

(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
2017 年 10 月 5 日(05.10.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/170660 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 33/149 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/012847
- (22) 国際出願日: 2017 年 3 月 29 日(29.03.2017)
- (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 2016-069124 2016 年 3 月 30 日(30.03.2016) JP
- (71) 出願人: 株式会社フジミインコーポレーテッド
(FUJIMI INCORPORATED) [JP/JP]; 〒4528502 愛知県清須市西枇杷島町地領二丁目 1 番地 1 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 田口 創万(TAGUCHI, Souma); 〒4528502 愛知県清須市西枇杷島町地領二丁目 1 番地 1 株式会社フジミインコーポレーテッド内 Aichi (JP). 芦▲高▼ 圭史(ASHITAKA, Keiji); 〒4528502 愛知県清須市西枇杷島町地領二丁目 1 番地 1 株式会社フジミインコーポレーテッド内 Aichi (JP). 三輪 直也(MIWA, Naoya); 〒4528502 愛知県清須市西枇杷島町地領二丁目 1 番地 1 株式会社フジミインコーポレーテッド内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 八田国際特許業務法人(HATTA & ASSOCIATES); 〒1020084 東京都千代田区二番町 1 1 番地 9 ダイアパレス二番町 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CATIONICALLY MODIFIED SILICA AND CATIONICALLY MODIFIED SILICA DISPERSION

(54) 発明の名称: カチオン変性シリカの製造方法およびカチオン変性シリカ分散体

(57) Abstract: [Problem] To provide a means by which a sufficient amount of cationic groups are able to be introduced into the surfaces of silica particles even in cases where a silica starting material having a high silica concentration is used, while suppressing the occurrence of gelation during and after the addition of a silane coupling agent in the production of a cationically modified silica dispersion, said production comprising modification of a starting material silica with use of a silane coupling agent. [Solution] A cationically modified silica is obtained by adding a silane coupling agent having cationic groups to a silica starting material that has a negative zeta potential, thereby causing a reaction between the silica starting material and the silane coupling agent.

(57) 要約: 【課題】シランカップリング剤を用いて原料シリカを変性させることを含むカチオン変性シリカ分散体の製造において、シランカップリング剤の添加時や添加後におけるゲル化の発生を抑制しつつ、高いシリカ濃度を有するシリカ原料を用いた場合であっても十分な量のカチオン性基をシリカ粒子の表面に導入しうる手段を提供する。【解決手段】ゼータ電位が負の値を示すシリカ原料に対して、カチオン性基を有するシランカップリング剤を添加し、前記シリカ原料と前記シランカップリング剤とを反応させて、カチオン変性シリカを得る。



WO 2017/170660 A1

明 細 書

発明の名称：

カチオン変性シリカの製造方法およびカチオン変性シリカ分散体

技術分野

[0001] 本発明は、カチオン変性シリカの製造方法およびカチオン変性シリカ分散体に関する。

背景技術

[0002] 半導体デバイス製造プロセスにおいては、半導体デバイスの性能の向上につれて、配線をより高密度かつ高集積に製造する技術が必要とされている。このような半導体デバイスの製造プロセスにおいてCMP（Chemical Mechanical Polishing：化学機械研磨）は、必須のプロセスとなっている。半導体回路の微細化が進むにつれ、パターンウェハの凹凸に要求される平坦性が高く、CMPによりナノオーダーの高い平滑性を実現することも求められている。CMPにより高い平滑性を実現するためには、パターンウェハの凸部を高い研磨速度で研磨する一方で凹部はあまり研磨しないことが好ましい。

[0003] ここで、CMPの際には、砥粒と呼ばれる研磨剤に加えて、研磨促進剤、pH調整剤等の各種添加剤を含む組成物（研磨用組成物）を用いることが一般的である。ここで、砥粒（研磨剤）は研磨対象物の表面に付着して当該表面を物理的作用によって削り取る機能を有する粒子である。そして、研磨用組成物を製造する際の砥粒（研磨剤）の原料としては、通常、砥粒（研磨剤）となりうるシリカ（酸化ケイ素； SiO_2 ）粒子を分散質とする、コロイダルシリカ等のシリカ分散体を用いられる。

