

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-210996

(P2016-210996A)

(43) 公開日 平成28年12月15日(2016.12.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 33/26 (2006.01)	CO8L 33/26	4J002
CO8K 3/36 (2006.01)	CO8K 3/36	4J100
CO8L 33/16 (2006.01)	CO8L 33/16	4J246
CO8F 220/56 (2006.01)	CO8F 220/56	
CO8G 77/42 (2006.01)	CO8G 77/42	

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2016-137273 (P2016-137273)	(71) 出願人	502145313 ユニマテック株式会社
(22) 出願日	平成28年7月12日 (2016.7.12)		東京都港区芝大門1-12-15
(62) 分割の表示	特願2015-504392 (P2015-504392) の分割	(71) 出願人	504229284 国立大学法人弘前大学
原出願日	平成26年3月6日 (2014.3.6)		青森県弘前市文京町1番地
(31) 優先権主張番号	特願2013-44078 (P2013-44078)	(74) 代理人	100066005 弁理士 吉田 俊夫
(32) 優先日	平成25年3月6日 (2013.3.6)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100114351 弁理士 吉田 和子
(31) 優先権主張番号	特願2013-44080 (P2013-44080)	(72) 発明者	佐藤 勝之
(32) 優先日	平成25年3月6日 (2013.3.6)		茨城県北茨城市磯原町上相田831-2
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		ユニマテック株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ナノシリカコンポジット粒子およびその製造法

(57) 【要約】

【課題】フッ素系過酸化剤を用いることなく共重合反応させて得られた含フッ素オリゴマーを用いたナノシリカコンポジット粒子およびその製造法を提供する。

【解決手段】一般式 $C_nF_{2n+1}(CH_2)_dOCOCR=CH_2$ [I] (ここで、Rは水素原子またはメチル基であり、nは1~10の整数であり、dは1~6の整数である) で表されるフルオロアルキルアルコール(メタ)アクリル酸誘導体および一般式 $CH_2=CRCONR^1R^2$ [II] (ここで、Rは水素原子またはメチル基であり、R¹、R²はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1~6のアルキル基である) で表される(メタ)アクリル酸誘導体の共重合体である含フッ素オリゴマーおよびアルコキシシランを、ナノシリカ粒子との縮合体として形成させたナノシリカコンポジット粒子。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式



(ここで、Rは水素原子またはメチル基であり、nは1~10の整数であり、dは1~6の整数である)で表されるフルオロアルキルアルコール(メタ)アクリル酸誘導体と一般式



(ここで、Rは水素原子またはメチル基であり、R¹、R²はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1~6のアルキル基である)で表される(メタ)アクリル酸誘導体との共重合体である含フッ素オリゴマーおよびアルコキシシランを、ナノシリカ粒子との縮合体として形成させたナノシリカコンポジット粒子。

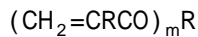
10

【請求項 2】

含フッ素オリゴマーが、フルオロアルキルアルコール(メタ)アクリル酸誘導体 [I] 1~20モル%および(メタ)アクリル酸誘導体 [II] 99~80モル%の共重合割合を有し、数平均分子量Mnが3000以下で、粒子径200nm以下の微粉末状である請求項 1 記載のナノシリカコンポジット粒子。

【請求項 3】

さらに、一般式



(ここで、Rは水素原子またはメチル基であり、mは1、2または3であり、Rはm=1のときOH基、あるいは炭素数2~3のアルキレン基を有するアルキレングリコールまたはポリアルキレングリコール基から導かれた1価の基であり、m=2または3のときジオールまたはトリオールから導かれた2価または3価の有機基である)で表される(メタ)アクリル酸誘導体を共重合させた含フッ素オリゴマーが用いられた請求項 1 記載のナノシリカコンポジット粒子

20

【請求項 4】

アルコキシシランが、一般式



(ここで、R₁、R₃はそれぞれ水素原子、炭素数1~6のアルキル基またはアリール基であり、R₂は炭素数1~6のアルキル基またはアリール基であり、ただしR₁、R₂、R₃は共にアリール基であることはなく、p+q+rは4であり、ただしqは0ではない)で表わされるシラン誘導体である請求項 1 記載のナノシリカコンポジット粒子。

