

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5579512号  
(P5579512)

(45) 発行日 平成26年8月27日(2014.8.27)

(24) 登録日 平成26年7月18日(2014.7.18)

(51) Int.Cl. F I  
C O 8 J 3/12 (2006.01) C O 8 J 3/12 C E R Z

請求項の数 9 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2010-143380 (P2010-143380)	(73) 特許権者	000003296
(22) 出願日	平成22年6月24日 (2010.6.24)		電気化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2012-7059 (P2012-7059A)		東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号
(43) 公開日	平成24年1月12日 (2012.1.12)		日本橋三井タワー
審査請求日	平成25年6月24日 (2013.6.24)	(72) 発明者	官田 浩司
			福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株式会社 大牟田工場内
		(72) 発明者	川崎 卓
			福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株式会社 大牟田工場内
		(72) 発明者	深澤 元晴
			福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株式会社 大牟田工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合粒子およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) コアが酢酸ビニルとビニル基を1つ以上持つモノマーからなる共重合体の有機ポリマー粒子であり、(b) シェルがシリコン化合物からなり、平均粒子径が5 ~ 150 nmである有機ポリマー-シリコン化合物複合粒子。

【請求項2】

コアの有機ポリマー粒子の平均粒子径が2 ~ 100 nmである請求項1に記載の有機ポリマー-シリコン化合物複合粒子。

【請求項3】

シェルが1 ~ 25 nmの厚さである請求項1又2に記載の有機ポリマー-シリコン化合物複合粒子。

【請求項4】

有機ポリマー原料、水、乳化剤および水溶性重合開始剤を用い、乳化重合で得られる有機ポリマー粒子の表面に、シリコン化合物を被覆する有機ポリマー-シリコン化合物複合粒子の製造方法であって、前記有機ポリマー原料が酢酸ビニルとビニル基を1つ以上持つモノマーからなる共重合体であり、

前記乳化重合が、以下の<A> ~ <E>の条件で行われる、製造方法。

<A> 前記有機ポリマー原料が水100質量部に対しての0.1 ~ 10質量部、

<B> 前記乳化剤がカチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、又は非イオン系界面活性剤、

10

20

< C > 前記水溶性重合開始剤が水溶性アニオン型重合開始剤、又は水溶性カチオン型重合開始剤、

< D > 前記シリコン化合物の原料が、加水分解により珪酸を形成する有機珪素化合物、

< E > 前記有機珪素化合物の加水分解、及び前記有機珪素化合物の加水分解物の前記有機ポリマー粒子表面における重縮合が、 $10 \sim 60$ 、 $pH = 1 \sim 6$ の酸性水中で行われる。

【請求項 5】

乳化重合後の有機ポリマー粒子を含むエマルジョン中における有機ポリマー粒子のゼータ電位が、当該エマルジョンの  $pH$  が  $1 \sim 6$  である場合において、 $10 \sim 100$  mV である、請求項 4 に記載の製造方法。

10

【請求項 6】

前記有機ポリマー粒子に対して、前記シリコン化合物を被覆する前に、シランカップリング剤による表面処理を行う、請求項 4 又は請求項 5 に記載の製造方法。

【請求項 7】

前記酸性水はフッ化物イオンを含有する、請求項 4 ～ 6 のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項 8】

前記酸性水は酢酸により  $pH$  調整されている、請求項 4 ～ 7 のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項 9】

前記有機ポリマー粒子の表面に前記シリコン化合物を被覆した後に、前記有機ポリマー - シリコン化合物複合粒子を含有する液中から、未反応の前記有機珪素化合物、前記有機珪素化合物の加水分解物及び当該加水分解物の低分子量の重縮合物の少なくとも 1 種以上を除去する、請求項 4 ～ 8 のいずれか一項に記載の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機ポリマー - シリコン化合物複合粒子に関する。

【背景技術】

30

【0002】

近年、各種産業用部品の小型化・薄層化が進展するにつれて、使用される原材料のサイズも小型化が進展している。各種原材料として使用される粉末においても、粉末を構成する粒子として、粒径が数～数十ナノメートル微細な粒子が必要とされる。

【0003】

さらに、単一の材料からなる粒子では要求する特性を発揮できない場合があるため、このような場合に複数の材料を組み合わせた複合粒子が適用される。特に、コアが有機ポリマー、シェルがシリコン化合物からなる、有機ポリマー - シリコン化合物複合粒子は、光学用途において低屈折率充填材として使用される粒子サイズが数～百数十ナノメートルの中空シリカ粒子の原料等として用いられる。

40

【0004】

有機ポリマー - シリコン化合物複合粒子の製造方法としては、予め有機ポリマーのコア粒子を作製した後、これにシリコン化合物のシェルを被覆する方法が一般的であるが、従来の有機ポリマー - シリコン化合物複合粒子は、以下に示す問題点を有していた。

【0005】

有機ポリマーコア粒子にシリコン化合物のシェルを被覆する際、シリカ前駆体であるシリコンアルコキシドのアルコール溶液中またはアルコール/水混合溶液中に重合体（有機ポリマー）粒子を均一に分散せしめ、加水分解反応により該重合体粒子の表面に均一なシリコン化合物被覆層を設ける方法が用いられる（特許文献 1）。しかしながらかかる方法においては、ポリ酢酸ビニルのように、アルコールに可溶性有機ポリマー粒子をコアとして

