメチル-2,2'-アゾイソビスブチレート、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)2炭酸塩、アゾビスシアノ吉草酸ナトリウム、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-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(1,1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(1,1-ビス(ヒドロキシメチル)エチル)プロピオンアミド]、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、2,2'-アゾビス(2-シアノプロパノール)、2,2'-アゾビス(2,4,4-トリメチルペタン)、p-トルエンスルフィン酸ナトリウムなどが好適に挙げられる。なかでも、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)は、30~50程度の低温でも十分な効果を發揮し、加熱条件による微粒子の再凝集を防止できる点で好ましい。これらの熱開始剤は1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。
10

【0057】

本工程における、上記熱開始剤の使用量は、上記塩型ブロック共重合体の有機リン酸化合物の重合性基に対して0.0005~0.1モル%が好ましく、0.001~0.05モル%がより好ましい。熱開始剤の使用量が上記範囲内にあれば、十分に架橋させることができ、架橋した塩型ブロック共重合体の分子量が低くなることがないので、良好なナノ微粒子複合体の強度が得られる。
20

【0058】

本工程における光開始剤及び熱開始剤の添加時期は、上記した架橋工程の前であれば特に限定されるものではなく、上記した分散工程前であってもよく、分散工程後であってもよく、光開始剤及び熱開始剤の安定性などに応じて適宜設定することができる。

【0059】

微粒子の分散剤溶液中の濃度が高い場合、本工程は超音波処理をしながら行うことが好ましい。超音波処理を行うことで、上記分散剤溶液のゲル化を防止することができ、あるいは微粒子の分散性が悪い場合でも、架橋が速やかに進行するので得られるナノ微粒子複合体の平均粒径を小さくすることができ、また安定的な分散が得られる。超音波処理は、光開始剤又は熱開始剤の添加時期と同時に、あるいは該添加時期よりも前に行なうことが好ましい。
30

【0060】

(ナノ微粒子複合体)

このようにして得られたナノ微粒子複合体は、ナノサイズの微粒子を均一かつ安定的に分散させ、かつ分散時の微粒子の平均粒径を小さく保つことができるものである。ナノ微粒子複合体の平均粒径は、10nm~200nmの範囲内であることが好ましく、10nm~100nmの範囲内であることがより好ましく、10nm~50nmの範囲内であることがさらに好ましい。ナノ微粒子複合体の平均粒径が上記範囲内にあれば、微粒子が有する特性をより効果的、安定的に発揮することができるからである。なお、ナノ微粒子分散体の平均粒径は、上記したナノ微粒子分散体の平均粒径と同様にして測定することができる。
40

【0061】

本発明の製造方法で得られたナノ微粒子複合体は、微粒子の分散性および安定性を保持した状態で用いることが要求される用途において特に好適に用いることができる。例えば、ナノサイズの微粒子を用いることが要求される分野である、印刷用インク、医療材料、塗料、記録材料、化粧品、半導体基板などに用いることができる。

また、近年のパーソナルコンピューター、特に携帯用パーソナルコンピューターの発達に伴い、液晶ディスプレイの需要が増加している。そして最近においては家庭用の液晶テ
50

レビの普及率も高まっており、ますます液晶ディスプレイの市場は拡大しつつあり、さらにその大画面化の傾向が強まっている。このような中、液晶ディスプレイをカラー表示化させる機能を有するカラーフィルタの製造に用いられるネガ型レジスト組成物に適用される顔料にも好適に適用することができる。

【0062】

なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【実施例】

【0063】

次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によつてなんら限定されるものではない。

【0064】

(評価方法)

1. 平均粒径の測定

各実施例及び比較例で得られたナノ微粒子複合体分散液を40で1週間静置する保存安定性試験を行った。試験前後における、ナノ微粒子複合体の平均粒径を、日機装(株)社製「マイクロトラック粒度分布計」を用いて測定した。測定結果を第1表に示す。

2. せん断粘度の測定

各実施例及び比較例で得られたナノ微粒子複合体分散液について、上記保存安定性試験前後のせん断速度6 rpm及び60 rpmにおけるせん断粘度を日本シイベルヘグナー社製、「MCR301(型番名)」を用いて測定した。また、チキソトロピックインデックス(TI値)をせん断粘度(せん断速度: 6 rpm) / せん断粘度(せん断速度: 60 rpm)により算出した。これらの測定値と算出値を第1表に示す。チキソトロピックインデックス(TI値)は1に近いほど安定であり、1より大きくなると不安定となることを示す。