30

【請求項 5】

請求項 1 記載の含フッ素オリゴマーとアルコキシシランとを、ナノシリカ粒子の存在下で、アルカリ性または酸性触媒を用いて反応させることを特徴とするナノシリカコンポジット粒子の製造法。

【請求項 6】

ナノシリカ粒子100重量部に対し、含フッ素オリゴマーが10~100重量部およびアルコキシシランが0.1~100重量部の割合で用いられた請求項 5 記載のナノシリカコンポジット粒子の製造法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ナノシリカコンポジット粒子およびその製造法に関する。さらに詳しくは、フッ素系過酸化開始剤を用いることなく共重合反応させて得られた含フッ素オリゴマーを用いたナノシリカコンポジット粒子およびその製造法に関する。

【背景技術】

【0002】

特許文献 1 には、一般式

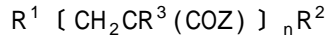


50

等で表される含フッ素系化合物を含むナノ物質が記載されており、これに特定のシランカップリング剤をさらに含有させたナノコンポジットが記載されている。この含フッ素系化合物は、相応するオレフィン系モノマーをRf基(パーフルオロアルキル基)を有する有機過酸化物の存在下で反応させる方法によって製造されると述べられている。

【0003】

また、特許文献2には、一般式



で表されるフルオロアルキル基含有オリゴマーの存在下にアニリンの酸化を行ってポリアニリン含有ナノコンポジット粒子を得る方法が記載されており、該フルオロアルキル基含有オリゴマーは、過酸化フルオロアルカノイル化合物とアクリル酸等を反応させることにより得られると述べられている。

10

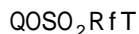
【0004】

しかしながら、これらの方法で使用されているパーフルオロアルカノイル過酸化物は、非常に不安定であって、分解や爆発の危険性をはらんでいるため、特別な安全措置が必要になる。また、フッ素系過酸化物を用いる方法は量産化に適さないことが特許文献3にも記載されている。さらに、含フッ素オリゴマー中の含フッ素官能基は、重合開始剤のパーフルオロアルカノイル過酸化物由来の基としてオリゴマー両末端にのみ結合されているため、フッ素基含量のコントロールが困難であるばかりではなく、フッ素由来の撥油性能が発生され難いという問題もみられる。

20

【0005】

さらに、特許文献3には、フッ素系過酸化物を使用することなく、シリカナノ粒子、一般式



で表されるフッ素含有界面活性剤および官能性アルコキシシラン加水分解混合物またはその脱水縮合物を含むフッ素含有シリカコンポジット粒子が記載されており、このシリカコンポジット粒子はシリカの化学的、熱的安定性とフッ素化合物のすぐれた撥水撥油性、防汚性、触媒特性を活かす材料であると述べられている。

【0006】

しかしながら、ここで用いられているフッ素化合物は、スルホン基SO₂を含む界面活性剤であって、その製造は電解フッ素化法によるとされており、この電解フッ素化法では反応に際し無水フッ化水素を多量に使用するため、安全面での十分な対策が必要であり、また反応の特性上大量生産には向かず、得られるフッ素化合物は非常に高価なものとなるといった問題点がみられる。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2010-138156号公報

【特許文献2】特開2011-190291号公報

【特許文献3】特開2010-209280号公報

【特許文献4】WO 2009/034773 A1

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

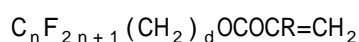
【0008】

本発明の目的は、フッ素系過酸化物開始剤を用いることなく共重合反応させて得られた含フッ素オリゴマーを用いたナノシリカコンポジット粒子およびその製造法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明によって、一般式



〔1〕

50

(ここで、Rは水素原子またはメチル基であり、nは1～10の整数であり、dは1～6の整数である)で表されるフルオロアルキルアルコール(メタ)アクリル酸誘導体と一般式



(ここで、Rは水素原子またはメチル基であり、R¹、R²はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～6のアルキル基である)で表される(メタ)アクリル酸誘導体との共重合体である含フッ素オリゴマーおよびアルコキシシランを、ナノシリカ粒子との縮合体として形成させたナノシリカコンポジット粒子が提供される。

【0010】

ここで、(メタ)アクリル酸は、アクリル酸またはメタクリル酸を指している。

【0011】

かかるナノシリカコンポジット粒子は、上記含フッ素オリゴマーとアルコキシシランとを、ナノシリカ粒子の存在下で、アルカリ性または酸性触媒を用いて反応させることにより製造される。

