

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3819983号
(P3819983)

(45) 発行日 平成18年9月13日(2006.9.13)

(24) 登録日 平成18年6月23日(2006.6.23)

(51) Int. Cl.

F I

C O 1 B 33/18 (2006.01)

C O 1 B 33/18 C

G O 2 F 1/1339 (2006.01)

G O 2 F 1/1339 500

請求項の数 8 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願平9-26864	(73) 特許権者	000120010
(22) 出願日	平成9年2月10日(1997.2.10)		宇部日東化成株式会社
(65) 公開番号	特開平10-226512		東京都中央区東日本橋1丁目1番7号
(43) 公開日	平成10年8月25日(1998.8.25)	(74) 代理人	100080850
審査請求日	平成15年12月11日(2003.12.11)		弁理士 中村 静男
		(74) 代理人	100091340
			弁理士 高橋 敬四郎
		(74) 代理人	100100608
			弁理士 森島 なるみ
		(72) 発明者	小池 匡
			岐阜県岐阜市藪田西2-1-1
			宇部日東化成株式会社岐阜研究
			所内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 樹脂被覆シリカ微粒子およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

シリカ微粒子の表面にビニル系シランカップリング剤を介して形成された単層構造又は複数層構造からなるビニル系重合体被膜を、さらにシロキサン結合を有する重合体で被覆したことを特徴とする樹脂被覆シリカ微粒子。

【請求項2】

平均粒径が0.6～17μmであり、かつその粒度分布の変動係数が2%以下である請求項1に記載の樹脂被覆シリカ微粒子。

【請求項3】

シリカ微粒子が、シリコンアルコキシドまたはその部分加水分解物で表面処理されたものである請求項1または2に記載の樹脂被覆シリカ微粒子。

【請求項4】

シリカ微粒子の表面に形成されたビニル系重合体被膜の厚さが0.05～1μmである請求項1～3のいずれか1項に記載の樹脂被覆シリカ微粒子。

【請求項5】

シリカ微粒子をビニル系シランカップリング剤で表面処理してシリカ微粒子の表面にビニル基を導入する工程(A)、単官能ビニル系モノマーを分散重合させて、表面処理されたシリカ微粒子の表面にビニル系重合体被膜を形成する工程(B)、ビニル系シランカップリング剤を重合させて、シリカ微粒子の表面に形成されたビニル系重合体被膜上にカップリング剤重合体からなる被覆層を形成する工程(C)、およびビニル系重合体被膜上に形

10

20

成されたカップリング剤重合体からなる被覆層を加水分解処理して、シロキサン結合を有する重合体からなる被覆層とする工程（D）を順次施すことを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の樹脂被覆シリカ微粒子の製造方法。

【請求項6】

工程（A）において、焼成シリカ微粒子を、ビニル系シランカップリング剤で表面処理すると同時および/またはその前にシリコンアルコキシドまたはその部分加水分解物と反応させる請求項5に記載の方法。

【請求項7】

工程（B）において、単官能ビニル系モノマーの分散重合を、極性溶媒中で分散安定剤、ラジカル重合開始剤および連鎖移動剤の存在下に行う請求項5または6に記載の方法。

10

【請求項8】

工程（B）を1回又は2回以上を施し、単層構造または複数層構造からなるビニル系重合体被膜を形成させる請求項5、6または7に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、樹脂被覆シリカ微粒子およびその製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、液晶表示装置の液晶の厚みを制御するスペーサ粒子などとして好適な樹脂被覆シリカ微粒子、およびこのものを効率よく製造する方法に関するものである。

【0002】

20

【従来の技術】

液晶表示装置はフラットパネルディスプレイの代表的なものであり、その低消費電力性および低電圧駆動性から電子式卓上計算機、テレビ、コンピュータ、ワードプロセッサ等、種々の機器の表示装置として広く利用されている。この液晶表示装置の表示パネルは、例えば、透明電極や配向膜等の所定の部材が設けられた2枚の透明基板を所定の間隔に保ちつつシール材で貼り合わせて液晶セルを形成し、この液晶セル内に液晶を封入することで形成される。このとき、2枚の透明基板のうちの一方の基板の所定面（液晶セルの内壁になる面）には、例えば湿式散布により、2枚の透明基板の間隔（セルギャップ）を所定の値に保って所望厚の液晶層を形成するためのスペーサが予め分散配置される。

【0003】

30

表示特性が良好な液晶表示装置を得るためには、スペーサからの溶出成分により液晶が悪影響を被らないようにする必要がある他、液晶セルを構成する2枚の透明基板の間隔に局所的なバラツキが生じないようにする必要がある。

【0004】

このような要件を満たし得るスペーサ材料としては、シリコンアルコキシドを加水分解・重縮合させてシード粒子を形成した後、このシード粒子を所定の方法で成長させることで得たシリカ微粒子がある。このシリカ微粒子は純度が高いため、液晶と接しても溶出成分により液晶に悪影響を及ぼすことが少ない。また、個々のシリカ微粒子の粒径精度が高く、かつ、同一条件で製造したシリカ微粒子についての粒径の変動係数（CV値）が低いため、スペーサとして用いた場合には2枚の透明基板の間隔を実質的に均一に保つことが可能である。しかしながら従来のシリカ微粒子製スペーサにおいては、液晶セルに液晶を注入する過程でシリカ微粒子の一部が移動してしまい、この移動のときに配向膜が損傷を受けて配向斑が生じることがある。また、液晶の注入時に液晶セル周囲に付着した液晶は一般に超音波洗浄により除去されるが、この超音波洗浄のときにシリカ微粒子の一部に移動が起こり、この移動により配向膜が損傷を受けて配向斑が生じることがある。従って、表示特性の高い液晶表示装置を高い生産性の下に製造するためには、液晶セルの形成後に行われる液晶注入や超音波洗浄のときにスペーサの移動が実質的に起こらないようにする必要がある。

40

【0005】

特に近年LCDの大画面、高精細表示、視野角の拡大を可能とする強誘電液晶材料が使用

50

されつつある。この液晶は、従来のTN液晶と比較して流動性が低く、液晶セル形成後の液晶注入に時間がかかるため、超音波などの物理的な力で注入を促進することになる。しかしながら、注入の際にスペーサと配向膜との固定（接着性）が弱いと、注入されてくる液晶に圧されてスペーサが移動してしまい、均一な厚さの液晶セルが作製できなくなるという問題点がある。

【0006】

液晶セルの形成後に実質的に移動が起こらないスペーサとしては、シリカ微粒子の表面を市販の合成樹脂粉末で被覆したものがあある。具体的には、シリカ微粒子の表面に静電気力によって市販の合成樹脂粉末を吸着させた後、これに衝撃力を加え、その際に発生する熱により前記合成樹脂の一部を融解させて合成樹脂粉末同士を接合させると共に合成樹脂粉末をシリカ微粒子に固定させてなるものが知られている（特開昭63-94224号公報）。このスペーサでは、シリカ微粒子を被覆している合成樹脂粉末は2枚の透明基板をシール材で貼り合わせて液晶セルを形成する際に加えられる熱により溶融する。このためスペーサは各透明基板に固着し、結果として、液晶セル形成後にはスペーサの移動が実質的に起こらなくなるというものである。しかしながら、シリカ微粒子の表面を市販の合成樹脂粉末で被覆してなる、このスペーサは、合成樹脂粉末とシリカ微粒子との結合力が十分でないため、シリカ微粒子表面に付着した樹脂層が剥離しやすく、また、剥離した樹脂層が液晶物質を損傷する恐れがある。

【0007】

また、特開平1-294702号（特公平6-96605号）公報には、核物質を所定の溶液中に溶解ないし分散させた後に当該分散系に水酸化物と強酸を投入し、これにより核物質を中心としてモノマー、重合開始剤等の油溶性物質からなる油滴を形成し、この油滴中のモノマーを選択的に重合させることで粒度分布が単分散の重合体粒子を製造する方法が開示されている。そして、この公報にはシリカ微粒子を核物質として用いて製造した重合体微粒子が開示されており、この重合体粒子を液晶表示装置用のスペーサとして用いた場合には、同公報に開示されていない効果ではあるが、液晶セル形成後に移動を起しにくいものと推察される。しかしながら、この公報に記載の方法では、生成する微粒子の粒度分布にかなりの幅があり、液晶表示装置用のスペーサに要求される粒度分布の単分散性（CV値2%以下）を満たすものは得られない。前記単分散性を満たすものを得るためには、製造後にふるい等の手段による分級操作が必要になる。

