

(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2007-332011

(P2007-332011A)

(43) 公開日 平成19年12月27日(2007.12.27)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)
CO1F 11/18 (2006.01)		CO1F	11/18 J	4G076
CO9C 1/02 (2006.01)		CO9C	1/02	4J037
CO9C 3/10 (2006.01)		CO9C	3/10	4J100
CO8F 20/58 (2006.01)		CO8F	20/58	

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 36 頁)

(21) 出願番号	特願2006-169139 (P2006-169139)	(71) 出願人	000000479
(22) 出願日	平成18年6月19日 (2006.6.19)		株式会社 I N A X
特許法第30条第1項適用申請有り 平成18年3月13日 社団法人日本化学会発行の「日本化学会第86春季年会—講演予稿集1」に発表		(71) 出願人	504229284
			国立大学法人弘前大学
			青森県弘前市文京町1番地
		(74) 代理人	100109069
			弁理士 中村 敬
		(72) 発明者	掛樋 浩司
			愛知県常滑市鯉江本町5丁目1番地 株式会社 I N A X 内
		(72) 発明者	三浦 正嗣
			愛知県常滑市鯉江本町5丁目1番地 株式会社 I N A X 内
		最終頁に続く	

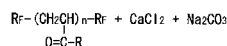
(54) 【発明の名称】 無機粒子の製造方法、無機粒子及び樹脂製品

(57) 【要約】

【課題】優れた分散性をもつ無機粒子を提供する。

【解決手段】本発明の無機粒子の製造方法は、まず、第1水溶性物質と、第2水溶性物質と、低重合体とを用意する。第1水溶性物質はCaイオンを供するものである。第2水溶性物質は、そのCaイオンと反応して無機塩を生成し得る陰イオンを供するものである。低重合体は、両末端にフルオロアルキル基を有するオリゴマー及び/又はコオリゴマーである。そして、第1水溶性物質、第2水溶性物質及び低重合体を混合する。

【選択図】図3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

C a イオンを供する第 1 水溶性物質と、該 C a イオンと反応して無機塩を生成し得る陰イオンを供する第 2 水溶性物質と、両末端にフルオロアルキル基を有するオリゴマー及び / 又はコオリゴマーである低重合体とを用意し、該第 1 水溶性物質、該第 2 水溶性物質及び該低重合体を混合することを特徴とする無機粒子の製造方法。

【請求項 2】

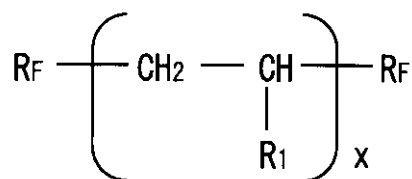
前記低重合体は親水性の官能基を有する請求項 1 記載の無機粒子の製造方法。

【請求項 3】

前記低重合体は、下記式 1 に示すオリゴマー (R_F はフルオロアルキル基、 R_1 は有機基、 x は自然数である。) 又は下記式 2 に示すコオリゴマー (R_F はフルオロアルキル基、 R_2 及び R_3 は有機基、 x 及び y は自然数である。) である請求項 2 記載の無機粒子の製造方法。

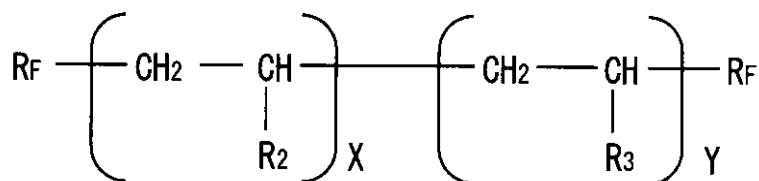
10

(式 1)



20

(式 2)

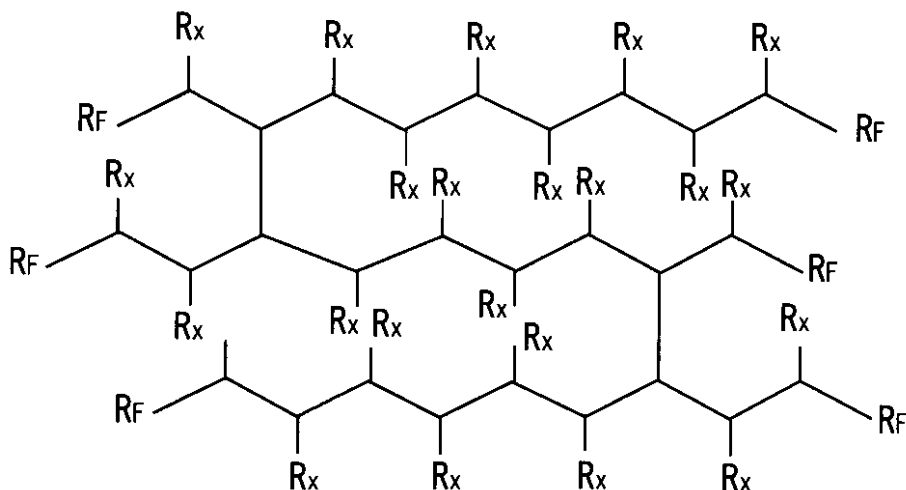


【請求項 4】

前記低重合体は、下記式 3 に示す架橋されたオリゴマー又はコオリゴマー (R_x は、 R_a 、 R_b 、 R_c 等の同種又は異種の有機基、 n は自然数である。) である請求項 3 記載の無機粒子の製造方法。

30

(式 3)



40

【請求項 5】

前記無機塩と前記低重合体とを結合可能なアルコキシドをさらに混合する請求項 2 乃至 4 のいずれか 1 項記載の無機粒子の製造方法。

50

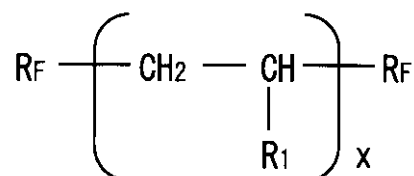
【請求項 6】

第 1 水溶性物質の C a イオン及び第 2 水溶性物質の陰イオンが反応した無機塩と、両末端のフルオロアルキル基が自己との間又は他との間の分子間凝集力によって凝集しているとともに、該無機塩の表面に官能基が結合しているオリゴマー及び / 又はコオリゴマーである低重合体とからなることを特徴とする無機粒子。

【請求項 7】

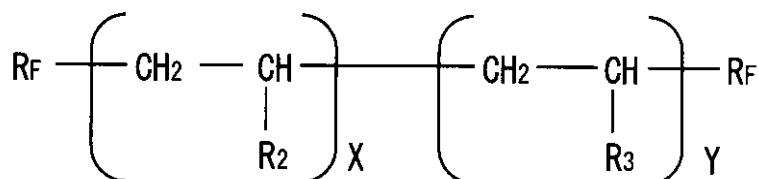
前記低重合体は、下記式 1 に示すオリゴマー（ R_F はフルオロアルキル基、 R_1 は有機基、 x は自然数である。）又は下記式 2 に示すコオリゴマー（ R_F はフルオロアルキル基、 R_2 及び R_3 は有機基、 x 及び y は自然数である。）である請求項 6 記載の無機粒子。

(式 1)



10

(式 2)



20

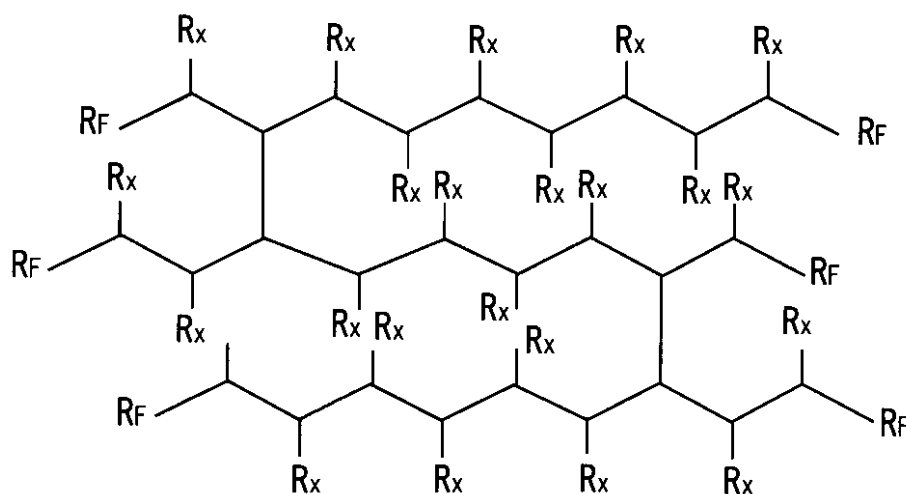
【請求項 8】

前記低重合体は、下記式 3 に示す架橋されたオリゴマー又はコオリゴマー（ R_x は、 R_a 、 R_b 、 R_c 等の同種又は異種の有機基、 n は自然数である。）である請求項 7 記載の無機粒子。

(式 3)



30



40

【請求項 9】

前記無機塩は CaCO_3 からなり、該無機塩と前記低重合体とは、官能基を介して結合している請求項 7 又は 8 記載の無機粒子。

【請求項 10】

前記無機塩と前記官能基の間にはシロキサン骨格が存在している請求項 9 記載の無機粒子。

【請求項 11】

50

樹脂からなるマトリックスと、該マトリックス中に分散された請求項 6 乃至 10 のいずれか 1 項記載の無機粒子とを含むことを特徴とする樹脂製品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、無機粒子の製造方法と、無機粒子と、樹脂製品とに関する。

【背景技術】

【0002】

CaCO₃等の無機粒子は天然鉱石から生成されることが一般的である。また、蒸発凝集法、気相反応法を含む気相法、化学沈殿法、溶媒蒸発法を含む液相等により無機粒子を製造することもなされている（非特許文献 1～4 等）。

【0003】

例えば、液相法では、陽イオンを供する第 1 水溶性物質と、陽イオンと反応して無機塩を生成し得る陰イオンを供する第 2 水溶性物質とを用意し、第 1 水溶性物質及び第 2 水溶性物質を混合することにより、無機塩からなる無機粒子を製造する。こうして得られた無機粒子は有機高分子材料等の添加剤等に応用される。

【0004】

【非特許文献 1】小山正明；「ニューセラミックス」、第 8 巻、第 79 頁（1990 年）

【非特許文献 2】菊川伸行；「セラミックス」、第 34 巻、第 110 頁（1999 年）

【非特許文献 3】鈴木久男；「セラミックス」、第 34 巻、第 76 頁（1999 年）

【非特許文献 4】小泉光恵ら編集；「ナノマテリアルの最新技術」（シーエムシー発行）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、従来の無機粒子は、一次粒子が凝集した二次粒子であることが多く、分散性が十分でない。このため、その無機粒子を例えば有機高分子材料の添加剤に用いた場合、無機粒子の偏在により製品の意匠等が損なわれるおそれがある。

