

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2007 年 1 月 25 日 (25.01.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/010712 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 101/04 (2006.01) *C08L 33/16* (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01) *C09K 11/02* (2006.01)
C08K 7/18 (2006.01) *C09K 11/08* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/312600
- (22) 国際出願日: 2006 年 6 月 23 日 (23.06.2006)
- (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2005-207420 2005 年 7 月 15 日 (15.07.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目 4 番 1 2 号 梅田センタービル Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 安藤 善人 (ANDO, Yoshito) [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP). 田中 義人 (TANAKA, Yoshito) [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 朝日奈 宗太, 外 (ASAHINA, Sohta et al.); 〒5400012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目 2 番 2 2 号 NS ビル Osaka (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, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (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, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, 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
- 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。

(54) Title: PHOTOFUNCTIONAL COMPOSITION

(54) 発明の名称: 光機能性組成物

(57) **Abstract:** Disclosed is a photofunctional material wherein specific properties such as quantum size effect of inorganic phosphor fine particles can be exhibited without attenuation. Specifically disclosed is a photofunctional material composed of a fluorine-containing polymer (A) having a fluorine content of not less than 15% by mass, and inorganic phosphor fine particles (B) having an average particle diameter of 1-100 nm. This photofunctional material contains 1-99.99% by mass of the fluorine-containing polymer (A) and 0.01-99% by mass of the inorganic phosphor fine particles (B).

(57) 要約: 本発明は、無機蛍光体微粒子の量子サイズ効果などの特異的な性質を減衰させることなく発揮させ得る光機能性材料を提供する。(A) フッ素含有率が 15 質量%以上の含フッ素重合体、および (B) 平均粒子径が 1 ~ 100 nm の範囲にある無機蛍光体微粒子からなり、含フッ素重合体 (A) を 1 ~ 99.99 質量%および無機蛍光体微粒子 (B) を 0.01 ~ 99 質量%含む光機能性組成物。

WO 2007/010712 A1

明 細 書

光機能性組成物

技術分野

[0001] 本発明は、ナノオーダーの粒子径の無機蛍光体粒子と含フッ素重合体を含む光機能性組成物に関する。

背景技術

[0002] ナノオーダーの粒子径の無機蛍光体粒子(ナノクリスタル蛍光体とも呼ばれる)は、その量子サイズ効果を狙い、各種の表面修飾剤の開発や製法の開発が進められており、直径が10nm程度の ZnS:Mn^{2+} や $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 、GaNなどの無機蛍光体のナノクリスタル粒子が製造されている(磯部徹彦、「透光性ナノ蛍光体の液相合成, 発光特性と近未来への期待」、光学、33巻、11号(2004)、639-644頁、磯部徹彦、「透光性ナノ蛍光体の応用」、機械の研究、第57巻、第1号(2005)、175-181頁)。

[0003] また、これらのナノクリスタル蛍光体粒子をマトリックスに分散させることも提案されている。たとえば、磯部徹彦、「透光性ナノ蛍光体の液相合成, 発光特性と近未来への期待」、光学、33巻、11号(2004)、639-644頁ではシリコン膜中に ZnS:Mn^{2+} を分散させて透明ナノシートを作製し可視光の透過性が向上することを確認している。また、磯部徹彦、「ドープ型ナノクリスタル蛍光体材料」、未来化学、第3巻、第7号、26-35頁では、 ZnS:Mn^{2+} のナノ粒子をアクリル酸で表面修飾したのちアクリル酸を重合してポリアクリル酸とすると発光強度が増大するとの報告がなされている。

発明の開示

[0004] 本発明は、こうしたナノクリスタル蛍光体粒子の特性を最大限に引き出すマトリックスポリマーとの組合せを検討した結果、本発明に到達した。

[0005] 本発明の目的は、フッ素含有量がある程度以上の含フッ素重合体と無機蛍光体微粒子とからなり、無機蛍光体微粒子の発光強度などを減衰させることなく発揮させ得る光機能性材料を提供することにある。

[0006] すなわち本発明は、

(A)フッ素含有率が15質量%以上の含フッ素重合体、および
(B)平均粒子径が1～100nmの範囲にある無機蛍光体微粒子
からなり、含フッ素重合体(A)を1～99.99質量%および無機蛍光体微粒子(B)を0.01～99質量%含む光機能性組成物(第1の発明)に関する。

[0007] 本発明はまた、

(a)フッ素含有率が15質量%以上の含フッ素単量体、
(b)平均粒子径が1～100nmの範囲にある無機蛍光体微粒子、および
(c)重合開始剤

からなり、含フッ素単量体(a)/無機蛍光体微粒子(b)の質量比が1/99～99.99～0.01の範囲にある硬化性の光機能性組成物(第2の発明)に関する。

[0008] 含フッ素単量体(a)としては、含フッ素アクリル酸またはその誘導体が好ましい。

[0009] かかる光機能性材料としては、太陽電池用波長変換層、白色発光ボード、バイオチップにおける蛍光分析素子などとして有用である。

発明を実施するための最良の形態

[0010] 本発明の第1は、

(A)フッ素含有率が15質量%以上の含フッ素重合体、および
(B)平均粒子径が1～100nmの範囲にある無機蛍光体微粒子
からなり、含フッ素重合体(A)を1～99.99質量%および無機蛍光体微粒子(B)を0.01～99質量%含む光機能性組成物に関する。

[0011] 含フッ素重合体(A)としては、フッ素含有率が15質量%以上ものが使用される。フッ素含有率が15質量%より小さいと、たとえば無機蛍光体の光の変換効率が著しく低下してしまうため、好ましくない。好ましい下限は、40質量%、さらには50質量%、特に55質量%である。なお、上限は理論限界である76質量%である。

[0012] この含フッ素重合体(A)は、結晶性の含フッ素重合体(A1)であっても、非結晶性の含フッ素重合体(A2)であってもよい。

[0013] 結晶性の含フッ素重合体(A1)としては、融点が60℃以上のものが好ましい。より好ましくは70℃以上、特に100℃以上の融点をもつものが好ましい。融点が低いと、理由は定かではないが、たとえば無機蛍光体の光の変換効率が著しく低下してしま

うため好ましくない。上限に定めはないが、通常、327℃である。

- [0014] ここで融点とは、DSC(示差走査熱量計)を用いる熱分析において、2ndRunで観測される融解曲線において融解熱量が1J/g以上あるピークのピーク温度をいう。
- [0015] さらに、結晶性含フッ素重合体単独で厚さ100 μ mに成膜したとき、その膜の550nm光線透過率が80%以上であることが好ましい。光線透過率(550nm)が80%より小さくなると、実質的に光のロスが多くなり、本発明が目的とする効果を発揮できない。好ましい光線透過率(550nm)は90%以上、さらには92%以上である。
- [0016] ここで、光線透過率とは、分光光度計を用いて厚さ100 μ mのフィルムの550nmにおける透過率を、空気をリファレンスとして測定した値をいう。
- [0017] 具体的な結晶性含フッ素重合体(A1)の例としては、つぎのものが例示できるが、これらに限定されるものではない。
- [0018] (A1-1)テトラフルオロエチレン(TFE)/パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)共重合体(PFA)、TFE/ヘキサフルオロプロピレン(HFP)共重合体(FEP)、TFE/パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)/HFP三元共重合体、TFE/パーフルオロ(1,3ジオキソール)共重合体などのパーフルオロ系結晶性含フッ素樹脂。
- [0019] (A1-2)エチレン/TFE(エチレン/TFE=2/3~3/2モル比)共重合体(ETF E)、エチレン/クロロトリフルオロエチレン(CTFE)共重合体(エチレン/CTFE=2/3~3/2モル比)(ECTFE)、またはエチレン/TFE/CTFE共重合体(エチレン/(TFE+CTFE)=2/3~3/2モル比)。これらは共重合可能な他の含フッ素単量体に由来する構造単位を含んでもよい。その量は、エチレンとTFEおよび/またはCTFE単量体全量に対して0~15モル%である。共重合可能な他の単量体としては、たとえば $\text{CH}_2=\text{CZ}^1(\text{CF}_2)_p$ (Z^1 はHまたはF; Z^2 はHまたはF;pは1~10の整数)、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_q$ (Y^1 はHまたはF;qは1~10の整数)、 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_r$ (Y^2 はHまたはF;rは1~6の整数)、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)_2$ で示される少なくとも1種があげられる。
- [0020] (A1-3)ポリフッ化ビニリデン(PVA2F)またはフッ化ビニリデン(VA2F)系共重合体。VA2F系共重合体としては、たとえばVA2FとTFE、CTFE、HFP、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)_2$ または $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{O}$ などの含フッ素オレフィンから選ばれた少なくとも1種の含フ

ッ素オレフィンとの結晶性含フッ素共重合体があげられ、好ましくはVA2F/HFP共重合体、VA2F/CTFE共重合体、VA2F/TFE/HFP共重合体またはVA2F/TFE/CTFE共重合体があげられる。

[0021] (A1-4) ポリクロロトリフルオロエチレン(PCTFE)などの結晶性含フッ素樹脂があげられる。

[0022] 非晶性の含フッ素重合体(A2)としては、ガラス転移温度が60℃以上のものが好ましい。より好ましくは70℃以上、特に100℃以上のガラス転移温度をもつものである。ガラス転移温度が低いと、理由は定かではないが、たとえば無機蛍光体の光の変換効率が著しく低下してしまうため好ましくない。上限に定めはないが、通常、350℃である。

[0023] ここでガラス転移温度とは、DSCを用いる熱分析において、2ndRunで観測される吸熱曲線の吸熱ピークの間接点の温度をいう。

[0024] さらに、非晶性含フッ素重合体単独で厚さ100 μmに成膜したとき、その膜の550nm光線透過率が80%以上であることが好ましい。光線透過率(550nm)が80%より小さくなると、実質的に光のロスが多くなり、本発明が目的とする効果を発揮できない。好ましい光線透過率(550nm)は90%以上、さらには92%以上である。

[0025] つぎに具体的なフッ素含有率15質量%以上の非晶性の含フッ素重合体(A2)の好ましいものを例示するがこれらのみに限定されるものではない。

[0026] (A2-1) アクリル系単量体を重合してなる重合体であって、フッ素含有率が15質量%以上の非晶性の含フッ素アクリル系重合体。

[0027] (A2-2) 含フッ素アリルエーテル系単量体を重合してなる重合体であって、フッ素含有率が15質量%以上の非晶性の含フッ素アリルエーテル系重合体。

[0028] (A2-3) 主鎖中に環状構造を有するフッ素含有率が15質量%以上の非晶性の含フッ素環状重合体。

[0029] (A2-4) 含フッ素オレフィンと炭化水素系ビニルエーテルからなる共重合体でフッ素含有率が15質量%以上の非晶性の含フッ素共重合体。

[0030] (A2-5) 含フッ素ポリスチレン系単量体を重合してなる重合体であって、フッ素含有率が15質量%以上の非晶性の含フッ素ポリスチレン系重合体。

[0031] (A2-6)エポキシ系単量体を重合してなる、フッ素含有率が15質量%以上の含フッ素エポキシ系重合体。

[0032] これらのうちで透明性および無機蛍光体の分散性の観点から好ましい構造は(A2-1)および(A2-2)であり、もっとも好ましい構造は(A2-1)である。非晶性含フッ素重合体(A2)としては、これらの2種以上の重合体のブレンドであってもかまわない。

[0033] つぎに(A2)の構造である(A2-1)～(A2-3)および(A2-6)について説明する。

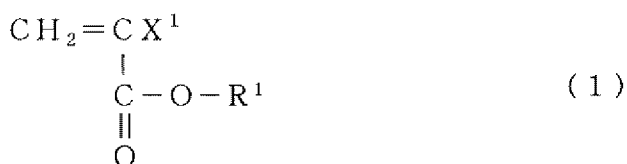
[0034] (A2-1)アクリル系単量体を重合してなる重合体であって、フッ素含有率が15質量%以上の非晶性の含フッ素アクリル系重合体：

重合体(A2-1)は透明性および無機蛍光体の分散性の点で好ましい。

[0035] 含フッ素アクリル系重合体(A2-1)は、含フッ素アクリレートの単独重合体または共重合体であってもよい。また、フッ素含有率が15質量%以上になるのであれば、含フッ素アクリレートと非フッ素アクリレートとの共重合体としてもよい。また、2種類以上の含フッ素アクリル系重合体(A2-1)をブレンドして使用してもよい。

[0036] 含フッ素アクリル系単量体としては、式(1)：

[化1]



(式中、X¹はH、F、Cl、CH₃またはCF₃；R¹は炭素数1～30の水素原子の一部または全てがフッ素置換されてもよく、エーテル結合を含んでもよい飽和炭化水素基。ただし、X¹およびR¹の少なくとも一方はフッ素原子を含む)で表される含フッ素アクリル系単量体があげられる。

[0037] 得られる硬化物のフッ素含有率が高く、高ガラス転移温度になるとの観点からX¹はフッ素原子が好ましい。

[0038] 好ましいR¹としては、

(R1-1)アルキレンエーテル結合を含む水素原子の一部または全てがフッ素置換さ

れていてもよい飽和炭化水素基、

(R1-2) 分岐構造を含む水素原子の一部または全てがフッ素置換されていてもよい飽和炭化水素基、

(R1-3) ヘテロ原子を有していてもよい水素原子の一部または全てがフッ素置換されていてもよい芳香族炭化水素基、

(R1-4) ヘテロ原子を有していてもよい水素原子の一部または全てがフッ素置換されていてもよい脂肪族単環構造、

(R1-5) ヘテロ原子を有していてもよい水素原子の一部または全てがフッ素置換されていてもよい脂肪族複環構造

である。これらの構造(R1-1)～(R1-5)をエステル部に含むアクリレート成分が重合体中にあると上記の効果が顕著に現れる。

[0039] 特に好ましくは、これらのR¹がフッ素原子を含んでいること、さらにはより一層多くのフッ素原子を含む(フッ素含有率の高い)構造が好ましい。

[0040] この観点から、水素原子の一部または全てがフッ素原子に置き換わった上記(R1-1)～(R1-5)の含フッ素炭化水素基、特にパーフルオロアルキレンエーテル基、パーフルオロ芳香族炭化水素基、パーフルオロ脂肪族単環状構造、およびパーフルオロ脂肪族複環状構造を含むものが好ましい。具体例については後述する。

[0041] 含フッ素アルキル基、特にパーフルオロアルキル基を含むものとしては、炭素数1～10のパーフルオロアルキル基を含むものが好ましく、炭素数1～5のパーフルオロアルキル基を含むものが特に好ましい。炭素数が大きすぎるパーフルオロアルキル基は、得られる硬化物が結晶化しやすく、白濁化等によって透明性が低下しやすい点から好ましくない。

[0042] 単官能含フッ素アクリレートとしては、フッ素含有率が15質量%以上であり、該単官能含フッ素アクリレートの硬化物のガラス転移温度が50℃以上であるものが、透明性を低下させない点、硬化物の耐熱性を低下させない点で優れており、好ましい。

[0043] フッ素含有率は、好ましくは15質量%以上、さらには40質量%以上であり、上限は全ての水素原子がフッ素原子で置換された場合である。

[0044] 硬化物のガラス転移温度は、好ましくは50℃以上、さらには70℃以上、特に100

℃以上であり、上限は200℃程度である。

[0045] つぎに R^1 の具体例について以下に説明するものの中からフッ素含有率が15質量%以上の単官能含フッ素アクリレートが例示できる。

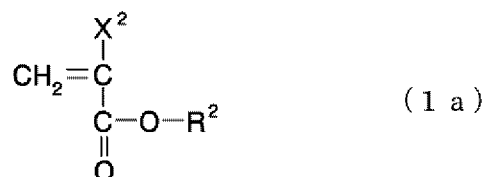
[0046] (R1-1)アルキレンエーテル結合を含む水素原子の一部または全てがフッ素置換されていてもよい飽和炭化水素基：

このアルキレンエーテル基は硬化物のフッ素含有率を高くすることができる点で好ましい。

[0047] アルキレンエーテル基の好ましい炭素数は、2以上で25以下、特に10以下である。炭素数があまり大きすぎると硬化物の硬度や機械的特性を低下させる場合があるので好ましくない。

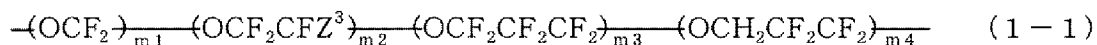
[0048] 好ましい単官能アクリレートとしては、式(1a)：

[化2]



(式中、 X^2 はH、 CH_3 、F、Clおよび CF_3 よりなる群から選ばれる少なくとも1種； R^2 は式(1-1)：

[化3]



(式中、 Z^3 はFまたは CF_3 ； $m1$ 、 $m2$ 、 $m3$ 、 $m4$ は0または1～10の整数である。ただし $m1+m2+m3+m4$ は1～10の整数)で表わされる部位を含む含フッ素アルキル基)で表わされる単官能含フッ素アクリレート(R1-1-1)が好ましい。

[0049] 単官能含フッ素アクリレート(R1-1-1)の特徴は、式(1)において R^1 が含フッ素アルキレンエーテル構造 R^2 である特定のエステル部位を有するものであり、これらのエステル部位を用いることで、フッ素含有率が向上できる点にある。

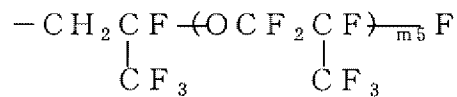
[0050] この特定の単官能含フッ素アクリレート(R1-1-1)からなる含フッ素アクリル系重合体はガラス転移温度が低くなる傾向を有するため、後述の高ガラス転移温度をあ

たえる単量体との共重合体として用いることが、高フッ素含有率と、高ガラス転移温度を同時に達成できる点で好ましい。

[0051] 式(1-1)で表わされるエステル部位としては、つぎに示すものが非限定的に例示できる。

[0052] (1-2):

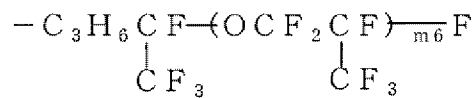
[化4]



(式中、 $m5$ は 1 ~ 5 の整数)

(1-3):

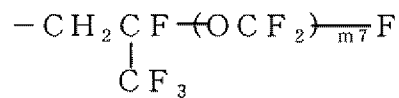
[化5]



(式中、 $m6$ は 1 ~ 6 の整数)

(1-4):

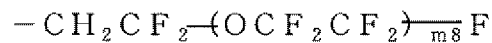
[化6]



(式中、 $m7$ は 1 ~ 8 の整数)

(1-5):

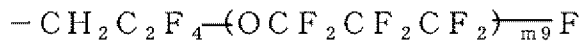
[化7]



(式中、 $m8$ は 1 ~ 8 の整数)

(1-6):

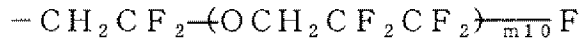
[化8]



(式中、 $m9$ は 1 ～ 7 の整数)

(1-7):

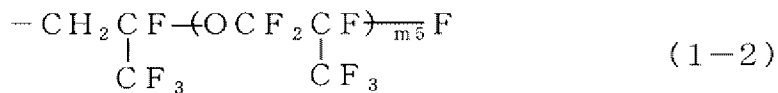
[化9]



(式中、 $m10$ は 1 ～ 8 の整数)

[0053] これらの中でもフッ素含有率の高さ、硬化後の無機蛍光体微粒子との分散性、硬化物の透明性が良好であるとの観点から、特に好ましい構造は式(1-2):

[化10]



(式中、 $m5$ は 1 ～ 5 の整数)である。

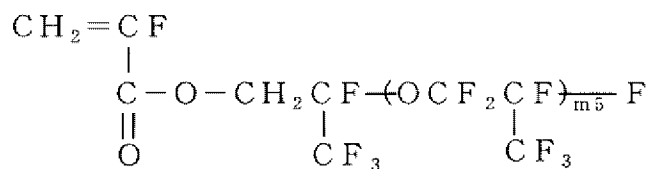
[0054] なかでも硬化物の高ガラス転移温度、機械的強度の観点から $m5$ は1～3が、さらに $m5$ は1がもっとも好ましい。

[0055] 式(1)における X^1 は単官能含フッ素アクリレート(R1-1-1)の重合反応性、硬化物の透明性、高ガラス転移温度であるとの観点からフッ素原子がもっとも好ましい。

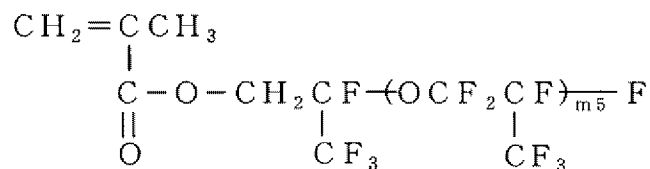
[0056] 非限定的な単官能含フッ素アクリレート(R1-1-1)としては、つぎに示すものが例示できる。

[0057] (1a):

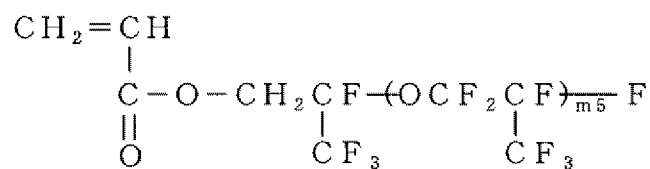
[化11]



(式中、m5は1～5の整数)



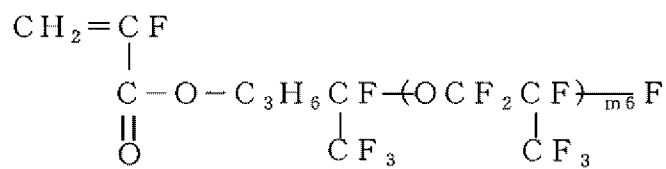
(式中、m5は1～5の整数)



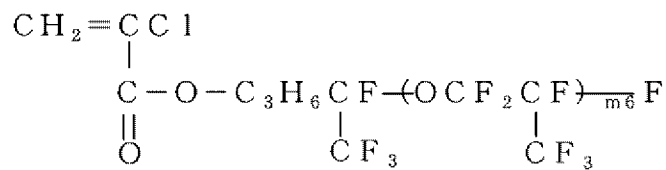
(式中、m5は1～5の整数)

[0058] (1b):

[化12]



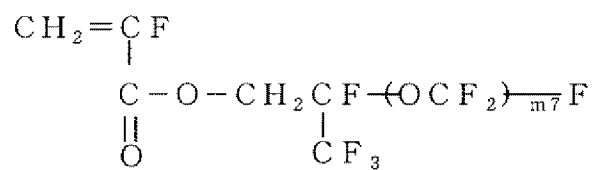
(式中、m6は1～6の整数)



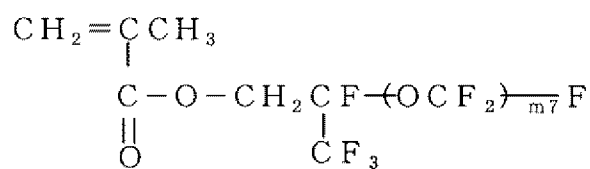
(式中、m6は1～6の整数)

[0059] (1c):

[化13]



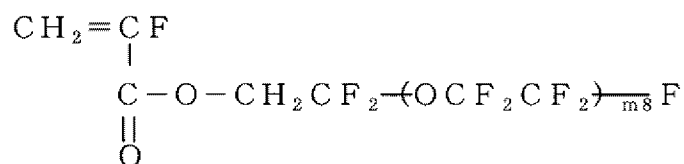
(式中、m7は1～8の整数)



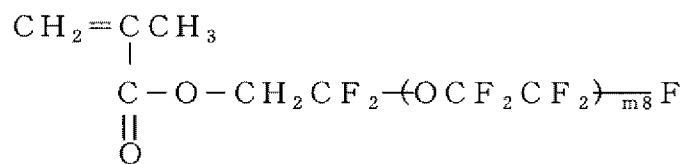
(式中、m7は1～8の整数)

[0060] (1d):

[化14]



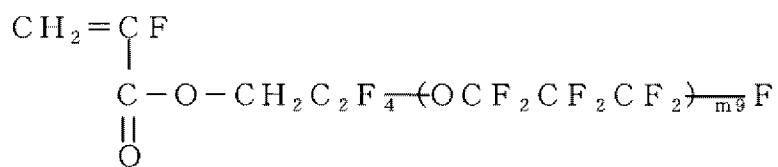
(式中、m8は1～8の整数)



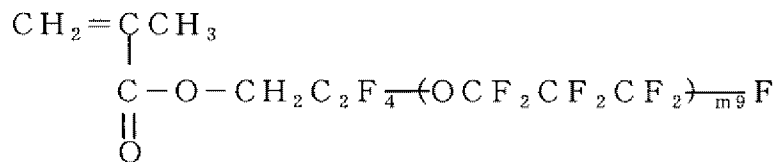
(式中、m8は1～8の整数)

