



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C01B 33/18	A1	(11) 国際公開番号 WO95/27680 (43) 国際公開日 1995年10月19日(19.10.95)
(21) 国際出願番号 PCT/JP95/00685 (22) 国際出願日 1995年4月7日(07.04.95) (30) 優先権データ 特願平6/71991 1994年4月11日(11.04.94) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 宇部日東化成株式会社(UBE NITTO KASEI CO., LTD.)[JP/JP] 〒103 東京都中央区東日本橋1丁目1番7号 Tokyo, (JP) (72) 発明者；および (75) 発明者／出願人 (米国についてのみ) 阪井和彦(SAKAI, Kazuhiko)[JP/JP] 足立龍彦(ADACHI, Tatsuhiko)[JP/JP] 仲山典宏(NAKAYAMA, Norihiro)[JP/JP] 藤野賢一(FUJINO, Kenichi)[JP/JP] 〒500 岐阜県岐阜市藪田西2-1-1 宇部日東化成株式会社 岐阜研究所内 Gifu, (JP) (74) 代理人 弁理士 中村静男, 外(NAKAMURA, Shizuo et al.) 〒110 東京都台東区東上野1丁目25番12号 熊切ビル2階 Tokyo, (JP)		(81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title : CROSSLINKED RESIN-COATED FINE SILICA PARTICLES AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME (54) 発明の名称 架橋樹脂被覆シリカ微粒子およびその製造方法 (57) Abstract Fine silica particles having a crosslinked resin coating with a single-layer or multi-layer structure formed on the surfaces of fine fired silica particles via a vinylsilane coupling agent. The particles scarcely cause peeling of the resin coating even when dispersed in a dispersion medium by means of ultrasonic vibration, scarcely cause migration after liquid crystal cell formation when used as a spacer for liquid crystal display, and scarcely produce any adverse effect on liquid crystal itself and alignments thereof.		

(57) 要約

本発明の焼成シリカ微粒子の表面にビニル系シランカップリング剤を介して形成された単層構造または複数層構造からなる架橋樹脂被膜を有する架橋樹脂被覆シリカ微粒子に関し、本発明の架橋樹脂被覆シリカ微粒子は、超音波振動を利用して分散媒中に分散させた場合でも樹脂被膜の剥離が実質的に起こらず、液晶表示装置用のスペーサとして用いた場合には液晶セル形成後に移動することが実質的にないとともに液晶自体およびその配向に悪影響を及ぼすことが実質的にないという特長を有する。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AM	アルメニア	EE	エストニア	LK	スリランカ	RU	ロシア連邦
AT	オーストリア	ES	スペイン	LR	リベリア	SD	スーダン
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
BB	バルバドス	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
BE	ベルギー	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BF	ブルキナ・ファソ	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロヴァキア共和国
BG	ブルガリア	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	ML	マリ	TD	チャード
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TG	トゴ
CA	カナダ	IE	アイルランド	MR	モリタニア	TJ	タジキスタン
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	MW	マラウイ	TM	トルクメニスタン
CG	コンゴ	IT	イタリア	MX	メキシコ	TT	トリニダード・トバゴ
CH	スイス	JP	日本	NE	ニジェール	UA	ウクライナ
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NL	オランダ	UG	ウガンダ
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	NO	ノルウェー	US	米国
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NZ	ニュージーランド	UZ	ウズベキスタン共和国
CZ	チェコ共和国	KR	大韓民国	PL	ポーランド	VN	ヴェトナム
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	LI	リヒテンシュタイン	RO	ルーマニア		

明 細 書

架橋樹脂被覆シリカ微粒子およびその製造方法

技術分野

本発明は、液晶表示装置の液晶層の厚さを制御するためのスペーサ等に好適な架橋樹脂被覆シリカ微粒子およびその製造方法に関する。

背景技術

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

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

このような要件を満たし得るスペーサ材料としては、シリコンアルコキシドを加水分解・重縮合させてシード粒子を形成した後、このシード粒子を所定の方法で成長させることで得たシリカ微粒子がある（特開平4-240112号公報、特開昭62-269933号公報、特開昭63-73225号公報参照）。このシリカ微粒子は純度が高いため、液晶と接しても溶出成分により液晶に悪影響を及ぼすことが少ない。また、個々のシリカ微粒子の粒径精度が高く、かつ、同一条件で製造したシリカ微粒子についての粒径のCV値（変動係数）が低いため、スペーサとして用いた場合には2枚の透明基板の間隔を実質的に均一に保つこと

が可能である。しかしながら上記特許公報に開示されたシリカ微粒子製スペーサはいずれも未焼成であるので、シール剤硬化時の加熱や加圧により、割れてしまうという問題があった。

さらに、前記シリカ微粒子は液晶表示装置用のスペーサとして好適な特性を有するものである。しかしながら、このシリカ微粒子を液晶表示装置用のスペーサとして使用した場合、液晶セルに液晶を注入する過程でシリカ微粒子の一部が移動してしまい、この移動のときに配向膜が損傷を受けて配向斑が生じることがある。また、液晶の注入時に液晶セル周囲に付着した液晶は一般に超音波洗浄により除去されるが、この超音波洗浄のときにシリカ微粒子の一部に移動が起こり、この移動により配向膜が損傷を受けて配向斑が生じることがある。したがって、表示特性の高い液晶表示装置を高い生産性の下に製造するためには、液晶セルの形成後に行われる液晶注入や超音波洗浄のときにスペーサの移動が実質的に起こらないようにする必要がある。

液晶セルの形成後に実質的に移動が起こらないスペーサとしては、シリカ微粒子の表面を市販の合成樹脂粉末で被覆したものがある。具体的には、シリカ微粒子の表面に静電気力によって市販の合成樹脂粉末を吸着させた後、これに衝撃力を加え、その際に発生する熱により前記合成樹脂の一部を融解させて合成樹脂粉末同士を接合させると共に合成樹脂粉末をシリカ微粒子に固定させてなるものが知られている（特開昭63-94224号公報参照）。このスペーサでは、シリカ微粒子を被覆している合成樹脂粉末は2枚の透明基板をシール材で貼り合わせて液晶セルを形成する際に加えられる熱により熔融する。このためスペーサは各透明基板に固着し、結果として、液晶セル形成後にはスペーサの移動が実質的に起こらなくなる。

また、特開平1-294702号公報には、核物質を所定の溶液中に溶解ないし分散させた後に当該分散系に水酸化物と強酸を投入し、これにより核物質を中心としてモノマー、重合開始剤等の油性物質からなる油滴を形成し、この油滴中のモノマーを選択的に重合させることで粒度分布が単分散の重合体粒子を製造する方法が開示されている。そして、この公報にはシリカ微粒子を核物質として用いて得た重合体微粒子が開示されており、この重合体粒子を液晶表示装置用の

スペーサとして用いた場合には、同公報に開示されていない効果ではあるが、液晶セル形成後に移動を起しにくいものと推察される。

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

しかしながら、シリカ微粒子の表面を市販の合成樹脂粉末で被覆してなる、特開昭 63-94224 号公報に記載のスペーサには下記①～②の問題点がある。

①合成樹脂粉末は、液晶と接したときに膨潤したり溶解したりしないように、液晶に対して耐薬品性を備えている必要がある。したがって、合成樹脂粉末としては架橋樹脂の粉末を用いることが好ましいわけであるが、架橋樹脂の粉末は融解しずらいため、衝撃力を加えた際に発生する熱を利用してシリカ微粒子に当該架橋樹脂粉末を固定したのでは両者の結合は比較的弱いものとなる。そして、スペーサを湿式散布する際に用いる散布液の調製方法としては超音波振動を利用して所定の分散媒にスペーサを分散させる方法が好適であるが、合成樹脂粉末とシリカ微粒子との結合が前述のように比較的弱いと、超音波振動により合成樹脂粉末の剥離が起きてしまう。

②市販の合成樹脂粉末は、一般に樹脂の製造過程で乳化剤として用いられた界面活性剤を含有するものが多い。界面活性剤を含有する合成樹脂粉末を用いてスペーサを形成すると、スペーサから微量の界面活性剤が液晶中に溶出して周りの比抵抗値が低下し、スペーサの周囲にハローのような配向不良域が生じてしまう。

また、核物質を中心として所定の油滴を形成した後にこの油滴中のモノマーを選択的に重合させることで粒度分布が単分散の重合体粒子を製造する特開平 1-

294702号公報に記載の方法では、生成する微粒子の粒度分布にかなりの幅があり、液晶表示装置用のスペーサに要求される粒度分布の単分散性（変動率2%以下）を満たすものは得られない。前記単分散性を満たすものを得るためには、製造後に分級する必要がある。

