

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2007 年 10 月 4 日 (04.10.2007)

PCT

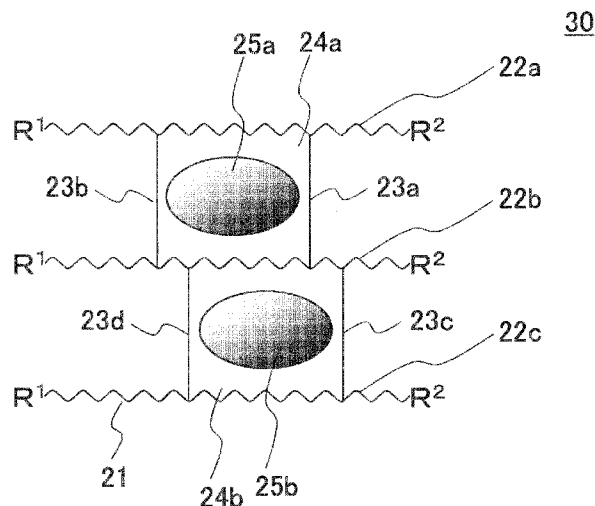
(10) 国際公開番号
WO 2007/111165 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 33/16 (2006.01) C08G 18/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/055406
- (22) 国際出願日: 2007 年 3 月 16 日 (16.03.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2006-083273 2006 年 3 月 24 日 (24.03.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本化学工業株式会社 (NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1368515 東京都江東区亀戸 9 丁目 1 1 番 1 号 Tokyo (JP). 国立大学法人弘前大学 (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION HIROSAKI UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒0368560 青森県弘前市文京町 1 番地 Aomori (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 沢田 英夫 (SAWADA, Hideo) [JP/JP]; 〒0368560 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 Aomori (JP). 杉矢 正 (SUGIYA, Masashi) [JP/JP]; 〒1368515 東京都江東区亀戸 9 丁目 1 1 番 1 号 日本化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 榎原 亮 (EBARA, Ryo) [JP/JP]; 〒1368515 東京都江東区亀戸 9 丁目 1 1 番 1 号 日本化学工業株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 共通の代表者: 日本化学工業株式会社 (NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.); 〒1368515 東京都江東区亀戸 9 丁目 1 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

[続葉有]

(54) Title: POWDERY THREE-Dimensionally Crosslinked Inclusion Compound Particle, Process for Production Thereof, Dispersion Solution, and Resin Composition

(54) 発明の名称: 粉末状の三次元架橋包接化合物粒子及びその製造方法、分散液並びに樹脂組成物



(57) Abstract: The object is to provide a material capable of uniformly dispersing an ionic liquid or a phosphonium salt in any one of various solvents, resin materials and the like. Disclosed is a powdery three-dimensionally crosslinked inclusion compound particle which is produced by performing the following steps: a primary polymerization step for reacting a fluoroalkanoyl peroxide compound, a monofunctional monomer and a polyfunctional monomer having an olefinic double bond and an isocyanate group with one another to produce a cooligomer having a fluoroalkyl group; and a crosslinking step for mixing the cooligomers with an ionic liquid or a phosphonium salt to cause the reaction between the isocyanate groups in the cooligomers in the presence of the ionic liquid or the phosphonium salt.

(57) 要約: 種々の溶媒又は樹脂材料等に、イオン液体又はホスホニウム塩を、均一に分散することができる物を提供することを解決課題とする。 過酸化フルオロアルカノイル化合物と、一官能モノマーと、オレフィン性二重結合及びイソ

[続葉有]

WO 2007/111165 A1



HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

シアナート基を有する多官能モノマーと、を反応させて、フルオロアルキル基含有コオリゴマーを得る第一次重合工程と、該フルオロアルキル基含有コオリゴマー及びイオン液体又はホスホニウム塩を混合し、次いで、該イオン液体又は該ホスホニウム塩の存在下、該フルオロアルキル基含有コオリゴマー中のイソシアナート基同士を反応させて、粉末状の三次元架橋包接化合物粒子を得る架橋工程と、を行い得られることを特徴とする粉末状の三次元架橋包接化合物粒子。

明 細 書

粉末状の三次元架橋包接化合物粒子及びその製造方法、分散液並びに樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、イオン液体又はホスホニウム塩が、三次元架橋構造体中に包接されている粉末状の三次元架橋包接化合物粒子、粉末状の三次元架橋包接化合物粒子が分散されている分散液及び粉末状の三次元架橋包接化合物粒子を含有する樹脂組成物に関する。

背景技術

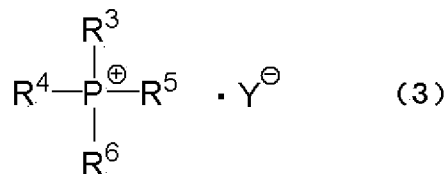
[0002] イオン液体は、カチオンとアニオンとの塩であり、常温、常圧では液体であり、沸点を持たない物質であるが、そのうちのいくつかは、20世紀初頭から電気化学の分野では、研究されてきた。しかし、他の用途については、研究されていなかった。

[0003] ところが、1990年代になり、グリーンケミストリーが叫ばれるようになると、イオン液体は、不燃性、不揮発性等の興味深い性質を示すことから、注目を集め始めた。そのため、種々のイオン液体が開発されるようになった。そして、近年、イオン液体を、不燃性、不揮発性且つ極性の高い溶媒として利用することについては、研究が進められている。

[0004] しかし、溶媒としての用途以外については、イオン液体の利用方法については、未だ開発されておらず、今後、イオン液体の新規な用途が期待される。

[0005] また、下記一般式(3)：

[0006] [化1]



[0007] (式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、炭素数1～18の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、シクロアルキル基、又はフェニル基を示し、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、同一の基であっても異なる基であってもよい。Yは、アニオン基を示す。)で表されるホスホニウム塩

は、帯電防止性能、抗菌性能を有しているので、帯電防止剤、抗菌剤として用いられる物質である。また、前記一般式(3)で、表されるホスホニウム塩は、反応触媒としても利用される物質である。なお、前記一般式(3)で表されるホスホニウム塩には、常温、常圧で、液体のものと、固体のものがある。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] イオン液体の新規な用途の1つとして、イオン液体を含有する機能材料が考えられる。ところが、イオン液体を含有する機能材料を製造するためには、イオン液体を、種々の溶媒又は樹脂材料等に、均一に分散しなければならないが、イオン液体が、液体であるため、種々の溶媒又は樹脂材料等に均一に分散することが極めて困難であるという問題があった。

[0009] また、前記一般式(3)で表されるホスホニウム塩の新規な用途の1つとして、イオン液体と同様に、前記一般式(3)で表されるホスホニウム塩を含有する機能材料が考えられる。イオン液体と同様、前記一般式(3)で表されるホスホニウム塩を含有する機能材料を製造するためには、前記一般式(3)で表されるホスホニウム塩を、種々の溶媒又は樹脂材料等に、均一に分散しなければならない。ところが、前記一般式(3)で表されるホスホニウム塩には、イオン液体の性質を示すもの、つまり、常温、常圧で液体であるものがあり、上述したように、種々の溶媒又は樹脂材料等に均一に分散することが極めて困難であるという問題があった。また、常温、常圧で固体である前記一般式(3)で表されるホスホニウム塩は、通常、粒径の小さい粉体にすることが困難であること、及び分散中に凝集し易いことから、種々の溶媒又は樹脂材料等に分散させたときに、分散ムラが生じ易いという問題があった。

[0010] 従って、本発明の課題は、種々の溶媒又は樹脂材料等に、イオン液体又は前記一般式(3)で表されるホスホニウム塩を、均一に分散することができる物を提供することにある。

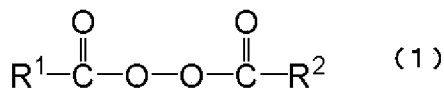
課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、上記従来技術における課題を解決すべく、鋭意研究を重ねた結果、特定の過酸化フルオロアルカノイル化合物、特定の一官能モノマー及びイソシアナ

ート基を有する多官能モノマーとを反応させてコオリゴマーを得、次いで、該コオリゴマー中のイソシアナート基同士を反応させて、三次元架橋構造体を製造する際に、イオン液体又はホスホニウム塩を存在させると、三次元架橋構造体中の包接部位に、イオン液体又はホスホニウム塩が包接されている粉末状の三次元架橋包接化合物粒子が得られること等を見出し、本発明を完成させるに至った。

[0012] すなわち、本発明(1)は、下記一般式(1)：

[0013] [化2]

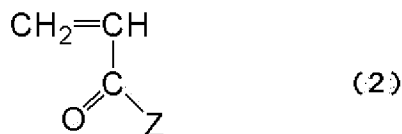


[0014] (式中、 R^1 及び R^2 は、 $-(\text{CF}_2)_p-\text{X}$ 基、又は $-\text{CF}(\text{CF}_3)-[\text{OCF}_2\text{C}(\text{F})(\text{CF}_3)]_q-\text{OCF}_3$ 基を示し、 R^1 及び R^2 は、同一の基であっても異なる基であってもよく、 R^1 及び R^2 中のXは水素原子、フッ素原子又は塩素原子を示し、p及びqは0～10の整数である。)

で表される過酸化フルオロアルカノイル化合物と、

下記一般式(2)：

[0015] [化3]



[0016] (Zは、水酸基、メルホリノ基、3級アミノ基又は2級アミノ基を示す。)

で表される一官能モノマーと、

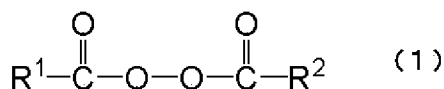
オレフィン性二重結合及びイソシアナート基を有する多官能モノマーと、

を反応させて、フルオロアルキル基含有コオリゴマーを得る第一次重合工程と、

該フルオロアルキル基含有コオリゴマー及びイオン液体を混合し、次いで、該イオン液体の存在下、該フルオロアルキル基含有コオリゴマー中のイソシアナート基同士を反応させて、粉末状の三次元架橋包接化合物粒子を得る架橋工程と、
を行い得られることを特徴とする粉末状の三次元架橋包接化合物粒子を提供するものである。

[0017] また、本発明(2)は、下記一般式(1)：

[0018] [化4]

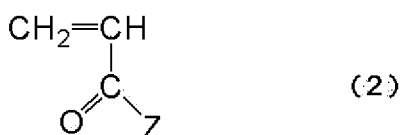


[0019] (式中、 R^1 及び R^2 は、 $-(\text{CF}_2)_p-\text{X}$ 基、又は $-\text{CF}(\text{CF}_3)-[\text{OCF}_2\text{C}(\text{F})(\text{CF}_3)]_q-\text{OCF}_3$ 基を示し、 R^1 及び R^2 は、同一の基であっても異なる基であってもよく、 R^1 及び R^2 中の X は水素原子、フッ素原子又は塩素原子を示し、 p 及び q は0～10の整数である。)

で表される過酸化フルオロアルカノイル化合物と、

下記一般式(2)：

[0020] [化5]