【0008】

また、シリカ微粒子を核物質として用いた場合、被覆前のシリカ微粒子の平均粒径は0.02 μm であるが、被覆を施すことにより、最終的に平均粒径が10.3 μm まで大きくなってしまい、被覆厚さを制御することができないという欠点がある。被覆厚さをスペーサとして好適な0.05~1 μm 程度とするには、モノマー濃度を低くする必要があるが、モノマー濃度を低くすると、シリカ微粒子表面の重合性官能基が少ないため、均一な被覆を施すことができない。

【0009】

さらに、特開平5-232480号公報には、所定の活性水素を有する架橋重合体粒子の表面にSi-H基を導入し、このSi-H基をグリシジル基に変換し、さらにこのグリシジル基をビニル基に変換した後、ビニル基を導入した当該架橋重合体粒子の表面にグラフト重合法により、熱可塑性樹脂製の付着層を形成してなる液晶スペーサが開示されている。この公報に開示されている液晶スペーサでは、付着層とその基材である架橋重合体粒子とが、共有結合により結合されているので付着層の剥離が起こりにくく、かつ、付着層は加熱により軟化して配向基板に対して良好な付着性を示す。このため、当該液晶スペーサは液晶セル形成後に移動を起しにくいものと推察される。

【0010】

しかしながら、この公報に記載の方法では、分散安定剤を用いておらず、製造過程において樹脂被覆粒子同士が凝集しやすく、表面に均一な樹脂被膜を有する単分散の樹脂被覆粒子を製造することは困難である。LCD用スペーサは、特に、セルギャップ精度が要求さ

10

20

30

40

50

れ、凝集した粒子では、セルギャップを一定間隔に保つというスペーサとしての役割を十分に果たすことができない。さらに、架橋重合体粒子表面にビニル基を導入するまでの工程が複雑であり、製造コストが高くなってしまう問題点がある。

【0011】

そこで、本発明者らは、(i) 全体として硬度、強度が高く、液晶表示装置用スペーサとして用いたときに、セルギャップを所定の間隔に保つというスペーサとしての機能を長期間に亘って果たすことができる、(ii) 超音波振動により散布液（アルコール水溶液）に分散させた場合でも樹脂被膜の剥離が実質的に起こらない、(iii) 液晶表示装置用の配向基板に対して良好な付着性を有するとともに、液晶自体だけでなく液晶の配向にも悪影響を及ぼすことが実質的にない等の利点を有する樹脂被覆シリカ微粒子を開発すべく研究を重ね、先に焼成シリカ微粒子の表面にビニル基を有するシランカップリング剤を介して形成された単層構造または複数層構造からなる熱可塑性樹脂被膜を有する樹脂被覆シリカ微粒子を見出した（特願平7-260185号）。

10

【0012】

この樹脂被覆シリカ微粒子は、前記の(i)、(ii)および(iii)の性質を満足し、液晶表示装置のスペーサ粒子として良好な性能を有するものである。

【0013】

ところで、最近、液晶表示装置分野においては、フィルム液晶など、液晶の部材に有機物が多く用いられるようになり、それに伴って、液晶表示装置の製造プロセスにおける熱処理の低温化が求められるようになってきた。したがって、スペーサ粒子についても、より低温での固着が必要となってきた。固着成分として、一般に熱可塑性樹脂が用いられるが、より低温で熔融固着させようとするとも分子量を低下させたり、軟化温度の低い樹脂を使用する必要がある。しかしながら、このような樹脂は一般に有機溶媒や液晶に対する耐久性に劣るという欠点がある。このため、湿式散布などにおいて、分散溶媒中に、このような樹脂を被覆した粒子を長時間浸漬しておくとも粒子同士の凝集が発生するので、粒子分散液を短時間で使用しなければならなかったり、散布溶媒の組成が限定されるなどの問題があった。

20

【0014】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような状況下で、前述した(i)、(ii)、(iii)の性質を十分に満足すると共に、低温で熔融固着する上、散布溶媒及び液晶に対する耐久性に優れ、かつ分散溶媒中に長時間分散させておいても凝集しにくく、良好な分散安定性を有し、液晶表示装置用スペーサとして好適な樹脂被覆シリカ微粒子を提供することを目的とするものである。

30

【0015】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の優れた機能を有する樹脂被覆シリカ微粒子を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、シロキサン結合を有する重合体で被覆されたビニル系重合体被膜を、ビニル系シランカップリング剤を介して、シリカ微粒子の表面に設けてなる樹脂被覆シリカ微粒子がその目的に適合しうることを、そして、この樹脂被覆シリカ微粒子は、シリカ微粒子の表面処理工程、表面処理されたシリカ微粒子の表面にビニル系重合体被膜を形成する工程、ビニル系重合体被膜の上にカップリング剤重合体からなる被覆層を形成する工程および加水分解処理工程を順次施すことにより、効率よく得られることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

40

【0016】

すなわち、本発明は、シリカ微粒子の表面にビニル系シランカップリング剤を介して形成された単層構造又は複数層構造からなるビニル系重合体被膜を、さらにシロキサン結合を有する重合体で被覆したことを特徴とする樹脂被覆シリカ微粒子を提供するものである。

【0017】

また、本発明に従えば、前記樹脂被覆シリカ微粒子は、シリカ微粒子をビニル系シランカップリング剤で表面処理してシリカ微粒子の表面にビニル基を導入する工程（A）、単官

50

能ビニル系モノマーを分散重合させて、表面処理されたシリカ微粒子の表面にビニル系重合体被膜を形成する工程（Ｂ）、ビニル系シランカップリング剤を重合させて、シリカ微粒子の表面に形成されたビニル系重合体被膜上にカップリング剤重合体からなる被覆層を形成する工程（Ｃ）、およびビニル系重合体被膜上に形成されたカップリング剤重合体からなる被覆層を加水分解処理して、シロキサン結合を有する重合体からなる被覆層とする工程（Ｄ）を順次施すことにより、製造することができる。

【００１８】

【発明の実施の形態】

本発明の樹脂被覆シリカ微粒子を構成するものは、シリカ微粒子、ビニル系シランカップリング剤、ビニル系重合体被膜およびシロキサン結合を有する重合体からなる被覆層である。

10

【００１９】

本発明の樹脂被覆シリカ微粒子において、シリカ微粒子は、コア部分を形成する母材であって、いわゆるゾルゲル法によりシリコンアルコキシドを加水分解および重縮合反応して得られる生シリカ微粒子であってもよいし、これを焼成してなる焼成シリカ微粒子であってもよい。この生シリカ微粒子および焼成シリカ微粒子の製法、性質などは、後述する本発明の樹脂被覆シリカ微粒子の製造方法において詳しく説明する。

【００２０】

本発明の樹脂被覆シリカ微粒子において、ビニル系シランカップリング剤は、シリカ微粒子と後記するビニル系重合体被膜との間に介在し、シリカ微粒子の表面に密着性に優れたビニル系重合体被膜を形成するためのものである。この点を詳述すると、ビニル系シランカップリング剤のシラン部分がシリカ微粒子表面のシラノール基と反応して化学結合を形成し、同時にビニル系シランカップリング剤のビニル基が、ビニル系重合体被膜形成用モノマーの重合時に該モノマー中の不飽和二重結合と反応して化学結合を形成することにより、シリカ微粒子表面に、連結剤としてのビニル系シランカップリング剤を介して密着性に優れたビニル系重合体被膜が形成される。

20

【００２１】

なお、本発明の樹脂被覆シリカ微粒子において、連結剤であるビニル系シランカップリング剤は、その反応性の基であるビニル基およびシラン部分が反応した形で存在していることは、上述の説明より明らかである。

30

【００２２】

ビニル系シランカップリング剤としては、シリカ微粒子表面のシラノール基との反応性を有するシラン部分（例えばアルコキシシラン基、ハロゲノシラン基、アセトキシシラン基など）を有し、かつビニル系重合体被膜形成用モノマーとの反応性を有するビニル基を有するものであればいかなるものも使用できる。ここに上記ビニル基とは最広義に解釈し、ビニル基それ自体以外にアクリロイル基、メタクリロイル基、アリル基などを含むものとする。上記のビニル系シランカップリング剤の具体例としては、例えばビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（ β -メトキシエトキシ）シラン、 β -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリス（ β -メトキシ）シラン、N- β -(N-ビニルベンジルアミノエチル)- β -アミノプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 β -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。

40

【００２３】

本発明の樹脂被覆シリカ微粒子において、ビニル系重合体被膜は、シリカ微粒子表面にビニル系シランカップリング剤を介して形成されたものである。このビニル系重合体被膜は、樹脂被覆シリカ微粒子の目的、用途などによって種々のものを選択できるが、下記条件（a）重合性の炭素-炭素二重結合を１個有する、（b）ビニル系シランカップリング剤のビニル基と反応し得る官能基を有する、を満足する単官能ビニル系モノマーを主として重合して得られたものであることを要する。なお、単官能ビニル系モノマーの種類は後記する。