50

用いると、加水分解反応中にコアがアルコールに溶解してしまうため、均一な有機ポリマー-シリコン化合物複合粒子を得ることができない。別の方法として、数十ナノメートルの微細なポリスチレン粒子の表面に、アミノ基(-NH<sub>2</sub><sup>+</sup>)及びカルボキシル基(-COO<sup>-</sup>)を導入した後にシリカを被覆する方法が提案されている。しかし、直径100nm未満(25nm及び40nm)の粒子においては、数個の粒子が数珠状に連なった凝集が、透過型電子顕微鏡像によって観察されている(非特許文献1)。かかる凝集粒子を光学用途の充填材として用いた場合、光学特性の低下を引き起こす場合がある。さらに別の方法も提案されているが、シリカの被覆を多層で行うために作製工程が煩雑である(特許文献2)。また、特許文献1と同様に、アルコールを用いるために、コアの材質がアルコールに不溶であるポリスチレン等の有機ポリマーに限られてしまう(非特許文献2)。アルコールに不溶の有機ポリマーコアは安定で分解しにくいいため、例えば有機ポリマー-シリコン化合物複合粒子を中空シリカ粒子の原料に用いる場合、中空化(コア除去)の方法が煩雑になる等の問題点を有していた(非特許文献2)。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開平6-142491号公報

【特許文献2】特表2003-522621号公報

【非特許文献】

【0007】

20

【非特許文献1】Chemical Communication, p.1010(2003)

【非特許文献2】Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol.37, No.9, p.1099(2004)

)

【非特許文献3】Chem. Mater., Vol.2002, No.14, p.1325

【非特許文献4】Langmuir, Vol.2007, No.23, p.3062-3066

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、凝集が少ない微細な有機ポリマー-シリコン化合物複合粒子を提供するものである。

30

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、上記の課題を解決するために、以下の手段を採用する。

(1)(a)コアが酢酸ビニルとビニル基を1つ以上持つモノマーからなる共重合体の有機ポリマー粒子であり、(b)シェルがシリコン化合物からなり、平均粒子径が5~150nmである有機ポリマー-シリコン化合物複合粒子。

(2)コアの有機ポリマー粒子の平均粒子径が2~100nmである前記(1)に記載の有機ポリマー-シリコン化合物複合粒子。

(3)シェルが1~25nmの厚さである前記(1)又は(2)に記載の有機ポリマー-シリコン化合物複合粒子。

40

(4)有機ポリマー原料、水、乳化剤および水溶性重合開始剤を用い、乳化重合で得られる有機ポリマー粒子の表面に、シリコン化合物を被覆する有機ポリマー-シリコン化合物複合粒子の製造方法であって、前記有機ポリマー原料が酢酸ビニルとビニル基を1つ以上持つモノマーからなる共重合体であり、

前記乳化重合が、以下の<A>~<E>の条件で行われる、製造方法。

<A> 前記有機ポリマー原料が水100質量部に対しての0.1~10質量部、

<B> 前記乳化剤がカチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、又は非イオン系界面活性剤、

<C> 前記水溶性重合開始剤が水溶性アニオン型重合開始剤、又は水溶性カチオン型重合開始剤、

50

< D > 前記シリコン化合物の原料が、加水分解により珪酸を形成する有機珪素化合物、  
 < E > 前記有機珪素化合物の加水分解、及び前記有機珪素化合物の加水分解物の前記有機ポリマー粒子表面における重縮合が、 $10 \sim 60$ 、 $pH = 1 \sim 6$ の酸性水中で行われる。

(5) 乳化重合後の有機ポリマー粒子を含むエマルジョン中における有機ポリマー粒子のゼータ電位が、当該エマルジョンの $pH$ が $1 \sim 6$ である場合において、 $10 \sim 100$  mVである、前記(4)に記載の製造方法。

(6) 前記有機ポリマー粒子に対して、前記シリコン化合物を被覆する前に、シランカップリング剤による表面処理を行う、前記(4)又は(5)に記載の製造方法。

(7) 前記酸性水はフッ化物イオンを含有する、前記(4)～(6)のいずれか一項に記載の製造方法。 10

(8) 前記酸性水は酢酸により $pH$ 調整されている、前記(4)～(7)のいずれか一項に記載の製造方法。

(9) 前記有機ポリマー粒子の表面に前記シリコン化合物を被覆した後に、前記有機ポリマー-シリコン化合物複合粒子を含有する液中から、未反応の前記有機珪素化合物、前記有機珪素化合物の加水分解物及び当該加水分解物の低分子量の重縮合物の少なくとも1種以上を除去する、前記(4)～(8)のいずれか一項に記載の製造方法。

#### 【発明の効果】

##### 【0010】

本発明によれば、凝集が少なく、微細な有機ポリマー-シリコン化合物複合粒子からなる粉末、及びその製造方法を提供することができる。 20

##### 【発明を実施するための形態】

##### 【0011】

本発明の好適な実施形態について、以下に説明する。

本実施形態に係る有機ポリマー-シリコン化合物複合粒子(以下、単に「複合粒子」という)は、(a)コアが酢酸ビニルとビニル基を1つ以上持つモノマーからなる共重合体の有機ポリマー粒子、(b)シェルがシリコン化合物からなり、平均粒子径が $5 \sim 150$  nmである。このようなコア-シェル型構造を有する複合粒子は、コアが酢酸ビニルとビニル基を1つ以上持つモノマーからなる共重合体の有機ポリマー粒子であることから、後述する方法によって凝集をほとんど生じることなく、容易にコアを除去することができる。そのため、上記複合粒子によれば、凝集が少ない中空粒子を製造することができる。また、シェルがシリコン化合物からなることから、上記複合粒子から得られる中空粒子は、化学的安定性に優れる。また、シェルがシリコン化合物からなり、平均粒子径が $5 \sim 150$  nmであることから、上記複合粒子から得られる中空粒子は、透明性、流動性及び充填性に優れるものとなり、例えば光学用途において低屈折率充填材として好適に使用される。 30

