(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2001 年12 月27 日 (27.12.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/98211 A1

(51) 国際特許分類[7]: C01B 33/18, C08K 3/36, C09C 3/12, 1/30 // C08J 5/18, C08L 101:00

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/05252

(22) 国際出願日: 2001 年6 月20 日 (20.06.2001)

(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2000-184160 2000 年6 月20 日 (20.06.2000) JP
特願2000-348537
2000 年11 月15 日 (15.11.2000) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本アエロジル株式会社 (NIPPON AEROSIL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒163-0913 東京都新宿区西新宿2丁目3番1号 Tokyo (JP).

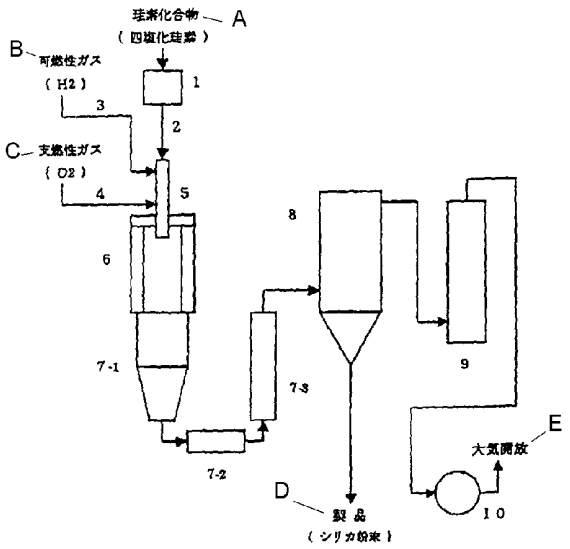
(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 柴崎武義 (SHIBASAKI, Takeyoshi) [JP/JP]. 本多一義 (HONDA, Kazuyoshi) [JP/JP]. 室田正道 (MUROTA, Masamichi) [JP/JP]. 城野博洲 (SHIRONO, Hirokuni) [JP/JP]; 〒510-0841 三重県四日市市三田町3番地 日本アエロジル株式会社 四日市工場内 Mie (JP).

(74) 代理人: 弁理士 大家邦久, 外 (OHIE, Kunihisa et al.); 〒103-0013 東京都中央区日本橋人形町2丁目2番6号 堀口第2ビル7階 大家特許事務所 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: AMORPHOUS, FINE SILICA PARTICLES, AND METHOD FOR THEIR PRODUCTION AND THEIR USE

(54) 発明の名称: 非晶質微細シリカ粒子とその製造方法および用途



A...SILICON COMPOUND (SILICON TETRACHLORIDE)
B...COMBUSTIBLE GAS (H_2)
C...SUPPORTING GAS (O_2)
D...PRODUCT (SILICA POWDER)
E...OPEN TO ATMOSPHERE

(57) Abstract: Amorphous silica particles produced by flame hydrolysis of a silicon compound, which has an average median diameter of 0.1 to 0.7 μm, a BET specific surface area of 5 to 30 m^2/g, a dispersion coefficient of 40 or less and an absolute value of frictional electrification charge of 20 μC/m^2 or more; and a method for producing such silica particles which comprises introducing a gaseous silicon compound into a flame having a temperature not lower than the melting point of silica at an increased concentration of silica and growing the generated silica particles in this flame with a short residence time. The silica particles have a shape near to the true sphere and has a very narrow diameter distribution and thus suitable as a filler for a semiconductor sealant and other various materials, and further is suitably used as an external or internal additive for an elctrophotographic toner,

WO 01/98211 A1

[続葉有]

(81) 指定国 (国内): US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

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。

a sensitive material and a charge transferring layer material for electrophotography and the like due to its great capability of being electrified.

(57) 要約:

ガス状の珪素化合物を火炎中に導いて加水分解する際に、火炎温度をシリカの融点以上とし、火炎中のシリカ濃度を高め、生成したシリカ粒子をこの火炎中に短時間滞留させて成長させることにより、平均粒径０．１～０．７μmおよび比表面積５～３０m^2/gであって分散係数４０以下、摩擦帯電量の絶対値が２０μC/m^{2}以上の非晶質シリカ粒子を得る。このシリカ粒子は真球に近い粒子形状を有し、しかも粒径が格段に均一であるので、半導体封止材の充填材や各種材料のフィラーなどに好適であり、さらに強帯電性を有するので、電子写真用トナーの外点剤や内添剤、電子写真用の感光体材料、電荷輸送層材料などに好適である。

明細書

非晶質微細シリカ粒子とその製造方法および用途

〔技術分野〕

本発明は、半導体封止材の充填材、プラスチックフィルムやシートのアンチブロッキング用フィラー、あるいは電子写真方式の複写機、プリンター、ファクシミリ、製版システムなどにおける電子写真用トナーの外添剤や内添剤、また電子写真感光体の表面保護層や電荷輸送層の材料として好適な非晶質球体シリカ微粒子とその製造方法に関する。

〔背景技術〕

半導体樹脂封止材にはその流動性や耐バリ性を改善するためにシリカ微粉体が充填剤として添加されるが、本発明はこの充填剤として好適な非晶質球状シリカ微粒子とその製造方法に関する。また、プラスチックフィルムやシートにフィラーを添加してフィルム表面に微細な凹凸を形成し、接触面積を減少させてブロッキングを防止することが知られているが、本発明の非晶質微細シリカ粒子はこのフィラーとしても好適である。

さらに、電子写真用トナーの流動性や耐熱性および長期保存性を改善し、さらに帯電性やクリーニング特性、キャリアや感光体表面での付着性、現像材劣化挙動などを制御する目的で外添剤が用いられ、また電子写真用トナーの耐久性を改善し、また電気的あるいは機械的な負荷がかかる電子写真感光体の表面保護層の耐久性を高めるために内添剤が用いられる。本発明は電子写真用トナーに外添して流動性の改善や帯電性の制御、あるいは耐熱性や長期保存性の改善、クリーニング特性の制御、キャリアや感光体表面に対する付着性の制御、現像剤劣化挙動の制御などの目的に用いられ、また電子写真用トナーに内添して耐久性改善の目的で用いられ、更には電気的あるいは機械的な負荷がかかる電子写真感光体の表