[0021] (Z は、水酸基、メルホリノ基、3級アミノ基又は2級アミノ基を示す。)

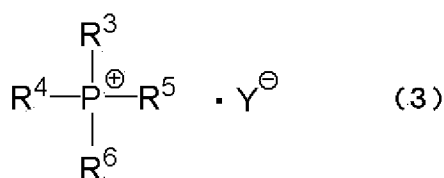
で表される一官能モノマーと、

オレフィン性二重結合及びイソシアナート基を有する多官能モノマーと、

を反応させて、フルオロアルキル基含有コオリゴマーを得る第一次重合工程と、

該フルオロアルキル基含有コオリゴマー及び下記一般式(3)：

[0022] [化6]



[0023] (式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、炭素数1～18の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、シクロアルキル基、又はフェニル基を示し、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、同一の基であっても異なる基であってもよい。 Y は、アニオン基を示す。)

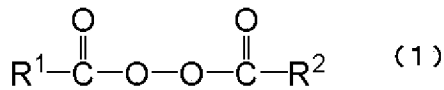
で表されるホスホニウム塩を混合し、次いで、前記一般式(3)で表されるホスホニウム塩の存在下、該フルオロアルキル基含有コオリゴマー中のイソシアナート基同士を反応させて、粉末状の三次元架橋包接化合物粒子を得る架橋工程と、

を行い得られることを特徴とする粉末状の三次元架橋包接化合物粒子を提供するも

のである。

[0024] また、本発明(3)は、下記一般式(1)：

[0025] [化7]

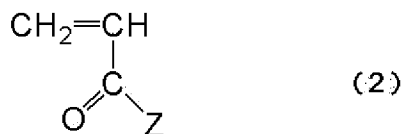


[0026] (式中、 R^1 及び R^2 は、 $-(\text{CF}_2)_p-\text{X}$ 基、又は $-\text{CF}(\text{CF}_3)-[\text{OCF}_2\text{C}(\text{F})(\text{CF}_3)]_q-\text{OCF}_3$ 基を示し、 R^1 及び R^2 は、同一の基であっても異なる基であってもよく、 R^1 及び R^2 中のXは水素原子、フッ素原子又は塩素原子を示し、p及びqは0～10の整数である。)

で表される過酸化フルオロアルカノイル化合物と、

下記一般式(2)：

[0027] [化8]



[0028] (Zは、水酸基、メルホリノ基、3級アミノ基又は2級アミノ基を示す。)

で表される一官能モノマーと、

オレフィン性二重結合及びイソシアナート基を有する多官能モノマーと、

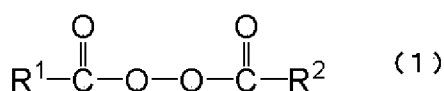
を反応させて、フルオロアルキル基含有コオリゴマーを得る第一次重合工程と、

該フルオロアルキル基含有コオリゴマー及びイオン液体を混合し、次いで、該イオン液体の存在下、該フルオロアルキル基含有コオリゴマー中のイソシアナート基同士を反応させて、粉末状の三次元架橋包接化合物粒子を得る架橋工程と、

を有することを特徴とする粉末状の三次元架橋包接化合物粒子の製造方法を提供するものである。

[0029] また、本発明(4)は、下記一般式(1)：

[0030] [化9]



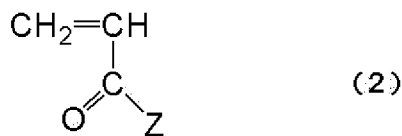
[0031] (式中、 R^1 及び R^2 は、 $-(\text{CF}_2)_p-\text{X}$ 基、又は $-\text{CF}(\text{CF}_3)-[\text{OCF}_2\text{C}(\text{F})(\text{CF}_3)]_q-\text{OCF}_3$ 基を示し、 R^1 及び R^2 は、同一の基であっても異なる基であってもよく、 R^1 及び R^2 中のXは水素原子、フッ素原子又は塩素原子を示し、p及びqは0～10の整数である。)

$F(CF_3)_q - OC_3F_7$ 基を示し、 R^1 及び R^2 は、同一の基であっても異なる基であってもよく、 R^1 及び R^2 中の X は水素原子、フッ素原子又は塩素原子を示し、 p 及び q は 0～10 の整数である。）

で表される過酸化フルオロアルカノイル化合物と、

下記一般式(2)：

[0032] [化10]



[0033] (Zは、水酸基、モルホリノ基、3級アミノ基又は2級アミノ基を示す。)

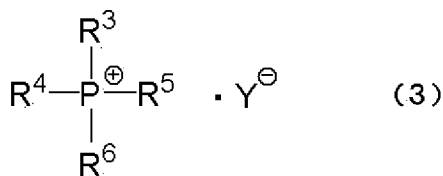
で表される一官能モノマーと、

オレフィン性二重結合及びイソシアナート基を有する多官能モノマーと、

を反応させて、フルオロアルキル基含有コオリゴマーを得る第一次重合工程と、

該フルオロアルキル基含有コオリゴマー及び下記一般式(3)：

[0034] [化11]



[0035] (式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、炭素数 1～18 の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、シクロアルキル基、又はフェニル基を示し、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、同一の基であっても異なる基であってもよい。Yは、アニオン基を示す。)

で表されるホスホニウム塩を混合し、次いで、前記一般式(3)で表されるホスホニウム塩の存在下、該フルオロアルキル基含有コオリゴマー中のイソシアナート基同士を反応させて、粉末状の三次元架橋包接化合物粒子を得る架橋工程と、
を有することを特徴とする粉末状の三次元架橋包接化合物粒子の製造方法を提供するものである。

[0036] また、本発明(5)は、前記本発明(1)又は(2)いずれか記載の粉末状の三次元架橋包接化合物粒子が、溶媒に分散されていることを特徴とする分散液を提供するものである。

[0037] また、本発明(6)は、前記本発明(1)又は(2)いずれか記載の粉末状の三次元架橋包接化合物粒子を含有することを特徴とする樹脂組成物を提供するものである。

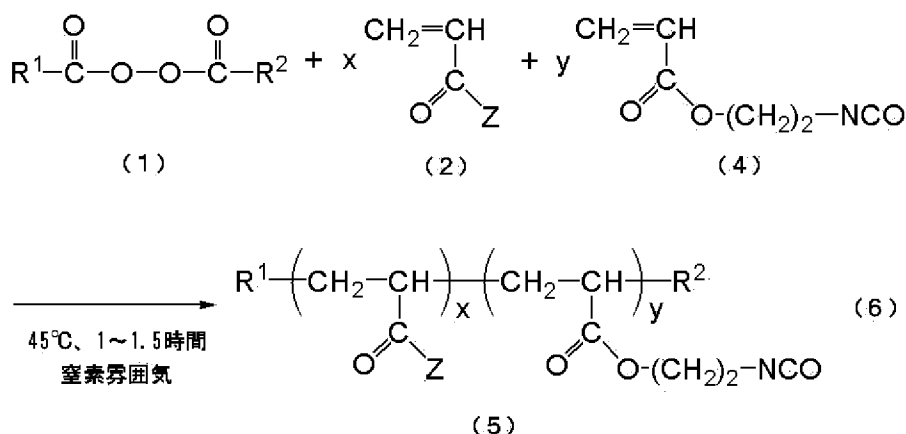
発明を実施するための最良の形態

[0038] 本発明の第一の形態の粉末状の三次元架橋包接化合物粒子は、前記一般式(1)で表される過酸化フルオロアルカノイル化合物と、前記一般式(2)で表される一官能モノマーと、オレフィン性二重結合及びイソシアナート基を有する多官能モノマーとを反応させて、フルオロアルキル基含有コオリゴマーを得る第一次重合工程と、該フルオロアルキル基含有コオリゴマー及びイオン液体を混合し、次いで、該イオン液体の存在下、該フルオロアルキル基含有コオリゴマー中のイソシアナート基同士を反応させて、粉末状の三次元架橋包接化合物粒子を得る架橋工程と、を行い得られる粉末状の三次元架橋包接化合物粒子である。

[0039] 本発明の第一の形態の粉末状の三次元架橋包接化合物粒子について、オレフィン性二重結合及びイソシアナート基を有する多官能モノマーが2-イソシアナートエチルアクリレートである場合を例に説明する。

[0040] 先ず、前記一般式(1)で表される過酸化フルオロアルカノイル化合物と、前記一般式(2)で表される一官能モノマーと、2-イソシアナートエチルアクリレート(4)とを、溶媒中で混合し、窒素雰囲気下、攪拌しながら45℃に加熱して、1～1.5時間反応させることにより、第一次重合工程を行い、フルオロアルキル基含有コオリゴマー(5)を得る(下記化学式(6))。フルオロアルキル基含有コオリゴマー(5)は、末端にR¹基及びR²基を有しており、主鎖が、前記一般式(2)で表される一官能モノマーと、2-イソシアナートエチルアクリレートとの共重合体で形成されている。

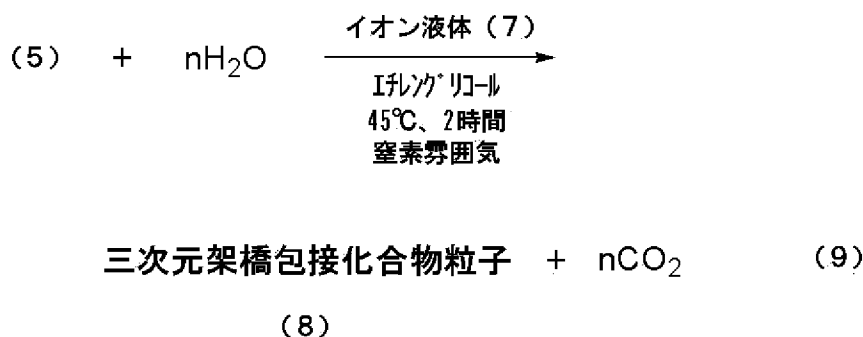
[0041] [化12]



[0042] 第一次重合工程では、前記一般式(1)で表される過酸化フルオロアルカノイル化合物と、前記一般式(2)で表される一官能モノマーと、2-イソシアナートエチルアクリレート(4)との混合物を加熱することにより、前記一般式(1)で表される過酸化フルオロアルカノイル化合物が重合開始剤として作用し、前記一般式(2)で表される一官能モノマーと、2-イソシアナートエチルアクリレート(4)との共重合反応が起こる。

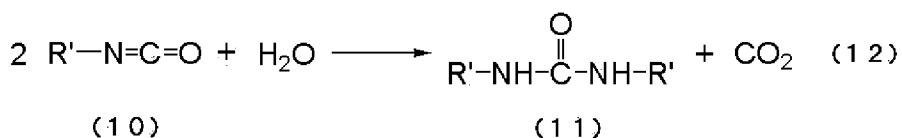
[0043] 次に、第一次重合工程後の重合反応溶液、すなわち、フルオロアルキル基含有コオリゴマー(5)を含有する重合反応溶液に、イオン液体(7)を混合し、更に、水及びエチレングリコールを混合して、窒素雰囲気下、45℃で2時間攪拌して、フルオロアルキル基含有コオリゴマー(5)中のイソシアナート基同士を反応させることにより、架橋工程を行ない、三次元架橋包接化合物粒子(8)が得られる(下記反応式(9))。