##### 【0012】

「コアが酢酸ビニルとビニル基を1つ以上持つモノマーからなる共重合体の有機ポリマー粒子」とは、有機ポリマー粒子が酢酸ビニルとビニル基を1つ以上持つモノマーからなる共重合体である。ビニル基を1つ以上持つモノマーとしては、ジビニルベンゼン、N-ビニルピロリドン、N-フェニルマレイミドなどが挙げられる。中でも、酢酸ビニルと共重合しやすいものが好ましく、分子鎖で架橋する構造を有するモノマー、例えばジビニルベンゼンが好ましい。 40

##### 【0013】

シリコン化合物は、化学的安定性に一層優れることから、シリカを含有することが好ましい。また、シリコン化合物は縮合度が低いシリカを含有することがより好ましい。このような複合粒子から得られる中空粒子は、凝集が少なく、溶媒への分散性が良好なものとなる。

##### 【0014】

シェルは、シェルの構成成分の固体 $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR測定における、架橋酸素数が4個であるシリコンに帰属されるピーク( $Q^4$ )の積分強度( $I_{Q^4}$ )に対する、架橋 50

酸素数が2個であるシリコンに帰属されるピーク ( $Q^2$ ) の積分強度 ( $I_{Q^2}$ ) の比 ( $I_{Q^2} / I_{Q^4}$ ) が0.25以上1.0以下であることが好ましく、0.30以上0.8以下であることがより好ましい。このようなシェルは、シリコン化合物として縮合度が低いシリカを含有する。そのため、このようなシェル構造を備える複合粒子から得られる中空粒子は、より凝集が少なく、溶媒への分散性が良好なものとなる。

**【0015】**

複合粒子の平均粒子径は5~150nmであり、20~100nmであることがより好ましい。また、複合粒子において、コアの平均粒子径は2~100nmであることが好ましく、15~80nmであることがより好ましい。さらに、シェルの厚さは1~25nmであることが好ましく、4~15nmであることがより好ましい。このような複合粒子は、光学用途において低屈折率充填材として使用される中空粒子の原料としてより好適である。

10

**【0016】**

複合粒子の平均粒子径、コアの平均粒子径、シェルの厚さは、いずれも透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて測定することができる。具体的には、複合粒子の平均粒子径は、透過型電子顕微鏡を用いて得られる100個以上 (例えば100個) の複合粒子の粒子像の直径を測長し、その平均値を平均粒子径とする。また、複合粒子をTEM観察すると、内部が円形状に明るく、外部がリング状に暗い二重のコントラストを有する粒子像が得られる。この内部の明るい粒子の外径をコア直径とみなし、外部の暗いリング形状の外径とみなす。

20

ここで粒子像が円形以外の形状である粒子の直径は、楕円形の場合は長径と短径の相乗平均値、円形や楕円形以外の不定形状の場合は最長径と最短径の相乗平均値を粒子の直径と見なす。複合粒子のシェルの厚さは、複合粒子の直径からコアの直径を差し引いて2で除した値とする。凝集の有無はシェル被覆前後において、固形分濃度、溶媒組成、測定温度等の条件を揃えて測定した動的光散乱法による粒子径を比較することによって確認される。粒子径は、特に記載のある場合を除いて、直径表示である。

なお、複合粒子の製造過程において、通常、コアになる有機ポリマー粒子が得られるが、当該有機ポリマー粒子をTEMで観察しようとする、前処理 (乾燥) 時に著しく変形するため、そのままの状態ではTEM観察を行うことはできない。

**【0017】**

複合粒子は、好適には、有機ポリマー粒子からなるコアとシリカ分を含有するシェルとを備えるコア-シェル型構造であり、内部のコアを除去することによって、内部が空洞の中空粒子とすることができる。複合粒子を円相当半径Rで表示した場合、その中心から70%までの部位である内部よりも、表面から30%までの部位である外部にシリカ分が多いものが好ましい。内部にシリカ分が多いと、内部が空洞の中空粒子とならない。また、シリカ分が表面から50%以上までの部位である外部にある場合、中空粒子の空隙部が小さくなりすぎて、中空粒子としての低屈折率、低誘電率などの特性が劣る場合がある。また、シリカ分が表面から5%までの部位である外部のみに多いと、中空粒子としたときにシリカ殻が薄くなりすぎて割れる危険性がある。

30

**【0018】**

複合粒子の平均球形度は、0.90~1.00であることが好ましく、0.95~1.00であることがより好ましい。平均球形度が上記範囲より小さいと、例えば複合粒子を集合してなる粉末を充填材として用いる場合に、流動性や充填性が不足して、粒子本来の特性が十分に発揮できない可能性がある。なお、特許文献1に記載の方法では、アルコール溶媒又はアルコール/水混合溶液を用いているため、多少なりともコア粒子の溶解を生じる。そのため、特許文献1に記載の方法では、本実施形態に係る複合粒子を、平均球形度が上記範囲内となるように製造することは困難である。一方、後述する複合粒子の製造方法によれば、本実施形態に係る複合粒子を、平均球形度が上記範囲内となるように製造することができる。