[0004] このシリカ分散体は、酸性条件下にてシリカ粒子どうしが凝集してしまい、安定性に劣ることが知られており、幅広いpH領域で安定性に優れたシリカ分散体が従来求められていた。

[0005] ここで、酸性条件下における安定性を向上させたコロイダルシリカとして

は、例えば、水性コロイダルシリカを塩基性塩化アルミニウムの水溶液で処理したコロイダルシリカや、水性コロイダルシリカを塩基性アルミニウム塩の水溶液で処理した後に、水溶性有機脂肪族ポリカルボン酸で安定化処理したコロイダルシリカなどが知られていた。

[0006] しかしながら、これらのコロイダルシリカによると、酸性条件下での安定性は向上できたものの、金属不純物の含有量が多く、例えば半導体ウェハなどを研磨するための砥粒（研磨剤）のように、高純度であることが求められる用途に使用することができないという問題があった。

[0007] このような金属不純物の混入量を低減させるための技術として、特開 2005-162533 号公報では、加水分解可能なケイ素化合物を加水分解して製造したコロイダルシリカを、シランカップリング剤等の変性剤を用いて変性処理して、変性コロイダルシリカを製造する技術が開示されている。特開 2005-162533 号公報によれば、かような手法により、分散媒が酸性であってもコロイダルシリカの凝集やゲル化を起こすことがなく、長期間安定分散可能であり、しかも金属不純物の含有量が極めて少なく、高純度である変性コロイダルシリカが得られるとされている。なお、特開 2005-162533 号公報には、速やかにコロイダルシリカを形成するという観点から、反応溶媒の pH を pH 8～11（より好ましくは pH 8.5～10.5）に調整することが好ましいことも開示されている。一方、反応前のシリカ分散体のゼータ電位を制御することについては何ら開示されていない。

[0008] また、特開 2005-162533 号公報と同様にカップリング剤を用いる技術として、特開昭 63-182204 号公報では、シリカ、チタニア、ジルコニア、アルミナ等の無機酸化物の水和物微粒子のアルコール性溶液懸濁体中にカップリング剤を添加してカップリング処理を施した後、アルコール性溶媒を有機溶媒に溶媒置換することにより、酸化物微粒子の有機溶媒単分散体を製造する技術が開示されている。特開昭 63-182204 号公報の記載によれば、工程中における凝集粒子の発生を防止しつつ表面改質を行うことができ、また、微粒子濃度が高くても安定な分散体を製造できるとさ

れている。ただし、特開昭63-182204号公報にもまた、反応前の無機酸化物の水和物微粒子のアルコール性溶液懸濁体のゼータ電位を制御することについては何ら開示されていない。

発明の概要

- [0009] 本発明者らは、特開2005-162533号公報や特開昭63-182204号公報に記載された技術について検討を進めたところ、これらの技術には依然として改善すべき課題が存在することを見出した。すなわち、これらの技術を用いてカチオン変性シリカ分散体を製造しようとする、シランカップリング剤の添加時や添加後において、ゲル化が生じる場合があることが判明した。また、これらの技術を用いた場合、シリカ原料におけるシリカ濃度がある程度低ければシリカ粒子表面のカチオン変性反応が想定どおり進行するものの、シリカ原料におけるシリカ濃度が高くなると、想定していたカチオン変性が行われず、十分な量のカチオン性基をシリカ粒子の表面に導入することができない場合があることも判明した。
- [0010] そこで本発明は、シランカップリング剤を用いて原料シリカを変性させることを含むカチオン変性シリカ分散体の製造において、シランカップリング剤の添加時や添加後におけるゲル化の発生を抑制しつつ、高いシリカ濃度を有するシリカ原料を用いた場合であっても十分な量のカチオン性基をシリカ粒子の表面に導入しうる手段を提供することを目的とする。
- [0011] 上記課題を解決すべく、本発明者らは鋭意研究を積み重ねた。その結果、ゼータ電位が負の値を示すシリカ原料に対して、カチオン性基を有するシランカップリング剤を添加し、これらを反応させてカチオン変性シリカを得ることで、上記課題が解決されうることを見出し、本発明を完成させるに至った。
- [0012] すなわち、本発明の一形態によれば、ゼータ電位が負の値を示すシリカ原料に対して、カチオン性基を有するシランカップリング剤を添加し、前記シリカ原料と前記シランカップリング剤とを反応させて、カチオン変性シリカを得ることを含む、カチオン変性シリカの製造方法が提供される。

