



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I466960 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：101138504

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 10 月 18 日

(51)Int. Cl. : C09C3/12 (2006.01)

B05D1/18 (2006.01)

B05D7/24 (2006.01)

(30)優先權：2011/10/18 日本

2011-229218

2012/01/16 日本

2012-006171

(71)申請人：日本曹達股份有限公司 (日本) NIPPON SODA CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：島田幹也 SHIMADA, MIKIYA (JP)；中本憲史 NAKAMOTO, NORIFUMI (JP)；荒

井香太郎 ARAI, KOUTAROU (JP)；肥高友也 HIDAKA, TOMOYA (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

JP 2007-117828A

JP 2010-94583A

審查人員：林峯州

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：3 共 51 頁

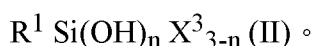
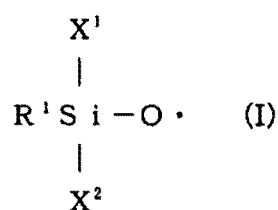
(54)名稱

經表面被覆處理之無機粉體

(57)摘要

本發明係提供一種具有新穎之物性之經表面被覆處理之無機粉體。經表面被覆處理之無機粉體係由單分子膜被覆之無機粉體，該單分子膜係由式(I)所表示之至少一種結構單元而形成：(式中， R^1 表示亦可具有取代基之碳數 1~30 之烷基， X^1 及 X^2 分別獨立地表示羥基、 OR^2 或 O-Si 鍵之任意者， $\cdot$ 表示與無機粉體側之原子之鍵結位置)；且該單分子膜之至少一部分具有結晶性。上述經表面被覆處理之無機粉體係例如藉由如下方式而得以製造：使無機粉體與含有如下物質之有機薄膜形成溶液接觸：(A)式(II)所表示之至少一種化合物：(式中， R^1 表示亦可具有取代基之碳數 1~30 之烷基， X^3 表示水解性基，n 表示 1~3 之任意整數)、(B)10 ppm~飽和濃度之水、及(C)有機溶劑，

[化 1]



發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 101138504

※申請日： 101.10.18

※IPC 分類：

C09C3/12 (2006.01)
B05D 1/18 (2006.01)
B05D 3/14 (2006.01)

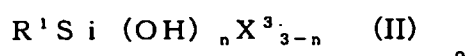
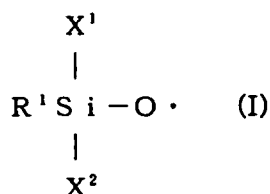
一、發明名稱：(中文/英文)

經表面被覆處理之無機粉體

二、中文發明摘要：

本發明係提供一種具有新穎之物性之經表面被覆處理之無機粉體。經表面被覆處理之無機粉體係由單分子膜被覆之無機粉體，該單分子膜係由式(I)所表示之至少一種結構單元而形成：(式中， R^1 表示亦可具有取代基之碳數1~30之烷基， X^1 及 X^2 分別獨立地表示羥基、 OR^2 或O-Si鍵之任意者，·表示與無機粉體側之原子之鍵結位置)；且該單分子膜之至少一部分具有結晶性。上述經表面被覆處理之無機粉體係例如藉由如下方式而得以製造：使無機粉體與含有如下物質之有機薄膜形成溶液接觸：(A)式(II)所表示之至少一種化合物：(式中， R^1 表示亦可具有取代基之碳數1~30之烷基， X^3 表示水解性基，n表示1~3之任意整數)、(B)10 ppm~飽和濃度之水、及(C)有機溶劑，

[化1]



三、英文發明摘要：

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種可用作填料等之經表面被覆處理之無機粉體。尤其係關於一種藉由源自有機矽化合物之單分子膜而進行了表面被覆處理之無機粉體。

本申請案係對2011年10月18日提出申請之日本專利申請第2011-229218號及2012年1月16日提出申請之日本專利申請第2012-006171號主張優先權，並將其內容引用至本文。

【先前技術】

自先前，於各種領域中對包含玻璃、金屬、塑膠及陶瓷等之基板之表面根據目的進行改質。例如，為了對玻璃或塑膠之表面賦予撥水性、撥油性，而進行塗佈含氟矽烷系界面活性劑(專利文獻1~6)。

又，尤其是於電氣裝置等之設計中的微細之圖案化等領域中，期望迅速地形成雜質較少之緻密之單分子膜之技術之開發，且亦開發了不含氟之烷氧基矽烷系界面活性劑(專利文獻7)。

另一方面，自先前亦進行了對無機粉體等粉體之表面進行改質之方法。例如可列舉：二甲聚矽氧烷、甲基氫聚矽氧烷、全氟烷基二甲基甲氧基矽烷等矽烷系偶合劑或界面活性劑等聚矽氧類；全氟烷基磷酸二乙醇胺鹽、含有全氟烷基之磷酸酯等氟系化合物；硬脂酸鋅等脂肪酸金屬皂；醯基麴胺酸鋁等醯化胺基酸衍生物；卵磷脂或其金屬鹽；

及磷酸三酯改性有機(聚)矽氧烷等(例如專利文獻8~18等)。

進而，於專利文獻19中記載有由單分子膜被覆之微粒子，但未知可如無機粉體般於並非平面之基材上形成結晶性單分子膜之方法。同樣地，亦未知於無機粉體上以高被覆率形成單分子膜之方法。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1] 日本專利特開平4-132637號公報

[專利文獻2] 日本專利特開平4-221630號公報

[專利文獻3] 日本專利特開平4-367721號公報

[專利文獻4] 日本專利特開平8-337654號公報

[專利文獻5] 日本專利特開平11-228942號公報

[專利文獻6] 日本專利特開平11-322368號公報

[專利文獻7] WO2006/009202公報

[專利文獻8] 日本專利特開平5-339518號公報

[專利文獻9] 日本專利特開2003-55142號公報

[專利文獻10] 日本專利特開2009-263213號公報

[專利文獻11] 日本專利特開昭62-250074號公報

[專利文獻12] 日本專利特開平10-167931號公報

[專利文獻13] 日本專利特開平10-203926號公報

[專利文獻14] 日本專利特開平11-335227號公報

[專利文獻15] 日本專利再公表2006—106728號公報

[專利文獻16] 日本專利特開2008-247834號公報

[專利文獻17] 日本專利特開平09-136815號公報

[專利文獻18] 日本專利特開平09-157397號公報

[專利文獻19] 日本專利特開2007-117828

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

本發明之目的在於提供一種經表面被覆處理之無機粉體，其於如下方面具有優異之特性：分散性、流動性、填充密度、滑動性、潤滑性、撥液性、非接著性、耐酸性、耐鹼性、形狀維持性能、保存穩定性、安全性、對溶劑或樹脂之親和性、生態親合性及分子辨識能力等。

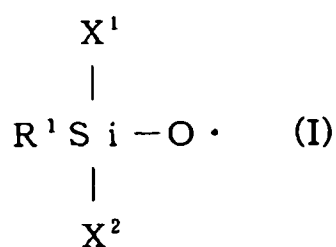
[解決問題之技術手段]

本發明者等人為了解決上述課題而進行了銳意研究，結果發現：藉由源自十八烷基三甲氧基矽烷之水解物及/或其寡聚物等有機矽化合物之結晶性單分子膜而對無機粉體進行表面被覆處理，藉此可獲得具有更優異之特性之無機粉體作為各種材料之填料等，從而完成本發明。

即，本發明係關於如下者：

(1) 一種無機粉體，其係由單分子膜被覆之無機粉體，該單分子膜係由式(I)所表示之至少一種結構單元而形成：

[化1]



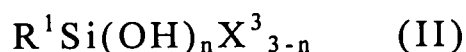
(式中， R^1 表示亦可具有取代基之碳數1~30之烷基， X^1 及 X^2 分別獨立地表示羥基、 OR^2 或O-Si鍵之任一者，•表示與無機粉體側之原子之鍵結位置)，且該單分子膜之至少一部分具有結晶性；及

(2) 如上述(1)之無機粉體，其中 R^1 為十八烷基。

又，本發明係關於如下者：

(3) 一種無機粉體之製造方法，該無機粉體係由至少一部分為結晶性之單分子膜而被覆，該無機粉體之製造方法之特徵在於：使無機粉體與含有如下物質之有機薄膜形成溶液接觸：

(A) 式(II)所表示之至少一種化合物：



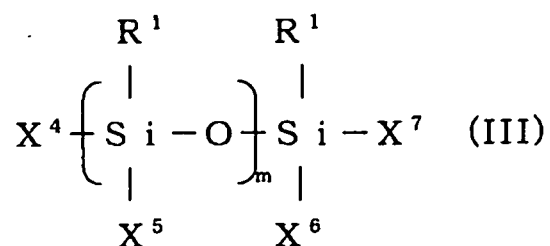
(式中， R^1 表示亦可具有取代基之碳數1~30之烷基， X^3 表示水解性基， n 表示1~3之任意整數)、

(B) 10 ppm~飽和濃度之水、及

(C) 有機溶劑；

(4) 如上述(3)之無機粉體之製造方法，其中於有機薄膜形成溶液中進而含有式(III)所表示之至少一種化合物：

[化2]



(式中，各 R^1 分別獨立地表示與式(II)中之 R^1 相同之取代

基， X^4 、 X^5 、 X^6 及 X^7 分別獨立地表示羥基或水解性基， X^4 與 X^7 亦可一同成為氧原子而形成Si與氧原子交替地鍵結而成之環， m 表示1~3之任意整數)；

(5) 如上述(3)或(4)之無機粉體之製造方法，其中於有機薄膜形成溶液中，式(II)所表示之化合物之含量為0.01質量%以上；及

(6) 如上述(3)或(4)之無機粉體之製造方法，其中有機溶劑係選自由烴系溶劑、氟系溶劑及矽系溶劑所構成之群中之至少一種溶劑。

【實施方式】

1 無機粉體

於本發明中，作為成為表面被覆處理之對象之無機粉體，可列舉以下者。

氧化鈦、氧化鐵、氧化鋅、氧化鋁、氧化鋇、氧化矽、氧化鎂、氧化鉻等金屬氧化物；碳酸鎂、碳酸鈣等碳酸鹽；及矽酸鋁、矽酸鎂、矽酸鎂鋁等矽酸鹽，除此以外亦可列舉：氫氧化鋁、氫氧化鎂、氫氧化鉻、碳黑、雲母、合成雲母、絹雲母、滑石、高嶺土、碳化矽、鈦酸鋇、硫酸鋇、膨潤土、膨潤石、氮化硼、普魯士藍及群青等。