【発明の効果】

【0012】

本発明で用いられる含フッ素オリゴマーは、フッ素系過酸化物開始剤を用いることなく製造することができ、ナノシリカコンポジット粒子などの製造に有効に用いられる。また、モノマーとして重合性官能基を有する含フッ素モノマーを使用することで、含フッ素オリゴマー中の含フッ素含量の調節やナノシリカコンポジット粒子中のフッ素含量の調節も容易であるという利点もみられる。

【0013】

また、この含フッ素オリゴマーを用いて製造された含フッ素ナノシリカコンポジット粒子は、平均粒子径およびその変動幅が小さいばかりではなく、耐熱重量減の点においてもすぐれているといった効果を奏する。

【発明を実施するための形態】

【0014】

含フッ素オリゴマーは、一般式



R: H、メチル基

n: 1～10、好ましくは2～8、さらに好ましくは2～6

d: 1～6、好ましくは2

で表されるフルオロアルキルアルコール(メタ)アクリル酸誘導体および一般式



R: H、メチル基

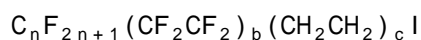
R¹、R²: H、炭素数1～6のアルキル基

で表される(メタ)アクリル酸誘導体を、炭化水素系過酸化物またはアゾ化合物重合開始剤の存在下で共重合反応させることにより製造される。

【0015】

フルオロアルキルアルコール(メタ)アクリル酸誘導体[1]は、例えば特許文献4に記載されており、次のような一連の工程を経て合成される。

まず、一般式



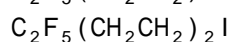
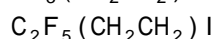
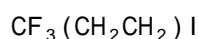
n: 1～6

a: 1～4

b: 0～3

c: 1～3

で表されるフルオロアルキルアイオダイド、例えば



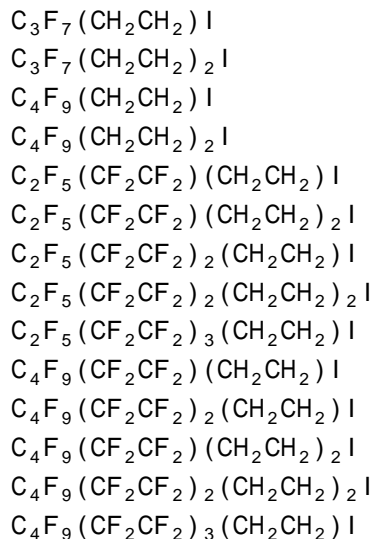
10

20

30

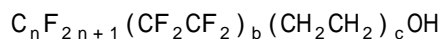
40

50



10

をN-メチルホルムアミド $HCONH(CH_3)$ と反応させ、フルオロアルキルアルコールとそのギ酸エステルとの混合物とした後、酸触媒の存在下でそれに加水分解反応させ、フルオロアルキルアルコール



を形成させる。得られたフルオロアルキルアルコールをアクリル酸またはメタクリル酸とエステル化反応させることにより、フルオロアルキルアルコール(メタ)アクリル酸誘導体を得る。

20

【0016】

これらのフルオロアルキルアルコール(メタ)アクリル酸誘導体〔I〕と(メタ)アクリル酸誘導体 $CH_2=CRCONR^1R^2$ 〔II〕には、さらに一般式



R: H、メチル基

m: 1、2または3

R : m=1のとき、OH基、あるいは炭素数2~3のアルキレン基を有するアルキレングリコールまたはポリアルキレングリコール基から導かれた1価の基
m=2または3のとき、ジオールまたはトリオールから導かれた2価または3価の有機基

30

で表される(メタ)アクリル酸誘導体を共重合させることもできる。

【0017】

これら各単量体の共重合反応は、第3ブチルパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、アゾビス(イソブチロニトリル)等の炭化水素系過氧化物またはアゾ化合物重合開始剤の存在下で、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、後記AK-225等の有機溶媒中での溶液重合法として行われる。これらの重合開始剤は、モノマー混合物重量に対して約0.1~50重量%、好ましくは約5~20重量%の割合で用いられる。