40

**【0019】**

50

平均球形度は、透過型電子顕微鏡の粒子像を画像解析装置（例えば、日本アビオニクス社製）に直接取り込んで測定することができる。粒子像の直接取り込みが困難な場合は、粒子像の輪郭を謄写紙上に複写した謄写図を取り込んで、測定することができる。即ち、粒子像から粒子の投影面積（ $A$ ）と周囲長（ $PM$ ）を測定する。周囲長（ $PM$ ）に対する真円の面積を（ $B$ ）とすると、その粒子の球形度は $A/B$ として表示できる。そこで、試料粒子の周囲長（ $PM$ ）と同一の周囲長を持つ真円を想定すると、 $PM = 2r$ 、 $B = \pi r^2$ であるから、 $B = \pi (PM/2)^2$ となり、個々の粒子の球形度は、球形度 =  $A/B = A \times 4 / (PM)^2$ として算出することができる。100個以上の粒子の球形度を測定し、その平均値を平均球形度とする。

#### 【0020】

本実施形態に係る複合粒子の製造方法は、有機ポリマー原料、水、乳化剤及び水溶性重合開始剤の存在下で乳化重合して得られる有機ポリマー粒子の表面に、シリコン化合物を被覆する被覆工程を備える。

#### 【0021】

有機ポリマー原料は、酢酸ビニルとビニル基を1つ以上持つモノマーからなる共重合体である。ビニル基を1つ以上持つモノマーとしては、ジビニルベンゼン、 $N$ -ビニルピロリドン、 $N$ -フェニルマレイミドなどが挙げられる。その中でも、酢酸ビニルと共重合しやすいものが好ましく、分子鎖で架橋する構造を有するモノマー、例えばジビニルベンゼンが好ましい。

#### 【0022】

乳化剤としては、ドデシル硫酸ナトリウム等のアニオン系界面活性剤、ポリオキシエチレンとポリオキシプロピレンのブロック共重合体（プルロニック系）等の非イオン系界面活性剤、又はセチルトリアンモニウムクロライド、臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム等のカチオン系界面活性剤が用いられる。これらの中では、カチオン系界面活性剤が好ましい。カチオン系界面活性剤としては、セチルトリアンモニウムクロライドが好適である。

#### 【0023】

水溶性重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム等の水溶性アニオン型重合開始剤、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)2塩酸塩（以下「AIBA」と略）、2, 2'-アゾビス(1-イミノ-1-ピロリジノ-2-メチルプロパン)2塩酸塩（以下、「VA-067」と略）等の水溶性カチオン型重合開始剤が用いられる。これらの中では、水溶性カチオン型重合開始剤が好ましい。

#### 【0024】

乳化重合に用いる有機ポリマー原料の量は、乳化重合に用いる水の量100質量部に対して、0.1～10質量部であり、1～10質量部であることが好ましい。有機ポリマー原料の量が0.1質量部未満では、有機ポリマー粒子の濃度が希薄なため生産性が低く、10質量部を超えると有機ポリマー粒子同士が凝集して平均粒子径が粗大な粒子が生成してしまう場合がある。

#### 【0025】

乳化重合は、例えば、有機ポリマー原料と乳化剤を水に添加した後、攪拌して乳化させ、窒素ガス等の不活性ガスを通じて溶存酸素を除去しながら加熱し、所定温度に達した後に水溶性重合開始剤を添加して重合を開始させることにより、行うことができる。乳化重合により得られる有機ポリマー粒子の粒径は、数～数100nmである。得られる有機ポリマー粒子の粒径は、主に水に対する乳化剤及び/又は有機ポリマー原料の量によって調整することができ、乳化剤の量が多いほど粒径は小さくなり、有機ポリマー原料の量が少ないほど粒径は小さくなる。

#### 【0026】

乳化重合における上記所定温度は、好ましくは40～70℃である。また、乳化重合は、乳化剤としてカチオン系界面活性剤を用い、水溶性重合開始剤として水溶性カチオン型重合開始剤を用いることが好ましい。さらに、カチオン系界面活性剤としては、セチルトリ

10

20

30

40

50

アンモニウムクロライドが好適であり、水溶性カチオン型重合開始剤としては、AIBAが好適である。かかる乳化剤と水溶性重合開始剤との組み合わせによれば、乳化重合によって得られる有機ポリマー粒子の表面が、正電荷に帯電する。具体的な帯電量は、pH4の酸性水中におけるゼータ電位が1～100mV、好ましくは30～100mVである。

【0027】

有機ポリマー粒子の表面が正電荷に帯電することで、有機ポリマー粒子にシリコン化合物シェルを被覆させる場合において、被覆反応、すなわちシリコン化合物の原料の加水分解物の重縮合反応を、有機ポリマー粒子表面で優先的に生じさせることができる。

【0028】

有機ポリマー粒子は、シランカップリング剤により表面処理されていてもよい。このような有機ポリマー粒子は、表面にシリコン化合物の被覆が一層生じやすくなる。シランカップリング剤としては、エポキシシラン系カップリング剤、メタクリロキシシラン系カップリング剤、アミノシラン系カップリング剤等が用いられ、(3-)グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のエポキシシラン系カップリング剤が特に好適に用いられる。

【0029】

被覆工程では、有機ポリマー粒子の表面をシリコン化合物で被覆する。好ましくは、有機ポリマー粒子と、加水分解により珪酸を形成し得る有機珪素化合物とを、温度10～60、pH1～6の酸性水中に保持して、有機ポリマー粒子の表面にシリコン化合物を被覆する。