面保護層に微細な凹凸を形成し、接触面積を減少させて耐久性を改善する目的で用いられる材料として好適な非晶質球状シリカ微粒子に関する。

半導体用樹脂充填材として用いるシリカフィラーはできるだけ高純度であってその形状が真球に近く、適切な粒度分布を有するものが良く、さらに高充填および高流動性であるためにはそのシリカ粒子間の微細空間にも充填でき、かつ粒子間の滑りも向上できるものが有効であり、このため、概ね平均粒径０．１～１μmおよびＢＥＴ比表面積(以下、単に比表面積と云う)５～３０m^2/g程度の粒子が使用されている。また、現在、電子写真用トナーの外添剤として流動性改善、帯電制御の目的で一般に平均粒径０．００６～０．０４０μmのシリカ粒子やチタニア粒子等が用いられており、内添剤として平均粒径０．００５～０．０４０μmのシリカ粒子が用いられているが、高速化、高画像化および現像材劣化挙動等の制御などに対応できるシャープな粒度分布を持った微細シリカ粒子が求められている。また、電子写真感光体の表面保護層や電荷輸送層の耐久性を高めるために、平均粒径０．００５～０．１５０μmのシリカ粒子が用いられているが、珪酸ナトリウムを原料として製造される湿式シリカやシリカゲルはソーダ等のアルカリ金属の含有量が高い問題があり、これに代わる適切な粒度のアルカリ金属量の少ない微細シリカ粒子が求められている。さらに、従来の珪酸ナトリウムを原料として製造される湿式シリカやシリカゲルはソーダ等のアルカリ金属酸化物が不純物として混在するため帯電量が低く、かつ帯電量の立ち上がりが遅いと云う欠点があり、耐久性にも問題があった。さらに電子写真材料の添加材として用いられている従来のシリカ粉末は粒度分布がブロードであり、しかも平均粒径がやや微細に過ぎる問題があった。

ところで、従来のゾル･ゲル法では１μm以下の微粒子を製造するのは困難であり、このような充填材料として好ましい粒度のシリカ微粒子を得るのは難しい。しかも、ゾル・ゲル法では１μm以下の微粒子を生成しても、その反応物を安定したシリカ粒子に焼成する際に粒子どうしの成長および焼結が生じ、この粒度の

ままで単分散可能なシリカ粒子を安定に得ることができない。また、焼成不十分なゾル・ゲル反応物微粒子はシラノール基や有機物が過度に残留しており、これを混練･充填したコンパウンドは射出成形･加工する際に気体が発生するなどの問題があり、半導体樹脂封止材用充填材には使用できない。

一方、二酸化チタン粒子については、四塩化チタンを原料として用い、高温下でこれを酸素ガスで直接酸化することによって０．１μm以上の結晶性粒子を製造する方法が知られているが、シリカの直接酸化反応は二酸化チタンよりも高温下で行う必要があり、しかも融点(1730℃)と沸点(2230℃)が近いために粒子の成長が十分ではなく０．１μm以下の超微粒子になりやすい。しかも生産性も低い。従って、この方法によっても充填材料として好ましい粒度のシリカ粒子を得るのが難しい。

また、酸素含有雰囲気中で金属珪素粉末に着火し、火炎を形成して連続的に酸化燃焼させる方法は、製造されるシリカ粉末の純度が低いと云う問題がある。半導体封止樹脂に用いるシリカ微粉末は高純度のものが求められ、特に、放射線エラーを生じないようにウラン含有量が可能な限り少ないものが必要とされる。ところが、金属珪素の精製は困難であり、これを原料とする酸化燃焼法では高純度のシリカ微粉末を低コストで製造することができない。

〔発明の開示〕

本発明は、従来の製造方法における上記問題を解決したものであり、形状が真球に近く、適度が粒度分布を有する高純度の非晶質微細シリカ粒子を低コストで製造する方法を提供するものであり、また、そのシリカ微粒子に関するものである。さらに、本発明は電子写真材料の添加材として用いられている従来のシリカ粉末における上記問題を解決したものであって、従来用いられているシリカ粒子よりも平均粒径がやや大きく、シャープな粒度分布を有し、かつ摩擦帯電量が大きい非晶質微細シリカ粒子を提供するものである。

本発明によれば以下の非晶質微細シリカ粒子とその用途が提供される。

〔1〕 珪素化合物の火炎加水分解によって製造される非晶質シリカ粒子であって、平均粒径(メジアン径)０．１～０．７μm、ＢＥＴ比表面積５～３０m^2/g、次式[Ｉ]で表される分散係数(z)が４０以下であることを特徴とする非晶質微細シリカ粒子（式[1]において、Ｘはメジアン径、Ｙは累積１０％到達粒径から累積９０％到達粒径までの粒径範囲)。

$$z = Y / 2X \quad \cdots\cdots[I]$$

〔2〕 半導体樹脂封止材の充填材として用いられる請求項１の非晶質微細シリカ粒子。

〔3〕 プラスチックフィルムないしシートのアンチブロッキング用フィラーとして用いられる請求項１の非晶質微細シリカ粒子。

〔4〕 トナー用外添剤として用いられる請求項１の非晶質微細シリカ粒子。

〔5〕 電子写真感光体の表面保護層もしくは電荷輸送層に用いられる請求項１の非晶質微細シリカ粒子。

〔6〕 珪素化合物の火炎加水分解によって製造される非晶質シリカ粒子であって、平均粒径(メジアン径)０．１～０．７μm、ＢＥＴ比表面積５～３０m^2/g、次式[Ｉ]で表される分散係数(z)が４０以下であり、さらにＢＥＴ比表面積に対する摩擦帯電量の絶対値が２０μC/m^2以上であることを特徴とする非晶質微細シリカ粒子（式[1]において、Ｘはメジアン径、Ｙは累積１０％到達粒径から累積９０％到達粒径までの粒径範囲)。

$$z = Y / 2X \quad \cdots\cdots[I]$$

〔7〕 シランカップリング剤および/またはオルガノポリシロキサンによって表面処理された請求項６の非晶質微細シリカ粒子。

〔8〕 乾式法で表面処理された請求項６の非晶質微細シリカ粒子。

〔9〕 請求項６、７または８の非晶質微細シリカ粒子を用いたことを特徴とする電子写真用現像剤。

〔１０〕　請求項６、７または８の非晶質微細シリカ粒子を用いたことを特徴とする感光体表面保護層材料

〔１１〕　請求項６、７または８の非晶質微細シリカ粒子を用いたことを特徴とする電荷輸送層材料。

さらに、本発明によれば上記非晶質微細シリカ粒子を製造する以下の製造方法が提供される。

〔１２〕　ガス状の珪素化合物を火炎中に導いて加水分解することにより非晶質シリカ微粒子を製造する方法において、火炎温度をシリカの融点以上とし、さらに火炎中のシリカ濃度を０．２５kg/Nm^{3}以上とし、生成したシリカ粒子をシリカの融点以上の高温下に短時間滞留させ、平均粒径(メジアン径)０．１～０．７μmおよび比表面積５～３０m^2/gの非晶質シリカ粒子を得ることを特徴とする非晶質微細シリカ粒子の製造方法。

