

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4447354号
(P4447354)

(45) 発行日 平成22年4月7日(2010.4.7)

(24) 登録日 平成22年1月29日(2010.1.29)

(51) Int. Cl.		F 1
B 3 2 B 27/16	(2006.01)	B 3 2 B 27/16
B 3 2 B 27/14	(2006.01)	B 3 2 B 27/14
D 0 6 M 14/26	(2006.01)	D 0 6 M 14/26

請求項の数 4 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2004-74089 (P2004-74089)	(73) 特許権者	391018341 株式会社NBCメッシュテック 東京都日野市豊田2丁目50番地の3
(22) 出願日	平成16年3月16日(2004.3.16)	(74) 代理人	100067541 弁理士 岸田 正行
(65) 公開番号	特開2005-264347 (P2005-264347A)	(74) 代理人	100087398 弁理士 水野 勝文
(43) 公開日	平成17年9月29日(2005.9.29)	(74) 代理人	100105072 弁理士 小川 英宣
審査請求日	平成19年3月9日(2007.3.9)	(72) 発明者	中山 鶴雄 埼玉県北葛飾郡杉戸町高野台西五丁目12-16
		(72) 発明者	本島 信一 山梨県都留市田野倉1495-4

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 微粒子固定化体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも基体表面が樹脂からなる微粒子固定化体の製造方法であって、
微粒子表面に不飽和結合を有するシランカップリング剤の薄膜を形成し、
前記基体表面の樹脂と前記微粒子表面に形成した薄膜とを接触させ、
前記基体表面の樹脂表面と前記微粒子表面の薄膜に存在する不飽和結合とを放射線グラフト重合させる微粒子固定化体の製造方法。

【請求項2】

少なくとも基体表面が樹脂からなる微粒子固定化体の製造方法であって、
微粒子に不飽和結合を有するシランカップリング剤の薄膜を形成し、
前記薄膜を形成した微粒子からなるコーティング薄膜を前記基体表面に形成し、前記の微粒子と同種または異種の微粒子に不飽和結合を有するシランカップリング剤の薄膜を形成し、

前記基体表面に形成した微粒子からなるコーティング薄膜と薄膜を形成した微粒子とを接触させて、

コーティング薄膜に存在する不飽和結合と微粒子の薄膜に存在する不飽和結合とを、放射線グラフト重合させてなる積層された微粒子固定化体の製造方法。

【請求項3】

少なくとも基体表面が樹脂からなる微粒子固定化体の製造方法であって、
不飽和結合を有するシランカップリング剤からなるコーティング薄膜を前記基体表面に

10

20

グラフト重合で形成し、

微粒子表面に不飽和結合を有するシランカップリング剤の薄膜を形成し、

前記コーティング薄膜と前記薄膜を形成した微粒子とを接触させ、

コーティング薄膜に存在する官能基と、微粒子の薄膜に存在する官能基とを、放射線グラフト重合させてなる微粒子固定化体の製造方法。

【請求項 4】

微粒子表面に不飽和結合を有するシランカップリング剤の薄膜を、微粒子の重量に対して 0.01 ~ 5 重量%のシランカップリング剤を使用して形成する請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の微粒子固定化体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、基体表面上に微粒子が固定化されることで様々な用途に応用可能な微粒子固定化体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

最近、微粒子を基材上に固定化した粒子集積体への関心が高まってきており、新たな特性を有する機能材料の開発の手段として、さらには、それらのデバイスへの応用が期待されている。微粒子を基体表面に集積して固定化する方法としては、単分散性に優れたコロイド状のポリマー粒子や無機、金属粒子を沈降させて溶媒を加熱乾燥などにより除去することで容易に得られる。しかしながら、得られた微粒子の固定化体では、固定化された微粒子が非常に弱い静電結合やイオン結合などで基体表面に固定化されていることから、微粒子固定化体を様々な環境で使用すると、環境によっては固定化した微粒子が脱離して、発現する機能が消失してしまう問題が発生する。したがって、微粒子を固定化して微粒子の特性や新たに発現する効果を利用するためには、様々な環境でも固定化した微粒子の脱離が発生し難い微粒子固定化体の製造技術を確立することが必要となってきた。