[0044] [化13]



[0045] イソシアナート基は、水分子(H_2O)の存在下で、他のイソシアナート基と縮合反応を起こして、尿素結合を形成する官能基である。下記反応式(12)に、水分子の存在下での、イソシアナート基同士の反応を示す。

[0046] [化14]



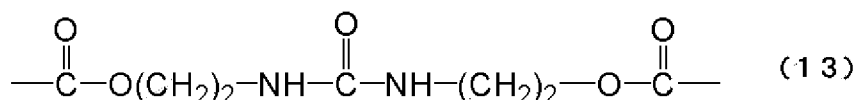
[0047] 上記反応式(12)に示すように、イソシアナート基を有する化合物(10)中のイソシアナート基と、他のイソシアナート基を有する化合物(10)中のイソシアナート基とを、水分子の存在下で反応させると、脱炭酸(脱CO₂)すると同時に、2分子のイソシアナート基を有する化合物(10)の間に尿素結合が形成される縮合反応が起こる。この縮合反応により、R'と他のR'が、尿素結合で結合された縮合体(11)が生成する。

[0048] 本発明の第一の形態の粉末状の三次元架橋包接化合物粒子に係る架橋工程では、フルオロアルキル基含有コオリゴマー(5)中のイソシアナート基同士を、水分子の存在下で、反応させることにより、フルオロアルキル基含有コオリゴマー(5)の主鎖と、他のフルオロアルキル基含有コオリゴマー(5)の主鎖とが、尿素結合により結合される。

[0049] フルオロアルキル基含有コオリゴマー(5)は、1分子中に多数のイソシアナート基を有しているので、他のフルオロアルキル基含有コオリゴマーと、複数の尿素結合を形成する。つまり、2分子のフルオロアルキル基含有コオリゴマーが、複数の箇所では結合を形成する。また、フルオロアルキル基含有コオリゴマーは、複数のフルオロアルキル基含有コオリゴマーと、尿素結合を形成する。つまり、1つのフルオロアルキル基含有コオリゴマーは、その周辺に存在している複数のフルオロアルキル基含有コオリゴマーと、結合を形成する。このことにより、架橋工程では、三次元架橋構造体が形成される。

[0050] フルオロアルキル基含有コオリゴマー(5)中のイソシアナート基同士を反応させることにより形成される三次元架橋構造体について、図1を参照して説明する。図1は、本発明の第一の形態の粉末状の三次元架橋包接化合物粒子に係る三次元架橋構造体の模式図である。図1中、三次元架橋構造体21は、フルオロアルキル基含有コオリゴマーの主鎖22と、フルオロアルキル基含有コオリゴマーの主鎖22同士を結合させる架橋部位23とからなる。架橋部位23は、2つのフルオロアルキル基含有コオリゴマーのイソシアナート基同士が反応して、尿素結合を形成することにより形成される。架橋部位23の構造は、下記式(13)：

[0051] [化15]



[0052] に示す構造である。なお、上記式(13)中の両末端は、フルオロアルキル基含有コオリゴマーの主鎖22と結合している。フルオロアルキル基含有コオリゴマーの主鎖22bは、フルオロアルキル基含有コオリゴマーの主鎖22aと、複数の架橋部位23a及び23bにより結合している。また、フルオロアルキル基含有コオリゴマーの主鎖22bは、周辺に存在している複数のフルオロアルキル基含有コオリゴマーの主鎖22a及び22cと結合している。そして、フルオロアルキル基含有コオリゴマーの主鎖22a、フルオロアルキル基含有コオリゴマーの主鎖22b、架橋部位23a及び架橋部位23bに囲まれた部分に、包接部位24aが形成されている。同様に、フルオロアルキル基含有コオリゴマーの主鎖22b、フルオロアルキル基含有コオリゴマーの主鎖22c、架橋部位23c及び架橋部位23dに囲まれた部分に、包接部位24bが形成されている。なお、図1では、説明の都合上、平面方向の架橋構造のみを示したが、本発明の第一の形態の粉末状の三次元架橋包接化合物粒子中の架橋構造は、三次元に広がっている。また、本発明の第一の形態の粉末状の三次元架橋包接化合物粒子は、イオン液体を包接しているが、図1では、説明の都合上、イオン液体の記載を省略した。

[0053] フルオロアルキル基含有コオリゴマー(5)は、溶媒中では、集合体を形成する。図2に、フルオロアルキル基含有コオリゴマー(5)の集合体の模式図を示す。図2中、フルオロアルキル基含有コオリゴマー26は、末端に、疎水性の基である R^1 基及び R^2 基を有しているため、 R^1 基及び R^2 基同士の分子間力27により結合して、溶媒中では、集合体28を形成する。集合体28を形成するフルオロアルキル基含有コオリゴマー26の数は、およそ10～1000である。なお、実際には、図2中のフルオロアルキル基含有コオリゴマー26の周囲には、イオン液体が存在するが、図2では、説明の都合上、イオン液体の記載を省略した。

[0054] そして、フルオロアルキル基含有コオリゴマー(5)が、図2に示す集合体28を形成するので、フルオロアルキル基含有コオリゴマー(5)中のイソシアナート基同士が反応することにより、図1に示す三次元架橋構造体21が得られる。

[0055] フルオロアルキル基含有コオリゴマー(5)は、同一分子中に複数のイソシアナート基を有しているので、同一分子中のイソシアナート同士が反応することもある。しかし、フルオロアルキル基含有コオリゴマー(5)は、溶媒中では、図2に示す集合体28を形成するため、及び同一分子中のイソシアナート同士が反応するためには、フルオロアルキル基含有コオリゴマー(5)の分子鎖の大きな変形を伴う必要があるため、フルオロアルキル基含有オリゴマー(5)中のイソシアナート基は、同一分子中のイソシアナート基と反応するよりも、別のフルオロアルキル基含有コオリゴマー(5)中のイソシアナート基と反応し易い。

[0056] 架橋工程では、イオン液体(7)の存在下で、フルオロアルキル基含有コオリゴマー(5)中のイソシアナート基同士を反応させて、三次元架橋構造体を形成させるので、三次元架橋構造体の形成時に、イオン液体(7)が、三次元架橋構造体中の包接部位に取り込まれて、包接される。このことにより、三次元架橋包接化合物粒子が得られる。

[0057] 架橋工程を行い得られる三次元架橋包接化合物粒子について、図3を参照して説明する。図3は、本発明の粉末状の三次元架橋包接化合物粒子の模式図である。図3中、三次元架橋包接化合物粒子30は、三次元架橋構造体21及び三次元架橋構造体21に包接されているイオン液体25からなる。詳しくは、フルオロアルキル基含有コオリゴマーの主鎖22a、22b及び22cと架橋部位23a、23b、23c及び23dにより形成されている三次元架橋構造体21中の包接部位24a及び24bに、イオン液体25a及び25bが包接されている。

[0058] 架橋工程を行なった後、生成した三次元架橋包接化合物粒子(8)を、ろ過又は遠心分離等により、反応溶液から分離すると、本発明の第一の形態の粉末状の三次元架橋包接化合物粒子が得られる。

[0059] 第一次重合工程に係る前記一般式(1)で表される過酸化フルオロアルカノイル化合物において、前記一般式(1)中、 R^1 及び R^2 は、 $-(CF_2)_p-X$ 基、又は $-CF(CF_3)-[OCF_2CF(CF_3)]_q-OCF_3$ 基を示し、 R^1 及び R^2 は、同一の基であっても異なる基であってもよく、 R^1 及び R^2 中のXは水素原子、フッ素原子又は塩素原子を示し、p及びqは0～10の整数である。また、pおよびqは、好ましくは0～8、特に好ましくは0

～5である。

[0060] 前記一般式(1)で表される過酸化フルオロアルカノイル化合物の具体例としては、過酸化ジペルフルオロ-2-メチル-3-オキサヘキサノイル、過酸化ジペルフルオロ-2, 5-ジメチル-3, 6-ジオキサノナノイル、過酸化ジペルフルオロ-2, 5, 8-トリメチル-3, 6, 9-トリオキサドデカノイル、過酸化ジペルフルオロブチリル、過酸化ジペルフルオロヘプタノイル、過酸化ジペルフルオロオクタノイル等が挙げられる。前記一般式(1)で表される過酸化フルオロアルカノイル化合物は、公知の製造方法により得られ、例えば、フルオロアルキル基含有ハロゲン化アシルに、含フッ素芳香族溶媒又は代替フロンのような含フッ素脂肪族溶媒中で、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウム又は炭酸カリウムなどのアルカリの存在下、過酸化水素を反応させる方法等により容易に得られる。

[0061] 第一次重合工程に係る前記一般式(2)で表される一官能モノマーにおいて、前記一般式(2)中、Zは、水酸基、モルホリノ基、3級アミノ基又は2級アミノ基を示す。また、式中のZに係る3級アミノ基としては、トリメチルアミノ基、トリエチルアミノ基が挙げられ、2級アミノ基としては、 $-\text{NHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$ 基、 $-\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$ 基が挙げられる。

[0062] 第一次重合工程に係るオレフィン性二重結合及びイソシアナート基を有する多官能モノマーとは、1つの分子内に、オレフィン性二重結合(炭素-炭素二重結合)と、イソシアナート基($-\text{NCO}$)とを有している化合物である。オレフィン性二重結合及びイソシアナート基を有する多官能モノマーとしては、2-イソシアナートエチルアクリレート、2-イソシアナートエチルメタクリレート等が挙げられる。

[0063] そして、前記一般式(1)で表される過酸化フルオロアルカノイル化合物と、前記一般式(2)で表される一官能モノマーと、オレフィン性二重結合及びイソシアナート基を有する多官能モノマーとを反応させることにより、第一次重合工程を行ない、フルオロアルキル基含有コオリゴマーを得る。

[0064] 第一次重合工程における反応は、前記一般式(1)で表される過酸化フルオロアルカノイル化合物と、前記一般式(2)で表される一官能モノマーと、オレフィン性二重結合及びイソシアナート基を有する多官能モノマーとを、溶媒に加えて、混合し、次い

で、加熱することにより、重合反応開始させ、一定時間加熱することにより行われる共重合反応である。

[0065] 第一次重合工程に係る溶媒は、溶解性により適宜選択され、好ましくはAK-225（旭硝子社製、不燃性フッ素系溶剤、構造式 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHCl}_2/\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CHClF}$ ）、ペルフルオロヘキサン等である。