〔１３〕　火炎中のシリカ濃度(v)が０．２５～１．０kg/Nm^{3}である請求項１２の製造方法。

〔１４〕　シリカ粒子の火炎中の滞留時間(t)が０．０２～０．３０秒である請求項１２または１３の製造方法。

〔１５〕　シリカ粒子の比表面積(S)、メジアン径(r)、火炎中のシリカ濃度(v)、シリカ粒子の火炎中の滞留時間(t)を、おのおの次式[II]または[III]に従って制御する請求項１２、１３または１４の製造方法。

$$S = 3.52\,(v \cdot t)^{-0.4} \quad \cdots\cdots[II]$$

$$r = 1.07\,(v \cdot t)^{0.4} \quad \cdots\cdots[III]$$

〔発明の具体的な説明〕

以下、本発明を具体的に説明する。

(I)製造方法

本発明の製造方法は、ガス状の珪素化合物を火炎中に導いて加水分解すること

により非晶質シリカ微粒子を製造する方法において、火炎温度をシリカの融点以上および火炎中のシリカ濃度を０．２５kg/Nm^{3}以上とし、生成したシリカ粒子をシリカの融点以上の高温下に短時間滞留させ、平均粒径（メジアン径）０．１～０．７μmおよび比表面積５～３０m^2/gの非晶質シリカ粒子を得ることを特徴とする方法である。

本発明の製造方法は火炎加水分解法に基づいており、珪素化合物の原料ガスを火炎中に導いて加水分解することによりシリカ粒子を製造する。原料の珪素化合物としては、四塩化珪素、トリクロロシラン、ジクロロシラン、メチルトリクロロシラン等のガス状で酸水素炎中に導入され、高温下で加水分解反応を生じるものが用いられる。これらの四塩化珪素等のガス状珪素化合物は蒸留精製が容易であり、原料中の不純物を容易に除去できるので高純度のシリカ粒子を製造することができる。

可燃性ガスおよび支燃性ガスを用いて火炎を形成し、火炎温度をシリカの融点（1730℃）以上に高める。可燃性ガスとしては水素や水素含有ガス、水素生成ガスを使用することができる。支燃性ガスとしては酸素や酸素含有ガスを使用することができる。火炎温度がシリカの融点より低いと目的とする粒径のシリカ粒子を得るのが難しい。

これらの原料ガス（珪素化合物ガス）、可燃性ガス、支燃性ガスは燃焼バーナによって火炎を形成するが、本発明の火炎加水分解法では、生成したシリカ粒子がシリカ融点以上の高温下で滞留する時間を確保するため、燃焼バーナの外周部で可燃性ガスを燃焼させることによって輻射で失われる熱量を補うと良い。また、反応容器は火炎温度をシリカの融点以上に保持するために１０００℃以上の高温に耐える構造とし、排気側には排風機等を設けて吸引し、容器内の圧力を大気圧基準で－２００mmAgから－１０mmAg程度の負圧に保つことが好ましい。

本発明の製造方法では、原料ガスの供給量等を制御して火炎中のシリカの濃度を０．２５kg/Nm^{3}以上、好ましくは０．２５～１．０kg/Nm^{3}程度に調整する。この

シリカ濃度が０．２５kg/Nm^{3}より低いと十分に粒子が成長せず、所望の粒径のものが得られない。一方、シリカ濃度が１．０kg/Nm^{3}を上回るとバーナにシリカが付着しやすくなり、また粒径の制御も難しい。

さらに、本発明の製造方法は、火炎加水分解によって生成したシリカ粒子を火炎中(シリカの融点以上の高温下)に短時間滞留させることによってシリカ粒子を成長させ、その粒径を制御する。この滞留時間は０．０２～０．３０秒が適当である。滞留時間が０．０２秒以下では粒子の成長が十分ではない。また、滞留時間が０．３０秒より長いと生成したシリカ粒子どうしの融着が生じ、さらに反応容器内壁に対するシリカの付着も顕著になるので好ましくない。

なお、原料ガス、可燃性ガスおよび支燃性ガスに希釈用ガス(空気や窒素ガスなど)を導入して燃焼温度およびガス流量を調整することにより。シリカ粒子の粒径を制御することができる。希釈用ガスの供給量を増加して火炎温度を下げると共にガス流速を高めると、シリカの滞留時間が減少し、粒子の成長が制限されるので比較的粒径が小さく、従って、比表面積の大きなシリカ粒子となる。

具体的には、本発明の製造方法において製造するシリカ粒子の比表面積(S)、メジアン径(r)、火炎中のシリカ濃度(v)、シリカ粒子の火炎中の滞留時間(t)はおのおの次式[II]または[III]に従って制御される。

$$S = 3.52\,(v \cdot t)^{-0.4} \qquad \cdots\cdots[II]$$

$$r = 1.07\,(v \cdot t)^{0.4} \qquad \cdots\cdots[III]$$

本発明の製造方法によって得られる微細シリカ粒子の比表面積(S)とメジアン径(r)は、図３および図４のグラフに示すように、それぞれ火炎中のシリカ濃度(v)と滞留時間(t)の積に対して、上記[II][III]式で表される対数曲線に示す関係を有することが見出される。従って、このシリカ濃度と滞留時間を因子としてシリカ粒子の比表面積(S)やメジアン径(r)を制御することができる。また目的の比表面積やメジアン径に応じて火炎中のシリカ濃度や滞留時間を制御する。

反応容器から取り出したシリカ粒子は、焼結や融着、再結晶、あるいは表面変

化などが生じないように急速に冷却し、 水または他の凝縮しやすい反応物の露点以上の温度にして分離、回収する。この回収装置は集塵機、サイクロン、バグフィルターなどを用いることができる。回収したシリカ粒子には燃焼ガス中に含まれる塩化水素などのハロゲン、ハロゲン化合物、窒素酸化物などが吸着しているのでこれらを除去するのが好ましい。シリカ粒子に吸着しているこれらの揮発性の陰イオン性不純物は電気炉、流動層、ロータリーキルン等での加熱処理により除去ないし低減することができる。この加熱処理は連続処理ないしバッチ処理の何れでも良い。加熱処理は高温で処理時間が長いほどその除去・低減効果が高いが、８００℃以上の高温ではシリカ粒子の凝集ないし融着等を生じる懸念があるのでこの温度以下が適当である。半導体材料として用いるには可能な限り不純物の少ない高純度のシリカが求められるが、このような吸着不純物を除去することによって半導体材料用として好適なシリカ粒子を得ることができる。