[0061] (1e):

[化15]



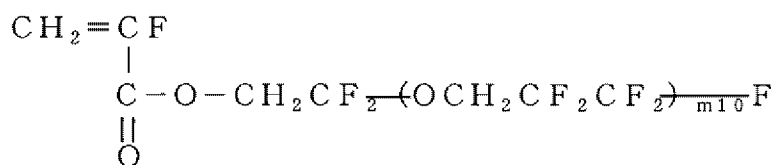
(式中、 $m9$ は 1 ～ 7 の整数)



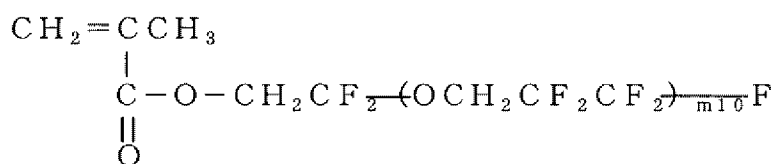
(式中、 $m9$ は 1 ～ 7 の整数)

[0062] (1f):

[化16]



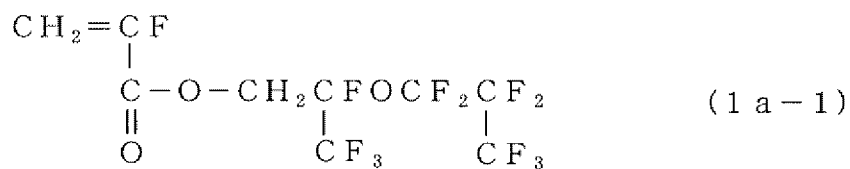
(式中、 $m10$ は 1 ～ 8 の整数)



(式中、 $m10$ は 1 ～ 8 の整数)

[0063] これらのうち、式(1-2)で示されるエステル部位、特に $m5$ が1の場合の含フッ素アクリレート(1a-1):

[化17]



が、無機蛍光体微粒子の分散性、硬化物の透明性の観点でもっとも好ましい。

[0064] (R1-2)分岐構造を含む水素原子の一部または全てがフッ素置換されていてもよい飽和炭化水素基：

分岐構造を含むことにより、無機蛍光体微粒子に対する分散性が向上し、均一な光機能性組成物を得やすく、また、組成物のガラス転移温度を高めることができる。

[0065] R¹の具体例としてはつぎのものが例示できる。

[0066] (R1-2-1)

[化18]



(式中、Rf¹およびRf²は同じかまたは異なり、炭素数1～5のパーフルオロアルキル基；R³は水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～5の炭化水素基)

[0067] エステル部位に分岐構造を含むことにより、前述の効果に加え、特に組成物に高ガラス転移温度と適度な機械的強度や硬度を付与する。

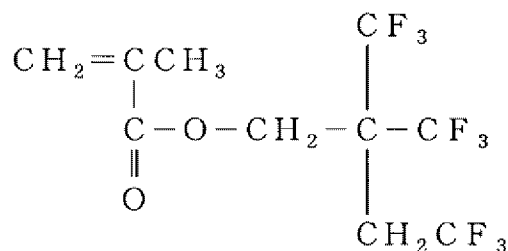
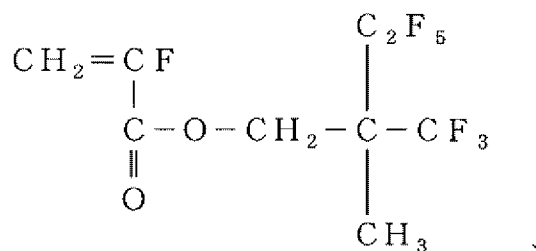
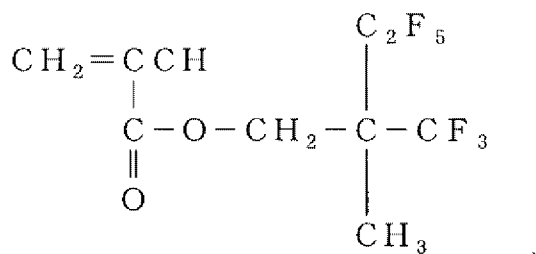
[0068] Rf¹およびRf²は同じかまたは異なる炭素数1～5のパーフルオロアルキル基であり、具体的にはCF₃、CF₂CF₃、CF₂CF₂CF₃、CF₂CF₂CF₂CF₃、CF₂CF₂CF₂CF₂CF₃であり、特に分散性および硬化物に高ガラス転移温度を与えるとの観点からCF₃が好ましい。

[0069] R³はフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～5の炭化水素基であり、具体的にはCH₃、CH₂CH₃、CH₂CH₂CH₃、CH₂CH₂CH₂CH₃、CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃、CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃、CH₂CF₃、CH₂CH₂CF₃、CH₂CF₂CF₃であり、特に分散性および組成物のガラス転移温度が高くなるとの観点からCH₃であるのが好ましい。Rf¹、Rf²およびR³の各々の炭素数が6以上になると分岐鎖が結晶化しやすく、組成物の透明性を低下させるため好ましくない。

[0070] 含フッ素第3級アルキル構造を有する具体的アクリレートとしては、たとえばヘキサフルオロネオペンチルメタクリレート(6FNPM：X¹=CH₃、Rf¹=Rf²=CF₃、R³=CH

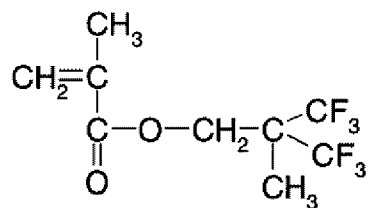
₃), ヘキサフルオロネオペンチル α -フルオロアクリレート(6FNPF: $X^1 = F$, $Rf^1 = R$
 $f^2 = CF_3$, $R^3 = CH_3$), 2, 2-ビストリフルオロメチルブチルメタクリレート($X^1 = CH_3$,
 $Rf^1 = Rf^2 = CF_3$, $R^3 = CH_2CH_3$), 2, 2-ビストリフルオロメチルブチル α -フルオロ
 アクリレート($X^1 = F$, $Rf^1 = Rf^2 = CF_3$, $R^3 = CH_2CH_3$),

[化19]



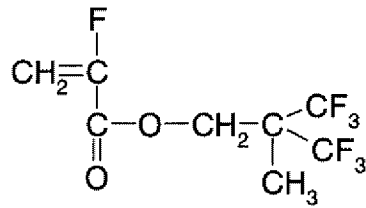
などが例示できる。これらのうち、硬化物の耐熱性に優れ、合成が容易な点から
 ヘキサフルオロネオペンチルメタクリレート(6FNPM)、

[化20]



ヘキサフルオロネオペンチル α -フルオロアクリレート(6FNPF)

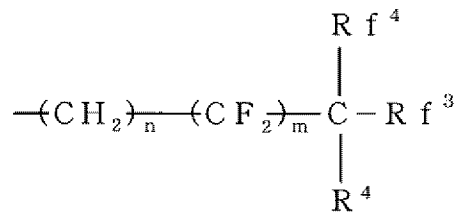
[化21]



が好ましい。

[0071] (R1-2-2)

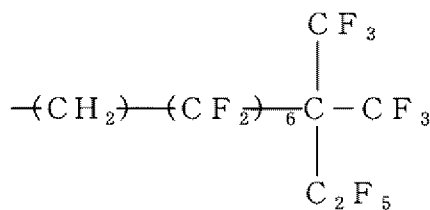
[化22]



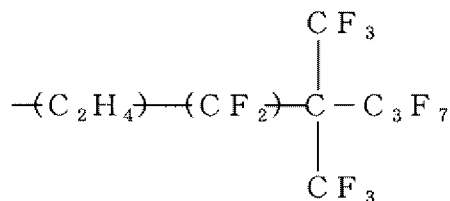
(式中、 Rf^3 および Rf^4 は同じかまたは異なり、炭素数1～5のパーフルオロアルキル基； R^4 は水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～5の炭化水素基、HまたはF； n は1～6の整数； m は1～6の整数)

[0072] より具体的には、

[化23]



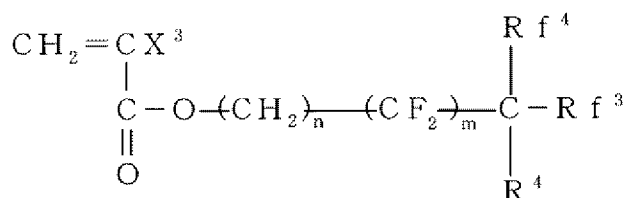
または



である。

[0073] 具体的な含フッ素アクリレートとしてはつぎのものが例示できる。

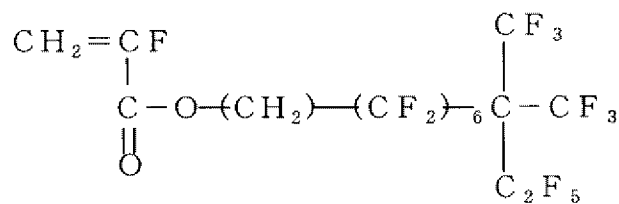
[化24]



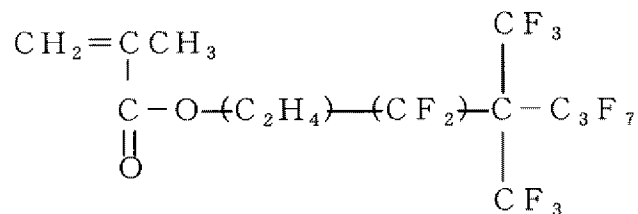
(式中、 X^3 はH、 CH_3 、F、Clおよび CF_3 よりなる群から選ばれる少なくとも1種、 R f^3 、 R f^4 、 R^4 、 n および m は式(R1-2-2)と同じ)

[0074] 具体的には、

[化25]



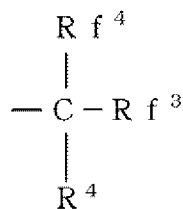
または



である。

[0075] (R1-2-3)

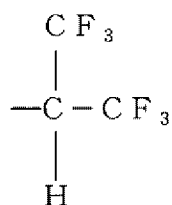
[化26]



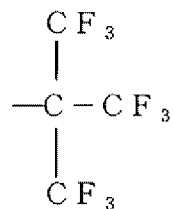
(式中、 R f^3 、 R f^4 および R^4 は式(R1-2-2)と同じ)

[0076] より具体的には、

[化27]



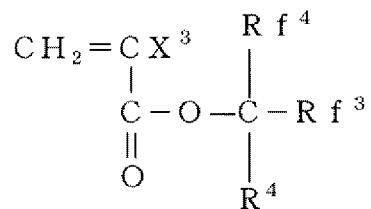
または



である。

[0077] 具体的な含フッ素アクリレートとしてはつぎのものが例示できる。

[化28]

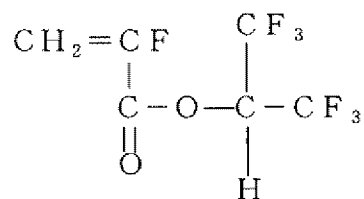


(式中、 X^3 、 Rf^3 、 Rf^4 、 R^4 は前記と同じ)

[0078] 具体的には、

ヘキサフルオロイソプロピル α -フルオロアクリレート(HFIPF)

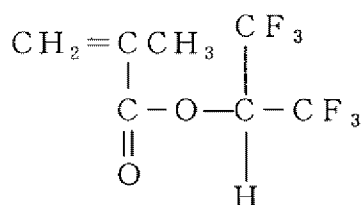
[化29]



または

ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート(HFIPM)

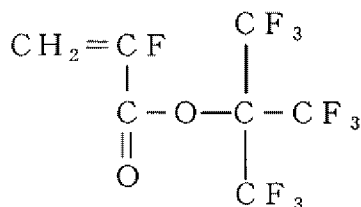
[化30]



または

ノナフルオロイソプロピル α -フルオロアクリレート

[化31]



である。

[0079] これらの中で6FNPM、6FNPF、ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート(HFIPM)、ヘキサフルオロイソプロピル α -フルオロアクリレート(HFIPF)が組成物の高ガラス転移温度、透明性が良好であるとの観点で好ましい。なかでも6FNPFとHFIPFは、無機蛍光体微粒子に対する分散性が良好なため均一な組成物を得やすくなる点、組成物の高ガラス転移温度化、透明性が良好であるとの観点で最も好ましい。

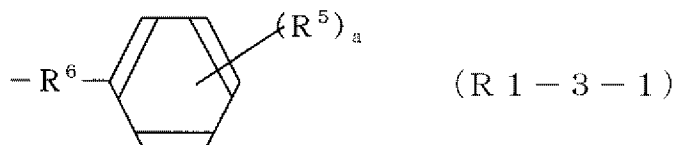
[0080] (R1-3)ヘテロ原子を有していてもよい水素原子の一部または全てがフッ素置換されていてもよい芳香族炭化水素基：

この芳香族炭化水素基は、ガラス転移温度が高い点で好ましい。特に、構造中の水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換されているものはフッ素含有率の向上の観点で好ましい。

[0081] R¹の具体例としてはつぎのものが例示できる。

(R1-3-1)

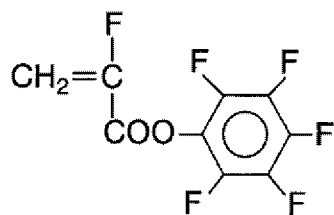
[化32]



(式中、R⁵は同じかまたは異なり、F、Clまたはハロゲン原子で置換されていてもよい

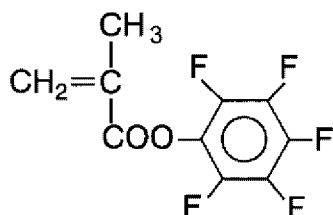
のほか、パーフルオロフェニル α -フルオロアクリレート:

[化36]



パーフルオロフェニルメタクリレート:

[化37]



が好ましくあげられる。

[0085] これらのなかでも、パーフルオロフェニルメタクリレート、パーフルオロフェニル α -フルオロアクリレートが高ガラス転移温度、透明性を向上させる点で好ましい。

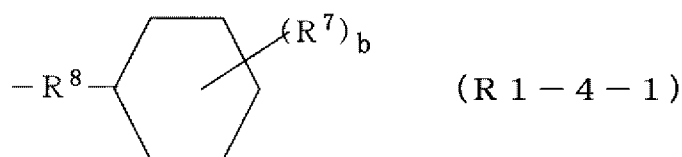
[0086] (R1-4)ヘテロ原子を有していてもよい水素原子の一部または全てがフッ素置換されていてもよい脂肪族単環構造:

この脂肪族単環構造は、ガラス転移温度が高い点で好ましい。特に、構造中の水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換されているものは、さらに透明性にも優れている。

[0087] R¹の具体例としてはつぎのものが非限定的に例示できる。

(R1-4-1)

[化38]

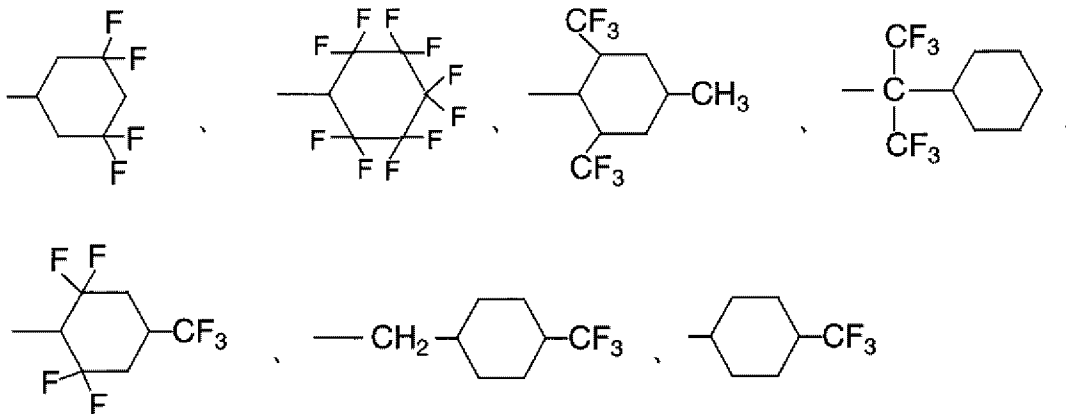


(式中、R⁷は同じかまたは異なり、F、Clまたはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1~14のアルキル基;R⁸は結合手、または分岐鎖を有していてもよい炭素数1

～6のアルキレン基; bは1～5の整数; ただし、 R^7 および R^8 のいずれか1つはフッ素原子を有している)

[0088] より具体的には、

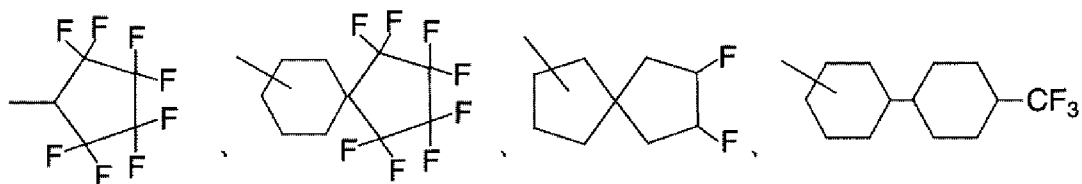
[化39]



があげられる。

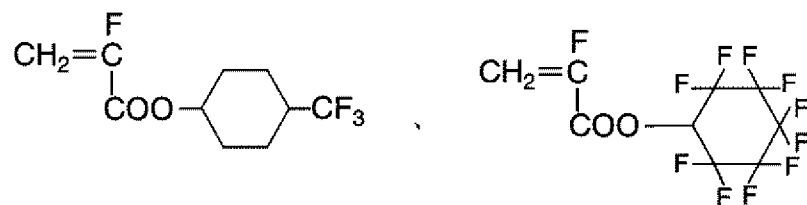
[0089] (R1-4-2)つぎの単環構造を1個または2個有する脂肪族環状炭化水素構造を含むものも好ましく例示できる。

[0090] [化40]



[0091] 具体的な含フッ素アクリレートとしてはつぎのものが好ましく例示できる。

[化41]



[0092] (R1-5)ヘテロ原子を有していてもよい水素原子の一部または全てがフッ素置換されていてもよい脂肪族複環構造:

この脂肪族複環構造は、ガラス転移温度が高い点で好ましい。特に、構造中の水

素原子の一部または全部がフッ素原子で置換されているものは、さらに透明性にも優れている。

[0093] R^1 の具体例としてはつぎのものが例示できる。

(R1-5-1) アダマンタンおよびその誘導体、

(R1-5-2) ノルボルナンおよびその誘導体、

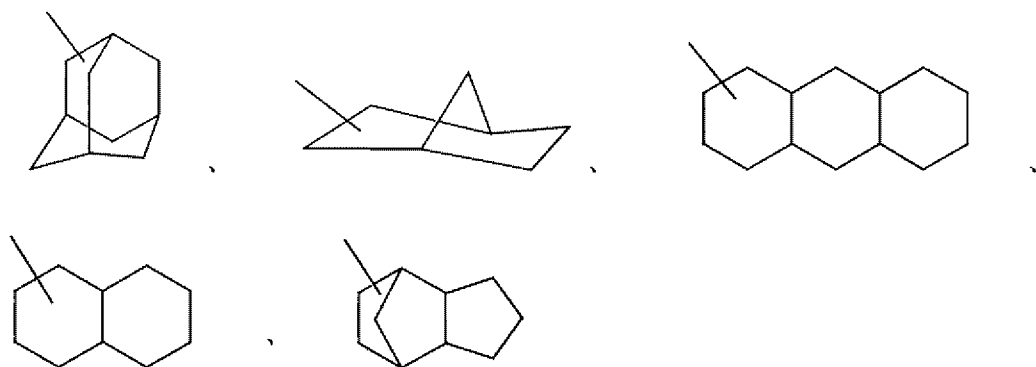
(R1-5-3) パーヒドロアントラセンおよびその誘導体、

(R1-5-4) パーヒドロナフタレンおよびその誘導体、

(R1-5-5) トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2,6}]デカンおよびその誘導体

などがあげられ、それらの一部の例として、

[化42]



などがあげられる。

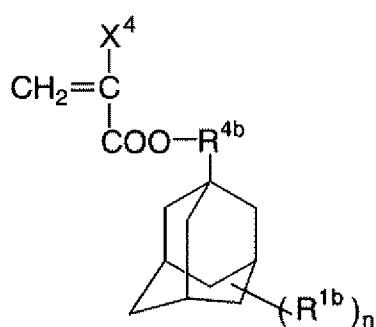
[0094] これら例示のなかで、少なくとも炭化水素基の1つの水素原子を炭素数1～5の含フッ素アルキル基やフッ素原子で置換したものである。

[0095] さらにこれら複環構造の炭化水素部位を含む有機基のうち、アダマンタンおよびその誘導体、ノルボルナンおよびその誘導体を含むものが好ましく、これらは特に高ガラス転移温度と透明性を効果的に硬化物に付与できる。

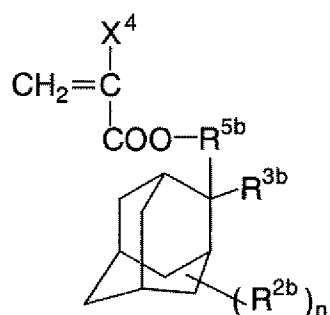
[0096] 具体的な含フッ素アクリレートとしてはつぎのものが好ましく例示できる。

(R1-5-1a) つぎの式で示されるアダマンタンおよびその誘導体を側鎖に有する単量体：

[化43]



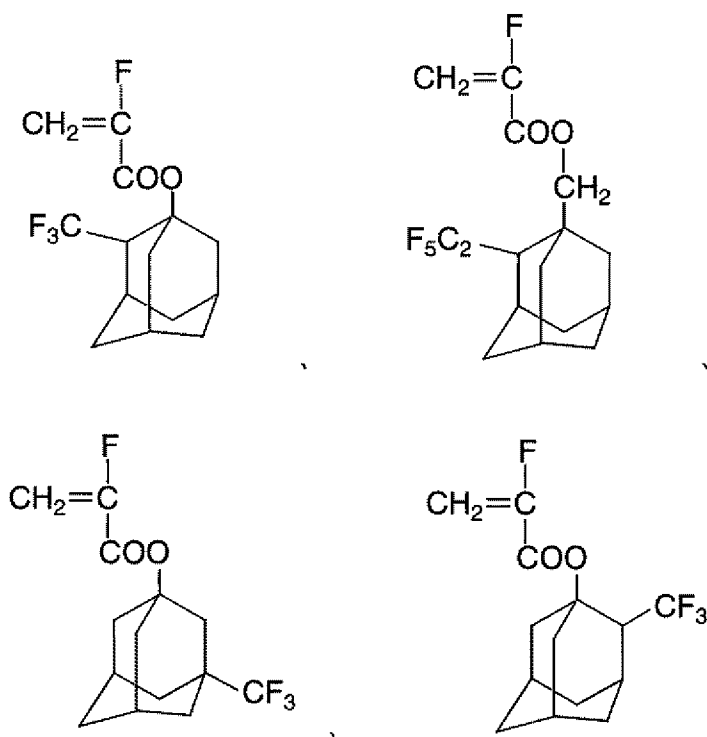
または



(式中、 X^4 はH、F、Cl、 CH_3 または CF_3 ; R^{1b} 、 R^{2b} は環に結合した置換基であり、 CH_3 、 C_2H_5 またはOH; R^{4b} 、 R^{5b} は結合手または分岐鎖を有していてもよい炭素数1～6のアルキレン基; R^{3b} はH、 CH_3 または C_2H_5 ;nは0または1～2の整数。ただし、いずれかの置換基にフッ素原子を含む)。

[0097] より具体的には、

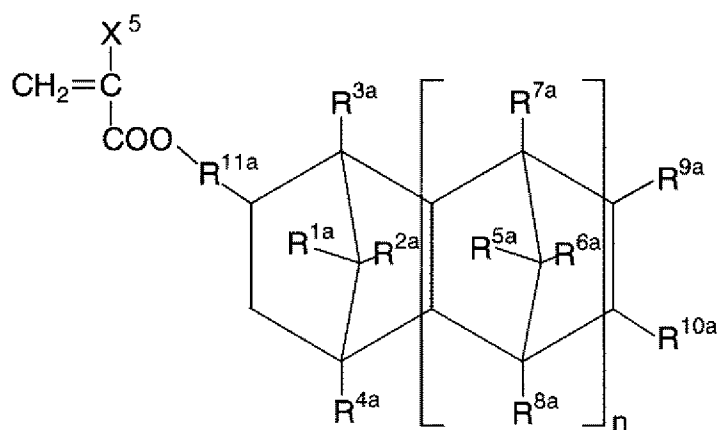
[化44]



などがあげられる。

[0098] (R1-5-2a) つぎの式で示されるノルボルナンおよびその誘導体を側鎖に有するアクリレート:

[化45]