20

【0003】

これまでに微粒子を固定化する方法としては、様々な方法が提案されており、例えば、ガラス表面に SiO_2 薄膜で微粒子を固定化する方法（例えば、特許文献 1 参照。）、カチオン重合性のモノマーを主成分とするバインダー成分により微粒子を固定化する方法（例えば、特許文献 2 参照。）、レーザーを照射して微粒子を基体表面に固定化する方法（例えば、特許文献 3、特許文献 4 参照。）、放射線を照射して基体表面に微粒子を固定化する方法（例えば、特許文献 5 参照。）、微粒子表面に官能基を導入して粒子表面に存在する官能基同士を結合させて微粒子を集積して固定化する方法（例えば、特許文献 6 参照。）などが挙げられる。

30

【特許文献 1】特開平 01 - 154444 号公報

【特許文献 2】特開平 06 - 155652 号公報

【特許文献 3】特開 2001 - 149774 号公報

【特許文献 4】特開 2002 - 088487 号公報

【特許文献 5】特開 2003 - 342748 号公報

【特許文献 6】特開 2002 - 341161 号公報

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、上記の微粒子を固定化する方法としては、以下のような様々な問題がある。例えば、特開平 01 - 154444 号公報記載の技術では、ガラス基体表面に SiO_2 の薄膜で SiO_2 からなる微粒子を固定化しており、基体の表面が少なくとも樹脂からなる場合には SiO_2 薄膜自体が樹脂表面に接着しないことから、 SiO_2 からなる微粒子を固定化することは不可能である。また、特開平 06 - 155652 号公報記載の技術では、紫外線重合可能なカチオン重合性のモノマーを主成分とするバインダー成分により固定

50

化する方法であるが、この場合、基体が樹脂でも微粒子を固定化することは可能であるが、金属やそれらの酸化物からなる微粒子では紫外線がこれらの材料を透過し難い為に、十分な強度で固定化することは困難であり、さらに、機能性を有する微粒子では、条件によってはカチオン性重合性モノマーで微粒子が覆われることから、微粒子が持つ機能が損なわれる問題が発生する。また、特開2001-149774号公報や特開2002-088487号公報記載の技術では、固定化の原理がレーザー照射により固定化しようとする金属微粒子を溶融して基体表面に固定化することから、金属以外の酸化物や窒化物、炭化物、ほう化物、天然の鉱物などからなる高融点材料では微粒子の固定化は不可能であり、さらに、レーザー光を透過しない基体では微粒子の固定化も不可能である。また、特開2003-342748号公報に記載の技術においては、レーザー光が透過しない材料に対してX線を照射することにより金属微粒子を固定化する方法が提案されているが、固定化の原理は金属微粒子の融解によることが開示されており、固定化する基体が樹脂の場合では、金属微粒子が接触している場所の樹脂が融解熱により分解して金属微粒子が固定されないと推察される。さらに、特開2002-341161号公報に記載の技術においては、微粒子同士の化学結合は開示されているものの基体への微粒子の固定化に関しては開示されておらず、実用面、製造面または耐久性において問題があると考えられる。

10

【0005】

本発明は、上述した従来技術の問題を解決し、繊維やフィルム、布などからなる少なくとも表面が樹脂からなる基材の風合いや、様々な機能を有する微粒子の特性を損なわずに微粒子を固定化する方法を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、反応性に優れた不飽和結合を有するシランカップリング剤を用いることにより、様々な材料からなる微粒子を、それらの微粒子が有する機能や特性を極力損なわずに、基材の表面に強固に、且つ、風合いを損ねない程度の量として結合させる方法を見出し、これにより固定化する微粒子の機能や特性を最大限発揮できることが可能となる知見を得るに至り、新規な微粒子固定化体の製造方法を創出した。

【0007】

すなわち、第一の発明は、少なくとも基体表面が樹脂からなる微粒子固定化体の製造方法であって、微粒子表面に不飽和結合を有するシランカップリング剤の薄膜を形成し、前記基体表面の樹脂と前記微粒子表面に形成した薄膜とを接触させ、前記基体表面の樹脂表面と前記微粒子表面の薄膜に存在する不飽和結合とを放射線グラフト重合させてなる微粒子固定化体の製造方法を提供するものである。

30

【0008】

また、第二の発明は、少なくとも基体表面が樹脂からなる微粒子固定化体の製造方法であって、微粒子に不飽和結合を有するシランカップリング剤の薄膜を形成し、前記薄膜を形成した微粒子からなるコーティング薄膜を前記基体表面に形成し、前記の微粒子と同種または異種の微粒子に不飽和結合を有するシランカップリング剤の薄膜を形成し、前記基体表面に形成した微粒子からなるコーティング薄膜と薄膜を形成した微粒子とを接触させて、コーティング薄膜に存在する不飽和結合と微粒子の薄膜に存在する不飽和結合とを、放射線グラフト重合させてなる積層された微粒子固定化体の製造方法を提供するものである。