(II)微細シリカ粒子

上記製造方法によれば、平均粒径(メジアン径)０．１～０．７μmおよび比表面積５～３０m^2/gであって、次式[I]で表される分散係数(z)が４０％以下の非晶質微細シリカ粒子を得ることができる。

$$z = Y/2X \qquad \cdots\cdot[I]$$

ここで、Xはメジアン径、Yは累積１０％到達粒径から累積９０％到達粒径までの粒径範囲である。式[I]から明らかなように、分散係数ｚは上記シリカ粒子のメジアン径を中心とする分布状態を示し、この値が小さいものほどメジアン径付近に粒度分布が集中している。なお、累積１０％未満の粒径範囲、および累積９０％を上回る粒径範囲は何れも分布の誤差が大きくなるので、累積１０％到達粒径から累積９０％到達粒径までの粒径範囲Ｙを基準とする。

なお、本発明のシリカ粒子に対し、既存のシリカ粒子の分散係数(z)は概ね４３％以上であり本発明よりも分布が広い。従って、従来のシリカ粒子は粒子間の滑り性を付与する場合に比較的多くの添加量を必要とする。一方、本発明の微

細シリカ粒子はその分布がメジアン径付近に集中しており、従来品よりも格段に粒度が均一であるので、粒子間の滑り性を付与する場合に比較的少量の添加で効果が得られる利点がある。

また、本発明の微細シリカ粒子は容易に単分散可能な粒子である。このように本発明の微細シリカ粒子はメジアン径が従来のシリカ粒子より小さく、しかもメジアン径付近に粒度分布が集中しており、粒径が格段に均一であるので、半導体用の樹脂コンパウンドの流動性や耐バリ性等を改善するために用いられるシリカフィラーとして好適である。因みに、粒径が上記範囲より小さく比表面積が大きいものはコンパウンドの流動性が低下し、一方、上記範囲より粒径が大きく比表面積の小さいものは耐バリ性が低下する。

さらに、本発明のシリカ微粒子はほぼ完全な非晶質粒子であり、真球に近い粒子形状を有している。従って、半導体用樹脂コンパウンドの充填材料として優れた効果を発揮する。なお、図２に対比して示すように、充填材料等として市販されている従来のシリカ粒子は、その粒度分布のピークが本発明のシリカ粒子よりも１μm側に片寄り、本発明のシリカ粒子よりも粒径が大きい。

本発明の微細シリカ粒子はプラスチックフィルムないしシートのアンチブロッキング用フィラーとしても好適である。アンチブロッキング用フィラーはフィルムやシートの表面に微細な凹凸を形成することによってブロッキングを防止する目的で使用され、耐摩耗ないし耐スクラッチ用フィラーよりは粒径が大きく、かつ粒径１μm以下の粒度分布がシャープな粒子が求められる。また、アンチブロッキング用フィラーはプラスチックフィルムないしシートから離脱しない化学的に安定なものが必要とされ、かつ製造時ないし成形加工時に気体を発生させることがなく、樹脂との親和性の高いものが求められる。本発明の微細シリカ粒子はこのアンチブロッキング用フィラーとして好適である。

本発明のシリカ粒子はガス状の珪素化合物(四塩化珪素ガス等)を原料に用いるので蒸留によって不純物を除去するのが容易であり、ウラン含有量などが少ない

高純度のシリカ粒子を得ることができる。具体的には、ウラン含有量０．５ppb以下、アルミニウムおよび鉄の含有量が各々５００ppm以下、カルシウム含有量５０ppm以下、ナトリウム、マンガン、クロムおよびリンの含有量が各々１０ppm以下のシリカ微粒子を得ることができる。また、火炎加水分解によって製造したシリカ微粒子を回収する際の加熱処理によって吸着不純物が除去･低減されるので高純度のシリカ微粒子が得られる。半導体メモリーは、その材料に含まれるα線によるソフトエラーを防止するためウラン含有量が可能な限り少ないものが求められる。従って、本発明の高純度シリカ微粒子はこの点からも好ましい。

このように、本発明の微細シリカ粒子は分散係数(z)が４０以下であり、粒径がメジアン径付近に集中しており、従来品よりも格段に均一な粒度を有し、容易に単分散可能な粒子である。また、火炎加水分解法によって得られる本発明の非晶質シリカ粒子は高純度である。従って、電子写真用トナーの外添剤や内添剤として好適である。さらに、電子写真用現像剤の材料、感光体表面保護層の材料、電荷輸送層の材料などとして好適である。

本発明の非晶質シリカ粒子は、以上の平均粒径と比表面積および分散係数を有するので、鉄粉等に対する接触性に優れており、ＢＥＴ比表面積に対する摩擦帯電量として絶対値２０$\mu C/m^2$以上の大きな摩擦帯電量を有することができる。なお、従来はシリカ粒子の重量に対する摩擦帯電量を指標としているものが多いが、重量に対する摩擦帯電量では凝集粉の場合、これが分散すると摩擦帯電量が大きく変化し、正確な帯電状態を把握し難いと云う問題がある。粉末の分散性は帯電量に大きな影響を与え、また電子写真用現像剤の材料として用いた場合に迅速な帯電の立ち上がりに直結する。本発明の非晶質シリカ粒子はＢＥＴ比表面積に対する摩擦帯電量の絶対値が２０$\mu C/m^2$以上であるので電子写真用のトナーに添加したときに分散性が良く、また、迅速な帯電の立ち上がり性を有する現像剤を得ることができる。

本発明の非晶質シリカ粒子は、シランカップリング剤またはオルガノポリシロ

キサンなどを用いて表面処理することにより摩擦帯電性を安定化することができる。具体的には、トリメチルクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、トリメチルアルコキシシラン、ジメチルジアルコキシシラン、メチルトリアルコキシシラン、ヘキサメチルジシラザン等のシランカップリング剤、あるいは、オルガノポリシロキサン、またはオルガノポリシロキサンを含む変性シリコーンオイル等、例えば、ジメチルシリコーンオイル、メチルハイドロジェンシリコーンオイル、フェニルシリコーンオイルや非反応性シリコーンオイル、反応性シリコーンオイルを用いることができる。

表面処理方法や条件は限定されない。通常の表面処理方法を用いることができる。例えば、シランカップリング剤やオルガノポリシロキサンの所定量を必要に応じて溶剤と共に金属酸化物粉末に滴下ないし噴霧して十分に分散させた後、５０℃以上、好ましくは１００℃以上、特に好ましくは１００～４００℃の加熱温度下で、０．１～５時間、好ましくは１～２時間かけて撹拌し、その後、冷却する乾式処理によって均一に表面処理されたシリカ粒子を得ることができる。