【0006】

本発明は、上記従来の実情に鑑みてなされたものであって、優れた分散性をもつ無機粒子を提供することを解決すべき課題としている。

【課題を解決するための手段】

【0007】

発明者らは上記課題を解決するために鋭意研究を行なった。そして、特定の低重合体は、両末端のフルオロアルキル基が自己との間又は他との間で分子間凝集力を有し、これを利用して分散性に優れた無機粒子を製造できることを発見し、本発明を完成させるに至った。

【0008】

本発明の無機粒子の製造方法は、Caイオンを供する第 1 水溶性物質と、該Caイオンと反応して無機塩を生成し得る陰イオンを供する第 2 水溶性物質と、両末端にフルオロアルキル基を有するオリゴマー及び／又はコオリゴマーである低重合体とを用意し、該第 1 水溶性物質、該第 2 水溶性物質及び該低重合体を混合することを特徴とする。

【0009】

本発明の製造方法では、第 1 水溶性物質及び第 2 水溶性物質とともに、特定の低重合体を混合する。第 1 水溶性物質のCaイオンと第 2 水溶性物質の陰イオンとは反応して無機塩を生成し得る。特定の低重合体は、両末端にフルオロアルキル基を有するオリゴマー及び／又はコオリゴマーである。

【0010】

この低重合体が例えば化 1 のものである場合、この低重合体を図 1 に示すように略記して説明する。ここで、R_Fはフルオロアルキル基 1a である。また、O = C N H C (C H₃)₂ C H₂ C O C H₃ (N - (1, 1 - ジメチル - 3 - オキソブチル) アクリルアミド) を

10

20

30

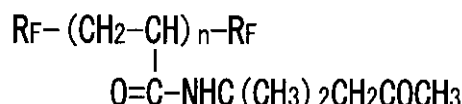
40

50

D O B A A として標記する。

【 0 0 1 1 】

【 化 1 】



【 0 0 1 2 】

この低重合体は、両末端のフルオロアルキル基 1 a が自己との間又は他との間の分子間凝集力を有するため、図 2 に示すように、両末端のフルオロアルキル基 1 a が自己との間又は他との間の分子間凝集力により互いに引き合い、内部に空間を形成した担体となる。 10

【 0 0 1 3 】

このため、この低重合体とともに第 1 水溶性物質及び第 2 水溶性物質を混合しておれば、担体の空間内において、第 1 水溶性物質の C a イオンと第 2 水溶性物質の陰イオンとが反応して無機塩が生成され、無機塩が低重合体内に内包される。この際、無機塩は低重合体の特定の官能基と結合すると考えられる。こうして、本発明の無機粒子が得られる。

【 0 0 1 4 】

本発明の無機粒子は、第 1 水溶性物質の C a イオン及び第 2 水溶性物質の陰イオンが反応した無機塩と、両末端のフルオロアルキル基が自己との間又は他との間の分子間凝集力によって凝集しているとともに、該無機塩の表面に官能基が結合しているオリゴマー及び / 又はコオリゴマーである低重合体とからなることを特徴とする。 20

【 0 0 1 5 】

発明者らの試験結果によれば、低重合体は親水性の官能基を有することが好ましい。官能基が親水性であれば、無機塩がその官能基と結合しやすいと考えられる。

【 0 0 1 6 】

こうして得られた無機粒子は、ほぼ一次粒子である無機塩が担体内に内包されたものであり、無機塩の周囲にフルオロアルキル基 1 a の殻を有するものとなっている。

【 0 0 1 7 】

したがって、本発明の無機粒子は、凝集し難く、優れた分散性を発揮する。このため、この無機粒子を例えば有機高分子材料の添加剤に用いた場合には、無機粒子の偏在を生じ難く、優れた意匠等の製品となる。特に、担体内の無機塩は微細なものであることから、有機高分子材料等の添加剤等に応用した場合、優れた意匠等の製品となる。 30

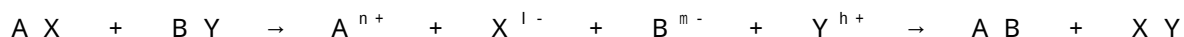
【 0 0 1 8 】

また、この無機粒子は、無機塩に低重合体が結合していることから、そのまま秤量、混合等でき、高い取り扱い性を発揮する。

【 0 0 1 9 】

第 1 水溶性物質及び第 2 水溶性物質は、下記の概念式により、それぞれの C a イオン及び陰イオンから無機塩を生成し得るものである。

【 0 0 2 0 】



【 0 0 2 1 】

A の C a イオンは C a ²⁺ である。

【 0 0 2 2 】

A の C a イオンを供する第 1 水溶性物質としては、水溶性(酸、アルカリ含む。)の塩として、亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、亜塩酸塩、アジ化物、亜硝酸塩、亜ヒ酸塩、亜硫酸塩、ケイ酸塩、酸化物、硝酸、シュウ酸塩、酢酸塩、水酸化物、リン酸塩、硫酸塩、塩化物、ヨウ化物、フッ化物、臭化物、硫化物、脂肪酸塩等を採用することができる。

【 0 0 2 3 】

A の C a イオンを供する第 1 水溶性物質としては、例えば、C a C O₃、C a (N O₃) 50

2、 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$ 、 CaSO_4 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 CaHPO_4 、 CaCl_2 、 CaBr_2 、 CaF_2 、 CaS 、 $(\text{RCOO})_2\text{Ca}$ (Rは有機基)等が挙げられる。

【0024】

Bの陰イオンとしては、 Br^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 CH_3COO^- 、 Cl^- 、 ClO^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 CO_3^{2-} 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 CrO_4^{2-} 、 F^- 、 HCO_3^- 、 HPO_4^- 、 HSO_3^- 、 I^- 、 MnO_4^- 、 N_3^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 OH^- 、 PO_4^- 、 PO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 S^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 O^- 等が挙げられる。

【0025】

また、Bの陰イオンとして、亜硫酸イオン、亜硫酸水素イオン、亜塩酸イオン、アジ化物イオン、亜硝酸イオン、亜ヒ酸イオン、亜硫酸イオン、ケイ酸イオン、酸素イオン、リン酸イオン(ピロリン酸、オルトリン酸等を含む。)、硝酸イオン、シュウ酸イオン、酢酸イオン、水酸化物イオン、硫酸イオン等を採用することもできる。

【0026】

Bの陰イオンを供する第2水溶性物質としては、水溶性の無機塩として、亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、亜塩酸塩、アジ化物、亜硝酸塩、亜ヒ酸塩、亜硫酸塩、ケイ酸塩、酸化物、酸化リン、硝酸、シュウ酸塩、酢酸塩、水酸化物、リン酸塩、炭酸塩、硫酸塩、ヨウ化物、フッ化物、臭化物、硫化物、水等を採用することができる。

【0027】

Bの陰イオンを供する第2水溶性物質としては、例えば、 H_2SO_3 、 Na_2SO_3 、 NaHSO_3 、 NaClO 、 MClO (M = Ag、Pb、Hg以外の元素)、 NaN_3 、 HN_3 、 HNO_2 、 NH_4NO_2 、 KNO_2 、 NaNO_2 、 H_2SO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 、 K_2SO_3 、 Na_2SO_3 、 NH_4HSO_3 、 $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ 、 P_4O_{10} 、 P_4O_9 、 P_4O_8 、 P_4O_7 、 P_4O_6 、 $(\text{PO})_n$ 、 H_2NO_3 、 NH_4NO_3 、 KNO_3 、 NaNO_3 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 CH_3COOH 、 KCH_3COO 、 H_3PO_4 、 NaH_2PO_4 、 Na_2HPO_4 、 NaH_2PO_4 、 CaHPO_4 、 KH_2PO_4 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$ 、 K_3PO_4 、 Na_2HPO_4 、 K_2HPO_4 、 Na_3PO_4 、 H_2SO_4 、 KHSO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NaHSO_4 、 Na_2SO_4 、 K_2SO_4 、 KHSO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 FeSO_4 、 M_2PHO_3 (M = Li、Na、K)、 $(\text{NH}_4)_2\text{PHO}_3$ 、 H_2CO_3 、 ZnCO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 BaCO_3 、 MgCO_3 、 NiCO_3 、 Li_2CO_3 、 TaCO_3 、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 LiOH 、 NH_4OH 、 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 、 KOH 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 NaOH 、 $\text{Cr}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 H_2O 、 ZnBr_2 、 NH_4Br 、 CdBr_2 、 KBr 、 CaBr_2 、 AgBr 、 TlBr 、 TlBr_3 、 CuBr 、 CuBr_2 、 NaBr 、 BaBr_2 、 HF 、 ZnF_2 、 AlF_3 、 NH_4F 、 UF_6 、 OsF_8 、 OsF_5 、 KF 、 CaF_2 、 XeF_2 、 XeF_4 、 XeF_6 、 Ag_2F 、 AgF 、 AgF_2 、 SiF_4 、 Si_2F_6 、 GeF_2 、 GeF_4 、 HF 、 BrF_3 、 BrF_5 、 NaF 、 BaF_2 、 AsF_3 、 MnF_2 、 MnF_3 、 MnF_4 、 IF_7 、 PF_3 、 ReF_4 、 ReF_6 、 ReF_7 、 ZnS 、 Sb_2S_3 、 K_2S 、 CaS 、 Au_2S 、 GeS 、 GeS_2 、 SiS_2 、 SiS 、 Co_4S_3 、 Co_9S_8 、 CoS 、 Co_3S_4 、 Co_4S_3 、 HgS 、 H_2S 、 NaHS 、 SnS 、 CS 、 CS_2 、 Fe_2S 、 Cu_2S 、 CuS 、 Na_2S 、 PbS 、 As_4S_4 、 As_2S_3 、 As_2S_5 、 MnS 、 MnS_2 、 P_4S_{10} 等が挙げられる。

【0028】

ABとしては、不溶性又は難溶性の無機塩として、亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、亜塩酸塩、アジ化物、亜硝酸塩、亜ヒ酸塩、亜硫酸塩、ケイ酸塩、酸化物、酸化リン、硝酸、シュウ酸塩、酢酸塩、水酸化物、リン酸塩、硫酸塩、酸化物、水酸化物、リン酸塩、窒化物、炭酸塩、炭化物、シュウ酸塩、酢酸塩、硫酸塩、ホスホン酸塩、塩化物、ヨウ化物、フッ化物、臭化物、硫化物が挙げられる。

【0029】

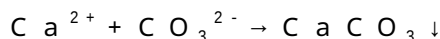
ABとしては、例えば、 CaC_2O_4 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$ 、 CaHPO_4 、