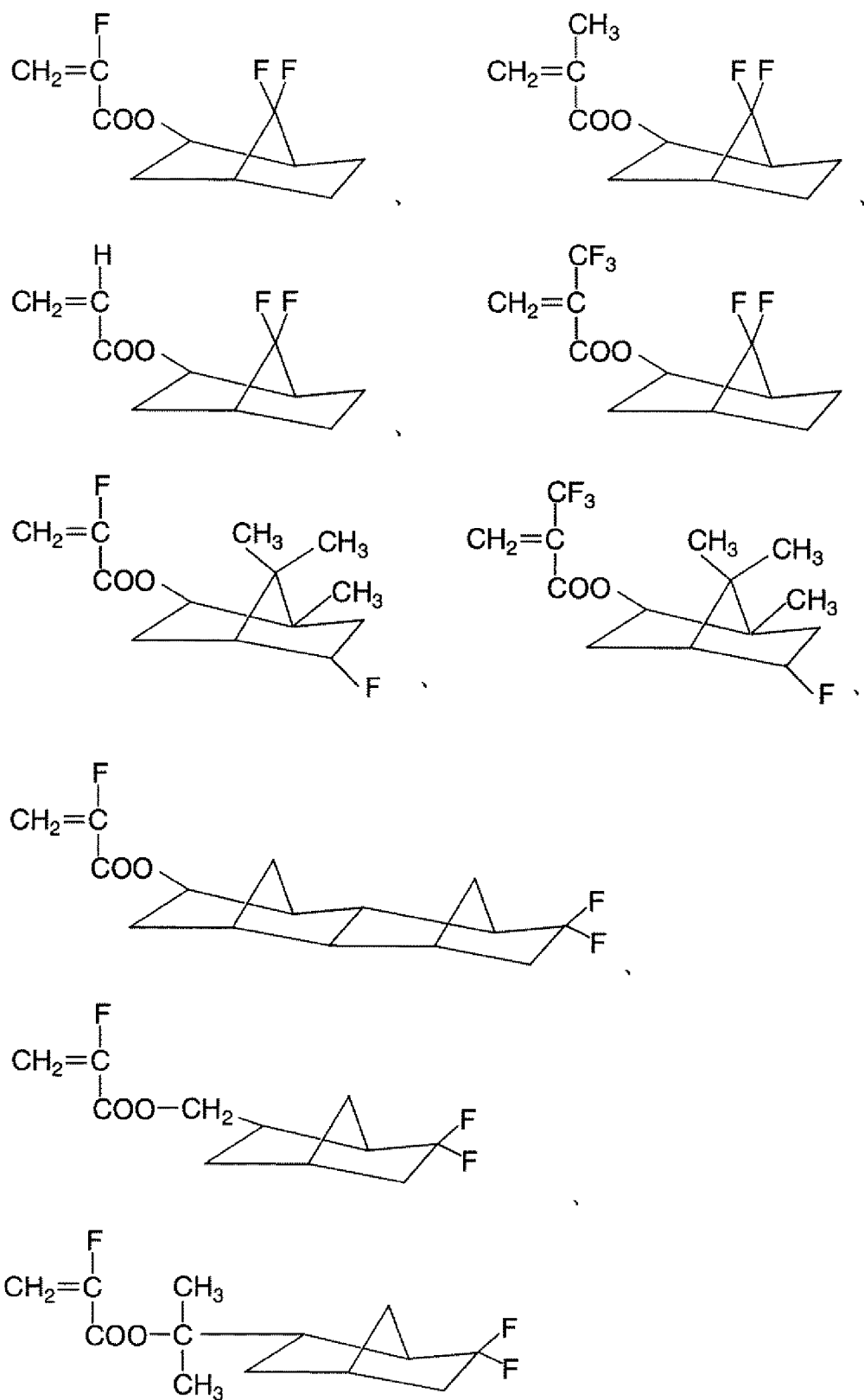


(式中、 X^5 はH、F、Cl、 CH_3 または CF_3 ; R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 、 R^{4a} 、 R^{5a} 、 R^{6a} 、 R^{7a} 、 R^{8a} 、 R^{9a} および R^{10a} は同じかまたは異なり、H、F、Clまたは炭素数1～14のハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基; R^{11a} は結合手または分岐鎖を含んでもよい炭素数1～6のアルキレン基; n は0または1～2の整数。ただし、いずれかの置換基にフッ素

原子を含む)

[0099] より具体的には、

[化46]



などがあげられる。

[0100] 含フッ素アクリレートと共重合してもよいアクリル系単量体としては、含フッ素アクリル

系重合体(A2-1)のフッ素含有率を15質量%以上とするものであれば特に限定されない。

[0101] このアクリル系単量体の非限定的な具体例としては、MMA(メチルメタクリレート)、MA(メタクリル酸)、AA(アクリル酸)、EMA(エチルメタクリレート)、PMA(プロピルメタクリレート)、BMA(ブチルメタクリレート)、HEMA(ヒドロキシエチルメタクリレート)、GMA(グリシジルメタクリレート)さらには前記単官能アクリレート(A2-1)のうちのフッ素含有率が15質量%未満の単官能アクリレートが例示できる。

[0102] 含フッ素アクリル系重合体(A2-1)の数平均分子量は、無機蛍光体微粒子の分散性の観点からは、上限は500,000、好ましくは100,000、特に好ましくは50,000である。下限は特に制限はないが、同様の観点から数量体であるオリゴマーであることが好ましく、具体的には300、好ましくは500である。

[0103] (A2-2)含フッ素アリルエーテル系単量体を重合してなる重合体であって、フッ素含有率が15質量%以上の非晶性の含フッ素アリルエーテル系重合体：

重合体(A2-2)はWO95/33782、WO02/18457、WO02/73255各パンフレット等が開示されている。

[0104] 重合体(A2-2)は高フッ素含有率にもかかわらず、非晶性を示す。また、たとえば炭素-炭素二重結合のような含フッ素アクリレートと反応し得る硬化部位を容易に側鎖末端にもたせることが可能で、このような含フッ素アクリレートと反応し得る硬化部位があれば、硬化物が全体として相互ネットワークを形成するため、耐溶剤性、低線膨張係数、耐熱性などのさらに優れた硬化物性能を発現する。

[0105] (A2-3)主鎖中に環状構造を有するフッ素含有率が15質量%以上の非晶性の含フッ素環状重合体：

重合体(A2-3)はガラス転移温度が非常に高く、硬化物の耐熱性が高くなる点で好ましい。このような重合体(A2-3)としては、好ましくはフッ素を有する脂肪族環状の構造単位をもつ重合体と非フッ素系の脂環式構造単位をもつ重合体が例示できる。

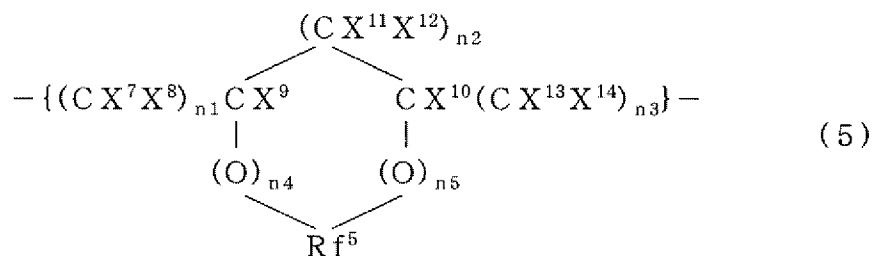
[0106] (A2-3-1)フッ素を有する脂肪族環状の構造単位をもつ重合体：

この構造単位を導入すると、透明性をより高くでき、さらに高ガラス転移温度の非晶

性の含フッ素環状重合体(A2-3)が得られ、硬化物のさらなる高硬度化が期待できる点で好ましい。

[0107] 含フッ素脂肪族環状の構造単位(A2-3-1)としては式(5)：

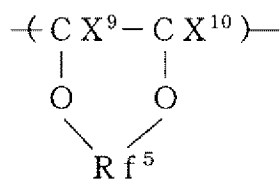
[化47]



(式中、 X^7 、 X^8 、 X^{11} 、 X^{12} 、 X^{13} および X^{14} は同じかまたは異なり、HまたはF； X^9 および X^{10} は同じかまたは異なり、H、F、Clまたは CF_3 ； Rf^5 は炭素数1～10の含フッ素アルキレン基または炭素数2～10のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基； n_2 は0～3の整数； n_1 、 n_3 、 n_4 および n_5 は同じかまたは異なり、0または1の整数)で示されるものが好ましい。

[0108] たとえば、

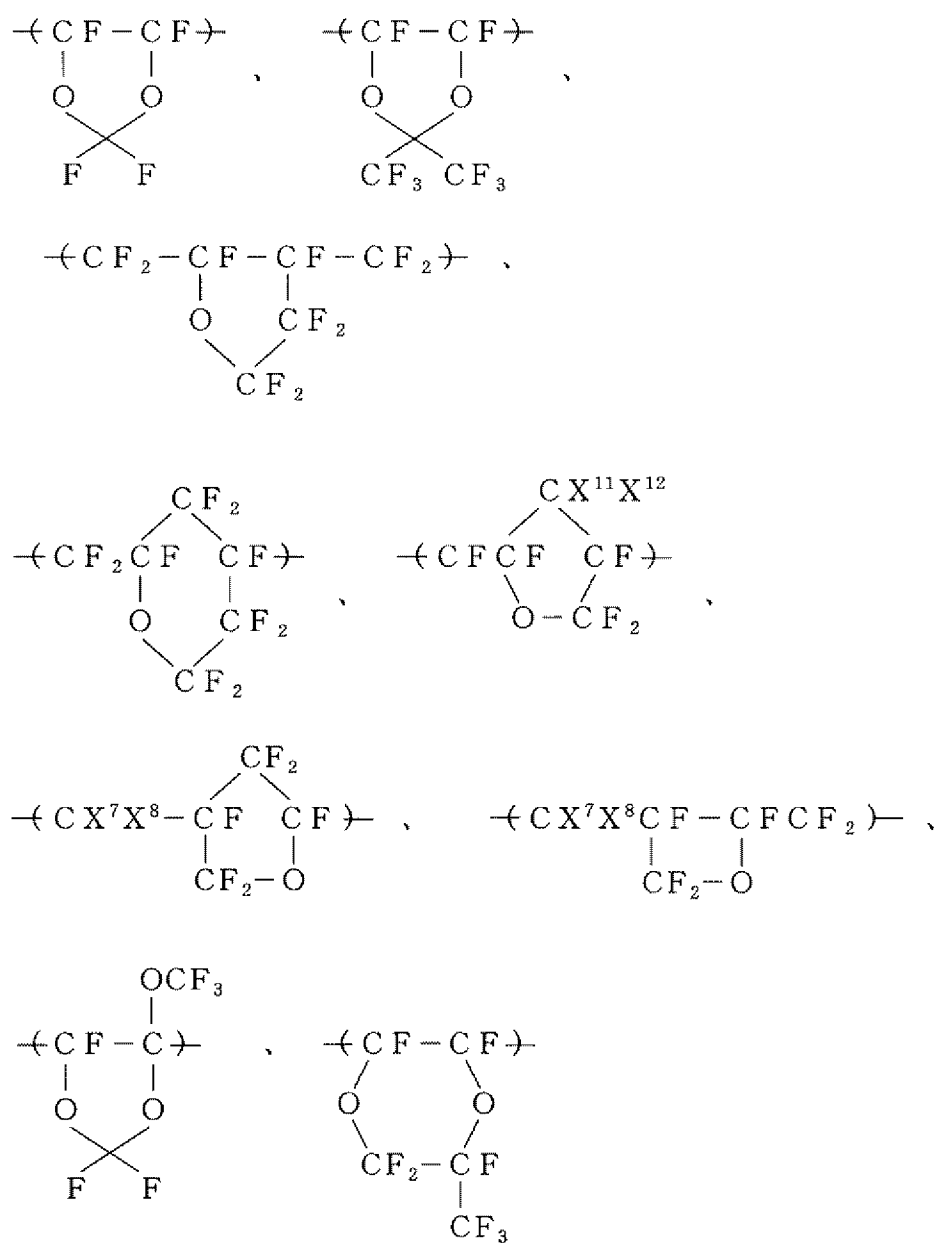
[化48]



(式中、 Rf^5 、 X^9 および X^{10} は前記と同じ)で示される構造単位があげられる。

[0109] 具体的には、

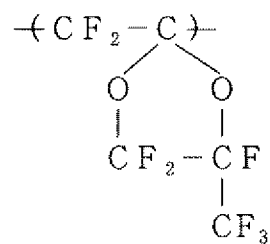
[化49]



(式中、 X^7 、 X^8 、 X^{11} および X^{12} は前記と同じ)などがあげられる。

[0110] そのほかの含フッ素脂肪族環状構造単位としては、たとえば

[化50]



などがあげられる。

[0111] (A2-3-2) 非フッ素系の脂環式構造単位をもつ重合体:

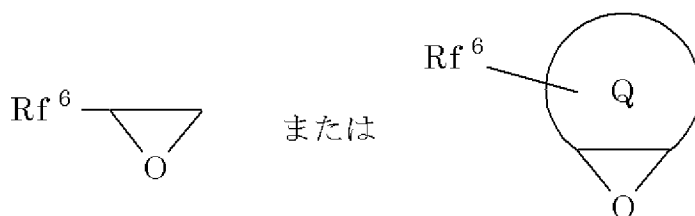
環状不飽和化合物とフルオロオレフィンからなる含フッ素共重合体が例示できる。この含フッ素共重合体(A2-3-2)は例えばWO91/00880パンフレット等の開示されている。含フッ素共重合体(A2-3-2)は特に高ガラス転移温度、高硬度化が図られる。

[0112] (A2-6) エポキシ系重合体であって、フッ素含有率が15質量%以上の含フッ素エポキシ系重合体:

かかる重合体を与える単量体としては、具体的には含フッ素エポキシ系、脂環式エポキシ系、グリシジル系、オキセタン系単量体などがあげられ、それぞれフルオロアルキル基またはフルオロアルコキシ基を有する単量体が例示できる。

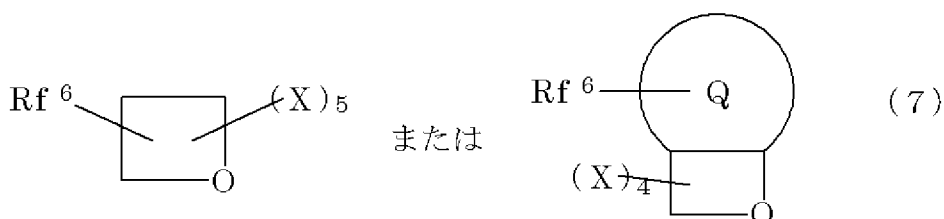
[0113] 具体的には式:

[化51]



(Rf^6 は炭素数1~40の含フッ素アルキル基または炭素数2~100のエーテル結合を有する含フッ素アルキル基; Qは炭素数3~100の単環構造、複環構造または複素環構造の水素原子がX(Xは同じかまたは異なり、H、F、炭素数1~6のアルキル基、炭素数2~6のエーテル結合を有していてもよい含フッ素アルキル基)で置換されていてもよい有機基)などの含フッ素オキシラン化合物、および式(7):

[化52]

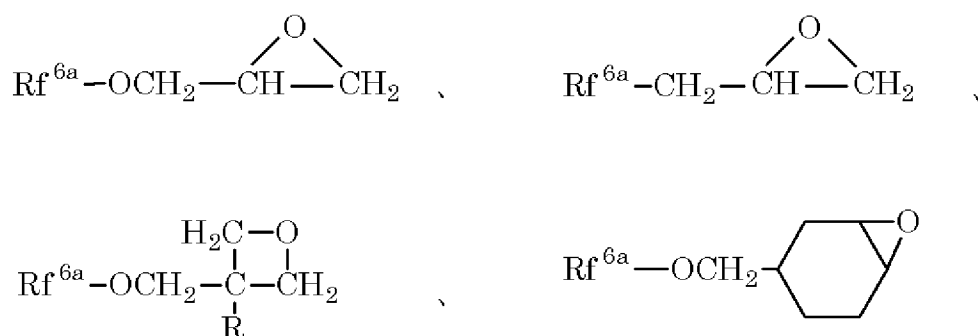


(Rf^6 は前記と同じ、Xは同じかまたは異なり、H、F、炭素数1~6のアルキル基、炭素

数2～6のエーテル結合を有していてもよい含フッ素アルキル基;Qは炭素数3～10の単環構造、複環構造または複素環構造の水素原子が前記Xで置換されていてもよい有機基)で示される含フッ素オキセタン化合物などがあげられる。

[0114] これら単官能の含フッ素オキシラン化合物または含フッ素オキセタン化合物のより具体例としては、

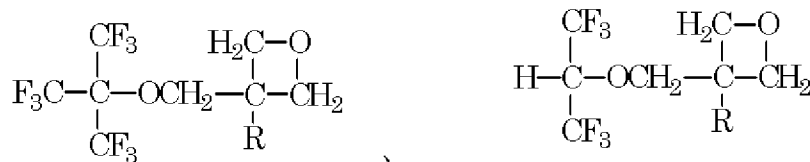
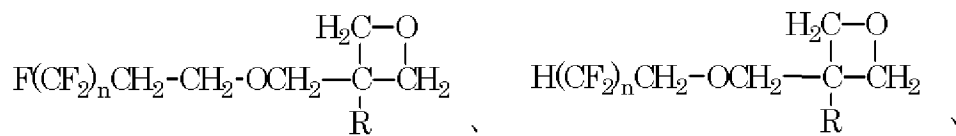
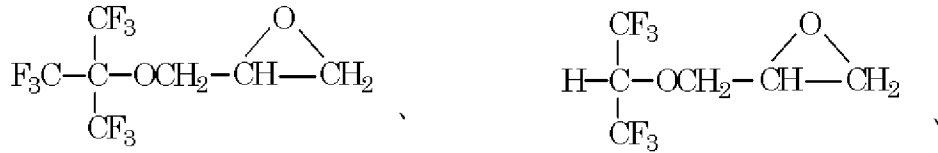
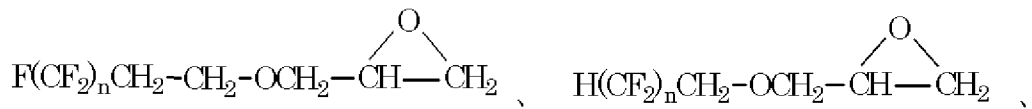
[化53]



(RはHまたはCH₃;Rf^{6a}は炭素数1～40の含フッ素アルキル基または炭素数2～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキル基)で表わされる化合物があげられ、好ましい。

[0115] 具体的には、

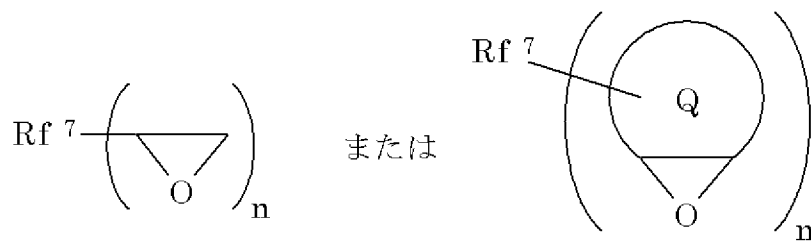
[化54]



(RはHまたはCH₃; nは1~4の整数)などがあげられる。

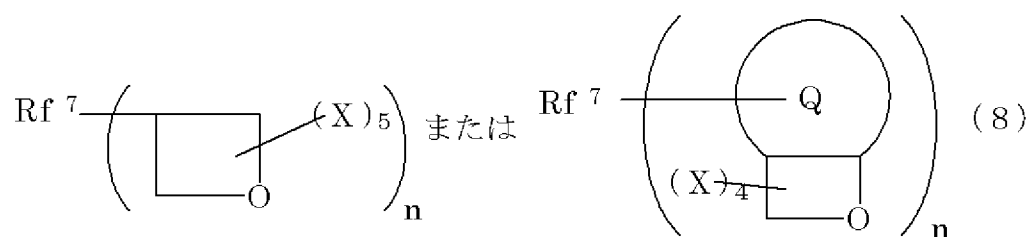
[0116] 多官能の単量体としては

[化55]



(Rf⁷は炭素数1~40の2~6価の含フッ素炭化水素基または炭素数2~100のエーテル結合を有する2価~6価の含フッ素炭化水素基; nは2~6の整数; Qは前述と同じ炭素数3~100の有機基)で示される多官能含フッ素オキシラン化合物、一般式(8):

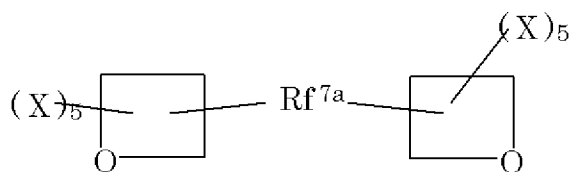
[化56]



(Rf⁷)は上記と同じ、Xは同じか異なり、H、F、炭素数1～6のアルキル基または炭素数2～6のエーテル結合を有していてもよい含フッ素アルキル基、Qは前記と同じ炭素数3～100の有機基)で示される多官能含フッ素オキセタン化合物があげられる。

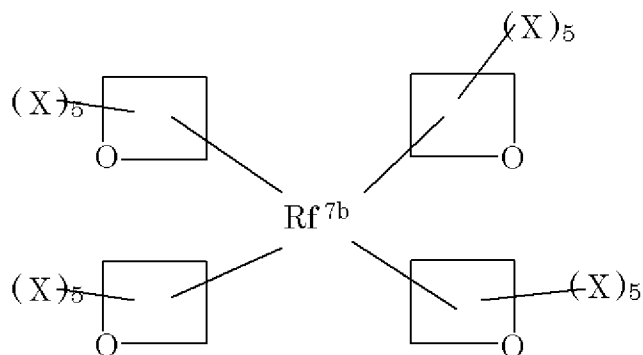
[0117] なかでも、

[1757]



(式中、Rf^{7a}は炭素数1～40の2価の含フッ素アルキレン基または炭素数1～100のエーテル結合を有する2価の含フッ素アルキレン基;Xは前記と同じ)、または

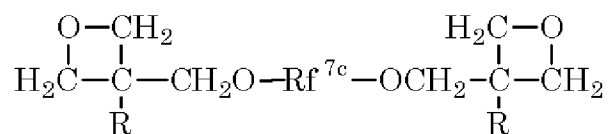
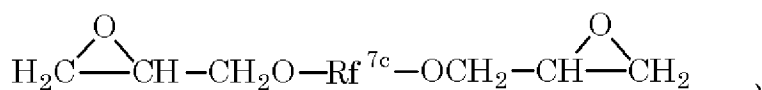
[化58]



(式中、Rf^{7b}は炭素数1～40の4価の含フッ素炭化水素基または炭素数2～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基;Xは前記と同じ)が好ましい。

[0118] より具体的には

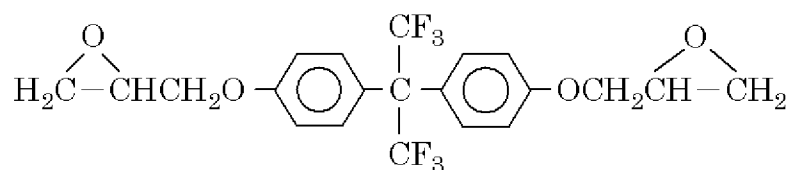
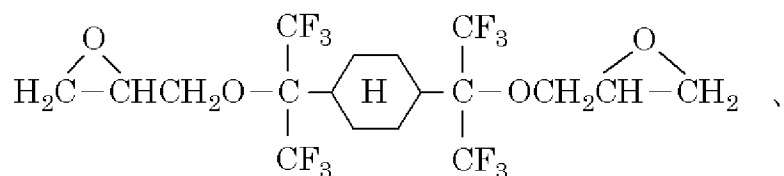
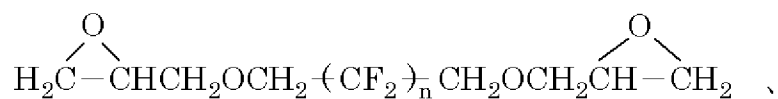
[1759]



(RはHまたはCH₃; Rf^{7c}は炭素数1~100の2価以上の含フッ素炭化水素基)が好ましい。

[0119] 具体的には、

[化60]

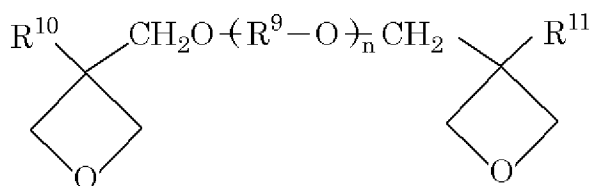
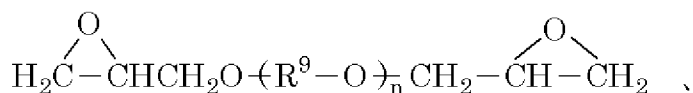