本発明の非晶質シリカ粒子は以上のような粒度特性(平均粒径, 分散係数など)および摩擦帯電特性を有するので、電子写真用現像剤、感光体表面保護層、あるいは電荷輸送層の材料として好適である。

〔図面の簡単な説明〕

図１　本発明の製造方法を実施する製造装置の構成図

図２　本発明のシリカ微粒子と既存品の粒度分布を示すグラフ

図３　本発明に係るシリカ粒子の比表面積の関係式を示すグラフ

図４　本発明に係るシリカ粒子のメジアン径の関係式を示すグラフ

〔発明の実施の形態〕

以下、実施例によって本発明を具体的に示す。

実施例１

図１に示すように、原料の珪素化合物を気化して供給するための蒸発器１、原料の珪素化合物ガスを供給する供給管２、可燃性ガスを供給する供給管３、支燃性ガスを供給する供給管４、これらの供給管２～４に接続したバーナー５、火炎加水分解反応を行う反応器６、反応容器６の下流に連結された冷却管７、製造されたシリカ粉末を回収する回収装置８、さらに下流に排ガス処理装置９、排風機１０からなる製造装置を用い、以下のようにして非晶質微細シリカ粒子を製造した。なお、反応容器６の内壁は１０００℃以上の高温に耐えるようにアルミナ煉瓦で内張りして用いた。

支燃性ガス供給管を開いて酸素ガスをバーナーに供給し、着火用バーナー(図示省略)に点火した後、可燃性ガス供給管を開いて水素ガスをバーナーに供給して火炎を形成し、これに四塩化珪素を蒸発器１にてガス化して供給し、表２に示す条件下で火炎加水分解反応を行わせ、生成したシリカ粉末を回収装置８のバグフィルターで回収した。粉末回収後の排ガスは排ガス処理装置９で処理し、排風機１０を通じて排気した。原料の四塩化珪素ガス量、水素ガスおよび酸素ガスの量、火炎中のシリカ濃度と滞留時間、生成したシリカ粒子の粒度および分布係数を表１および図２に示した。また、これらのシリカ粒子について、シリカ濃度０．２重量％で鉄粉キャリアに５分間分散させた後に摩擦帯電量を測定した〔1kgf/cm^2、１分間窒素ブロー後に東芝ケミカル社製TB-200で測定した絶対値〕。この値を表１に示した。なお、既存品のシリカ粒子の値を対比して示した。また、実施例No.1～No.６、および既存品の粒度分布を図２に示した。

表１

No.	1	2	3	4	5	6	既存品
製造条件							
四塩化珪素(kg/hr)	200	125	100	100	150	150	
水素ガス(Nm^3/hr)	60	50	60	60	60	45	
酸素ガス(Nm^3/hr)	60	28	33	33	33	25	
シリカ濃度(kg/Nm^3)	0.50	0.53	0.41	0.41	0.53	0.63	
滞留留時間(sec)	0.012	0.030	0.042	0.078	0.071	0.083	
生成したシリカ粒子							
比表面積(m^2/g)	30.0	19.1	17.7	15.3	13.2	10.7	5.5
メジアン径(μm)	0.195	0.220	0.240	0.299	0.348	0.370	0.65
10%到達粒径(μm)	0.116	0.126	0.132	0.182	0.227	0.244	0.988
90%到達粒径(μm)	0.250	0.280	0.285	0.386	0.454	0.498	0.389
Y：粒径範囲(μm)	0.134	0.154	0.153	0.204	0.227	0.254	0.599
z：Y/2X(%)	34.4	35.0	31.9	34.1	32.6	34.3	46.1
摩擦帯電量［μC/m^2］	20.5	21.0	22.5	27.0	30.0	32.0	15.0

(注) 10%到達粒径および90%到達粒径は何れも累積到達粒径、Xはメジアン径
Yは累積10%到達粒径(A)から累積90%到達粒径(B)までの粒径範囲：Y=B－A
zは分散係数、シリカ濃度は火炎中の濃度、摩擦帯電量は絶対値

表１および図２に示すように、No.１～６のシリカ粒子は比表面積１０．７～３０．０m^2/g、平均粒径(メジアン径)０．１９５～０．３７μm、分布係数３１～３５%、キャリアとの摩擦帯電量の絶対値２０．５～３２．０であり、何れも本発明の範囲に含まれる。一方、既存品のシリカ粒子は比表面積とメジアン径が本発明の範囲に含まれるものの分散係数は本発明のシリカ粒子よりも大きく、粒度分布のピークが本発明のシリカ粒子より大きい。また摩擦帯電量の絶対値も小さい。

No.１～６のシリカ粒子について、火炎中のシリカ濃度(ｖ)と滞留時間(ｔ)の積に対する比表面積(Ｓ)とメジアン径(ｒ)の関係を図３および図４に示した。この結果から、火炎中のシリカ濃度(ｖ)と滞留時間(ｔ)の積は比表面積(Ｓ)とメジアン径(ｒ)に対して次式[II][III]の関係にあることが見出された。

$$S = 3.52\ (v \cdot t)^{-0.4} \quad \cdots\cdots[II]$$

$$r = 1.07\ (v \cdot t)^{0.4} \quad \cdots\cdots[III]$$

実施例２

ビフェニル型エポキシ樹脂にフェノールノボラック型硬化剤を添加した表２に示す組成の樹脂分に、標準フィラーに実施例１のシリカ粉末(No.1～6)を加えたフィラーを配合して試験用コンパウンドを調製した。このコンパウンドを加熱したミキシングロールミル(２本ロール)で５分間混練し、そのスパイラルフローとバリ長さを測定した。この結果を表３に示した。なお、シリカフィラーは標準フィラーに対して全フィラー中での重量比が５％、１０％となるように調合し、コンパウンド中のシリカフィラー充填率を８８．０重量％とした。標準フィラーは平均粒経２２．４μm、比表面積２．３m^2/gの球状シリカ粒子を使用した。測定は各試料を射出試験機にて加熱温度１８０℃、射出圧力７０kg/cm^2G、１００秒間で各測定用金型に射出し、スパイラルフローおよびバリの長さを測定した。比較基準との対比から明らかなように、本発明のシリカ粒子を添加したものは何れもスパイラルフローおよびバリ長さが低減されており、この効果は概ね添加量に比例している。