CaSO_4 、 CaCO_3 、 CaF_2 等が挙げられる。

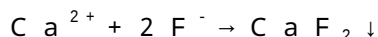
【0030】

反応の例は以下のとおりである。

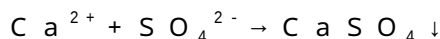
【0031】



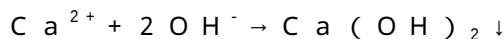
【0032】



【0033】



【0034】



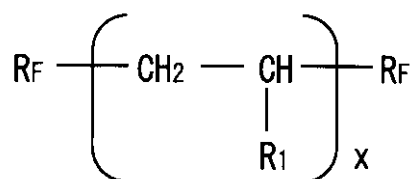
10

【0035】

低重合体は、化2に示すオリゴマー（ R_F はフルオロアルキル基、 R_1 は有機基、 x は自然数である。）又は化3に示すコオリゴマー（ R_F はフルオロアルキル基、 R_2 及び R_3 は有機基、 x 及び y は自然数である。）であり得る。

【0036】

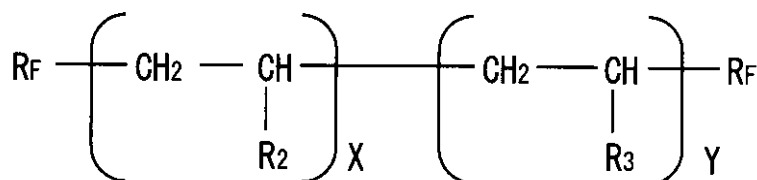
【化2】



20

【0037】

【化3】



30

【0038】

R_1 及び R_2 は水素結合し得る側鎖をもつものであることが好ましい。 R_3 は、アルコキシドと相互作用し得る官能基又は無機塩と相互作用し得る官能基を有するものであることが好ましい。このため、本発明の製造方法では、無機塩と低重合体とを結合可能なアルコキシドをさらに混合することが好ましい。

【0039】

R_1 は、具体的には、カルボキシル基（ $-\text{COOH}$ ）、スルホ基（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ）、リン酸基（ $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ）、シラノール基（ SiOH ）、ヒドロキシル基（ $-\text{OH}$ ）、アミノ基（ $-\text{NH}_2$ ）、ニトロ基（ $-\text{NO}_2$ ）、カルボニル基（ $\text{C}=\text{O}$ ）、アミド（ $\text{C}(=\text{O})\text{NH}$ ）等の官能基又はこれらの誘導体を含む分子鎖であり得る。

40

【0040】

R_2 は、アルコキシドが置換反応によって有するヒドロキシル基と相互作用（水素結合、配位結合、共有結合、イオン結合、エステル結合、ウレタン結合、脱水重縮合等）する有機基である。

【0041】

R_2 は、具体的には、カルボキシル基、スルホ基、リン酸基、シラノール基、ヒドロキシル基、アミノ基、ニトロ基、カルボニル基、アミド等、これらの誘導体、アルコキシ基（ $\text{M}(\text{OC}_n\text{H}_{2n+1})_{m(3-m)}$ ； M は Si 、 Ti 、 Al 等、 n は1～3の自然数、 m は1～3の自然数）、イソシアネート基（ $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ ）等の官能基を含む分子鎖であり得る。

50

【 0 0 4 2 】

また、 R_2 は、アルコキシドを介さず、直接無機塩と相互作用（水素結合、配位結合、共有結合、イオン結合、エステル結合、ウレタン結合、脱水重縮合、ビニル重合等）できる有機基でもよい。特に、 R_2 は、カルボキシ基、スルホ基、リン酸基、シラノール基、ヒドロキシ基、アミノ基、ニトロ基、カルボニル基、アミド等、これらの誘導体、アルコキシ基、イソシアネート基、ビニル基等々の官能基を含む分子鎖であり得る。

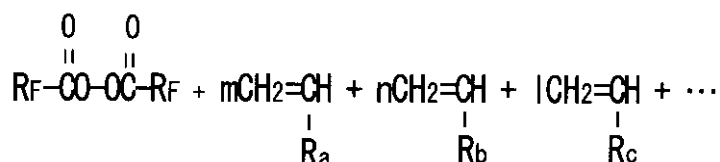
【 0 0 4 3 】

この低重合体は、化 4 に示すように、パーフルオロオキサイドと、ビニル基（ $-CH=CH_2$ ）を有する 1 種類以上の物質から合成され得る。 R_a 、 R_b 、 R_c 等に該当する官能基を持つ物質は、1 種類に限らず、複数種類であってもかまわない。また、 R_a 、 R_b 、 R_c 等の要件を同時に満たす 1 種類の物質でもよい。

10

【 0 0 4 4 】

【 化 4 】



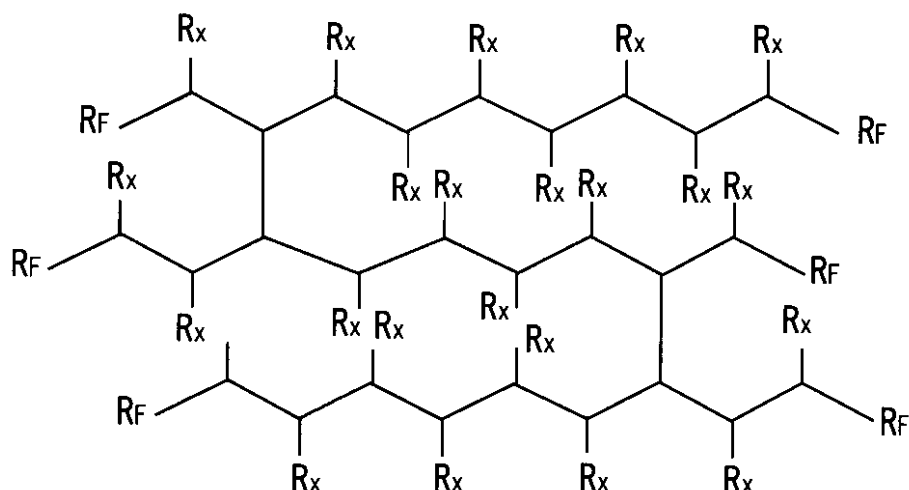
【 0 0 4 5 】

両末端のフルオロアルキル鎖は C 及び F を含むアルキル鎖である。フルオロアルキル鎖は、特に、 $CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OC_3F_7$ 、 $CF(CF_3)OC_3F_7$ 、 C_3F_7 、 $CF(CF_3)\{OCF_2CF(CF_3)\}_2OC_3F_7$ が好ましい。このため、低重合体は、化 5 に示す架橋されたオリゴマー又はコオリゴマー（ R_x は、 R_a 、 R_b 、 R_c 等の同種又は異種の有機基、 n は自然数である。）でもあり得る。

20

【 0 0 4 6 】

【 化 5 】



30

40

【 0 0 4 7 】

無機塩が $CaCO_3$ からなる場合、無機塩と低重合体とは、官能基を介して結合している。アルコキシドは無機塩と官能基とを結合する物質として機能する。アルコキシドとして、TEOS（テトラエトキシシラン）を混合した場合には、無機塩と官能基との間にはシロキサン骨格が存在している。

【 0 0 4 8 】

本発明の樹脂製品は、樹脂からなるマトリックスと、該マトリックス中に分散された上記無機粒子とを含むことを特徴とする。

50

【 0 0 4 9 】

この樹脂製品は、無機粒子の優れた分散性により、優れた意匠等を発揮する。また、この樹脂製品は、無機粒子の高い取り扱い性により製造コストの低廉化を実現可能である。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 5 0 】

(試験 1)

低重合体として、図 3 に示すフルオロアルキル基含有オリゴマーと図 4 に示すフルオロアルキル基含有コオリゴマーとを用意した。

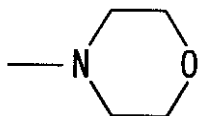
【 0 0 5 1 】

図 3 のフルオロアルキル基含有オリゴマーにおいて、 R_F は $CF(CF_3)O[CF_2CF(CF_3)O]_mC_3F_7$ (m は 0 又は 1)) であり、 R は OH 、 $OCH_2CH_2SO_3H$ 、化 6 又は $N(CH_3)_2$ であり、 n は自然数である。以下、 R が OH である場合を ACA 、 $OCH_2CH_2SO_3H$ である場合を MES 、化 6 である場合を $ACMO$ 、 $N(CH_3)_2$ である場合を $DMAA$ として標記する。

10

【 0 0 5 2 】

【 化 6 】



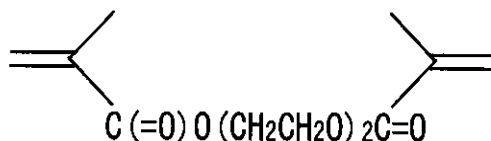
20

【 0 0 5 3 】

また、図 4 の反応式で合成できるフルオロアルキル基含有架橋コオリゴマーにおいて、 R_F は $CF(CF_3)OC_3F_7$ であり、 x 及び y は自然数である。以下、化 7 に示す $CH_2=CH(O=C-O(CH_2CH_2O)_2-C(CH=CH_2)=O)$ を $PDE-100$ として標記する。

【 0 0 5 4 】

【 化 7 】



30

【 0 0 5 5 】

また、 Ca^{2+} を供する第 1 水溶性物質として、 1.0 mmol の塩化カルシウムを含む第 1 水溶液 2 ml を用意した。

【 0 0 5 6 】

また、 CO_3^{2-} を供する第 2 水溶性物質として、 1.0 mmol の炭酸ナトリウムを含む第 2 水溶液 5 ml を用意した。

【 0 0 5 7 】

これらフルオロアルキル基含有オリゴマー、第 1 水溶液及び第 2 水溶液を混合し、室温で 1 日反応させた。また、フルオロアルキル基含有コオリゴマー、第 1 水溶液及び第 2 水溶液を混合し、室温で 1 日反応させた。

40

【 0 0 5 8 】

これにより、フルオロアルキル基含有オリゴマー及びフルオロアルキル基含有コオリゴマーは、図 5 に示すように、両末端のフルオロアルキル基 $1a$ が自己との間又は他との間の分子間凝集力により互いに引き合い、内部に空間を形成した担体となる。また、このフルオロアルキル基含有オリゴマーとともに第 1 水溶液及び第 2 水溶液が混合されているため、担体の空間内において、 Ca^{2+} と CO_3^{2-} とが反応し、図 6 に示すように、 $CaCO_3$ が生成される。この際、 $CaCO_3$ とフルオロアルキル基含有オリゴマーの官能基とが相互作用すると考えられる。

50

【 0 0 5 9 】

特に、フルオロアルキル基含有架橋コオリゴマーでは、図 7 に示す主鎖と架橋部とによって囲まれる領域の中でも、 CaCO_3 が生成するものと思われる。

【 0 0 6 0 】

沈殿物をろ過によって回収し、乾燥させて試験品 1 ~ 1 4 の無機粒子が得られた。

【 0 0 6 1 】

表 1 に示すように、図 3 に示すフルオロアルキル基含有オリゴマーの R を A C A とし、 R_F を $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$ とし、その添加量を変化させた場合を試験品 1 ~ 4 とした。