(nは1~8の整数)

などがあげられる。

[0120] 他の多官能のエポキシ基含有単量体としては、オキシラン系オリゴマーおよびオキセタン系オリゴマーも用いることができ、たとえば式：

[化61]



(R^9 は炭素数3～20の2価の有機基; R^{10} および R^{11} は同じかまたは異なり、Hまたは C_3H_5 ; n は2～100の整数)で示されるオリゴマーなどがあげられ、有機基 R^9 の一部または全部の水素原子がフッ素原子に置換されている。

- [0121] エポキシ系の単量体は、他のオレフィン系単量体に比較して硬化収縮が少ない点
が好ましい。また、硬化物の耐熱性も高くなる。
- [0122] また、フッ素含有率15質量%以上の非晶性の含フッ素重合体(A2)としては、硬化
部位をもつものであってもよい。たとえば炭素-炭素二重結合のような含フッ素アクリ
レートと反応し得る硬化部位を容易に側鎖末端にもたせることが可能で、このような含
フッ素アクリレートと反応し得る硬化部位があれば、硬化物が全体として相互ネットワ
ークを形成するため、耐溶剤性、低線膨張係数、耐熱性などのさらに優れた硬化物
性能を発現する。
- [0123] 本発明の第1の発明における(B)成分は、平均粒子径が1～100nmの範囲にある
無機蛍光体微粒子(B)である。
- [0124] 無機蛍光体微粒子(B)としては、たとえばつぎのものが例示されるが、これらに限
定されるものではない。
- [0125] YAG系無機蛍光体(黄色発光材料):
具体的には、 $\text{Y}_{12}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ など
- [0126] ZnS系無機蛍光体(赤色発光材料):
具体的には、 $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ など
- [0127] CdSe系無機蛍光体(赤色、緑色、青色発光材料):
CdSeの粒子径により発光波長は異なり、粒径2nm(青色発光)～粒径10nm(赤

色発光)で発光が認められる。

[0128] PdSe系無機蛍光体(近赤外発光材料):

PdSeの粒子径により発光波長が異なり、粒径5nm(近赤外、発光波長1200nm付近)～粒径10nm(近赤外、発光波長2300nm付近)で発光が認められる。

[0129] CdSe/ZnS系無機蛍光体(赤色、緑色発光材料):

CdSe/ZnSの粒子径により発光波長が異なり、粒径3nm(緑色発光)～粒径8nm(赤色発光)で発光が認められる。

[0130] これらの無機蛍光体微粒子で1～100nmまでナノサイズ化されたものが、本発明で使用される。ナノサイズ化は、磯部徹彦、「透光性ナノ蛍光体の応用」、機械の研究、第57巻、第1号(2005)、175～181頁に詳しく記載されているように、共沈法、逆ミセル法、ソルボサーマル法、超臨界溶媒を用いたソルボサーマル法などにより行うことができる。

[0131] 無機蛍光体微粒子(B)の大きさは、製造法により変化させ得るが、たとえば100nm以下であることが可視光透明性の点で好ましく、特に50nm以下が好ましい。

[0132] 含フッ素重合体(A)と無機蛍光体微粒子(B)は、含フッ素重合体(A)が1～99.9質量%および無機蛍光体微粒子(B)が0.01～99質量%となるように配合される。好ましくは、含フッ素重合体(A)が3～99質量%および無機蛍光体微粒子(B)が1～97質量%、さらには含フッ素重合体(A)が20～99質量%および無機蛍光体微粒子(B)が1～80質量%である。

[0133] また、無機蛍光体微粒子の粒子表面を有機、無機修飾することにより、無機蛍光体の発光効率を上昇させることや、無機蛍光体の水分による劣化を防ぐことが知られている。

[0134] 表面修飾剤としては、たとえば(3-メタクリルオキシプロピル)トリメトキシシラン、キトサン、システイン、1-チオグリセリン、ポリリン酸ナトリウム、ポリオキシエチレン(4, 5)ラウリルエーテル酢酸、ポリオキシエチレン(1)ラウリルエーテルリン酸、ラウリルエーテルリン酸、トリオクチルフォスフィンオキサイド、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランなどが例示されるが、これらに限定されるものではない。

[0135] 第1の発明の光機能性組成物には、(A)成分と(B)成分以外に、たとえばレベリン

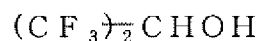
グ剤、粘度調整剤、光安定剤、水分吸収剤、顔料、染料、補強剤などを添加してもかまわない。

- [0136] また、本発明の組成物から得られる硬化物の屈折率を調整する目的で、必要に応じて低分子量化合物を添加してもかまわない。低分子量化合物の具体例としては、フタル酸ベンジル-*n*-ブチル(屈折率:1.575)、1-メキシフェニル-1-フェニルエタン(屈折率:1.571)、安息香酸ベンジル(屈折率:1.568)、ブロモベンゼン(屈折率:1.557)、*o*-ジクロロベンゼン(屈折率:1.551)、*m*-ジクロロベンゼン(屈折率:1.543)、1,2'-ジブロモエタン(屈折率:1.538)、3-フェニル-1-プロパノール(屈折率:1.532)、ジフェニルフタル酸($\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOC}_6\text{H}_5)_2$)、トリフェニルフォスフィン($(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$)、ジベンジルフォスフェート($(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$)、4,4'-ジブロモベンジル、4,4'-ジブロモビフェニル、2,4'-ジブロモアセトフェノン、3',4'-ジクロロアセトフェノン、3,4-ジクロロアニリン、2,4-ジブロモアニリン、2,6-ジブロモアニリン、1,4-ジブロモベンゼンなどの化合物などがあげられる。

- [0137] またさらに、含フッ素重合体(A)の溶解性を向上させるために、必要に応じてフッ素系の溶剤を用いてもよい。

- [0138] フッ素系の溶剤としては、たとえば $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$ (HCFC-141b)、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHCl}_2$ /CClF₂CF₂CHClF混合物(HCFC-225)、パーフルオロヘキサン、パーフルオロ(2-ブチルテトラヒドロフラン)、メキシ-ノナフルオロブタン、1,3-ビストリフルオロメチルベンゼンなどのほか、

[化62]



などのフッ素系アルコール類；

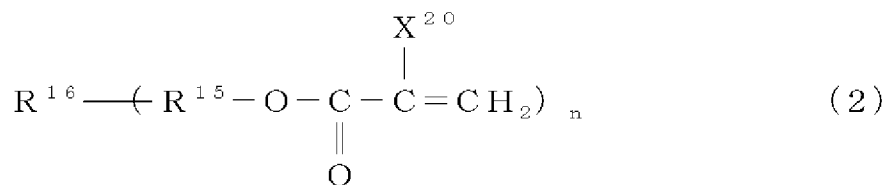
ベンゾトリフルオライド、パーフルオロベンゼン、パーフルオロ(トリブチルアミン)、ClC₂F₂CFClCF₂CFCl₂などがあげられる。

- [0139] これらフッ素系溶剤は単独でも、またフッ素系溶剤同士、非フッ素系とフッ素系の1

種以上との混合溶剤として用いてもよい。

- [0140] これらのなかでもケトン系溶剤、酢酸エステル系溶剤、アルコール系溶剤、芳香族系溶剤などの汎用溶剤が、塗装性、塗布の生産性などの面で好ましいものである。
- [0141] 第1の発明の光機能性組成物は、成形加工性(プレス成形、射出成形、フィルム成形)の点で優れており、フィルム等の形態で利用できる。
- [0142] 本発明の第2は、
 (a)フッ素含有率が15質量%以上の含フッ素単量体、
 (b)平均粒子径が1～100nmの範囲にある無機蛍光体微粒子、および
 (c)重合開始剤
 からなり、含フッ素単量体(a)/無機蛍光体微粒子(b)の質量比が1/99～99.99/0.01の範囲にある硬化性の光機能性組成物に関する。
- [0143] 第2の発明は、含フッ素単量体(a)を無機蛍光体微粒子(b)の存在下で重合開始剤(c)を用いて無機蛍光体微粒子(b)を含む光機能性含フッ素重合体硬化物(材料)を製造するために使用するのに好適な硬化性組成物である。
- [0144] フッ素含有率が15質量%以上の含フッ素単量体(a)としては、たとえば、前述の式(1)のアクリル系単量体のうち、フッ素含有率が15質量%以上のもの、および/またはつぎの多官能含フッ素化合物のうち、フッ素含有率が15質量%以上の含フッ素単量体が例示できる。
- [0145] (a1)式(2):

[化63]



(式中、 X^{20} は同じかまたは異なり、H、 CH_3 、F、Clおよび CF_3 よりなる群から選ばれる少なくとも1種； n は2～7の整数； R^{15} は同じかまたは異なり、結合手または炭素数1～50の水素原子の一部または全てがフッ素原子に置換されていてもよい2価の有機基； R^{16} は炭素数1～50の水素原子の一部または全てがフッ素原子に置換されていても

よい n 価の有機基;ただし、 X^{20} 、 R^{15} および R^{16} の少なくとも1つがフッ素原子を含む)で表される多官能アクリレート。

[0146] 式(2)において、 X^{20} は同じかまたは異なり、 H 、 CH_3 、 F 、 Cl および CF_3 よりなる群から選ばれる少なくとも1種であり、(メタ)アクリロイル基または含ハロゲン(メタ)アクリロイル基を構成する。 X^{20} としては、硬化物の耐熱性に優れる点から F または CH_3 が好ましく、特にフッ素含有率を高めるという点から F が好ましい。

[0147] 式(2)で表される多官能含フッ素化合物は n が2~7、すなわち(メタ)アクリロイル基または含ハロゲン(メタ)アクリロイル基を2~7個有する多官能含フッ素化合物である。 n は、保存安定性が良好な点から、2~4、さらには2または3であることが好ましい。

[0148] R^{16} は、炭素数1~50の水素原子の一部または全てがフッ素原子に置換されていてよい n 価の有機基であり、具体的には、

(a1-1)直鎖状または分枝状のエーテル結合を有していてもよい n 価の有機基、

(a1-2)芳香族環状構造を有する n 価の有機基、

(a1-3)脂肪族環状(単環または多環)構造を有する n 価の有機基、

(a1-4)ウレタン結合を含む n 価の有機基

などが挙げられ、これら有機基において、炭素-水素結合を形成する水素原子の一部またはすべてがフッ素原子で置換されたものであってもよい。

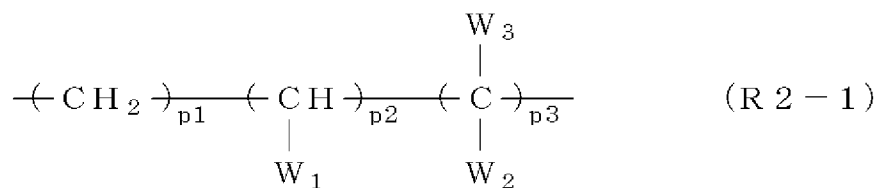
[0149] まず、上記 R^{16} のそれぞれの好ましい態様について、具体例を挙げて説明する。

(a1-1)直鎖状または分枝状のエーテル結合を有していてもよい n 価の有機基:

前記多官能アクリレートを示す式(2)における $n=2$ のもの(2官能アクリレート)としては、たとえば

式(R2-1):

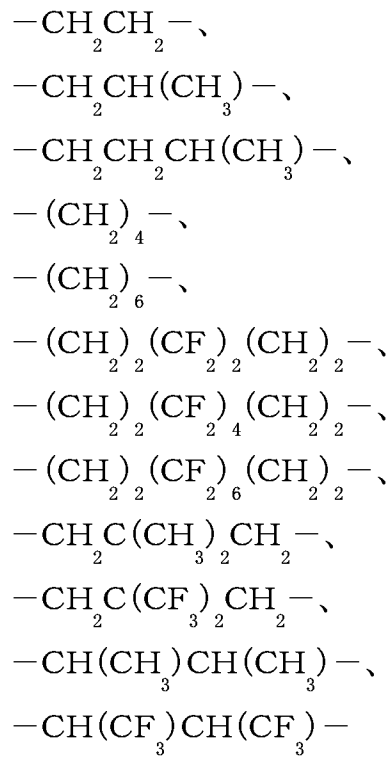
[化64]



(式中、 $p1+p2+p3=1\sim30$ 、 W_1 、 W_2 、 W_3 は $-CF_3$ もしくは $-CH_3$)で示される有

機基が例示できる。

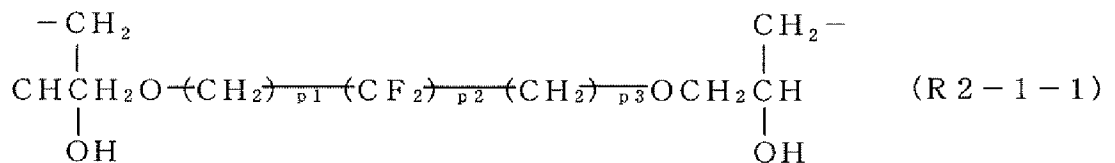
[0150] 具体例としては、



などがあげられる。

[0151] また、式(R2-1-1)：

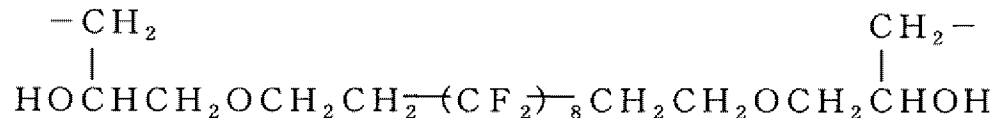
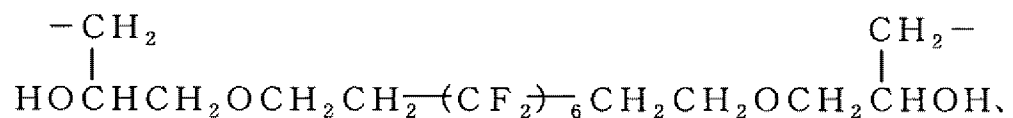
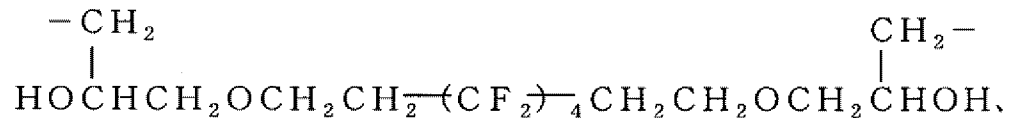
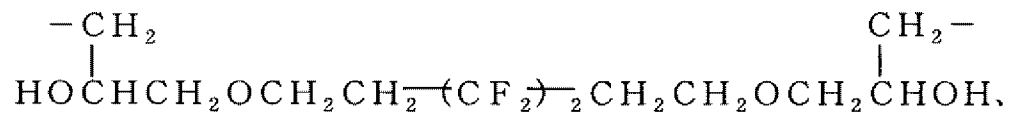
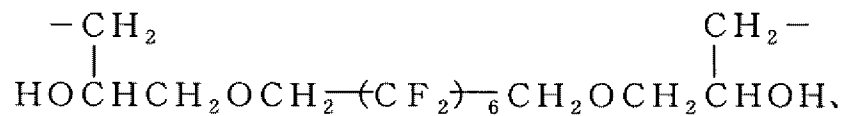
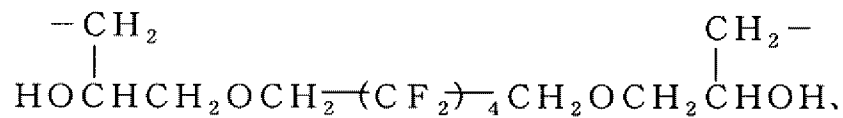
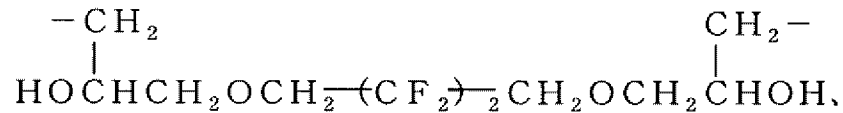
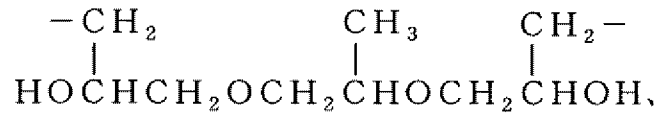
[化65]



[0152] (式中、p1、p2、p3は前記式(R2-1)と同じ)も挙げられる。

[0153] より具体的には、

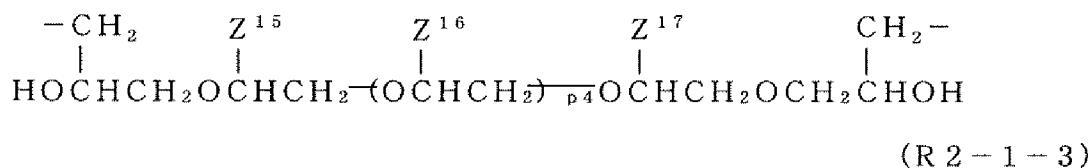
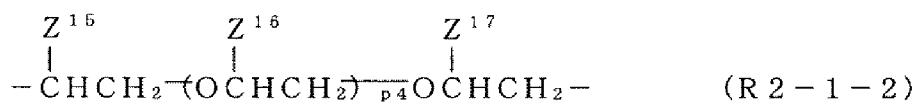
[化66]



などが好ましく挙げられる。

[0154] その他、式(R2-1-2)、(R2-1-3)：

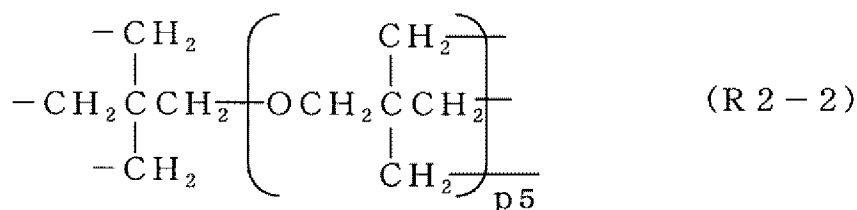
[化67]



(式中、 $p4$ は0または1～20の整数、 Z^{15} 、 Z^{16} 、 Z^{17} は同じかまたは異なり、HまたはCH₃)なども挙げられる。

[0155] また、 $n=3$ 以上(3官能以上)のものとしては、式(R2-2)：

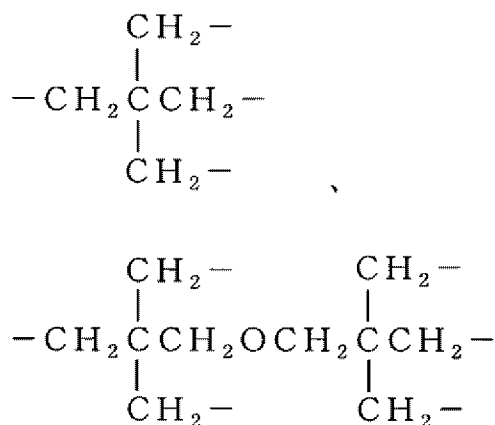
[化68]



(式中、 $p5$ は0または1～5の整数)があげられる。

[0156] 具体的には、

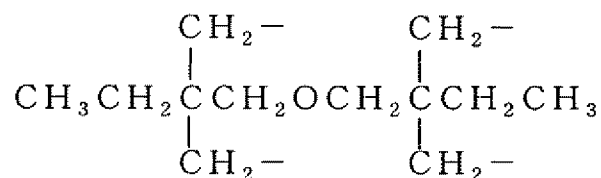
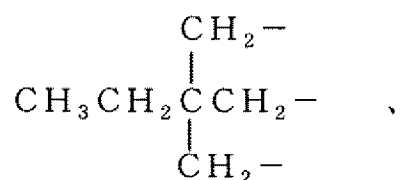
[化69]



などが挙げられる。

[0157] また、式(R2-2)以外のものとして、たとえば

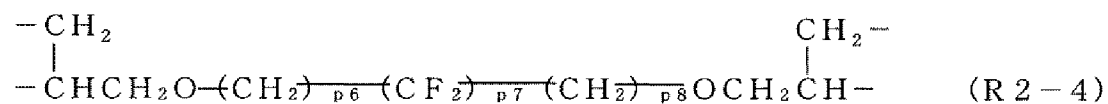
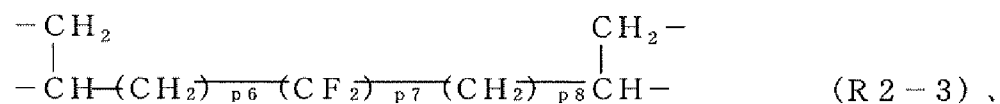
[化70]



などが挙げられる。

[0158] また、含フッ素アルキレン基を含むものとして、式(R2-3)、(R2-4)：

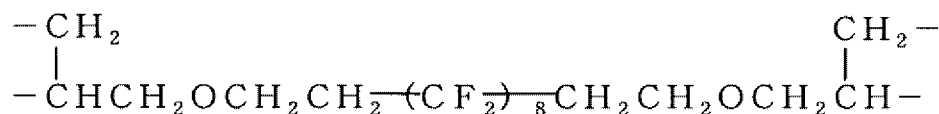
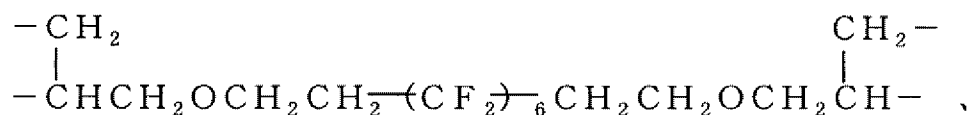
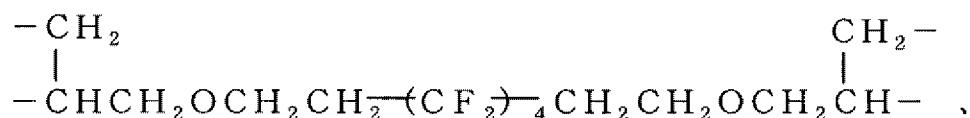
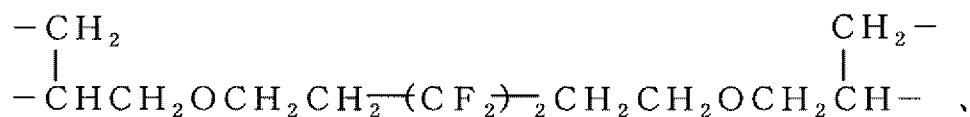
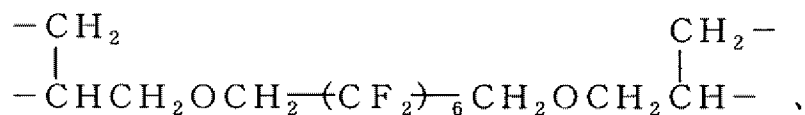
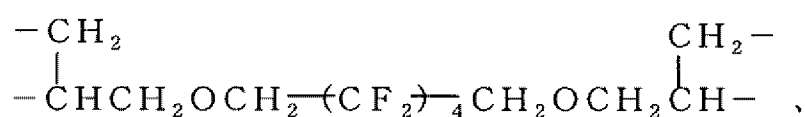
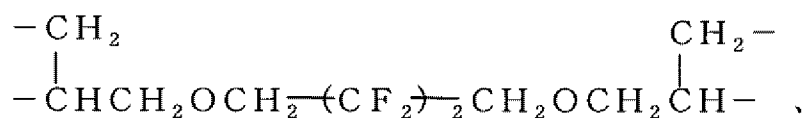
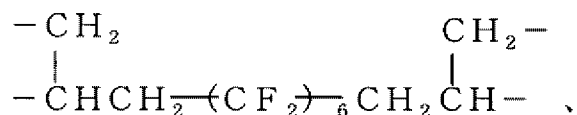
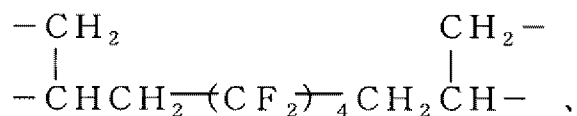
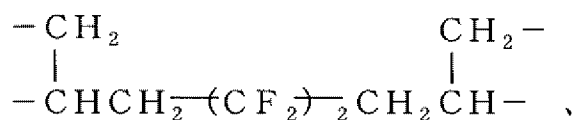
[化71]



(式中、p6、p8は同じかまたは異なり、1～10の整数;p7は1～28の整数)などが挙げられる。

[0159] 具体的には、

[化72]