較佳為金屬氧化物，更佳為氧化鈦及氧化鋁。

此處，無機粉體亦包含由如上所述之無機化合物而覆蓋表面之有機顏料等有機物之粒子。

於為包含表面不具有羥基等之材質之無機粉體之情形時，可預先對無機粉體之表面，於含有氧之電漿環境中進

行處理，或進行電暈處理而導入親水性基。作為親水性基，較佳為羥基(-OH)，亦可為具有活性氫之-COOH、-CHO、=NH及-NH₂等官能基等。

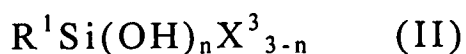
又，於為在表面不具有活性氫之無機粉體之情形時，預先使選自SiCl₄、SiHCl₃、SiH₂Cl₂、Cl-(SiCl₂O)_x-SiCl₃(式中，x表示0或自然數)之至少一種化合物與該無機粉體之表面接觸後，進行脫氯化氫反應，藉此可形成於表面具有活性氫之二氧化矽基礎層。

無機粉體之粒徑並無特別限制，為5 nm~50,000 nm，較佳為10 nm~50,000 nm，更佳為10 nm~5,000 nm。

2 有機薄膜形成用溶液之製備

於本發明中使用之有機薄膜形成用溶液含有：

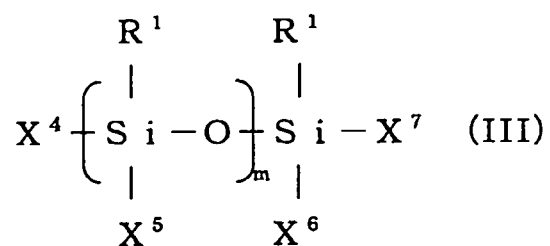
(A) 式(II)所表示之至少一種有機矽化合物：



(式中，R¹表示亦可具有取代基之碳數1~30之烷基，X³表示水解性基，n表示1~3之任意整數)、及/或

式(III)所表示之至少一種有機矽化合物：

[化3]



(式中，各R¹分別獨立地表示與式(II)中之R¹相同之取代

基， X^4 、 X^5 、 X^6 及 X^7 分別獨立地表示羥基或水解性基， X^4 與 X^7 亦可一同成為氧原子而形成Si與氧原子交替地鍵結而成之環， m 表示1~3之任意整數)、

(B) 10 ppm~飽和濃度之水、及

(C) 有機溶劑。

式(III)所表示之有機矽化合物係相當於式(II)所表示之有機矽化合物之寡聚物。

式(II)所表示之有機矽化合物與式(III)所表示之有機矽化合物之質量比可於100:0~0:100之範圍內適當選擇，但較佳為100:0~1:99。

又，於有機薄膜形成用溶液中亦可進而含有矽烷醇縮合觸媒。

有機薄膜形成用溶液中之式(II)所表示之有機矽化合物之含量為0.01質量%以上，較佳為0.01~30質量%，更佳為0.01~10質量%，進而更佳為0.05~10質量%。

此處，聚合度不同之有機矽化合物之存在及該等之比例可根據例如GPC(Gel Permeation Chromatography，凝膠滲透層析法)中之峰值位置與峰值之面積比而求出。又，羥基數量不同之有機矽化合物之存在及該等之比例可根據例如HPLC(High Performance Liquid Chromatography，高效液相層析法)之峰值位置及存在比而求出。

例如，於式(II)所表示之化合物之 R^1 為十八烷基之情形時，可使用十八烷基三甲氧基矽烷之標準溶液，根據HPLC之峰值面積比求出對應之式(II)所表示之化合物之含

量。

藉由使用式(II)所表示之有機矽化合物，可提高有機矽化合物相對於無機粉體之反應率，從而獲得單分子膜之被覆率優異之無機粉體。於此情形時之無機粉體之被覆率為30%以上，較佳為40%以上，更佳為50%以上，尤佳為60%以上。

被覆率可進行表面被覆處理粉體之熱分析測定而算出。

(1) 式(II)所表示之有機矽化合物

式(II)中之取代基之定義如下所述。

作為 R^1 中之「碳數1~30之烷基」，

可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、異戊基、新戊基、第三戊基、正己基、異己基、正庚基、正辛基、正癸基、正十四烷基、正十八烷基、正二十基、正二十四烷基及正二十八烷基等。較佳為碳數1~30之直鏈之烷基，更佳為碳數6~24之直鏈之烷基，尤佳為碳數12~24之直鏈之烷基。

作為「亦可具有取代基」中之「取代基」，

可列舉：甲氧基、乙氧基等碳數1~6之烷氧基；

CF_3 、 C_2F_5 等碳數1~3之氟化烷基；

CF_3O 、 C_2F_5O 等碳數1~3之氟化烷氧基；

苯基、萘基等芳基；

苯氧基、萘氧基等芳氧基；

甲硫基、乙硫基等碳數1~6之烷硫基；

苯硫基、萘硫基等芳硫基；及

吡咯-2-基、咪唑-2-基、嘧啶-2-基等雜環基等。

較佳的是上述取代基位於 R^1 之末端。

再者，「亦可具有取代基之碳數1~30之烷基」之「碳數1~30」不包含「亦可具有取代基」之取代基中之碳數。

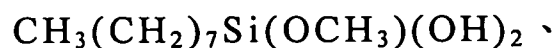
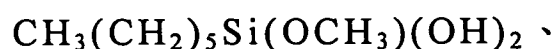
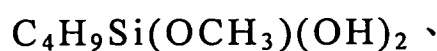
作為 X^3 之水解性基，若為與水進行反應而分解之基，則並無特別限制，可列舉：碳數1~6之烷氧基；鹼氧基；及F、Cl、Br等鹵素原子等。

作為碳數1~6之烷氧基，可列舉：甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基、正戊氧基及正己氧基等。

作為鹼氧基，可列舉：乙鹼氧基、丙鹼氧基、正丙基羧氧基、異丙基羧氧基、正丁基羧氧基等碳數1~6之烷基羧氧基；苯甲鹼氧基、萘基羧氧基等芳基羧氧基；及苄基羧氧基、苯乙基羧氧基等芳基烷基羧氧基等。

作為上述式(II)所表示之化合物，例如可列舉以下所示者。

(於 R^1 為不具有取代基之烷基之情形時)



$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OH})_3$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{19}\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{21}\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{Si}(\text{OH})_3$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{SiCl}(\text{OH})_2$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{SiCl}(\text{OH})_2$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{SiCl}_2(\text{OH})$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OH})_3$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SiCl}(\text{OH})_2$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SiCl}_2(\text{OH})$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{21}\text{SiCl}(\text{OH})_2$ 等。

(於 R^1 為具有取代基之烷基之情形時)

$\text{CF}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)(\text{CH}_2)_{18}\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})$ 、
 $\text{CF}_3\text{O}(\text{CH}_2)_{18}\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)\text{O}(\text{CH}_2)_{18}\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})$ 、
 $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_{18}\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})$ 、
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_{18}\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})$ 、
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_{18}\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})$ 、

$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_{18}\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)(\text{CH}_2)_{18}\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$ 、
 $\text{CF}_3\text{O}(\text{CH}_2)_{18}\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)\text{O}(\text{CH}_2)_{18}\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$ 、
 $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_{18}\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$ 、
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_{18}\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$ 、
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_{18}\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$ 、
 $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_{18}\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{Si}(\text{OH})_3$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)(\text{CH}_2)_{18}\text{Si}(\text{OH})_3$ 、
 $\text{CF}_3\text{O}(\text{CH}_2)_{18}\text{Si}(\text{OH})_3$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)\text{O}(\text{CH}_2)_{18}\text{Si}(\text{OH})_3$ 、
 $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_{18}\text{Si}(\text{OH})_3$ 、
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_{18}\text{Si}(\text{OH})_3$ 、
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_{18}\text{Si}(\text{OH})_3$ 、
 $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_{18}\text{Si}(\text{OH})_3$ 等。

又，該等化合物可單獨使用一種或者將兩種以上組合而使用。

(2) 式(III)所表示之有機矽化合物

式(III)中之取代基之定義如下所述。

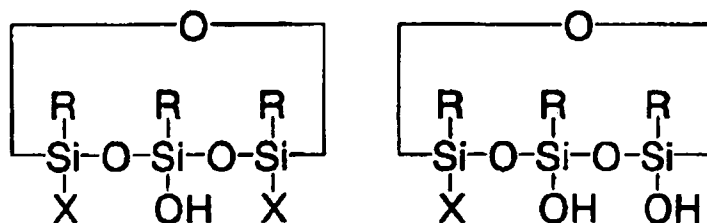
R^1 表示與上述式(II)中之 R^1 相同之取代基，各 R^1 可相同亦可不同。

X^4 、 X^5 、 X^6 及 X^7 中之水解性基可列舉與上述式(II)中之

水解性基相同之取代基。

又， X^4 與 X^7 一同成為氧原子而形成Si與氧原子交替地鍵結而成之環之情形係指例如具有以下結構之化合物，

[化 4]



(3) 有機溶劑

作為本發明中所使用之有機溶劑，可列舉：醇系溶劑、烴系溶劑、氟化碳系溶劑及聚矽氧系溶劑。較佳為烴系溶劑、氟化碳系溶劑及聚矽氧系溶劑，尤佳為烴系溶劑，進而更佳為沸點為 $100\sim 250^{\circ}\text{C}$ 之烴系溶劑。