【 0 0 6 2 】

また、図 3 に示すフルオロアルキル基含有オリゴマーの R を A C A とし、 R_F を $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$ とし、その添加量を変化させた場合を試験品 5 ~ 8 とした。

【 0 0 6 3 】

【表 1】

	R _F -(ACA)n-R _F 水溶液		R _F	CaCl ₂ (mm o l)	Na ₂ CO ₃ (mm o l)	収率 (%)
	(mg)	濃度 (g/dm ³)/ml				
試験品 1	28	4/7	CF(CF ₃)OC ₃ F ₇	1.0	1.0	71
試験品 2	56	8/7	↑	1.0	1.0	58
試験品 3	84	12/7	↑	1.0	1.0	56
試験品 4	112	16/7	↑	1.0	1.0	62
試験品 5	28	4/7	CF(CF ₃)OCF ₂ CF(CF ₃)OC ₃ F ₇	1.0	1.0	71
試験品 6	56	8/7	↑	1.0	1.0	62
試験品 7	84	12/7	↑	1.0	1.0	62
試験品 8	112	16/7	↑	1.0	1.0	65

ACA=CH₂CHCOOH

10

20

30

40

【0064】

また、表 2 に示すように、図 3 に示すフルオロアルキル基含有オリゴマーの R を M E S とし、R_F を C F (C F₃) O C₃ F₇ とし、その添加量を変化させた場合を試験品 9 ~ 11 とした。

【0065】

【表 2】

	R _F -(MES)n-R _F 水溶液		R _F	CaCl ₂ (mmol)	Na ₂ CO ₃ (mmol)	収率 (%)
	(mg)	濃度 (g/dm ³)/ml				
試験品 9	28	4/7	CF(CF ₃)OC ₃ F ₇	1.0	1.0	77
試験品 10	56	8/7	↑	1.0	1.0	54
試験品 11	84	12/7	↑	1.0	1.0	45

MES=OCH₂CH₂SO₃H

10

20

30

【0066】

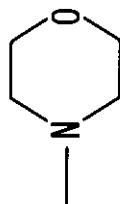
さらに、表 3 に示すように、図 3 に示すフルオロアルキル基含有オリゴマーの R を A C 40
 MO とし、R_F を CF(CF₃)OC₃F₇ とした場合を試験品 12 とした。

【0067】

【表 3】

	R _F -(ACMO) _n -R _F 水溶液		R _F	CaCl ₂ (mmol)	Na ₂ CO ₃ (mmol)	収率 (%)
	(mg)	濃度 (g/dm ³) / ml				
試験品12	28	4/7	CF(CF ₃)OC ₃ F ₇	1.0	1.0	64

ACMO=



【0068】

また、表4に示すように、図3に示すフルオロアルキル基含有オリゴマーのRをDMA 40
Aとし、R_FをCF(CF₃)OC₃F₇とした場合を試験品13とした。

【0069】

10

20

30

【表 4】

	R _F --(DMAA) _n --R _F 水溶液		R _F	CaCl ₂ (mm o l)	Na ₂ CO ₃ (mm o l)	収率 (%)
	(m g)	濃度 (g / d m ³) / m l				
試験品 1 3	5 6	8 / 7	CF(CF ₃)OC ₃ F ₇	1 . 0	1 . 0	6 5

DMAA = N(CH₃OH)₂

10

20

30

【 0 0 7 0 】

さらに、表 5 に示すように、図 4 に示すフルオロアルキル基含有コオリゴマーとして、
R_F - (P D E - 1 0 0) x - (A C A) y - R_Fを用い、その添加量を変化させた場合を
試験品 1 4 とした。

40

【 0 0 7 1 】

【表 5】

	R _F -(PDE-100)x-(ACA)y-R _F 水溶液		R _F	CaCl ₂ (mm o l)	Na ₂ CO ₃ (mm o l)	収率 (%)
	(m g)	濃度 (g / d m ³) / m l				
試験品 1 4 PDE-100=	1 1 2	1 6 / 7	CF(CF ₃)OC ₃ F ₇	1. 0	1. 0	8 3



【 0 0 7 2 】

無機粒子の収率（％）も表 1 ～ 5 に示す。

【 0 0 7 3 】

（評価 1）

図 8 に試験品 2 の無機粒子と、R が A C A であり、R_F が C F（C F₃）O C₃ F₇ であるフルオロアルキル基含有オリゴマーと、C a C O₃ 単体との F T - I R スペクトルを示す。図中、（A）がフルオロアルキル基含有オリゴマー単体の結果であり、（B）が C a C O₃ 単体の結果であり、（C）が試験品 2 の無機粒子の結果である。

【 0 0 7 4 】

同様に、試験品 6 の無機粒子と、R が A C A であり、R_F が C F（C F₃）O C F₂ C F

10

20

30

40

50

(CF_3) OC_3F_7 であるフルオロアルキル基含有オリゴマーと、 CaCO_3 単体との結果を図 9 に示す。

【0075】

試験品 11 の無機粒子と、 R が MES であり、 R_F が $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$ であるフルオロアルキル基含有オリゴマーと、 CaCO_3 単体との結果を図 10 に示す。

【0076】

試験品 12 の無機粒子と、 R が ACMO であり、 R_F が $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$ であるフルオロアルキル基含有オリゴマーと、 CaCO_3 単体との結果を図 11 に示す。

【0077】

試験品 14 の無機粒子と、 $R_F - (\text{PDE} - 100) x - (\text{ACA}) y - R_F$ であるフルオロアルキル基含有コオリゴマーと、 CaCO_3 単体との結果を図 12 に示す。 10

【0078】

図 8 ~ 12 の各図において、(C) のチャートが (A) と (B) との重ね合わせになっていることが分かる。

【0079】

(評価 2)

熱重量分析計 (TGA) により、試験品 2 の無機粒子と、 R が ACA であり、 R_F が $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$ であるフルオロアルキル基含有オリゴマーと、 CaCO_3 単体との質量減少率 (%) を測定した。結果を図 13 に示す。図中、(A) がフルオロアルキル基含有オリゴマー単体の結果であり、(B) が CaCO_3 単体の結果であり、(C) が試験品 2 の無機粒子の結果である。 20

【0080】

同様に、試験品 6 の無機粒子と、 R が ACA であり、 R_F が $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$ であるフルオロアルキル基含有オリゴマーと、 CaCO_3 単体との結果を図 14 に示す。

【0081】

試験品 10 の無機粒子と、 R が MES であり、 R_F が $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$ であるフルオロアルキル基含有オリゴマーと、 CaCO_3 単体との結果を図 15 に示す。なお、フルオロアルキル基含有オリゴマー単体の結果は図示を省略した。

【0082】

試験品 12 の無機粒子と、 R が ACMO であり、 R_F が $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$ であるフルオロアルキル基含有オリゴマーと、 CaCO_3 単体との結果を図 16 に示す。 30

【0083】

試験品 13 の無機粒子と、 R が DMAA であり、 R_F が $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$ であるフルオロアルキル基含有オリゴマーと、 CaCO_3 単体との結果を図 17 に示す。

【0084】

試験品 14 の無機粒子と、 $R_F - (\text{PDE} - 100) x - (\text{ACA}) y - R_F$ であるフルオロアルキル基含有コオリゴマーと、 CaCO_3 単体との結果を図 18 に示す。なお、フルオロアルキル基含有コオリゴマー単体の結果は図示を省略した。

【0085】

以上より、得られた無機粒子は、図 19 に示すように、ほぼ一次粒子である CaCO_3 が低重合体の担体内に内包されたものであり、 CaCO_3 の周囲にフルオロアルキル基 1a の殻を有するものとなっているものと思われる。 40

【0086】

(評価 3)

得られた無機粒子について、1, 2 - ジクロロエタン、テトラヒドロフラン、メタノール、フッ素溶媒 (AK - 225 (旭硝子製)) 及び水に対する分散性を評価した。試験品 2、11 ~ 13 についての結果を表 6 に示し、試験品 14 についての結果を表 7 に示す。

【0087】

【表 6】

	1, 2ジクロロエタン	テトラヒドロフラン	メタノール	フッ素溶媒	水
試験品 2	△	○	△	◎	△
試験品 1 1	△	○	△	◎	◎
試験品 1 2	○	○	△	◎	○
試験品 1 3	○	◎	△	◎	◎

【 0 0 8 8 】

10

20

30

【表 7】

水	◎
フッ素溶媒	○
メタノール	○
テトラヒドロフラン	○
1, 2ジクロロエタン	○
試験品 14	

10

20

30

【0089】

表 6 及び表 7 に示されるように、これらの無機粒子は、各液に対し、凝集し難く、優れた分散性を発揮することが分かる。このため、これらの無機粒子を有機高分子材料の添加剤に用いた場合には、無機粒子の偏在を生じ難く、優れた意匠等の製品となることが分かる。また、これらの無機粒子は、 CaCO_3 に低重合体が結合していることから、そのまま秤量、混合等でき、高い取り扱い性を発揮する。

40

【0090】

メタノール中に分散させた試験品 10 の無機粒子の TEM 写真を図 20 に示し、その粒度分布を図 21 に示す。図 20 及び図 21 に示されるように、試験品 10 の無機粒子はメタノール中で優れた分散性を発揮していることが分かる。

【0091】

また、メタノール中に分散させた試験品 14 の無機粒子の TEM 写真を図 22 に示し、その粒度分布を図 23 に示す。図 22 及び図 23 に示されるように、試験品 14 の無機粒子はメタノール中でさらに優れた分散性を発揮していることが分かる。

【0092】

(評価 4)

50

試験品 2、11～13 の無機粒子について、フルオロアルキル基含有オリゴマーのサイズ (nm) と、初期の粒径 (nm) と、水に分散させた後の粒径 (nm) とを求めた。結果を表 8 に示す。

【0093】

【表 8】

	オリゴマー のサイズ (nm)	初期の粒径 (nm)	分散後の粒径 (nm)
試験品 2	10.7±1.1	62.1±11.3	178.3±24.3
試験品 11	10.8±1.1	51.2±0.0	37.2±4.0
試験品 12	10.9±1.3	36.3±9.9	47.5±10.5
試験品 13	10.5±1.5	21.9±5.2	78.8±15.4

10

【0094】

表 8 より、これらの無機粒子は、フルオロアルキル基含有オリゴマーの数倍の大きさで得られ、ほぼ二次凝集も生じないことが分かる。

【0095】

(評価 5)