40

【0009】

さらに、第三の発明は、少なくとも基体表面が樹脂からなる微粒子固定化体の製造方法であって、不飽和結合を有するシランカップリング剤からなるコーティング薄膜を前記基体表面にグラフト重合で形成し、微粒子表面に不飽和結合を有するシランカップリング剤の薄膜を形成し、前記コーティング薄膜と前記薄膜を形成した微粒子とを接触させ、コーティング薄膜に存在する官能基と、微粒子の薄膜に存在する官能基とを、放射線グラフト

50

重合させてなる微粒子固定化体の製造方法を提供するものである。

【 0 0 1 0 】

さらにまた、第四の発明は、上記第一乃至第三のいずれかの方法において、微粒子表面に不飽和結合を有するシランカップリング剤の薄膜を、微粒子の重量に対して0.01～5重量%のシランカップリング剤を使用して形成する微粒子固定化体の製造方法を提供するものである。

【発明の効果】

【 0 0 1 2 】

本発明によれば、少なくとも基体表面が樹脂からなる粒子固定化体の製造方法であって、基体の表面に対して、様々な機能や特性を有する微粒子が、シランカップリング剤を介した化学結合によって固定化されるため、基体に対する微粒子は、余剰のモノマーやオリゴマーなどのバインダーに覆われることなく十分な耐久性を保持して固定化できるものである。

【 0 0 1 3 】

したがって、本発明によれば、様々な機能を有する材料からなる微粒子が各種の基材の表面に強固に結合された耐久性に優れた微粒子固定化体を提供することが可能となる。また、微粒子がバインダーで覆われることなく基材の表面に配置されるので、微粒子が持つ機能や特性を最大限に効率良く発揮することが可能となり、さらに、微粒子は島状、単粒子膜状にも繊維やフィルム、布などからなる基材に固定化できるので、これらの基材の風合いを損なわないことから、様々な分野で応用できる材料を提供することが可能となる。

【 0 0 1 4 】

なお、本発明の基体の形態としては、例えば、フィルム状、繊維状、布状、メッシュ状、ハニカム状など、使用目的に合った様々な形態（形状、大きさ等）に適用可能であり、これら様々な形態の各種基体に固定化する微粒子が持つ機能や特性を付加することが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 5 】

以下に本発明についてさらに詳述する。

【 0 0 1 6 】

本発明に用いられる様々な機能を有する微粒子の材料としては、用途に応じて適宜選択されるものであり、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化タンゲステン、酸化鉄、チタン酸ストロンチウム、硫化カドミウム、セレン化カドミウムなどの金属化合物半導体からなる光触媒機能を発現する材料、銀、銅、亜鉛などの金属およびそれらの化合物からなる抗菌性を有する材料および一般に市販されている抗菌性を有する材料、例えば、東亜合成（株）製「ノバロン」、（株）シナネンゼオミック製「ゼオミック」、（株）サンギ製「アパタイザーA」、大日精化工業（株）製「ダイキラー」、松下電器産業（株）製「アメニトップ」、触媒化成工業（株）製「アトミーボール」、カネボウ化成（株）製「バクテキラー」など、デービット鉱、センウラン鉱、プランネル石、ニンギョウ石、リンカイウラン石、カルノー石、ツァムン石、メタチャムン石、フランセビル石、ツール石、コフィン石、サマルスキー石、トリウム石、トロゴム石、サマルスキー石、トリウム石、トロゴム石、モナズ石、タンタル石、パデライト、イルメナイトなどの放射性希有元素を微量含有する天然放射性希有元素鉱物や、これらの鉱物の一部を精製して得られる電融ジルコニアなどのマイナスイオンを放出する材料、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 CoO 、 CuO 、 MgO などの金属酸化物やこれらの混合物、例えば、コージライト、スボジューメン、チタン酸アルミニウムなどの遠赤外線を放出する材料および市販されている遠赤外線セラミックス、例えば、OKトレーディング製セラジット、水澤化学工業株式会社製シルトンFI-85など、 SiO_2 、 TiO_2 、 TaO_5 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 In_2O_3 などの反射防止や赤外線反射等の特性を有する材料、Au、Ag、Pt、Pd