具體而言，可列舉：乙醇、丙醇、異丙醇、正己烷、環己烷、苯、甲苯、二甲苯、石油精、溶劑石腦油、石油醚、石油本精、異鏈烷烴、正鏈烷烴、十氫萘、工業用汽油、煤油、石油英等烴系溶劑； $\text{CBr}_2\text{ClCF}_3$ 、 $\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CCl}_3$ 、 $\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CHFCl}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHCl}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CBrFCBrF}_2$ 、 $\text{CClF}_2\text{CClFCF}_2\text{CCl}_3$ 、 $\text{Cl}(\text{CF}_2\text{CFCl})_2\text{Cl}$ 、 $\text{Cl}(\text{CF}_2\text{CFCl})_2\text{CF}_2\text{CCl}_3$ 、 $\text{Cl}(\text{CF}_2\text{CFCl})_3\text{Cl}$ 等氟氯烷系溶劑、Fluorinert(3M公司產品)、Aflude(Asahi Glass公司產品)等氟化碳系溶劑；聚二甲矽氧、苯基聚矽氧、烷基改性聚矽氧、聚醚聚矽氧等聚矽氧系溶劑。該等溶劑可單獨使用一

種或者將兩種以上組合而使用。

(4) 矽烷醇縮合觸媒

本發明所使用之矽烷醇縮合觸媒係具有如下作用之觸媒，亦即，經由作為式(II)所表示之有機矽化合物或式(III)所表示之有機矽化合物之原料之有機矽化合物(下述式(IV)所表示之化合物)之羥基或水解性基部分及配位鍵或氫鍵等而相互作用，藉此使羥基或水解性基活化而促進水解，並且促進縮合。

作為本發明之矽烷醇縮合觸媒，較佳為金屬氧化物、羧酸金屬鹽、羧酸酯金屬鹽、羧酸金屬鹽聚合物、羧酸金屬鹽螯合物、鈦酸酯、鈦酸酯螯合物、酸觸媒、金屬烷氧化物類、金屬烷氧化物類之部分水解產物等，更佳為使用金屬烷氧化物類、金屬烷氧化物類之部分水解產物之至少一種。

作為金屬氧化物，並無特別限定，可較佳地例示選自由鈦、鋯、鋁、矽、鍺、銦、錫、鉭、鋅、鎢及鉛所構成之群中之一種金屬元素之氧化物。

金屬氧化物亦可使用溶膠、凝膠、固體狀等任意狀態者。凝膠、溶膠之製造方法並無特別限定，例如若以二氧化矽溶膠為例，則可例示對矽酸鈉溶液進行陽離子交換之方法、及對矽醇鹽進行水解之方法等。尤佳為穩定地分散於有機溶劑中之溶膠，進而，溶膠之粒徑較佳為10~100 nm之範圍，進而更佳為10~20 nm之範圍。溶膠之形狀並無特別限定，可使用球狀及細長形狀等任一者。

具體而言，可例示：甲醇-二氧化矽溶膠、IPA-ST、IPA-ST-UP、IPA-ST-ZL、NPC-ST-30、DMAC-ST、MEK-ST、MIBK-ST、XBA-ST、及PMA-ST(以上均表示日產化學工業股份有限公司製造之有機二氧化矽溶膠之商品名)等。

作為羧酸金屬鹽、羧酸酯金屬鹽、羧酸金屬鹽聚合物、羧酸金屬鹽螯合物、鈦酸酯或鈦酸酯螯合物，可例示以下者。

乙酸亞錫、二月桂酸二丁基錫、二辛酸二丁基錫、二乙酸二丁基錫、二月桂酸二辛基錫、二辛酸二辛基錫、二乙酸二辛基錫、二辛酸亞錫、環烷酸鉛、環烷酸鈷、2-乙基己烯酸鐵、雙硫代乙醇酸辛酯二辛基錫鹽、順丁烯二酸二辛基錫鹽、順丁烯二酸二丁基錫鹽聚合物、巰基丙酸二甲基錫鹽聚合物、雙乙醯基乙酸二丁基錫、雙乙醯基月桂酸二辛基錫、四乙醇鈦、四丁醇鈦、四異丙醇鈦、雙(乙醯丙酮基)二丙醇鈦等。

作為酸觸媒，可例示：鹽酸、硝酸、硼酸、氟硼酸等無機酸；碳酸；乙酸、甲酸、草酸、三氟乙酸、對甲苯磺酸、甲磺酸等有機酸；可較佳地例示： $pK_a \leq 0$ 之酸、全氟磺酸/PTFE(polytetrafluoroethylene，聚四氟乙烯)共聚物(H^+ 型)(例如杜邦公司製造之Nafion NR50(註冊商標))、聚苯乙烯磺酸(例如羅門哈斯公司製造之Amberlyst 15(註冊商標))等固體酸；進而可例示藉由光照射而產生酸之光酸產生劑，具體而言可例示二苯基銦鎔六氟磷酸鹽及三苯基

磷六氟磷酸鹽等。

作為金屬烷氧化物類，並無特別限定，但就可獲得透明性優異之有機薄膜等理由而言，較佳為選自由鈦、鋇、鋁、矽、鍺、銦、錫、鉍、鋅、鎢及鉛所構成之群中之至少一種金屬元素之烷氧化物類。

金屬烷氧化物類之烷氧基之碳數並無特別限定，但就含有氧化物濃度、有機物之脫離容易性、及獲得容易性等而言，較佳為碳數1~4者。

作為本發明所使用之金屬烷氧化物類之具體例，可列舉： $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-i})_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9\text{-t})_4$ 等烷氧基矽； $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-i})_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 等烷氧基鈦； $\text{Ti}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_4$ 、 $\text{Ti}[\text{OSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_4$ 等四(三烷基矽烷氧基)鈦； $\text{Zr}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 等烷氧基鋇； $\text{Al}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-i})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ 等烷氧基鋁； $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 等烷氧基鍺； $\text{In}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{In}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{In}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-i})_3$ 、 $\text{In}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ 等烷氧基銦； $\text{Sn}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Sn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Sn}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-i})_4$ 、 $\text{Sn}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 等烷氧基錫； $\text{Ta}(\text{OCH}_3)_5$ 、 $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 、 $\text{Ta}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-i})_5$ 、 $\text{Ta}(\text{OC}_4\text{H}_9)_5$ 等烷氧基鉍； $\text{W}(\text{OCH}_3)_6$ 、 $\text{W}(\text{OC}_2\text{H}_5)_6$ 、 $\text{W}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-i})_6$ 、 $\text{W}(\text{OC}_4\text{H}_9)_6$ 等烷氧基鎢； $\text{Zn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 等烷氧基鋅； $\text{Pb}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 等烷氧基鉛等。該等金屬烷氧化物類可單獨使用一種或者將兩種以上組合而使用。

又，於本發明中，作為金屬烷氧化物類，亦可使用：藉

由兩種以上之金屬烷氧化物類之反應而獲得之複合烷醇鹽；一種或兩種以上之金屬烷氧化物類；藉由與一種或兩種以上之金屬鹽之反應而獲得之複合烷醇鹽；及該等之組合。

作為藉由兩種以上之金屬烷氧化物類之反應而獲得之複合烷醇鹽，可例示：鹼金屬元素或鹼土金屬元素之烷氧化物；藉由與過渡金屬元素之烷醇鹽之反應而獲得之複合烷醇鹽；或藉由第3B族元素之組合而以錯鹽之形式獲得之複合烷醇鹽等。

作為其具體例，可列舉： BaTi(OR)_6 、 SrTi(OR)_6 、 BaZr(OR)_6 、 SrZr(OR)_6 、 LiNb(OR)_6 、 LiTa(OR)_6 、該等之組合、 LiVO(OR)_4 、 $\text{MgAl}_2(\text{OR})_8$ 、 $(\text{RO})_3\text{SiOAl(OR')}_2$ 、 $(\text{RO})_3\text{SiOTi(OR')}_3$ 、 $(\text{RO})_3\text{SiOZr(OR')}_3$ 、 $(\text{RO})_3\text{SiOB(OR')}_2$ 、 $(\text{RO})_3\text{SiONb(OR')}_4$ 、 $(\text{RO})_3\text{SiOTa(OR')}_4$ 等烷氧基矽與上述金屬烷氧化物類之反應物及其縮聚合物等。此處，R及R'表示烷基等。

作為藉由一種或兩種以上之金屬烷氧化物類與一種或兩種以上之金屬鹽之反應而獲得之複合烷醇鹽，可例示藉由金屬鹽與金屬烷氧化物類之反應而獲得之化合物。

作為金屬鹽，可例示：氯化物、硝酸鹽、硫酸鹽、乙酸鹽、甲酸鹽及草酸鹽等，作為金屬烷氧化物類，可例示與上述金屬烷氧化物類相同者。

金屬烷氧化物類之部分水解產物係於將金屬烷氧化物類完全水解前所獲得者，以寡聚物之狀態存在。

作為金屬烷氧化物類之部分水解產物之製造方法，可較佳地例示如下方法：於有機溶劑中，相對於上述例示之金屬烷氧化物類，使用0.5倍莫耳~未達2.0倍莫耳之水，自-100℃於有機溶劑回流溫度範圍內進行水解。

具體而言，可例示如下方法：

- (i) 於有機溶劑中，相對於金屬烷氧化物類而添加0.5倍莫耳~未達1.0倍莫耳之水之方法；
- (ii) 於有機溶劑中，於水解開始之溫度以下，較佳為0℃以下，更佳為-20~-100℃之範圍內，相對於金屬烷氧化物類而添加1.0倍莫耳~未達2.0倍莫耳之水之方法；
- (iii) 藉由控制水於有機溶劑中之添加速度之方法、或使用將水溶性溶劑添加至水中使水濃度減低而成之水溶液之方法等，一面控制水解速度，一面於室溫下添加相對於金屬烷氧化物類而言為0.5倍莫耳~未達2.0倍莫耳之水之方法等。

於上述(i)之方法中，亦可於任意之溫度下添加特定量之水後，於開始水解之溫度以下，較佳為-20℃以下，進而追加水而進行反應。

金屬烷氧化物類與水之反應亦可藉由不使用有機溶劑地直接將金屬烷氧化物類與水混合而進行，但較佳為於有機溶劑中進行。具體而言，亦可藉由如下任意方法而進行：於金屬烷氧化物類之有機溶劑溶液中添加藉由有機溶劑而稀釋之水之方法；及於懸浮或溶解有水之有機溶劑中添加金屬烷氧化物類或其有機溶劑溶液之方法；但較佳為於後