などが好ましく挙げられる。

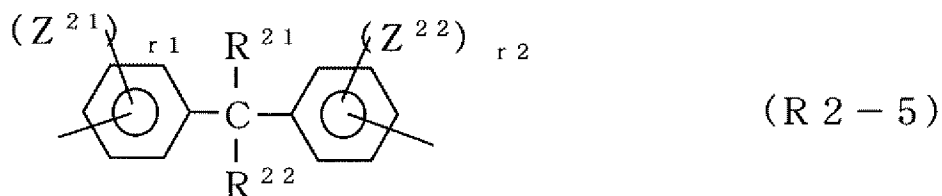
[0160] R¹⁶としてこれら例示の直鎖または分枝状のアルキレン基からなる2価以上の有機基は、重合体に柔軟性や弾性を付与できる点で好ましい。また、無機蛍光体微粒子(b

)との分散性に優れる点で好ましい。さらにフッ素原子を導入する際、高含有率で導入でき、たとえば発光(増幅)強度、発光(増幅)効率の点で有利となるため好ましい。

(a1-2) 芳香族環状構造を含むn価の有機基:

たとえば、式(R2-5):

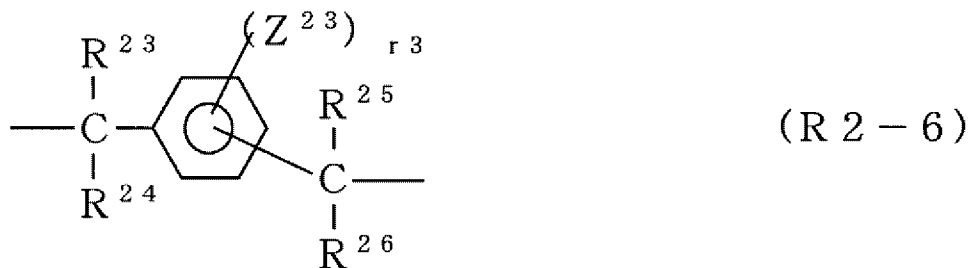
[化73]



(式中、 R^{21} および R^{22} は同じかまたは異なり、炭素数1~5のアルキル基または炭素数1~5の含フッ素アルキル基; Z^{21} および Z^{22} は同じかまたは異なり、炭素数1~5のアルキル基、炭素数1~5の含フッ素アルキル基、官能基、水素原子またはハロゲン原子; $r1$ および $r2$ は同じかまたは異なり、1~4の整数)で表わされる部位を含む2価の有機基、

または式(R2-6):

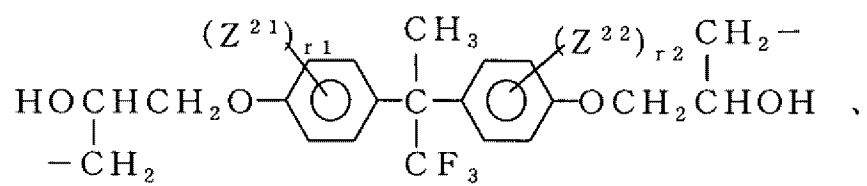
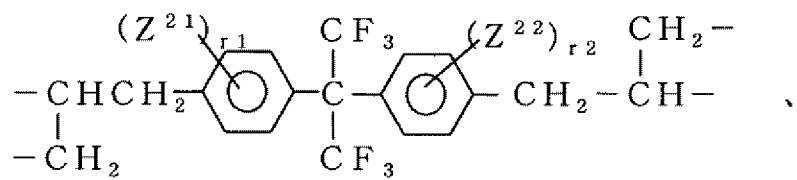
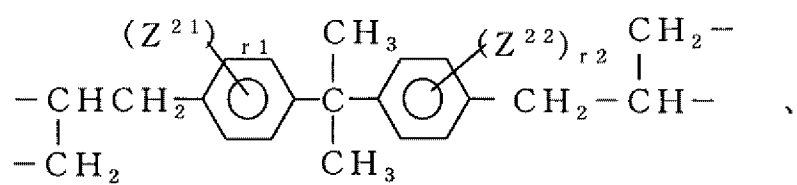
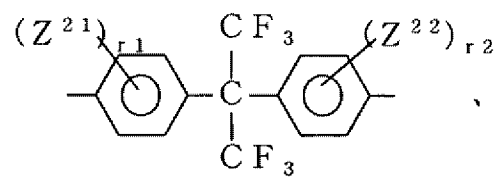
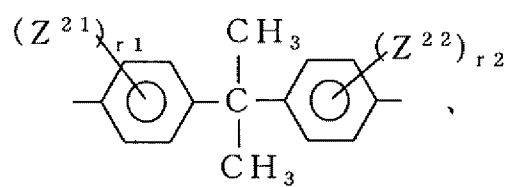
[化74]



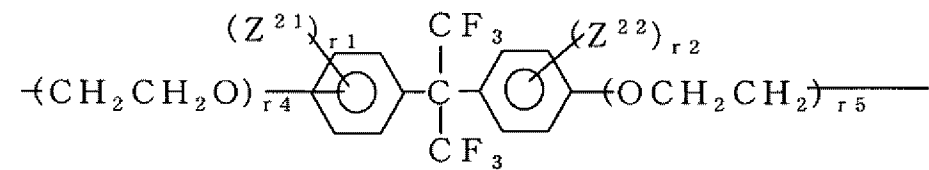
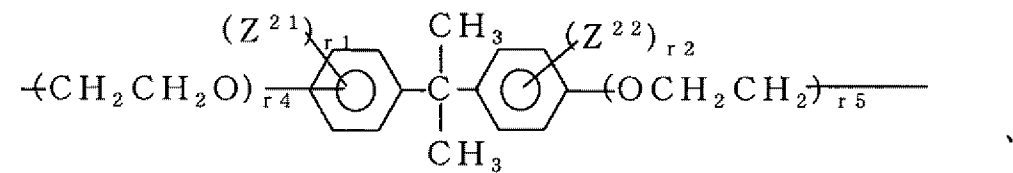
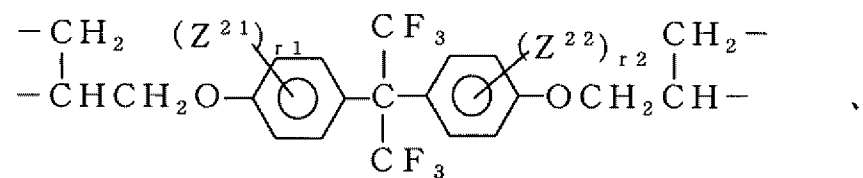
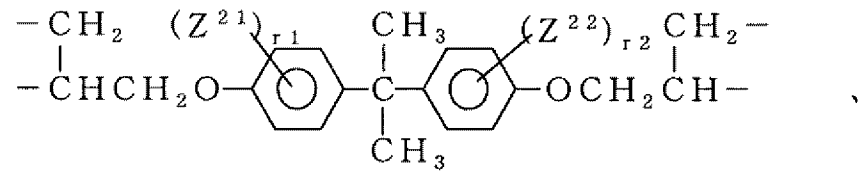
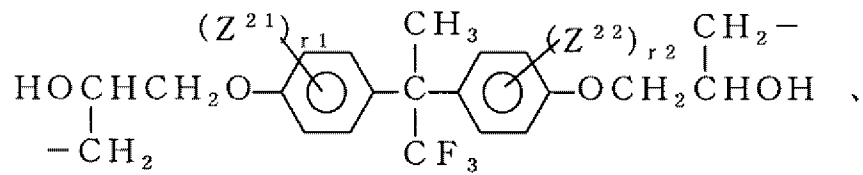
(式中、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} および R^{26} は同じかまたは異なり、炭素数1~5のアルキル基または炭素数1~5の含フッ素アルキル基; Z^{23} は炭素数1~5のアルキル基、炭素数1~5の含フッ素アルキル基、官能基、水素原子またはハロゲン原子; $r3$ は1~4の整数)で表わされる部位を含む2価の有機基があげられる。

[0161] 式(R2-5)の具体例としては、

[化75]



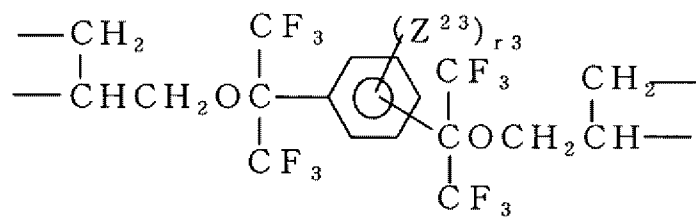
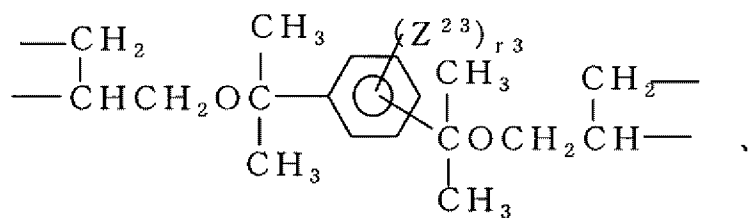
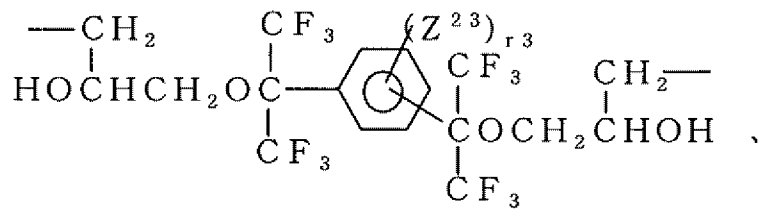
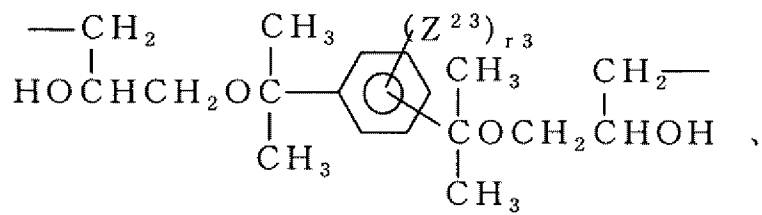
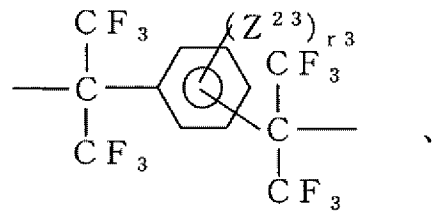
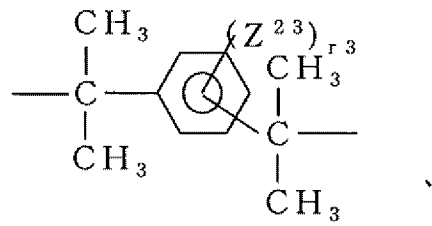
[化76]



(式中、 r_4 、 r_5 は同じかまたは異なり、1～10の整数; Z^{21} 、 Z^{22} 、 r_1 、 r_2 は前記式(R2-5)と同じ)などが好ましく挙げられる。

[0162] (R2-6)の具体例としては、

[化77]



(式中、Z²³、r₃は前記式(R2-6)と同じ)などが好ましく挙げられる。

[0163] Z²¹、Z²²およびZ²³の具体例としては、たとえば水素原子、フッ素原子、メチル基など

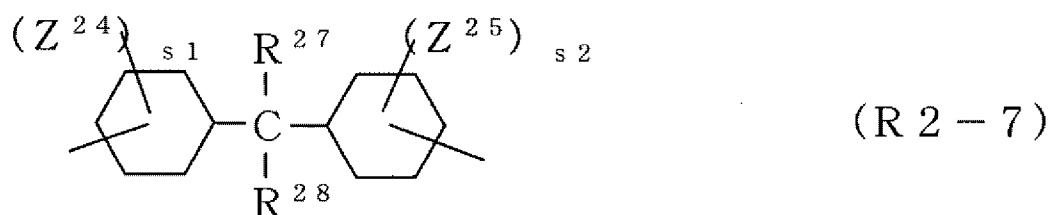
が例示できる。

[0164] これらの芳香族環状構造を有する2価以上の有機基は、耐熱性と機械的特性に優れる点で好ましく、ガラス転移点を高く設定でき、その結果、たとえば発光(増幅)強度、発光(増幅)効率を向上できる点で好ましい。

[0165] (a1-3)脂肪族環状(単環または多環)構造を有するn価の有機基:

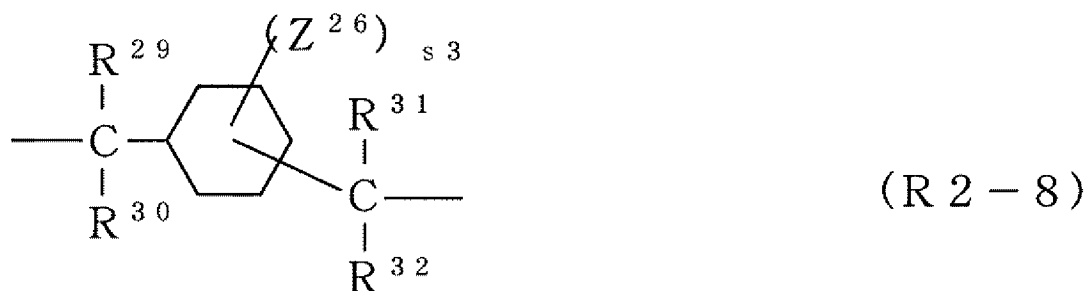
具体的には、式(R2-7):

[化78]



(式中、 R^{27} および R^{28} は同じかまたは異なり、炭素数1~5のアルキル基または炭素数1~5の含フッ素アルキル基; Z^{24} および Z^{25} は同じかまたは異なり、炭素数1~5のアルキル基、炭素数1~5の含フッ素アルキル基、官能基、水素原子またはハロゲン原子; $s1$ および $s2$ は同じかまたは異なり、1~4の整数)で表わされる部位を含む2価の有機基、または式(R2-8):

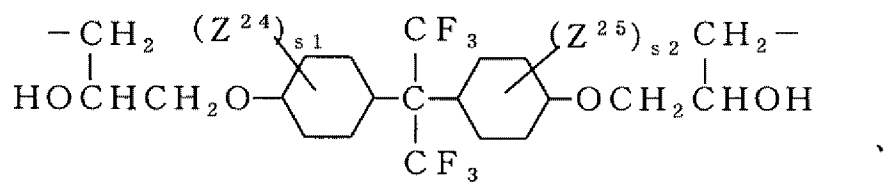
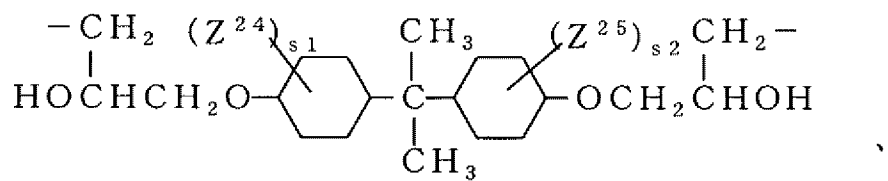
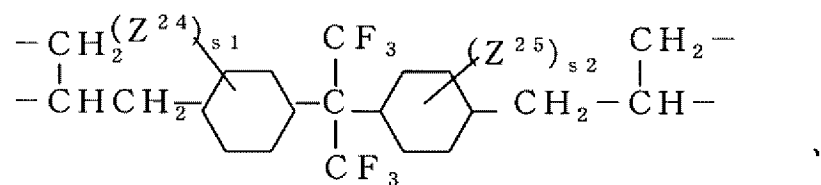
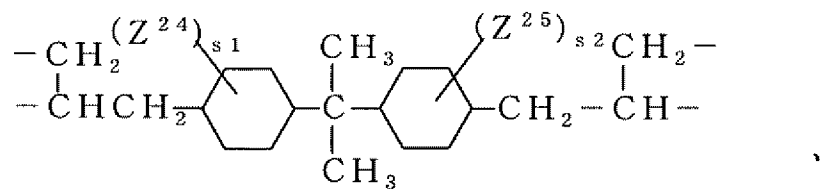
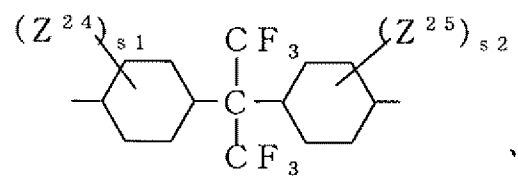
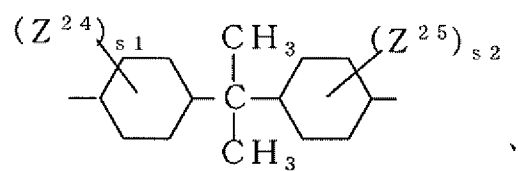
[化79]



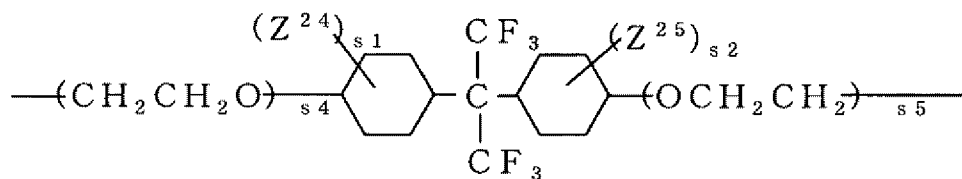
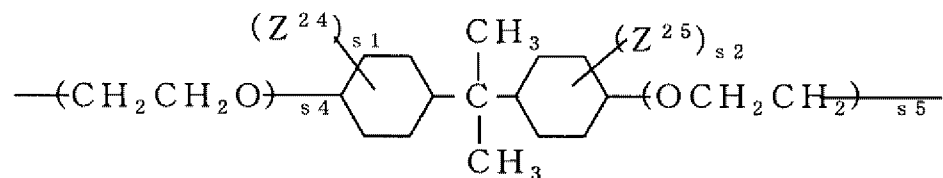
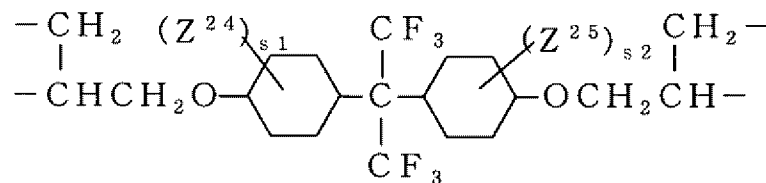
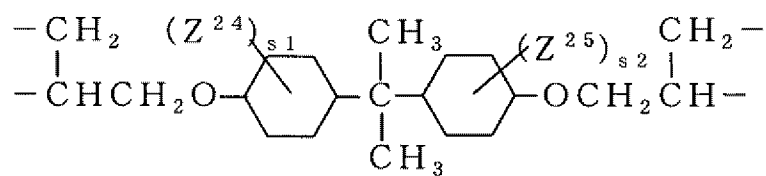
(式中、 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{31} および R^{32} は同じかまたは異なり、炭素数1~5のアルキル基または炭素数1~5の含フッ素アルキル基; Z^{26} は炭素数1~5のアルキル基、炭素数1~5の含フッ素アルキル基、官能基、水素原子またはハロゲン原子; $s3$ は1~4の整数)で表わされる部位を含む2価の有機基があげられる。

[0166] 式(R2-7)の具体例としては、

[化80]



[化81]

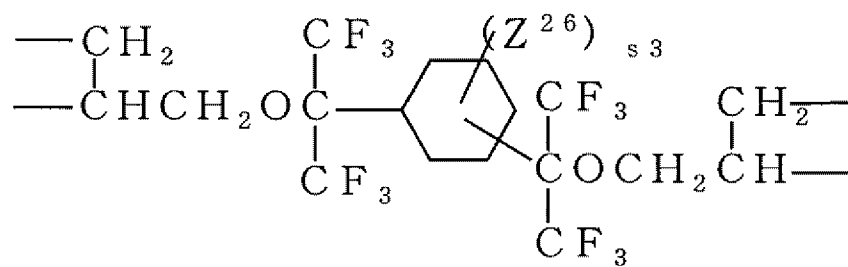
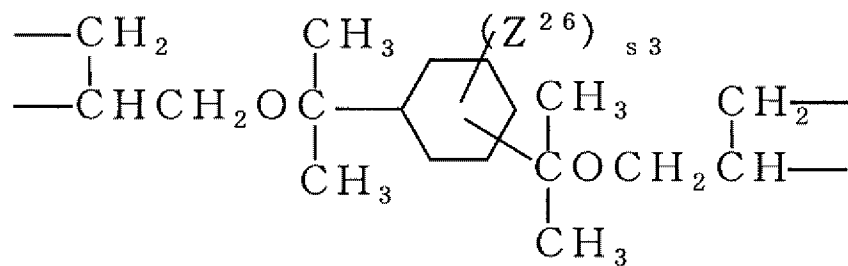
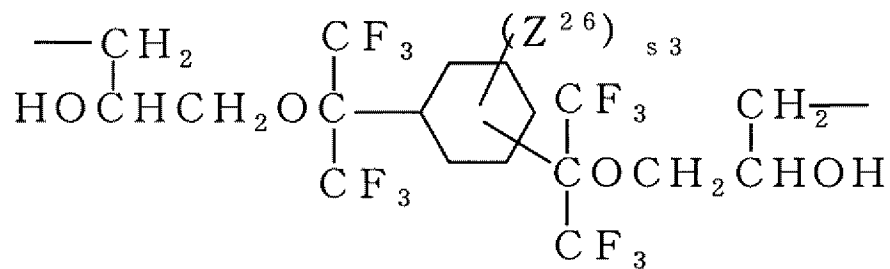
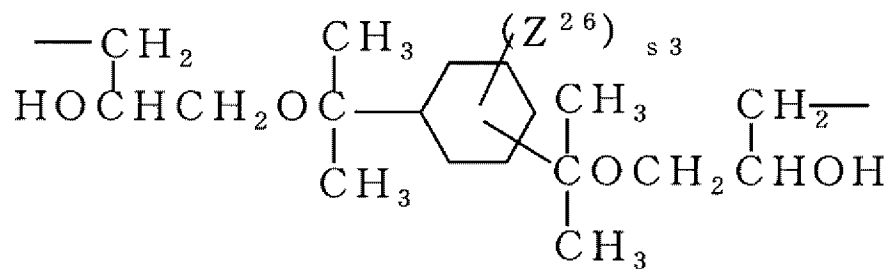
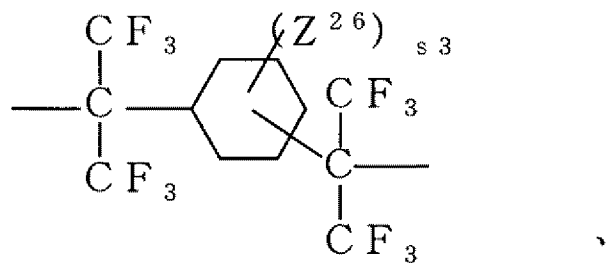
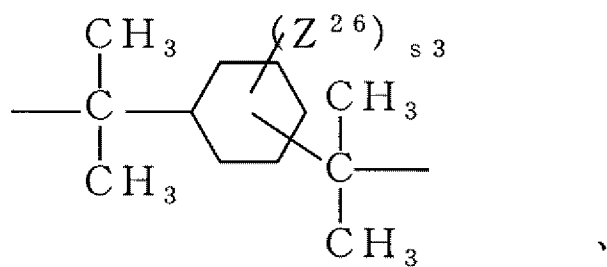


(式中、s4、s5は同じかまたは異なり、1～10の整数； Z^{24} 、 Z^{25} 、s1、s2は前記式(R2-7)と同じ)

などが好ましく挙げられる。

[0167] (R2-8)の具体例としては、

[化82]



(式中、 Z^{26} 、 $s3$ は前記式(R2-8)と同じ)などが好ましく挙げられる。

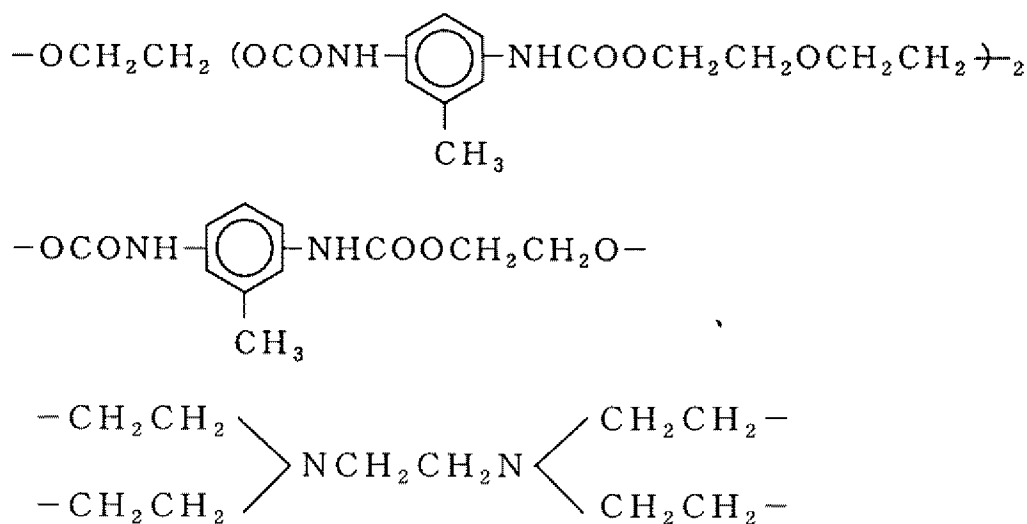
[0168] Z^{24} 、 Z^{25} および Z^{26} の具体例としては、たとえば水素原子、フッ素原子、メチル基などが例示できる。