試験品 2、6、11～13 の無機粒子について、耐熱性 (°C) とフルオロアルキル基含有オリゴマーの割合 (%) との関係性を求めた。耐熱性は、分速 10 °C で昇温した場合において、10 % の質量減少があった温度とした。結果を表 9 に示す。

【0096】

【表 9】

	耐熱性 (°C)	オリゴマーの割合 (%)
試験品 2	299	38.5
試験品 6	358	30.1
試験品 11	630	6.9
試験品 12	620	8.3
試験品 13	504	11.3

20

30

【0097】

表 9 より、これらの無機粒子は、フルオロアルキル基含有オリゴマーの割合にかかわらず、満足できる耐熱性を有することが分かる。

【0098】

(評価 6)

試験品 2、11～13 の無機粒子を PMMA のマトリックスに添加し、PMMA の表面改質等について検討を行なった。まず、各無機粒子と PMMA とを均一に分散させた 1、2 - ジクロロエタン溶液又はテトラヒドロフランを調製し、これらの溶液をシャーレにキャストイングして膜厚 200 μm 程度のキャストフィルムを製造した。次いで、得られたキャストフィルムについて、空気に触れる面である表面と空気に触れない面である裏面とのドデカンの接触角 (°) の測定を行なった。各フィルムの厚さ (μm) とともに、結果を表 10 に示す。

【0099】

40

【表 1 0】

	溶媒	接触角 (°)		厚さ (μm)
		表面	裏面	
試験品 2	1, 2ジクロロエタン	12	0	194
	テトラヒドロフラン	60	10	192
試験品 1 1	1, 2ジクロロエタン	33	6	197
	テトラヒドロフラン	31	6	207
試験品 1 2	1, 2ジクロロエタン	32	9	193
	テトラヒドロフラン	33	11	180
試験品 1 3	1, 2ジクロロエタン	13	0	187
	テトラヒドロフラン	26	11	192

10

【0 1 0 0】

表 1 0 に示されるように、無機粒子により改質されたキャストフィルムは改質されていることが分かる。これは、図 2 4 に示すように、キャストフィルムにおいて、無機粒子 1 0 が PMMA のマトリックス 1 1 の表面に効率良く配向し、キャストフィルムの表面にフルオロアルキル基に起因した高い撥油性（防汚性）を示すからである。このため、この無機粒子を有機高分子材料の添加剤に用いた場合には、有機高分子材料の表面を好適に改質できることが分かる。

20

【0 1 0 1】

(評価 7)

試験品 2、1 1 又は 1 4 の無機粒子を含むキャストフィルムと、無機粒子を含まないキャストフィルムと、第 1 水溶液及び第 2 水溶液だけから生成した CaCO_3 を含むキャストフィルムとについて、軟化温度 (°C) 及びヤング率を求めた。溶媒としてはテトラヒドロフランを用いた。結果を表 1 1 に示す。

【0 1 0 2】

【表 1 1】

キャストフィルムの種類	軟化温度 (°C)	ヤング率 (GPa)
試験品 1 1 を含む	61	3.77×10^{-1}
試験品 1 4 を含む	67	3.57×10^{-1}
試験品 2 を含む	69	2.99×10^{-1}
PMMA のみ	59	2.50×10^{-1}
液相法による CaCO_3 を含む	58	3.18×10^{-1}

30

【0 1 0 3】

表 1 1 より、試験品 1 1 及び 1 4 の無機粒子を含むキャストフィルムは、第 1 水溶液及び第 2 水溶液だけから生成した CaCO_3 を含むキャストフィルムと比べ、ヤング率が大いことが分かる。また、表 1 1 より、試験品 2 及び 1 4 の無機粒子を含むキャストフィルムは、無機粒子を含まないキャストフィルムや第 1 水溶液及び第 2 水溶液だけから生成した CaCO_3 を含むキャストフィルムと比べ、軟化温度も上がっていることが分かる。

40

【0 1 0 4】

これらのことから、試験品 2、1 1 及び 1 4 の無機粒子は、樹脂製品の特性を向上させるものであることが分かる。特に、試験品 1 4 の無機粒子はこの傾向が顕著である。これは試験品 1 4 の無機粒子が架橋したフルオロアルキル基含有コオリゴマーを有しているからである。

【0 1 0 5】

50

試験品 11 の無機粒子を用いたフィルムの断面の SEM 写真を図 25 (A) 及び (B) に示す。また、試験品 14 の無機粒子を用いたフィルムの断面の SEM 写真を図 26 (A) 及び (B) に示す。さらに、液相法で製造した CaCO_3 を用いたフィルムの断面の SEM 写真を図 27 (A) 及び (B) に示す。また、試験品 2、11、14 の無機粒子の XRD 結果を図 28 に示す。

【0106】

図 25 (A) 及び (B) 並びに図 26 (A) 及び (B) より、フルオロアルキル基含有オリゴマーを用いて製造した CaCO_3 を用いたフィルムは、表面に CaCO_3 が偏析していることが分かる。これは CaCO_3 にフルオロアルキル基含有オリゴマーが修飾されているためである。

10

【0107】

一方、図 27 (A) 及び (B) より、液相法で製造した CaCO_3 を用いたフィルムでは、 CaCO_3 がフィルムの裏面 (シャーレにキャストした底面) に沈降していることが分かる。

【0108】

このため、フルオロアルキル基含有オリゴマーを用いて製造した CaCO_3 は、添加対象の表面近傍を効率的に機能化できることがわかる。また、図 25 (A) 及び (B)、図 26 (A) 及び (B) 並びに図 27 (A) 及び (B) より、フルオロアルキル基含有オリゴマーを用いて製造した CaCO_3 は、液相法で製造した CaCO_3 と異なった特徴的な形状をしていることが分かる。このような粒子の形状の違いが表 11 に示すフィルムの物理特性の差異に寄与していると考えられる。

20

【0109】

また、図 28 から、液相法で製造した CaCO_3 は Calcite であるが、実施例 11 の CaCO_3 はこれとは結晶構造が異なる Verterite である。この結果から、フルオロアルキル基含有オリゴマーの種類によって生成する無機粒子の結晶構造を制御できる可能性がある。

【0110】

(試験 2)

図 29 に示すように、図 3 に示す R が ACA のフルオロアルキル基含有オリゴマーと、第 1 水溶液と、第 2 水溶液と、TEOS と、アンモニア水溶液と、エタノールとを用意した。フルオロアルキル基含有オリゴマーは、 R_F が $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$ のものである。アンモニア水溶液は NH_3 を 25 質量% 含むものである。

30

【0111】

表 12 に示す条件で試験品 15 の無機粒子を得た。他の条件は試験 1 と同一である。無機粒子の収率 (%) も表 12 に示す。

【0112】

【表 1 2】

	R _F -(ACA)n-R _F 水溶液		R _F	CaCl ₂ (mm o l)	Na ₂ CO ₃ (mm o l)	Si(OEt) ₄ (m l)	NH ₃ aq (m l)	EtOH (m l)	収率 (%)
	(m g)	濃度 (g / d m ³) / m l							
試験品 1 5	4 0 0	4 / 1 0 0	CF(CF ₃)OC ₃ F ₇	1. 0	1. 0	0. 5	0. 5	9 9	8 3

10

20

30

40

【0 1 1 3】

得られた無機粒子は、T E O S によって形成されたシロキサン結合により、C a C O₃

50

とフルオロアルキル基含有オリゴマーの官能基とが結合されているものと思われる。

【 0 1 1 4 】

(評価 8)

試験品 1 5 の無機粒子について、評価 3 と同様、分散性を評価した。結果を表 1 3 に示す。

【 0 1 1 5 】

【 表 1 3 】

水	△
フッ素溶媒	◎
メタノール	△
テトラヒドロフラン	○
1, 2ジクロロエタン	△
試験品 1 5	

10

20

30

40

【 0 1 1 6 】

表 1 3 に示されるように、この無機粒子も、各液に対し、凝集し難く、優れた分散性を発揮することが分かる。

【 0 1 1 7 】

(評価 9)

TGAにより、試験品 1 5 の無機粒子と、R が A C A であり、R_F が C F (C F₃) O C₃ F₇ であるフルオロアルキル基含有オリゴマーと、C a C O₃ 及び S i O₂ の複合体と、C a C O₃ 単体との質量減少率 (%) を測定した。C a C O₃ 及び S i O₂ の複合体は、表 1 2 の条件からフルオロアルキル基含有オリゴマーだけを除いて得たものである。結果を図 3 0 に示す。図中、(A) がフルオロアルキル基含有オリゴマー単体の結果であり、(B

50

1) が複合体単体の結果であり、(B2) が CaCO_3 単体の結果であり、(C) が試験品 15 の無機粒子の結果である。図 30 においても、上記と同様の結果が得られている。

【0118】

(評価10)

試験品 2、6、10、14 の TGA 測定の結果を図 31 に示す。図中、(B) が CaCO_3 単体の結果であり、(C1) が試験品 10 の無機粒子の結果であり、(C2) が試験品 6 の無機粒子の結果であり、(C3) が試験品 2 の無機粒子の結果であり、(C4) が試験品 14 の無機粒子の結果である。図 31 においても、上記と同様の結果が得られている。

【0119】

10

(評価11)

試験品 2、6、11、14、15 の無機粒子を水に混合し、経過時間(分)と濁り率(%)との関係を求めた。結果を図 32 に示す。試験品 2 の無機粒子は 8 g / l 混合し、結果を ○ で示す。試験品 6 の無機粒子は 12 g / l 混合し、結果を □ で示す。試験品 11 の無機粒子は 12 g / l 混合し、結果を ▲ で示す。試験品 14 の無機粒子は 16 g / l 混合し、結果を ● で示す。試験品 15 の無機粒子は 4 g / l 混合し、結果を ■ で示す。

【0120】

図 32 より、これら試験品 2、6、11、14、15 の無機粒子は長時間に亘って好適な分散性を発揮できることが分かる。特に、試験品 15 の無機粒子は安定性に優れている。

20

【0121】

(試験3)

図 33 に示す反応で、イソシアネート基をもつフルオロアルキル基含有オリゴマーを合成した。 R_F は $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$ であり、R が A C M O 又は D M A A のモノマーを用いた。

【0122】

表 14 に示す条件で試験品 16 ~ 19 の無機粒子を得た。溶媒として、フッ素溶媒 (AK-225 (旭硝子製)) を用い、 CaCO_3 は水 / エチレングリコールの混合溶媒に分散させた状態でフッ素溶媒に添加した。無機粒子の収率 (%) も表 14 に示す。