40

【0018】

得られた含フッ素オリゴマー中の含フッ素モノマー〔I〕の共重合量は、約0.1~50モル%、好ましくは約1~20モル%であり、数平均分子量Mnが約3000以下、好ましくは約100~3000のオリゴマーであって、その粒子径は200nm以下であり、各種溶媒にこの含フッ素オリゴマー白色微粉末を分散させたときの分散性も炭化水素溶媒以外は良好である。

【0019】

このようにして得られた含フッ素オリゴマーは、ナノシリカ粒子の存在下で、アルコキシシランとアルカリ性または酸性の触媒を用いて反応させることにより、ナノシリカコン

50

ポジット粒子を形成させる。

【0020】

ナノシリカ粒子としては、平均粒径(動的光散乱法による測定値)が5~200nm、好ましくは10~100nmであって、その一次粒子径が40nm以下、好ましくは5~30nm、さらに好ましくは10~20nmのオルガノシリカゾルが用いられる。実際には、市販品である日産化学工業製品メタノールシリカゾル、スノーテックスIPA-ST(イソプロピルアルコール分散液)、スノーテックスEG-ST(エチレングリコール分散液)、スノーテックスMEK-ST(メチルエチルケトン分散液)、スノーテックスMIBK-ST(メチルイソブチルケトン分散液)等が用いられる。

【0021】

また、前記アルコキシシランとしては、一般式



R_1, R_3 : H、 $C_1 \sim C_6$ のアルキル基またはアリアル基

R_2 : $C_1 \sim C_6$ のアルキル基またはアリアル基

ただし、 R_1, R_2, R_3 は共にアリアル基であることはない

$p+q+r : 4$ ただし、 q は0ではない

で表されるアルコキシシラン、例えばトリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリメトキシメチルシラン、トリエトキシメチルシラン、トリメトキシフェニルシラン、トリエトキシフェニルシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等が用いられる。

【0022】

これらの各成分は、ナノシリカ粒子100重量部に対し、含フッ素オリゴマーが約10~100重量部、好ましくは約20~80重量部の割合で、またアルコキシシランが約0.1~100重量部、好ましくは約20~80重量部の割合で用いられる。含フッ素オリゴマーの使用割合がこれよりも少ないと撥水撥油性が低くなり、一方これよりも多い割合で使用されると溶媒への分散性が低くなる。

【0023】

これら各成分間の反応は、触媒量のアルカリ性または酸性触媒、例えばアンモニア水あるいは水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等のアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物の水溶液、または塩酸、硫酸等の存在下で、約0~100、好ましくは約10~50の温度で約0.5~48時間、好ましくは約1~10時間程度反応させることにより行われる。

【0024】

反応の結果得られたナノシリカコンポジット粒子は、ナノシリカ粒子表面に存在する水酸基にシロキサン結合を介して含フッ素オリゴマーが結合し、あるいはシロキサン骨格を有する殻内に含フッ素オリゴマーが包接されているものと考えられ、したがってシリカの化学的、熱的安定性と含フッ素オリゴマーのすぐれた撥水・撥油性、防汚性などが有効に発揮されており、実際に800での重量減を少なくするなどの効果がみられる。また、ナノシリカコンポジット粒子の粒径およびそのバラツキも小さい値を示している。なお、ナノシリカコンポジット粒子は、このように含フッ素オリゴマーおよびシラン誘導体とナノシリカ粒子との縮合反応によって形成されるが、この発明の目的を阻害しない限り他の成分の混在も許容される。

【実施例】

【0025】

次に、実施例について本発明を説明する。

【0026】

参考例1

イソプロパノール50ml中に、

$CF_3(CF_2)_3(CH_2)_2OCOCH=CH_2$ [FAAC-4] 3.00g

$CH_2=CHCON(CH_3)_2$ [DMAA] 27.37g

を仕込み、これらのイソプロパノール溶液を攪拌しながら、開始剤である

10

20

30

40

50

2,2 -アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)
(和光純薬製品V-65)

3.04g

を添加し、窒素をバブリングして溶存酸素を置換した後、内温が50 になる迄加熱し、この温度を保ちながら5時間反応させた。

【0027】

反応混合物をn-ヘキサン中に投入し、生成した含フッ素オリゴマーを口過して分離し、白色粉末の含フッ素オリゴマー30g(収率90.0%)を得た。この含フッ素オリゴマーの分子量をGPCによって測定すると、数平均分子量Mnが801、分子量分布を示すMn/Mwが1.74という結果が得られた。また、得られた含フッ素オリゴマーの共重合割合を¹H-NMRで測定すると、FAAC-4 : DMAA = 2 : 98(モル%)という結果が得られた。