[0013] また、本発明の他の形態によれば、シリカ粒子の表面がカチオン性基で変性されてなるカチオン変性シリカと、前記カチオン変性シリカを分散させるための分散媒とを含み、pH7以上において、ゼータ電位が正の値となる領域が存在する、カチオン変性シリカ分散体もまた、提供される。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明を実施するための形態について、詳細に説明する。

[0015] 本発明の一形態は、ゼータ電位が負の値を示すシリカ原料に対して、カチオン性基を有するシランカップリング剤を添加し、前記シリカ原料と前記シランカップリング剤とを反応させて、カチオン変性シリカを得ることを含む、カチオン変性シリカの製造方法である。本発明に係るカチオン変性シリカの製造方法によれば、シランカップリング剤を用いて原料シリカを変性させることを含むカチオン変性シリカ分散体の製造において、シランカップリング剤の添加時や添加後におけるゲル化の発生を抑制しつつ、高いシリカ濃度を有するシリカ原料を用いた場合であっても十分な量のカチオン性基をシリカ粒子の表面に導入することが可能となる。

[0016] 以下、本発明に係る製造方法について、詳細に説明する。

[0017] [シリカ原料]

シリカ原料は、後述する所定のシランカップリング剤を用いてカチオン変性（改質）される前の原料であり、シリカを含む。シリカ原料は、好ましくはコロイダルシリカである（以下、シリカ原料としてのコロイダルシリカを「原料コロイダルシリカ」とも称し、シリカ原料が原料コロイダルシリカである場合を例に挙げて詳細に説明する）。

[0018] 原料コロイダルシリカは、例えば、ゾルゲル法によって製造されたものでありうる。ゾルゲル法によって製造された原料コロイダルシリカは、半導体中に拡散性のある金属不純物や塩化物イオン等の腐食性イオンの含有量が少ないため、好ましい。ゾルゲル法による原料コロイダルシリカの製造は、従来公知の手法を用いて行うことができ、具体的には、加水分解可能なケイ素化合物（例えば、アルコキシシランまたはその誘導体）を原料とし、加水分

解・縮合反応を行うことにより、原料コロイダルシリカを得ることができる。このケイ素化合物としては、1種のみが単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。また、原料コロイダルシリカは、ゾルゲル法以外の方法によって製造されたものであってもよい。

[0019] 一実施形態において、上記ケイ素化合物は、下記一般式(1)で表されるアルコキシシランまたはその誘導体であることが好ましい。

[0020] $\text{Si}(\text{OR})_4$ (1)

一般式(1)中、Rはアルキル基であり、好ましくは炭素数1～8の低級アルキル基であり、より好ましくは炭素数1～4の低級アルキル基である。ここで、上記Rとしては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が例示され、Rがメチル基であるテトラメトキシシラン、Rがエチル基であるテトラエトキシシラン、Rがイソプロピル基であるテトライソプロポキシシランが好ましい。また、アルコキシシランの誘導体としては、アルコキシシランを部分的に加水分解して得られる低縮合物が例示される。本発明では、加水分解速度を制御し易い点、シングルnmの微小シリカ粒子が得られ易い点、未反応物の残留が少ない点でテトラメトキシシランを用いることが好ましい。

[0021] 上記ケイ素化合物は、反応溶媒中で加水分解・縮合されてコロイダルシリカとなる。反応溶媒としては、水または水を含む有機溶媒が用いられうる。有機溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、t-ブタノール、ペンタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類等の親水性有機溶媒が挙げられる。これらの有機溶媒の中でも、特にメタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類を使用することが好ましく、反応溶媒の後処理などの観点から、原料のケイ素化合物のアルキル基(R)と同じアルキル基を有するアルコール類(例えば、テトラメトキシシランに対し、メタノール)を使用することがより好ましい。これらの有機溶媒としては、1種のみが単独で用いられてもよ