[0066] 第一次重合工程における、前記一般式(1)で表される過酸化フルオロアルカノイル化合物と、前記一般式(2)で表される一官能モノマーと、オレフィン性二重結合及びイソシアナート基を有する多官能モノマーとの混合割合は、特に制限されず、適宜選択される。前記一般式(1)で表される過酸化フルオロアルカノイル化合物1モルに対する前記一般式(2)で表される一官能モノマーの混合割合は、好ましくは0.1～50モル、特に好ましくは0.5～20モルである。また、前記一般式(1)で表される過酸化フルオロアルカノイル化合物1モルに対するオレフィン性二重結合及びイソシアナート基を有する多官能モノマーの混合割合は、好ましくは0.1～50モル、特に好ましくは0.5～20モルである。また、前記一般式(2)で表される一官能モノマー1モルに対するオレフィン性二重結合及びイソシアナート基を有する多官能モノマーの混合割合は、好ましくは1～50モル、特に好ましくは1～10モルである。

[0067] 第一次重合工程における共重合反応の反応温度は、0～70℃、好ましくは10～60℃であり、反応時間は、0.5～10時間、好ましくは1～5時間である。また、第一次重合工程における共重合反応は、窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で行なわれることが、収率が高くなる点で好ましい。

[0068] 第一次重合工程を行い得られるフルオロアルキル基含有コオリゴマーは、主鎖が、前記一般式(2)で表される一官能モノマーとオレフィン性二重結合及びイソシアナート基を有する多官能モノマーの共重合体により形成されており、末端に、前記一般式(1)中の R^1 基又は R^2 基を有する。そして、フルオロアルキル基含有コオリゴマーの主鎖には、前記一般式(2)中のZ基及びイソシアナート基が結合している。

[0069] 第一次重合工程を行なった後の重合反応液、すなわち、フルオロアルキル基含有コオリゴマーが溶解されている重合反応液から、溶媒を除去してもよく、あるいは、重合反応液から溶媒を除去することなく、得られた重合反応液を、そのまま次の工程に

用いてもよい。

- [0070] 架橋反応工程に係るイオン液体は、カチオンとアニオンとの塩であり、常温(25℃)、常圧(0.1MPa)で液体であり、且つ沸点を持たない物質であれば、特に制限されない。イオン液体としては、例えば、イミダゾリウム塩、アルキルピリジニウム塩、アルキルアンモニウム塩、ホスホニウム塩等が挙げられる。これらのうち、ホスホニウム塩が、帯電防止性又は抗菌性が高い粉末状の三次元架橋包接化合物粒子が得られるという点で好ましく、前記一般式(3)で表されるホスホニウム塩のうち、イオン液体の性質を有するもの、すなわち、常温、常圧で液体であるものが、特に好ましい。ホスホニウム塩は、市販のものを用いることもでき、また公知の方法に従ってトリアルキルホスフィンと、アルキルクロライド等のアルキルハライドからホスホニウム塩ハライドを合成することもできる。さらに、ホスホニウム塩ハライドから複分解反応によりアニオンを交換し、目的とするホスホニウム塩を合成することもできる。
- [0071] 架橋工程では、先ず、第一次重合工程で得られたフルオロアルキル基含有コオリゴマー及びイオン液体を混合し、フルオロアルキル基含有コオリゴマー及びイオン液体の混合物を得る。
- [0072] フルオロアルキル基含有コオリゴマー及びイオン液体の混合は、フルオロアルキル基含有コオリゴマー及びイオン液体を、溶媒に加えて行なってもよいし、第一次重合工程後の重合反応液に、イオン液体、又はイオン液体及び溶媒を加えることにより行なってもよい。
- [0073] 架橋工程に係る溶媒は、溶解性により適宜選択され、好ましくはAK-225、ペルフルオロヘキサン等である。
- [0074] イオン液体の混合量は、第一次重合工程で混合したオレフィン性二重結合及びイソシアナート基を有する多官能モノマー1gに対して0.1~100g、好ましくは0.5~50gである。
- [0075] 次いで、イオン液体の存在下、フルオロアルキル基含有コオリゴマー中のイソシアナート基同士を反応させて、三次元架橋包接化合物粒子を得る。
- [0076] イオン液体の存在下での、フルオロアルキル基含有コオリゴマー中のイソシアナート基同士の反応は、例えば、フルオロアルキル基含有コオリゴマー及びイオン液体の

混合物に、水と、エチレングリコール等の水を溶解する溶媒とを加え、攪拌することにより行なわれる。イオン液体の存在下での、フルオロアルキル基含有コオリゴマー中のイソシアナート基同士の反応の反応温度は、 $-5\sim 100^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $20\sim 70^{\circ}\text{C}$ であり、反応時間は、0.5～10時間、好ましくは1～5時間である。また、イオン液体の存在下での、フルオロアルキル基含有コオリゴマー中のイソシアナート基同士の反応は、不活性ガス雰囲気下で行なわれることが好ましい。

[0077] 架橋工程により得られる三次元架橋包接化合物粒子は、有機溶媒にも水にも溶けないので、ろ過又は遠心分離等により、固液分離を行うことにより、本発明の第一の形態の粉末状の三次元架橋包接化合物粒子が得られる。

[0078] 本発明の第一の形態の粉末状の三次元架橋包接化合物粒子の平均粒径は、5～900nm、好ましくは10～700nmである。なお、本発明において、平均粒径は、動的光散乱測定計によって測定される。

[0079] 本発明の第一の形態の粉末状の三次元架橋包接化合物粒子が、イオン液体を含有していることの確認は、イオン液体にのみ由来する原子を、ICP発光分析より検出することにより行われる。また、本発明の第一の形態の粉末状の三次元架橋包接化合物粒子中のイオン液体の含有量は、ICP発光分析によるイオン液体にのみ由来する原子の含有量から算出することにより求められる。なお、イオン液体にのみ由来する原子は、イオン液体を構成するアニオン中の原子であってもよいし、イオン液体を構成するカチオン中の原子であってもよい。

[0080] また、本発明の第一の形態の粉末状の三次元架橋包接化合物粒子が、 R^1 基及び R^2 基を有していることの確認は、元素分析により、フッ素原子を検出することにより行われる。また、本発明の第一の形態の粉末状の三次元架橋包接化合物粒子中のフッ素原子の含有量は、元素分析により求められる。

[0081] 本発明の第二の形態の粉末状の三次元架橋包接化合物粒子は、前記一般式(1)で表される過酸化フルオロアルカノイル化合物と、前記一般式(2)で表される一官能モノマーと、オレフィン性二重結合及びイソシアナート基を有する多官能モノマーと、を反応させて、フルオロアルキル基含有コオリゴマーを得る第一次重合工程と、該フルオロアルキル基含有コオリゴマー及び前記一般式(3)で表されるホスホニウム

塩を混合し、次いで、前記一般式(3)で表されるホスホニウム塩の存在下、該フルオロアルキル基含有コオリゴマー中のイソシアナート基同士を反応させて、粉末状の三次元架橋包接化合物粒子を得る架橋工程と、

を行い得られる粉末状の三次元架橋包接化合物粒子である。

[0082] 本発明の第二の形態の粉末状の三次元架橋包接化合物粒子が、本発明の第一の形態の粉末状の三次元架橋包接化合物粒子と異なる点は、架橋工程において混合する物質が、前者は前記一般式(3)で表されるホスホニウム塩であるのに対して、後者はイオン液体である点である。

[0083] 前記一般式(3)で表されるホスホニウム塩において、前記一般式(3)中、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、炭素数1～18の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、シクロアルキル基、又はフェニル基を示し、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、同一の基であっても異なる基であってもよい。Yは、アニオン基を示す。また、 Y^- としては、例えば、フッ素イオン、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $N(SO_2CF_3)_2^-$ 、 $PO_2(OMe)_2^-$ 、 $PS_2(OEt)_2^-$ 、 $(CO_2Me)_2PhSO_3^-$ が挙げられ、ここに例示したアニオン基が、ホスホニウム塩を製造し易いという点で好ましい。

[0084] 本発明の第二の形態の粉末状の三次元架橋包接化合物粒子に係る架橋工程において、前記一般式(3)で表されるホスホニウム塩の混合量は、第一次重合工程で混合したオレフィン性二重結合及びイソシアナート基を有する多官能モノマー1gに対して0.1～100g、好ましくは0.5～50gである。

[0085] イオン液体に代えて、前記一般式(3)で表されるホスホニウム塩とする以外は、本発明の第二の形態の粉末状の三次元架橋包接化合物粒子に係る前記一般式(1)で表される過酸化フルオロアルカノイル化合物、前記一般式(2)で表される一官能モノマー、オレフィン性二重結合及びイソシアナート基を有する多官能モノマー、フルオロアルキル基含有コオリゴマー、第一次重合工程、フルオロアルキル基含有コオリゴマー中のイソシアナート基同士の反応、三次元架橋構造体、架橋工程、粉末状の三次元架橋包接化合物粒子は、本発明の第一の形態の粉末状の三次元架橋包接化合物粒子に係る前記一般式(1)で表される過酸化フルオロアルカノイル化合物、前記一般式(2)で表される一官能モノマー、オレフィン性二重結合及びイソシアナート

ト基を有する多官能モノマー、フルオロアルキル基含有コオリゴマー、第一次重合工程、フルオロアルキル基含有コオリゴマー中のイソシアナート基同士の反応、三次元架橋構造体、架橋工程、粉末状の三次元架橋包接化合物粒子と同様である。

[0086] 本発明の第二の形態の粉末状の三次元架橋包接化合物粒子の平均粒径は、5～900nm、好ましくは10～700nmである。

[0087] また、本発明の第二の形態の粉末状の三次元架橋包接化合物粒子が、前記一般式(3)で表されるホスホニウム塩を含有していることの確認は、リン原子を、ICP発光分析より検出することにより行われる。また、本発明の第二の形態の粉末状の三次元架橋包接化合物粒子中の前記一般式(3)で表されるホスホニウム塩の含有量は、ICP発光分析によるリン原子の含有量から算出することにより求められる。

[0088] また、本発明の第二の形態の粉末状の三次元架橋包接化合物粒子が、 R^1 基及び R^2 基を有していることの確認は、元素分析により、フッ素原子を検出することにより行われる。また、本発明の第二の形態の粉末状の三次元架橋包接化合物粒子中のフッ素原子の含有量は、元素分析により求められる。

[0089] 本発明の第一の形態の粉末状の三次元架橋包接化合物粒子の製造方法は、本発明の第一の形態の粉末状の三次元架橋包接化合物粒子に係る第一次重合工程及び架橋工程を有する。また、本発明の第二の形態の粉末状の三次元架橋包接化合物粒子の製造方法は、本発明の第二の形態の粉末状の三次元架橋包接化合物粒子に係る第一次重合工程及び架橋工程を有する。

[0090] 本発明の分散液は、本発明の第一の形態又は第二の形態の粉末状の三次元架橋包接化合物粒子が、溶媒に分散されている分散液である。また、本発明の第一の形態又は第二の形態の粉末状の三次元架橋包接化合物粒子は、1種単独であっても、2種以上の組み合わせであってもよい。