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

一方、所定の架橋重合体粒子の表面に熱可塑性樹脂製の付着層をグラフト重合法により形成してなる特開平5-232480号公報に記載の液晶スペーサでは、付着層が熱可塑性樹脂からなっているため、液晶セルを形成する際に使用されるシール材の硬化温度（概ね $120\sim 180^{\circ}\text{C}$ ）まで加熱されると付着層が溶融し始め、配向膜表面に必要以上に広がってその部分の液晶の配向を乱してしまう。このような液晶の配向乱れは、液晶表示装置の表示欠陥の原因となる。

また、特開平5-232480号公報には、付着層を形成するための粒子として未焼成シリカ微粒子を用いている例があるが、この場合、シリカ微粒子自体の強度が弱く、液晶表示装置用スペーサとして用いるには不都合である。また、この公報に記載の方法では、分散安定剤を用いておらず、表面に均一な樹脂被膜を有する単分散の樹脂被覆粒子を形成することは困難である。さらに、架橋重合体粒子表面にビニル基を導入するまでの工程が複雑であり、製造コストが高くなってしまう問題点がある。

本発明の目的は、(i)全体として硬度、強度が高く、液晶表示装置用スペーサとして用いたときに、セルギャップを所定の間隔に保つというスペーサとしての機能を長期間に亘って果たすことができる、(ii)超音波振動により分散媒中に分散させた場合でも樹脂被膜の剥離が実質的に起こらない、(iii)液晶表示装置用のスペーサとして用いた場合には液晶セル形成後に移動することが実質的にないとともに液晶自体およびその配向に悪影響を及ぼすことが実質的にない等の利点を有

する架橋樹脂被覆シリカ微粒子およびその製造方法を提供することにある。

発明の開示

上記目的を達成する本発明の架橋樹脂被覆シリカ微粒子は、焼成シリカ微粒子の表面にビニル系シランカップリング剤を介して形成された単層構造または複数層構造からなる架橋樹脂被膜を有することを特徴とするものである。

また、上記目的を達成する本発明の架橋樹脂被覆シリカ微粒子の製造方法は、焼成シリカ微粒子をビニル系シランカップリング剤で表面処理してシリカ微粒子の表面にビニル基を導入する工程（A）；および

極性有機溶媒中で分散安定剤およびラジカル重合開始剤の存在下に、単官能性ビニルモノマー（M）と多官能性ビニルモノマー（P）とを含み、P/Mの仕込みモル比＝0.5/99.5～70/30モル％である混合物を分散重合させて、表面処理されたシリカ微粒子の表面に架橋樹脂被膜を形成する工程（B）を含むことを特徴とするものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の架橋樹脂被覆シリカ微粒子を構成するものは、焼成シリカ微粒子、ビニル系シランカップリング剤および架橋樹脂被膜である。このうち、焼成シリカ微粒子は、コア部分を形成する母材であり、いわゆるゾルゲル法によりシリコンアルコキシドを加水分解および重縮合反応して得られた生シリカ微粒子（焼成していないシリカ微粒子）を焼成することによって得られるものである。この焼成シリカ微粒子の製法、性質などは、後述する本発明の架橋樹脂被覆シリカ微粒子の製造方法において詳しく説明する。

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

に、連結剤としてのビニル系シランカップリング剤を介して密着性に優れた架橋樹脂被膜が形成される。

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

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

本発明の架橋樹脂被覆シリカ微粒子において、架橋樹脂被膜は、焼成シリカ微粒子表面にビニル系シランカップリング剤を介して形成された最外層を構成するものである。架橋樹脂被膜は、架橋樹脂被覆シリカ微粒子の目的、用途などによって種々のものを選択できるが、下記条件

（a）重合性の炭素-炭素二重結合を有する。

（b）ビニル系シランカップリング剤のビニル基と反応し得る官能基を有する。

を満足するモノマーを重合して得られたものであることを要する。

本発明の架橋樹脂被覆シリカ微粒子を液晶表示装置用スペーサとして用いたい場合には、上記架橋樹脂被膜を、単官能性ビニルモノマーと多官能性ビニルモノマーとの混合物を重合することにより得られた架橋樹脂によって構成するのが好ましい。このビニルモノマー混合物を用いる架橋樹脂被膜の形成については後記する本発明の架橋樹脂被覆シリカ微粒子の製造方法において詳述する。

架橋樹脂被膜が複数層構造の場合、これらの複数の層は同一種類の樹脂からなっているてもよいし、異なる種類の樹脂からなっているてもよい。また、同一種類の樹脂からなっている場合においても、その樹脂の原料であるモノマーの組成は異なっているてもよい。

本発明の架橋樹脂被覆シリカ微粒子は、下記の利点を有する。

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

(ii) ビニル系シランカップリング剤を介して焼成シリカ微粒子表面に架橋被膜を形成してあるので、焼成シリカ微粒子表面と架橋被膜との密着性に優れている。従って超音波振動により分散媒中に分散させた場合でもシリカ微粒子からの架橋樹脂被膜の剥離は実質的に起こらない。すなわち、前記架橋樹脂被膜は超音波処理に対して耐久性を有している。

(iii) シリカ微粒子表面に形成された架橋樹脂被膜は、母材のシリカ微粒子よりも硬度が低く適度な弾力性、柔軟性、クッション性を有している。従って本発明の架橋樹脂被覆シリカ微粒子を液晶表示装置用スペーサとして用いた場合には、架橋樹脂被膜が液晶セル作製時の荷重および熱により横方向に適度に広がって基板表面（配向膜表面）に固着する結果、液晶セル形成後においても実質的に移動を起こさない。本発明の架橋樹脂被覆シリカ微粒子の架橋樹脂被膜は配向膜表面に必要以上に広がることが実質的にない。さらに、架橋樹脂被膜からの成分溶出により液晶に悪影響を及ぼすことが実質的にないため、液晶の配向乱れは実質的に起きない。

次に、本発明の架橋樹脂被覆シリカ微粒子の好ましい数値条件について述べる。

本発明の架橋樹脂被覆シリカ微粒子は、その平均粒径が $0.6 \sim 17 \mu\text{m}$ であり、かつその粒度分布の変動係数が2%以下であるのが好ましい。

架橋樹脂被覆シリカ微粒子の平均粒径が上記範囲内であれば、液晶表示装置用スペーサとして用いるのに好適である。平均粒径の下限として $0.6 \mu\text{m}$ が好ましい理由は、液晶表示装置のセルギャップの下限が概ね $0.6 \mu\text{m}$ だからである。一方、平均粒径として $17 \mu\text{m}$ 以下が好ましい理由は、以下のとおりである。平

均粒径の大きい架橋樹脂被覆シリカ微粒子を得るためには母材である焼成シリカ微粒子としても平均粒径の大きなものを使用する必要がある。しかし、粒径の大きいシリカ微粒子は後述する本発明の方法により架橋樹脂被覆シリカ微粒子を得る際に溶液中で沈降して互いに合体し易く、合体が生じた場合には所望の架橋樹脂被覆シリカ微粒子を得ることが困難になる。このため、母材として使用するシリカ微粒子の平均粒径の上限に応じて本発明の架橋樹脂被覆シリカ微粒子の平均粒径の上限も規定され、その値は $17\mu\text{m}$ が好ましい。

本発明の架橋樹脂被覆シリカ微粒子を液晶表示装置用のスペーサとして利用する場合、その平均粒径は $1.0\sim 12\mu\text{m}$ であることが好ましく、特に $1.4\sim 10\mu\text{m}$ であることが好ましい。

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

なお、CV値は次式により算出される。

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

本発明の架橋樹脂被覆シリカ微粒子における架橋樹脂被膜の厚さは、架橋樹脂被覆シリカ微粒子の粒径にもよるが、概ね $0.05\sim 1\mu\text{m}$ の範囲内であるのが好ましい。架橋樹脂被膜の厚さが $0.05\mu\text{m}$ 未満では、液晶表示装置用のスペーサとして用いたときに液晶セルの形成後に実質的に移動が起こらない架橋樹脂被覆シリカ微粒子を得ることが困難である。一方、架橋樹脂被膜の厚さが $1\mu\text{m}$ を超えると、CV値が2%以下である架橋樹脂被覆シリカ微粒子を分級を行うことなく得ることが困難になる。また、架橋樹脂被膜の厚さが $1\mu\text{m}$ を超える架橋樹脂被覆シリカ微粒子では、その外径に対して圧縮変形を受ける架橋樹脂被膜の厚み割合が大きくなる結果、荷重による圧縮変形量も大きくなる。このため、このような架橋樹脂被覆シリカ微粒子によって構成された架橋樹脂被覆シリカ微粒