[0169] これらの脂肪族環状構造を有する二価以上の有機基は、ガラス転移温度を高く設定でき、耐熱性、機械的特性に優れる点で好ましい。また、たとえば発光の励起光に通常に用いられる紫外光に対して、透明性が高い点で好ましく、結果的に発光(増幅)強度、発光(増幅)効率を向上できるため特に好ましい。また、耐紫外線性にも優れる点で好ましい。

[0170] (a1-4)ウレタン結合を含む n 価の有機基

具体的には、

[化83]



などの有機基が挙げられる。

[0171] 式(2)の R^{15} は同じかまたは異なり、結合手または炭素数1~50、好ましくは炭素数1~30の水素原子の一部または全てがフッ素原子に置換されていてもよい2価の有機基であり、 n 価の有機基 R^{16} とアクリロイル基とを連結するスペーサーとして働く。 R^{16} が必要なフッ素含有率を有している場合は、単に結合手であってもよい。

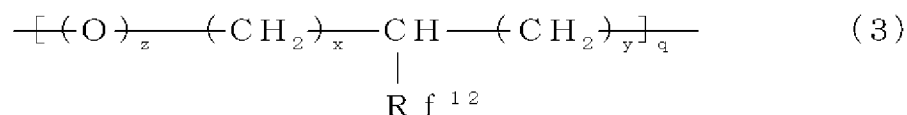
[0172] R^{15} は、その水素原子の一部または全てがフッ素原子に置換されている含フッ素有機基であることが、フッ素含有率を高める点から好ましい。

[0173] 特に、側鎖に1価の含フッ素有機基を有する2価の含フッ素有機基であることが、高

フッ素含有率で液状組成物を形成できる点から好ましい。側鎖を形成する1価の含フッ素有機基としては、フッ素含有率が50質量%以上、さらには60質量%以上、特に70質量%以上であることが、フッ素含有率を高める点から好ましい。上限はパーフルオロ有機基のフッ素含有率である。

[0174] R¹⁵の好ましい構造としては、式(3)：

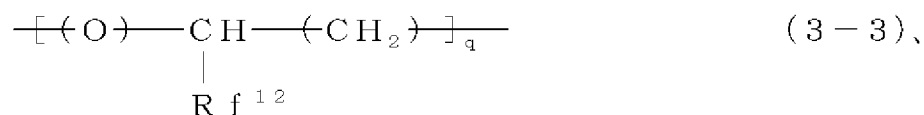
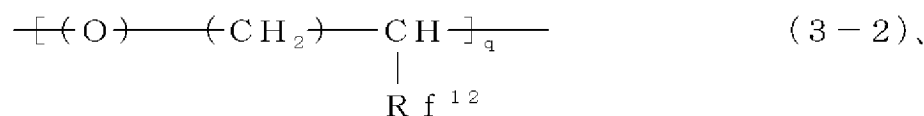
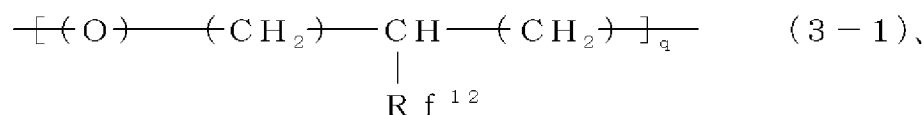
[化84]



(式中、Rf¹²は炭素数1～19の含フッ素有機基；z、xおよびyは同じかまたは異なり、0または1；qは1～10の整数)で表される炭素数2～50の含フッ素有機基であることが、フッ素含有率を高め、かつ粘度を下げる点から好ましい。

[0175] 具体的には、

[化85]

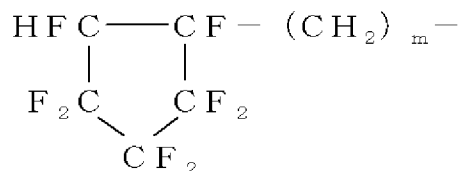
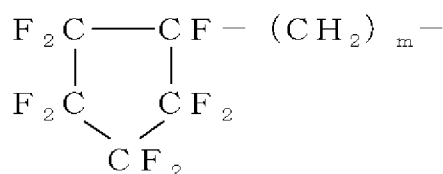


(式中、 Rf^{12} および q は式(3)と同じ)

があげられ、特に合成が容易な点、液状組成物になりやすい点から式(3-2)および(3-3)が好ましい。 q は1~2が、硬化物の耐熱性が向上する点から好ましい。

[0176] Rf^{12} は炭素数1~19の1価の含フッ素有機基であり、他の溶剤との分散性が良好な点から好ましくは含フッ素炭化水素基、さらには含フッ素脂肪族炭化水素基である。

[0177] より具体的には、 $F(CF_2)_n(CH_2)_m-$ 、 $(CF_3)_2CF(CH_2)_m-$ 、 $(CF_3)_2CF(CF_2)_n(CH_2)_m-$ 、 $H(CF_2)_n(CH_2)_m-$ 、 $F(CF_2)_n(CF_2CH_2)_l(CH_2)_m-$ 、 $(CF_3)_2CF(CF_2)_n(CF_2CH_2)_l(CH_2)_m-$ 、 $H(CF_2)_n(CF_2CH_2)_l(CH_2)_m-$ 、
[化86]



(式中、 n 、 m および l は同じかまたは異なり、0~12の整数。ただし、全てが0となることはない)

などがあげられる。

[0178] さらに具体的には、 $F(CF_2)_2-CH_2-$ 、 $F(CF_2)_4-CH_2-$ 、 $F(CF_2)_6-CH_2-$ 、 $(CF_3)_2CF-CH_2-$ 、 $(CF_3)_2CF(CF_2)_4-CH_2-$ 、 $H(CF_2)_4-CH_2-$ 、 $F(CF_2)_4(CF_2CH_2)_2-CH_2-$ などが好ましく例示できる。

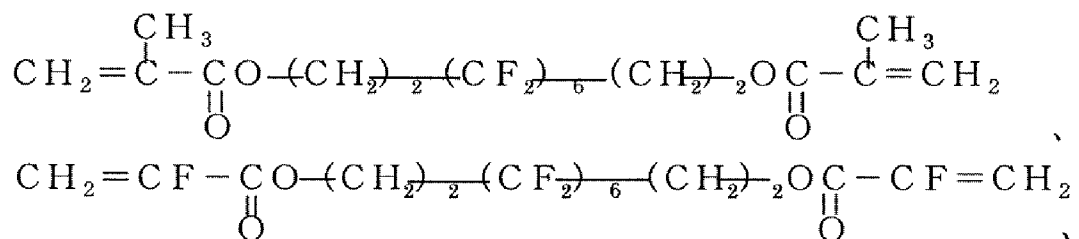
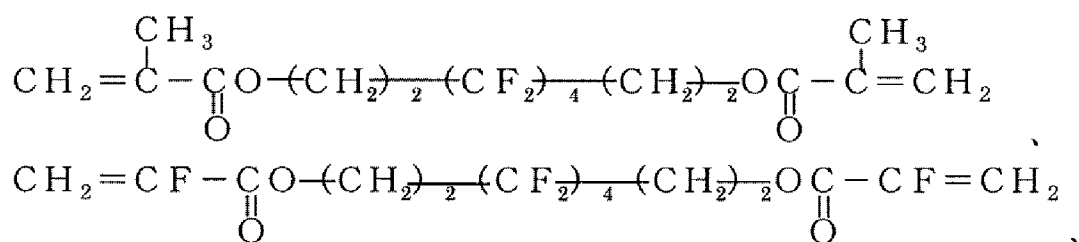
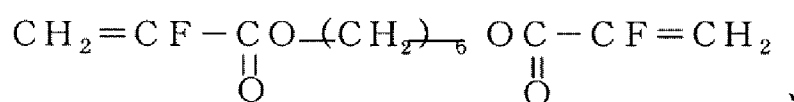
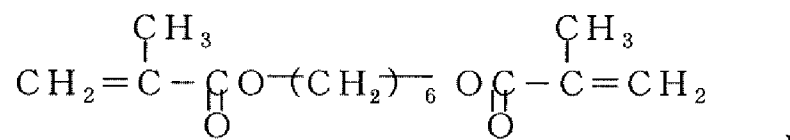
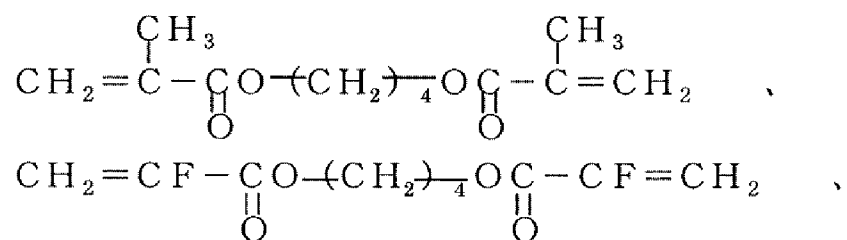
[0179] これらのうち、硬化物の耐熱性が良好で、他の溶剤との分散性も優れる点から、 $F(CF_2)_4-CH_2-$ 、 $(CF_3)_2CF-CH_2-$ が好ましい。

[0180] 式(2)において、 R^{15} は $n(=2\sim7)$ 個存在し、同じでも異なってもよい。しかし、同一である方が合成の点で有利である。

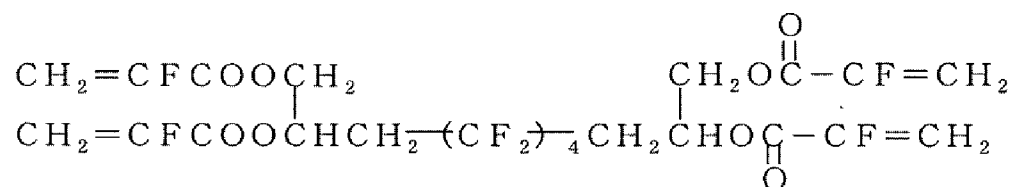
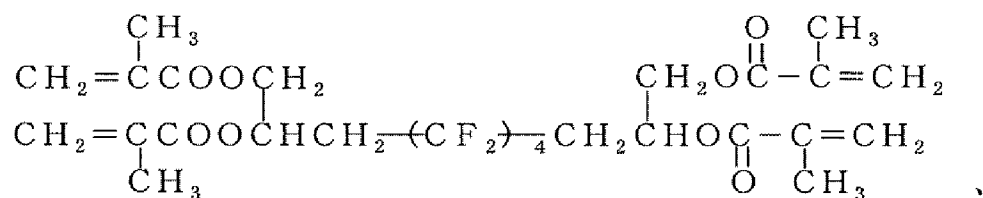
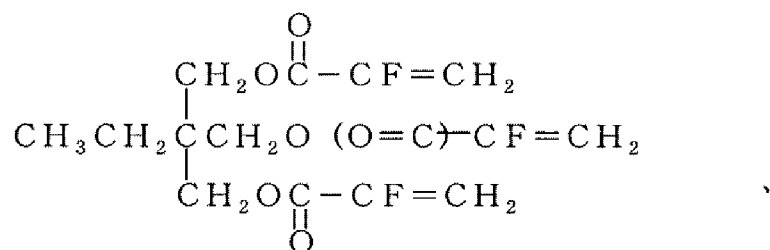
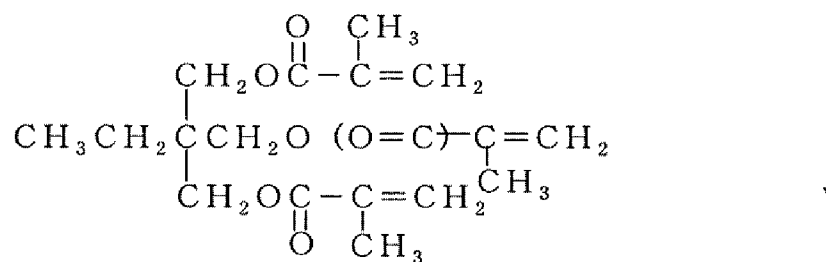
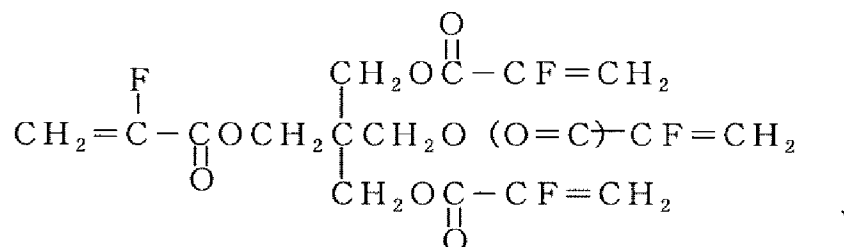
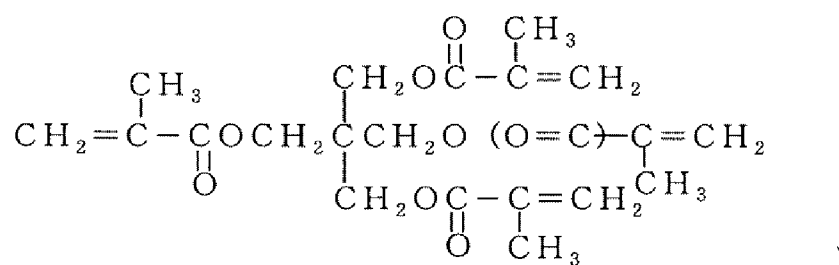
[0181] 以下に式(2)で示される多官能アクリレート在具体例を例示する。

[0182] R^{15} が結合手のものとしては、たとえば

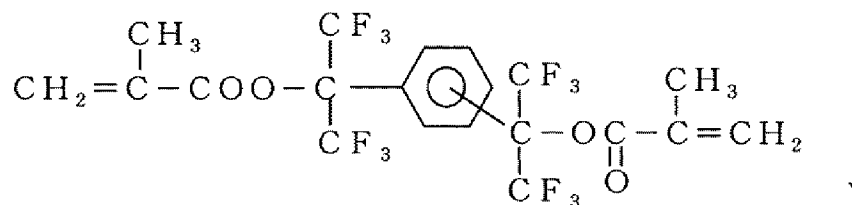
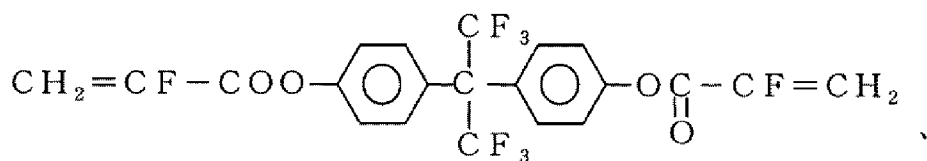
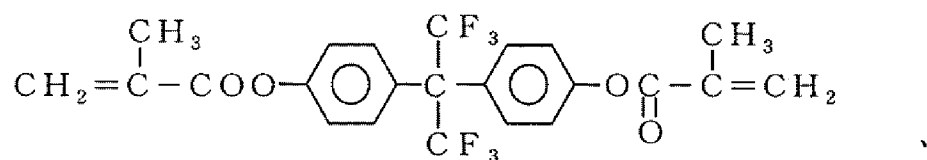
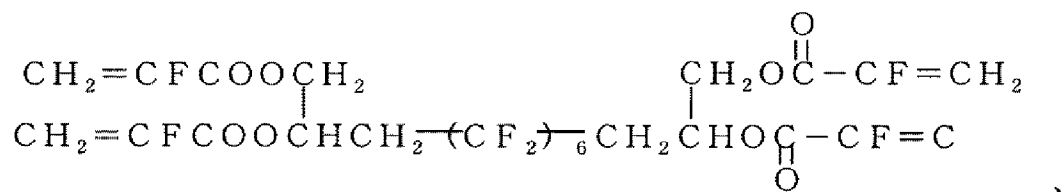
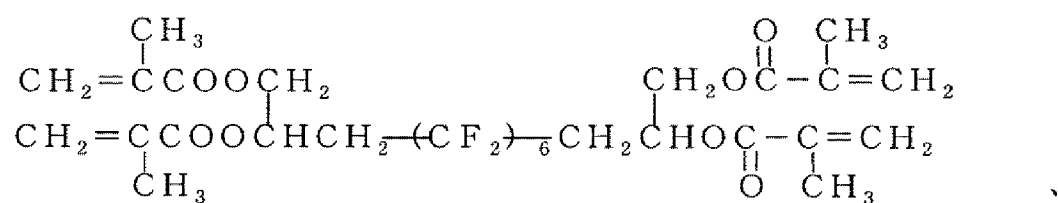
[化87]



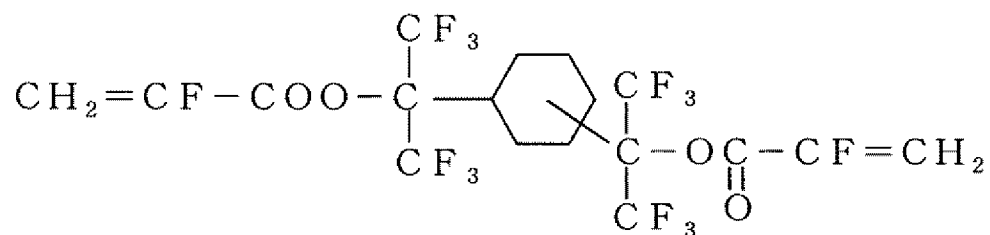
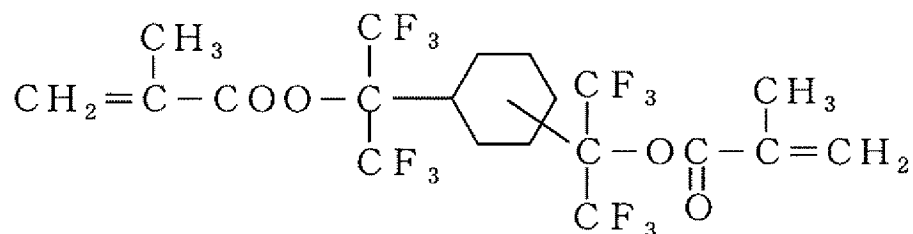
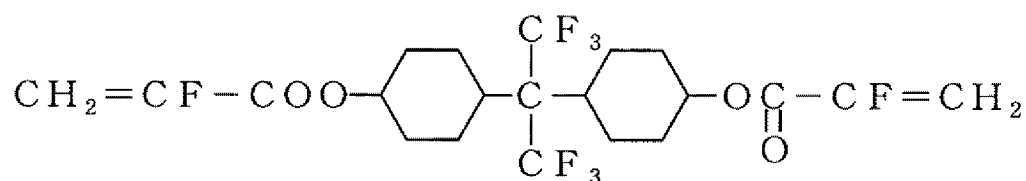
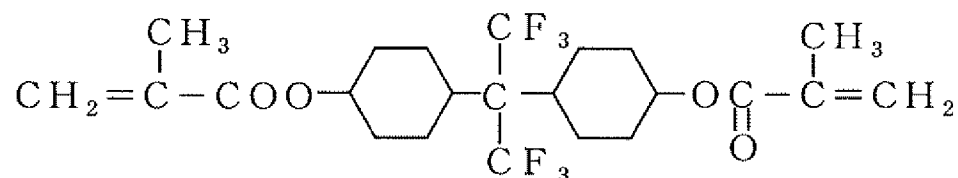
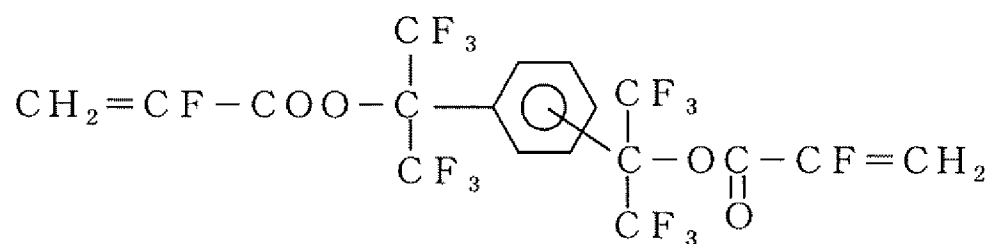
[化88]



[化89]



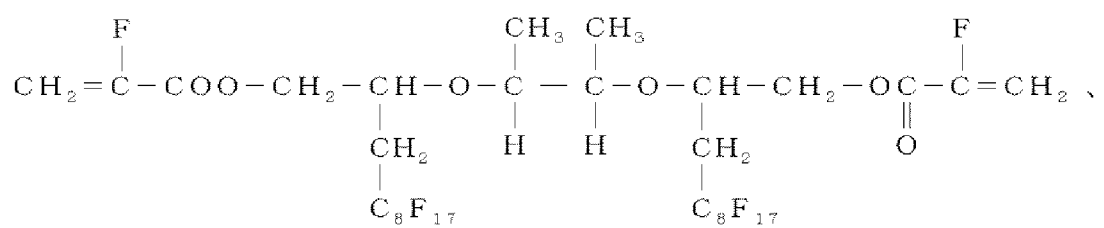
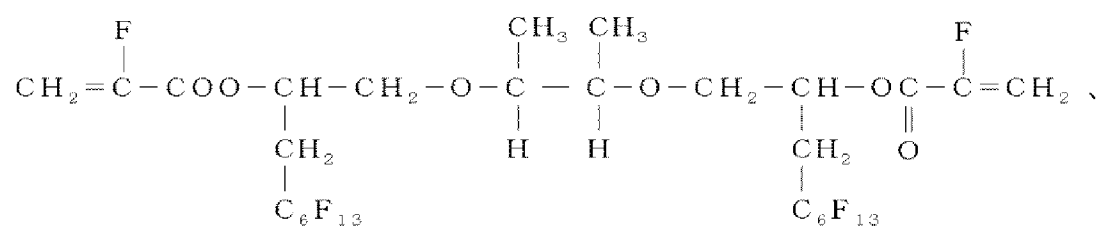
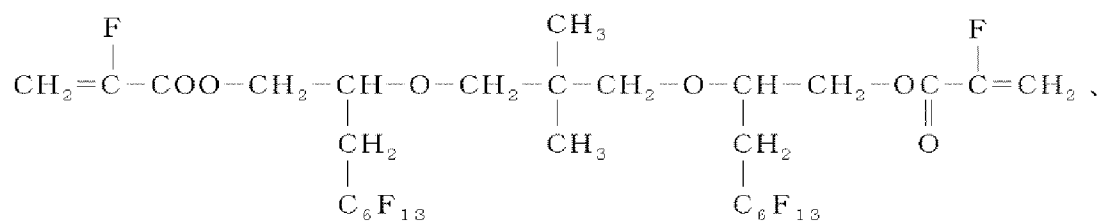
[化90]