[0091] 本発明の分散液に係る溶媒としては、水又は有機溶媒のいずれでもよく、また、有機溶媒としては、極性有機溶媒又は非極性有機溶媒のいずれでもよい。有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等の極性溶媒；ヘキサン等の非極性溶媒が挙げられる。

[0092] 本発明の分散液は、本発明の第一の形態又は第二の形態の粉末状の三次元架橋

包接化合物粒子を、本発明の分散液に係る溶媒に加えて、攪拌等を行い分散させることにより、製造される。

[0093] 本発明の樹脂組成物は、本発明の第一の形態又は第二の形態の粉末状の三次元架橋包接化合物粒子を含有する。言い換えると、本発明の樹脂組成物は、本発明の第一の形態又は第二の形態の粉末状の三次元架橋包接化合物粒子が、樹脂に分散されている。また、本発明の第一の形態又は第二の形態の粉末状の三次元架橋包接化合物粒子は、1種単独であっても、2種以上の組み合わせであってもよい。

[0094] 本発明の第一の形態又は第二の形態の粉末状の三次元架橋包接化合物粒子が分散される樹脂としては、特に制限されず、例えば、ポリエチレン、ポリメチルメタクリレート等が挙げられる。

[0095] 本発明の樹脂組成物は、本発明の第一の形態又は第二の形態の粉末状の三次元架橋包接化合物粒子と、本発明の樹脂組成物に係る樹脂とを混合し、熔融ブレンド等することにより、樹脂に本発明の第一の形態又は第二の形態の粉末状の三次元架橋包接化合物粒子を分散させて、製造される。

[0096] 本発明の第一の形態又は第二の形態の粉末状の三次元架橋包接化合物粒子は、フッ素原子を有する基である R^1 基及び R^2 基の作用により、樹脂表面に撥水性を付与することができる。従って、本発明の第一の形態又は第二の形態の粉末状の三次元架橋包接化合物粒子は、イオン液体又は前記一般式(3)で表されるホスホニウム塩を含有する樹脂の改質剤として用いられ得る。

[0097] イオン液体を、液体のまま、種々の溶媒又は樹脂材料に、全体的に均一に分散させることは困難なので、イオン液体を、液体のまま分散させると、分散ムラが生じ易い。また、イオン液体は、種々の溶媒又は樹脂材料中で、液滴の状態で分散されるが、液滴の粒径を小さくすることは困難なので、イオン液体一滴当りの体積が大きくなる。そのために、イオン液体が、液体のまま分散されている溶媒又は樹脂材料を、小さい単位で局部観察をした場合、イオン液体の存在量のムラが大きい。つまり、イオン液体を液体のまま、種々の溶媒又は樹脂材料に分散させると、全体観察及び局部観察のいずれにおいても、分散ムラが大きくなってしまう。

[0098] 一方、本発明の第一の形態の粉末状の三次元架橋包接化合物粒子は、イオン液

体を包接する固体なので、イオン液体を液体のまま分散させる場合に比べ、分散させ易い。そのため、本発明の第一の形態の粉末状の三次元架橋包接化合物粒子によれば、種々の溶媒又は樹脂材料全体へのイオン液体の分散性を高くできる。また、本発明の第一の形態の粉末状の三次元架橋包接化合物粒子は、5～900nmと極めて微細であるため、小さい単位で観察した場合、イオン液体を液体のまま分散させる場合に比べ、イオン液体が均一に分散している。すなわち、本発明の第一の形態の粉末状の三次元架橋包接化合物粒子によれば、全体観察及び局部観察のいずれにおいても、分散ムラが小さく、イオン液体の微細且つ均一な分散が可能となる。

[0099] また、イオン液体は、液体なので、種々の溶媒又は樹脂材料中では、不安定である。つまり、イオン液体は、種々の溶媒又は樹脂材料に分散された後に、複数のイオン液体の液滴同士が引付いて、より大きな液滴になってしまう。そのため、イオン液体を液体のまま、種々の溶媒又は樹脂材料に分散させると、分散後に、分散ムラが拡大してしまう。

[0100] 一方、本発明の第一の形態の粉末状の三次元架橋包接化合物粒子は、前記一般式(1)中の R^1 基又は R^2 基の作用で、種々の溶媒又は樹脂材料に分散された後、粒子同士が凝集し難くなる。すなわち、本発明の第一の形態の粉末状の三次元架橋包接化合物粒子は、分散性が高く且つ分散安定性が高い。

[0101] また、前記一般式(3)で表されるホスホニウム塩のうち、常温、常圧で液体であるホスホニウム塩の分散性については、上記イオン液体の分散性と同様である。従って、本発明の第二の形態の粉末状の三次元架橋包接化合物粒子によれば、前記一般式(3)で表されるホスホニウム塩のうち、常温、常圧で液体であるホスホニウム塩を、液体のまま、種々の溶媒又は樹脂材料に分散させる場合に比べ、全体観察及び局部観察のいずれにおいても、分散ムラが小さく、ホスホニウム塩の微細且つ均一な分散が可能となり、また、本発明の第二の形態の粉末状の三次元架橋包接化合物粒子によれば、分散性及び分散安定性が高くなる。

[0102] また、前記一般式(3)で表されるホスホニウム塩のうち、常温、常圧で固体であるホスホニウム塩は、通常、粒径の小さい粉体にすることが困難であること、及び分散中に凝集し易いことから、種々の溶媒又は樹脂材料等に分散させたときに、分散ムラが

生じ易かった。

- [0103] 一方、上述したように、本発明の第二の形態の粉末状の三次元架橋包接化合物粒子によれば、全体観察及び局部観察のいずれにおいても、分散ムラが小さく、ホスホニウム塩の微細且つ均一な分散が可能となる。また、本発明の第二の形態の粉末状の三次元架橋包接化合物粒子によれば、分散性及び分散安定性が高くなる。
- [0104] 従って、本発明の第二の形態の粉末状の三次元架橋包接化合物粒子を用いれば、イオン液体又は前記一般式(3)で表されるホスホニウム塩が、微細且つ均一に分散された材料を製造することができる。
- [0105] また、前記一般式(3)で表されるホスホニウム塩は、帯電防止性、抗菌性等の性質を有しているので、本発明の第二の形態の粉末状の三次元架橋包接化合物粒子によれば、帯電防止性、抗菌性等の性質を有する機能材料を製造することができる。
- [0106] 次に、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、これは単に例示であって、本発明を制限するものではない。

実施例

[0107] (実施例1)

(三次元架橋包接化合物粒子の製造)

300mlのナス型フラスコに、溶媒としてAK-225を200g、ペルフルオロ-2-メチル-3-オキサヘキサノイルペルオキシド($[\text{C}_3\text{F}_7-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CO}-\text{O}-]_2$)を2.38mmol、2-イソシアナートエチルアクリレート2.38mmol、ジアセトンアクリルアミドを14.3mmol入れ、45℃、窒素雰囲気下で、1.5時間攪拌し、重合反応を行った。次いで、下記化学式(14)：

[0108] [化16]



- [0109] で表されるイオン液体1.0gを、10gのAK-225に溶解させ、得られた溶液を、重合反応液に加え、5分間攪拌した。次いで、更に、水98mlと、エチレングリコール2mlとを加え、45℃、窒素雰囲気下で、2時間攪拌した。2時間攪拌後、攪拌を止め静置したところ、反応液は、AK-225の層、粒子の層及び水の層に分離した。次いで、反応液から、遠心分離により固形分を分離した。得られた固形分に、AK-225に加

え、分散させた後、遠心分離を行うという操作を2回繰り返し、精製を行った。精製後の固形分を、減圧デシケーター内で真空乾燥させ、粉末状の三次元架橋包接化合物粒子を得た。粉末状の三次元架橋包接化合物粒子のリン原子の含有量を、ICP発光分析計を用いて測定した。粉末状の三次元架橋包接化合物粒子のフッ素原子の含有量を、元素分析計を用いて測定した。また、粉末状の三次元架橋包接化合物粒子を、メタノールに加えて、24時間攪拌して、メタノール中に分散させ、測定試料(A)を得、動的光散乱測定計を用いて、平均粒径を測定した。その結果、収率は47.2mass%、リン原子の含有量は1.2mass%、フッ素原子の含有量は14.5mass%、平均粒径は 10.8 ± 1.1 nmであった。

・AK-225:旭硝子社製、不燃性フッ素系溶剤、構造式 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHCl}_2/\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CHClF}$

[0110] (分散性試験)

粉末状の三次元架橋包接化合物粒子の分散性試験を以下の手順で行った。

[0111] (分散試験1)

上記粉末状の三次元架橋包接化合物粒子の製造において、測定試料(A)の平均粒径を測定した後、遠心分離及び真空乾燥により、測定試料(A)中のメタノールを除去し、次いで、テトラヒドロフラン(THF)を加えて、24時間攪拌して、THF中に分散させ、測定試料(B)を得、平均粒径を測定した。その結果、平均粒径は、 10.8 ± 1.1 nmであった。

[0112] (分散試験2)

上記分散試験1で、測定試料(B)の平均粒径の測定後、遠心分離及び真空乾燥により、測定試料(B)中のTHFを除去し、次いで、1,2-ジクロロエタンを加えて、24時間攪拌して、1,2-ジクロロエタン中に分散させ、測定試料(C)を得、平均粒径を測定した。その結果、平均粒径は、 10.4 ± 0.7 nmであった。

(分散試験3)

上記分散試験2で測定試料(C)の平均粒径の測定後、遠心分離及び真空乾燥により、測定試料(C)中の1,2-ジクロロエタンを除去し、次いで、AK-225を加えて、24時間攪拌して、AK-225中に分散させ、測定試料(D)を得、平均粒径を測定

した。その結果、平均粒径は、 10.8 ± 1.5 nmであった。

[0113] (実施例2)

(三次元架橋包接化合物粒子の製造)

ペルフルオロ-2-メチル-3-オキサヘキサノイルペルオキシドを2.38mmol、2-イソシアナートエチルアクリレートと2.38mmol、ジアセトンアクリルアミドを14.3mmolに代えて、ペルフルオロ-2-メチル-3-オキサヘキサノイルペルオキシドを2.38mmol、2-イソシアナートエチルアクリレートと7.14mmol、ジアセトンアクリルアミドを11.9mmolとする以外は実施例1と同様の方法で行い、粉末状の三次元架橋包接化合物粒子を得た。粉末状の三次元架橋包接化合物粒子のフッ素原子の含有量を、元素分析計を用いて測定した。また、粉末状の三次元架橋包接化合物粒子を、メタノールに加えて、24時間攪拌して、メタノール中に分散させ、測定試料(A)を得、動的光散乱測定計を用いて、平均粒径を測定した。その結果、収率は11.6mass%、フッ素原子の含有量は19.4mass%、平均粒径は 78.7 ± 13.8 nmであった。また、粉末状の三次元架橋包接化合物粒子のTEM写真を図4に示す。

[0114] (分散性試験)