50

【0024】

単官能ビニル系モノマーの重合により得られたものであるため、樹脂被膜は上述のとおりビニル系重合体によって構成される。ここにビニル系重合体とは、基本的にはモノマー成分として単官能ビニル系モノマーのみを重合して得た重合体を意味するが、上記単官能ビニル系モノマーに、多官能ビニル系モノマーを実質的な架橋が起こらない範囲で（例えば全モノマーに対して0.5モル%未満の量で）加えたモノマー混合物を重合して得た樹脂も含むものとする。

【0025】

ビニル系重合体被膜が複数層構造の場合、これらの複数の層は同一種類の重合体からなっているてもよいし、異なる種類の重合体からなっているてもよい。また、同一種類の重合体からなっている場合においても、その重合体の原料であるビニル系モノマーの組成は異なっているてもよい。

10

【0026】

本発明の樹脂被覆シリカ微粒子において、シロキサン結合を有する重合体からなる被覆層は、前記ビニル系重合体被膜の上に形成された外郭層を構成するものである。

【0027】

このシロキサン結合を有する重合体からなる被覆層は、後述する本発明の樹脂被覆シリカ微粒子の製造方法において説明するように、次のようにして形成することができる。まずビニル系シランカップリング剤をラジカル重合させて、ビニル系重合体被膜の上にカップリング剤重合体からなる被覆層を形成したのち、加水分解処理することにより、ビニル系シランカップリング剤重合体中の例えばアルコキシ基部分などが加水分解・縮合され、ビニル系重合体被膜上に網目状のシロキサン結合を有する重合体からなる被覆層が形成される。

20

【0028】

得られたシロキサン結合を有する重合体からなる被覆層はビニル系重合体被膜との密着性に優れている。

【0029】

ここで用いられるビニル系シランカップリング剤としては、ビニル基とシラン部分を有するものであればよく、特に制限はないが、前記のシリカ微粒子の表面に設けられるビニル系シランカップリング剤の説明において例示したものと同一ものを挙げるができる。

30

【0030】

なお、シロキサン結合を有する重合体のポリマー鎖の長さおよびシロキサン結合の量は、加熱時のビニル系重合体被膜の溶融固着に影響を及ぼさない程度にとどめるのがよい。

【0031】

本発明の樹脂被覆シリカ微粒子は、下記の利点を有する。

【0032】

(i) シリカ微粒子によってコア部分（母材）を形成しているため、強度、硬度が高く、液晶表示装置用スペーサとして用いたときに、セルギャップを所定の間隔に保つというスペーサとしての機能を長期間に亘って果たすことができる。

【0033】

40

(ii) ビニル系シランカップリング剤を介してシリカ微粒子表面にビニル系重合体被膜を形成してあるので、シリカ微粒子表面と樹脂被膜との密着性に優れている。従って超音波振動により散布液（アルコール水溶液）に分散させた場合でもシリカ微粒子からの樹脂被膜の剥離が起こり難くなる。すなわち、前記樹脂被膜は超音波処理に対して耐久性を有している。

【0034】

(iii) シリカ微粒子表面に形成された樹脂被膜は、母材のシリカ微粒子よりも硬度が低く適度の弾力性、柔軟性および熱可塑性を有している。従って、本発明の樹脂被覆シリカ微粒子を液晶表示用スペーサとして用いた場合には、樹脂被膜が適度の加熱により基板表面（配向膜表面）に固着する結果、液晶セル形成後においても実質的に移動を起こさない

50

。また、粒子同士が合着または凝集していないため、基板表面への散布作業性が向上するとともに、凝集した粒子が異物として作用することによる液晶表示不良の恐れを低減できる。さらに、樹脂被膜からの成分溶出により液晶に悪影響を及ぼすことが実質的にないため、液晶の配向乱れによる表示不良は実質的に起きない。

【0035】

(iv) 液晶表示装置の製造プロセスにおいて、スペーサ粒子をより低温で固着させるために、樹脂被膜として、軟化点の低いビニル系重合体被膜を用いても、その表面にシロキサン結合を有する重合体からなる被覆層が形成されているので、分散溶媒や液晶に対する耐久性が低下することがなく、また、分散溶媒中に長時間分散させておいても凝集が生じにくい。

10

【0036】

次に、本発明の樹脂被覆シリカ微粒子の好ましい数値条件について述べる。

【0037】

本発明の樹脂被覆シリカ微粒子は、その平均粒径が $0.6 \sim 1.7 \mu\text{m}$ であり、かつその粒度分布の変動係数(CV値)が2%以下であるのが好ましい。

【0038】

樹脂被覆シリカ微粒子の平均粒径が上記範囲内であれば、液晶表示装置用スペーサとして用いるのに好適である。平均粒径の下限として $0.6 \mu\text{m}$ が好ましい理由は、液晶表示装置のセルギャップの下限が概ね $0.6 \mu\text{m}$ だからである。一方、平均粒径として $1.7 \mu\text{m}$ 以下が好ましい理由は、以下のとおりである。平均粒径の大きい樹脂被覆シリカ微粒子を得るためには母材であるシリカ微粒子としても平均粒径の大きなものを使用する必要がある。しかし、粒径の大きいシリカ微粒子は後述する本発明の方法により樹脂被覆シリカ微粒子を得る際に溶液中で沈降して互いに合着し易く、合着が生じた場合には所望の樹脂被覆シリカ微粒子を得ることが困難になる。このため、母材として使用するシリカ微粒子の平均粒径の上限に応じて本発明の樹脂被覆シリカ微粒子の平均粒径の上限も規定され、その値は $1.7 \mu\text{m}$ 程度となる。

20

【0039】

本発明の樹脂被覆シリカ微粒子を液晶表示装置用のスペーサとして利用する場合、その平均粒径は $1.0 \sim 1.2 \mu\text{m}$ であることが好ましく、特に $1.2 \sim 1.0 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

30

【0040】

粒度分布の変動係数(以下、「CV値」という。)が2%以下とは、液晶表示装置用スペーサとしての機能を果たし得る程度の、いわゆる単分散性を満たすことを意味する。CV値2%以下が好ましい理由は、CV値が2%を超えると、液晶の駆動電圧に変化をきたし、その結果コントラストの低下、表示色の不均一を招くため、液晶表示装置用のスペーサとして用いるには不適だからである。

【0041】

なお、CV値は次式により算出される。

【0042】

$$CV \text{ 値}(\%) = (\text{粒径の標準偏差}) \div (\text{平均粒径}) \times 100$$

40

本発明の樹脂被覆シリカ微粒子におけるビニル系重合体被膜の厚さは、樹脂被覆シリカ微粒子の粒径にもよるが、概ね $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の範囲内であるのが好ましい。この樹脂被膜の厚さが $0.01 \mu\text{m}$ 未満では、液晶表示装置用の配向基板に対して十分な付着力を有する樹脂被覆シリカ微粒子を得ることが困難である。一方、樹脂被膜の厚さが $0.5 \mu\text{m}$ を超えると、ビニル系重合体被覆シリカ微粒子同士の合着が発生しやすくなり、CV値2%以下の微粒子が得られにくくなる。ビニル重合体被膜の好ましい厚さは、シリカ微粒子の粒径が概ね $4 \mu\text{m}$ 以下のときは $0.02 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 程度であり、シリカ微粒子の粒径が $4 \mu\text{m}$ 以上のときは $0.02 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 程度である。

【0043】

また、本発明の樹脂被覆シリカ微粒子におけるシロキサン結合を有する重合体からなる被

50

覆層の厚さは、該重合体のポリマー鎖の長さやシロキサン結合の量にもよるが、概ね 0.005 ~ 0.2 μm の範囲内にあるのが好ましい。この厚さが 0.005 μm 未満ではビニル系重合体被膜として軟化点の低いものを用いた場合、分散溶媒及び液晶に対する耐久性や、分散溶媒中における分散安定性が低下するおそれがあるし、0.2 μm を超えると目的の加熱温度で固着しにくくなる。

【0044】

次に、本発明の樹脂被覆シリカ微粒子を製造する方法について説明する。

【0045】

本発明の樹脂被覆シリカ微粒子の製造方法は、シリカ微粒子をビニル系シランカップリング剤で表面処理してシリカ微粒子の表面にビニル基を導入する工程（A）、単官能ビニル系モノマーを分散重合させて、表面処理されたシリカ微粒子の表面にビニル系重合体被膜を形成する工程（B）、ビニル系シランカップリング剤を重合させて、シリカ微粒子の表面に形成されたビニル系重合体被膜上にカップリング剤重合体からなる被覆層を形成する工程（C）、およびビニル系重合体被膜上に形成されたカップリング剤重合体からなる被覆層を加水分解処理して、シロキサン結合を有する重合体からなる被覆層とする工程（D）を順次施すことを特徴とする。