子を液晶表示装置用のスペーサとして用いた場合には、液晶セルの組立て時の荷重によりスペーサが大きく圧縮変形して所望のセルギャップを得ることが困難になる。架橋樹脂被膜の好ましい厚さは、シリカ微粒子の粒径が概ね $4\text{ }\mu\text{m}$ 以下のときは $0.05\sim0.3\text{ }\mu\text{m}$ 程度であり、シリカ微粒子の粒径が $4\text{ }\mu\text{m}$ 以上のときは $0.05\sim0.5\text{ }\mu\text{m}$ 程度である。

次に、本発明の架橋樹脂被覆シリカ微粒子を製造する方法について説明する。

本発明の架橋樹脂被覆シリカ微粒子の製造方法は、焼成シリカ微粒子をビニル系シランカップリング剤で表面処理してシリカ微粒子の表面にビニル基を導入する工程 (A) ; および

極性有機溶媒中で分散安定剤およびラジカル重合開始剤の存在下に、単官能性ビニルモノマー (M) と多官能性ビニルモノマー (P) とを含み、 P/M の仕込みモル比 $=0.5/99.5\sim70/30$ モル% である混合物を分散重合させてシリカ微粒子の表面に架橋樹脂被膜を形成する工程 (B) を含むことを特徴とする。

以下、工程毎に詳説する。

工程 (A)

工程 (A) は、焼成シリカ微粒子と、その表面に形成される架橋樹脂被膜とを連結する分子 (ビニル系シランカップリング剤) を焼成シリカ微粒子表面に導入する工程である。

架橋樹脂被覆シリカ微粒子の母材となる焼成シリカ微粒子は、実質的に真球の微粒子であり、粒子同士が実質的に合着していないものであればよく、この焼成シリカ微粒子は多孔質であってもよい。本明細書において、焼成シリカ微粒子とは、焼成により、粒子強度が 70 kgf/mm^2 以上になったものをいう。

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

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

$$\left[\begin{array}{l} P : \text{圧縮破壊荷重 (kgf)} \\ d : \text{粒径 (mm)} \end{array} \right]$$

なお、焼成していないシリカ微粒子（ゾルゲル法により得られた生シリカ微粒子）を母材として用いた架橋樹脂被覆シリカ微粒子は、粒子強度がおよそ 50 kgf/mm²程度であり、液晶表示装置用スペーサとして用いるには粒子強度が不十分である。すなわち未焼成シリカ微粒子を用いた架橋樹脂被覆シリカ微粒子を液晶表示装置用スペーサとして用いた場合、液晶セルの形成時に施される加圧等により変形を起こすことがあり、均一なセルギャップが得られず不適當である。

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

本発明の架橋樹脂被覆シリカ微粒子の母材となる焼成シリカ微粒子は上述の要件を満たすものでありさえすればいかなる方法により得たものであってもよい。焼成する前のシリカ微粒子は、いわゆるゾルゲル法により得られるが、その具体例としては、下記（a）および（b）のものが挙げられる。

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

散に保ちつつ複数回行うことによりシリカ微粒子を得る（特開平4-240112号公報参照）。

(b) シリカシード粒子をアルコールとアンモニア水との混合溶媒に分散させてなる分散液にシリコンアルコキシドを添加してこれを加水分解させ、これによりシリカ種粒子を成長させてシリカ粒子を得る。その際、シリコンアルコキシドを添加する前の分散液中の全シリカ種粒子の合計表面積 S_o と同分散液中の溶液成分の合計容積 V_o との比 S_o/V_o を $300\text{ cm}^2/\text{cm}^3$ 以上とするとともに、シリコンアルコキシドを添加した後の分散液中の成長した全シリカ粒子の合計表面積 S と同分散液中の溶液成分の合計容積 V との比 S/V を $300\sim1200\text{ cm}^2/\text{cm}^3$ 以上とする。このようにして、お互いに分布が重なり合わない2種類の粒径分布をもつシリカ微粒子を得た後、分級によって一方のシリカ微粒子を得る（特願平4-204059号明細書参照）。

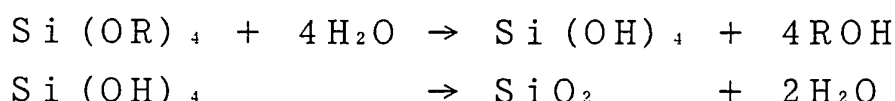
シリカ微粒子は、上記のようにシリコンアルコキシドを水、アンモニアおよびアルコールからなる混合液中において加水分解および脱水・重縮合させること等の手段により製造される。上記のようにして得られた未焼成シリカ微粒子は、シラノール基（ Si-OH ）が多いため、シランカップリング剤によって重合性官能基をシリカ微粒子表面に導入することは比較的容易である。しかしながら、有機物、水アンモニアもかなり残存しており、上述したように強度、硬度も低い。この未焼成シリカ微粒子を $500\sim1200^\circ\text{C}$ で焼成すると有機物や水は揮発し、さらにシラノール基同士が縮合してシロキサン結合（ Si-O-Si ）が増加し、強度、硬度が増加する。従って、焼成により強度、硬度は改善されるが、シリカ微粒子の表面に存在する、ビニル系シランカップリング剤との反応活性点であるシラノール基が縮合に消費されてかなり減少し、ビニル系シランカップリング剤との反応が進行しにくくなったり、全く進行しなくなったりする。

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

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

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

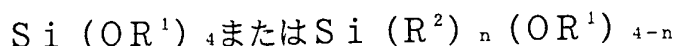
なお、アルカリ性条件下で、シリコンアルコキシドは、下記反応式で示されるように加水分解され、徐々に脱水・縮合される。



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

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

ない。ここで用いることができるシリコンアルコキシドとは、一般式



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

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

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

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

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

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

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

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

ビニル系シランカップリング剤の使用量は、焼成シリカ微粒子の単位表面積当たり0.5~5ミリモル/ m^2 に相当する量が好ましく、特に1~3ミリモル/ m^2 に相当する量が好ましい。

本発明の架橋樹脂被覆シリカ微粒子の製造方法では、上述したシリカ微粒子をビニル系シランカップリング剤で表面処理する工程 (A) をまず実施するわけであるが、この工程 (A) は例えば次のようにして行うことができる。まず、超音波振動等を利用して、焼成シリカ微粒子をメタノール、エタノール、2-プロパノール等のアルコール溶媒中に分散させて所望の分散液を得る。このときの溶媒は1種類のアルコールであってもよいし、複数種のアルコールからなる混合物であってもよい。アルコール溶媒の重量は焼成シリカ微粒子の重量の5~30倍が好適である。このようにして得られた分散液に、焼成シリカ微粒子の重量に対して2~30倍の25~30%アンモニア水を添加し、さらに、ビニル系シランカップリング剤を添加する。分散液の液温を20~80℃に保ちつつ1~24時間攪拌する。これにより、焼成シリカ微粒子がビニル系シランカップリング剤により表面処理され、焼成シリカ微粒子の表面にはビニル基が導入される。

前述したように、ビニル系シランカップリング剤での表面処理時に必要に応じて少量 (ビニル系シランカップリング剤に対するモル比で0.5以下) のシリコンアルコキシドを添加することができる。ビニル系シランカップリング剤と加水分解速度の速いシリコンアルコキシドを共存させることにより、焼成シリカ微粒子表面に、均一な架橋樹脂被膜を形成するのに十分な量のビニル基を導入することができる。

工程 (B)

次に、焼成シリカ微粒子の表面に架橋樹脂被膜を形成する工程 (B) について説明する。

工程 (B) では、上述のようにして工程 (A) を実施し、表面にビニル基が導入されたシリカ微粒子を分散安定剤を用いて極性有機溶媒中に分散させつつ、この分散液に単官能性ビニルモノマー (M) と多官能性ビニルモノマー (P) とを含み、 P/M の仕込みモル比 = $0.5/99.5 \sim 70/30$ モル%である混合物を加えて溶解させ、ラジカル重合開始剤の存在下に前記単官能性ビニルモノマーと多官能性ビニルモノマーとの混合物を重合させることにより表面にビニル基が導入されたシリカ微粒子の表面に架橋樹脂被膜を形成させて、反応液中に架橋樹脂被覆シリカ微粒子を生成させる。