粉末状の三次元架橋包接化合物粒子の分散性試験を以下の手順で行った。

(分散試験1)

上記粉末状の三次元架橋包接化合物粒子の製造において、測定試料(A)の平均粒径を測定した後、遠心分離及び真空乾燥により、測定試料(A)中のメタノールを除去し、次いで、テトラヒドロフラン(THF)を加えて、24時間攪拌して、THF中に分散させ、測定試料(B)を得、平均粒径を測定した。その結果、平均粒径は、 141 ± 24.4 nmであった。

[0115] (分散試験2)

上記分散試験1で、測定試料(B)の平均粒径の測定後、遠心分離及び真空乾燥により、測定試料(B)中のTHFを除去し、次いで、AK-225を加えて、24時間攪拌して、AK-225中に分散させ、測定試料(C)を得、平均粒径を測定した。その結果、平均粒径は、 78.1 ± 14.4 nmであった。

[0116] (実施例3)

(三次元架橋包接化合物粒子の製造)

300mlのナス型フラスコに、溶媒としてAK-225を200g、ペルフルオロ-2-メチル-3-オキサヘキサノイルペルオキシドを2.38mmol、2-イソシアナートエチルアクリレートを11.9mmol、N,N-ジメチルアクリルアミドを11.9mmol入れ、45℃、窒素雰囲気下で、1.5時間攪拌し、重合反応を行った。次いで、前記化学式(14)で表されるイオン液体1.0gを、10gのAK-225に溶解させ、得られた溶液を、重合反応液に加え、5分間攪拌した。次いで、更に、水98mlと、エチレングリコール2mlとを加え、45℃、窒素雰囲気下で、2時間攪拌した。2時間攪拌後、攪拌を止め静置したところ、反応液は、AK-225の層、粒子の層及び水の層に分離した。次いで、反応液から、遠心分離により固形分を分離した。得られた固形分を、AK-225に加え、分散させた後、遠心分離を行うという操作を2回繰り返し、精製を行った。精製後の固形分を、減圧デシケーター内で真空乾燥させ、粉末状の三次元架橋包接化合物粒子を得た。粉末状の三次元架橋包接化合物粒子のフッ素原子の含有量を、元素分析計を用いて測定した。また、粉末状の三次元架橋包接化合物粒子を、メタノールに加えて、24時間攪拌して、メタノール中に分散させ、測定試料(A)を得、動的光散乱測定計を用いて、平均粒径を測定した。その結果、収率は67.8mass%、フッ素原子の含有量は16.2mass%、平均粒径は 52.9 ± 10.2 nmであった。また、粉末状の粉末状の三次元架橋包接化合物粒子のSEM写真を図5に、TEM写真を図6に示す。

[0117] (分散性試験)

粉末状の三次元架橋包接化合物粒子の分散性試験を以下の手順で行った。

(分散試験1)

上記粉末状の三次元架橋包接化合物粒子の製造において、測定試料(A)の平均粒径を測定した後、遠心分離及び真空乾燥により、測定試料(A)中のメタノールを除去し、次いで、再びメタノールを加えて、24時間攪拌して、メタノール中に分散させ、測定試料(B)を得、平均粒径を測定した。その結果、平均粒径は、 53.6 ± 11.5 nmであった。

[0118] (実施例4)

(三次元架橋包接化合物粒子の製造)

ペルフルオロ-2-メチル-3-オキサヘキサノイルペルオキシドを2.38mmol、2-イソシアナートエチルアクリレートと11.9mmol、N,N-ジメチルアクリルアミドを11.9mmolに代えて、ペルフルオロ-2-メチル-3-オキサヘキサノイルペルオキシドを2.38mmol、2-イソシアナートエチルアクリレートを16.7mmol、N,N-ジメチルアクリルアミドを11.9mmolとする以外は実施例3と同様の方法で行い、粉末状の三次元架橋包接化合物粒子を得た。粉末状の三次元架橋包接化合物粒子のフッ素原子の含有量を、元素分析計を用いて測定した。また、粉末状の三次元架橋包接化合物粒子を、メタノールに加えて、24時間攪拌して、メタノール中に分散させ、測定試料(A)を得、動的光散乱光度計を用いて、平均粒径を測定した。その結果、収率は71.2mass%、フッ素原子の含有量は16.5mass%、平均粒径は 53.1 ± 19.1 nmであった。

[0119] (分散性試験)

粉末状の三次元架橋包接化合物粒子の分散性試験を以下の手順で行った。

(分散試験1)

上記粉末状の三次元架橋包接化合物粒子の製造において、測定試料(A)の平均粒径を測定した後、遠心分離及び真空乾燥により、測定試料(A)中のメタノールを除去し、次いで、再びメタノールを加えて、24時間攪拌して、メタノール中に分散させ、測定試料(B)を得、平均粒径を測定した。その結果、平均粒径は、 171.4 ± 42.4 nmであった。

[0120] 以下に分析装置及び分析方法を示す。

・ICP発光分析:ICP-AES JY170C ULTRACE、堀場製作所社製、測定波長214.914nm(リン原子の発光線)

・平均粒径の測定:DLS-6000HL、大塚電子社製、動的光散乱法

産業上の利用可能性

[0121] 本発明の粉末状の三次元架橋包接化合物粒子によれば、イオン液体又は前記一般式(3)で表されるホスホニウム塩が微細且つ均一に分散された機能材料を製造できる。

図面の簡単な説明

[0122] [図1]本発明の第一の形態の粉末状の三次元架橋包接化合物粒子に係る三次元架橋構造体の模式図である。

[図2]フルオロアルキル基含有コオリゴマー(5)の集合体の模式図を示す。

[図3]本発明の粉末状の三次元架橋包接化合物粒子の模式図である。

[図4]実施例2の粉末状の三次元架橋包接化合物粒子のTEM写真である。

[図5]実施例3の粉末状の三次元架橋包接化合物粒子のSEM写真である。

[図6]実施例3の粉末状の三次元架橋包接化合物粒子のTEM写真である。

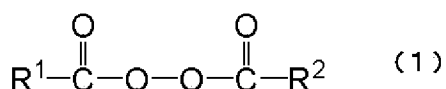
符号の説明

[0123]	21	三次元架橋構造体
	22	フルオロアルキル基含有コオリゴマーの主鎖
	23	架橋部位
	24	包接部位
	25	イオン液体
	26	フルオロアルキル基含有コオリゴマー
	27	分子間力
	28	集合体
	30	三次元架橋包接化合物粒子

請求の範囲

[1] 下記一般式(1):

[化1]

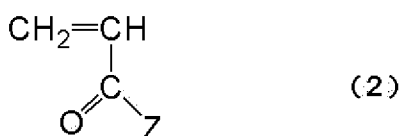


(式中、 R^1 及び R^2 は、 $-(\text{CF}_2)_p-\text{X}$ 基、又は $-\text{CF}(\text{CF}_3)-[\text{OCF}_2\text{C}(\text{F}(\text{CF}_3))]_q-\text{OCF}_3$ 基を示し、 R^1 及び R^2 は、同一の基であっても異なる基であってもよく、 R^1 及び R^2 中の X は水素原子、フッ素原子又は塩素原子を示し、 p 及び q は0～10の整数である。)

で表される過酸化フルオロアルカノイル化合物と、

下記一般式(2):

[化2]



(Z は、水酸基、メルホリノ基、3級アミノ基又は2級アミノ基を示す。)

で表される一官能モノマーと、

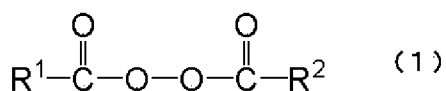
オレフィン性二重結合及びイソシアナート基を有する多官能モノマーと、

を反応させて、フルオロアルキル基含有コオリゴマーを得る第一次重合工程と、

該フルオロアルキル基含有コオリゴマー及びイオン液体を混合し、次いで、該イオン液体の存在下、該フルオロアルキル基含有コオリゴマー中のイソシアナート基同士を反応させて、粉末状の三次元架橋包接化合物粒子を得る架橋工程と、
を行い得られることを特徴とする粉末状の三次元架橋包接化合物粒子。

[2] 下記一般式(1):

[化3]



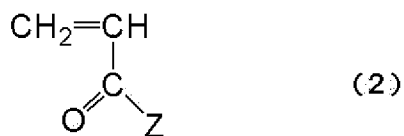
(式中、 R^1 及び R^2 は、 $-(\text{CF}_2)_p-\text{X}$ 基、又は $-\text{CF}(\text{CF}_3)-[\text{OCF}_2\text{C}(\text{F}(\text{CF}_3))]_q-\text{OCF}_3$ 基を示し、 R^1 及び R^2 は、同一の基であっても異なる基

であってもよく、 R^1 及び R^2 中のXは水素原子、フッ素原子又は塩素原子を示し、p及びqは0～10の整数である。)

で表される過酸化フルオロアルカノイル化合物と、

下記一般式(2)：

[化4]



(Zは、水酸基、メルホリノ基、3級アミノ基又は2級アミノ基を示す。)

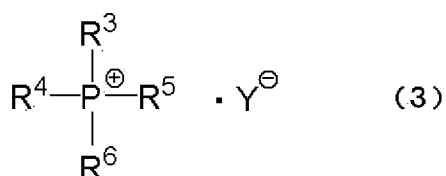
で表される一官能モノマーと、

オレフィン性二重結合及びイソシアナート基を有する多官能モノマーと、

を反応させて、フルオロアルキル基含有コオリゴマーを得る第一次重合工程と、

該フルオロアルキル基含有コオリゴマー及び下記一般式(3)：

[化5]

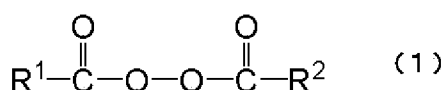


(式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、炭素数1～18の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、シクロアルキル基、又はフェニル基を示し、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、同一の基であっても異なる基であってもよい。Yは、アニオン基を示す。)

で表されるホスホニウム塩を混合し、次いで、前記一般式(3)で表されるホスホニウム塩の存在下、該フルオロアルキル基含有コオリゴマー中のイソシアナート基同士を反応させて、粉末状の三次元架橋包接化合物粒子を得る架橋工程と、
を行い得られることを特徴とする粉末状の三次元架橋包接化合物粒子。

[3] 下記一般式(1)：

[化6]



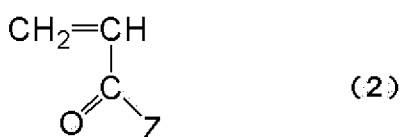
(式中、 R^1 及び R^2 は、 $-(\text{CF}_2)_p-\text{X}$ 基、又は $-\text{CF}(\text{CF}_3)-[\text{OCF}_2\text{C}$

$F(CF_3)_q - OC_3F_7$ 基を示し、 R^1 及び R^2 は、同一の基であっても異なる基であってもよく、 R^1 及び R^2 中のXは水素原子、フッ素原子又は塩素原子を示し、p及びqは0～10の整数である。)