【0046】

以下、工程毎に詳説する。

【0047】

工程（A）

工程（A）は、シリカ微粒子と、その表面に形成されるビニル系重合体被膜とを連結する分子（ビニル系シランカップリング剤）をシリカ微粒子表面に導入する工程である。

【0048】

樹脂被覆シリカ微粒子の母材となるシリカ微粒子は、実質的に真球の微粒子であり、粒子同士が実質的に合着していないものであればよく、このシリカ微粒子は多孔質であってもよい。また、生シリカ微粒子であってもよいし、焼成シリカ微粒子であってもよい。本明細書において、焼成シリカ微粒子とは、生シリカ微粒子の焼成により、粒子強度が 70 kgf/mm² 以上になったものをいう。

【0049】

粒子強度は、島津製作所製の微小圧縮試験機（MCTE-200）を用いて、圧縮破壊荷重を求め、日本鋳業会誌 81 巻、10 号、1024 頁（1965）に記載されている次式により粒子強度（St）に置き換えた数値である。

【0050】

粒子強度 $St \text{ (kgf/mm}^2\text{)} = 2.8 P / d^2$

P：圧縮破壊荷重（kgf）

d：粒径（mm）

また、母材となるシリカ微粒子の平均粒径は、目的とする樹脂被覆シリカ微粒子が得られる大きさであればよく、樹脂被覆シリカ微粒子の平均粒径や樹脂被膜の厚さ、シロキサン結合を有する重合体からなる被覆層の厚さなどに応じて異なってくるが、具体的には 0.5 ~ 15 μm であり、好ましくは 0.8 ~ 12 μm、特に好ましくは 1.0 ~ 10 μm の範囲内である。CV 値は 2 % 以下が好ましく、特に 1.5 % 以下が好ましい。シリカ微粒子の平均粒径として 0.5 ~ 15 μm の範囲が好ましい理由は、平均粒径が前記範囲から外れると目的とする粒径を有する樹脂被覆シリカ微粒子を得ることが困難になるからである。また、シリカ微粒子の CV 値として 2 % 以下が好ましい理由は、CV 値が 2 % を超えるシリカ微粒子を母材（コア物質）として用いたのでは、液晶表示装置用のスペーサに要求される粒度分布の単分散性（変動率 2 % 以下）を満たす樹脂被覆シリカ微粒子が実質的に得られないからである。

【0051】

本発明の樹脂被覆シリカ微粒子の母材となるシリカ微粒子は上述の要件を満たすものでありさえすればいかなる方法により得たものであってもよい。生シリカ微粒子は、いわゆる

10

20

30

40

50

ゾルゲル法により得られるが、その具体例としては、下記 (a) および (b) のものが挙げられる。

【 0 0 5 2 】

(a) シリコンアルコキシドの加水分解および重縮合反応によって粒度分布が単分散のシード粒子を生成させる。次にこのシード粒子の分散液に触媒の存在下にシリコンアルコキシドを添加して前記シード粒子を成長させて粒径を増大させるという成長過程を、1回の成長過程が終了する毎に分級によって粒度分布を単分散に保ちつつ複数回行うことによりシリカ微粒子を得る。

【 0 0 5 3 】

(b) シリカシード粒子をアルコールとアンモニア水との混合溶媒に分散させてなる分散液にシリコンアルコキシドを添加してこれを加水分解させ、これによりシリカ種粒子を成長させてシリカ粒子を得る。その際、シリコンアルコキシドを添加する前の分散液中の全シリカ種粒子の合計表面積 S_0 と同分散液中の溶液成分の合計容積 V_0 との比 S_0 / V_0 を $300 \text{ cm}^2 / \text{cm}^3$ 以上とするとともに、シリコンアルコキシドを添加した後の分散液中の成長した全シリカ粒子の合計表面積 S と同分散液中の溶液成分の合計容積 V との比 S / V を $300 \sim 1200 \text{ cm}^2 / \text{cm}^3$ 以上とする。このようにして、お互いに分布が重なり合わない2種類の粒径分布をもつシリカ微粒子を得た後、分級によって一方のシリカ微粒子を得る (特開平6-48720号公報参照)。

【 0 0 5 4 】

生シリカ微粒子は、上記のようにシリコンアルコキシドを水、アンモニアおよびアルコールからなる混合液中において加水分解および脱水・重縮合させること等の手段により製造される。上記のようにして得られた生シリカ微粒子は、シラノール基 ($\text{Si}-\text{OH}$) が多いため、シランカップリング剤によって重合性官能基をシリカ微粒子表面に導入することは比較的容易であるが、有機物、水、アンモニアがかなり残存し、強度や硬度が低い場合がある。このような場合には、この生シリカ微粒子を $500 \sim 1200$ 程度で焼成すると有機物や水は揮発し、さらにシラノール基同士が縮合してシロキサン結合 ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$) が増加し、強度、硬度が増加する。従って、焼成により強度、硬度は改善されるが、シリカ微粒子の表面に存在する、ビニル系シランカップリング剤との反応活性点であるシラノール基が縮合に消費されてかなり減少し、ビニル系シランカップリング剤との反応が進行しにくくなったり、全く進行しなくなったりする。

【 0 0 5 5 】

シリカ微粒子の焼成温度、時間、粒子の表面積等の条件により失われるシラノール基の量にはかなりの幅がある。例えば、焼成度が低く、表面のシラノール基の量が比較的に多い焼成シリカ微粒子の場合には、ビニル系シランカップリング剤との反応によるビニル基の導入が比較的容易に進行するので、焼成シリカ微粒子を直接ビニル系シランカップリング剤で表面処理することができる。

【 0 0 5 6 】

しかし、焼成度が高く、反応活性点であるシラノール基の量が低減している焼成シリカ微粒子をそのままビニル系シランカップリング剤で処理しても十分な量のビニル基をシリカ微粒子表面に導入することができず、それ故均一な樹脂被膜を有するシリカ微粒子を得ることができない。

【 0 0 5 7 】

そこで、焼成シリカ微粒子表面のシラノール基が不足する場合 (すなわち、ビニル系シランカップリング剤が反応することによってシリカ微粒子表面に導入されるビニル基の量が不十分となる場合) には、シリコンアルコキシドまたはその部分加水分解物を焼成シリカ微粒子と反応させて焼成シリカ微粒子の表面にシラノール基を導入することにより、ビニル系シランカップリング剤との反応活性点を増加させて必要量のビニル基を導入するのが好ましい。すなわち、焼成度の高い焼成シリカ微粒子についてシリコンアルコキシドまたはその部分加水分解物による処理を行うことにより、従来は液晶表示装置用のスペーサの母材として使用することができなかった高強度・高硬度の焼成シリカ微粒子を母材として

10

20

30

40

50

有利に使用することができる。もちろん、生シリカ微粒子についても、表面にシラノール基を導入するために、シリコンアルコキシドまたはその部分加水分解物で表面処理してもよい。

【0058】

なお、アルカリ性条件下で、シリコンアルコキシドは、下記反応式で示されるように加水分解され、徐々に脱水・縮合される。

【0059】

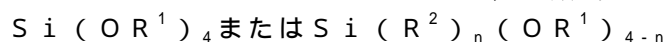


焼成シリカ微粒子のシロキサン結合の多い表面と、上記加水分解によって生じるテトラヒドロキシシランは、本質的に同質成分であり、区別できない。そのため上記のように生成したテトラヒドロキシシランが、焼成シリカ微粒子の表面と一体化され、焼成シリカ微粒子の表面にテトラヒドロキシシランの薄い膜が形成されたような状態となる。焼成シリカ微粒子の表面に形成されたテトラヒドロキシシラン薄膜中のシラノール基にビニル系シランカップリング剤が反応し、シリカ微粒子の表面にビニル基が導入される。

10

【0060】

本発明で用いることができるシリコンアルコキシドまたはその部分加水分解物は、シリカ微粒子表面にシラノール基が導入できるものであれば特に制限はない。ここで用いることができるシリコンアルコキシドとは、一般式



20

(式中、 R^1 および R^2 はアルキル基またはアシル基、特に炭素数1～5のアルキル基または炭素数2～6のアシル基であり、 n は1～3の整数である。)で示されるものであり、その具体例としては、例えばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン等が挙げられる。

【0061】

シリコンアルコキシドの部分加水分解物とは、上記一般式で示されるシリコンアルコキシド中の複数のアルコキシ基(OR_1)または(OR_2)の一部を加水分解したものが挙げられる。