工程 (B) で焼成微粒子の表面に形成される架橋樹脂被膜は、ネマチック型、スーパーツイステッドネマチック (STN) 型、強誘電型等の液晶と接しても成分の溶出が起こらない架橋樹脂からなる実質的に均一膜厚のものである。従って本発明の架橋樹脂被覆シリカ微粒子は、液晶表示装置用のスペーサとして用いた場合でも液晶自体およびその配向に悪影響を及ぼすことが実質的にない。このような架橋樹脂被膜の具体例としては、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂およびメタクリル系樹脂からなる群より選択された1種または複数種からなる架橋樹脂被膜である。

また、上記のような架橋樹脂被覆シリカ微粒子を液晶表示装置用のスペーサとして用いた場合には、上記の架橋樹脂被膜が液晶セル作製時の荷重および熱により横方向に適度に偏平化されて基板表面 (配向膜表面) に固着する結果、液晶セル形成後においても実質的に移動を起こさない。このとき、上記の架橋樹脂被膜は液晶セルを作製する際に使用されるシール材の硬化温度 (概ね $120 \sim 180^{\circ}\text{C}$) まで加熱されるとある程度軟化するが、その流動性は熱可塑性樹脂程高くはないので、液晶セル作製時に配向膜表面に必要以上に広がることは実質的にない。すなわち、本発明の架橋樹脂被覆シリカ微粒子の架橋樹脂被膜は、架橋構造を有しており、いわゆる熱可塑性樹脂ではない。

上記のような架橋樹脂被膜を形成するために工程 (B) で用いることができる

多官能性ビニルモノマーとは、炭素-炭素不飽和二重結合を2つ以上有するモノマーであり、その具体例としてはジビニルベンゼン、多価アルコールのアクリレート（エチレングリコールジアクリレート、グリセリンジアクリレート、グリセリントリアクリレート等）、および多価アルコールのメタクリレート（エチレングリコールジメタクリレート、グリセリンジメタクリレート、グリセリントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート等）が挙げられる。

同様に工程（B）で用いることができる単官能性ビニルモノマーとは、炭素-炭素不飽和二重結合を1つ有するモノマーであり、その具体例としてはビニル芳香族炭化水素（スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、 α -クロロスチレン、 o -クロロスチレン、 m -クロロスチレン、 p -クロロスチレン、 p -エチルスチレン等）、アクリル酸、アクリル酸のエステル（メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、 β -ヒドロキシエチルアクリレート、 β -アミノエチルアクリレート、N，N-ジメチルアミノエチルアクリレート、 γ -ヒドロキシプロピルアクリレート等）、メタクリル酸、メタクリル酸のエステル（メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、 β -ヒドロキシエチルメタクリレート、 β -アミノエチルメタクリレート、N，N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、 γ -ヒドロキシプロピルメタクリレート、グリシジルメタクリレート等）、およびビニルシラン（ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメチルシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等）が挙げられる。

上記の多官能性ビニルモノマーまたは単官能性ビニルモノマーは、それぞれ単独で用いてもよいし、それぞれ2種以上を組み合わせ用いてもよい。

前記単官能性ビニルモノマー（M）と多官能性ビニルモノマー（P）との混合物におけるP/Mの仕込みモル比は、0.5/99.5～70/30モル%に限定される。P/Mの仕込みモル比は、1/99～70/30モル%とすることが

好ましく、特に5/95～60/40モル%とすることが好ましい。

前記単官能性ビニルモノマーと多官能性ビニルモノマーとの混合物においてP/Mの仕込みモル比を0.5/99.5モル%未満として得られた架橋樹脂被膜は、下記(1)および(2)の理由から、液晶表示装置用のスペーサとして好適に利用することができる架橋樹脂被覆シリカ微粒子を得るには不適である。

(1) 液晶と接したときに液晶中に溶出してしまうため、液晶表示装置用のスペーサの材料として利用した場合には液晶の配向を乱す原因となる。

(2) 軟化点が低いため、液晶表示装置用のスペーサの材料として利用した場合には2枚の透明基板をシール材で貼り合わせて液晶セルを形成する際に加えられる熱により軟化し、透明基板上でスペーサの投影面積の数倍以上の面積に広がって配向膜を覆ってしまい、液晶の配向を乱す原因となる。

P/Mの仕込みモル比が70/30モル%に近づくにつれて、析出してくるポリマーが微細になるため、ポリマーが母材表面に析出しづらくなり、薄く均一な架橋樹脂被覆を行うことができなくなる。

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

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

極性有機溶媒の具体例としては2-プロパノール、ブタノール、アミルアルコール、ベンジアルコール等のアルコール類や、酢酸エチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、アセトニトリル等のニトリル類、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド等のアミド類が挙げられる。

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

(イ) まず、極性有機溶媒に分散安定剤を溶解させて、分散安定剤の濃度が数重

量%の溶液を調製する。次に、この溶液に表面処理後のシリカ微粒子を加え、超音波振動等を利用して前記シリカ微粒子を分散させて目的とする分散液を得る。

このときの前記シリカ微粒子の添加量は、極性有機溶媒に対して数重量%とする。

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

工程(B)では、工程(A)の表面処理後のシリカ微粒子を上述のように分散安定剤を用いて極性有機溶媒中に分散させた後、この分散液に単官能性ビニルモノマーと多官能性ビニルモノマーとの混合物(以下、「モノマー混合物」という。)を加えて溶解させ、ラジカル重合開始剤の存在下に前記モノマー混合物を重合させる。このとき用いるラジカル重合開始剤の具体例としては2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系重合開始剤や、過酸化ベンゾイル等の過酸化物が挙げられる。

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

工程(B)におけるモノマー混合物の添加は、カップリング剤処理後のシリカ微粒子と分散安定剤を含む極性有機溶媒分散液にラジカル重合開始剤を添加した後であってもよいし、ラジカル重合開始剤の添加と同時にであってもよい。モノマー混合物の添加に先だって前記分散液にラジカル重合開始剤を添加する場合、この添加は例えば前記分散液にラジカル重合開始剤をそのまま投入することにより行うことができる。また、前記分散液へのモノマー混合物の添加をラジカル重合開始剤の添加と同時に行う場合、この添加は例えばモノマー混合物とラジカル重合開始剤との混合物を前記分散液に投入することにより行うことができる。いずれの場合においても、モノマー混合物の添加量はこれを添加した後の分散液にお

ける当該モノマー混合物の濃度が0.5重量%以上になる量とすることが好ましく、特に1.0～10重量%の範囲内となる量が好ましい。

工程（B）におけるモノマー混合物の重合は、モノマー混合物およびラジカル重合開始剤が添加された後の分散液の液温を20～80℃に保ちつつ、当該分散液を1～24時間攪拌することにより行うことができる。この重合により、前述したビニル系シランカップリング剤で表面処理された後のシリカ微粒子の表面に所望の架橋樹脂被膜が形成され、反応液中に架橋樹脂被覆シリカ微粒子が生成する。

工程（B）の重合反応によって形成される架橋樹脂被膜の厚さは0.05～1 μm とすることが好ましく、特に0.1～0.5 μm とすることが好ましい。架橋樹脂被膜の厚さは、分散液中のモノマー混合物の濃度、ラジカル重合開始剤の濃度、重合時間等を適宜変更することにより制御することができる。

工程（B）の後、反応液を放冷した後、または放冷することなくそのまま、所定量の有機溶媒（メタノール、2-プロパノール等のアルコール類、アセトン、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド等）または有機溶媒と水との1：1（体積比）混合溶媒に投入する等の常法により反応を終了させることができる。

工程（B）のモノマー混合物の重合に伴って、反応液中には多数の架橋樹脂微粒子が副生する。これらの架橋樹脂微粒子は架橋樹脂被覆シリカ微粒子に比べて著しく小さく、反応液中に架橋樹脂被覆シリカ微粒子とともに懸濁状態で存在している。従って、工程（B）の重合反応終了後に、反応液中に副生した架橋樹脂微粒子を洗浄により除去して、本発明の架橋樹脂被覆シリカ微粒子を分取する。

この洗浄は、例えば、重合反応終了時の反応液を静置して反応液中の架橋樹脂被覆シリカ微粒子を沈降させ、上澄み液を除去した後に有機溶媒（メタノール、2-プロパノール等のアルコール類、アセトン、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド等）と水との1：1（体積比）混合溶媒を洗浄液として加え、液中の架橋樹脂被覆シリカ微粒子を再び分散させ、その後、架橋樹脂被覆シリカ微粒子の沈降、上澄み液の除去を順次繰り返すことにより行うことで実施できる。なお、洗浄は透明な上澄み液が得られるまで必要回数繰り返し行う。また、沈降時間を短縮するため遠心分離機を用いることもできる。