面添加前者之水之方法。

有機溶劑中之金屬烷氧化物類之濃度若為可抑制急遽之發熱且具有可攪拌之流動性之範圍內，則並無特別限定，但通常為5~30重量%之範圍。

上述(i)之方法中之金屬烷氧化物類與水之反應溫度並無特別限制，通常為-100~+100℃之範圍，較佳為自-20℃至所使用之有機溶劑或者由於水解而脫離之醇之沸點為止之溫度範圍。

上述(ii)之方法中之水之添加溫度依存於金屬烷氧化物類之穩定性，若為水解開始溫度以下或0℃以下之溫度，則並無特別限定，但較佳為根據金屬烷氧化物類之種類而於-50℃~-100℃之溫度範圍內進行於金屬烷氧化物類中添加水。又，亦可於低溫下添加水，熟化一定時間後，於室溫至所使用之溶劑之回流溫度下進行水解，進而進行脫水縮合反應。

上述(iii)之方法中之金屬烷氧化物類與水之反應可藉由如下方式而進行：不使用特殊之冷卻裝置而於可冷卻之溫度範圍內，例如於0℃至室溫之範圍內，藉由控制水之添加速度等除溫度以外之方法而控制水解速度。亦可於熟化一定時間後，於室溫至所使用之溶劑之回流溫度下進行水解，進而進行脫水縮合反應。

作為所使用之有機溶劑，較佳為於該有機溶劑中，金屬烷氧化物類之水解產物可成為分散質而分散者，由於可於低溫下進行藉由水而對金屬系界面活性劑進行處理之反

應，因此更佳為水之溶解度較大且於低溫下不會凝固之溶劑。

作為所使用之有機溶劑之具體例，可列舉：甲醇、乙醇、異丙醇等醇系溶劑；二氯甲烷、氯仿、氯苯等鹵代烴系溶劑；己烷、環己烷、苯、甲苯、二甲苯等烴系溶劑；四氫呋喃、二乙醚、二噁烷等醚系溶劑；丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮等酮系溶劑；二甲基甲醯胺、N-甲基吡咯烷酮等醯胺系溶劑；二甲基亞碲等亞碲系溶劑；及甲基聚矽氧烷、八甲基環四矽氧烷、十甲基環五矽氧烷、甲基苯基聚矽氧烷等聚矽氧(日本專利特開平9-208438號公報等)等。

該等溶劑可單獨使用一種或將兩種以上混合使用。

於作為混合溶劑而使用之情形時，較佳為甲苯、二甲苯等烴系溶劑與甲醇、乙醇、異丙醇、第三丁醇等低級醇溶劑系之組合。作為該情形時之低級醇系溶劑，更佳為異丙醇、第三丁醇等二級以上之醇系溶劑。混合溶劑之混合比並無特別限制，但較佳為於以體積比表示而言為99/1~50/50之範圍內使用烴系溶劑與低級醇系溶劑。

所使用之水若為中性，則並無特別限制，但就獲得雜質較少且緻密之有機薄膜之觀點而言，較佳為使用純水、蒸餾水或離子交換水。

相對於上述金屬烷氧化物類1莫耳，水之使用量為0.5倍莫耳~未達2.0倍莫耳。

又，於金屬烷氧化物類之由於水而產生之部分水解反應

中，亦可添加酸、鹼或分散穩定劑。酸及鹼若發揮作為使凝結而成之沈澱再次分散之解凝劑之功能，又，發揮作為用以使金屬烷氧化物類進行水解、脫水縮合而製造膠體粒子等分散質之觸媒之功能，及發揮作為所生成之分散質之分散劑之功能，則並無特別限制。

作為所使用之酸，可列舉：鹽酸、硝酸、硼酸、氟硼酸等無機酸；碳酸；乙酸、甲酸、草酸、三氟乙酸、對甲苯磺酸、甲磺酸等有機酸；及二苯基鎰鎢六氟磷酸鹽、三苯基鎢六氟磷酸鹽等藉由光照射而產生酸之光酸產生劑。

作為所使用之鹼，可列舉：三乙醇胺、三乙胺、1,8-二氮雜雙環[5.4.0]-7-十一碳烯、氮、二甲基甲醯胺及膦等。

分散穩定劑係具有使分散質穩定地分散於分散介質中之效力之劑，可列舉解凝劑、保護性膠體、界面活性劑等防結塊劑等。具體而言，可例示：乙醇酸、葡萄糖酸、乳酸、酒石酸、檸檬酸、蘋果酸、琥珀酸等多元羧酸；羥基羧酸；焦磷酸、三聚磷酸等磷酸；乙醯丙酮、乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯、乙醯乙酸正丙酯、乙醯乙酸異丙酯、乙醯乙酸正丁酯、乙醯乙酸第二丁酯、乙醯乙酸第三丁酯、2,4-己烷-二酮、2,4-庚烷-二酮、3,5-庚烷-二酮、2,4-辛烷-二酮、2,4-壬烷-二酮、5-甲基-己烷二酮等對於金屬原子具有較強之螯合能力之多牙配位子化合物；Solsperse 3000、9000、17000、20000、24000(以上為Zeneca公司製造)；Disperbyk-161、-162、-163、-164(以上為BYK-Chemie公司製造)等脂肪族胺系、氫化硬脂酸系、聚酯胺；及二甲

基聚矽氧烷-甲基(聚矽烷氧基伸烷基)矽氧烷共聚物、三甲基矽烷氧基矽酸、羧基改性聚矽氧油、胺改性聚矽氧等(日本專利特開平9-208438號公報、日本專利特開2000-53421號公報等)聚矽氧化合物等。

以上述方式獲得之部分水解產物係具有如下性質之分散質：於有機溶劑中，於酸、鹼及/或分散穩定劑之非存在下，並不凝聚地穩定地分散。於此情形時，所謂分散質係指於分散系中所分散之微細粒子，具體而言可例示膠體粒子等。

此處，並不凝聚地穩定地分散之狀態係指於有機溶劑中，於酸、鹼及/或分散穩定劑之非存在下，水解產物之分散質表現出並不凝結而分離為非均質之狀態，較佳為表現出透明且均質之狀態。

又，所謂透明係指可見光之穿透率較高之狀態，具體而言，係指於使分散質之濃度以氧化物換算而言為0.5質量%，使石英槽之光程長度為1 cm，使對照試樣為有機溶劑，使光之波長為550 nm之條件下以測定之分光穿透率進行表示，較佳為顯示80~100%之穿透率之狀態。

部分水解產物之分散質之粒徑並無特別限定，但為了獲得可見光之較高之穿透率，通常為1~100 nm，較佳為1~50 nm，更佳為1~10 nm之範圍。

矽烷醇縮合觸媒之使用量若為不會對所形成之有機薄膜之物性造成影響之量，則並無特別限制，但相對於有機矽烷化合物1莫耳而言，以氧化物換算莫耳數表示，通常為

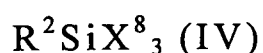
0.0001~1莫耳，較佳為0.0001~0.2莫耳。

(4) 有機薄膜形成用溶液之製備方法

本發明之有機薄膜形成用溶液例如可藉由以下之方法而製作。

1) 製法1

製法1係如下所述之有機薄膜形成方法，亦即，於有機溶劑中，使將式(IV)所表示之有機矽化合物與矽烷醇縮合觸媒混合而獲得之有機薄膜形成用溶液與基板接觸，藉此於上述基板表面形成有機薄膜，

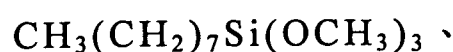
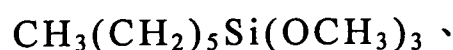
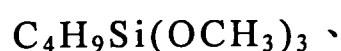
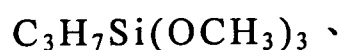
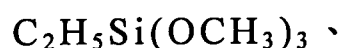


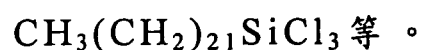
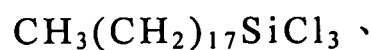
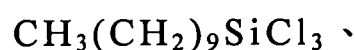
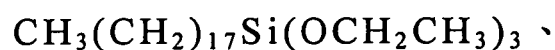
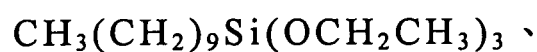
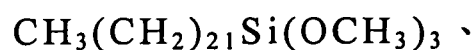
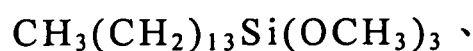
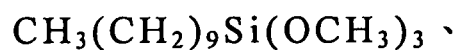
(式中， R^2 表示與上述式(II)中之 R^1 相同之取代基， X^8 表示羥基或水解性基)。

有機矽化合物係藉由矽烷醇縮合觸媒而水解及/或縮合，從而形成上述式(II)所表示之有機矽化合物，及根據情形而形成式(III)所表示之有機矽化合物。

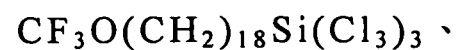
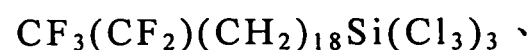
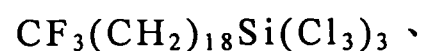
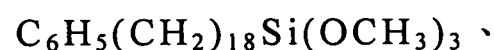
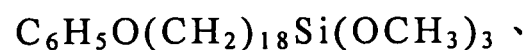
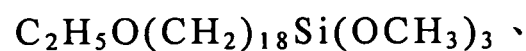
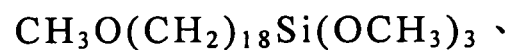
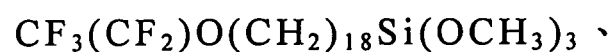
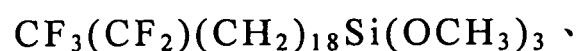
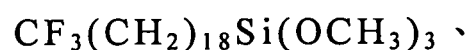
作為式(IV)所表示之有機矽化合物之具體例，可列舉以下者。

(R^2 為未經取代之烷基且 X^8 為水解性基之化合物之例)





(R^2 具有取代基且 X^8 為水解性基之化合物之例)



$\text{CF}_3(\text{CF}_2)\text{O}(\text{CH}_2)_{18}\text{Si}(\text{Cl}_3)_3$ 、

$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_{18}\text{Si}(\text{Cl}_3)_3$ 、