表２

成分〔使用品名〕	樹脂分 配合比率(wt%)	コンパウンド 配合比率(wt%)
エポキシ樹脂（ビフェニル型） 〔油化ｼｪﾙｴﾎﾟｷｼ社：YH 4000 H〕	53.7	6.45
硬化剤（ﾌｪﾉｰﾙｰﾉﾎﾞﾗｯｸ型） 〔日本化薬社：PN－80〕	31.4	3.77
難燃剤（Brｰﾋﾞｽﾌｪﾉｰﾙ A） 〔油化ｼｪﾙｴﾎﾟｷｼ社：ｴﾋﾟｺｰﾄ5050〕	5.4	0.65
難燃剤（三酸化ｱﾝﾁﾓﾝ）	5.4	0.65
離型剤（ｶﾙﾅﾊﾞ ﾜｯｸｽ）	1.1	0.13
着色剤（ｶｰﾎﾞﾝﾌﾞﾗｯｸ）	1.6	0.19
シランカップリング剤 〔信越化学工業社：KBM 403〕	0.6	0.07
硬化促進剤（ﾄﾘﾌｪﾆﾙ ﾌｫｽﾌｨﾝ）	0.8	0.09
シリカ粉末（標準ﾌｨﾗｰ＋試験品） 標準ﾌｨﾗｰ　：90～100% 微粒試験品：　0～ 10%		88.00
合計	100.0	100.00

表３

刈加粒子	添加量(g)	スパイラルフロー(ｲﾝﾁ)	バリ長さ(mm)
No.1	2.5 5.0 10.0	27.0 23.0 19.0	6.1 4.2 1.9
No.2	2.5 5.0 10.0	25.5 23.5 23.0	5.6 4.3 2.2
No.3	2.5 5.0 10.0	29.5 26.0 23.5	6.1 5.1 1.9
No.4	2.5 5.0 10.0	32.5 32.0 27.0	6.1 5.1 3.2
No.5	2.5 5.0 10.0	33.5 33.0 28.0	7.3 5.0 3.2
No.6	2.5 5.0 10.0	35.5 35.5 35.5	5.9 3.8 4.2
基準	0.0	31.9	8.5

5

実施例３

表１のNo.１のシリカ微粉末１００重量部を用い、これをミキサーに入れ、窒素雰囲気下、撹拌しながら、オルガノポリシロキサン５重量部を滴下し、３００℃で１時間加熱撹拌した後に冷却した。このシリカ粉末について、実施例１と同様にして鉄粉キャリアとの摩擦帯電量の絶対値を測定したところ２５．２μC/m²であった。また、透過率法による疎水率は９５％、ＢＥＴ比表面積は２０m²/gであり、カーボン量は１．５重量％であった。このシリカ微粉末と市販のシリカ粉末〔日本ｱｴﾛｼﾞﾙ社製品RX200〕を負帯電性７μmトナー〔東芝ｹﾐｶﾙ社製品K-30〕に各々０．５％添加して撹拌混合し、トナー組成物を調製した、この流動性を測定したところ４５μスクリーンの通過率が８３％であり、優れた流動性を有していた。さらに、このトナー組成物(４重量%)とフェライトキャリア(９６重量%,FS-02)とを１分間摩擦帯電させたもの、１２０分間摩擦帯電させたものについて、ブローオフ帯電量測定装置(東芝ｹﾐｶﾙ社製品TB-220)を用い、摩擦帯電量をおのおの測定してその比を求めたところ、帯電量の比は１．１であり、摩擦時間の相違による帯電量の変動は少ないことが確認された。

次に、上記トナー組成物を用い市販の複写機によって５万枚複写したところ、画像の濃度変化、かぶり、白抜けなどの画像不良は無く、良好な画像特性を示した。また、複写後の感光体表層をマイクロスコープ(ｷｰｴﾝｽ社製品,VH-6000)で観察したが、損傷は特に見当たらず良好であった。

実施例４

表１のNo.６のシリカ微粉末１００重量部を用い、これをミキサーに入れ、窒素雰囲気下、撹拌しながら、ヘキサメチルジシラザン(HMDS)５重量部を滴下し、２００℃で３時間加熱撹拌した後に冷却した。このシリカ粉末について、実施例１と同様にして鉄粉キャリアとの摩擦帯電量の絶対値を測定したところ４７．６μC/m²であった。また透過率法による疎水率は９８％、ＢＥＴ比表面積は８m²/gであり、カーボン量は０．１５重量％であった。このシリカ微粒子を用い実施例

３と同様にしてトナー組成物を調製した。このトナー組成物の４５μスクリーンの通過率は９０％であり、良好な流動性を示した。また、このトナー組成物について実施例３と同様にして１分間摩擦帯電させたものと１２０分間摩擦帯電させたものとの帯電量の比を測定したところ、この帯電量の比は１．２であり、摩擦時間の相違による帯電量の変動は少ないことが確認された。さらに、このトナー組成物を用い実施例３と同様にして５万枚複写したところ、画像の濃度変化、かぶり、白抜けなどの画像不良は無く、良好な画像特性を示した。また、複写後の感光体表層に損傷は特に見当たらず良好であった。

〔産業上の利用可能性〕

本発明の製造方法によれば、平均粒径(メジアン径)０．１～０．７μmおよび比表面積が５～３０m^2/gであって、分散係数(ｚ)４０％以下のシャープな粒度分布を有するシリカ微粒子を得ることができる。このシリカ微粒子は真球に近い粒子形状を有し、しかも粒径が格段に均一である。従って、半導体封止材の充填材やラスチックフィルムないしシートのアンチブロッキング用フィラーなどに好適である。

また、本発明の非晶質微細シリカ粒子の好ましいものは摩擦帯電量の絶対値が２０$\mu C/m^2$以上の強帯電性を得ることができる。さらに、シリカ粒子が高純度であること、および粒子表面に細孔が殆どないので水分の吸着が極めて少なく、帯電の立ち上りが迅速であり、その帯電性を長時間維持することができる。また粒径が大きいために長期間の分散でもトナー内部に埋没せず、従って、感光体表面の保護層と紙との接点改善に用いることができ、電子写真用現像剤、感光体表面保護層、あるいは電荷輸送層の材料として好適である。