10

20

30

40

50

などの触媒活性を有する貴金属材料およびこれら貴金属の酸化物、 LaB_6 、 CeB_6 、 NdB_6 、 SnO_2 、 In_2O_3 、酸化ルテニウム、酸化レニウムなどの近赤外線を吸収する材料、 Ta_3N_5 、 Ti_3N_5 、 Cr_3N_5 などの金属窒化物、 TaC 、 TiC 、 WC 、 MoC などの金属炭化物などからなる導電性金属化合物、グラファイト、活性炭、フラーレン、カーボンナノチューブなどの炭素化合物などを挙げることができる。なお、微粒子の径については特に限定されないが、グラフト重合を好適に行うには、平均粒子径が500nm以下とすることが好ましく、さらに平均粒子径が300nm以下であれば、基体へのより強固な結合が達成されるため、耐久性の点より一層好適である。

【0017】

本発明では、様々な機能を有する材料の微粒子を、不飽和結合を有するシランカップリング剤により、樹脂基体上に化学結合により固定するものである。具体的なシランカップリング剤が有する不飽和結合としては、ビニル基、エポキシ基、スチリル基、メタクリロ基、アクリロキシ基、イソシアネート基などが挙げられる。本発明は、反応性に優れたシランカップリング剤を用いることで、様々な機能を有する微粒子を、シランカップリング剤が有するシラノール基の脱水縮合反応による微粒子の化学結合と前記官能基の基体樹脂表面へのグラフト重合による化学結合により、基体表面に結合せしめた微粒子固定化体の製造方法である。

10

【0018】

本発明で用いられるシランカップリング剤の一例としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 N - -(N - ベンジルアミノエチル)- -アミノプロピルトリメトキシシラン、 N -(ベンジル)- -2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシランの塩酸塩、2-(3,4エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 p -スチリルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。

20

【0019】

これらのシランカップリング剤は一種もしくは二種以上混合して用いられる。その使用形態としては、必要量のシランカップリング剤をメタノールやエタノール、アセトン、トルエン、キシレンなどの有機溶剤に溶解し、必要に応じて加水分解に必要な水を加えて用いられる。また、分散性を改善するために塩酸、硝酸などの鉱酸などが加えられる。用いられる溶剤としては、エタノール、メタノール、プロパノールやブタノールなどの低級アルコール類、蟻酸やプロピオン酸などの低級アルキルカルボン酸類、トルエンやキシレンなどの芳香族化合物、酢酸エチルや酢酸ブチルなどのエステル類、メチルセルソルブやエチルセルソルブなどのセロソルブ類を単独または複数組み合わせ用いても良い。さらに、シランカップリング剤を水溶液の状態で使用しても良く、水への溶解性が悪い場合は、酢酸を添加してpHを弱酸性に調整してアルコキシシランの加水分解性を促進し、水溶性を上げて用いられる。

30

40

【0020】

本発明に用いられる様々な機能を有する微粒子は、前述したシランカップリング剤の溶液に分散した状態で製造に用いられる。様々な機能を有する微粒子の分散は、ホモキサナーやマグネットスターラーなどを用いた攪拌分散や、ボールミル、サンドミル、高速回転ミル、ジェットミルなどを用いた粉碎・分散、超音波を用いた分散などにより行われる。

【0021】

また、様々な機能を有する微粒子は、分散したコロイド状分散液や、粉碎により微粒子化して得られた分散液の状態では微粒子固定体の製造に用いられる。様々な機能を有する微粒子の分散液は、コロイド状分散液や粉碎して得られた分散液にシランカップリング剤を

50

加え、その後、還流下で加熱させながら微粒子表面にシランカップリング剤を脱水縮合反応により結合させてシランカップリング剤からなる薄膜を形成する。還流下で微粒子に反応結合させるシランカップリング剤の量は、微粒子の平均粒子径にもよるが、反応結合させる微粒子の重量に対して0.01%重量から5.0重量%であれば微粒子の結合強度は実用上問題ない。また、結合に預からない余剰のシランカップリング剤があっても良い。

【0022】

特に様々な機能を有する微粒子からなる薄膜が厚くなると、前記薄膜の応力や使用環境によっては凝集破壊により微粒子薄膜が劣化することもあるので、還流処理後必要に応じて不飽和結合を有するシランカップリング剤や、 $\text{Si}(\text{OR}_1)_4$ (式中、 R_1 は炭素数1~4のアルキル基を示す)で示されるアルコキシシラン化合物、一例として、テトラメトキシシラン、10
テトラエトキシシランなどや、 $\text{R}_2\text{nSi}(\text{OR}_3)_{4-n}$ (式中、 R_2 は炭素数1~6の炭化水素基、 R_3 は炭素数1~4のアルキル基、 n は1~3の整数を示す)で示されるアルコキシシラン化合物、一例として、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、ヘキシルトリメトキシシランなど、他にアルコキシオリゴマーなどが添加されて用いられる。