いし、2種以上が併用されてもよい。有機溶媒の使用量は特に限定されないが、ケイ素化合物1モル当り、5～50モル程度が好ましい。5モル以上であれば、ケイ素化合物との十分な相溶性が確保され、50モル以下であれば、製造効率の低下が抑制される。有機溶媒に添加される水の量は特に限定されず、ケイ素化合物の加水分解に要する量が存在すればよく、ケイ素化合物1モル当り2～15モル程度が好ましい。なお、有機溶媒に混合される水の量は、形成されるコロイダルシリカの粒径に大きく影響する。水の添加量を増加させることで、コロイダルシリカの粒径を大きくすることができる。また、水の添加量を減少させることで、コロイダルシリカの粒径を小さくすることができる。よって、水と有機溶媒との混合比率を変化させることによって、製造されるコロイダルシリカの粒径を任意に調整することができる。

[0022] コロイダルシリカを得るためのケイ素化合物の加水分解縮合反応の反応溶媒には、塩基性触媒を添加して反応溶媒をアルカリ性に調整することが好ましい（Stober法）。これにより反応溶媒は好ましくはpH8～11、より好ましくはpH8.5～10.5に調整され、速やかにコロイダルシリカを形成することができる。塩基性触媒としては、不純物の混入を防ぐという観点からは有機アミンやアンモニアが好ましく、特にエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラアミン、アンモニア、尿素、エタノールアミン、テトラメチル水酸化アンモニウム等が好ましいものとして挙げられる。

[0023] 反応溶媒中でケイ素化合物を加水分解・縮合させるには、原料であるケイ素化合物を有機溶媒に添加して0～100℃、好ましくは0～50℃の温度条件で攪拌すればよい。水を含む有機溶媒中でケイ素化合物を攪拌しながら加水分解・縮合することにより、粒径のそろったコロイダルシリカを得ることができる。

[0024] シリカ原料に含まれるシリカ粒子は通常、一次粒子の凝集体である二次粒子の形態として存在している。また、二次粒子の平均粒子径（平均二次粒子径）は特に制限されないが、好ましくは10～500nmであり、より好ま

しくは15～200nmであり、さらに好ましくは20～100nmである。この平均二次粒子径が10nm以上であれば、高シリカ濃度における分散性が十分に確保され、一方、この平均二次粒子径が500nm以下であれば、沈殿の発生が防止される。なお、当該平均二次粒子径の値としては、後述する実施例の欄に記載のように、粒子径分布測定装置（UPA-UT151、日機装株式会社製）を用いた動的光散乱法により、体積平均粒子径として測定された値を採用するものである。

[0025] また、シリカ原料に含まれるシリカ粒子の平均一次粒子径の下限は、5nm以上であることが好ましく、7nm以上であることがより好ましく、10nm以上であることがさらに好ましい。また、シリカ粒子の平均一次粒子径の上限は、500nm以下であることが好ましく、200nm以下であることがより好ましく、100nm以下であることがさらに好ましい。なお、後述する実施例の欄に記載のように、シリカ粒子（一次粒子）の直径（シリカ粒子の一次粒子径）については、BET法から算出したシリカ粒子の比表面積（SA）を基に、シリカ粒子の形状が真球であると仮定して、 $SA = 4\pi R^2$ の公式を用いて算出することができる。なお、これらの値から算出される会合度（平均二次粒子径／平均一次粒子径）の値についても特に制限はなく、好ましくは1.0～5.0程度である。

[0026] 本形態に係る変性シリカの製造方法の最大の特徴は、シリカ原料として、ゼータ電位が負の値を示すものを用いる点にある。「ゼータ（ ζ ）電位」とは、互いに接している固体と液体とが相対運動を行なったときの両者の界面に生じる電位差のことであり、ゼータ電位の絶対値が増加すれば、粒子間の反発が強く粒子の安定性は高くなり、ゼータ電位の絶対値がゼロに近づくほど、粒子は凝集し易くなる。ここで、コロイダルシリカ等のシリカ原料の表面にはヒドロキシル基（-OH基）が多数存在しており、このヒドロキシル基（-OH基）は、酸性度が高い（ H^+ が多い；酸性）環境下ではほとんどが-OH基として存在しているが、酸性度が低い（ H^+ が少ない；アルカリ性）環境下では-O⁻基と H^+ とに解離し、-O⁻の露出が増えるほど、ゼータ電位

の絶対値は負の方向に増大する。このように、pHが大きいアルカリ性条件下では負のゼータ電位が大きくなることから原料シリカは安定であるものの、pHが小さい酸性条件下ではゼータ電位はゼロに近づくことから、凝集し易く不安定となり、ゲル化を生じるという問題があったのである。