珪酸としては、オルト珪酸( $H_4SiO_4$ )、メタ珪酸( $H_2SiO_3$ )、メソ二珪酸( $H_2Si_2O_5$ )、メソ三珪酸( $H_4Si_3O_8$ )、メソ四珪酸( $H_6Si_4O_{11}$ )等が挙げられ、有機珪素化合物は、これらのいずれかを形成し得るものであればよい。また、珪酸は $[SiO_x(OH)_{4-2x}]_n$ ( $x$ は0以上2以下の数、 $n$ は1以上の整数)で表すこともできる。

なお、本実施形態にかかる複合粒子の製造方法において形成されるシリコン化合物は、シリカ( $SiO_2$ )又はシリカを主成分として少量のシラノール基( $Si-OH$ )及び/又は有機シリコン基( $Si-OR$ 及び/又は $Si-R$ )を含むものである。

【0030】

シリコン化合物の原料としては、加水分解反応により珪酸を形成し得る有機珪素化合物が好適に用いられる。有機珪素化合物を用いた場合、シリコン化合物による被覆は、例えば、有機珪素化合物の加水分解反応により生成した珪酸が、重縮合することにより形成される。このような有機珪素化合物としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラターシャリプトキシシラン等のアルコキシシラン；テトラアセトキシシラン等が挙げられる。これらの中で、テトラエトキシシラン(以下、「TEOS」と略)が好適に用いられる。これらの有機珪素化合物は、加水分解反応、すなわち水との反応によって、珪酸を形成する。珪酸は、酸性水中では、部分的に電離して正電荷を有する水素イオン( $H^+$ )を放出するため、負電荷に帯電する。このため、有機ポリマー粒子の表面を正電荷に帯電させておけば、静電引力によって珪酸が粒子表面に引き寄せられた後に重縮合するため、有機ポリマー粒子の表面に被覆が生じやすくなる。

【0031】

酸性水中でのシリコン化合物の被覆をさらに促進するために、酸性水中にフッ化物イオン( $F^-$ )を添加することが好ましい。フッ化物イオンを添加する方法としては、例えば、フッ化物イオンを含有し、酸性水に溶解・電離してフッ化物イオンを放出する化合物を、酸性水に添加する方法がある。このような化合物としては、フッ化アンモニウム( $NH_4F$ )、フッ化ナトリウム( $NaF$ )、フッ化水素( $HF$ )等が挙げられ、これらの中で、特に $NH_4F$ が好ましい。

【0032】

本実施形態にかかる複合粒子の製造方法において、有機ポリマー粒子表面へのシリコン化合物の被覆は、酸性水中で行う。これに対して、従来有機ポリマー粒子表面へのシリコ

10

20

30

40

50

ン化合物への被覆方法としては、例えば粒子表面をシランカップリング剤で被覆し、塩基性条件下、少量の水を含有するアルコール中（例えば水：アルコール＝5：95程度）でTEOSを添加する方法が提案されている。（非特許文献3）。また、別の方法として、アクリル系有機ポリマー粒子（メタクリル酸ブチルとアクリル酸ブチルの共重合体）表面に、水中でシリカを被覆する方法が開示されているが（非特許文献4）、本実施形態にかかる有機ポリマー粒子にシリカを被覆する方法に関しては、開示も示唆もされていない。

#### 【0033】

被覆工程において、シリコン化合物の被覆を水中で行う具体的な方法を以下に示す。先ず、乳化重合して得られた有機ポリマー粒子を含む液（エマルジョン）を、有機ポリマー粒子の濃度が所定の値となるように水で希釈して、希釈水を得る。有機ポリマー粒子の濃度は、希釈水の全量基準で、好ましくは0.1～5質量%であり、さらに好ましくは0.2～3質量%である。次に、酸を用いて上記希釈液のpHを1～6、好ましくは2～5に調整する。pHの調整に用いる酸としては、酸化反応等の副反応が生じ難く、イオン性不純物が混入し難いことから、酢酸が好ましい。また、このとき、希釈水中の有機ポリマー粒子のゼータ電位が1～100mVになるように、pHの調整を行うことが好ましい。

その後、TEOS等の有機珪素化合物を希釈液に添加する。このとき、希釈液の温度は、10～60であることが好ましく、15～40であることがさらに好ましい。10未満では、有機珪素化合物の加水分解速度及び重縮合速度が低減するため被覆を充分に行えない場合があり、60を超えると有機ポリマー粒子が軟化して粒子形状を維持できなくなる場合がある。有機珪素化合物を添加した希釈液を、10～60で1～10時間保持することにより、シリコン化合物で表面が被覆された有機ポリマー粒子、すなわち複合粒子が得られる。

#### 【0034】

反応後の複合粒子を含む液中には、未反応の有機珪素化合物、有機珪素化合物の加水分解物、有機珪素化合物の低分子の重縮合物、等（以下まとめて「除去対象物」という）が存在している。複合粒子とこれらの除去対象物とが混在したまま放置しておくと、除去対象物が加水分解や重縮合することによって、複合粒子同士が架橋され、粒子の凝集やゲル化が生じることがある。このため、複合粒子が得られた後は、速やかにこれらの除去対象物を除去することが好ましい。