【0023】

本発明の微粒子固定化体の製造に用いられる基体を構成する材料としては、不飽和結合を有するシランカップリング剤による化学結合が可能なものであれば良く、このような材料としては、例えば、各種樹脂や、合成繊維、天然繊維などが挙げられる。また、本発明の微粒子固定化体の製造に用いられる基体は、少なくともその表面が樹脂からなるものであれば良い。 20

【0024】

ここで、基体の表面乃至全体を構成する樹脂としては、合成樹脂や天然樹脂が用いられ、その一例としては、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ABS樹脂、AS樹脂、EVA樹脂、ポリメチルペンテン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリアクリル酸メチル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリフッ化ビニリデン樹脂、PTFEなどの熱可塑性樹脂や、ポリ乳酸樹脂、ポリヒドロキシブチレート樹脂、修飾でんぷん樹脂、ポリカプロラクト樹脂、ポリブチレンサクシネート樹脂、ポリブチレンアジペートテレフタレート樹脂、ポリブチレンサクシネートテレフタレート樹脂、ポリエチレンサクシネート樹脂などの生分解性樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、エポキシ樹脂、エポキシアクリレート樹脂、ケイ素樹脂、アクリルウレタン樹脂、ウレタン樹脂などの熱硬化性樹脂や、シリコーン樹脂、ポリスチレンエラストマー、ポリエチレンエラストマー、ポリプロピレンエラストマー、ポリウレタンエラストマーなどのエラストマー、漆などの天然樹脂、などが挙げられる。 30

【0025】

本発明方法では、これらの樹脂の形態は、板状、フィルム状、繊維状、布状、メッシュ状、ハニカム状など、使用目的に合った種々の形状及びサイズ等のものが適用でき、特に制限されるものではない。また、これらの樹脂は、基体の主要部がアルミニウムやマグネシウム、鉄などの金属材料や、ガラス、セラミックスなどの無機材料である場合には、これら各材料の表面に、フィルム状に積層されたり、吹き付け塗装や浸漬塗装、静電塗装などの塗装法や、スクリーン印刷やオフセット印刷などの印刷法により薄膜として形成されたものであっても良い。さらに、これらの樹脂は、顔料や染料などにより着色されてあっても良く、シリカ、アルミナ、珪藻土、マイカなどの無機材料が充填されてあっても良い。 40

【0026】

また、基体は、合成樹脂からなる繊維(合成繊維、化学繊維)であってても良く、基体を 50

構成する合成繊維の例としては、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、ポリビニルアルコール繊維、アクリル繊維、塩化ビニル繊維、塩化ビニリデン繊維、ポリオレフィン繊維、ポリカーボネイト繊維、フッ素繊維、ポリ尿素繊維、エラストマー繊維、また、これら繊維を構成する材料と前記樹脂材料との複合繊維などが挙げられる。なお、本願発明方法においては、上述のように基体表面が樹脂であれば良いので、基体材料に合成樹脂以外の繊維を用いる場合には、樹脂を上述した各種塗装法で繊維表面に塗装することで、樹脂を薄膜として形成しておけば良い。したがって、天然繊維の例として、綿、麻、絹、天然繊維から得られた和紙なども、基体の材料として用いることが可能である。

【0027】

本発明方法におけるグラフト重合としては、例えばパーオキサイド触媒を用いるグラフト重合、熱や光エネルギーを用いるグラフト重合、放射線によるグラフト重合、などが挙げられ、このうち重合プロセスの簡便性、生産スピード等の観点より、放射線グラフト重合が特に適している。ここで、グラフト重合において用いられる放射線としては、線、線、線、電子線、紫外線などを挙げることができるが、本発明において用いるのには、線、電子線、紫外線が特に適している。

10

【0028】

本発明でのグラフト重合を用いた微粒子固定化体の製造方法は、以下に記した方法により好適に製造される。第一の発明における第一の好適な方法としては、シランカップリング剤が結合された前述した様々な機能を有する微粒子が分散した溶液を、結合しようとする基体表面（樹脂面）に塗布し、必要に応じて溶剤を加熱乾燥などの方法により除去した後、線、電子線、紫外線などの放射線を、シランカップリング剤が結合した微粒子が塗布された基体表面に照射することで、シランカップリング剤を基体表面にグラフト重合させると同時に微粒子を結合させる、所謂同時照射グラフト重合により製造される。