[0027] 上述したように、ゼータ電位の絶対値が増加すれば粒子の安定性は高くなることから、シリカ原料を構成するシリカ粒子の表面をカチオン性基の導入によりカチオン変性させて正（+）の電荷を導入すれば、酸性条件下においてゼータ電位の正の絶対値が大きいカチオン変性シリカ分散体を得られるものと推測され、特開2005-162533号公報に記載の技術はこの推測に基づき完成されたものである。ここで、やはり上述したように、特開2005-162533号公報に記載の技術を用いてカチオン変性シリカ分散体を製造しようとする、シリカ原料におけるシリカ濃度がある程度低ければシリカ粒子表面のカチオン変性反応が想定どおり進行するものの、シリカ原料におけるシリカ濃度が高くなると、想定していたカチオン変性が行われず、十分な量のカチオン性基をシリカ粒子の表面に導入することができない場合があることも判明した。

[0028] これに対し、シリカ原料としてゼータ電位が負の値を示すものを用いることで、シリカ原料におけるシリカ濃度が高い場合であっても、十分な量のカチオン性基をシリカ粒子の表面に導入することができる（つまり、同一pHで比較するとゼータ電位の正の値をより大きくすることができる）ことを本発明者らは見出したのである。なお、シリカ原料としてゼータ電位が負の値を示すものを用いることで上述したような効果が奏されるメカニズムは完全には明らかではないが、シリカ原料と後述するシランカップリング剤との静電的反発が抑制される結果、カチオン性基のシリカ粒子表面への導入が促進されるためと推定されている。ただし、当該メカニズムは推測に基づくものであり、その正誤によって本発明の技術的範囲が影響を受けることはない。

[0029] シリカ原料が示すゼータ電位の具体的な値について特に制限はないが、後述するシランカップリング剤との反応の直前における値として、好ましくは

−10 mV以下であり、より好ましくは−20 mV以下であり、さらに好ましくは−30 mV以下である。なお、このゼータ電位の値の下限值について特に制限はなく、通常は−60 mV以上程度である。本明細書におけるゼータ電位の値としては、後述する実施例の欄に記載の方法によって測定される値を採用するものとする。

[0030] シリカ原料を調製・入手した際に、すでにゼータ電位が負の値であれば、当該シリカ原料に対して特段の処理を施すことなく、そのまま後述するシランカップリング剤との反応に供することができる。一方、シリカ原料を調製・入手した際のゼータ電位の値がゼロ以上である場合には、後述するシランカップリング剤との反応の前に、当該シリカ原料のゼータ電位を負の値に調整することが必要である。ここで、シリカ原料のゼータ電位の値がゼロ以上である場合に、当該シリカ原料のゼータ電位を負の値に調整する方法は特に制限されないが、例えば、シリカ原料に対してアルカリを添加してシリカ原料に含まれるシリカ粒子の表面に存在するヒドロキシル基（−OH基）を−O[−]基とH⁺とに解離させて、−O[−]の露出を増加させる方法、シリカ原料に対して陰イオン交換を行ってシリカ原料に含まれるシリカ粒子の表面に存在するヒドロキシル基（−OH基）を−O[−]基とH⁺とに解離させて、−O[−]の露出を増加させる方法、シリカ原料に対してアニオン性基を導入する方法などが挙げられる。なかでも、生産性に優れるという観点から、アルカリを添加する方法が好ましく採用されうる。

[0031] なお、本形態に係る変性シリカの製造方法において、反応に供されるシリカ原料のpHは、上述したゼータ電位の制御の結果として定まるものであることから、好ましい範囲を一義的に特定することは困難であるが、通常は5〜11程度であり、好ましくは6〜10.5であり、より好ましくは7〜10である。

[0032] また、必要に応じて、上記で準備したシリカ原料に対して各種の処理工程をさらに施してもよい。かような処理工程としては、例えば、シリカ原料の粘度を低減させる工程が例示される。シリカ原料の粘度を低減させる工程は