10

【0028】

参考例 2 ~ 6、参考例 11 ~ 16

参考例 1 において、含フッ素モノマー〔I〕およびそのコモノマー〔II〕の種類および使用量(単位:g)、重合開始剤(V-65)の使用量(単位:g)を種々変更し、下記表1(参考例 1 ~ 6)および表2(参考例 11 ~ 16)に示されるような結果を得た。なお、表1には、参考例 1 の結果も併記されている。また、PDE 100を共重合させた含フッ素オリゴマーは、GPC移動相に不溶性のため、Mnの測定ができない。

(含フッ素モノマー)

FAAC-6 : $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ FAAC-8 : $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ DTFAC : $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ DTFMAC : $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$

(コモノマー)

PDE 100 : ジエチレングリコールジメタクリレート

ACA : アクリル酸

20

【0029】

また、表1 ~ 2 には、生成した含フッ素オリゴマー白色微粉末について、動的光散乱法で測定した粒子径(単位: nm)およびその分布、各種溶媒に1重量%で分散させたときの分散性を目視で観察し、下記評価基準にしたがって評価した。なお、溶媒分散性は、水、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ジメチルスルホキシドに対してはいずれも

30

: 均一に分散して、分散液は透明である

: やや分散して、分散液は白濁である

x : 分散せず、分散媒中に沈殿する

表 1

参考例	1	2	3	4	5	6
〔モノマー、開始剤〕						
含フッ素モノマー						
FAAC-4	3.00	-	-	-	-	-
FAAC-6	-	3.02	-	3.05	-	-
FAAC-8	-	-	3.08	-	3.07	3.17
コモノマー						
DMAA	27.37	27.07	27.01	27.05	-	-
PDE 100	-	-	-	5.0	-	5.07
ACA	-	-	-	-	27.12	27.04
重合開始剤						
V-65	3.04	3.11	3.27	3.00	3.33	3.20
〔含Fオリゴマー〕						
収率 (%)	90.0	87.3	77.8	71.0	106.5	97.1
Mn	801	2078	2202	-	1032	-

40

50

Mn/Mw	1.74	1.01	1.03	-	1.02	-
共重合割合 (モル%)						
含フッ素モノマー	2	13	6	3	3	5
DMAA	98	87	94	93	-	-
PDE100	-	-	-	4	-	12
ACA	-	-	-	-	97	83
粒子径						
平均値	64.5	87.0	106	17.2	41.9	76.7
平均値±	9.8	11.4	17.6	2.4	4.2	9.8
溶媒分散性						
アセトン						
テトラヒドロフラン						
酢酸エチル					x	
クロロホルム					x	x
ClCH ₂ CH ₂ Cl						x
AK-225					x	

10

表 2

参考例	11	12	13	14	15	16
[モノマー、開始剤]						
含フッ素モノマー						
DTFAC	3.10	3.02	3.31	-	3.27	-
DTFMAC	-	-	-	3.21	-	3.04
コモノマー						
DMAA	27.22	27.14	-	-	-	-
PDE 100	-	5.04	-	-	5.21	5.04
ACA	-	-	27.45	27.09	27.06	27.04
重合開始剤						
V-65	3.07	3.06	3.02	3.01	3.06	3.04
[含Fオリゴマー]						
収率 (%)	99.3	107.5	112.7	93.8	105.8	95.2
Mn	2107	-	1142	667	-	-
Mn/Mw	1.09	-	1.00	1.82	-	-
共重合割合 (モル%)						
含フッ素モノマー	7	3	1	16	1	4
DMAA	93	93	-	-	-	-
PDE100	-	4	-	-	5	2
ACA	-	-	99	84	94	94
粒子径						
平均値	35.4	41.1	41.8	126	54.6	33.0
平均値±	8.0	11.7	3.8	13.1	12.4	9.7
溶媒分散性						
アセトン						
テトラヒドロフラン						
酢酸エチル					x	
クロロホルム					x	
ClCH ₂ CH ₂ Cl					x	
AK-225					x	