除去対象物の除去の具体的な方法としては、例えば、得られる複合粒子の粒径よりもやや目開きが小さいろ過膜を用いた限外ろ過を行い、複合粒子の粒径よりも小さい除去対象物を除去する方法がある。なお、限外ろ過を行っている間も、複合粒子を含有する液のpHを1～6、好ましくは2～5に調整しておくことが、複合粒子の凝集抑制を図る上で好ましい。

#### 【実施例】

#### 【0035】

以下、本発明を実施例、比較例を挙げてさらに詳しく、具体的に説明する。

#### 実施例1

室温で容量300mLのセパラブルフラスコに、蒸留水200g、コータミン60W（花王製：セチルトリアンモニウムクロライド30%水溶液）0.85gを加え、5分間攪拌した。その後、攪拌を継続しながら65に昇温した。溶液を65に保持し、酢酸ピニル9.5gおよびジビニルベンゼン0.5gを添加し、30分間攪拌混合した。その後、窒素ガスを流速50mL/minで15分間バブリングをしながら、攪拌を行った。溶液温度を65に保持した状態で、2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオンアミジン）2塩酸塩（AIBA）0.5gを蒸留水10gに溶解させて添加した。攪拌を継続しながら65で120分保持した後、室温まで冷却した。得られたエマルジョンの粒度を動的光散乱装置（HORIBA製 LB-550）にて測定した。

#### 【0036】

得られたエマルジョンから40gを分取し、これに蒸留水150gを加えて、有機ポリマー粒子1.0質量%を含む液とした後、酢酸を滴下してpH＝4.2に調整した。次いで

、ゼータ電位測定装置（シメックス（株）製、ゼータサイザーナノ-ZS）を用い、溶液中の有機ポリマー粒子のゼータ電位を測定したところ、52 mVであった。その後、溶液の温度を15℃に保持し、攪拌しながらテトラエトキシシラン（TEOS）8.7 gとトラメトキシシラン（TMOS）2.4 gを、24時間かけて添加した。添加終了後も攪拌を続けながら15℃で5時間保持した後、シリコン化合物の被覆を終了させて、有機ポリマー-シリコン化合物複合粒子を含む溶液を得た。得られた溶液を微細試料捕集用（マイクログリッド）上に滴下、乾燥後、透過型電子顕微鏡（TEM）観察に供した。TEM観察は、透過型電子顕微鏡（日本電子製、2000FX）を用い、加速電圧200 kV、観察倍率20万倍の条件で実施した。

#### 【0037】

TEM観察により、内部が円形状に明るく外部がリング状に暗い二重のコントラストを有する微粒子像が得られ、コアが酢酸ビニル-ジビニルベンゼンの共重合体、シェルがシリコン化合物からなる複合粒子の生成が確認された。

100個の粒子像に対して、内部の明るい粒子の外径、外部の暗いリング形状の外径を測定し、それぞれの平均値を、有機ポリマー粒子の直径及び複合粒子の直径とし、複合粒子の直径から有機ポリマー粒子の直径を差し引いて2で除した値を、複合粒子のシェルの厚さとしたところ、有機ポリマー粒子の直径は45.3 nm、複合粒子の直径は69 nm、シェルの厚さは12 nm、であった。尚、シリコン化合物原料すなわちシリカ前駆体（TEOSおよびTMOS）添加直前及びシリコン化合物被覆終了直前の液を40 gずつ採取し、液に含まれる粒子の平均粒子径の変化量を、動的光散乱装置（HORIBA製 LB-550）にて測定したところ、+9 nm（「+」は増加、「-」は減少を示す。以下同じ。）であり、被覆に伴う顕著な粒子同士の凝集は発生していなかった。

#### 【0038】

##### 比較例1

酢酸ビニルを9.0 g、ジビニルベンゼンを1.0 gにした以外は、実施例1と同様にして、有機ポリマー-シリコン化合物複合粒子を作製した。TEMによる粒子形状を測定したところ、有機ポリマー-シリコン化合物シェルからなる複合粒子は形成されるものの、平均粒子径は実施例1と比較して単分散した状態のものが確認されず凝集した粒子発生していた。

#### 【0039】

##### 実施例2

酢酸ビニルを9.0 g、アクリルアミドを1.0 gにした以外は、実施例1と同様にして、有機ポリマー-シリコン化合物複合粒子を作製した。溶液に含まれる複合粒子の平均粒子径の変化量は、+10 nm（「+」は増加、「-」は減少を示す。以下同じ。）であり、被覆に伴う顕著な粒子同士の凝集は発生していなかった。また、実施例2で作製したシェルは、実施例1のシェルより、厚さが2~3 nm厚いものができた。

#### 【0040】

##### 比較例2

酢酸ビニルを8.0 g、アクリルアミドを2.0 gにした以外は、実施例1と同様にして、有機ポリマー-シリコン化合物複合粒子を作製した。有機ポリマー粒子の平均粒径は、83 nmであった。有機ポリマー-シリコン化合物からなるシェル複合粒子が形成されたが、複合粒子の平均粒子径は294 nmであった。

#### 【0041】

##### 実施例3

酢酸ビニルを9.75 g、N-ビニルピロリドン（NVP）を0.25 gにした以外は、実施例1と同様にして、有機ポリマー-シリコン化合物複合粒子を作製した。溶液に含まれる複合粒子の平均粒子径の変化量を測定したところ、+11 nm（「+」は増加、「-」は減少を示す。以下同じ。）であり、被覆に伴う顕著な粒子同士の凝集が発生していなかった。