【0123】

30

【表 1 4】

	(R _f CO ₂) ₂ (mmol)	IEA (mmol)	モノマー (mmol)	フッ素溶媒 (g)	CaCO ₃ /水/エチレングリコール (g/ml/ml)	粒径 (nm)	収率 (%)
試験品 16	2.38	2.38	DMAA 2.38	200	0.5/100/0	136.5	10
試験品 17	2.38	11.9	DMAA 11.9	200	0.5/99/2	35.9	27
試験品 18	2.38	11.9	ACMO 11.9	200	0.029/0.5/0	—	19
試験品 19	2.38	11.9	DMAA 11.9	200	0/99/0	—	64

10

20

30

40

【0 1 2 4】

得られた無機粒子は、イソシアネート基をもつフルオロアルキル基含有オリゴマーのイ

50

ソシアネート基を介して CaCO_3 と結合しているものと思われる。

【0125】

(評価12)

TGAにより、試験品16、17の無機粒子と、 CaCO_3 単体との質量減少率(%)を測定した。結果を図34に示す。図中、(B)が CaCO_3 単体の結果であり、(C1)が試験品16の無機粒子の結果であり、(C2)が試験品17の無機粒子の結果である。図34においても、上記と同様の結果が得られている。

【0126】

試験品17、19の無機粒子及び CaCO_3 単体のTGA測定の結果を図35に示す。図中、(B)が CaCO_3 単体の結果であり、(C1)が試験品17の無機粒子の結果であり、(C2)が試験品19の無機粒子の結果である。図35においても、上記と同様の結果が得られている。なお、試験品19は、イソシアネート基をもつフルオロアルキル基含有オリゴマー単体である(CaCO_3 を含まない。)。

10

【0127】

試験品18の無機粒子のTGA測定の結果を図36に示す。図中、(C)が試験品18の無機粒子の結果である。図36においても、上記と同様の結果が得られている。

【0128】

以上において、本発明を上記試験1～4に即して説明したが、本発明は上記実施例の範囲内の試験品に制限されるものではなく、その趣旨を逸脱しない範囲で適宜変更して適用できることはいうまでもない。

20

【産業上の利用可能性】

【0129】

本発明は、薬品、浴槽、カウンタ等の樹脂製品、建材等に利用可能である。

【図面の簡単な説明】

【0130】

【図1】フルオロアルキル基含有オリゴマーからなる低重合体を示す模式図である。

【図2】フルオロアルキル基含有オリゴマーからなる低重合体の担体を示す模式的構造式である。

【図3】試験1の反応式である。

【図4】試験1の一部の反応式である。

30

【図5】試験1に係り、フルオロアルキル基含有オリゴマーからなる低重合体と Ca イオン及び陰イオンとの関係を示す模式図である。

【図6】試験1に係り、フルオロアルキル基含有オリゴマーからなる低重合体と無機塩との関係を示す模式図である。

【図7】試験1に係り、フルオロアルキル基含有コオリゴマーからなる低重合体と無機塩との関係を示す模式図である。

【図8】評価1に係り、試験品2の無機粒子等のFT-IRスペクトルを示すグラフである。

【図9】評価1に係り、試験品6の無機粒子等のFT-IRスペクトルを示すグラフである。

40

【図10】評価1に係り、試験品11の無機粒子等のFT-IRスペクトルを示すグラフである。

【図11】評価1に係り、試験品12の無機粒子等のFT-IRスペクトルを示すグラフである。

【図12】評価1に係り、試験品14の無機粒子等のFT-IRスペクトルを示すグラフである。

【図13】評価2に係り、試験品2の無機粒子等のTGA測定の結果を示すグラフである。

【図14】評価2に係り、試験品6の無機粒子等のTGA測定の結果を示すグラフである。

50

【図 1 5】評価 2 に係り、試験品 1 0 の無機粒子等の T G A 測定の結果を示すグラフである。

【図 1 6】評価 2 に係り、試験品 1 2 の無機粒子等の T G A 測定の結果を示すグラフである。

【図 1 7】評価 2 に係り、試験品 1 3 の無機粒子等の T G A 測定の結果を示すグラフである。

【図 1 8】評価 2 に係り、試験品 1 4 の無機粒子等の T G A 測定の結果を示すグラフである。

【図 1 9】低重合体と無機塩との結合状態を示す模式図である。

【図 2 0】評価 3 に係り、試験品 1 0 の無機粒子の T E M 写真である。

10

【図 2 1】評価 3 に係り、試験品 1 0 の無機粒子の粒度分布を示すグラフである。

【図 2 2】評価 3 に係り、試験品 1 4 の無機粒子の T E M 写真である。

【図 2 3】評価 3 に係り、試験品 1 4 の無機粒子の粒度分布を示すグラフである。

【図 2 4】評価 6 に係り、無機粒子を添加したキャストフィルムの模式断面図である。

【図 2 5】評価 7 に係り、試験品 1 1 の無機粒子を用いたフィルムの断面を示し、図 (A) は 3 0 0 倍の S E M 写真、図 (B) は 1 0 0 0 0 0 倍の S E M 写真である。

【図 2 6】評価 7 に係り、試験品 1 4 の無機粒子を用いたフィルムの断面を示し、図 (A) は 3 0 0 倍の S E M 写真、図 (B) は 1 0 0 0 0 0 倍の S E M 写真である。

【図 2 7】評価 7 に係り、液相法で製造した CaCO_3 を用いたフィルムの断面を示し、図 (A) は 3 0 0 倍の S E M 写真、図 (B) は 1 0 0 0 0 0 倍の S E M 写真である。