【0062】

シリコンアルコキシドまたはその部分加水分解物との反応(以下、「シリコンアルコキシド処理」という。)は、シリカ微粒子をビニル系シランカップリング剤による表面処理(以下、「カップリング剤処理」という。)(すなわち工程(A))と同時におよび/またはその前に行うことができる。すなわち、シリコンアルコキシド処理は、カップリング剤処理の前、カップリング剤処理と同時、または両方で行ってもよい。

30

【0063】

シリコンアルコキシド処理のためのシリコンアルコキシドまたはその部分加水分解物の使用量は、ビニル系シランカップリング剤の使用量に対するモル比で0.5以下が好ましく、特に0.25以下が好ましい。

【0064】

本発明において、本発明の樹脂被覆シリカ微粒子の製造方法の工程(A)のカップリング剤処理において用いるビニル系シランカップリング剤とは、既に述べたようにシリカ微粒子表面のシラノール基との反応性を有するシラン部分(例えばアルコキシシラン基、ハロゲンシラン基、アセトキシシラン基など)を有し、かつビニル系重合体被膜形成用モノマーとの反応性を有するビニル基を有するものであれば、いかなるものも使用できる。ここに上記ビニル基とは最広義に解し、ビニル基それ自体以外にアクリロイル基、メタクリロイル基、アリル基などを含むものとする。

40

【0065】

上記のビニル系シランカップリング剤の具体例としては、例えばビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(-メトキシエトキシ)シラン、 -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリス(

50

- メトキシ) シラン、N - (N - ビニルベンジルアミノエチル) - アミノプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 - メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。

【 0 0 6 6 】

ビニル系シランカップリング剤は 1 種のみで用いてもよいし、複数種を組み合わせ用いてもよい。

【 0 0 6 7 】

ビニル系シランカップリング剤の使用量は、シリカ微粒子の単位表面積当たり 0 . 5 ~ 5 ミリモル / m² に相当する量が好ましく、特に 1 ~ 3 ミリモル / m² に相当する量が好ましい。

【 0 0 6 8 】

本発明の樹脂被覆シリカ微粒子の製造方法では、上述したシリカ微粒子をビニル系シランカップリング剤で表面処理する工程 (A) をまず実施するわけであるが、この工程 (A) は例えば次のようにして行うことができる。まず、超音波振動等を利用して、シリカ微粒子をメタノール、エタノール、2 - プロパノール等のアルコール溶媒中に分散させて所望の分散液を得る。このときの溶媒は 1 種類のアルコールであってもよいし、複数種のアルコールからなる混合物であってもよい。アルコール溶媒の重量はシリカ微粒子の重量の 5 ~ 3 0 倍が好適である。このようにして得られた分散液に、シリカ微粒子の重量に対して 2 ~ 3 0 倍の 2 5 ~ 3 0 重量 % 程度の濃度のアンモニア水を添加し、さらに、ビニル系シランカップリング剤を添加する。分散液の液温を 2 0 ~ 8 0 程度に保ちつつ 1 ~ 2 4 時間程度攪拌する。これにより、シリカ微粒子がビニル系シランカップリング剤により表面処理され、シリカ微粒子の表面にはビニル基が導入される。

【 0 0 6 9 】

前述したように、ビニル系シランカップリング剤での表面処理時に必要に応じて少量 (ビニル系シランカップリング剤に対するモル比で 0 . 5 以下) のシリコンアルコキシドを添加することができる。ビニル系シランカップリング剤と加水分解速度の速いシリコンアルコキシドを共存させることにより、シリカ微粒子表面に、均一な樹脂被膜を形成するのに十分な量のビニル基を導入することができる。

【 0 0 7 0 】

工程 (B)

次に、シリカ微粒子の表面にビニル系重合体被膜を形成する工程 (B) について説明する。

【 0 0 7 1 】

この工程 (B) では、上述のようにして工程 (A) を実施し、表面にビニル基が導入されたシリカ微粒子の存在下に、単官能ビニル系モノマーを分散重合させる。この分散重合においては、通常、シリカ微粒子を分散安定剤を用いて極性溶媒中に分散させつつ、この分散液に単官能ビニル系モノマーを加えて溶解させ、ラジカル重合開始剤および連鎖移動剤の存在下に前記ビニル系モノマーを重合させる方法が用いられる。これにより、表面にビニル基が導入されたシリカ微粒子の表面に、ビニル系重合体被膜が形成される。

【 0 0 7 2 】

工程 (B) で用いることができる単官能ビニル系モノマーとは、炭素 - 炭素不飽和二重結合を 1 個有するモノマーであり、その具体例としてはビニル芳香族炭化水素 (スチレン、 - メチルスチレン、ビニルトルエン、 - クロロスチレン、o - クロロスチレン、m - クロロスチレン、p - クロロスチレン、p - エチルスチレン等)、アクリル酸、アクリル酸のエステル (メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、2 - エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、 - ヒドロキシエチルアクリレート、 - アミノエチルアクリレート、N , N - ジメチルアミノエチルアクリレート、 - ヒドロキシプロピルアクリレート等)、メタクリル酸、メタクリル酸のエステル (メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、2 -

エチルヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、 α -ヒドロキシエチルメタクリレート、 α -アミノエチルメタクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、 α -ヒドロキシプロピルメタクリレート、グリシジルメタクリレート等)、およびビニルシラン(ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメチルシラン、 α -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等)が挙げられ、これらの単官能ビニル系モノマーを重合することにより、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、メタアクリル系樹脂などのビニル系重合体からなる樹脂被膜が形成される。

【0073】

なお、既に述べたように、架橋を実質的に起こさない範囲で多官能ビニル系モノマーを単官能ビニル系モノマーとともに用いることができる。

10

【0074】

工程(B)では、分散重合が分散安定剤の存在下で行われるのが有利である。分散安定剤の添加により、樹脂被膜が形成された後のシリカ微粒子同士、すなわち樹脂被覆シリカ微粒子同士の合着を実質的に防止することができ、シリカ微粒子表面での樹脂被膜の重合が好適に進行する。

【0075】

工程(B)で用いる分散安定剤の具体例としては、ポリビニルピロリドン、ポリビニルメチルエーテル、ポリエチレンイミン、ポリアクリル酸、ポリビニルアルコール、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等が挙げられる。

【0076】

20

重合は、通常、いわゆる極性溶媒または極性溶媒と任意の比率で混和できる有機溶媒の存在下で行われる。本発明において「極性溶媒」とは、いわゆる極性溶媒だけでなく極性溶媒混和性有機溶媒をも含む広い概念である。極性溶媒の具体例としては、例えば水、メタノール、エタノール、2-プロパノール、ブタノール、アミルアルコール、ベンジルアルコール等の低級アルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等の多価アルコール類、酢酸エチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、アセトニトリル等のニトリル類、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド等のアミド類、テトラヒドロフラン等のエーテル類が挙げられる。極性溶媒混和性有機溶媒の具体例としては、例えばジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類が挙げられる。これらの中からビニル系モノマーは溶解するがその重合体は溶解しないものを、使用するビニル系モノマーに応じて適宜選択し、単独または複数のものを混合して用いる。

30

【0077】

上記極性溶媒として、特に多価アルコール類を用いると、溶媒の粘度が上がると共に重合体の溶解度は低下することになる。その結果、溶媒中に析出してくるビニル系重合体粒子の粒径が小さくなり、この樹脂粒子がシリカ表面に付着して被膜を形成する際、より均一でかつ緻密な状態で被膜を形成することができる。

【0078】

本発明の目的である単分散の樹脂被覆シリカ微粒子を得るために特に好ましい極性溶媒の組み合わせおよびその混合割合としては、例えばエチレングリコール：水：メタノール＝20～60重量%：20～40重量%：20～40重量%が挙げられる。

40

【0079】

表面処理後のシリカ微粒子を分散安定剤を用いて極性溶媒中に分散させる方法に特別の制限はないが、例えば下記(イ)または(ロ)の方法により所望の分散液を得ることができる。

【0080】

(イ)まず、極性溶媒に分散安定剤を溶解させて、分散安定剤の濃度が2～15重量%程度の溶液を調製する。次に、この溶液に表面処理後のシリカ微粒子を加え、超音波振動等を利用して前記シリカ微粒子を分散させて目的とする分散液を得る。このときの前記シリカ微粒子の添加量は、極性溶媒に対して、好ましくは1～5重量%とする。