請求の範囲

〔1〕 珪素化合物の火炎加水分解によって製造される非晶質シリカ粒子であって、平均粒径(メジアン径)0.1～0.7μm、BET比表面積5～30m^2/g、次式[I]で表される分散係数(z)が40以下であることを特徴とする非晶質微細シリカ粒子（式[1]において、Xはメジアン径、Yは累積10%到達粒径から累積90%到達粒径までの粒径範囲)。

$$z = Y / 2X \quad \cdots\cdots[I]$$

〔2〕 半導体樹脂封止材の充填材として用いられる請求項1の非晶質微細シリカ粒子。

〔3〕 プラスチックフィルムないしシートのアンチブロッキング用フィラーとして用いられる請求項1の非晶質微細シリカ粒子。

〔4〕 トナー用外添剤として用いられる請求項1の非晶質微細シリカ粒子。

〔5〕 電子写真感光体の表面保護層もしくは電荷輸送層に用いられる請求項1の非晶質微細シリカ粒子。

〔6〕 珪素化合物の火炎加水分解によって製造される非晶質シリカ粒子であって、平均粒径(メジアン径)0.1～0.7μm、BET比表面積5～30m^2/g、次式[I]で表される分散係数(z)が40以下であり、さらにBET比表面積に対する摩擦帯電量の絶対値が20μC/m^2以上であることを特徴とする非晶質微細シリカ粒子（式[1]において、Xはメジアン径、Yは累積10%到達粒径から累積90%到達粒径までの粒径範囲)。

$$z = Y / 2X \quad \cdots\cdots[I]$$

〔7〕 シランカップリング剤および/またはオルガノポリシロキサンによって表面処理された請求項6の非晶質微細シリカ粒子。

〔8〕 乾式法で表面処理された請求項6の非晶質微細シリカ粒子。

〔9〕 請求項6、7または8の非晶質微細シリカ粒子を用いたことを特徴とす

る電子写真用現像剤。

〔１０〕　請求項６，７または８の非晶質微細シリカ粒子を用いたことを特徴とする感光体表面保護層材料

〔１１〕　請求項６，７または８の非晶質微細シリカ粒子を用いたことを特徴とする電荷輸送層材料。

〔１２〕　ガス状の珪素化合物を火炎中に導いて加水分解することにより非晶質シリカ微粒子を製造する方法において、火炎温度をシリカの融点以上とし、さらに火炎中のシリカ濃度を０．２５kg/Nm^{3}以上とし、生成したシリカ粒子をシリカの融点以上の高温下に短時間滞留させ、平均粒径(メジアン径)０．１～０．７μmおよび比表面積５～３０m^2/gの非晶質シリカ粒子を得ることを特徴とする非晶質微細シリカ粒子の製造方法。

〔１３〕　火炎中のシリカ濃度(v)が０．２５～１．０kg/Nm^{3}である請求項１２の製造方法。

〔１４〕　シリカ粒子の火炎中の滞留時間(t)が０．０２～０．３０秒である請求項１２または１３の製造方法。

〔１５〕　シリカ粒子の比表面積(S)、メジアン径(r)、火炎中のシリカ濃度(v)、シリカ粒子の火炎中の滞留時間(t)を、おのおの次式[II]または[III]に従って制御する請求項１２、１３または１４の製造方法。

$$S = 3.52\,(v \cdot t)^{-0.4} \quad \cdots\cdots[II]$$

$$r = 1.07\,(v \cdot t)^{0.4} \quad \cdots\cdots[III]$$

図 1

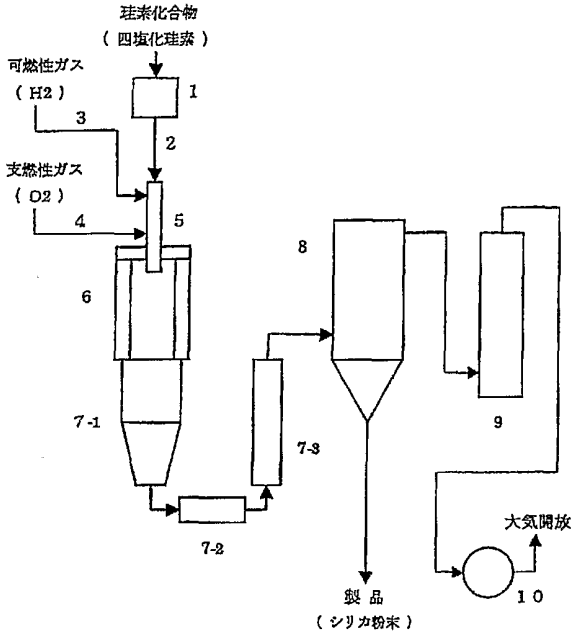

珪素化合物
（四塩化珪素）
可燃性ガス
（H2）
1
3
2
支燃性ガス
（O2）
4
5
8
6
7-1
7-3
9
7-2
大気開放
製品
（シリカ粉末）
10

図 2

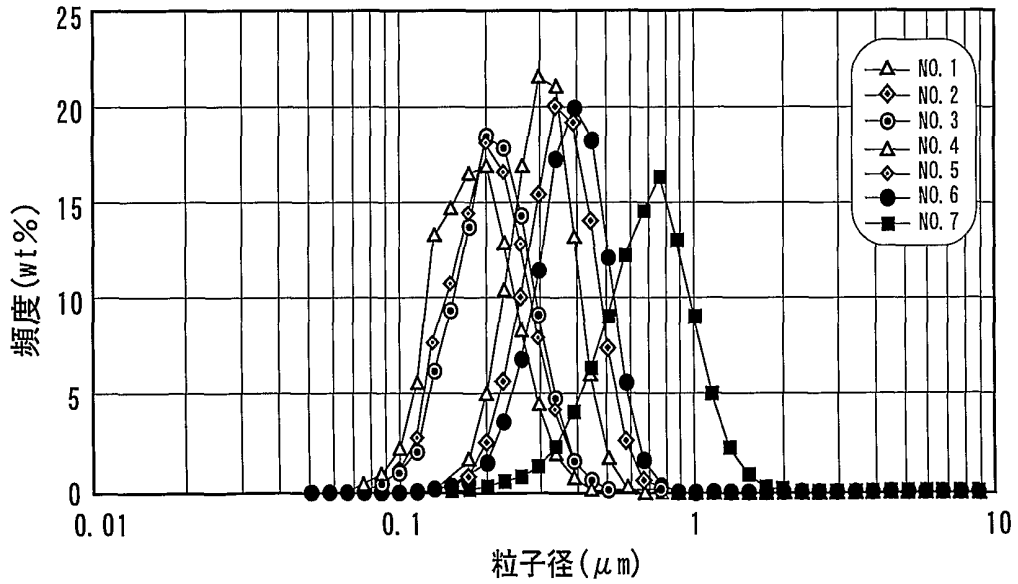

25
20
15
10
5
0
頻度(wt%)
0.01
0.1
1
10
粒子径(μm)
NO. 1
NO. 2
NO. 3
NO. 4
NO. 5
NO. 6
NO. 7