で表される過酸化フルオロアルカノイル化合物と、

下記一般式(2)：

[化7]



(Zは、水酸基、メルホリノ基、3級アミノ基又は2級アミノ基を示す。)

で表される一官能モノマーと、

オレフィン性二重結合及びイソシアナート基を有する多官能モノマーと、

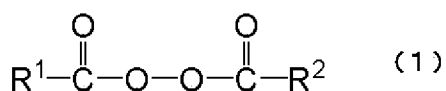
を反応させて、フルオロアルキル基含有コオリゴマーを得る第一次重合工程と、

該フルオロアルキル基含有コオリゴマー及びイオン液体を混合し、次いで、該イオン液体の存在下、該フルオロアルキル基含有コオリゴマー中のイソシアナート基同士を反応させて、粉末状の三次元架橋包接化合物粒子を得る架橋工程と、

を有することを特徴とする粉末状の三次元架橋包接化合物粒子の製造方法。

[4] 下記一般式(1)：

[化8]

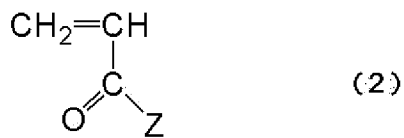


(式中、 R^1 及び R^2 は、 $-(CF_2)_p - X$ 基、又は $-CF(CF_3) - [OCF_2C F(CF_3)]_q - OC_3F_7$ 基を示し、 R^1 及び R^2 は、同一の基であっても異なる基であってもよく、 R^1 及び R^2 中のXは水素原子、フッ素原子又は塩素原子を示し、p及びqは0～10の整数である。)

で表される過酸化フルオロアルカノイル化合物と、

下記一般式(2)：

[化9]



(Zは、水酸基、メルホリノ基、3級アミノ基又は2級アミノ基を示す。)

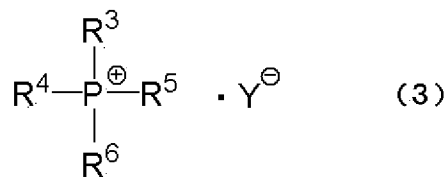
で表される一官能モノマーと、

オレフィン性二重結合及びイソシアナート基を有する多官能モノマーと、

を反応させて、フルオロアルキル基含有コオリゴマーを得る第一次重合工程と、

該フルオロアルキル基含有コオリゴマー及び下記一般式(3)：

[化10]



(式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、炭素数1～18の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、シクロアルキル基、又はフェニル基を示し、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、同一の基であっても異なる基であってもよい。Yは、アニオン基を示す。)

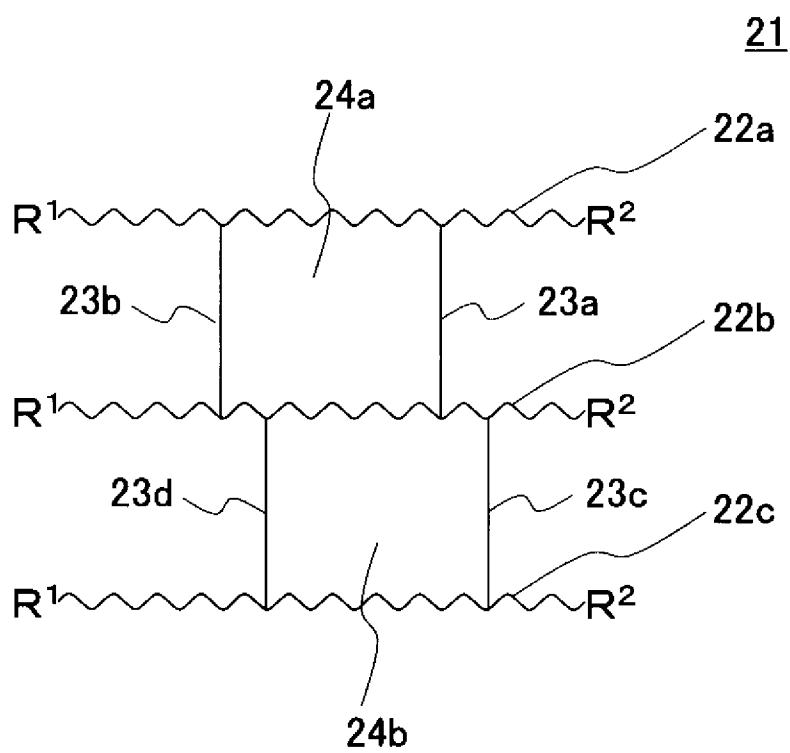
で表されるホスホニウム塩を混合し、次いで、前記一般式(3)で表されるホスホニウム塩の存在下、該フルオロアルキル基含有コオリゴマー中のイソシアナート基同士を反応させて、粉末状の三次元架橋包接化合物粒子を得る架橋工程と、

を有することを特徴とする粉末状の三次元架橋包接化合物粒子の製造方法。

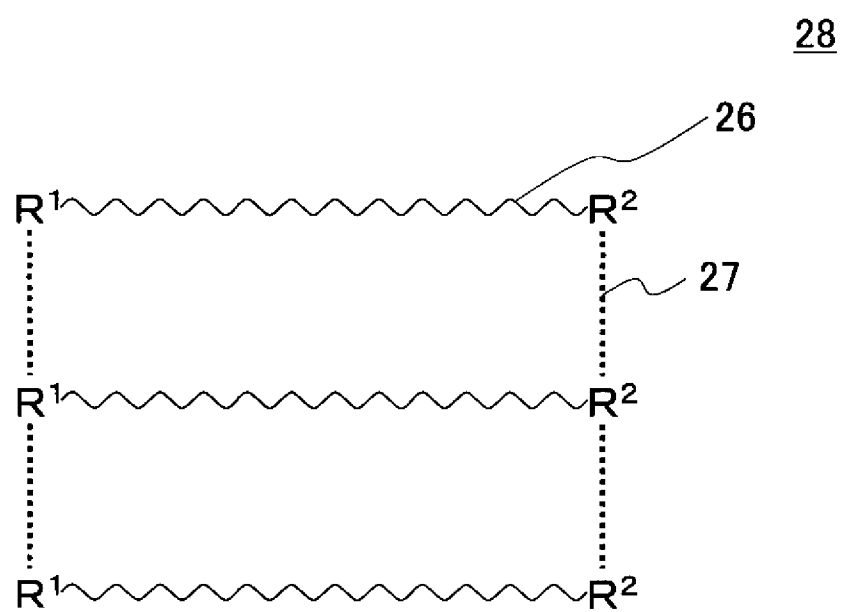
[5] 請求項1又は2いずれか1項記載の粉末状の三次元架橋包接化合物粒子が、溶媒に分散されていることを特徴とする分散液。

[6] 請求項1又は2いずれか1項記載の粉末状の三次元架橋包接化合物粒子を含有することを特徴とする樹脂組成物。

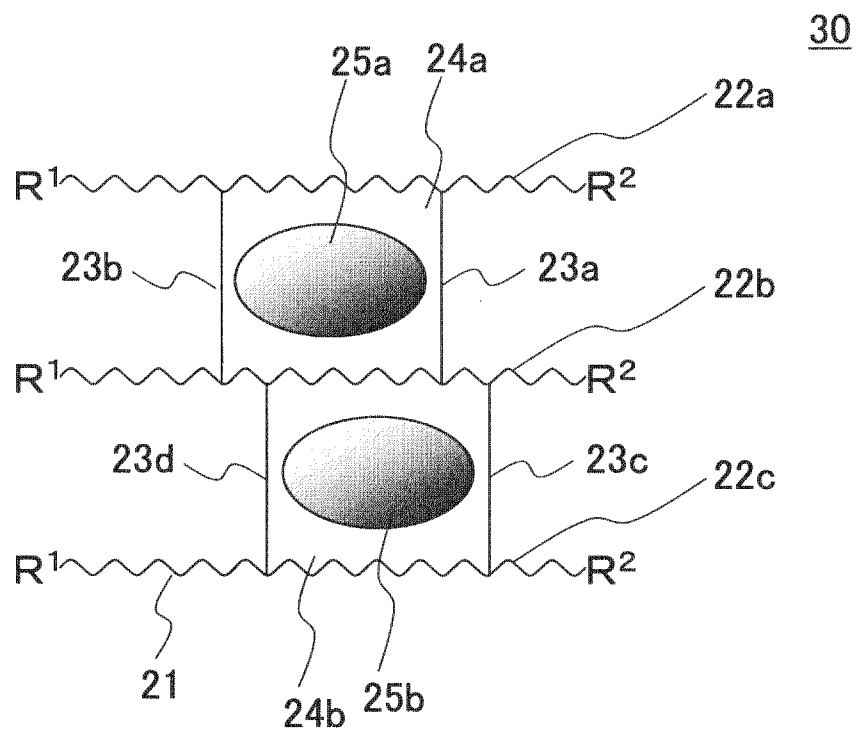
[図1]



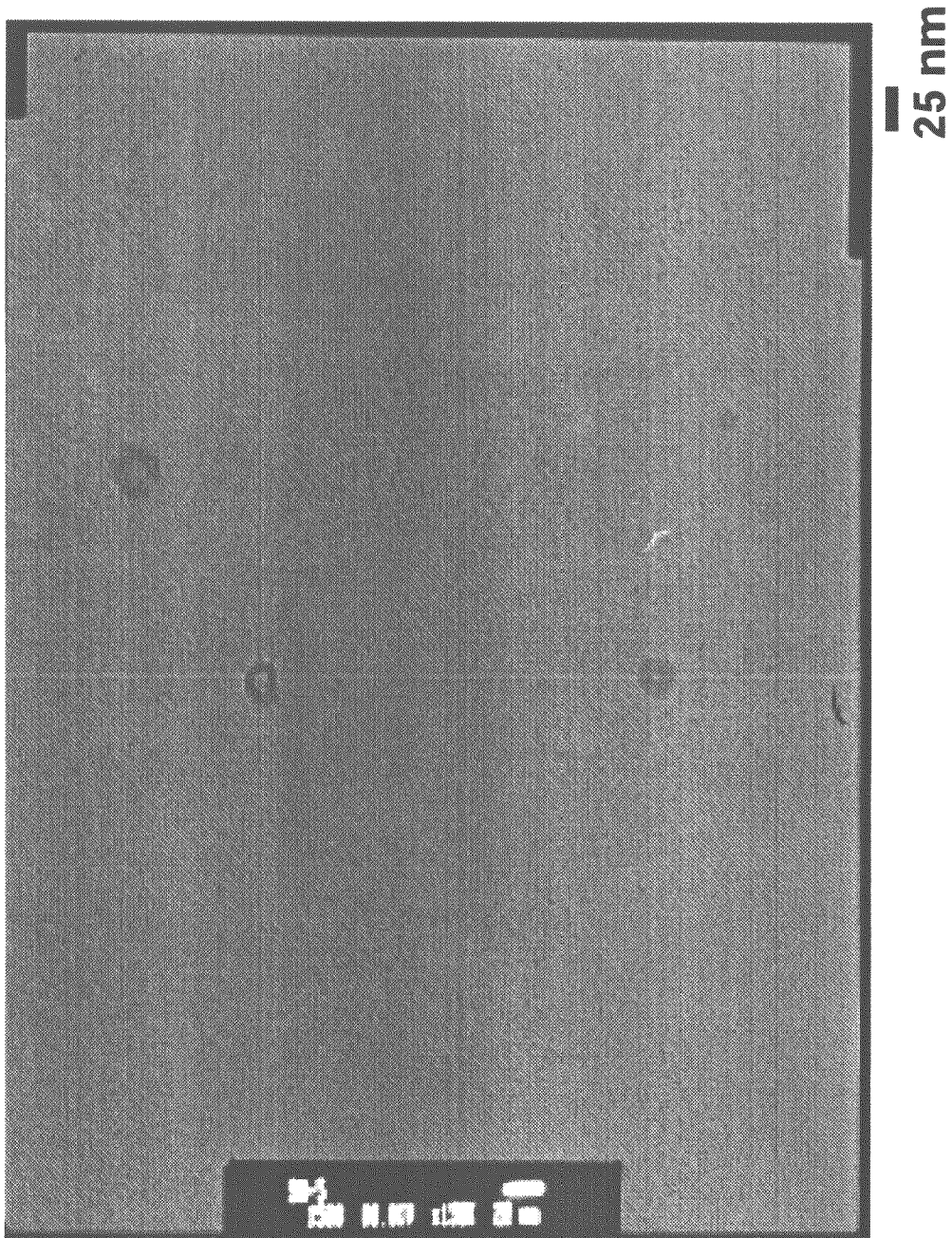
[図2]