、例えば、シリカ原料にアルカリ溶液（アンモニア水等の各種塩基の水溶液）または有機溶媒を添加する工程が挙げられる。この際に添加されるアルカリ溶液または有機溶媒の量については特に制限はなく、添加後に得られるシリカ原料の粘度を考慮して適宜設定すればよい。このように、シリカ原料の粘度を低下させる工程を実施することで、シランカップリング剤のシリカ原料への初期分散性の向上やシリカ粒子どうしの凝集を抑制できるという利点がある。

[0033] 上述したように、本形態に係る製造方法によれば、シリカ原料としてゼータ電位が負の値を示すものを用いることで、シリカ原料におけるシリカ濃度が高い場合であっても、十分な量のカチオン性基をシリカ粒子の表面に導入することができる。ここで、シリカ原料におけるシリカ濃度は、そのシリカを使用する目的に応じて濃度調整されればよく特に制限されないが、生産性の観点から、好ましくは5質量%以上であり、より好ましくは10～50質量%であり、さらに好ましくは10～40質量%である。一方、シリカ原料において、シリカの含有量を除いた残部は分散媒としての水等や、ごく微量の触媒等である。上述したシリカ濃度の範囲を考慮すると、シリカ原料における分散媒の濃度は、好ましくは95質量%以下であり、より好ましくは50～90質量%であり、さらに好ましくは60～90質量%である。また、分散媒における有機溶媒の含有量が少ないほど好ましいことについても上述した通りであり、この観点から、分散媒の全量を100質量%としたときの水の含有量の割合は、好ましくは90質量%以上であり、より好ましくは95質量%以上であり、さらに好ましくは98質量%以上であり、特に好ましくは100質量%である。なお、分散媒が有機溶媒を含む場合、かような有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール等の上述した有機溶媒が例示される。なかでも、上述したケイ素化合物の加水分解により生成するアルコールと同種のアルコールを用いることが好ましい。これは、ケイ素化合物の加水分解により生成するアルコールと同種のアルコールを用いることにより、溶媒の回収、再利用を容易化できるためである。

[0034] [シランカップリング剤]

本形態に係る変性シリカの製造方法では、上記で準備した（ゼータ電位が負の値を示す）シリカ原料に対して、カチオン性基を有するシランカップリング剤を添加する。これにより、当該シリカ原料（の表面に存在するヒドロキシル基）と当該シランカップリング剤の加水分解性シリル基との反応が進行する。その結果、シリカ原料に含まれるシリカ粒子の表面にシランカップリング剤の一方の末端が結合または吸着し、他方の末端（カチオン性基）がシリカ粒子の表面に多数露出するようになる。その結果、カチオン変性シリカでは、シリカ原料と比較してゼータ電位の向上が確認される。ここで、「カチオン性基」とは、水等の溶媒（分散媒）中において正に帯電する基を意味する。カチオン性基の具体的な形態について特に制限はないが、例えば、アミノ基（第1級アミノ基、第2級アミノ基、第3級アミノ基）、アミノ基の酸中和塩、第4級アンモニウム基、第1級アミド基、第2級アミド基、第3級アミド基などが挙げられる。

[0035] また、この際に用いられるシランカップリング剤としては、上述したカチオン性基を有するものであればよく、例えば、N-（ β -アミノエチル）- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-（ β -アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（ β -アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -トリエトキシシリル-N-（ α , γ -ジメチル- β -チリデン）プロピルアミン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（ビニルベンジル）- β -アミノエチル- γ -アミノプロピルトリエトキシシランの塩酸塩、オクタデシルジメチル-（ γ -トリメトキシシリルプロピル）-アンモニウムクロライド等が挙げられる。なかでも、シリカ原料との反応性が良好であることから、N-（ β -アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（ β -アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシランが好

ましく用いられる。なお、本発明において、シランカップリング剤は、1種のみが単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。

[0036] 本形態に係るカチオン変性シリカの製造方法におけるもう1つの特徴は、(ゼータ電位が負の値を示す)シリカ原料に対してカチオン性基を有するシランカップリング剤を添加する点にある。ここで、後述する比較例2に示すように、シランカップリング剤溶液(水分散体)に対してシリカ原料を添加して反応を進行させると、得られたカチオン変性シリカが反応中にゲル化を生じるという問題がある。これに対し、本願所定のシランカップリング剤をシリカ原料に対して添加して反応させることにより、得られたカチオン変性シリカの反応中のゲル化が防止されうるのである。