$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_{18}\text{Si}(\text{Cl}_3)_3$ 、

$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_{18}\text{Si}(\text{Cl}_3)_3$ 、

$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_{18}\text{Si}(\text{Cl}_3)_3$ 等。

作為式(IV)所表示之有機矽化合物，較佳為十八烷基三甲氧基矽烷等。

該有機薄膜形成用溶液含有特定量之水分，且該分量係由無機粉體、有機矽化合物、矽烷醇縮合觸媒及有機溶劑等之種類而決定。具體而言，為對於如下操作而言充分之量以上：並不阻礙於無機粉體上之化學吸附，可製造緻密之單分子膜，式(IV)所表示之有機矽烷化合物之損耗量較小，於觸媒並不失活之範圍內且促進活化膜之形成。

對於促進活化有機薄膜之形成而言充分之量係指如下之程度：例如於藉由浸漬法而使上述溶液與基板接觸之情形時，接觸時間為10分鐘以內，較佳為5分鐘以內，可使緻密且均質之有機薄膜一次性地形成於無機粉體整個表面。

作為水分含量，較佳為自10 ppm以上至有機溶劑之飽和水分量之範圍。由於飽和水分量因溶劑而異，因此根據所使用之溶劑而決定適當範圍。

此處所表示之水分量係表示採取有機薄膜形成用溶液之一部分而藉由卡氏法而測定之值，只要是藉由使用該方法原理之裝置而測定之值，則對測定裝置並無特別限定。於有機薄膜形成用溶液均勻之情形時，採取一部分均勻之溶

液而進行測定，於有機溶劑層與水分層成為2層之情形時，自有機溶劑層採取一部分而進行測定，於水分層分散於有機溶劑中且為不可分離之狀態之情形時，表示直接採取該分散液而測定之值。

作為使有機薄膜形成用溶液中之水分含量為特定範圍內之方法，具體而言可例示如下方法：

- (a) 與有機薄膜形成用溶液接觸而設置水層之方法；
- (b) 於有機薄膜形成用溶液中使含有水之保水性物質共存之方法；
- (c) 使有機薄膜形成用溶液與含有水分之氣體接觸之方法；及
- (d) 適當添加水之方法等。

該等方法可單獨使用，亦可組合兩種以上使用。

於上述(a)~(d)之方法中，只要所使用之水為中性，則並無特別限制，但較佳為使用純水或蒸餾水。又，所使用之有機溶劑可為無水有機溶劑，亦可為預先含有一定量之水分者。

2) 製法2

於所使用之矽烷醇縮合觸媒為酸觸媒之情形時，亦可於脂肪族醚系溶劑或脂肪族酮系溶劑中，於水及酸之存在下，使式(IV)所表示之有機矽烷化合物進行水解及縮合反應，並藉由有機溶劑而稀釋所獲得之溶液，從而獲得有機薄膜形成用溶液。

作為水解及縮合反應所使用之水之量，相對於式(IV)所

表示之有機矽烷化合物1莫耳而言為0.1~20莫耳，較佳為0.5莫耳~6莫耳，進而較佳為1~4莫耳。

水解及縮合反應之反應溫度為0℃~溶劑之沸點，反應時間為1小時~100日。

作為矽烷醇縮合觸媒之酸之使用量，於為無機酸或有機酸之情形時，相對於式(IV)所表示之有機矽烷化合物1莫耳而言為0.01毫莫耳~1莫耳，於為固體酸之情形時，相對於式(IV)所表示之有機矽烷化合物而使用0.05~20質量%。

作為水解及縮合反應中所使用之脂肪族醚系溶劑或脂肪族酮系溶劑，較佳為四氫呋喃、四氫吡喃、環戊基甲醚、1,2-二乙氧基乙烷等脂肪族醚或甲基異丁基酮等脂肪族酮。其中，較佳為脂環式醚，尤佳為四氫呋喃、四氫吡喃。

稀釋用有機溶劑較佳為烴系溶劑、氟化碳系溶劑及聚矽氧系溶劑。

3) 製法3

製法3係如下之方法，亦即，於第1步驟中製作有機薄膜形成用助劑，於第2步驟中將該有機薄膜形成用助劑與式(IV)所表示之有機矽化合物混合而獲得有機薄膜形成溶液。

第1步驟 有機薄膜形成用助劑之製備

有機薄膜形成用助劑可使式(IV)所表示之有機矽化合物與矽烷醇縮合觸媒進行反應而獲得。

更具體而言，有機薄膜形成用助劑可藉由如下方式而製

備：於觸媒之存在下，於有機溶劑中，藉由水對式(IV)所表示之有機矽化合物進行處理。

於本發明中，於上述有機薄膜形成用助劑中，較佳為相對於觸媒1莫耳而含有0.5~8.0莫耳之上述式(IV)所表示之有機矽化合物，更佳為含有1.5~5.0莫耳。

作為於有機溶劑中，於觸媒之存在下，藉由水對上述式(IV)所表示之有機矽化合物進行處理之方法，可列舉於含有式(IV)所表示之有機矽化合物及觸媒之有機溶劑溶液中添加水之方法等。

所使用之水相對於式(IV)所表示之有機矽化合物1莫耳而言為0.01~5.0莫耳，較佳為0.1~2.0莫耳。

作為有機薄膜形成用助劑之製備中所使用之有機溶劑，可使用上述有機溶劑。

反應溫度為0~100℃，較佳為20℃~70℃。用以製備有機薄膜形成用助劑之反應時間為1小時~10日，較佳為1小時~3日。

第2步驟 有機薄膜形成用溶液之製備

於第2步驟中，藉由將式(IV)所表示之有機矽化合物、有機溶劑、有機薄膜形成用助劑及視需要之水的混合物攪拌而製作有機薄膜形成用溶液。

式(IV)所表示之有機矽化合物可為與製作有機薄膜形成用助劑時所使用者相同者，亦可為不同者。

本發明之有機薄膜形成用溶液之製備中所使用之有機薄膜形成用助劑之使用量只要是不會對形成之有機薄膜之物

性造成影響之量，則並無特別限制，但相對於新混合之式(IV)所表示之有機矽化合物1莫耳而言，以氧化物換算莫耳數表示則通常為0.001~1莫耳，較佳為0.001~0.2莫耳。

作為本發明之有機薄膜形成用溶液，更具體而言可列舉如下方法：(a)於含有上述有機薄膜形成用助劑及式(IV)所表示之有機矽化合物之有機溶劑溶液中添加水之方法；(b)於式(IV)所表示之有機矽化合物與水之混合溶液中添加上述有機薄膜形成用助劑之方法等。

作為有機溶劑，可使用與有機薄膜形成用助劑之製備中所使用之有機溶劑相同者。

上述式(IV)所表示之有機矽化合物、有機溶劑、有機薄膜形成用助劑及水之混合物之攪拌溫度通常為0℃~100℃，較佳為20℃~70℃。攪拌時間通常為數分鐘至數小時。

又，於此情形時，為了獲得均勻之有機薄膜形成用溶液，較佳為實施超音波處理。

雖然存在有於所製備之有機薄膜形成用溶液中產生含有金屬氧化物等之析出物之情形，但為了獲得無雜質之緻密之單分子之有機薄膜，此處較佳的是將該等析出物等雜質預先去除。析出物係可藉由過濾、傾析等操作而簡便地去除。

有機薄膜形成用溶液之水分含量為10 ppm~有機溶劑之飽和濃度，較佳為50~3000 ppm，更佳為50~1000 ppm，進而更佳為100~1000 ppm之範圍。

作為對上述有機薄膜形成用溶液之水分含量進行調整或保持以使其成為特定量範圍內之方法，可列舉如下方法：

- (i)與上述有機薄膜形成用溶液接觸而設置水層之方法；
- (ii)使含有水分之保水性物質共存之方法；及(iii)吹入含有水分之氣體之方法等。

4) 製法4

於製法3之第2步驟中，於對式(IV)所表示之有機矽化合物、有機溶劑、有機薄膜形成用助劑及視需要之水的混合物進行攪拌時，亦能夠以使有機薄膜形成用助劑之製作中所使用之式(IV)所表示之有機矽化合物(a)與於第2步驟中新添加之式(IV)所表示之有機矽化合物(b)之合計量成為0.1重量%~80重量%，較佳為0.5~50重量%之方式進行混合而製作含有羥基之溶液，並藉由上述有機溶劑而將其稀釋，從而獲得最終之有機薄膜形成用溶液。

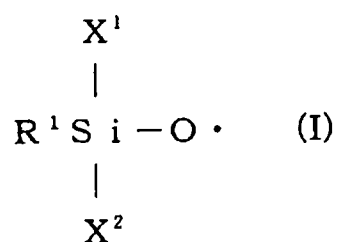
作為有機薄膜形成用助劑之製作中所使用之式(IV)所表示之有機矽化合物(a)與於第2步驟中新添加之式(IV)所表示之有機矽化合物(b)之含有羥基之溶液之製作時之使用比，以重量比表示而言為1：10~50,000，較佳為1：150~20,000，攪拌溫度為0℃~100℃，較佳為20℃~70℃，攪拌時間為1小時~100日，較佳為1小時~14日。藉由有機溶劑而稀釋含有羥基之溶液時之稀釋率為1.0~200倍，較佳為1.5~200倍，更佳為1.5~100倍，進而更佳為1.5~50倍。用以製作含有羥基之溶液之其他條件可使用與有機薄膜形成用助劑之製作相同之條件。

尤其是藉由製法3及4而製作之本發明之有機薄膜形成用溶液係適於獲得單分子膜之被覆率優異之無機粉體的溶液。

3 於無機粉體表面之有機薄膜之形成

藉由使以上述之方式獲得之有機薄膜形成用溶液與無機粉體接觸而獲得如下之無機粉體：其係由單分子膜被覆之無機粉體，該單分子膜係由式(I)所表示之至少一種結構單元而形成：

[化5]



(式中， R^1 表示亦可具有取代基之碳數1~30之烷基， X^1 及 X^2 分別獨立地表示羥基、 OR^2 或 O-Si 鍵之任意者， $\cdot$ 表示與無機粉體側之原子之鍵結位置)，且該單分子膜之至少一部分具有結晶性。