50

【0081】

(ロ)まず、極性溶媒に表面処理後のシリカ微粒子を加え、超音波振動等を利用して前記シリカ微粒子を分散させる。このときの前記シリカ微粒子の添加量は、最終的に得られる分散液において前記シリカ微粒子の割合が極性溶媒に対して、好ましくは1～5重量%になる量とする。また、別途、極性溶媒に分散安定剤を溶解させた溶液を調製する。この溶液における分散安定剤の濃度は、最終的に得られる分散液において分散安定剤の割合が極性溶媒に対して、好ましくは2～15重量%になる量とする。そして、前記シリカ微粒子を分散させた極性溶媒と前記分散安定剤を溶解させた極性溶媒とを混合して、目的とする分散液を得る。

【0082】

10

工程(B)では、工程(A)の表面処理後のシリカ微粒子を、通常上述のように分散安定剤を用いて極性溶媒中に分散させた後、この分散液にビニル系モノマーと、ラジカル重合開始剤および連鎖移動剤の存在下に前記モノマー混合物を重合させる。このとき用いるラジカル重合開始剤の具体例としては2,2-アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系重合開始剤や、過酸化ベンゾイル等の過酸化物が挙げられる。

【0083】

ラジカル重合開始剤の添加量は、モノマー混合物の添加量に対して1～50モル%とすることが好ましく、特に10～30モル%とすることが好ましい。

【0084】

工程(B)では、分散重合が連鎖移動剤の存在下で行われるのが有利である。連鎖移動剤の添加により、樹脂被膜が形成された後のシリカ微粒子同士、すなわち樹脂被覆シリカ微粒子同士の合着を実質的に防止することができ、シリカ微粒子表面での単官能ビニル系モノマーの重合による樹脂被膜の形成が好適に進行する。

20

【0085】

連鎖移動剤を添加すると、樹脂被覆シリカ微粒子同士の合着・凝集が少なくなる理由としては、(使用する極性溶媒に対する、ビニル系重合体の溶解度によっても影響されるが)基本的に、連鎖移動剤を添加することにより、重合体のポリマー鎖が短くなり、析出してくるビニル系重合体の粒径が小さくなることから、単一のシリカ粒子表面に均一でかつ緻密な状態で被膜形成がなされるためと考えられる。

【0086】

30

連鎖移動剤を添加すると、ポリマー鎖を構成するビニル系モノマー分子の繰り返し単位数が少なくなり、ポリマー鎖の長さが短くなるため、比較的粒径の小さいシリカ微粒子であっても、均一な樹脂被覆が可能となる。

【0087】

一方、連鎖移動剤を添加せずに、粒径がおよそ3μm以下の比較的粒径の小さいシリカ微粒子に樹脂被覆を施した場合、樹脂被膜はシリカ微粒子表面に均一に形成されず、被膜が部分的に厚いところ、薄いところできてしまう。これは、単官能ビニル系モノマーを重合して得られたポリマーが線状ポリマーであり、被覆されるシリカ微粒子の粒径がポリマー鎖の長さに対して小さすぎるため、均一な膜厚でシリカ微粒子を被覆できないためと考えられる。

40

【0088】

ところで、粒径がおよそ3μmを超える比較的大粒径のシリカ微粒子の場合には、連鎖移動剤を添加しなくても、比較的均一な膜厚の樹脂被膜を形成させることができる。しかしながら、連鎖移動剤を用いないで形成される樹脂被膜は、分子鎖が長く、軟化温度が高いポリマーからなるため、このような高軟化点ポリマーからなる樹脂を被覆したシリカ微粒子を液晶表示装置用スペーサとして用いる場合、スペーサを配向膜基板に確実に付着させるためには高い温度で加熱処理を行わなければならない、熱によって配向膜を損傷する危険性がある。

【0089】

これに対し、連鎖移動剤を用いて形成される樹脂被膜を構成するポリマーは、分子鎖が短

50

く、軟化温度も比較的低温で、配向膜を損傷する危険性のない温度で、スペーサを配向膜基板に確実に付着させることができる。

【0090】

工程(B)で用いる連鎖移動剤の具体例としては、例えばラジカル重合で一般的に用いられるイソプロピルメルカプタン、n-ブチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、3-エトキシプロパンチオール、ビス-2-アミノジフェニルジスルフィッド、ビス-2-ベンゾチアゾイルジスルフィッド、エチルチオグリコレート、アミルメルカプタン、メルカプト酢酸等のメルカプタン類；四塩化炭素、四塩化臭素等のハロゲン化炭素類；ジフェニルメタン、トリフェニルメタン等の炭化水素類；およびトリエチルアミンなどが挙げられる。

10

【0091】

工程(B)における単官能ビニル系モノマーの添加は、カップリング剤処理後のシリカ微粒子と分散安定剤を含む極性溶媒分散液にラジカル重合開始剤および連鎖移動剤を添加した後であってもよいし、ラジカル重合開始剤および連鎖移動剤の添加と同時にであってもよい。

【0092】

工程(B)における単官能ビニル系モノマーの重合は、単官能ビニル系モノマー、ラジカル重合開始剤および連鎖移動剤が添加された後の分散液の液温を20～80程度に保ちつつ、当該分散液を1～24時間程度攪拌することにより行うことができる。この重合により、前述したビニル系シランカップリング剤で表面処理された後のシリカ微粒子の表面に所望のビニル系重合体被膜が形成され、反応液中に樹脂被覆シリカ微粒子が生成する。

20

【0093】

工程(B)の重合反応によって形成される樹脂被膜の厚さは0.01～0.5μmとすることが好ましい。樹脂被膜の厚さは、分散液中のモノマー混合物の濃度、ラジカル重合開始剤および連鎖移動剤の濃度、重合時間等を適宜変更することにより制御することができる。

【0094】

工程(B)のビニルモノマーの重合に伴って、反応液中には多数の樹脂微粒子が副生する。これらの樹脂微粒子は樹脂被覆シリカ微粒子に比べて著しく小さく、反応液中に樹脂被覆シリカ微粒子とともに懸濁状態で存在している。従って、工程(B)の重合反応終了後に、反応液中に副生した樹脂微粒子を洗浄により容易に除去することができる。

30

【0095】

樹脂被覆シリカ微粒子は、上述のようにして樹脂微粒子を除去したのち、そのまま次の工程(C)に用いてもよいが、必要ならば、例えば洗浄液を水で置換したのち、凍結乾燥などを用いて乾燥処理することにより単離し、工程(C)に用いてもよい。

【0096】

なお、上述の工程(A)および(B)を実施することにより得られる樹脂被覆シリカ微粒子では、これを構成する樹脂被膜は単層構造となっている(以下、「単層樹脂被覆シリカ微粒子」という。)。樹脂被膜は前述したように単層構造であってもよいし複数層構造であってもよく、樹脂被膜が2層以上の構造を有するようにするには、例えば次に示す方法を用いればよい。

40

【0097】

まず、上述のようにして単層樹脂被覆シリカ微粒子を分取した後、この単層樹脂被覆シリカ微粒子を分散安定剤を用いて極性溶媒中に分散させつつ、この分散液に単官能ビニル系モノマーを加えて溶解させる。次にラジカル重合開始剤および連鎖移動剤の存在下に前記単官能ビニル系モノマーを重合させることにより前記単層樹脂被覆シリカ微粒子の表面に更に樹脂被膜を形成させて、反応液中に新たな2層目の樹脂被膜を有する樹脂被覆シリカ微粒子を生成させる。

【0098】

次いで、前述したと同様に反応液中に副生した樹脂微粒子を洗浄により除去した後に新た

50

な2層樹脂被覆シリカ微粒子を分取する。これにより、目的とする複数層構造からなるビニル系重合体被膜が形成される。

【0099】

このとき用いる分散安定剤、極性溶媒、単官能ビニルモノマー、ラジカル重合開始剤および連鎖移動剤は、1層目の樹脂被膜を形成する際に用いたものと同じであってもよいし異なってもよい。これらの具体例は、前述したとおりである。また、単層樹脂被覆シリカ微粒子を分散安定剤を用いて極性溶媒中に分散させる方法は、工程(B)における方法に準じる。そして、これ以降の手順も単層樹脂被覆シリカ微粒子を得る際の手順に準じる。この場合においても、極性溶媒として多価アルコールを用いると、ビニル系重合体被膜の形成を効果的に行うことができる。

10

【0100】

以下同様にしてビニル系重合体被膜の表面に新たな樹脂被膜を分散重合法により形成することにより、ビニル系重合体被膜が3層構造以上の樹脂被覆シリカ微粒子を得ることもできる。

【0101】

工程(C)

工程(C)は、上述のようにして工程(B)を実施し、シリカ微粒子の表面に形成されたビニル系重合体被膜上に、ビニル系シランカップリング剤重合体からなる被覆層を形成する工程である。

【0102】

この工程(C)で用いられるビニル系シランカップリング剤としては、ビニル基およびシラン部分を有するものであればよく特に制限はないが、例えば前記工程(A)で用いるビニル系シランカップリング剤として例示したものと同一ものを挙げることができる。これらのビニル系シランカップリング剤は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