[0037] また、シリカ原料に対してカチオン性基を有するシランカップリング剤を添加するにあたっては、当該シランカップリング剤を希釈することなく添加するか、または5質量%以上の濃度の溶液(水分散体)の状態で添加することが好ましい。ここで、「希釈することなく添加する」ことを「100質量%」の濃度で添加することとみなせば、添加されるシランカップリング剤の濃度は、好ましくは上述したように5質量%以上であり、より好ましくは50質量%以上であり、さらに好ましくは95質量%以上であり、特に好ましくは100質量%(希釈せずに添加)である。また、シランカップリング剤を溶液の状態でシリカ原料に対して添加する場合、シランカップリング剤を含む溶液を構成する溶媒について特に制限はないが、ゲル化の発生を防止するという観点からは、水を含まない溶媒を用いることが好ましい。

[0038] シランカップリング剤の添加量については原料シリカ側の比表面積等の条件およびシランカップリング剤側の分子量等の条件の兼ね合いで最適な添加量は変わってくるため一義的に規定することは難しいが、一例としては、シリカ原料に含まれるシリカ粒子100質量%に対して、好ましくは0.05質量%以上であり、より好ましくは0.05~20質量%である。本発明者らの検討によれば、添加するシランカップリング剤の添加量を増やすと、シリカ原料中のシリカ粒子の表面に導入されるカチオン性基の量が増大し、結

果としてゼータ電位の正の値が増加する方向に制御されることが見出された。また、本発明に係る製造方法によれば、常温付近の温度条件下であっても、反応系を数時間攪拌するというきわめて簡便な操作により、添加されたシランカップリング剤のほぼ全量がシリカ原料と反応し、未反応カップリング剤がほとんど残らないという利点もある。これらの利点を活用することで、上述したシランカップリング剤の添加量は、得られるカチオン変性シリカに求められるゼータ電位のプロファイルを考慮して、適宜調節されうる。

[0039] シランカップリング剤を添加する際の温度は限定されないが、常温（約 20℃）から反応溶媒の沸点までの範囲が好ましい。ただし、本形態に係る反応は常温程度でも進行しうることから、常温付近の温度（例えば、20～35℃）で反応を進行させることが好ましい。言い換えると、シリカ原料とシランカップリング剤との反応系を加熱する工程を含まないことが好ましい。反応時間も限定されないが、10分～10時間が好ましく、30分～5時間がより好ましい。反応を効率的に進行させるという観点からは、反応系を攪拌しながら反応を実施するとよい。この際に用いられる攪拌手段や攪拌条件について特に制限はなく、従来公知の知見が適宜参照されうる。また、反応系の圧力についても、常圧下（大気圧下）、加圧下、減圧下のいずれであってもよいが、本発明に係る反応は常圧下（大気圧下）で進行しうることから、常圧下（大気圧下）で反応を実施すればよい。さらに、シランカップリング剤の添加形態については、一括で添加してもよいし、分割してもよいし、連続的に添加してもよいが、一定の滴下速度で滴下することが好ましい。

[0040] 上記の方法に従って得られたカチオン変性シリカが水以外の溶媒を含んでいる場合には、当該カチオン変性シリカの長期保存安定性を高めるために、必要に応じて、反応溶媒を主とする分散媒を水で置換してもよい。水以外の溶媒を水で置換する方法は特に限定されず、例えば、当該カチオン変性シリカを加熱しながら水を一定量ずつ滴下する方法が挙げられる。また、当該カチオン変性シリカを沈殿・分離、遠心分離等により水以外の溶媒と分離した後、水に再分散させる方法も挙げられる。

[0041] [カチオン変性シリカ分散体]

本発明に係る製造方法によれば、シリカ粒子の表面がカチオン性基で変性されてなるカチオン変性シリカと、当該カチオン変性シリカを分散させるための分散媒とを含むカチオン変性シリカ分散体を得られる。ここで、「カチオン変性シリカ」との表現は、シリカ粒子の表面に変性基としてのカチオン性基（例えば、アミノ基、アミノ基の酸中和塩、または第4級アンモニウム基など）が導入された状態を意味するものである。