【0065】

製造例1 ブロック共重合体の製造

冷却管、添加用ロート、窒素用インレット、機械的攪拌機、デジタル温度計を備えた500mL丸底4口セパラブルフラスコに、テトラヒドロフラン(THF)250質量部および開始剤のジメチルケテンメチルトリメチルシリルアセタール2.18質量部を添加用ロートを介して加え、充分に窒素置換を行った。触媒のテトラブチルアンモニウムm-クロロベンゾエートの1モル/Lのアセトニトリル溶液0.3質量部をシリングを用いて注入し、第1モノマーのメタクリル酸メチル100質量部を添加用ロートを用い、60分かけて滴下した。反応フラスコを氷浴で冷却することにより、温度を40未満に保った。1時間後、第2モノマーであるメタクリル酸ジメチルアミノエチル12.5質量部を20分かけて滴下した。1時間反応させた後、メタノール1質量部を加えて反応を停止させた。得られたブロック共重合体THF溶液はヘキサン中で再沈殿させ、濾過、真空乾燥により精製を行い、ブロック共重合体を得た。このようにして得られたブロック共重合体を、GPC(ゲルパーキエーションクロマトグラフィー)にて、N-メチルピロリドン、0.01モル/Lの臭化リチウム添加/ポリスチレン標準の条件で確認したところ、メタクリル酸メチル(MMA)及びメタクリル酸ジメチルアミノエチル(DMAEMA)の構成割合MMA/DMAEMA質量比が、8/1であり、重量平均分子量M_w:8130、数平均分子量M_n:9760、分子量分布M_w/M_nは1.20であった。

【0066】

製造例2 分散剤溶液の調製

300mL丸底フラスコ中で、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)43質量部に、製造例1で調製したブロック共重合体10質量部を溶解させ、塩形成成分であるビニルホスホン酸(東京化成(株)社製)を0.76質量部(ブロック共重合体のDMAEMAユニットに対し、1.0当量)加え、反応温度40で2時間

10

20

30

40

50

攪拌することにより、固形分 20 質量 % の塩型ブロック共重合体を含む分散剤溶液を調製した。

【0067】

実施例 1

(ナノ微粒子分散体 A の製造)

製造例 2 で得られた分散剤溶液 9 質量部 (固形分量: 1.8 質量部)、微粒子として市販のピグメントイエロー-150 (平均一次粒径: 50 nm) 3 質量部、非水媒体としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 1.8 質量部、2.0 mm ジルコニアビーズ 60 質量部をマヨネーズビンに入れて、予備解碎としてペイントシェーカー (浅田鉄工社製) にて 1 時間振とうし、次いでその分散液 3.0 質量部と粒径 0.1 mm のジルコニアビーズ 60 質量部とをマヨネーズビンに入れ、同様に本解碎としてペイントシェーカーにて 4 時間分散を行い、ナノ微粒子分散体 A を得た。

【0068】

(ナノ微粒子複合体 A の製造)

50 ml スクリュー管に、上記で得られたナノ微粒子分散体 A 2.0 質量部に対して、開始剤として 2,2'-アゾビス (4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル) (V-70: 和光純薬社製) 0.016 質量部を加えて、超音波処理を行いながら 50 度で 6 時間反応させることでナノ微粒子複合体 A を含有するナノ微粒子複合体分散液 A を得た。

【0069】

実施例 2

実施例 1 において、微粒子を市販のピグメントレッド 242 (平均一次粒径: 70 nm) とした以外は実施例 1 と同様にしてナノ微粒子複合体 B を含有するナノ微粒子複合体分散液 B を得た。

【0070】

実施例 3

実施例 1 において、微粒子を市販のピグメントグリーン 58 (平均一次粒径: 30 nm) とした以外は実施例 1 と同様にしてナノ微粒子複合体 C を含有するナノ微粒子複合体分散液 C を得た。