再者，式(I)之 $\text{O} \cdot$ 之氧原子可為源自無機粉體之氧原子，亦可為源自例如式(II)或式(III)所表示之有機矽烷化合物之氧原子。

上述「由單分子膜而被覆之無機粉體」係表示無機粉體之至少一部分為經被覆之無機粉體，無機粉體之被覆率較佳為30%以上，更佳為40%以上，進而更佳為50%以上，

尤佳為60%以上。

被覆率係可進行表面被覆處理粉體之熱分析測定而算出。

又，「單分子膜之至少一部分具有結晶性之無機粉體」係指被覆無機粉體之單分子膜之至少一部分為結晶性，較佳為整個單分子膜為結晶性。

於本發明之有機薄膜形成方法中，較佳為使上述有機薄膜形成用溶液中所含之水分含量保持為特定範圍內，使上述有機薄膜形成用溶液中之水分量保持為10 ppm~飽和濃度，較佳為50~3000 ppm，更佳為50~1000 ppm，進而更佳為100~1000 ppm之範圍。

使本發明之有機薄膜形成用溶液與無機粉體表面接觸之方法並無特別限制，可使用公知之方法。具體而言可列舉浸漬法及噴霧法等，該等中較佳為浸漬法。

使本發明之有機薄膜形成用溶液與無機粉體表面接觸之溫度只要是本發明溶液可保持穩定性之溫度範圍內，則並無特別限制。通常可於自室溫至溶液之製備所使用之溶劑之回流溫度為止之範圍內進行，較佳為15℃~100℃，更佳為15℃~70℃。為了設為適於接觸之溫度，對本發明溶液進行加熱或者對無機粉體自身進行加熱即可。

又，為了促進膜形成，亦可使用超音波。與無機粉體表面接觸之步驟可一次性地進行較長時間，亦可分數次進行短時間之接觸。

於使本發明之有機薄膜形成用溶液與無機粉體表面接觸

後，為了去除附著於膜表面之多餘之試劑及雜質等，亦可設置清洗步驟。可藉由設置清洗步驟而進一步控制膜厚。清洗方法只要是可將表面之附著物去除之方法，則並無特別限制。具體而言，可列舉如下方法：將基板浸漬於可溶解所使用之式(IV)所表示之有機矽化合物之溶劑中之方法；於真空中或常壓下放置於大氣中而使其蒸發之方法；吹附乾燥氮氣等惰性氣體而將其吹飛之方法等。

於使本發明之有機薄膜形成用溶液與無機粉體表面接觸或將其清洗後，為了使形成於無機粉體表面上之膜穩定，較佳為對無機粉體進行加熱。加熱之溫度可根據無機粉體及所形成之有機薄膜之穩定性等而適當選擇。

若使本發明之有機薄膜形成用溶液與無機粉體表面接觸，則上述溶液中之式(II)及式(III)所表示之有機矽化合物吸附於無機粉體表面，形成薄膜。雖然式(II)及式(III)所表示之有機矽化合物吸附於無機粉體表面之機制之詳情並不明確，但於在表面具有活性氫之無機粉體之情形時，可如下所述地進行考慮。亦即，於有機薄膜形成用溶液中，式(II)及式(III)所表示之有機矽化合物之羥基與無機粉體表面之活性氫進行反應，形成與基板形成牢固之化學鍵的薄膜。該薄膜係與基板之活性氫進行反應而形成者，且成為單分子膜。

藉由本發明之有機薄膜形成方法而形成之單分子膜之至少一部分為結晶性膜。單分子膜為結晶性之情況可藉由使用薄膜X射線繞射裝置或IR(infrared, 紅外線)分析裝置對

單分子膜進行測定而確認。

藉由本發明之有機薄膜形成方法而形成之單分子膜之膜厚成為與所使用之有機矽烷化合物之取代基 R^1 之鏈長大致相等之厚度。

藉由本發明之有機薄膜形成方法而形成之單分子膜為化學吸附膜，作為化學吸附膜，可例示經由金屬-氧鍵而共價鍵結之單分子膜。

藉由本發明之有機薄膜形成方法而形成之單分子膜較佳為自組膜。此處，所謂自組膜係表示並無來自外部之強制力地形成有秩序之結構之膜。形成自組膜之分子係由式(II)及式(III)所表示之有機矽化合物而獲得者。式(II)及式(III)所表示之有機矽化合物之分子係於自組膜形成用溶液中藉由溶劑而被溶劑媒合，並非單獨地存在，而是若干個聚集地形成集合體。

集合體之形態為如下等形態：分子於疎水性部分彼此之間或親水性部分彼此之間藉由分子間力、配位鍵或氫鍵等而集合之形態；形成膜之分子藉由共價鍵而鍵結並集合之形態；水等其他介質形成微胞等作為核或中介之形態；或該等組合而成之形態等。

集合體之形狀並無特別限定，可為球狀、鏈狀及帶狀等任意形狀。

又，集合體之 ζ 電位(界面動電位)之值較佳為大於同一溶劑中之基板之 ζ 電位之值。尤佳為集合體之 ζ 電位為正，基板之 ζ 電位為負。若使用形成具有此種 ζ 電位值之集合體之

自組膜形成用溶液，則可製造具有結晶性之緻密之單分子膜。

[實施例]

以下，根據實施例進而對本發明加以詳細說明，但本發明並不限定於下述實施例。

(1) 有機薄膜形成用溶液之製備

1) 有機薄膜形成用溶液(1)之製備

於200 mL之四口燒瓶中，於室溫下裝入16.1 g(43.0 mmol)十八烷基三甲氧基矽烷(Gelest公司製造，純度為95%)，添加4.6 g(16.4 mmol)四異丙氧基鈦(日本曹達製造)，添加77.6 g甲苯。

於該溶液中添加蒸餾水1.7 g，並於室溫下使其反應24小時，從而獲得溶液A。

繼而，於1000 mL之四口燒瓶中，於室溫下裝入78.9 g(200 mmol)十八烷基三甲氧基矽烷(以下亦稱為ODS)，添加0.16 g上述溶液A，添加419 g甲苯而進行稀釋。

於該溶液中添加蒸餾水3.7 g，並於室溫下使其反應10日，從而獲得溶液B。

對該溶液B進行GPC分析之結果是單體為58.6%，二聚物為3.7%，三聚物為3.3%，四聚物為34.4%(相對面積比)。

其後，於1000 mL之四口燒瓶中，於室溫下裝入20 g上述溶液B，添加480 g甲苯而進行稀釋，從而獲得有機薄膜形成溶液(1)。進行HPLC分析之結果是單體之水解物(相當於式(II))於有機薄膜形成溶液中為0.07%。

2) 有機薄膜形成溶液(2)之製備

於1000 mL之四口燒瓶中，於室溫下裝入ODS(Gelest公司製造，純度為95%)80 g(0.20 mol)、THF(tetrahydrofuran，四氫呋喃)410 g及純水0.53 g(0.5 mol)而使其溶解。

於該溶液中添加1.0 g固體酸觸媒(Nafion)而加以攪拌，於室溫下使其反應2日，從而獲得溶液C。對該溶液C進行GPC分析之結果是單體為6.3%，二聚物為41.1%，三聚物為39.7%，四聚物以上為12.9%(相對面積比)。進行HPLC分析之結果是單體之水解物(相當於式(II))於有機薄膜形成溶液中為0.1%。

(2) 表面被覆處理粉體之製作

1) 表面被覆處理粉體之製作(其1)

使用藉由上述而製備之有機薄膜形成用溶液(1)，並以如下之方式對包含表1所記載之無機粉體之粉體進行處理，從而獲得表面被覆處理粉體E-1~E-4。

於900 mL之美乃滋瓶中裝入粉體100 g及上述有機薄膜形成用溶液(1)400 g，使粉末之漿料濃度為20 wt%。繼而，於美乃滋瓶中放入攪拌子，於室溫下藉由磁力攪拌器而以400 r.p.m.攪拌3小時。

攪拌結束後，使用桐山漏斗進行減壓過濾處理，將固體過濾分離。對於桐山漏斗上之過濾分離之固體，流入300 g清洗溶劑(JX日礦日石能源公司製造之NS Clean 100)，再次進行減壓過濾處理，從而將固體過濾分離。於90~100℃下、真空泵減壓下(1 kPa以下)對濕潤狀之固體進行約7小

時之減壓乾燥，從而獲得表面被覆處理粉體。

2) 表面被覆處理粉體之製作(其2)

2-1) 於5000 mL之四口燒瓶中加入甲苯1200 g、及平均粒徑為31 nm之氧化鋁(CIK NanoTek公司製造之NanoTek Al_2O_3 ，比表面積為 $51.9[\text{m}^2/\text{g}]$)300 g，充分地進行攪拌。其後，裝入120 g上述有機薄膜形成用溶液(2)，進行3小時之攪拌。其後，藉由離心分離機將固形物分離，並藉由甲苯而將所分離之固形物再次分散後加以清洗，從而進行利用離心分離之固形物分離。進行數次該清洗操作。

經清洗而分離之固形物於 $50\sim 100^\circ\text{C}$ 下、真空泵減壓下(1 kPa以下)進行減壓乾燥約7小時，從而獲得表面被覆處理粉體E-5。

2-2) 於5000 mL之四口燒瓶中加入甲苯1200 g、及平均粒徑為109 nm之氧化鋁(大明化學工業公司製造之Taimicron(TM-D)，比表面積為 $13.8(\text{m}^2/\text{g})$)300 g，充分地進行攪拌。其後，裝入40 g上述有機薄膜形成用溶液(2)，進行3小時之攪拌。其後，藉由離心分離機而將固形物分離，並藉由甲苯將所分離之固形物再次分散後加以清洗，從而進行利用離心分離之固形物分離。進行數次該清洗操作。

經清洗而分離之固形物於 $50\sim 100^\circ\text{C}$ 下、真空泵減壓下(1 kPa以下)進行減壓乾燥約7小時，從而獲得表面被覆處理粉體E-6。