目的とする架橋樹脂被覆シリカ微粒子は、上述のようにして架橋樹脂微粒子を

除去した後、例えば洗浄液を水で置換した後、凍結乾燥することにより単離することができる。

なお、上述の工程（A）および（B）を実施することにより得られる架橋樹脂被覆シリカ微粒子では、これを構成する架橋樹脂被膜は単層構造となっている（以下、「単層架橋樹脂被覆シリカ微粒子」という。）。架橋樹脂被膜は前述したように単層構造であってもよいし複数層構造であってもよく、架橋樹脂被膜が2層以上の構造を有する架橋樹脂被覆シリカ微粒子は、例えば次の工程（C）を実施することによって得ることができる。

工程（C）

まず、上述のようにして単層架橋樹脂被覆シリカ微粒子を分取した後、この単層架橋樹脂被覆シリカ微粒子を分散安定剤を用いて極性有機溶媒中に分散させつつ、この分散液に単官能性ビニルモノマー（M）と多官能性ビニルモノマー（P）とを含み、P/Mの仕込みモル比＝0.5/99.5～70/30モル％である混合物を加えて溶解させる。次にラジカル重合開始剤の存在下に前記単官能性ビニルモノマーと多官能性ビニルモノマーとの混合物を重合させることにより前記単層架橋樹脂被覆シリカ微粒子の表面に更に架橋樹脂被膜を形成させて、反応液中に新たな2層目の樹脂被膜を有する架橋樹脂被覆シリカ微粒子を生成させる。

次いで、前述したと同様に反応液中に副生した架橋樹脂微粒子を洗浄により除去した後、新たな2層架橋樹脂被覆シリカ微粒子を分取する。これにより、目的とする複数層構造からなる架橋樹脂被膜を有する架橋樹脂被覆シリカ微粒子を得ることができる。

このとき用いる分散安定剤、極性有機溶媒、単官能性ビニルモノマー、多官能性ビニルモノマー、およびラジカル重合開始剤は、1層目の架橋樹脂被膜を形成する際に用いたものと同じであってもよいし異なってもよい。これらの具体例は、前述したとおりである。また、単層架橋樹脂被覆シリカ微粒子を分散安定剤を用いて極性有機溶媒中に分散させる方法は、工程（B）における方法に準じる。そして、これ以降の手順も単層架橋樹脂被覆シリカ微粒子を得る際の手順に準じる。

以下同様にして最外層の架橋樹脂被膜の外側に新たな架橋樹脂被膜を分散重合法により形成することにより、架橋樹脂被膜が3層構造以上の架橋樹脂被覆シリカ微粒子を得ることもできる。

本発明の架橋樹脂被覆シリカ微粒子は、分級を行わずとも液晶表示装置用のスペーサとしてそのまま使用できる他、半導体封止用樹脂の充填材や歯科材料樹脂の充填材としても好適に使用できる。

実施例

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。

実施例 1

・工程 (A) - 焼成シリカ微粒子の表面処理

内容積 1 リットルのフラスコに粒度分布が単分散の焼成シリカ微粒子（平均粒径 $5.34 \mu\text{m}$ 、CV 値 0.8%、個々の粒子は実質的に真球、焼成温度 500°C 、粒子強度 80 kgf/mm^2 ）50 g（全表面積 $= 30.4 \text{ m}^2$ ）を入れ、これに 2-プロパノール 315 g を加えた後、超音波振動を利用して前記シリカ微粒子を良く分散させた。この分散液にメタノール 315 g を添加した後、液温を 40°C に保ちつつ 15 分間攪拌し、続いて 25% アンモニア水 125 g を添加して更に液温 40°C で 15 分間攪拌して混合溶液を得た。この混合溶液に、ビニル系シランカップリング剤の 1 つである γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 21.5 g（0.0867 モル）とシリコンアルコキシドの 1 つであるテトラエトキシシラン 2.8 g（0.013 モル）との混合液を 10 分かけて添加した。添加終了後、得られた溶液の液温を 60°C にまで昇温させ、当該溶液を 10 時間攪拌しながらシリカ微粒子の表面処理を行った。

表面処理終了後、溶液を静置してシリカ微粒子を沈降させ、上澄み液を除去して表面処理後のシリカ微粒子（以下、「表面処理シリカ微粒子」という。）を得た。得られた表面処理シリカ微粒子についてメタノール中で沈降、デカンテーションを繰り返すことで表面処理シリカ微粒子の洗浄を行い、メタノールを除去した後 150°C のオーブン中で 1 時間乾燥した。

このようにして得られた表面処理シリカ微粒子の表面には γ -メタクリロキシ

プロピル基が導入されており、撥水性を示した。シリカ微粒子の表面にγ-メタクリロキシプロピル基が導入されていることは、赤外吸収スペクトルの測定でビニル基およびエステル基の吸収が認められたことにより裏付けられた。

・工程 (B) - 架橋樹脂被膜の形成

極性有機溶媒である2-プロパノール225gに分散安定剤のポリビニルピロリドンK-90（和光純薬工業社製：分子量40万）7.5gを溶解させた溶液に、工程 (A) で得られた表面処理シリカ微粒子5gを添加し、超音波振動を利用してこのシリカ微粒子を良く分散させて分散液を得た。この分散液にラジカル重合開始剤である2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル2.0gを加えた後、当該分散液に単官能性ビニルモノマー (M) であるメタクリル酸メチルモノマー8.0g (0.08モル) と多官能性ビニルモノマー (P) であるジメタクリル酸エチレングリコール2.7g (0.014モル) からなるモノマー混合物 (P/Mの仕込みモル比=14/86モル%) を添加し、溶解させた。この後、分散液の液温を65℃にまで昇温させ、この温度で当該分散液を攪拌しつつ前記モノマー混合物の重合反応を行った。

8時間重合を行った後に反応液を放冷し、反応液を2-プロパノールと水との1:1 (体積比) 混合液500cc中に注いで重合反応を終了させた。この重合反応により表面処理シリカ微粒子の表面には所望の架橋樹脂被膜が形成され、反応液中に架橋樹脂被覆シリカ微粒子が生成した。また、この反応液中には重合反応に伴って副生した多数の架橋樹脂微粒子が懸濁状態で存在していた。

・架橋樹脂被覆シリカ微粒子の単離

反応液を注いだ後の上記混合液をそのまま静置して、架橋樹脂被覆シリカ微粒子を沈降させた。架橋樹脂被覆シリカ微粒子が沈降した後に上澄み液を除去し、メタノールと水との1:1 (体積比) 混合液200ccを洗浄液として添加した後に攪拌して、前記粒体を前記洗浄液中に分散させた。次いで、架橋樹脂被覆シリカ微粒子の沈降、上澄み液の除去を順次3回繰り返して洗浄を行ったところ透明な上澄み液が得られるまでになったので、最後に水で洗浄してから凍結乾燥を行って、目的とする架橋樹脂被覆シリカ微粒子を得た。

・得られた架橋樹脂被覆シリカ微粒子の特性

このようにして得られた架橋樹脂被覆シリカ微粒子では、これを構成する個々の粒子間に合着は認められなかった。約70個の粒子を無作為に抽出して走査型電子顕微鏡で観察したところ、個々の粒子は実質的に真球であり、これらの粒子はシリカ微粒子の表面に架橋ポリメチルメタクリレートからなる被膜が隙間なく形成されたものであることが確認された。また、この架橋樹脂被覆シリカ微粒子（以下、「架橋PMMA被覆シリカ微粒子」という）の平均粒径は $5.75\mu\text{m}$ 、粒度分布のCV値は1.4%であった。

・超音波振動処理に対する耐久性

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

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

・液晶に対する耐性

また、上記で得られた架橋PMMA被覆シリカ微粒子の液晶に対する耐性を調べるため、この架橋PMMA被覆シリカ微粒子1gをSTN型液晶（メルク社製のZLI-5150-075）2ccと混合し、これを入れた容器を封印して90℃のオーブン中に3日間放置することで熱処理した後、液晶の比抵抗を測定した。この結果、熱処理後の液晶の比抵抗は $2.0 \times 10^{11} \Omega \text{cm}$ であり、この値