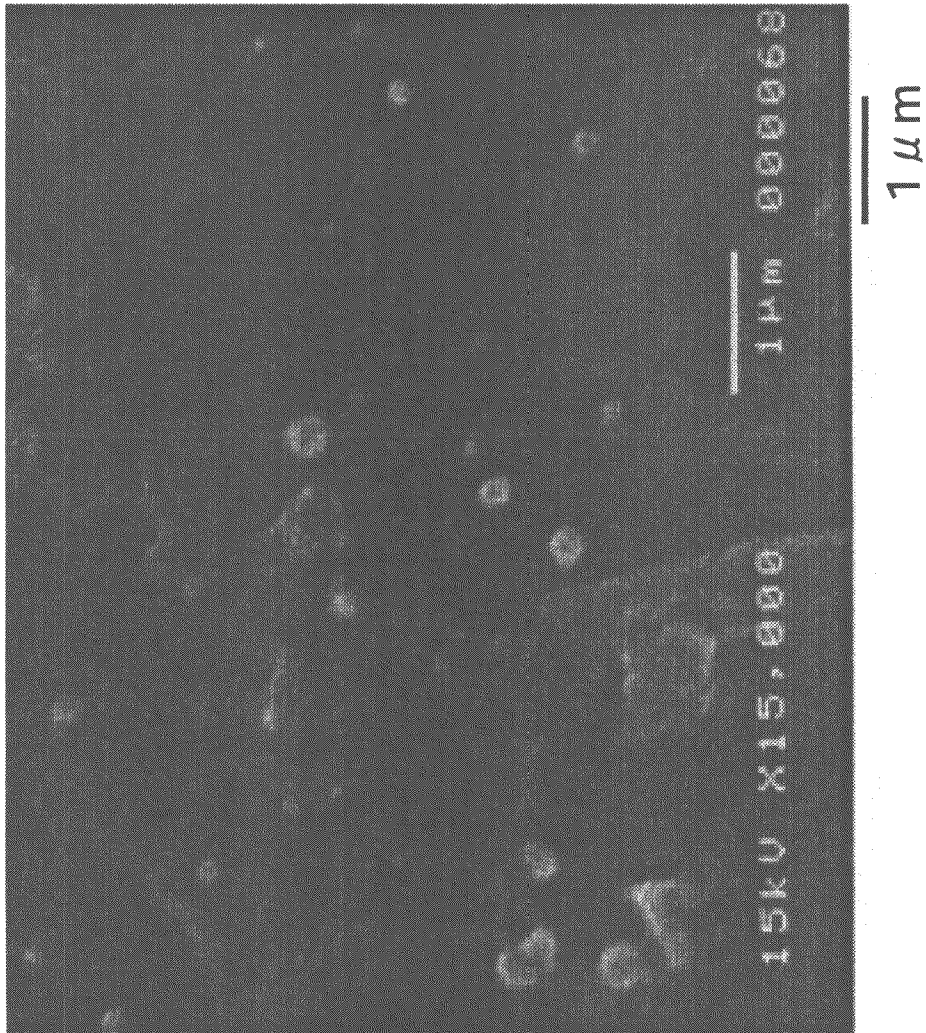
[図3]



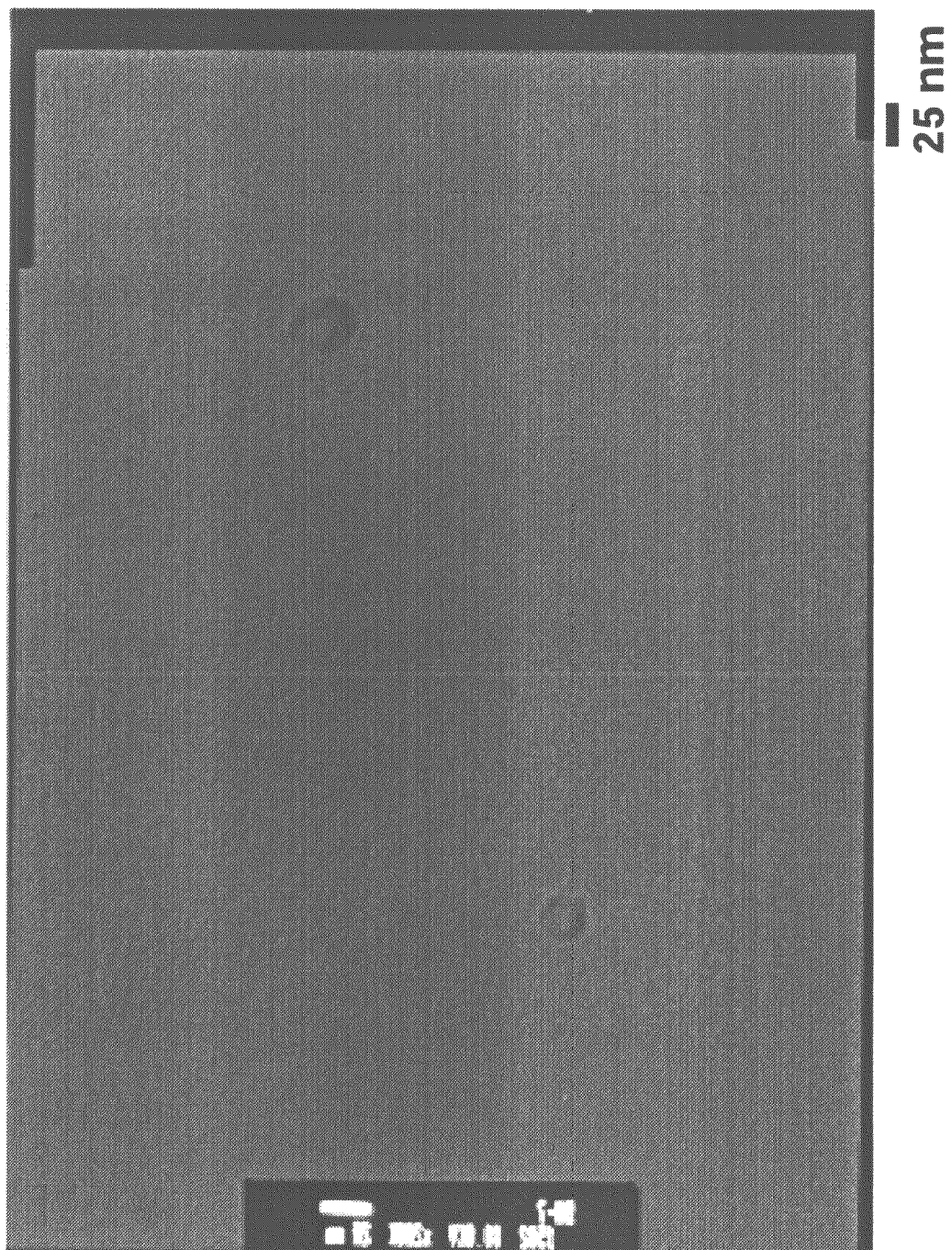
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/055406

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L33/16(2006.01) i, C08G18/02(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L33/00-26, C08G18/00-87, C08F20/00-70

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-106440 A (Mitsumizu Kabushiki Kaisha), 20 April, 1999 (20.04.99), Claims 1, 5; Par. Nos. [0013], [0014] (Family: none)	1-6
Y	JP 2000-264923 A (Ishihara Chemical Co., Ltd.), 26 September, 2000 (26.09.00), Claim 1; Par. Nos. [0004], [0007], [0016], [0038] (Family: none)	1-6
Y	WO 2006/025306 A1 (Nisshinbo Industries, Inc.), 06 March, 2006 (06.03.06), Claim 1; Par. Nos. [0022] to [0025] (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 June, 2007 (05.06.07)

Date of mailing of the international search report
12 June, 2007 (12.06.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/055406

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-33015 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 31 January, 2002 (31.01.02), Claims 1 to 5; Par. No. [0043] (Family: none)	1-6
A	JP 2001-209078 A (Nippon Mitsubishi Oil Corp.), 03 August, 2001 (03.08.01), Claim 1; Par. Nos. [0008], [0009] & US 2003/0072071 A1 & WO 2001/055784 A1	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08L33/16(2006.01)i, C08G18/02(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08L 33/00-26, C08G 18/00-87, C08F 20/00-70

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 7 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 7 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 7 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 11-106440 A (三水株式会社) 1999.04.20, 請求項 1, 5, 【0013】, 【0014】 (ファミリー無し)	1-6
Y	JP 2000-264923 A (石原薬品株式会社) 2000.09.26, 請求項 1, 【0004】, 【0007】, 【0016】, 【0038】(ファミリー無し)	1-6

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 5 . 0 6 . 2 0 0 7

国際調査報告の発送日

1 2 . 0 6 . 2 0 0 7

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

久保田 英樹

4 J

3 7 7 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	WO 2006/025306 A1 (日清紡績株式会社) 2006.03.06, 請求の範囲 1, [0022]-[0025] (ファミリー無し)	1-6
A	JP 2002-33015 A (三井化学株式会社) 2002.01.31, 請求項 1 - 5, 【0043】 (ファミリー無し)	1-6
A	JP 2001-209078 A (日石三菱株式会社) 2001.08.03, 請求項 1, 【0008】, 【0009】 & US 2003/0072071 A1 & WO 2001/055784 A1	1-6