2-3) 於5000 mL之四口燒瓶中加入甲苯2400 g、及平均粒

徑為 1 μm 之氧化鋁(α -氧化鋁(α -Alumina), 1~2 μm , 研磨用(和光純藥, 013-23115))600 g, 充分地進行攪拌。其後, 裝入41 g上述有機薄膜形成用溶液(2), 進行3小時之攪拌。其後, 藉由離心分離機而將固形物分離, 藉由甲苯將所分離之固形物再次分散後加以清洗, 從而進行利用減壓過濾之固形物分離。

經清洗而分離之固形物於50~100 $^{\circ}\text{C}$ 下、真空泵減壓下(1 kPa以下)進行減壓乾燥約7小時, 從而獲得表面被覆處理粉體E-7。

2-4) 於2000 mL之四口燒瓶中裝入1000 g上述有機薄膜形成用溶液(1), 加入10 g平均粒徑為31 nm之氧化鋁(CIK NanoTek 公司製造之 NanoTek Al_2O_3 , 比表面積為51.9(m^2/g)), 進行24小時之攪拌。

其後, 藉由離心分離機而將固形物分離, 藉由甲苯將所分離之固形物再次分散後加以清洗, 從而進行利用離心分離之固形物分離。進行數次該清洗操作。

經清洗而分離之固形物於50~100 $^{\circ}\text{C}$ 下、真空泵減壓下(1 kPa以下)進行減壓乾燥約7小時, 從而獲得表面被覆處理粉體E-8。

2-5) 於1000 mL之四口燒瓶中裝入500 g上述有機薄膜形成用溶液(1), 加入10 g平均粒徑為109 nm之氧化鋁(大明化學工業公司製造之 Taimicron(TM-D), 比表面積為13.8(m^2/g)), 進行24小時之攪拌。

其後, 藉由離心分離機而將固形物分離, 藉由甲苯將所

分離之固形物再次分散後加以清洗，從而進行利用離心分離之固形物分離。進行數次該清洗操作。

經清洗而分離之固形物於50~100℃下、真空泵減壓下(1kPa以下)進行減壓乾燥約7小時，從而獲得表面被覆處理粉體E-9。

2-6) 於900 mL之美乃滋瓶中裝入平均粒徑為300 nm之氧化鋁(住友化學製造之AKP-30，比表面積為 $7.5(\text{m}^2/\text{g})$)100 g及上述有機薄膜形成用溶液(1)400 g，使粉末之漿料濃度為20 wt%。繼而，於美乃滋瓶中放入攪拌子，於室溫下藉由磁力攪拌器而以400 r.p.m.攪拌3小時。

攪拌結束後，使用桐山漏斗進行減壓過濾處理，將固體過濾分離。對於桐山漏斗上之過濾分離之固體，流入300 g清洗溶劑(JX日礦日石能源製造之NS Clean 100)，再次進行減壓過濾處理而將固體過濾分離。於90~100℃下、真空泵減壓下(1 kPa以下)，對濕潤狀之固體進行約7小時之減壓乾燥，從而獲得表面被覆處理粉體E-10。

(3) 表面被覆處理粉體之測定

1) 對藉由(2)而獲得之表面被覆處理粉體E-1~E-4及作為比較之未處理粉體R-1~R-4，分別進行以下測定。

1-1) 比表面積(利用 N_2 氣體吸附之比表面積測定)

測定裝置：高速比表面積-孔徑分佈測定裝置NOVA-1200(Quanachrome.Co製造)

預處理條件：將測定試樣放入測定槽中，於100℃(真空下)下脫氣60分鐘。

測定原理：定容法(空白校正型)

檢測法：相對壓力；利用壓力轉換器之樣本槽內之吸附平衡壓力與飽和蒸汽壓之比

吸附氣體量：根據利用壓力轉換器之壓力檢測及利用熱敏電阻之歧管溫度檢測，計算於理想氣體下之注入氣體量

吸附氣體：氮氣

微胞尺寸：小顆粒微胞 1.8 cm^3 (管心柱外徑為 9 mm)

測定項目： $P/P_0=0.1, 0.2, 0.3$ 之吸附側3處

解析項目：BET多處之比表面積

測定次數：更換試樣測定2次

1-2) 中值粒徑(利用雷射繞射/散射法之粒度分佈測定)

測定裝置：雷射繞射/散射式粒徑分佈測定裝置

預處理條件：於超音波浴槽中照射30分鐘超音波。

測定方法：將分散介質放入至測定槽中進行空白測定後，放入進行了預處理之試樣溶液而進行測定

測定模式：手動流動式微胞測定

測定範圍： $0.01 \sim 3000 \text{ }\mu\text{m}$

分散介質：乙醇

相對折射率：試樣折射率/分散介質折射率

測定次數：更換試樣測定2次

1-3) 鬆弛表觀比重

[1] 於振動台上設置篩子等附屬零件。

[2] 輕輕地將粉體呈山形地放入至內部容積為 100 cc 之杯子中。

[3] 垂直地豎起鏟刀而將粉體表面刮平，並測定重量。

[4] 粉體之重量[g]/100[cc]=鬆弛表觀比重[g/cc]。

1-4) 壓實表觀比重

[1] 於振動台上設置篩子等附屬零件。

[2] 一面使粉體振動一面將其放入內部容積為100 cc之杯子中。

[3] 於振動開始且粉體被壓縮後，追加粉體。以振動(拍擊)次數為180次而實施該操作。

[4] 振動結束後，垂直地豎起鏟刀而將多餘之粉體刮平，並測定重量。

[5] 粉體之重量[g]/100[cc]=壓實表觀比重[g/cc]。

1-5) 靜止角

[1] 於振動台上設置篩子等附屬零件。

[2] 將適當量之測定用粉體輕輕地放入至篩子上。

[3] 以振動模式使粉體自篩子上部之漏斗流出，靜止角達到一定之狀態後，停止粉體之流出。

[4] 設置附屬之分度器支架，以分度器之直線部平行於堆積之粉體之脊線之方式轉動分度器並讀取刻度。

1-6) 壓縮度

[1] 壓縮度C係由下式算出。

[2] $C=100 \times (P - A)/P[\%]$ A：鬆弛表觀比重，P：壓實表觀比重

註) 1-3)~1-6)係使用粉體特性綜合測定裝置。

測定裝置：POWDER TESTER(粉體特性綜合測定裝置)TYPE

PT-E(HOSOKAWA MICROMERITICS LABORATORY製造)

將 1-1)~1-6)之測定結果示於表 1。

[表 1]

No.		結晶形態		比表面積	中值粒徑	鬆弛表觀比重	壓實表觀比重	靜止角	壓縮度
				m ² /g	μm	g/cc	g/cc	°	%
R-1	Al ₂ O ₃	α	未處理	7.3	1.63	0.396	0.749	39	47.1
E-1			表面處理	6.22	1.52	0.632	1.11	44	43.1
R-2		γ	未處理	196	46.8	0.721	0.839	38	14
E-2			表面處理	182	45	0.759	0.929	36	18.3
R-3	TiO ₂	銳鈦礦型	未處理	10.1	0.503	0.309	0.626	41	50.6
E-3			表面處理	8.47	0.515	0.536	0.859	41	37.6
R-4		金紅石型	未處理	6.67	0.794	0.381	0.745	39	48.9
E-4			表面處理	5.34	0.781	0.866	1.33	39	34.9

Al₂O₃ α：和光純藥工業股份有限公司製造 研磨用

γ：和光純藥工業股份有限公司製造

TiO₂ 銳鈦礦型：和光純藥工業股份有限公司製造(和光一級)

金紅石型：和光純藥工業股份有限公司製造(試劑特級)

1-7)KOH之滴定

使氧化鋁之表面處理粉體(E-10)及未處理粉體各 1 g 分散於 100 mL 之溶劑(乙醇：水=1:1)中，以 1 N 之 KOH 進行滴定。將滴定曲線示於圖 1。

由於表面處理粉體之滴定曲線顯示與空白(BLANK)之情形相同之舉動，因此可確認氧化鋁表面由緻密之有機薄膜所覆蓋，氧化鋁之羥基不存在於表面。

2) 對藉由(2)而獲得之表面被覆處理粉體 E-8~E10，進行以下測定。

2-1) 熱分析測定

使用熱重測定-差熱分析計(Rigaku公司，TG8120，測定重量：約 10 mg)。

使用容器：氧化鋁容器、流量：Air 500 mL/分鐘、

測定條件：觀察溫度範圍RT~1000℃，升溫速度：10℃/分鐘

光譜處理：藉由熱重測定計而對自藉由差熱分析所檢測之源自 ODS 之分解峰值之產生開始溫度至峰值消失之溫度為止之重量減少率進行測定。將其結果示於表 2。

[表 2]

表2.重量減少率(%)

No.	粒徑(nm)	重量減少率(%)
E-8	31	8.02
E-9	109	1.7
E-10	300	1.47

2-2) 被覆率之算出

使用表 2 所記載之重量減少率(%), 以下述之方法算出 E-8~E-10 之被覆率。

(i)...被覆率(%)=被覆之 ODS 重量(g)÷ODS 被覆整個表面時之 ODS 重量(g)×100%

(ii)...被覆之 ODS 重量(g)=粒子重量(g)×重量減少率(%)÷100

(iii)...ODS 被覆整個表面全體時之 ODS 重量(g)

=粒子重量(g)×[原料粒子之比表面積(m²/g)÷單分子膜之比表面積(m²/g)]

(iv)...原料粒子之比表面積(m²/g)...根據目錄值而引用(製造商所提供之資料)

(v)...單分子膜之比表面積(m²/g)...根據對平板進行藉由 ODS 而被覆處理時之 X 射線分析結果，暗示具有六方晶體

之結晶性(參照圖2)，其間隔為 $a=4.2\text{\AA}$ 。若假定整個表面以該間隔得以成膜，則單分子膜之比表面積(m^2/g)係如下所述地求出。

單分子膜之比表面積(m^2/g)=被覆1分子ODS之面積 $[\text{m}^2/\text{分子}] \div 1\text{分子ODS之重量}[\text{g}/\text{分子}]$

=圖2之 $a(\text{\AA}) \times \text{圖2之} b(\text{\AA}) \div (\text{ODS分子重量}[\text{g}/\text{mol}] \div \text{平均1 mol之分子數}[\text{分子}/\text{mol}])$