20

【0029】

また第一の発明における第二の好適な方法としては、予め基体表面に 線、電子線、紫外線などの放射線を照射した後に、シランカップリング剤が結合された微粒子が分散した溶液を塗布して、シランカップリング剤と基体とを反応させると同時に微粒子を結合させる所謂前照射グラフト重合により製造される。

【0030】

第二の発明における好適な方法としては、シランカップリング剤が結合された微粒子が分散した溶液を基体表面（樹脂面）に塗布し、必要に応じて溶剤を加熱乾燥などの方法により除去して微粒子からなるコーティング薄膜を形成した後に、前記の微粒子と同種または異種の微粒子にシランカップリング剤の薄膜を形成させるために、この微粒子が分散した溶液を、前記のコーティング薄膜表面上に塗布して新たな薄膜を形成し、放射線を照射することにより、前記微粒子で形成されたコーティング薄膜と基材および前記微粒子と同種または異種の微粒子に形成したシランカップリング剤とを一度にグラフト重合させることにより結合させる方法により製造される。

30

【0031】

この場合でも、第一の微粒子層を基体表面に塗布した後に基体表面に放射線を照射することで、グラフト重合により基体表面にシランカップリング剤を介して第一の微粒子層を結合させてから、前記微粒子と同種または異種の微粒子層を形成することで、より強固な積層された微粒子固定化体を製造することが可能である。また、第一の微粒子層を形成する方法として、第一の発明における第二法で用いた前照射を採用することも可能である。

40

【0032】

第三の発明における好適な方法としては、予め基体表面にシランカップリング剤を、線、電子線、紫外線などの放射線の同時照射法や前照射法によりグラフト重合してシランカップリング剤からなるコーティング被膜を形成した後、シランカップリング剤が結合された微粒子が分散した溶液を、前記基体表面のコーティング被膜上に塗布し、その後、放射線を照射することにより、グラフト重合により微粒子を基体表面に結合させる方法により製造される。この場合でも、シランカップリング剤を基体表面に塗布し、必要に応じて

50

溶剤を加熱乾燥などの方法により除去したコーティング被膜上に、シランカップリング剤が結合された微粒子が分散した溶液を塗布し、放射線を照射することにより、グラフト重合により微粒子を基体表面に結合させる方法で製造することも可能である。

【0033】

第四の発明における好適な方法としては、予め基体表面に不飽和結合を有するシランカップリング剤を、線、電子線、紫外線などの放射線の同時照射法や前照射法によりグラフト重合した後、微粒子が分散した溶液を、前記シランカップリング剤がグラフト重合された基体表面に塗布し、その後、加熱などのエネルギーを加えて、グラフト重合により基体表面に導入したシラノール基と微粒子表面に存在する水酸基との脱水縮合反応により、光触媒微粒子を基体表面に結合させる方法により製造される。

10

【0034】

本実施形態では、上述したように、固定化する微粒子が分散した溶液を、固定化する基体表面に塗布して微粒子固定化体を製造するが、具体的な微粒子の分散液の塗布方法としては、一般に行われているスピンコート法、ディップコート法、スプレーコート法、キャストコート法、バーコート法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、または部分的に塗布する方法として、スクリーン印刷法、パッド印刷法、オフセット印刷法、ドライオフセット印刷法、フレキソ印刷法、インクジェット印刷法などの様々な方法が用いられ、目的に合った塗布ができれば特に限定されない。

【0035】

また、シランカップリング剤のグラフト重合を効率良く、かつ、均一に行わせるためには、予め、樹脂基体表面がコロナ放電処理やプラズマ放電処理、火炎処理、クロム酸や過塩素酸などの酸化性酸水溶液や水酸化ナトリウムなどを含むアルカリ性水溶液による化学的な処理などにより親水化処理されてあっても良い。