20

30

40

注 1) AK-225 : AGC社製品 : 1,1-ジクロロ-2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロパンと1,3-ジクロロ-1,2,2,3,3-ペンタフルオロプロ

50

ロパンとの等量混合物

注 2) 収率100%以上のものには、溶媒が含有されていると考えられる

【0030】

実施例 1

参考例 3 で得られた含フッ素オリゴマー (FAAC-8-DMAA共重合体) 0.25gに、シリカゾル (日産化学製品メタノールシリカゾル ; 30重量% ナノシリカ含有、平均粒子径11nm) 1.67g (ナノシリカとして0.50g) およびメタノール20mlを加え、さらにテトラエトキシシラン (東京化成製品 ; 密度0.93g/ml) 0.25ml および25重量% アンモニウム水0.25mlを攪拌条件下で加えて、5時間反応させた。

【0031】

白色の溶液である反応混合物からエパレータを用いてメタノールおよびアンモニウム水を除去し、取り出された白色粉末をメタノール10mlを加えて一夜再分散させ、これを遠心分離した後メタノールでリンスを行い、得られた粉末を70 ℃のオープン中で乾燥させ、次いで50 ℃で真空乾燥した。ナノシリカコンポジット粒子である白色粉末0.507g (収率62%) が得られた。

【0032】

得られた白色微粉末について、白色微粉末1gを1Lのメタノールに分散させた状態で、動的光散乱 (DLS) 法により粒子径を測定すると共に、重量減を次のような方法で測定した。すなわち、TGA (ブルカー・AXS社製TG-DTA2000SA) により、昇温速度10 ℃/分で800 ℃迄加熱した際の重量減少率 (初期重量に対する減少重量の百分比) を測定した。

【0033】

実施例 2

実施例 1 において、含フッ素オリゴマーとして参考例 5 で得られた含フッ素オリゴマー (FAAC-8-ACA共重合体オリゴマー) が同量 (0.25g) 用いられた。

【0034】

参考例 2 1

実施例 1 において、含フッ素オリゴマーとして参考例 1 1 で得られた含フッ素オリゴマー (DTFAC-DMAA共重合体オリゴマー) が同量 (0.25g) 用いられた。

【0035】

参考例 2 2

実施例 1 において、含フッ素オリゴマーとして参考例 1 3 で得られた含フッ素オリゴマー (DTFAC-ACA共重合体オリゴマー) が同量 (0.25g) 用いられた。

【0036】

参考例 2 3

実施例 1 において、含フッ素オリゴマーとして参考例 1 4 で得られた含フッ素オリゴマー (DTFAC-ACA共重合体オリゴマー) が同量 (0.25g) 用いられた。

【0037】

以上の実施例 1 ~ 2 および参考例 2 1 ~ 2 3 で得られた測定結果は、ナノシリカコンポジット粒子の生成量および収率と共に、次の表 3 に示される。

表 3

例	ナノシリカコンポジット粒子			
	生成量 (g)	収率 (%)	粒子径 (nm)	重量減 (%)
実施例 1	0.507	62	49.6 ± 12.4	19
" 2	0.572	70	45.3 ± 10.4	8
参考例 21	0.646	79	51.9 ± 14.4	10
" 22	0.507	62	30.9 ± 6.4	20
" 23	0.580	71	41.2 ± 18.0	13

【手続補正書】

【提出日】平成28年7月12日 (2016.7.12)

10

20

30

40

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0018】

得られた含フッ素オリゴマー中の含フッ素モノマー〔I〕の共重合量は、約0.1～50モル%、好ましくは約1～20モル%であり、数平均分子量Mnが約3000以下、好ましくは約500～3000のオリゴマーであって、その粒子径は200nm以下であり、各種溶媒にこの含フッ素オリゴマー白色微粉末を分散させたときの分散性も炭化水素溶媒以外は良好である。

フロントページの続き

(72)発明者 澤田 英夫

青森県弘前市文京町1番地 国立大学法人弘前大学内

Fターム(参考) 4J002 BG081 BG131 DJ016 FD016

4J100 AL08Q AL62Q AL63Q AM15Q AM17Q AM19Q BB18Q CA04 CA05 DA02

4J246 AA02 BA220 BA22X BB020 BB022 BB02X FA081 FA131 FB271 FD09

FD10 FE02 FE06 GB22 GB23 GB27 GB32 GC12 GC49