$=4.2 \times 10^{-10}[\text{m}] \times 4.2 \times 2/\sqrt{3} \times 10^{-10}[\text{m}] \div (374[\text{g}/\text{mol}] \div 6.02 \times 10^{23}[\text{分子}/\text{mol}]) = 328[\text{m}^2/\text{g}]$

根據熱分析結果算出被覆率，示於表3。

[表3]

表3.被覆率(%)

No.	Al粒徑(nm)	被覆率(%)
E-8	31	50.7
E-9	109	40.4
E-10	300	64.3

3) 表面被覆處理粉體之IR測定

於下述條件下，對藉由(2)而獲得之表面被覆處理粉體中之E-7(平均粒徑為1000 nm)、E-8(平均粒徑為31 nm)、及E-9(平均粒徑為109 nm)進行IR光譜之測定。將與未處理品之差光譜示於圖3。

傅里葉變換紅外分光光度計(FTIR, Fourier transform infrared spectrophotometer)

測定方法：漫反射法

測定裝置：Thermo Fisher Scientific公司製造之Magna 550型FT-IR

複合物：Harrick公司製造之The Seagull

試樣預處理：將各粉末放入至取樣量杯，並調整為將表面平整為平坦之狀態。

測定條件：非偏光、入射角60度

光譜處理：按照規定對所獲得之資料實施KM轉換。

於任意光譜中，於 2918 cm^{-1} 、 2850 cm^{-1} 處以 CH_2 之全反式顯示鋸齒狀結構，存在非對稱伸縮振動及對稱伸縮振動之峰值，ODS之烷基非常規則地排列，顯示了結晶性。 1468 cm^{-1} 之峰值亦顯示單分子膜為結晶性。

又，由於在 2960 cm^{-1} 處觀察到ODS之烷基之末端之 CH_3 基之伸縮振動，因此可推測於本發明中形成於無機粒子表面之膜係 CH_3 基規則地排列於最表面之單分子膜。

[產業上之可利用性]

藉由使用本發明之方法，無論為何種無機粉體均可較先前之金屬系界面活性劑更高速地形成雜質較少之結晶性單分子膜。

本發明之表面被覆處理無機粉體係由結晶性單分子膜而覆蓋其表面，因此於分散性、流動性、填充密度、滑動性、潤滑性、撥液性、非接著性、耐酸性、耐鹼性、形狀維持性能、保存穩定性、安全性、對溶劑或樹脂之親合性、生態親合性及分子辨識能力等方面，較先前之經表面被覆處理之無機粉體更優異。

本發明之表面被覆處理無機粉體係於切割/裁斷加工用品、陶器/瓷器、醫療/醫藥品、顏料/化妝品、車輛零件、

電氣/電子元件零件、光學/光學元件零件、建材、樹脂製品、纖維、滑動/潤滑劑、火藥、水質或土壤之淨化/改質助劑、觸媒及吸附劑等領域中 useful。尤其是可用作顯示器用電極材料用糊劑、積層陶瓷電容器用電極材料用糊劑、半導體用密封劑用無機填料、底層填充用無機填料、安裝基板用散熱劑用無機填料、散熱用填充劑用無機填料、散熱材料用填料、螢光體粉末、太陽電池用油墨用無機粉末、碳粉用微粒子、各種添加劑用填料、層析圖用粉體等糊劑或油墨、及粉體。

【圖式簡單說明】

圖1係表示氧化鋁之滴定曲線之圖。

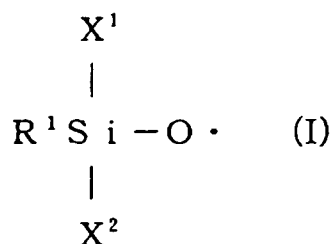
圖2係六方晶體之模式圖。

圖3係表示本發明之表面被覆處理粉體(E-7、E-8及E-9)之IR光譜的圖。

七、申請專利範圍：

1. 一種無機粉體，其係由單分子膜被覆之無機粉體，該單分子膜係由式(I)所表示之至少一種結構單元而形成：

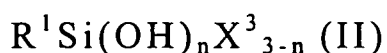
[化 1]



(式中， R^1 表示亦可具有取代基之碳數1~30之烷基， X^1 及 X^2 分別獨立地表示羥基、碳數1~6之烷氧基或O-Si鍵之任一者， $\cdot$ 表示與無機粉體側之原子之鍵結位置)；且該單分子膜之至少一部分具有結晶性。

2. 如請求項1之無機粉體，其中 R^1 為十八烷基。
3. 一種無機粉體之製造方法，該無機粉體係由至少一部分為結晶性之單分子膜而被覆，該無機粉體之製造方法之特徵在於：使無機粉體與含有如下物質之有機薄膜形成溶液接觸：

(A) 式(II)所表示之至少一種化合物：



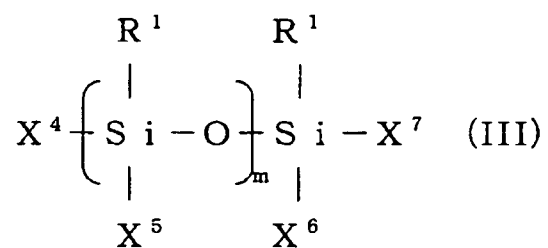
(式中， R^1 表示亦可具有取代基之碳數1~30之烷基， X^3 表示水解性基， n 表示1~3之任意整數)、

(B) 10 ppm~飽和濃度之水、及

(C) 有機溶劑。

4. 如請求項3之無機粉體之製造方法，其中於有機薄膜形成溶液中進而含有式(III)所表示之至少一種化合物：

[化2]



(式中，各 R^1 分別獨立地表示與式(II)中之 R^1 相同之取代基， X^4 、 X^5 、 X^6 及 X^7 分別獨立地表示羥基或水解性基， X^4 與 X^7 亦可一同成為氧原子而形成Si與氧原子交替地鍵結而成之環， m 表示1~3之任意整數)。

5. 如請求項3或4之無機粉體之製造方法，其中於有機薄膜形成溶液中，式(II)所表示之化合物之含量為0.01質量%以上。
6. 如請求項3或4之無機粉體之製造方法，其中有機溶劑係選自由烴系溶劑、氟系溶劑及矽系溶劑所構成之群之至少一種溶劑。

八、圖式：

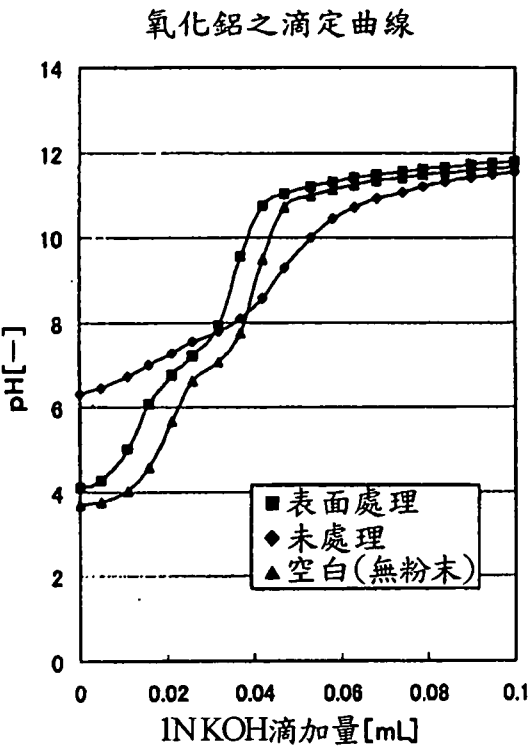


圖1

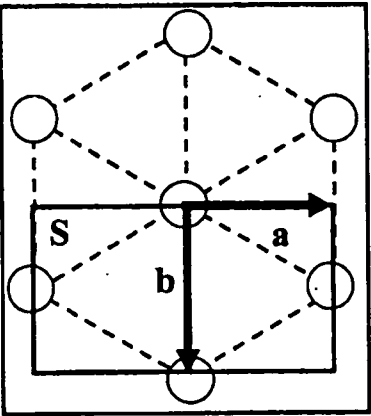


圖2

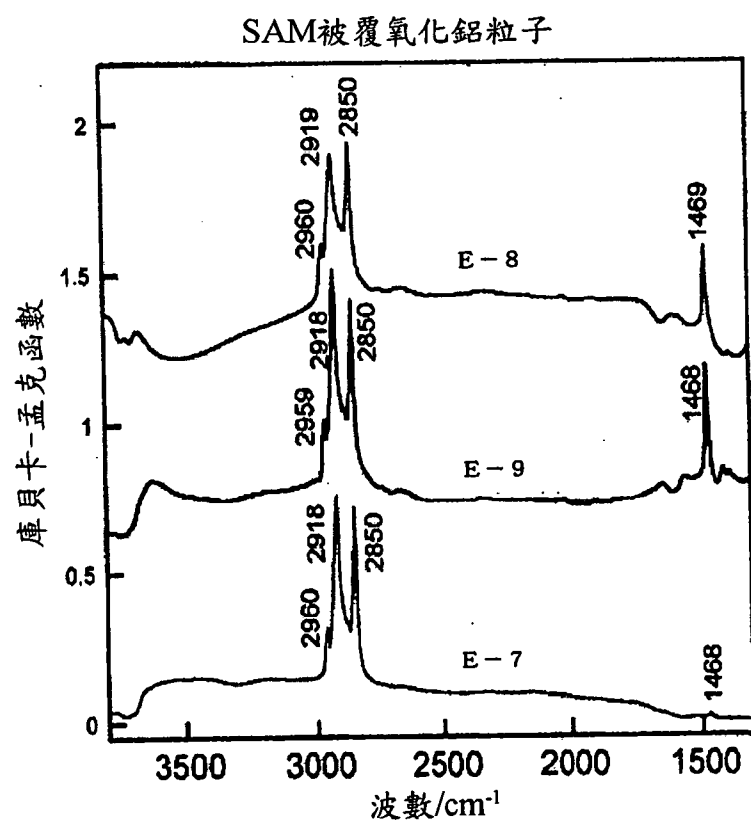


圖 3