20

【0036】

本発明によれば、前述したように、フィルム状、繊維状、布状、メッシュ状、ハニカム状など、使用目的に合った様々な形態（形状、大きさ等）に様々な機能を有する微粒子が固定化できるので、外壁材、サッシ、ドア、ブラインドなどの建装材、壁紙、カーペット、樹脂タイルなどの内装材、衣類、インナーウェア、靴下、手袋、靴等の履物、該履物用の中敷、パジャマ、マット、シーツ、枕、枕カバー、毛布、タオルケット、蒲団および蒲団カバーなどの寝装材、帽子、ハンカチ、タオル、絨毯、カーテン、フィルターまたは防虫網などに様々な機能を付加できることが可能となる。従って、本発明は、様々な分野に優れた各種製品を提供することができる有用な方法である。

30

【0037】

また、本発明によれば、様々な機能を有する微粒子を化学結合により基体上に強固に固定できることから、紡糸後に製品形状とした後で、または、製品化の過程で行うことが可能であり、このため、様々な機能を有する微粒子の存在が紡糸性に影響しない、というメリットがある。

【実施例】

【0038】

次に、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

40

【0039】

本発明方法による下記実施例1～実施例3の微粒子固定化体の製造にあたっては、岩崎電気株式会社製、エレクトロカーテン型電子線照射装置、CB250/15/180L、を用い、電子線グラフト重合により実施した。これに対して、各比較例の光触媒体の製造にあたっては、電子線は用いず、塗布後加熱、乾燥の方法とした。

【0040】

実施例1：

平均粒子径70～100nmのシリカ微粒子が5重量%分散したイソプロピルアルコール（日産化学工業株式会社製IPA-SZ-ZL）に不飽和結合を持つ3-メタクリロキ

50

シプロピルトリエトキシシラン（信越化学工業株式会社製、KBM-503）をシリカ微粒子に対して1.0重量%加えた後、冷却管を備えたフラスコに移し、その後フラスコをオイルバスで加熱し、4時間還流下で処理することによりシリカ微粒子表面にシランカップリング剤を脱水縮合反応により結合させた。

【0041】

また、125 μmのポリエステルフィルム（ルミラー（東レ(株)登録商標））の表面に、前記シランカップリング剤が結合したシリカ微粒子分散イソプロピルアルコール溶液をバーコーターで塗布し、120、3分間乾燥した。次に、イソプロピルアルコール溶液を塗布したポリエステルフィルムに電子線を200 kVの加速電圧で5 Mrad照射することで、シリカ微粒子をシランカップリング剤のグラフト重合によりポリエステルフィルム表面に結合させることでシリカ微粒子固定化体を得た。

10

【0042】

得られた微粒子固定化体の表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、球状のシリカ微粒子が単層に配列して固定化されていることが確認された。配列した微粒子は、微粒子固定化体をイソプロピルアルコールに浸漬して超音波を1時間照射しても脱離することがなく、強固にポリエステルフィルム表面に固定化されていた。

【0043】

また、得られた微粒子固定化体の反射率は分光光度計を用いて測定した。微粒子固定化体に550 nmの波長の光を微粒子固定化体に15°の入射角で入射させて測定したところ、反射率は2.3%であり、反射防止効果に優れていることが確認された。

20

【0044】

実施例2：

実施例1で基体に用いたポリエステルフィルムに、電子線を200 kVの加速電圧で10 Mrad照射した後、実施例1で調整したシランカップリング剤が結合したシリカ微粒子分散イソプロピルアルコール溶液に電子線を照射したポリエステルフィルムを浸漬して電子線照射によりフィルム表面および内部に発生したラジカルによりシランカップリング剤をポリエステルフィルム表面にグラフト重合させることでシリカ微粒子を固定化し、その後、余分の分散液を洗浄により除去し乾燥することで微粒子固定化体を得た。

30

【0045】

得られた微粒子固定化体の表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、球状のシリカ微粒子が単層に配列して固定化されていることが確認された。配列した微粒子は、微粒子固定化体をイソプロピルアルコールに浸漬して超音波を1時間照射しても脱離することがなく、強固にポリエステルフィルム表面に固定化されていた。また、実施例1と同様の方法で反射率を測定したところ、反射率は2.1%であり、反射防止効果に優れていることも確認された。

【0046】

実施例3：

実施例1で用いたポリエステルフィルムに電子線を200 kVの加速電圧で15 Mrad照射した後に、実施例1で用いたシランカップリング剤をイソプロピルアルコールに1.0重量%溶解した溶液をスプレーにて塗布し、3分間放置することでシランカップリング剤をポリエステルフィルム表面にグラフト重合させることにより、シラノール基を導入させた。次に、余分のシランカップリング剤をイソプロピルアルコールにより除去した後に、シランカップリング剤のグラフト重合によりシラノール基が導入されたポリエステルフィルム表面に、実施例1で用いたシリカ微粒子分散イソプロピルアルコールをバーコーターで塗布した後、120、10分間加熱処理した。その後、結合していない過剰のシリカ微粒子を水洗により洗浄除去することで、シリカ微粒子がシランカップリング剤でポリエステルフィルム表面に固定化されてなる微粒子固定化体を得た。