図 3

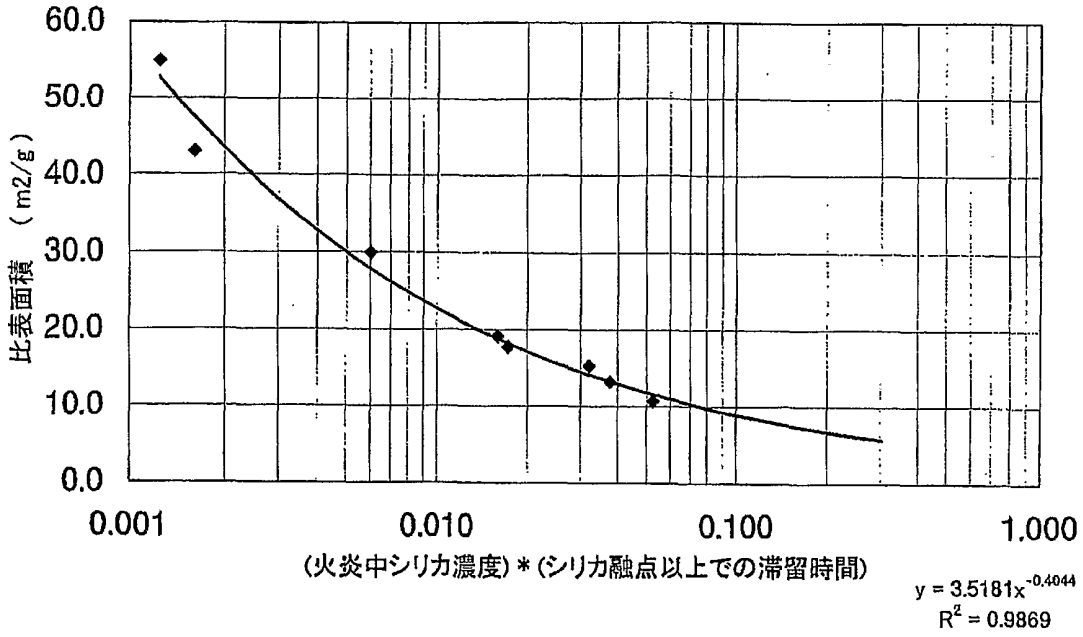
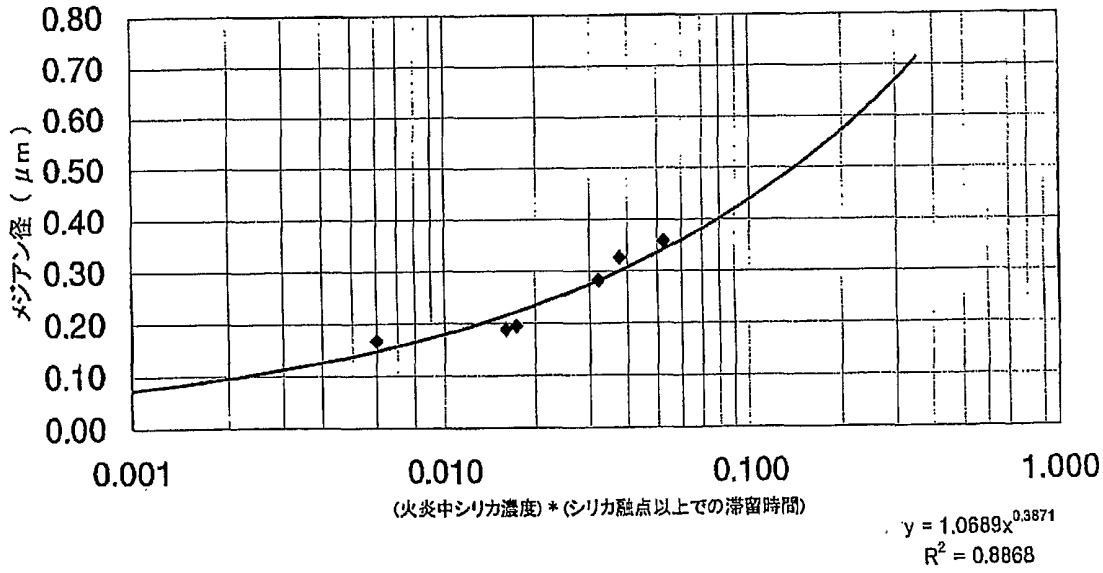

60.0
50.0
40.0
30.0
20.0
10.0
0.0
比表面積 (m2/g)
0.001
0.010
0.100
1.000
(火炎中シリカ濃度) * (シリカ融点以上での滞留時間)
y = 3.5181x^-0.4044
R^2 = 0.9869

図 4


0.80
0.70
0.60
0.50
0.40
0.30
0.20
0.10
0.00
メジアン径 (μm)
0.001
0.010
0.100
1.000
(火炎中シリカ濃度) * (シリカ融点以上での滞留時間)
y = 1.0689x^0.3871
R^2 = 0.8868

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP01/05252

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] C01B33/18, C08K3/36, C09C3/12, C09C1/30 // C08J5/18, C08L101:00

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.Cl[7] C01B33/12-33/193

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JICST FILE (JOIS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2000-258947 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 22 September, 2000 (22.09.00), Claim 1; Par. No. [0008]; working example (Family: none)	1,4 2,3,5 6-15
Y	JP 2-188421 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 24 July, 1990 (24.07.90), page 1, left column, line 18 to right column, line 1 (Family: none)	2
Y	JP 10-45974 A (Mitsui Toatsu Chemicals Inc.), 17 February, 1998 (17.02.98), Claims 1, 2 (Family: none)	3
Y	JP 7-261417 A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 13 October, 1995 (13.10.95), Claim 1 (Family: none)	5

☐ 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	Date of mailing of the international search report
03 September, 2001 (03.09.01)	25 September, 2001 (25.09.01)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ０１／０５２５２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.[7]　C01B33/18, C08K3/36, C09C3/12, C09C1/30, //C08J5/18, C08L101:00

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.[7]　C01B33/12-33/193

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　1926-1996年
日本国公開実用新案公報　1971-2001年
日本国登録実用新案公報　1994-2001年
日本国実用新案登録公報　1996-2001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）

JICSTファイル（JOIS）

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 A	JP 2000-258947 A（信越化学工業株式会社）22.9月.2000（22.09.00）請求項1，【0008】，　実施例（ファミリーなし）	1,4 2,3,5 6-15
Y	JP 2-188421 A（信越化学工業株式会社）24.7月.1990（24.07.90）　第１頁左欄第１８行目－右欄第１行目　（ファミリーなし）	2
Y	JP 10-45974 A（三井東圧化学株式会社）17.2月.1998（17.02.98）請求項１，２（ファミリーなし）	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の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	国際調査報告の発送日
03．09．01	25.09.01

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）		
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	高崎　久子	４Ｇ	９８３０
	電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６		

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第２ページ）（１９９８年７月）

国際調査報告	国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ０１／０５２５２

C（続き）．　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
Y	JP 7-261417 A（松下電器産業株式会社）13.10月.1995（13.10.95）　請求項1（ファミリーなし）	5