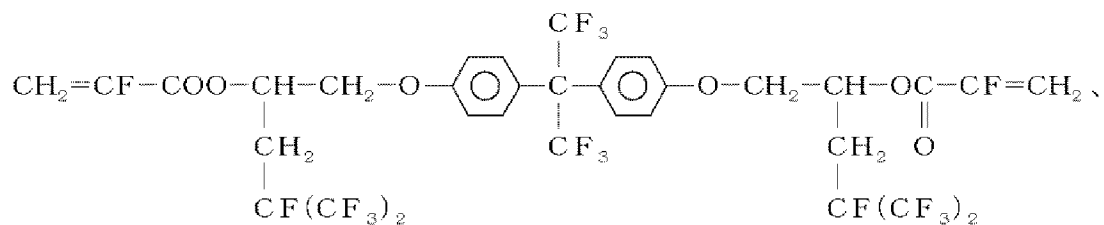
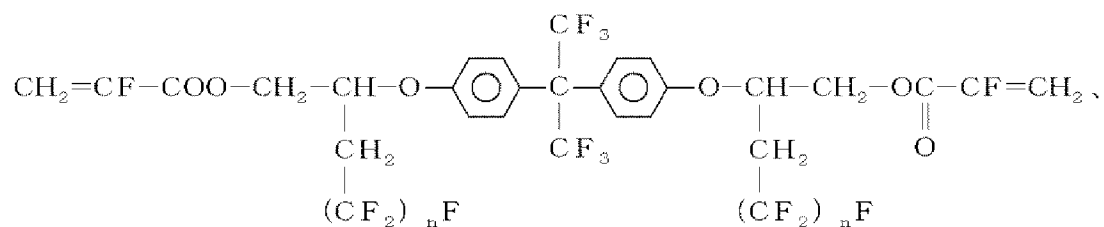
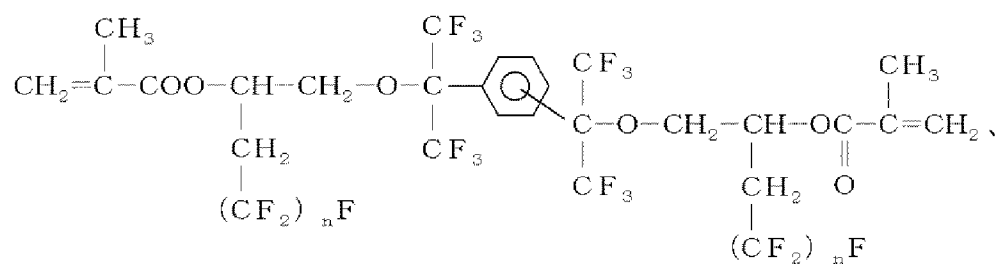
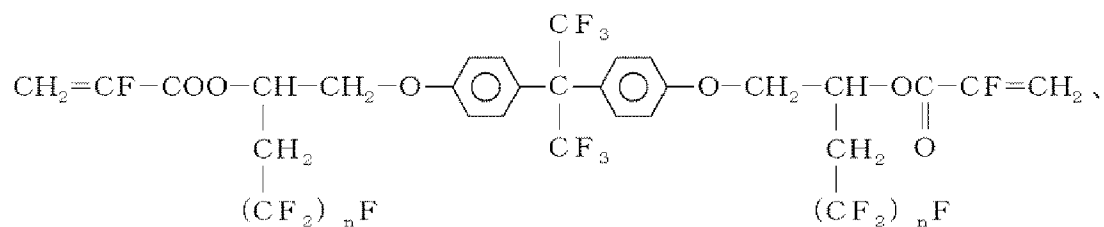
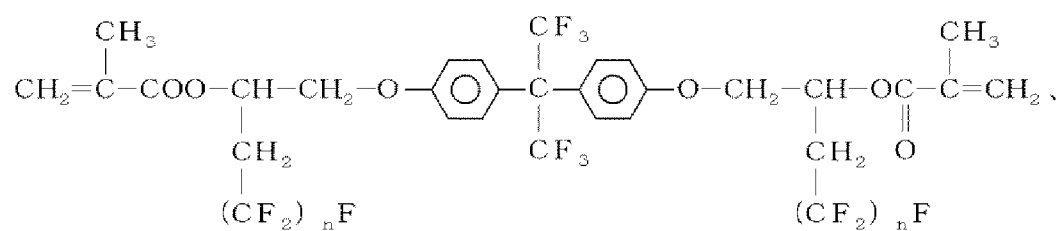
などの多官能アクリレート化合物が好ましく挙げられる。

[0183] R^{15} が結合手でないものとしては、たとえば

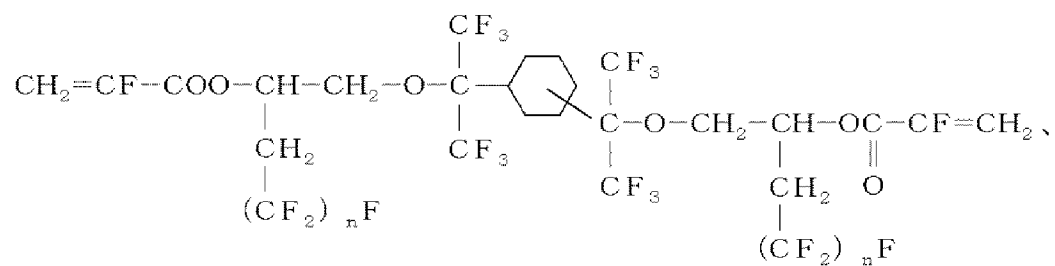
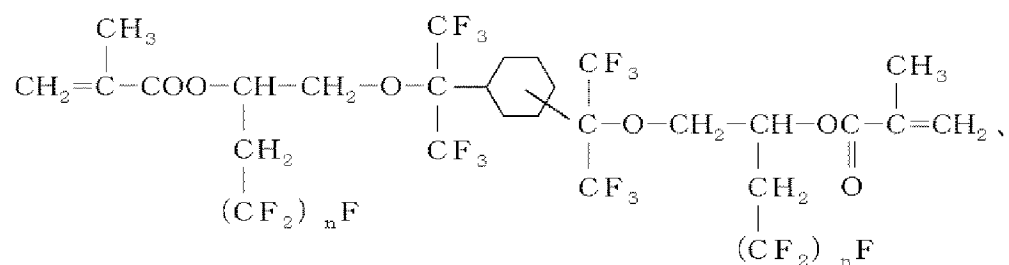
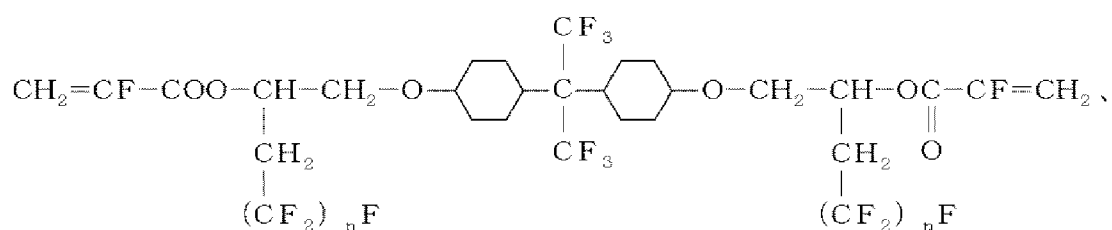
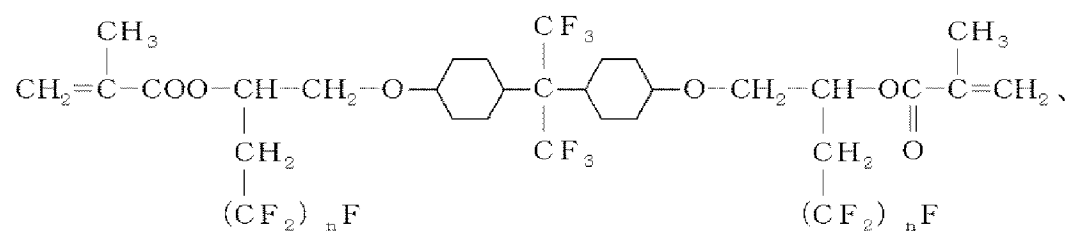
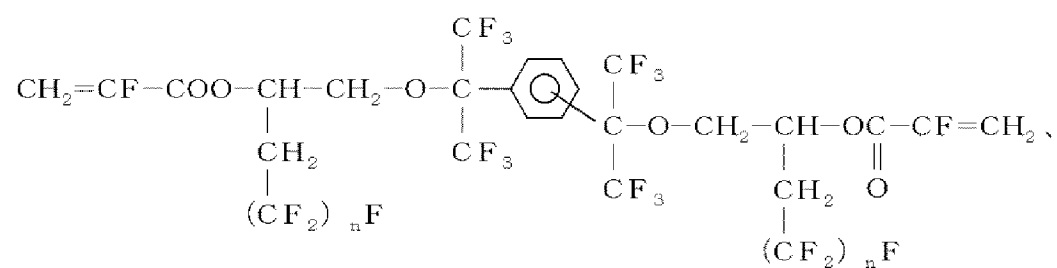
[化91]



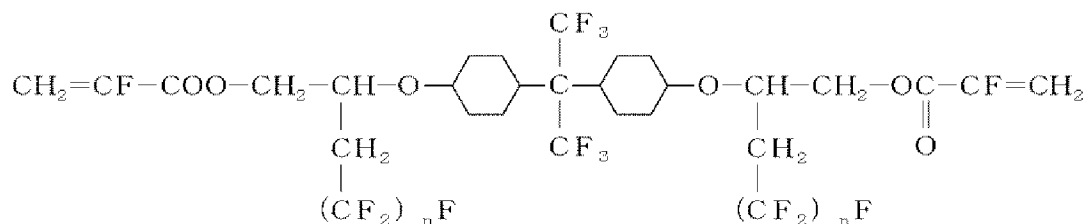
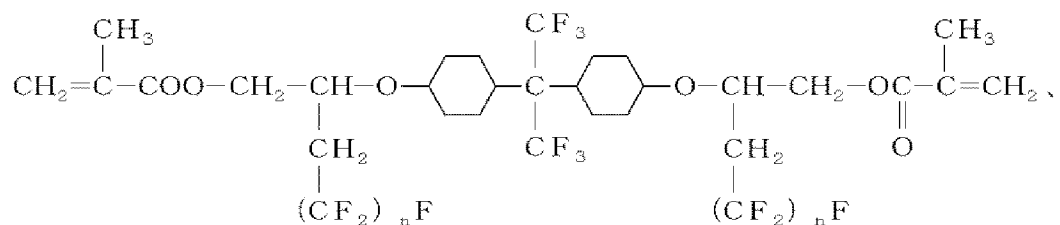
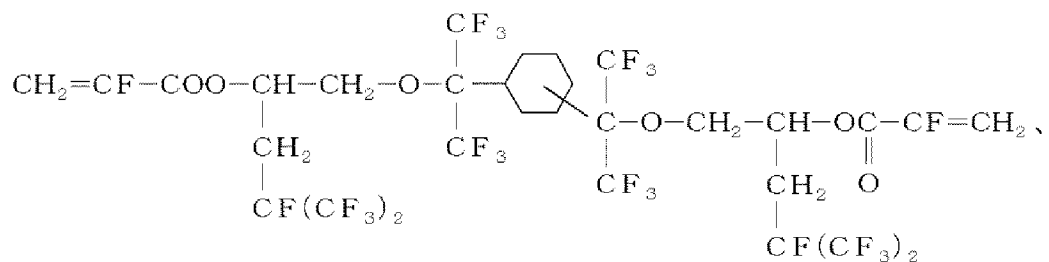
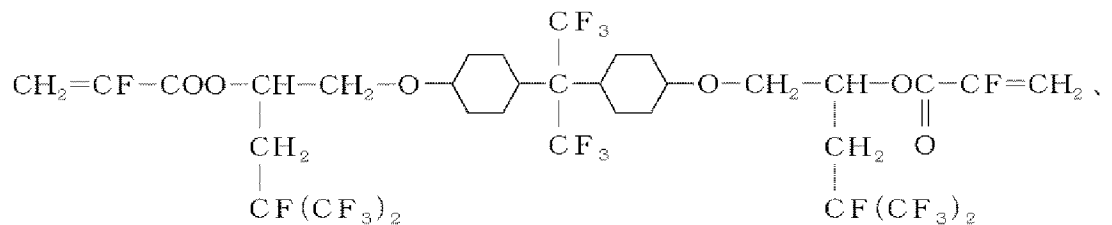
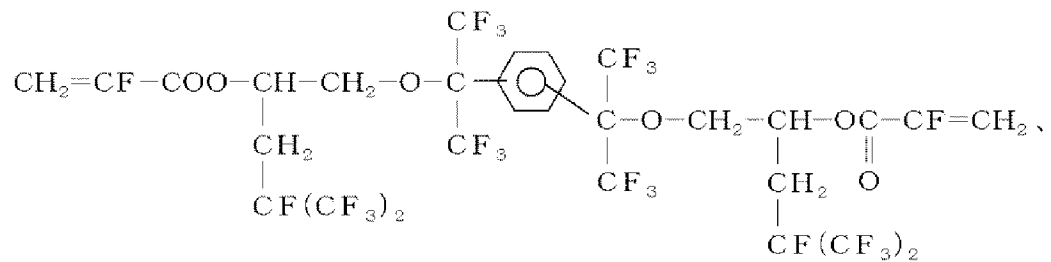
[化92]



[化93]



[化94]



(n = 4、6 または 8)

などの多官能アクリレート化合物が好ましく挙げられる。

[0184] なかでも、

(1) 35℃での粘度が100,000mPa・秒以下、および

(2) 式(2)で表される化合物の硬化物のガラス転移温度が70℃以上

である多官能アクリレート化合物は、室温で液状であるため、無機蛍光体微粒子の分

散性に優れ、また、硬化物のガラス転移温度が高いため、耐熱性に優れるため特に好ましい。

このような化合物の具体例としては、前述の具体例の中の R^{15} が結合手でないものの例示をそのままあげることができる。

[0185] 以上、説明してきた、フッ素含有量が15質量%以上の単官能、および多官能アクリレートの他に、フッ素含有量が15質量%未満の単官能、および多官能アクリレートを、単量体合計のフッ素含有量が15質量%以上になる範囲で添加してもかまわない。フッ素含有量が15質量%未満の単官能アクリレートは前述の例がそのまま引用できる。フッ素含有量が15質量%未満の多官能アクリレートは前記多官能アクリレート(2)のうちのフッ素含有率が15質量%未満の多官能アクリレートが例示できる。

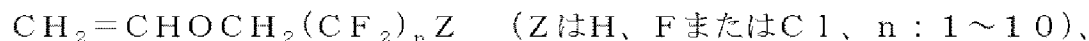
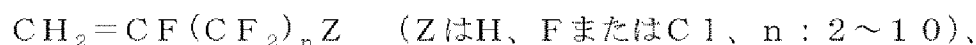
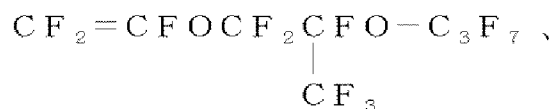
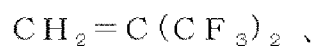
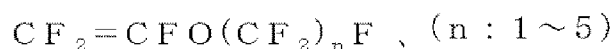
[0186] 含フッ素単量体(a)に加えて、得られる光機能性含フッ素重合体硬化物(材料)のフッ素含有率が15質量%以上になることを条件に、他の単量体を共重合してもよい。

[0187] そうした共重合可能な他の単量体としては、たとえばつぎのものがあげられる。

[0188] (i)含フッ素エチレン性単量体

含フッ素エチレン性単量体の具体例としては、

[化95]



などの単量体が好ましくあげられる。

[0189] これらの単量体は共重合反応性に優れ、ガラス転移点の制御の点で好ましい。またこれらの中で特にパーフルオロ構造のものは透明性の観点で好ましい。

[0190] (ii)非フッ素系エチレン性単量体

非フッ素系エチレン性単量体の具体例としては、つぎのものが例示できる。

[0191] α オレフィン類:

エチレン、プロピレン、ブテン、塩化ビニル、塩化ビニリデンなど

[0192] ビニルエーテル系またはビニルエステル系単量体:

$\text{CH}_2=\text{CHOR}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHOCOR}$ (R:炭素数1~20の炭化水素基) など

[0193] アリル系単量体:

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{COOH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$ など

[0194] アリルエーテル系単量体:

[化96]

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OR}$ (R:炭素数1~20の炭化水素基) 、

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 、

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\underset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{CH}}}\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\underset{\text{OH}}{\underset{\text{OH}}{\text{CH}}}\text{CH}_2$ など

[0195] アクリル系またはメタクリル系単量体:

アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類のほか、無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸エステル類など

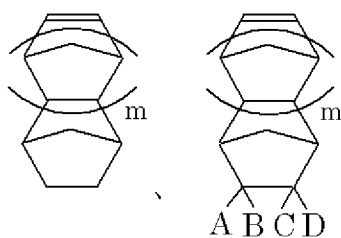
[0196] これらの単量体は溶剤溶解性の向上、基材密着性の向上の観点から好ましい。

[0197] (iii)非フッ素系脂環式単量体

前述の含フッ素エチレン性単量体または非フッ素エチレン性単量体(前述の(i)、(ii))に加えて、さらに脂環式単量体を共重合してもよく、それによって高ガラス転移点化、高硬度化が図られるので好ましい。

[0198] 脂環式単量体の具体例としては、

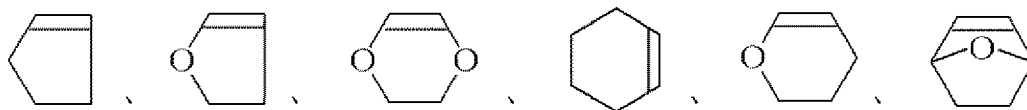
[化97]



(式中、mは0~3の整数;A、B、CおよびDは同じかまたは異なり、H、F、Cl、COO

H、 CH_2OH または炭素数1～5のパーフルオロアルキル基など)で示されるノルボルネン誘導体、

[化98]



などの脂環式単量体や、これらに置換基を導入した誘導体などがあげられる。

[0199] 第2の発明で使用する無機蛍光体微粒子(b)は、第1の発明で説明した無機蛍光体微粒子(B)が採用できる。

[0200] 含フッ素単量体(a)と無機蛍光体微粒子(b)の質量比(a)/(b)は、1/99～99.99/0.01の範囲にある。含フッ素単量体(a)が少なくなると組成物の粘度が上がり、操作性が低下したり、硬化特性が悪くなる。また、無機蛍光体微粒子(b)が少なくなると、光機能性の発現が顕著ではなくなる。(a)/(b)は3/97以上、さらには20/80以上であり、また99/1以下であることが好ましい。

[0201] 重合開始剤(c)は、0.01質量%以上で10質量%以下配合されていることが好ましい。

[0202] 重合開始剤(c)としては、活性エネルギー線を照射する硬化方法に使用する活性エネルギー線硬化開始剤(c1)、ラジカル重合による硬化法に使用するラジカル重合開始剤(c2)があげられる。

[0203] 活性エネルギー線硬化開始剤(c1)は、活性エネルギー線に曝されることによって初めてラジカルやカチオンなどを発生し、単量体の重合性炭素－炭素二重結合の重合(硬化反応)を開始させる触媒として働くものであり、通常、紫外光線でラジカルやカチオンを発生させるもの、特にラジカルを発生するものが汎用される。

[0204] 活性エネルギー線としては、350nm以下の波長領域の電磁波、つまり紫外光線、X線、γ線などのほか電子線があげられ、好ましくは紫外光線が用いられる。活性エネルギー線の照射のみでも硬化反応は生起するが、効率よく多官能含フッ素化合物を硬化させるために、通常、活性エネルギー線硬化開始剤を用いる。

[0205] 本発明における活性エネルギー線硬化開始剤(c1)は、該化合物の炭素－炭素二重結合の種類(ラジカル反応性か、カチオン反応性か)、使用する活性エネルギー線

の種類(波長領域など)、照射強度などによって適宜選択されるが、一般に紫外線領域の活性エネルギー線を用いてラジカル反応性の炭素－炭素二重結合を有する該化合物を硬化させる開始剤としては、たとえばつぎのものが例示できる。

[0206] (アセトフェノン系)

アセトフェノン、クロロアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、ヒドロキシアセトフェノン、 α -アミノアセトフェノンなど

[0207] (ベンゾイン系)

ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンジルジメチルケタールなど

[0208] (ベンゾフェノン系)

ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、ヒドロキシ-プロピルベンゾフェノン、アクリル化ベンゾフェノン、ミヒラーケトンなど

[0209] (チオキサノン類)

チオキサノン、クロロチオキサノン、メチルチオキサノン、ジエチルチオキサノン、ジメチルチオキサノンなど

[0210] (その他)

ベンジル、 α -アシルオキシムエステル、アシルホスフィンオキサイド、グリオキシエステル、3-ケトクマリン、2-エチルアンスラキノン、カンファーキノン、アンスラキノンなど

[0211] また、必要に応じてアミン類、スルホン類、スルフィン類などの公知の光開始助剤を添加してもよい。

[0212] また、カチオン反応性の炭素－炭素二重結合を有する該化合物を硬化させる開始剤としては、つぎのものが例示できる。

[0213] (オニウム塩)

ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ピリジニウム塩など

[0214] (スルホン化合物)

β -ケトエステル、 β -スルホニルスルホンとこれらの α -ジアゾ化合物など

[0215] (スルホン酸エステル類)

アルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネートなど

[0216] (その他)

スルホンイミド化合物類、ジアゾメタン化合物類など

[0217] 活性エネルギー線硬化開始剤(c1)の量は、官能基を有する化合物の全量に対して通常、下限は0.1質量%、好ましくは0.2質量%、より好ましくは0.3質量%、特に好ましくは0.5質量%であり、上限は15質量%、好ましくは10質量%、より好ましくは8質量%、特に好ましくは7質量%である。

[0218] つぎに、ラジカル重合開始剤(c2)について説明する。

[0219] ラジカル重合を開始させる方法としては、たとえば公知のラジカル重合開始剤を使用して、加熱によってラジカルを発生させる方法が好ましい。

[0220] ラジカル重合開始剤(c2)としては、公知のパeroxide類、アゾ系開始剤などが利用できる。

[0221] ラジカル重合開始剤(c2)としては、パeroxide類、アゾ系開始剤などが利用できる。

[0222] パeroxide類としては、たとえばn-プロピルパeroxidizerボネート、i-プロピルパeroxidizerボネート、n-ブチルパeroxidizerボネート、t-ブチルパeroxidizerボネート、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)パeroxidizerボネートなどのパeroxidizerボネート類; α , α' -ビス(ネオデカノイルパオキシ)ジイソプロピルベンゼン、クミルパオキシネオデカノエート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパオキシネオデカノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパオキシネオデカノエート、t-ヘキシルパオキシネオデカノエート、t-ブチルパオキシネオデカノエート、t-ヘキシルパオキシピバレート、t-ブチルパオキシピバレート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパオキシ-2-エチルヘキサノエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(2-エチルヘキサノイルパオキシ)ヘキサン、t-ヘキシルパオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパオキシ-2-エチルヘ

キサノエート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、*t*-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ブチルパーオキシマレイックアシッド、*t*-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシラウレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(*m*-トルオイルパーオキシ)ヘキサン、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート、*t*-ヘキシルパーオキシベンゾエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(ベンゾイル)ヘキサン、*t*-ブチルパーオキシアセテート、*t*-ブチルパーオキシ-*m*-トルレートとパーオキシベンゾエートの混合物、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-*t*-ブチルパーオキシイソフタレートなどのオキシパーエステル類;イソブチルパーオキサイド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ステアロイルパーオキサイド、サクシニクアシッドパーオキサイド、*m*-トルオイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイドなどのジアシルパーオキサイド類;1, 1-ビス(*t*-ヘキシルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(*t*-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)-2-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2, 2-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ブタン、*n*-ブチル-4, 4-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)バレレート、2, 2-ビス(4, 4-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパンなどのパーオキシケタール類; α , α' -ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、ジクミルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、*t*-ブチルクミルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3などのジアルキルパーオキサイド類;P-メンタンハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、*t*-ブチルハイドロパーオキサイドなどのハイドロパーオキサイド類;過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウムなどの過硫酸塩類;その他、過塩素酸類、過酸化水素などがあげられる。

[0223] また、フッ素原子を有するパーオキサイド類も利用可能であり、含フッ素ジアシルパ

ーオキサイド類、含フッ素パーオキシジカーボネート類、含フッ素パーオキシジエステル類、含フッ素ジアルキルパーオキサイド類から選ばれる1種または2種以上が好ましい。なかでも例えば、ペンタフルオロプロピオノイルパーオキサイド($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO}$)₂、ヘプタフルオロブチリルパーオキサイド($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COO}$)₂、7H-ドデカフルオロヘプタノイルパーオキサイド($\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COO}$)₂などのジフルオロアシルパーオキサイド類が好ましくあげられる。

[0224] アゾ系ラジカル重合開始剤としては、たとえば2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-シクロプロピルプロピオニトリル)、2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル、2, 2'-アゾビス[2-(ヒドロキシメチル)プロピオニトリル]、4, 4'-アゾビス(4-シアノペンテン酸)などがあげられる。

[0225] ラジカル重合開始剤としては、なかでも、パーオキシジカーボネート類、ジフルオロアシルパーオキサイド類、オキシパーエステル類、過硫酸塩類などが好ましい。

[0226] ラジカル重合開始剤の使用量は、使用する全単量体の合計1モルに対して、下限は0.0001モル、好ましくは0.01モル、より好ましくは0.03モル、特に好ましくは0.05モルであり、上限は0.9モル、好ましくは0.5モル、より好ましくは0.1モル、特に好ましくは0.08モルである。

[0227] ラジカル重合開始剤(c2)の量は、官能基を有する化合物の全量に対して通常、下限は0.01質量%、好ましくは0.05質量%、より好ましくは0.1質量%、特に好ましくは0.5質量%であり、上限は10質量%、好ましくは7質量%、より好ましくは5質量%、特に好ましくは3質量%である。

[0228] 硬化性組成物に調製するとき、必ずしも溶媒は必要ないが、使用することを除外するものではない。

[0229] 使用可能な溶媒としては、たとえばメチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのセロソルブ系溶剤; ジエチルオキサレート、ピルビン酸エチル、エチル-2-ヒドロキシブチレート、エチルアセトアセテート、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸プロピル、酢酸アミル、酪酸エチル、酪酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシブ

ロピオン酸エチル、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル、2-ヒドロキシイソ酪酸エチルなどのエステル系溶剤；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールジメチルエーテルなどのプロピレングリコール系溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘキサノン、シクロヘキサノン、メチルアミノケトン、2-ヘプタノンなどのケトン系溶剤；メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、イソペンチルアルコールなどのアルコール系溶剤；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類あるいはこれらの2種以上の混合溶剤などがあげられる。

- [0230] 第2の発明の硬化性の光機能性組成物は、重合し硬化することにより透明性に優れ、無機蛍光体微粒子の蛍光特性を効率よく惹き出し得る硬化物を提供できる。
- [0231] また、本発明は、好ましくはフッ素含有率が15質量%以上の含フッ素重合体が架橋構造を形成しているもの(含フッ素重合体架橋体(I))が好ましい。
- [0232] 含フッ素重合体架橋体(I)は、第1の発明における含フッ素重合体(A)を架橋させた架橋体(I-1)であってもよいし、第2の発明において使用する含フッ素単量体(a)を重合し架橋した架橋体(I-2)であってもよい。
- [0233] 含フッ素重合体(A)を架橋させた架橋体(I-1)を得る方法としては、たとえば活性エネルギー線の照射、放射線の照射等といった方法が例示できる。
- [0234] また含フッ素単量体(a)を重合し架橋した架橋体(I-2)は第2の発明で説明した重合方法により製造できる。
- [0235] 架橋体構造が含フッ素重合体(A)中にあると、分子運動が制限され、その結果、分散していた無機蛍光体微粒子(B)が再凝集しにくくなる点で好ましい。また、含フッ素重合体(A)自体の耐熱性が向上する点で好ましい。さらに、たとえば発光強度、発光効率なども向上する。
- [0236] 無機蛍光体微粒子(B)をフッ素含有率が15質量%以上の含フッ素重合体(A)に含有させる方法には特に制限はない。無機蛍光体微粒子(B)を含フッ素重合体(A)

に分散させるか、あるいは第2の発明である無機蛍光体微粒子(b)が分散した硬化性組成物を硬化させてもよい。

[0237] 無機蛍光体微粒子(B)を含むフッ素重合体(A)に分散させる方法としては、たとえば、(1)含フッ素重合体(A)を溶剤に溶解して調製した溶液に無機蛍光体微粒子(B)を添加して混合した後、溶剤を除去する方法、または(2)含フッ素重合体(A)と無機蛍光体微粒子(B)を熔融混練する方法などがあげられる。これらの方法のうち、(1)の方法は分散性が優れる点で好ましい。(2)の方法で用いる熔融混合する装置としては、混合ロール、バンバリーミキサー、ブラベンダーミキサー、押出機などがあげられるが、なかでも押出機が、混練力がより大きく、ブレンド時に分散性の向上がより一層期待できる点で、また、組成物の製造時の生産性が良好である点で好ましい。押出機としては、単軸または二軸以上のスクリューを有するものなどが使用できるが、特に二軸押出機を使用するのが、より混練力が大きいためより分散性のよい組成物がえられる点で、また、混練力を自由に制御できる点で好ましい。

[0238] 本発明の光機能性組成物は、無機蛍光体微粒子の光特性を利用する種々の分野で、その特性を生かす材料として利用できる。たとえば太陽電池の波長変更層、LED用などの発光材料、バイオチップの蛍光検出素子、レーザー用発光材料、輝尽蛍光体材料、ディスプレイ用蛍光体材料、光増幅用材料などに特に有用である。

実施例

[0239] ここで本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はかかる実施例のみに限られるものではない。

[0240] まず、本発明で使用する各種の物性およびパラメーターの測定法について、まとめて述べる。

[0241] (1)熱分解温度

熱重量計((株)島津製作所のTGA-50)を用い、窒素雰囲気の中で昇温速度10℃/minの条件で測定し、1%質量減の温度で評価する。

[0242] (2)フッ素含有率

酸素フラスコ燃焼法により試料10mgを燃焼し、分解ガスを脱イオン水20mlに吸収させ、吸収液中のフッ素イオン濃度をフッ素選択電極法(フッ素イオンメーター、オリ

オン社製 901型)で測定することにより求める(質量%)。

[0243] (3) 発光強度の測定

蛍光分光光度計(HITACHI社製のFluorescence Spectrophotometer F-4010)を用い、各サンプルの発光スペクトル(励起波長330nm)を測定し、特定波長のピーク面積(520nm～630nm)を比較し相対発光強度を測定する。

[0244] (4) 架橋体中の無機蛍光体微粒子の分散性

目視で行う。基準は、○は均一分散透明状態、×は白濁不透明状態である。

[0245] (5) 無機蛍光体微粒子の粒径分布の測定

粒径分布測定計(大塚電子、FPAR-1000)を用い(測定温度30℃、試料1mg/5ml、積算回数20回)純水分散無機蛍光体微粒子の散乱強度ヒストグラムを測定し、無機蛍光体微粒子の粒径を測定する。

[0246] (6) 無機蛍光体微粒子含有量の測定

電気炉を用いて、600℃で無機蛍光体微粒子分散フィルムを灰化し、灰化後の無機蛍光体微粒子の量から、含フッ素重合体錯体中の無機蛍光体微粒子量(質量%)を求める。この無機蛍光体微粒子の量の値を用いて、無機蛍光体微粒子の配合量に応じた架橋体中の無機蛍光体微粒子の含有量が算出される。

[0247] (7) NMR

NMR測定装置:BRUKER社製

^1H -NMR測定条件:300MHz(テトラメチルシラン=0ppm)

^{19}F -NMR測定条件:282MHz(トリクロロフルオロメタン=0ppm)

[0248] (8) 粘度

東京計器(株)製のB型粘度計にて25℃における組成物の粘度の値を採用する。

[0249] (9) 屈折率(n_D)

ナトリウムD線を光源として25℃において(株)アタゴ光学機器製作所製のアッベ屈折率計を用いて測定する。

[0250] 合成例1(メチルイソブチルケトン分散無機蛍光体($\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$)微粒子の合成)

200mlガラス製三角フラスコに、ヘプタン100mlにビス(2-エチルヘキシル)スルホはく酸ナトリウム10g、超純水1mlを混合し、これを100mlのガラス製三角フラスコ

2個に50mlずつに分割した。

[0251] 片方のヘプタン溶液には硫化ナトリウム780mg (10mmol)を溶解させ、30分間室温で攪拌した。もう片方のヘプタン溶液には酢酸マンガンを14mg (0.1mmol)、酢酸亜鉛1.47g (9.9mmol)を溶解させ、室温で30分間攪拌した。

[0252] 攪拌後、2つのヘプタン溶液を、再び200mlガラス製丸底フラスコに入れ、1時間攪拌した。攪拌後、エバポレーターを用いてヘプタンを除去し、再びメチルイソブチルケトン100mlを入れた。

[0253] このメチルイソブチルケトン溶液を恒温槽を用いて50°Cで2日間静置し、限外濾過を行い、平均粒径45nmのZnS:Mn²⁺微粒子のメチルイソブチルケトン分散液を得た。

[0254] 合成例2 (アセトン分散無機蛍光体 (ZnS:Mn²⁺) 微粒子の合成)

分散溶媒として、アセトンを用いた以外は、合成例1と同様にして、平均粒径45nmのZnS:Mn²⁺微粒子のアセトン分散液を得た。

[0255] 合成例3 (純水分散無機蛍光体 (ZnS:Mn²⁺) 微粒子の合成)

分散溶媒として、純水を用いた以外は、合成例1と同様にして、平均粒径45nmのZnS:Mn²⁺微粒子の純水分散液を得た。

[0256] 合成例4 (無機蛍光体 (ZnS:Mn²⁺) 微粒子の合成)

200mlガラス製三角フラスコに、ヘプタン100mlにビス(2-エチルヘキシル)スルホコハク酸ナトリウム10g、超純水1mlを混合し、これを100mlのガラス製三角フラスコ2個に50mlずつに分割した。

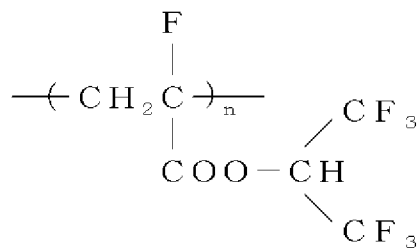
[0257] 片方のヘプタン溶液には硫化ナトリウム780mg (10mmol)を溶解させ、30分間室温で攪拌した。もう片方のヘプタン溶液には酢酸マンガンを14mg (0.1mmol)、酢酸亜鉛1.47g (9.9mmol)を溶解させ、室温で30分間攪拌した。

[0258] 攪拌後、2つのヘプタン溶液を、再び200mlガラス製丸底フラスコに入れ、1時間攪拌した。攪拌後、エバポレーターを用いてヘプタンを除去し、平均粒径45nmのZnS:Mn²⁺微粒子を粉末状で得た。

[0259] 実施例1 (無機蛍光体微粒子分散フィルムの作製)

25mlガラス製三角フラスコにメチルイソブチルケトン5mlを入れ、構造式:

[化99]



(P α F-HFIP)を1g溶解させた。そこに、合成例1で合成したZnS:Mn²⁺のメチルイソブチルケトン分散溶液10ml(ZnS:Mn²⁺微粒子含有量35mg)を入れ室温で1時間攪拌した。

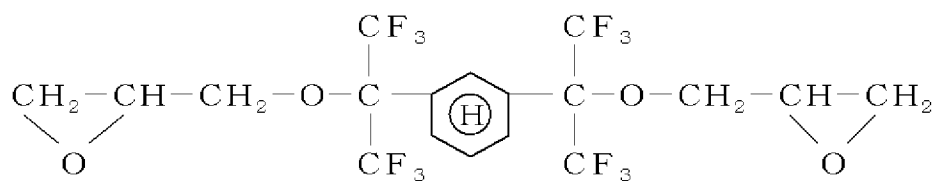
[0260] 攪拌後、シャーレに室温でキャストし、ZnS:Mn²⁺微粒子含有P α F-HFIP自立膜(フィルム膜厚50 μ m)を得た。

[0261] このZnS:Mn²⁺微粒子含有P α F-HFIP自立膜に関して、熱分解温度、フッ素含有率、発光強度、外観、無機蛍光体微粒子の分散性の評価を行った。結果を表1に示す。

[0262] 実施例2

含フッ素水添エポキシ(フッ素含有率22質量%):

[化100]



5. 3gとヘキサヒドロ-4-メチルフタル酸無水物1. 7gを混合し、これに合成例2で得たZnS:Mn²⁺微粒子のアセトン分散溶液100ml(無機蛍光体微粒子含有量350mg)を入れ、エバポレーターを用い、アセトンを留去した。

[0263] この混合液をシャーレにキャストし、電気炉を用いて120℃で9時間加熱して硬化させ、本発明の架橋体(膜厚300 μ m)を得た。

[0264] この架橋体に関して、熱分解温度、フッ素含有率、発光強度、外観、無機蛍光体微粒子の分散性の評価を行った。結果を表1に示す。

[0265] 比較例1

ZnS:Mn²⁺微粒子を分散させるマトリックスポリマーとしてPMMAを用いた以外は、実施例1と同様にしてZnS:Mn²⁺微粒子含有PMMA自立膜(フィルム膜厚50 μ m)を得た。

[0266] このZnS:Mn²⁺微粒子含有PMMA自立膜に関して、熱分解温度、フッ素含有率、発光強度、外観、無機蛍光体微粒子の分散性の評価を行った。発光強度に関しては、ZnS:Mn²⁺微粒子分散PMMAフィルムの場合の発光強度を1とし、他の発光強度を相対的に表した(膜厚補正済)。結果を表1に示す。

[0267] 比較例2

水添ビスフェノール型エポキシ(ジャパンエポキシレジン(株)製のYX-8000。フッ素含有率0質量%)6.5gとヘキサヒドロ-4-メチルフタル酸無水物3.5gを混合し、これに合成例2で得たZnS:Mn²⁺微粒子のアセトン分散溶液140ml(無機蛍光体微粒子含有量500mg)を入れ、エバポレーターを用い、アセトンを留去した。

[0268] この混合液をシャーレにキャストし、電気炉を用いて120℃で9時間加熱して硬化させ、本発明の架橋体(膜厚300 μ m)を得た。

[0269] この架橋体に関して、熱分解温度、フッ素含有率、発光強度、外観、無機蛍光体微粒子の分散性の評価を行った。結果を表1に示す。

[0270] 実施例3

ETFE(ダイキン工業(株)製ネオフロンETFE EP-521)(フッ素含有量59質量%、融点260℃)100質量部に対して、合成例4でえられたZnS:Mn²⁺微粒子を5質量部加え、ロックンミキサーを用いて均一にブレンドしたのち、2軸押出し機にて280~300℃で混練および押出しをしてペレットを作製した。このペレットを用いて圧縮成形機により金型温度280~320℃で直径120mm、厚さ100 μ m試験片を作製し、この架橋体に関して、熱分解温度、フッ素含有率、発光強度、外観、無機蛍光体微粒子の分散性の評価を行った。結果を表1に示す。

[0271] 比較例3

樹脂をポリカーボネート(フッ素含有率0%、ガラス転移温度145℃)に代えた以外は、実施例3と同様にして成形フィルムを作製し、熱分解温度、フッ素含有率、発光強度、外観、無機蛍光体微粒子の分散性の評価を行った。結果を表1に示す。

[0272] 実施例4

FEP(ダイキン工業(株)製ネオフロンFEP NP-20)(フッ素含有量75質量%、融点270℃)100質量部に対して、合成例4でえられた ZnS:Mn^{2+} 微粒子を5質量部加え、ロッキングミキサーを用いて均一にブレンドしたのち、2軸押出し機にて350~380℃で混練および押出しをしてペレットを作製した。このペレットを用いて圧縮成形機により金型温度350~380℃で直径120mm、厚さ100 μm 試験片を作製し、この架橋体に関して、熱分解温度、フッ素含有率、発光強度、外観、無機蛍光体微粒子の分散性の評価を行った。結果を表1に示す。

[0273] 実施例5

テフロン(登録商標)AF1600(デュポン(株)製。フッ素含有量65質量%、ガラス転移温度160℃)0.7gをフロリナートFC-77(スリーエム社製)10gに溶解させ、これに合成例2で得た ZnS:Mn^{2+} 微粒子のアセトン分散溶液10ml(無機蛍光体微粒子含有量35mg)を加え、室温で1時間攪拌した。

[0274] 攪拌後、シャーレに室温でキャストし、 ZnS:Mn^{2+} 微粒子含有膜(フィルム膜厚50 μm)を得た。

[0275] この ZnS:Mn^{2+} 微粒子含有膜に関して、熱分解温度、フッ素含有率、発光強度、外観、無機蛍光体微粒子の分散性の評価を行った。結果を表1に示す。

[0276] 比較例4

25mlのガラス製三角フラスコにメチルイソブチルケトン5mlを入れ、 $\text{P}\alpha\text{F-HFIP}$ を1g溶解させた。ここに、無機蛍光体粒子(化成オプトニクス(株)製、LP-RE1、重量中央粒径4.5 μm)35mgを入れ、室温で1時間攪拌した。攪拌後、シャーレに室温でキャストし、無機蛍光体粒子含有 $\text{P}\alpha\text{F-HFIP}$ 自立膜(フィルム膜厚50 μm)を得た。

[0277] この無機蛍光体粒子含有 $\text{P}\alpha\text{F-HFIP}$ 自立膜に関して、熱分解温度、フッ素含有率、発光強度、外観、無機蛍光体微粒子の分散性の評価を行った。結果を表1に示す。

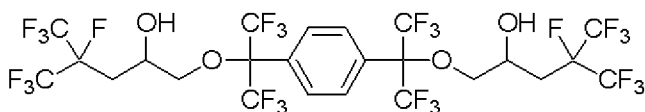
[0278] 合成参考例1(ジオールAの合成)

500ml容のフラスコに1,3-ビス(1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-ヒドロ

キシプロピル)ベンゼン41.1g(100mmol)と3-ペルフルオロイソプロピル-1,2-エポキシプロパン67.8g(300mmol)を入れ、トルエン100gに溶解させた。ついで5N-水酸化ナトリウム水溶液10ml(50mmol)、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド0.92g(5.0mmol)、トリグライム50gを順次加えた後、100℃の温度で120時間攪拌した。

- [0279] 反応液を1N-塩酸水溶液500mlにあけ、有機相を分離し、HCFC225を用いて抽出し、 MgSO_4 で乾燥後、溶媒を留去した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーを用い、ヘキサン-酢酸エチル(10:1)溶媒で展開し精製を行い、ジオールA:

[化101]



68.0g(79mmol)を単離した(収率79%)。

- [0280] ^{19}F -NMR(CDCl_3): δ : -69.1~-69.5(6F)、-70.6~-71.1(6F)、-80.4(6F)、-112.3(4F)、-121.0(4F)、-122.1(4F)、-122.8(4F)、-125.4(4F)

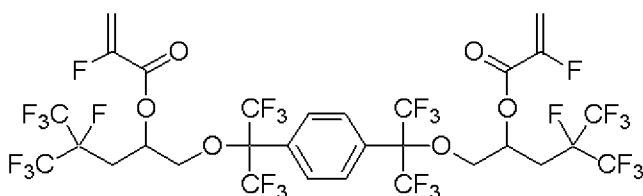
^1H -NMR(CDCl_3): δ : 2.40~3.50(2H)、3.71(2H)、4.44(1H)、4.96(1H)、3.60~3.80(4H)、4.87(4H)、6.40~6.80(6H)、7.50~8.50(4H)

- [0281] 合成参考例2(ジ α F-アクリレートBの合成)

300ml容の三口フラスコにジオールA24.1g(25mmol)を入れHCFC225の150mlに溶解させた。窒素雰囲気下、反応器を4℃に冷却し、トリエチルアミン6.1g(60mmol)を10分間で滴下した後、反応器を室温で30分間攪拌した。その後、反応器を4℃に冷却、 α F-アクリル酸クロリド6.5g(60mmol)を30分間かけて滴下した。その後、反応器を室温で8時間攪拌した。

- [0282] 反応液を1N-塩酸水溶液200mlにあけ、有機相を分離し、HCFC225を用いて抽出、 MgSO_4 で乾燥後、溶媒を留去した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーを用い、ヘキサン-酢酸エチル(20:1)溶媒で展開し精製を行い、ジ α F-アクリレートB:

[化102]



22. 0g (22mmol)を単離した(88%)。

[0283] ^{19}F -NMR(CDCl_3): δ : -69.7(6F)、-70.9(6F)、-76.5(12F)、-117.7(2F)、-85.1(2F)

^1H -NMR(CDCl_3): δ : 3.60~3.80(4H)、4.80(4H)、6.40~7.00(4H)、7.50~8.50(4H)

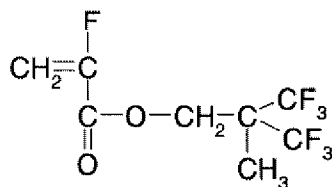
[0284] このジアクリレートBの粘度は1050mPa・秒であった。

[0285] ついでアルミ箔上にアプリケーターを用いて乾燥膜厚が約100 μm となるように塗布し、得られた被膜に、高圧水銀灯を用いて1500mJ/cm²Uの強度で紫外線を照射して硬化させたのち、アルミ箔を希塩酸で溶かし、架橋体を得た。この架橋体のガラス転移温度T_gは128℃、フッ素含有率は53質量%、屈折率は1.394であった。

[0286] 実施例6(硬化性光機能性組成物)

多官能含フッ素化合物として合成参考例2で得られたジアクリレートBを3.5g、単官能含フッ素アクリレートとしてヘキサフルオロネオペンチル α -フルオロアクリレート(6FNP-F):

[化103]



を3.5g、そしてこれに活性エネルギー線硬化開始剤として2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン(7mg(全単量体に対して0.1質量%))加えて液状の硬化性含フッ素樹脂組成物を調製した。

[0287] この硬化性含フッ素樹脂組成物に合成例2で得たZnS:Mn²⁺のアセトン分散溶液100ml(無機蛍光体微粒子の含有量350mg)を入れて混合したのち、エバポレータを用いてアセトンを留去した。得られた光硬化性光機能性組成物は、目視で、均

一透明であった。

[0288] ついで光硬化性光機能性組成物をアルミ箔上にアプリケーションャーを用いて乾燥膜厚が約 $100\mu\text{m}$ となるように塗布し、得られた被膜に高圧水銀灯を用いて $1500\text{mJ}/\text{cm}^2$ の強度で紫外線を照射して硬化させたのち、アルミ箔を希塩酸で溶かし、光機能性架橋体フィルムを得た。

[0289] この光機能性架橋体フィルムに関して、熱分解温度、フッ素含有率、発光強度、外観、無機蛍光体微粒子の分散性の評価を行った。結果を表1に示す。

[0290] [表1]

表 1

	熱分解温度 ($^{\circ}\text{C}$)	フッ素含有率 (質量%)	発光強度 (相対値)	分散性	粒径 (nm)	無機蛍光体微粒子 含有量 (質量%)
実施例1	260	55	3	○	45	3.5
実施例2	280	22	2.1	○	45	5
実施例3	350	59	2.8	○	65	4.9
実施例4	430	75	3.3	○	65	5
実施例5	400	65	3.1	○	45	4.8
実施例6	240	52	3.1	○	45	4.9
比較例1	260	0	1	○	45	3.5
比較例2	250	0	1.1	○	45	5
比較例3	340	0	1.7	○	65	4.9
比較例4	260	55	1.3	×	4500	3.5

産業上の利用可能性

[0291] 本発明によれば、フッ素含有量がある程度以上の含フッ素重合体と無機蛍光体微粒子とからなるため、発光効率や発光強度に優れた光機能性材料を提供することができる。

請求の範囲

- [1] (A)フッ素含有率が15質量%以上の含フッ素重合体、および
(B)平均粒子径が1～100nmの範囲にある無機蛍光体微粒子
からなり、含フッ素重合体(A)を1～99.99質量%および無機蛍光体微粒子(B)を0.01～99質量%含む光機能性組成物。
- [2] (a)フッ素含有率が15質量%以上の含フッ素単量体、
(b)平均粒子径が1～100nmの範囲にある無機蛍光体微粒子、および
(c)重合開始剤
からなり、含フッ素単量体(a)/無機蛍光体微粒子(b)の質量比が1/99～99.99/0.01の範囲にある硬化性の光機能性組成物。
- [3] 含フッ素単量体(a)が、含フッ素アクリル酸またはその誘導体である請求の範囲第2項記載の硬化性の光機能性組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/312600

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L101/04(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08K7/18(2006.01)i, C08L33/16(2006.01)i, C09K11/02(2006.01)i, C09K11/08(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)

C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08

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	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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.
X Y	JP 2004-346233 A (UNIMATEC CO., LTD.), 09 December, 2004 (09.12.04), Claims; Par. Nos. [0041] to [0045]; examples (Family: none)	1 2-3
Y	WO 02/072706 A1 (Daikin Industries, Ltd.), 19 September, 2002 (19.09.02), Claims; examples & EP 1375598 A1 & US 2004/0047060 A1 & DE 60210942 D1 & CN 1494575 A	2-3
P, X	WO 2005/092977 A1 (Daikin Industries, Ltd.), 06 October, 2005 (06.10.05), Claims; Par. Nos. [0363] to [0369], [0374] to [0377] (Family: none)	1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
28 August, 2006 (28.08.06)

Date of mailing of the international search report
05 September, 2006 (05.09.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/312600

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2005-320356 A (Daikin Industries, Ltd.), 17 November, 2005 (17.11.05), Claims; Par. Nos. [0189] to [0192], [0195] to [0196] (Family: none)	1-3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C08L101/04(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08K7/18(2006.01)i, C08L33/16(2006.01)i, C09K11/02(2006.01)i, C09K11/08(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. C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08			
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 6 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 0 6 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 0 6 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	
X Y	JP 2004-346233 A（ユニマテック株式会社）2004.12.09 特許請求の範囲，【0041】－【0045】，実施例 （ファミリーなし）	1 2-3	
Y	WO 02/072706 A1（ダイキン工業株式会社）2002.09.19 特許請求の範囲，実施例 &EP 1375598 A1 &US 2004/0047060 A1 &DE 60210942 D1 &CN 1494575 A	2-3	
☒ 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 2 8 . 0 8 . 2 0 0 6		国際調査報告の発送日 0 5 . 0 9 . 2 0 0 6	
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100-8915 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） 大熊 幸治 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 9 0 4 2

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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
PX	WO 2005/092977 A1 (ダイキン工業株式会社) 2005.10.06 特許請求の範囲, 【0363】 - 【0369】, 【0374】 - 【0377】 (ファミリーなし)	1-3
PX	JP 2005-320356 A (ダイキン工業株式会社) 2005.11.17 特許請求の範囲, 【0189】 - 【0192】, 【0195】 - 【0196】 (ファミリーなし)	1-3