20

【0103】

このビニル系シランカップリング剤の重合方法としては、例えば極性溶媒中に、工程(B)で得られたビニル系重合体被膜を有するシリカ微粒子を分散させたのち、これにラジカル重合開始剤とビニル系シランカップリング剤を添加して重合させる方法などを用いることができる。この際、必要ならば、分散安定剤を用いてもよい。

30

【0104】

この工程(C)で用いられる極性溶媒、ラジカル重合開始剤および分散安定剤としては、それぞれ前記工程(B)の説明において例示したものと同一ものを挙げることができる。また、ビニル系重合体被膜を有するシリカ微粒子の極性溶媒中への分散方法は前記工程Bの場合と同様である。またラジカル重合開始剤の添加量は、モノマー混合物の添加量に対して1~500モル%とするのが好ましく、特に1~300モル%とするのが好ましい。

【0105】

工程(C)におけるビニル系シランカップリング剤の重合は、一般に、温度20~80程度に保ちながら、1~24時間程度撹拌することにより行われる。

【0106】

このようにして、ビニル系重合体被膜の上に、ビニル系シランカップリング剤重合体からなる被覆層が形成される。カップリング剤重合体からなる被覆層の厚さは、次の工程(D)で形成されるシロキサン結合を有する重合体からなる被覆層の所望厚さにより、適宜選定されるが、分散液中のビニル系シランカップリング剤の濃度、ラジカル重合開始剤の濃度、重合時間などを適宜変更することにより、制御することができる。

40

【0107】

工程(D)

工程(D)は、上述のようにして工程(C)を実施し、ビニル系重合体被膜上に形成されたカップリング剤重合体からなる被覆層を、加水分解処理する工程である。この加水分解処理により、カップリング剤重合体中の親水性置換基(例えば、アルコキシシル基など)が

50

加水分解され、さらに脱水・縮合反応により、網目状のシロキサン結合が形成し、該カップリング剤重合体からなる被覆層は、シロキサン結合を有する重合体からなる被覆層となる。この際、カップリング剤重合体からなる被覆層中の親水性置換基の全てが加水分解されてシロキサン結合を形成する必要はなく、その一部のみが加水分解されてシロキサン結合を形成してもよい。

【0108】

工程(D)における加水分解処理は、前記工程(C)で得られたカップリング剤重合体からなる被覆層を有する樹脂被覆シリカ微粒子に対して、通常アンモニア水を用いて行われるが、塩酸、硫酸、硝酸などの希薄水溶液で加水分解処理し、その後アンモニア水を用いて縮合反応を促進させ、シロキサン結合を形成してもよい。加水分解に用いるアンモニアの使用量は、カップリング剤重合体に対して、通常10～5000重量%、好ましくは50～2000重量%の範囲である。また、加水分解、脱水・縮合反応は、通常0～70、好ましくは5～60、特に好ましくは10～40の範囲で行い、反応時間は、通常0.1～50時間、好ましくは1～30時間の範囲である。

10

【0109】

反応終了後、常法に従って粒子を回収し、十分に洗浄したのち、凍結乾燥法などで乾燥処理することにより、本発明の樹脂被覆シリカ微粒子、すなわちシリカ微粒子の表面にビニル系シランカップリング剤を介して形成された単層構造又は複数層構造からなるビニル系重合体被膜の上に、シロキサン結合を有する重合体からなる被覆層を有する樹脂被覆シリカ微粒子が得られる。

20

【0110】

このようにして得られた本発明の樹脂被覆シリカ微粒子は、ふるい等による分級操作を行わずとも液晶表示装置用のスペーサとしてそのまま使用できる他、半導体封止用樹脂の充填材や歯科材料樹脂の充填材としても好適に使用できる。

【0111】

【実施例】

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、これらの例によってなんら限定されるものではない。

【0112】

実施例1

30

(1) 樹脂被覆粒子の調製

コアとなる球状粒子として、表面にビニル基を導入したMP TMS(2-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン)処理シリカ微粒子(平均粒径5.80 μ m、粒径についての変動係数(以下「CV値」と略記する。))0.9%)30gを用意した。このMP TMS処理シリカ微粒子は、MP TMSと、当該MP TMSに対するモル比で0.15のテトラエトキシシランとを混合液の状態で用いて表面処理した後、150 $^{\circ}$ Cのオーブン中で1時間乾燥して得たものである。

【0113】

また、上記のMP TMS処理シリカ微粒子の分散液を得るための分散媒として、メタノール840mlとエチレングリコール1560mlとの混合液に分散安定剤としてポリビニルピロリドン(平均分子量36万)120gを溶解させた溶液を用意した。そして、上記の分散媒に上記のMP TMS処理シリカ微粒子を加え、超音波振動を与えてよく分散させて分散液を得た。

40

【0114】

この分散液に2,2'-アゾビスイソブチロニトリル6g、スチレン27gおよびメルカプト酢酸0.85gを加え、65 $^{\circ}$ Cで攪拌しながら重合を行った。8時間後、反応液に水とメタノールとの混合液(水:メタノール=8:2(体積比))500mlを注ぎ、放冷した。この重合によって、MP TMS処理シリカ微粒子の表面にはポリスチレン層が形成され、樹脂被覆粒子が生成した。また、系内にはポリスチレン微粒子も生成した。放冷後、樹脂被覆粒子(表面にポリスチレン層が形成されMP TMS処理シリカ微粒子)を沈降

50

させ、上層のポリスチレン微粒子をデカンテーションにより除去した。

【0115】

デカンテーション後の溶液に水400mlとメタノール400mlとの混合液を加え、沈降粒子が均一に分散されるまで攪拌した後に樹脂被覆粒子を再び沈降させ、このときの上層のポリスチレン微粒子をデカンテーションにより除去するという一連の操作からなる分級を5回以上繰り返した。この後、分散媒を水に置換し、凍結乾燥を行って、MPTMS処理シリカ微粒子の表面をポリスチレン層によって被覆してなる樹脂被覆粒子31gを得た。

【0116】

上記の樹脂被覆粒子について走査型電子顕微鏡写真を撮影し、この写真からその粒径を測定した結果、平均粒径は5.88 μ m、CV値は1.0%であり、当該樹脂被覆粒子は材料として用いたMPTMS処理シリカ微粒子の単分散性を維持していた。また、粒子間の合着は認められず、個々の樹脂被覆粒子には実質的に均一なポリスチレン層が形成されていることが確認された。そして、ポリスチレン層を形成しているポリスチレンの数平均分子量は、GPC（ゲルパーミネーションクロマトグラフィー）でのポリスチレン換算で5500であった。

10

【0117】

(2) 最外層にシロキサン結合を有する重合体からなる被覆層が形成された樹脂被覆粒子の調製

メタノール750gに分散安定剤であるポリビニルピロリドン（和光純薬工業社製、商品名：K-90、分子量40万）45gを溶解した溶液に、上記(1)で調製した樹脂被覆粒子15gを超音波振動を利用して分散させた。この分散液に、2,2-アゾビス（4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル）15gを加え、溶解させたのち、さらにビニル系シランカップリング剤である -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン7.5gを添加し、30 にて約12時間攪拌してラジカル重合を行った。

20

【0118】

反応終了後、メタノール500mlを加え、そのまま静置して、表面にカップリング剤重合体からなる被覆層が形成された樹脂被覆粒子（以下、表面処理樹脂被覆粒子と称す）を沈降させた。沈降後、上澄液を除去したのち、メタノール300mlを添加し、攪拌して前記粒子を分散させた。次いで、表面処理樹脂被覆粒子の沈降、上澄みの除去の一連の操作を7回繰り返して、表面処理樹脂被覆粒子の洗浄を行った。

30

【0119】

次に、洗浄溶媒を水/メタノール混合溶媒（体積比5/5）450mlに置換したのち、25重量%アンモニア水15mlを添加し、室温で約10時間攪拌し、樹脂被覆粒子の表面に形成されたカップリング剤重合体からなる被覆層中のアルコキシシル基の加水分解縮合を行った。

【0120】

反応終了後、前記と同様にして粒子の洗浄を行ったのち、凍結乾燥を行い、最外層にシロキサン結合を有する重合体からなる被覆層が形成された樹脂被覆粒子15.5gを得た。

【0121】

この樹脂被覆粒子について、走査型電子顕微鏡写真を撮影し、この写真からその粒径を測定した結果、平均粒径は5.9 μ m、CV値は1.0%であった。また、シロキサン結合を有する重合体からなる被覆層の厚さは0.01 μ mであった。