20

【図 2 8】評価 7 に係り、試験品 2、1 1、1 4 の無機粒子の X R D 結果である。

【図 2 9】試験 2 の反応式である。

【図 3 0】評価 9 に係り、試験品 1 5 の無機粒子等の T G A 測定の結果を示すグラフである。

【図 3 1】評価 1 0 に係り、試験品 2、6、1 0、1 4 の無機粒子等の T G A 測定の結果を示すグラフである。

【図 3 2】評価 1 1 に係り、経過時間と濁り率との関係を示すグラフである。

【図 3 3】試験 3 の一部の反応式である。

【図 3 4】評価 1 2 に係り、試験品 1 6、1 7 等の無機粒子等の T G A 測定の結果を示すグラフである。

30

【図 3 5】評価 1 2 に係り、試験品 1 7、1 9 等の無機粒子等の T G A 測定の結果を示すグラフである。

【図 3 6】評価 1 2 に係り、試験品 1 8 の無機粒子等の T G A 測定の結果を示すグラフである。

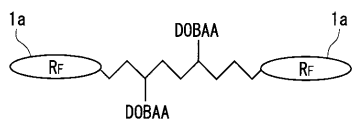
【符号の説明】

【 0 1 3 1 】

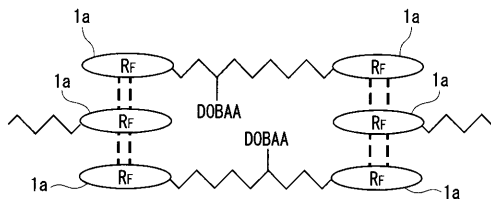
1 a ... フルオロアルキル基

2 a ~ 2 h ... 官能基

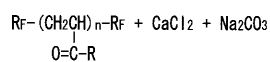
【図 1】



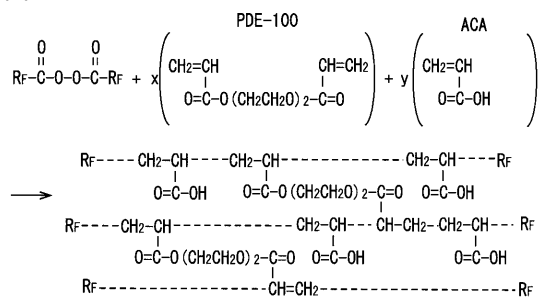
【図 2】



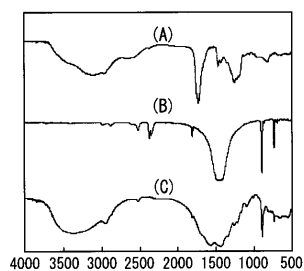
【図 3】



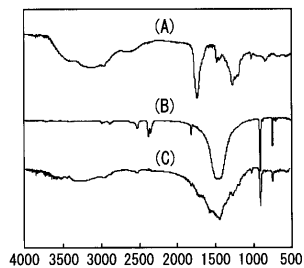
【図 4】



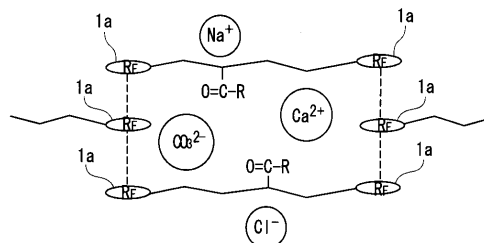
【図 8】



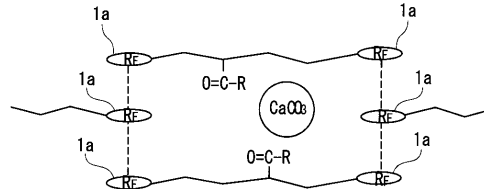
【図 9】



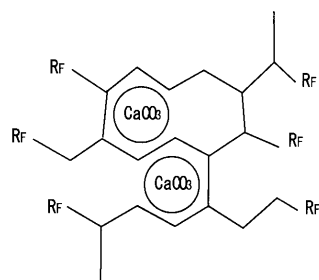
【図 5】



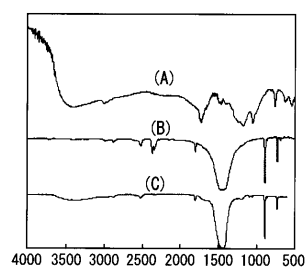
【図 6】



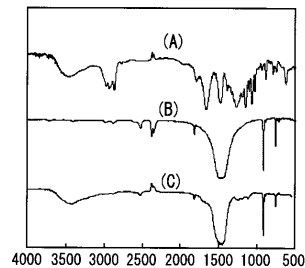
【図 7】



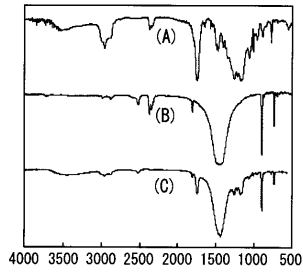
【図 10】



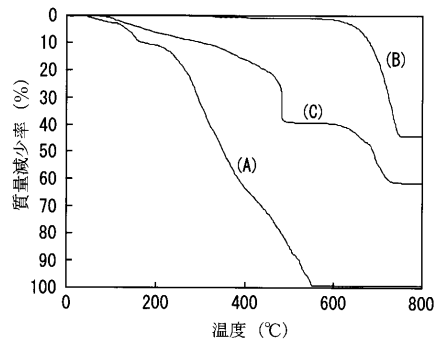
【図 11】



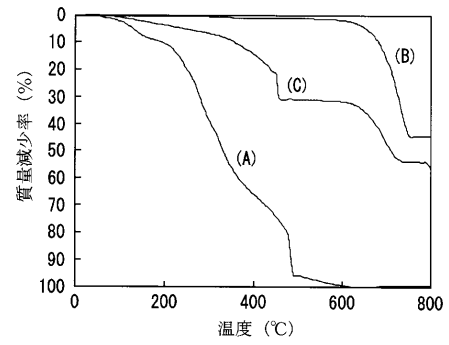
【図 1 2】



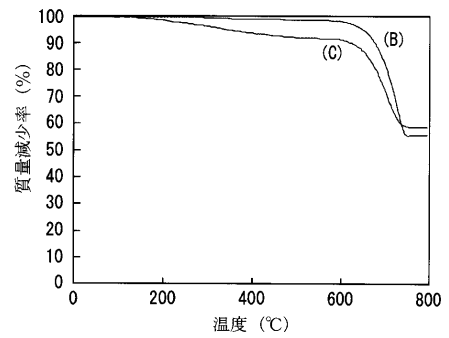
【図 1 3】



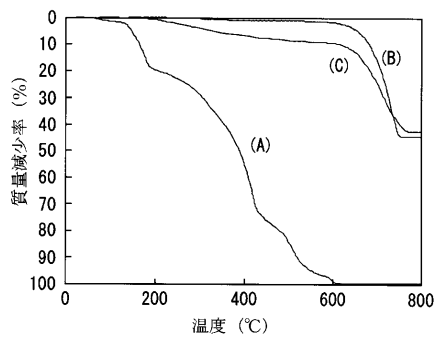
【図 1 4】



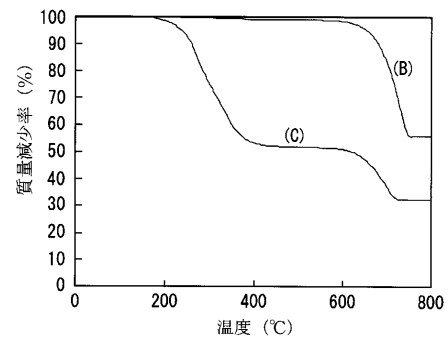
【図 1 5】



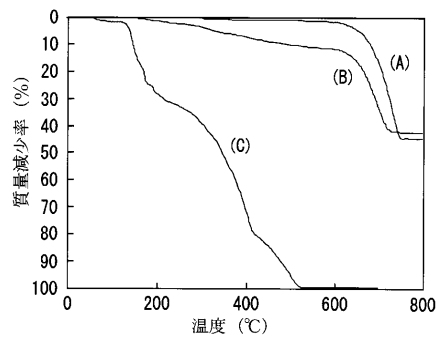