40

【0047】

50

得られた微粒子固定化体の表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、球状のシリカ微粒子が単層に配列して固定化されていることが確認された。配列した微粒子は、微粒子固定化体をイソプロピルアルコールに浸漬して超音波を1時間照射しても脱離することがなく、強固にポリエステルフィルム表面に固定化されていた。また、実施例1と同様の方法で反射率を測定したところ、反射率は2.0%であり、反射防止効果に優れていることも確認された。

【0048】

比較例1：

実施例1で用いたシリカ微粒子分散イソプロピルアルコール溶液を、パーコーターを用いて実施例1で用いたポリエステルフィルム表面に塗布した後、120、3分間乾燥することでシリカ微粒子を固定化した微粒子固定化体を得た。得られた微粒子固定体表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、シリカ微粒子は無秩序に島状、多層粒子層を形成して固定化されていた。次に、微粒子固定化体をイソプロピルアルコールに浸漬して超音波を1時間照射したところ、ポリエステルフィルム表面に固定化されていたシリカ微粒子は全て脱離していた。

10

【0049】

比較例2：

実施例1で用いたシランカップリング剤が結合したシリカ微粒子が分散したイソプロピルアルコール溶液を実施例1で用いたポリエステルフィルム表面にパーコーターを用いて塗布した後、120、3分間乾燥することでシリカ微粒子を固定化した微粒子固定化体を得た。得られた微粒子固定体表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、シリカ微粒子が単層で規則的に配列していることが確認された。次に、微粒子固定化体をイソプロピルアルコールに浸漬して超音波を1時間照射したところ、ポリエステルフィルム表面に固定化されていたシリカ微粒子はほとんど脱離していた。

20

【0050】

本発明の製造方法で得られた微粒子固定化体は、実施例1～3の結果が示すように、得られた固定化体をアルコールに浸漬して超音波を長時間照射しても固定化された微粒子の脱離は認められず、耐久性に優れていることが実証された。これらの結果に対し、電子線を照射しない各比較例では、得られた微粒子固定化体をアルコールに浸漬して超音波を照射すると、固定化された微粒子のほとんどが脱離することが確認され、耐久性に乏しいことが確認された。

30

【産業上の利用可能性】

【0051】

以上説明したように、本発明の製造方法は、シランカップリング剤のグラフト重合により様々な機能を有する微粒子を樹脂表面に固定化する方法であり、シランカップリング剤のアルコキシ基の加水分解により生成したシラノール基が、様々な機能を有する微粒子の表面に脱水縮合反応で強固に化学的に結合し、さらに、シランカップリング剤のビニル基、エポキシ基、スチリル基、メタクリロ基、アクリロキシ基、イソシアネート基などの不飽和結合を有する官能基が、放射線の照射により生成したラジカルによるグラフト重合で樹脂基体表面に化学的に結合することによってなされている。よって、様々な機能を有する微粒子は樹脂基体表面にシランカップリング剤により化学的な結合で強固に結合させることから、本発明方法によれば、過酷な環境で使用しても様々な機能を有する微粒子の脱離などが起こり難い耐久性に優れた微粒子固定化体を供給することが可能となる。また、本発明では、様々な機能を有する微粒子が繊維や樹脂フィルムの表面にシランカップリング剤によって固定させることから、微粒子が基体上に島状乃至薄膜の形態で形成しても微粒子表面が高分子などで覆われていないので微粒子が有する機能が最大限発揮できるため、繊維やそれらからなる構造体の風合いを損なうことが無いなど、様々な分野に応用できる実用性に優れた微粒子固定化体を提供できる極めて有用な微粒子固定化体の製造方法を提供することが可能となる。

40

フロントページの続き

(72)発明者 渡部 泰佳

東京都日野市多摩平4丁目1-5 ハイム水口302

審査官 平井 裕彰

(56)参考文献 特開2000-017230(JP,A)

特開平04-365001(JP,A)

特開平06-116862(JP,A)

特開2004-051952(JP,A)

特開平02-259160(JP,A)

特開2000-265364(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D06M11/00-15/715

B32B 1/00-43/00

C08J 7/04