#### 【0042】

## 比較例 3

酢酸ビニルを 8.0 g、N-ビニルピロリドン (NVP) を 2.0 g にした以外は、実施例 1 と同様にして、有機ポリマー シリコン化合物複合粒子を作製した。有機ポリマーの作製時点で白く白濁した凝集粒子が確認され、有機ポリマー粒子の平均粒径は、325 nm であった。

【0043】

## 比較例 4

酢酸ビニルを 9.0 g、N-ビニルピロリドン (NVP) を 1.0 g にした以外は、実施例 1 と同様にして、有機ポリマー シリコン化合物複合粒子を作製した。有機ポリマーの作製時点で白く白濁した凝集粒子が確認され、有機ポリマー粒子の平均粒径は、150 nm

10

【0044】

## 実施例 4

容量 1.5 L の重合釜に、蒸留水 1000 g、花王製コータミン 60W0.81 g、酢酸ビニル 22.5 g、N-フェニルマレイミド 2.5 g を加え、圧力を 0.1 MPa から 0.5 MPa に上げながら攪拌した。攪拌を継続しながら窒素置換を行い 80 に加熱した。温度が 80 に達したところで窒素置換を止めて、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン) 2 塩酸塩 (AIBA) 2.5 g を 25 g の水に溶解させて添加した。攪拌を継続しながら 80 で 30 分保持した後、室温まで冷却した。このエマルションの粒度を動的光散乱装置 (HORIBA 製 LB-550) にて測定したところ、30.4

20

【0045】

得られたエマルションから 40 g を分取し、これに蒸留水 60 g を加えて、有機ポリマー粒子 1.0 質量% を含む液とした後、1.0 質量% のアンモニア水を少量滴下して pH = 4.0 に調整した。その後、液の温度を 40 に保持し、攪拌しながらテトラエトキシラン (TEOS) 6 g を、0.0005 mL/min の速度で 20 時間かけて添加した。添加終了後も攪拌を続けながら 40、58 時間保持した後、室温まで冷却してシリカ系被覆を終了させて、有機ポリマー-シリカ系複合粒子を含む液を得た。TEM 像からは、有機ポリマー-シリコン化合物シェルからなる複合粒子が観測された。実施例 1 と同様に、ゼータ電位、有機ポリマー粒子の平均粒子径、複合粒子の平均粒子径、シェルの平均厚さ、シェル被覆前後の平均粒子径の変化量を測定した。

30

【0046】

## 比較例 5

酢酸ビニル 25 g のみを用いて重合を行ったこと以外は、実施例 4 と同様にして、有機ポリマー シリコン化合物複合粒子を作製した。有機ポリマー粒子の平均粒子径は 43.3 nm であった。このエマルションをコアとして用いた場合の TEM を観測したところ、内部が酢酸ビニルエマルションによるコアでシェルがシリコン化合物シェルからなる複合粒子が得られたが、TEM 像からは粗大粒子および被覆の割れが観測された。

【0047】

## 実施例 5

酢酸ビニルを 19 g、ジビニルベンゼンを 1 g にした以外は、実施例 1 と同様にして、有機ポリマー シリコン化合物複合粒子を作製した。溶液に含まれる複合粒子の平均粒子径の変化量は、+6 nm (「+」は増加、「-」は減少を示す。以下同じ。) であり、被覆に伴う顕著な粒子同士の凝集は発生していなかった。

40

【0048】

## 実施例 6

酢酸ビニルを 1.9 g、ジビニルベンゼンを 0.1 g にした以外は、実施例 1 と同様にして、有機ポリマー シリコン化合物複合粒子を作製した。溶液に含まれる複合粒子の平均粒子径の変化量は、+2 nm (「+」は増加、「-」は減少を示す。以下同じ。) であり、被覆に伴う顕著な粒子同士の凝集は発生していなかった。

50

## 【 0 0 4 9 】

## 比較例 6

酢酸ビニルを 28.5 g、ジビニルベンゼンを 1.5 g にした以外は、実施例 1 と同様にして、有機ポリマー シリコン化合物複合粒子を作製した。TEM による粒子形状を測定したところ、有機ポリマー - シリコン化合物シェルからなる複合粒子は形成されるものの、平均粒子径は実施例 1 と比較して単分散した状態のものが確認されず凝集した粒子発生していた。

## 【 0 0 5 0 】

## 比較例 7

酢酸ビニルを 0.095 g、ジビニルベンゼンを 0.005 g にした以外は、実施例 1 と同様にして、有機ポリマー シリコン化合物複合粒子を作製した。TEM による粒子形状を測定したところ、有機ポリマー - シリコン化合物シェルからなる複合粒子は形成されたが、複合粒子の平均粒子径は 5 nm 未満であり、シェルの厚さも 1 nm 未満のものが多く、シェルの厚さが薄かった。