は前記STN型液晶の元来の比抵抗 $2.1 \times 10^{11} \Omega \text{ cm}$ からとほとんど変化していなかった。このことから、前記架橋PMMA被覆シリカ微粒子は液晶に対して耐性を有し、液晶と接してもイオン等の有害な成分の溶出を実質的に起こさないことが判明した。

・液晶セルの作成およびスペーサとしての性能試験

さらに、上記で得られた架橋PMMA被覆シリカ微粒子をスペーサとして用いて、次のようにして液晶セルを作製した。まず、2-プロパノールと純水との混合溶媒に上で得られた架橋PMMA被覆シリカ微粒子の所定量を分散させて、散布液を得た。また、別途、所定形状のITO電極とこのITO電極を覆うようにして設けられた配向膜とを備え、さらに所定の位置にシール材が設けられたガラス基板を2枚用意した。次に、前記2枚のガラス基板のうちの一方のガラス基板の所定面（配向膜が設けられている側の面）に前記散布液を噴霧し、その上からもう1枚のガラス基板を重ね合わせた。この重ね合わせは、いずれのガラス基板においても配向膜が内側に位置するように行った。この後、重ね合わせた2枚のガラス基板に $0.4 \text{ kg} \cdot \text{f} / \text{cm}^2$ の荷重をかけながら当該2枚のガラス基板を 180°C に加熱することで前記シール材を硬化させ、これにより液晶セルを得た。

このようにして得られた液晶セルのセルギャップは全体に亘って実質的に均一であり、このセルギャップの値は架橋PMMAで被覆する前のシリカ微粒子をスペーサとして用いて作製した液晶セルのセルギャップの値と実質的に同じであった。このことから、個々の架橋PMMA被覆シリカ微粒子では液晶セル作製時の荷重と熱により架橋PMMA被膜が圧縮されて広がり、架橋PMMA被覆シリカ微粒子とガラス基板とが面接触したことがわかる。

また、この液晶セルにSTN型液晶（メルク社製のZLI-5150-075）を注入して注入口を封止し、液晶セルの周囲に付着した液晶を洗浄除去するために超音波洗浄槽に入れて 50 kHz 、 150 W の超音波を15分間照射した後、液晶の配向乱れの有無を調べた。この結果、液晶の配向乱れは認められなかった。このことから、液晶セル作製時の荷重と熱によって架橋PMMA被膜が必要以上に広がることは実質的に起こらず、また、液晶セル作製後においてスペーサの移動は実質的に起こらなかったものと認められた。

実施例 2

・工程 (C) - 第 2 層の架橋樹脂被膜の形成

極性有機溶媒の 2-プロパノール 225 g に分散安定剤のポリビニルピロリドン K-90 (和光純薬工業社製：分子量 40 万) 10.0 g を溶解させた溶液に、実施例 1 で得られた架橋 PMMA 被覆シリカ微粒子 5 g を添加し、超音波振動を利用してこの架橋 PMMA 被覆シリカ微粒子を良く分散させて分散液を得た。この分散液にラジカル重合開始剤の 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル 2.0 g を加えた後、当該分散液に単官能性ビニルモノマー (M) のメタクリル酸メチルモノマー 8.0 g (0.08 モル) と多官能性ビニルモノマー (P) のジメタクリル酸エチレングリコール 2.7 g (0.014 モル) との混合液からなるモノマー混合物 (P/M の仕込みモル比 = 14/86 モル%) を添加し、溶解させた。この後、分散液の液温を 65℃ にまで昇温させ、この温度で当該分散液を攪拌しつつ前記モノマー混合物の重合を行った。

8 時間重合を行った後に反応液を放冷し、反応液を 2-プロパノールと水との 1:1 (体積比) 混合液 500 cc 中に注いで重合反応を終了させた。この重合反応により表面処理後のシリカ微粒子の各々の表面には所望の架橋樹脂被膜が形成され、反応液中に架橋樹脂被覆シリカ微粒子が生成した。また、この反応液中には重合反応に伴って副生した多数の架橋樹脂微粒子が懸濁状態で存在していた。

・ 2 層架橋樹脂被覆シリカ微粒子の単離

反応液を注いだ後の上記混合液をそのまま静置して、架橋樹脂被覆シリカ微粒子を沈降させた。この後、実施例 1 と同様にして洗浄液 (メタノールと水との 1:1 (体積比) 混合液) および水を用いた洗浄を行って上記の重合反応で副生した架橋樹脂微粒子を除去し、洗浄後に凍結乾燥を行って、目的とする架橋樹脂被覆シリカ微粒子を分取した。

・ 2 層架橋樹脂被覆シリカ微粒子の特性

このようにして得られた架橋 PMMA 被覆シリカ微粒子では、個々の粒子間に合着は認められず、また個々の粒子は実質的に真球であった。走査型電子顕微鏡観察の結果、この架橋 PMMA 被覆シリカ微粒子の平均粒子径は 6.37 μm であり、1 回目および 2 回目の分散重合により、シリカ微粒子の表面には厚さが約

0.5 μm である2層構造の架橋PMMA被膜が形成されていた。また、この架橋PMMA被覆シリカ微粒子の粒度分布のCV値は1.5%であった。

得られた架橋PMMA被覆シリカ微粒子は、超音波振動処理に対する耐久性、液晶に対する耐性に優れ、液晶表示装置用スペーサとしての適性を有していた。

実施例3

・工程(A)－焼成シリカ微粒子の表面処理

攪拌機を備えた内容積2リットルのフラスコに2-プロパノール630gを入れ、次いで粒度分布が単分散の焼成シリカ微粒子(平均粒径3.2 μm 、粒度分布のCV値1.3%、個々の粒子は実質的に真球、焼成温度500℃、粒子強度85 kgf/mm²)100g(全表面積=101m²)を添加して混合し、超音波振動を利用して前記シリカ微粒子の分散処理を15分間行った後にメタノール630gと25%アンモニア水250gとを更に添加して、シリカ微粒子が均一に分散した分散液を得た。この分散液を毎分200回転するポリテトラフルオロエチレン製の攪拌羽根で攪拌しながら、当該分散液にビニル系シランカップリング剤の γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン43g(0.173モル)とシリコンアルコキシドのテトラメトキシシラン5.6g(0.027モル)との混合液を15分かけて添加した。添加終了後、得られた溶液の液温を60℃にまで昇温させ、この温度で8時間加水分解反応を行うことでシリカ微粒子の表面処理を行った。

表面処理終了後、溶液を静置して表面処理シリカ微粒子を沈降させ、上澄み液を除去した後にメタノールを添加して再び分散させた。この後、分散、沈降の操作を繰り返して表面処理シリカ微粒子を洗浄し、メタノールを除去した後に150℃のオーブン中で1時間乾燥させた。このようにして得られた表面処理シリカ微粒子の表面には γ -メタクリロキシプロピル基が導入されていた。

・工程(B)－架橋樹脂被膜の形成

内容積1リットルのフラスコに極性有機溶媒の2-プロパノール50gを入れ、これに上で得られた表面処理シリカ微粒子5.0gを添加し、超音波振動を利用してこのシリカ微粒子を良く分散させて分散液を得た。また、別途、2-プロパ

ノール 225 g に分散安定剤のポリビニルピロリドン K-90 (和光純薬工業社製: 分子量 40 万) 7.5 g を溶解させた溶液を調製した。そして、この溶液と前記分散液とを混合して混合溶液を得、この混合液に、単官能性ビニルモノマー (M) であるスチレン 6.0 g (0.058 モル) と多官能性ビニルモノマー (P) であるジビニルベンゼンを 55 重量% 含有し、単官能性ビニルモノマーをも含むモノマー組成物 (和光純薬工業社製) 2.0 g (ジビニルベンゼン = 0.008 モル) との混合液 (P/M の仕込みモル比 = 11/89 モル%) にラジカル重合開始剤の 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル 1.5 g を溶解させた液を添加し、攪拌して、モノマー混合物が溶解した分散液を得た。

この分散液を内容積 1 リットルのナス型フラスコに移し替え、これを攪拌機に取り付け、65℃ の恒温槽中で毎分 60 回転でフラスコを回転させながら前記モノマー混合物の重合反応を行った。8 時間重合を行った後、反応液を大量のメタノール中に投入して攪拌することで重合反応を終了させた。この重合反応により上記表面処理シリカ微粒子の各々の表面には所望の架橋樹脂被膜が形成され、反応液中に架橋樹脂被覆シリカ微粒子が生成した。また、この反応液中には重合反応に伴って副生した多数の架橋樹脂微粒子も懸濁状態で存在していた。