40

【0122】

(3) 評価

上記(2)で得られた最外層にシロキサン結合を有する重合体からなる被覆層が形成された樹脂被覆粒子について、下記の試験を行い、評価した。

【0123】

(i) 耐液晶性試験

上記(2)で得られた樹脂被覆粒子1gを、STN型液晶（メルク社製、ZLI-515

50

0 - 075、比抵抗： $2.1 \times 10^{11} \text{ cm}$) 2ccと混合し、これを入れた容器を封印して90のオープンに3日間放置することで熱処理した後、液晶の比抵抗を測定した。その結果、熱処理後の液晶の比抵抗は、 $2 \times 10^{11} \text{ cm}$ であり、STN型液晶の元来の比抵抗 $2.1 \times 10^{11} \text{ cm}$ からほとんど変化していなかった。このことから、該樹脂被覆粒子は、液晶に対して耐性を有し、液晶と接してもイオン等の液晶にとって有害な成分の溶出を実質的に起こさないことがわかる。

【0124】

(ii) 耐久性試験

上記(2)で得られた樹脂被覆粒子の超音波振動処理に対する耐久性を次のようにして調べた。まず、内容積200ccのフラスコに該樹脂被覆粒子1gと分散媒100ccを入れ、これを周波数50kHz、出力150Wの超音波洗浄機(井内盛栄堂(株)製のVS150)の洗浄槽(内寸：50mm(縦)×200mm(横)×100mm(深さ))に浸漬した。この後、50kHz、150Wの出力条件で15分間超音波処理を行った。このとき、前記分散媒としてはメタノールまたは2-プロパノールの低級アルコールと純水との混合溶媒、または純水を用い、試験は分散媒を種々変更して行った。また、超音波洗浄機の洗浄槽内には、当該洗浄槽の2/3の高さまで水を張った。

【0125】

超音波処理終了後、所定個数の樹脂被覆粒子を無作為に抽出して走査型電子顕微鏡で観察したところ、いずれの分散媒を用いた場合でも、樹脂被覆粒子に被膜の剥離等の変化は何等認められなかった。

【0126】

(iii) 付着性能試験

上記(2)で得られた樹脂被覆粒子0.02gを、乾式散布機を用いて、予めポリイミド製配向膜をコーティングしておいた2枚のガラス板上に散布した。一方のガラス板を、120のオープン中で2時間加熱処理し、他方のガラス板は、比較対照として室温にて静置した。これらの2枚のガラス板を専用架台に取り付け、ガラス板の上面から上1cmの位置に45度の角度で窒素ガス吹き付けノズルを固定し、ガラス板に向けて窒素ガスを3kg/cm²の圧力で30秒間吹き付けた。吹き付け終了後、光学顕微鏡により、窒素ガス吹き付け前と吹き付け後のガラス板上の樹脂被覆粒子の数を計数し、次式により粒子残存率を算出した。

【0127】

粒子残存率(%) = (窒素ガス吹き付け後の粒子数 / 窒素ガス吹き付け前の粒子数) × 100

その結果、熱処理されたガラス板の粒子残存率は100%であり、樹脂被覆粒子が配向基板に完全に固着していることがわかった。これに対して、比較対照のガラス板では、粒子残存率が0%であり、樹脂被覆粒子が全く固着していなかった。

【0128】

(iv) 液晶セルにおける評価

ITO膜付きガラス基板(30×24×1.1mm)を用意し、ITO膜上にポリイミド中間体を印刷し、250で90分焼成することによりポリイミド配向膜を形成した。次に上下基板で液晶が240°ツイストになる様にラビングを行った。この配向膜がコートされた片側の基板に面内スペーサー(本発明で得られた粒子)を散布し、もう一方の基板にはシール剤(宇部日東化成社製：ハイプレシカ)を含んだ一液性エポキシ系硬化剤(三井東圧化学社製：ストラクトボンド)を印刷した後、上下基板を張り合わせた。次いでこれをオープンに入れ120にて120分間かけてエポキシ系硬化剤を加熱硬化させた。得られたセルに液晶を注入することによりSTN液晶セルを作成した。液晶注入時の観察を行ったところ、面内スペーサーの移動は全く確認されなかった。得られた液晶セルを用いた液晶表示素子は、図1の点灯作動時の電子顕微鏡写真(倍率：300倍)に示すように点灯作動時に液晶分子と液晶表示素子用スペーサー界面での液晶分子の異常配向に起因する光抜けは観察されなかった。

10

20

30

40

50

【 0 1 2 9 】

(v) 分散性試験

上記(2)で得られた樹脂被覆粒子0.2gをメタノール/水混合溶媒(体積比5/5)20mlに超音波で分散したのち、マグネチックスターラーで攪拌し、30分後、1時間後、3時間後の粒子の分散性を光学顕微鏡により確認した。その結果、分散溶媒中で3時間攪拌後においても、粒子1個、1個が良好に分散しており、凝集などは確認されなかった。

【 0 1 3 0 】

比較例

実施例1と同様にして樹脂被覆粒子(表面にポリスチレン層がされたMPTMS処理シリカ微粒子)を作成した。この粒子を実施例1と同様に評価を行った所、(i)耐液晶性試験、(iii)付着性能試験については実施例1と同じ結果が得られ問題はなかったが、(ii)耐久性試験、(iv)液晶セルにおける評価及び(v)分散性試験においては以下に示す様な結果となった。

【 0 1 3 1 】

(ii) 耐久性試験

実施例1と同様に評価を行い、走査型電子顕微鏡で観察したところ、アルコール混合比に高い分散媒を使用した場合に一部樹脂層の剥離が観察された。

【 0 1 3 2 】

(iv) 液晶セルにおける評価

実施例1と同様に液晶セルにおける評価を行った所、液晶注入時のスペーサーの移動は全く観察されなかったが、図2の点灯作動時の電子顕微鏡写真(倍率:300倍)に示すように、点灯作動時において被覆樹脂の膨潤(溶けだし)によると見られる光抜けがスペーサー周りに観察された。

【 0 1 3 3 】

(v) 分散性試験

実施例1と同様にして分散性試験を行ったところ、分散溶媒中での3時間攪拌後に樹脂被覆粒子の一部が凝集しているのが観察された。

【 0 1 3 4 】

【 発明の効果 】

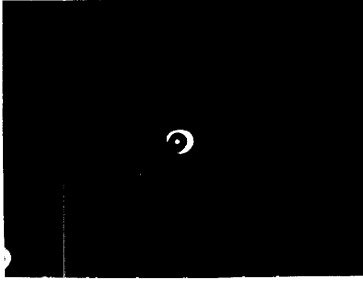
本発明の樹脂被覆シリカ微粒子は、特に下記の優れた性能を有し、液晶表示装置のスペーサ粒子として好適に用いられる。すなわち、液晶表示装置の製造プロセスにおいて、スペーサ粒子をより低温で固着させるために、軟化点の低い樹脂被膜を用いても、その表面にシロキサン結合を有する重合体からなる被覆層が形成されているので、分散溶媒や液晶に対する耐久性が低下することがなく、また、分散溶媒中に長時間分散させておいても、凝集が生じにくい。さらに、樹脂被膜表面にシラノール基が存在するために、これを起点に、例えば異常配向を防止するための機能性置換基などの導入も可能である。

【 図面の簡単な説明 】

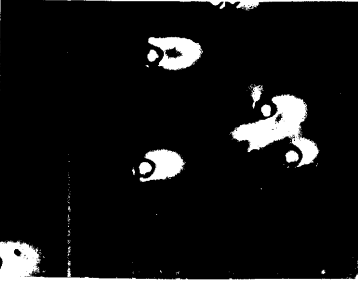
【 図1 】 実施例1で得られた本発明の樹脂被覆シリカ粒子をスペーサーとして用いて得られた液晶表示装置の点灯操作時の電子顕微鏡写真。

【 図2 】 比較例の樹脂被覆粒子をスペーサーとして用いて得られた液晶表示装置の電子顕微鏡写真。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 藤野 賢一

岐阜県岐阜市藪田西 2 - 1 - 1

宇部日東化成株式会社岐阜研究所内

(72)発明者 足立 龍彦

岐阜県岐阜市藪田西 2 - 1 - 1

宇部日東化成株式会社岐阜研究所内

審査官 西山 義之

(56)参考文献 国際公開第 9 5 / 0 2 7 6 8 0 (W O , A 1)

特開平 0 9 - 1 0 1 5 2 5 (J P , A)

特開平 0 5 - 2 6 9 3 6 5 (J P , A)

特開平 0 5 - 2 3 2 4 8 0 (J P , A)

特開平 1 0 - 0 5 4 9 9 0 (J P , A)

特開平 1 0 - 1 7 6 0 0 7 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C01B 33/00-33/193