なお、有機ポリマー粒子と有機ポリマー シリコン化合物複合粒子を作製した実施例と比較例の製造条件とその物性を表 1 ~ 3 に示す。

## 【 0 0 5 1 】

【表 1】

	コア粒子形成							
	有機ポリマー原料	蒸留水	界面活性剤	重合開始剤	開始剤溶解水量	重合温度	重合時間	有機ポリマー原料濃度 (水100質量部に対して)
実施例1	VAc 9.5g DVB 0.5g	200g	ATAC 0.85g	AIBA 0.5g	10g	65℃	120分	5
実施例2	VAc 9.0g アクリルアミド 1.0g	200g	ATAC 0.85g	AIBA 0.5g	10g	65℃	120分	5
実施例3	VAc 9.75g NVP 0.25g	200g	ATAC 0.85g	AIBA 0.5g	10g	65℃	120分	5
実施例4	VAc 22.5g NPMI 2.5g	1000g	ATAC 0.81g	AIBA 2.5g	25g	65℃	120分	2.5
実施例5	VAc 19g DVB 1g	200g	ATAC 1.7g	AIBA 0.5g	10g	65℃	120分	10
実施例6	VAc 1.9g DVB 0.1g	200g	ATAC 0.17g	AIBA 0.1g	10g	65℃	120分	1
比較例1	VAc 9.0g DVB 1.0g	200g	ATAC 0.85g	AIBA 0.5g	10g	65℃	120分	5
比較例2	VAc 8.0g アクリルアミド 2.0g	200g	ATAC 0.85g	AIBA 0.5g	10g	65℃	120分	5
比較例3	VAc 8.0g NVP 2.0g	200g	ATAC 0.85g	AIBA 0.5g	10g	65℃	120分	5
比較例4	VAc 9.0g NVP 1.0g	200g	ATAC 0.85g	AIBA 0.5g	10g	65℃	120分	5
比較例5	VAc 25.0g	1000g	ATAC 0.81g	AIBA 2.5g	25g	80℃	30分	2.5
比較例6	VAc 28.5g DVB 1.5g	200g	ATAC 0.85g	AIBA 0.5g	10g	65℃	120分	15
比較例7	VAc 0.095g DVB 0.005g	200g	ATAC 0.85g	AIBA 0.5g	10g	65℃	120分	0.05

注) VAc=酢酸ビニル  
DVB=ジビニルベンゼン

NVP=N-ビニルピロリドン  
NPMI=N-フェニルマレイミド

ATAC=セチルトリアンモニウムクロライド30%溶液  
AIBA=2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)2塩酸塩

## 【 0 0 5 2 】

10

20

30

40

【表 2】

	複合粒子形成(シリコン化合物被覆)						
	分取量	蒸留水添加量	有機ポリマー濃度	pH調整剤、調整後pH	シリコン化合物原料	原料添加温度・時間	原料添加後の保持温度・時間
実施例1	40g	150g	1.0質量%	酢酸 4.2	TEOS 8.7g TMOS 2.4g	15℃ 24時間	15℃ 5時間
実施例2	40g	150g	1.0質量%	酢酸 4.2	TEOS 8.7g TMOS 2.4g	15℃ 24時間	15℃ 5時間
実施例3	40g	150g	1.0質量%	酢酸 4.2	TEOS 8.7g TMOS 2.4g	15℃ 24時間	15℃ 5時間
実施例4	40g	60g	1.0質量%	1%アンモニア水 4.0	TEOS 6.0g	40℃ 20時間	40℃ 58時間
実施例5	40g	150g	1.0質量%	酢酸 4.2	TEOS 8.7g TMOS 2.4g	15℃ 24時間	15℃ 5時間
実施例6	40g	150g	1.0質量%	酢酸 4.2	TEOS 8.7g TMOS 2.4g	15℃ 24時間	15℃ 5時間
比較例1	40g	150g	1.0質量%	酢酸 4.2	TEOS 8.7g TMOS 2.4g	15℃ 24時間	15℃ 5時間
比較例2	40g	150g	1.0質量%	酢酸 4.2	TEOS 8.7g TMOS 2.4g	15℃ 24時間	15℃ 5時間
比較例5	40g	60g	1.0質量%	1%アンモニア水 4.0	TEOS 6.0g	40℃ 20時間	40℃ 58時間

注) TEOS=テトラエトキシシラン  
TMOS=テトラメトキシシラン

10

20

【 0 0 5 3 】

【表 3】

	pH調整後のゼータ電位	有機ポリマー粒子の平均粒子径(TEM)	複合粒子の平均粒子径(TEM)	シェル平均厚さ(TEM)	シェル被覆前後の平均粒子径変化量(動的光散乱法)
実施例1	52mV	45.3nm	69nm	12nm	+9nm
実施例2	48mV	48.2nm	78nm	15nm	+10nm
実施例3	56mV	49.6nm	75nm	13nm	+11nm
実施例4	53mV	30.4nm	56nm	13nm	+7nm
実施例5	13mV	85nm	132nm	21nm	+6nm
実施例6	86mV	5.1nm	8.3nm	4nm	+2nm
比較例2	-	83nm	294nm	-	-
比較例3	-	325nm	-	-	-
比較例4	-	150nm	-	-	-
比較例5	-	43.3nm	-	-	-

30

40

【 0 0 5 4 】

実施例と比較例を見ればわかるように、本発明によれば、凝集が少なく、微細な有機ポリマー-シリコン化合物複合粒子を得ることができた。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 5 5 】

本発明で得られる複合粒子は、光学用途において低屈折率充填材として使用される中空シリカ球状粒子の原料に好適に用いることができる。

50

---

フロントページの続き

(72)発明者 花里 真吾

福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株式会社 大牟田工場内

審査官 平井 裕彰

(56)参考文献 特開平05 - 032790 (JP, A)  
特開平04 - 175351 (JP, A)  
特開2010 - 083954 (JP, A)  
特表2011 - 518900 (JP, A)  
国際公開第2009 / 129907 (WO, A1)  
特表2010 - 502795 (JP, A)  
国際公開第2009 / 001905 (WO, A1)  
国際公開第2010 / 074063 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 3/00 ~ 3/28

99/00

C01B33/00 ~ 33/46