【0071】

比較例 1 ~ 3

実施例 1 ~ 3 におけるナノ微粒子分散体 A ~ C を含有する分散液を各々比較例 1 ~ 3 とした。

【0072】

実施例 4

実施例 1 で得られたナノ微粒子複合体分散液 A と実施例 3 で得られたナノ微粒子複合体分散液 C とを 3:7 (質量比) で混合したものをナノ微粒子複合体分散液 D とした。得られたナノ微粒子複合体分散液 D について、上記の評価を行った結果を第 2 表に示す。

【0073】

比較例 4

比較例 1 で得られたナノ微粒子分散液 A と比較例 3 で得られたナノ微粒子分散液 C とを 3:7 (質量比) で混合したものをナノ微粒子分散液 D とした。得られたナノ微粒子分散液 D について、上記の評価を行った結果を第 2 表に示す。

【0074】

10

20

30

40

【表1】

微粒子[顔料]		実施例1	比較例1	実施例2	比較例2	実施例3	比較例3
有機リン酸化合物		ピクメントイエロー150	ピクメントイエロー150	ビニルホスホン酸	ビニルホスホン酸	ビニルホスホン酸	ビニルホスホン酸
平均粒径(nm)		57	68	92	112	32	33
保存安定性 試験前 度	粘 60rpm(mPa·s)	6.2	7.5	4.2	22.9	3.0	3.2
	60rpm(mPa·s)	6.1	6.8	4.2	16.5	3.0	3.1
保存安定性 試験後 度	平均粒径(nm)	102	110	1.00	1.39	1.00	1.03
	粘 60rpm(mPa·s)	6.1	110	90	176	32	33
保存安定性 試験後 度	60rpm(mPa·s)	6.8	58.5	4.7	40.0	3.0	3.0
	60rpm(mPa·s)	6.6	28.4	4.7	26.5	3.0	3.0
T1値		1.03	2.06	1.00	1.51	1.00	1.00

【0075】

【表2】

		実施例4		比較例4	
		混合		混合	
微粒子【顕料】		ビニルホスホン酸		ビニルホスホン酸	
有機リン酸化合物					
保存安定性試験前	粘度	60rpm(mPa·s)	3.2	60rpm(mPa·s)	3.9
保存安定性試験後	粘度	60rpm(mPa·s)	3.2	60rpm(mPa·s)	3.9
	平均粒径(nm)	T1値	4.1	T1値	4.4
	平均粒径(nm)	T1値	1.00	T1値	1.00
	平均粒径(nm)	T1値	4.1	T1値	5.5
	平均粒径(nm)	T1値	1.00	T1値	1.11

【0076】

第1表から、実施例1と比較例1、実施例2と比較例2、及び実施例3と比較例3との対比により、ナノ微粒子複合体を形成した実施例の方が、平均粒径が小さく、かつ保存安定性の試験前後のいずれの結果においても優れていることが示された。さらに、比較例1及び2においては、微粒子が凝集してしまった。また、混色した実施例4と比較例4との対比から、混色した場合においても、ナノ微粒子複合体を形成した実施例4の方が、平均粒径が小さく、かつ保存安定性の試験前後のいずれの結果においても優れており、比較例4においては微粒子が凝集してしまった。

【産業上の利用可能性】

【0077】

本発明により、ナノサイズの微粒子を均一かつ安定的に分散させ、かつ分散時の微粒子の平均粒径を小さく保つことができるナノ微粒子複合体の製造方法を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 F 8/44 (2006.01) C 0 8 F 8/44
C 0 8 J 3/24 (2006.01) C 0 8 J 3/24 C E Y Z
C 0 8 J 3/12 (2006.01) C 0 8 J 3/12 Z

(56)参考文献 特開2008-093291(JP, A)
特開2008-088365(JP, A)
特開2002-031713(JP, A)
特開平06-136311(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 C 1 9 / 0 0 - 1 9 / 4 4
C 0 8 F 6 / 0 0 - 2 4 6 / 0 0
3 0 1 / 0 0
C 0 8 J 3 / 0 0 - 3 / 2 8
9 9 / 0 0
C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8
C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4
C 0 9 C 1 / 0 0 - 3 / 1 2
C 0 9 D 1 5 / 0 0 - 1 7 / 0 0