・架橋樹脂被覆シリカ微粒子の単離

反応液を注いだ後の上記混合液をそのまま静置して、架橋樹脂被覆シリカ微粒子を沈降させた。この後、実施例 1 と同様にして洗浄液 (メタノールと水との 1:1 (体積比) 混合液) および水を用いた洗浄を行って上記の重合反応で副生した架橋樹脂微粒子を除去し、洗浄後に凍結乾燥を行って、目的とする架橋樹脂被覆シリカ微粒子を単離した。

・得られた架橋樹脂被覆シリカ微粒子の特性

このようにして得られた架橋樹脂被覆シリカ微粒子では、個々の粒子間に合着は認められなかった。約 70 個の粒子を無作為に抽出して走査型電子顕微鏡で観察したところ、平均粒子径は 3.4 μm であり、その表面に厚さ 0.1 μm の架橋ポリスチレン被膜が均一に形成された実質的に真球のものであることが確認された (以下、「架橋ポリスチレン被覆シリカ微粒子」という。)。この架橋ポリスチレン被覆シリカ微粒子の CV 値は 1.3% であり、母材である焼成シリカ微

粒子のCV値を維持していた。

・超音波処理に対する耐久性

上記で得られた架橋ポリスチレン被覆シリカ微粒子について、超音波振動処理に対する耐久性を実施例1と同様にして調べた。その結果、実施例1と同様に、いずれの分散媒を用いた場合でも架橋ポリスチレン被膜の剥離等の変化は何等認められなかった。

・液晶に対する耐性

上記で得られた架橋ポリスチレン被覆シリカ微粒子の液晶に対する耐性を実施例1と同様にして調べた。その結果、熱処理後のSTN型液晶の比抵抗は $2.1 \times 10^{11} \Omega \text{ cm}$ であり、この値は前記STN型液晶の元来の比抵抗 $2.1 \times 10^{11} \Omega \text{ cm}$ から変化していなかった。このことから、前記架橋ポリスチレン被覆シリカ微粒子は液晶に対して耐性を有し、液晶と接してもイオン等の有害な成分の溶出を実質的に起こさないことがわかる。

・液晶セルの作成およびスペーサとしての性能試験

上記で得られた架橋ポリスチレン被覆シリカ微粒子をスペーサとして用いて、実施例1と同様にして液晶セルの作製、この液晶セルへのSTN型液晶の注入、および液晶セルの周囲に付着した液晶を洗浄除去するための超音波洗を順次行った後、液晶の配向乱れの有無を調べた。この結果、液晶の配向乱れは認められなかった。このことから、液晶セル作製時の荷重と熱によって架橋ポリスチレン被膜が必要以上に広がることは実質的に起こらず、また、液晶セル作製後においてスペーサの移動は実質的に起こらなかったものと認められた。

実施例4

実施例3で用いたスチレン6.0gと55%ジビニルベンゼン含有モノマー組成物2.0gとの混合液に代えてジビニルベンゼンを55重量%含有するモノマー組成物（和光純薬工業社製）8.0g（ジビニルベンゼン=0.034モル、P/Mの仕込みモル比=56/44モル%）を用いた以外は実施例3と同様にして、架橋ポリスチレン被覆シリカ微粒子を得た。走査型電子顕微鏡観察から、この架橋ポリスチレン被覆シリカ微粒子の平均粒子径は $3.5 \mu\text{m}$ であり、個々の

架橋ポリスチレン被覆シリカ微粒子は、シリカ微粒子の表面に厚さ $0.15\ \mu\text{m}$ の架橋ポリスチレン被膜が均一に形成された実質的に真球のものであることが確認された。また、この架橋ポリスチレン被覆シリカ微粒子の粒度分布の CV 値は 1.6% であった。

・超音波振動処理に対する耐久性

このようにして得られた架橋ポリスチレン被覆シリカ微粒子の超音波振動処理に対する耐久性を実施例 1 と同様にして調べた。その結果、実施例 1 と同様に、いずれの分散媒を用いた場合でも架橋ポリスチレン被膜の剥離等の変化は何等認められなかった。

・液晶セルの作製およびスペーサとしての性能試験

上記で得られた架橋ポリスチレン被覆シリカ微粒子をスペーサとして用いて、実施例 1 と同様にして液晶セルの作製、この液晶セルへの STN 型液晶の注入、および液晶セルの周囲に付着した液晶を洗浄除去するための超音波洗浄を順次行った後、液晶の配向乱れの有無を調べた。その結果、液晶の配向乱れは認められなかった。このことから、液晶セル作製時の荷重と熱によって架橋ポリスチレン被膜が必要以上に広がることは実質的に起こらず、また、液晶セル作製後においてスペーサの移動は実質的に起こらなかったものと認められた。

実施例 5

本実施例は、高温焼成により得られた焼成度の高い焼成シリカ微粒子の表面を、工程 (A) によるビニル系シランカップリング剤による表面処理前にシリコンアルコキシドで処理し、シリカ微粒子の表面に予めシラノール基を導入した実施例である。

内容積 3 リットルのフラスコに、粒度分布が単分散の焼成シリカ微粒子（平均粒径 $5.32\ \mu\text{m}$ 、粒度分布の CV 値 0.78% であり、個々の粒子は真球、焼成温度 $1,000^\circ\text{C}$ 、9 時間、粒子強度 $300\ \text{kgf}/\text{mm}^2$ ） $100\ \text{g}$ を入れ、これに 1-ブタノール $1,280\ \text{ml}$ を入れ、超音波振動を利用して前記焼成シリカ微粒子をよく分散させた。この分散液に $25\ \text{wt}\%$ アンモニア水 $2.49\ \text{ml}$ を添加し、 30°C で 1 時間良く攪拌した。この液に 2-プロパノール $400\ \text{ml}$

1を加え、さらに、シリコンアルコキシドであるテトラエトキシシラン41.6 gと1-ブタノール320 mlの混合液を添加した。この分散液を30℃で1時間攪拌した後、25 wt %のアンモニア水28.8 gを2-プロパノール250 mlの混合溶液を30分かけて滴下した。この液を10時間、30℃で攪拌した。その後、溶液を静置し、シリカ微粒子を沈降させた上澄み液を除去して、沈降微粒子を得た。この沈降微粒子についてメタノール中で沈降、デカンテーションを3回繰り返し、メタノールを除去した後に120℃のオープン内で1時間攪拌し、シリコンアルコキシド処理された焼成シリカ微粒子を得た。

上記シリコンアルコキシド処理された焼成シリカ微粒子は、数nmの厚みの未焼成シリカ層を有しており、平均粒径5.34 μm 、粒度分布のCV値0.8% (単分散) であり、個々の粒子は実質的に真球であった。

このようにして得られたシリコンアルコキシド予備処理焼成シリカ微粒子を、以下実施例1と同様にして、ビニル系シランカップリング剤による表面処理を行い、次いで架橋樹脂被膜を形成して、架橋樹脂被覆シリカ微粒子を得た。

得られた架橋樹脂被覆シリカ微粒子は、実施例1のものと同様に超音波振動処理に対する耐久性、液晶に対する耐性に優れており、液晶表示装置用スペーサとして好適であることが判明した。

比較例 1

全く表面処理を行っていない粒度分布が単分散の焼成シリカ微粒子 (平均粒径3.2 μm 、焼成温度500℃、粒子強度85 kgf/mm²) を用い、実施例3の工程 (B) と同様の条件で架橋ポリスチレン樹脂による被覆を試みたが、走査型電子顕微鏡による観察の結果、被膜が全く生成しなかったことが確認された。

また、ここで得られた微粒子をスペーサとして用いて、実施例1と同様にして液晶セルの作製、この液晶セルへのSTN型液晶の注入、および液晶セルの周囲に付着した液晶を洗浄除去するための超音波洗浄を順次行った後、スペーサの移動の有無を液晶の配向乱れの有無から調べた。この結果、スペーサが移動した跡が液晶の配向乱れとして確認された。

上記の結果から、シランカップリング剤で表面処理をしていない (本発明の方

法の工程（A）を実施していない）焼成シリカ微粒子では、その表面にモノマーと反応しうる重合性官能基がないため、架橋樹脂被膜が生成しないことがわかる。

比較例 2

実施例 3 の工程（A）で用いたビニル系シランカップリング剤であるγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランの代わりに、ビニル基を有しないシランカップリング剤であるメチルトリエトキシシランを用いて表面処理を行い、実施例 3 の工程（A）と同様にして粒度分布が単分散のシリカ微粒子の表面処理を行い、メチル基により表面修飾されたシリカ微粒子を得た。得られた個々のシリカ微粒子は、実施例 3 の工程（A）で得られたγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランで表面処理したシリカ微粒子と同等の撥水性を有していた。このシリカ微粒子を用いて実施例 3 の工程（B）と同様の条件で架橋ポリスチレン樹脂による被覆を試みたが、走査型電子顕微鏡による観察の結果、被膜が全く生成しなかったことが確認された。