【図 1 6】



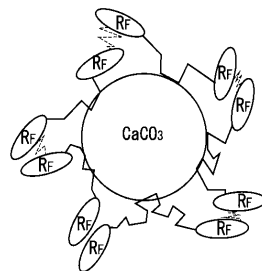
【図 1 8】



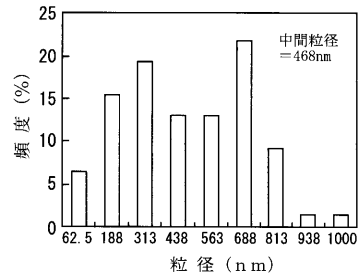
【図 1 7】



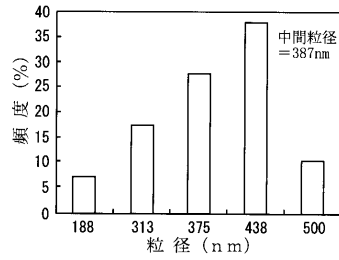
【図 1 9】



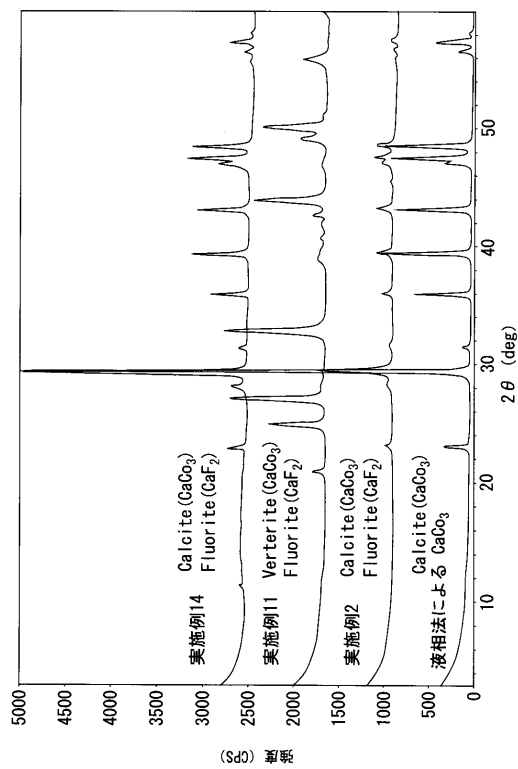
【図 2 1】



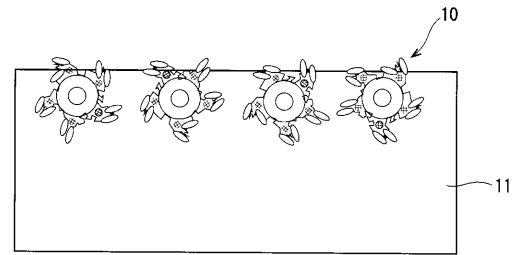
【図 2 3】



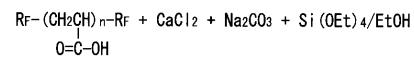
【図 2 8】



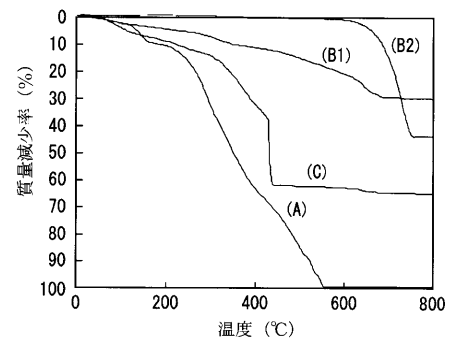
【図 2 4】



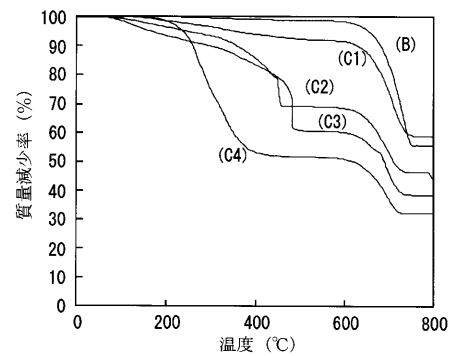
【図 2 9】



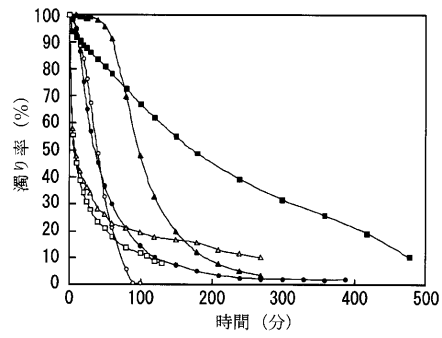
【図 3 0】



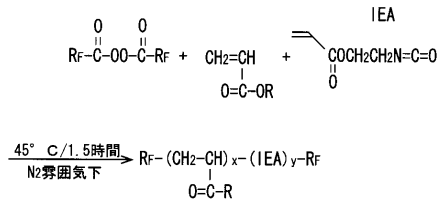
【図 3 1】



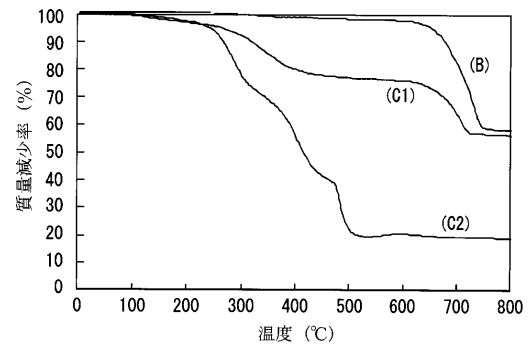
【図 3 2】



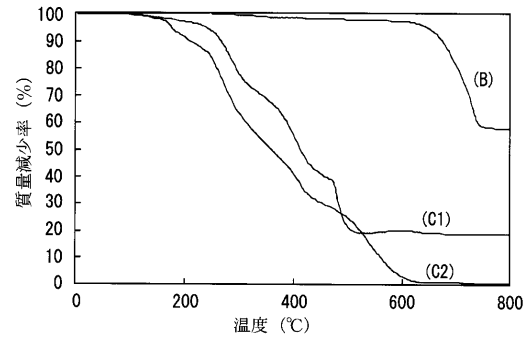
【図 3 3】



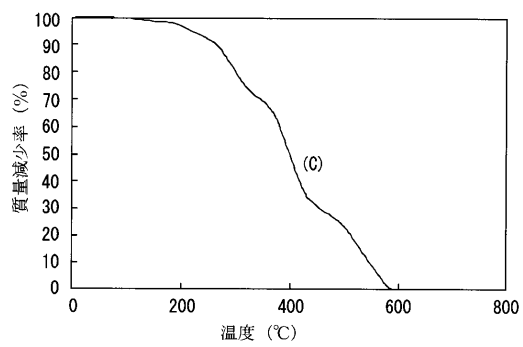
【図 3 4】



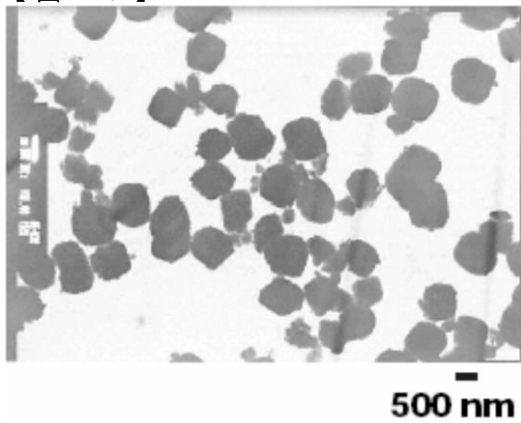
【図 3 5】



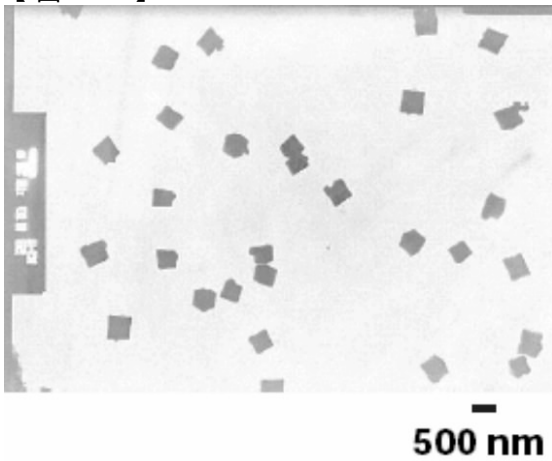
【図 3 6】



【 図 2 0 】

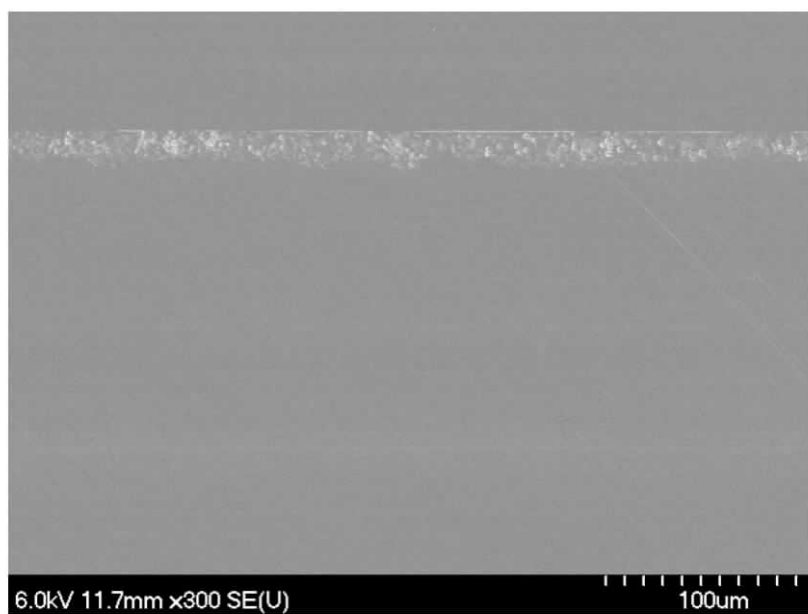


【 図 2 2 】

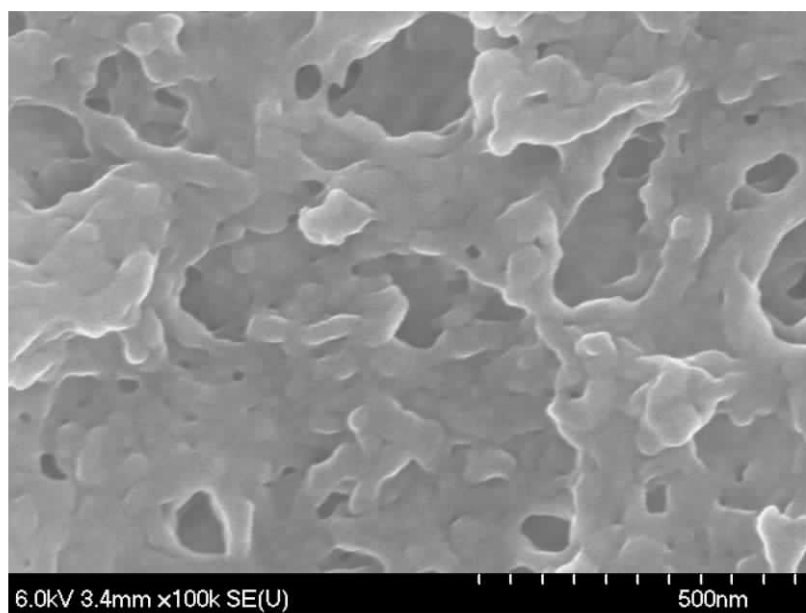


【 図 2 5 】

(A)

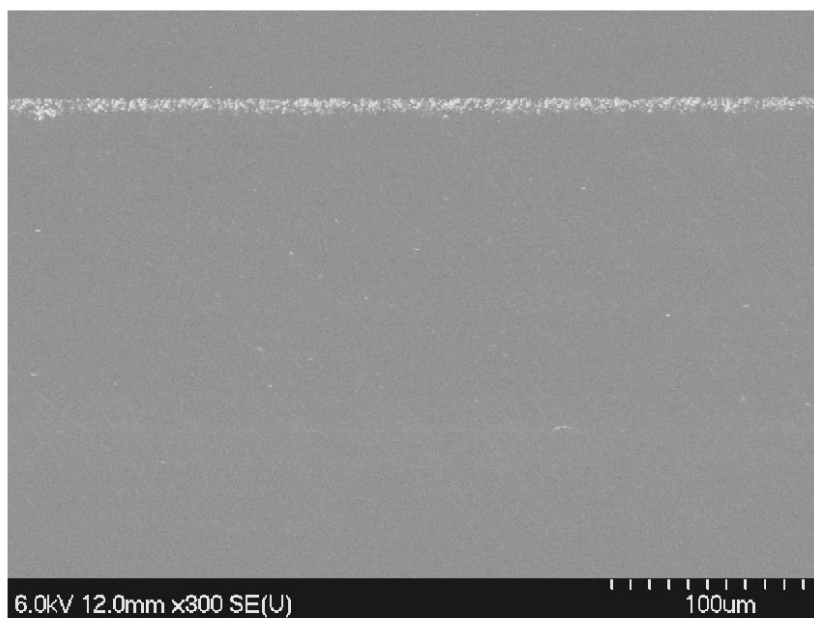


(B)

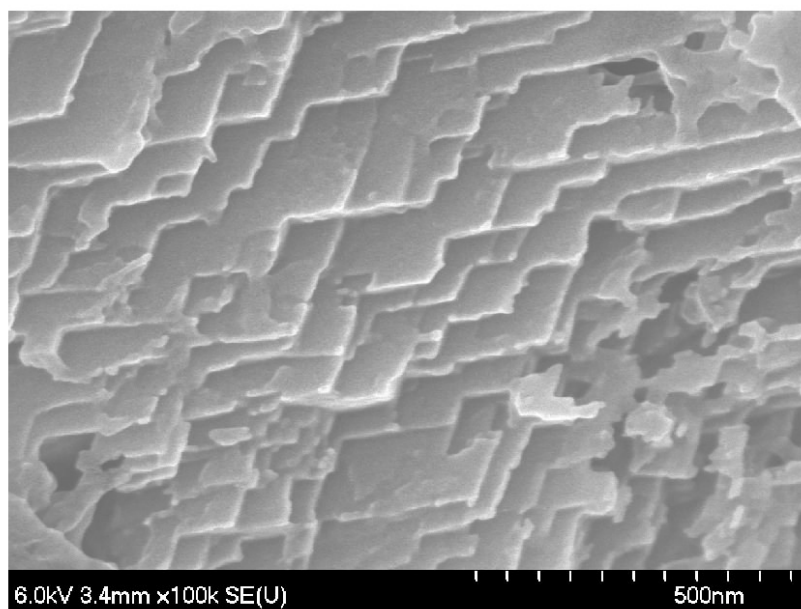


【 図 2 6 】

(A)

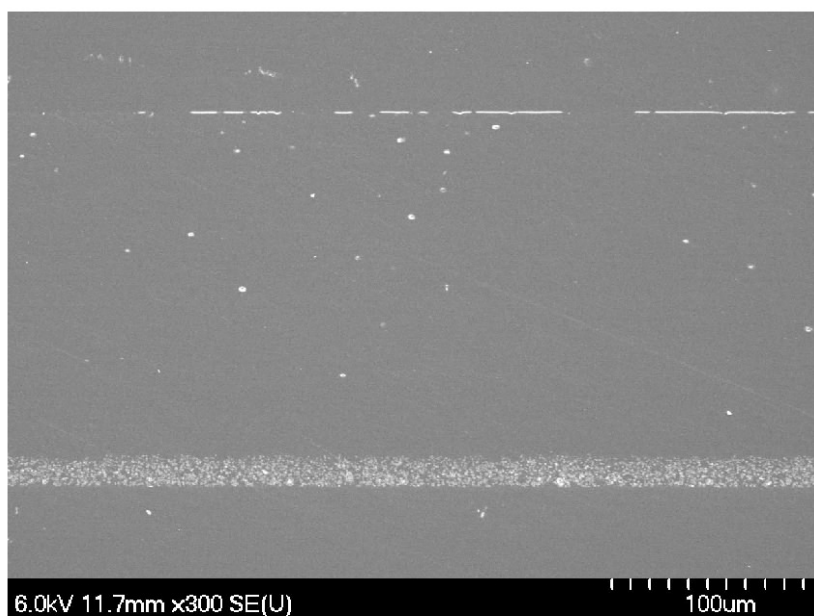


(B)

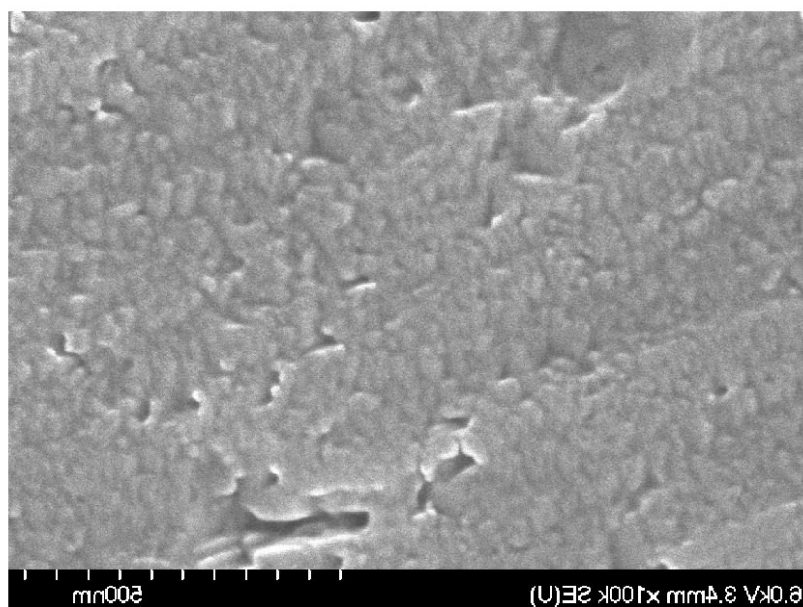


【 図 27 】

(A)



(B)



フロントページの続き

(72)発明者 加藤 嘉洋

愛知県常滑市鯉江本町5丁目1番地 株式会社I N A X内

(72)発明者 澤田 英夫

青森県弘前市文京町1番地 国立大学法人弘前大学 理工学部内

Fターム(参考) 4G076 AA16 AB04 AB09 BA13 BC07 BC08 BF06 CA02 CA18 CA26

DA05 DA14

4J037 AA10 CC14 CC28 EE03 EE12 EE43 FF15

4J100 AL62P AM21P BA05P CA01 CA03 FA03 JA15