また、この微粒子をスペーサとして用いて、実施例 1 と同様にして液晶セルの作製、この液晶セルへの S T N 型液晶の注入、および液晶セルの周囲に付着した液晶を洗浄除去するための超音波洗浄を順次行った後、スペーサの移動の有無を液晶の配向乱れの有無から調べた。この結果、スペーサが移動した跡が液晶の配向乱れとして確認された。

上記の結果から、ビニル基を有しないシランカップリング剤で表面処理を施した焼成シリカ微粒子では、その表面にモノマーと反応しうる重合性官能基がないため、架橋樹脂被膜が生成しないことがわかる。

比較例 3

まず実施例 1 の工程（A）と同様にして、表面にγ-メタクリロキシプロピル基が導入された焼成シリカ微粒子を得た。次に、このシリカ微粒子 1 g に対してラジカル重合開始剤であるアゾビスイソブチロニトリル 0.1 g とジオキサン 20 g を仕込み、70℃で 1.5 時間反応させた。この後、分散安定剤を用いない以外は実施例 1 の工程（B）と同様に単官能性ビニルモノマーのメタクリル酸メ

チルモノマー 2 g と多官能性ビニルモノマーのジメタクリル酸エチレングリコール 0.67 g からなるモノマー混合物を滴下し、このモノマー混合物を重合させて前記シリカ微粒子の表面に架橋樹脂被膜を形成しようと試みた。

このとき、前記混合液の滴下から 30 分後には反応液の粘度が異常に高くなり、1 時間経過後には反応液全体がゲル化した。このゲル化は、次のような理由により生じたものと考えられる。すなわち、上記の重合過程においては全てのモノマーがシリカ微粒子表面で重合するわけではなく、シリカ微粒子表面以外でもポリマーが副生され、この副生ポリマーが溶媒であるジオキサン中に溶解してゆくとともに徐々に架橋される結果、反応液がゲル化する。

1 時間重合させた後、ゲル化した反応液を大量のジオキサン中に投入して洗浄しようと試みたが、副生した架橋ポリマーのジオキサンへの溶解性が低いことから、架橋樹脂被覆シリカ微粒子と副生した架橋ポリマーとを分離できず、目的とする架橋樹脂被覆シリカ微粒子を分取することができなかった。

上記の結果から、分散安定剤を添加しないで架橋樹脂被膜の重合反応を行うと、個々の表面に架橋樹脂被膜が生成したシリカ微粒子および反応液中に副生してくる架橋樹脂粒子が反応液中に均一に分散していないため、いわゆる分散重合による微粒子表面の重合のみではなく、表面に架橋樹脂被膜が生成したシリカ微粒子同士、また反応液中に副生してくる架橋樹脂粒子同士等が結合（合着）してしまい、目的とする架橋樹脂被覆シリカ微粒子は得られないことがわかる。

発明の効果

以上説明したように、本発明の架橋樹脂被覆シリカ微粒子は、全体としての強度、硬度が高く、液晶表示装置用スペーサとして用いたときに、スペーサとしての機能を長期間に亘って果たすことができる。また、超音波振動により分散媒中に分散させた場合でも架橋樹脂被膜の剥離が実質的に起こらない。すなわち、超音波振動処理に対し耐久性を有している。また、液晶表示装置用のスペーサとして用いた場合には液晶セル形成後に移動することが実質的になく、かつ液晶自体およびその配向に悪影響を及ぼすことが実質的にない。

そして、本発明の架橋樹脂被覆シリカ微粒子は液晶表示装置用のスペーサに要

求される平均粒径および粒度分布の単分散性を満たすものであり、この架橋樹脂被覆シリカ微粒子は本発明の方法で製造することにより分級を行わずにそのまま液晶表示装置用スペーサとして使用できる。

上記のように、本発明によれば液晶表示装置用のスペーサ等として好適な架橋樹脂被覆シリカ微粒子を容易に提供することが可能になる。

請求の範囲

1. 焼成シリカ微粒子の表面にビニル系シランカップリング剤を介して形成された単層構造または複数層構造からなる架橋樹脂被膜を有することを特徴とする架橋樹脂被覆シリカ微粒子。
2. 平均粒径が $0.6 \sim 17 \mu\text{m}$ であり、かつその粒度分布の変動係数が2%以下である請求項1に記載の架橋樹脂被覆シリカ微粒子。
3. 焼成シリカ微粒子が、シリコンアルコキシドまたはその部分加水分解物で表面処理されたものである請求項1に記載の架橋樹脂被覆シリカ微粒子。
4. シリカ微粒子の表面に形成された架橋樹脂被膜が、単官能性ビニルモノマーと多官能性ビニルモノマーとの混合物を分散重合させることにより得られたものである請求項1に記載の架橋樹脂被覆シリカ微粒子。
5. シリカ微粒子の表面に形成された架橋樹脂被膜の厚さが $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ である請求項1～4のいずれか1項に記載の架橋樹脂被覆シリカ微粒子。
6. シリカ微粒子の表面に形成された架橋樹脂被膜が、架橋樹脂被覆シリカ微粒子の所定量を分散媒中に湿式分散させるための超音波振動処理に対して耐久性を有する請求項1～5に記載の架橋樹脂被覆シリカ微粒子。
7. 焼成シリカ微粒子をビニル系シランカップリング剤で表面処理してシリカ微粒子の表面にビニル基を導入する工程(A)；および
極性有機溶媒中で分散安定剤およびラジカル重合開始剤の存在下に、単官能性ビニルモノマー(M)と多官能性ビニルモノマー(P)とを含み、P/Mの仕込みモル比 $=0.5/99.5 \sim 70/30$ モル%である混合物を分散重合させて、表面処理されたシリカ微粒子の表面に架橋樹脂被膜を形成する工程(B)を含む

ことを特徴とする架橋樹脂被覆シリカ微粒子の製造方法。

8. 焼成シリカ微粒子を、ビニル系シランカップリング剤で表面処理すると同時
および／またはその前にシリコンアルコキシドまたはその部分加水分解物と反応
させることを特徴とする請求項7に記載の架橋樹脂被覆シリカ微粒子の製造方法。

9. 焼成シリカ微粒子の平均粒径が0.5～15 μm であり、かつその変動係数
が2%以下である請求項7に記載の架橋樹脂被覆シリカ微粒子の製造方法。

10. 請求項7～9のいずれか1項に記載の方法によって製造した架橋樹脂被覆
シリカ微粒子を、極性有機溶媒中で分散安定剤およびラジカル重合開始剤の存在
下に、単官能性ビニルモノマー (M) と多官能性ビニルモノマー (P) とを含み、
P/Mの仕込みモル比=0.5/99.5～70/30である混合物を分散重合
させて架橋樹脂被膜の表面にさらに架橋樹脂被膜を形成する工程 (C) を少なく
とも1回実施することを特徴とする複数層構造の架橋樹脂被覆シリカ微粒子の製
造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP95/00685

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C01B33/18

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)

Int. Cl⁶ C01B33/18, C08K3/36

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

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1995

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1995

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.
A	JP, 5-232480, A (Natoko Paint Co., Ltd.) September 10, 1993 (10. 09. 93), Description on claims, columns (0009), (0010), (0018) (Family: none)	1 - 10

☐ 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 document 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

June 23, 1995 (23. 06. 95)

Date of mailing of the international search report

July 18, 1995 (18. 07. 95)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁶ C01B33/18		
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 (IPC))		
Int. Cl ⁶ C01B33/18, C08K3/36		
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 1926-1995年 日本国公開実用新案公報 1971-1995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
A	JP, 5-232480, A (ナトコペイント株式会社), 10. 9月. 1993 (10. 09. 93), 特許請求の範囲, 【0009】欄, 【0010】欄, 【0018】欄の記載 (ファミリーなし)	1-10
☐ 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」 先行文献ではあるが、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	国際調査報告の発送日	
23. 06. 95	18.07.95	
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100 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) 雨 宮 弘 治	4 G 7 2 0 2
電話番号 03-3581-1101 内線		3418