[0042] カチオン変性シリカ分散体に含まれるカチオン変性シリカの粒子径について特に制限はなく、シリカ原料の粒子径（平均一次粒子径、平均二次粒子径、会合度）について上述したのと同様の形態が好ましく採用されうる。

[0043] 上述したように、シリカ分散体のゼータ電位は、分散体のpHが大きくなるにつれて低下する傾向を示す。従来、pH7以上の中性・アルカリ性領域において、ゼータ電位が正の値を示す領域が存在するシリカ分散体は知られていなかった。これに対し、本発明に係る好ましい実施形態によれば、シリカ粒子の表面がカチオン性基で変性されてなるカチオン変性シリカと、当該カチオン変性シリカを分散させるための分散媒とを含むカチオン変性シリカ分散体であって、pH7以上においてもゼータ電位が正の値となる領域が存在するものが提供されうる。なお、分散体のpHに対してゼータ電位の値は単調に減少することから、「pH7以上においてもゼータ電位が正の値となる領域が存在する」ことは、「pH7におけるゼータ電位が正の値である」と同義である。ここで、上記シリカ分散体についてのpH7におけるゼータ電位は、好ましくは10mV以上であり、より好ましくは20mV以上であり、さらに好ましくは30mV以上である。

[0044] さらに、シリカ分散体におけるカチオン変性シリカの濃度についても特に制限はないが、好ましくは5質量%以上であり、より好ましくは10～50質量%であり、さらに好ましくは10～40質量%である。一方、カチオン変性シリカ分散体において、カチオン変性シリカの含有量を除いた残部は分散媒としての水等や、ごく微量の触媒等である。上述したカチオン変性シリ

力濃度の範囲を考慮すると、カチオン変性シリカ分散体における分散媒の濃度は、好ましくは90質量%以下であり、より好ましくは50～90質量%であり、さらに好ましくは60～90質量%である。また、分散媒における有機溶媒の含有量もまた、使用用途に応じて除去が必要となるという観点からは少ないほど好ましく、この観点から、分散媒の全量を100質量%としたときの水の含有量の割合は、好ましくは90質量%以上であり、より好ましくは95質量%以上であり、さらに好ましくは98質量%以上であり、よりさらに好ましくは100質量%である。なお、分散媒が有機溶媒を含む場合、かような有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール等の上述した有機溶媒が例示される。

[0045] 本発明に係るカチオン変性シリカ分散体は、研磨用組成物に含まれる研磨剤（砥粒）、紙のコーティング剤などの様々な用途に使用することができ、広いpH範囲で（特に酸性条件下においても）長期間安定分散可能であるという優れた効果を奏するものである。

実施例

[0046] 本発明を、以下の実施例および比較例を用いてさらに詳細に説明する。ただし、本発明の技術的範囲が以下の実施例のみに制限されるわけではない。

[0047] [各種物性の測定方法]

本実施例において、各種物性は、以下の手法により測定した。

[0048] <粒子径の測定>

シリカ分散体に含まれるシリカ粒子の平均二次粒子径の値は、粒子径分布測定装置（UPA-UT151、日機装株式会社製）を用いた動的光散乱法により、体積平均粒子径として測定された値を採用した（下記の表1に「M_v（UPA）」と記載）。また、シリカ分散体に含まれるシリカ粒子の平均一次粒子径の値は、BET法から算出したシリカ粒子の比表面積（SA）を基に、シリカ粒子の形状が真球であると仮定して、 $SA = 4\pi R^2$ の公式を用いて算出した。なお、これらの値から、会合度（平均二次粒子径／平均一次粒子径）の値についても算出した。下記の表1には、平均二次粒子径および

会合度の値のみ記載する。

[0049] <ゼータ電位の測定>

シリカ原料および得られたカチオン変性シリカ分散体のゼータ電位については、大塚電子社製のゼータ電位測定装置（商品名「ELS-Z」）を用いて行った。なお、シリカ原料のゼータ電位については、特にpHを調整せずに測定を行った。一方、カチオン変性シリカ分散体のゼータ電位については、pH調整剤として塩酸を用いて、対応するシリカ原料の等電点に相当する値にpHを調整してから測定を行った。

[0050] <ゲル化の有無の確認>

得られたカチオン変性シリカ分散体について、各実施例・比較例に記載の方法でシリカ原料とカップリング剤とを混合してカチオン変性シリカ分散体を得る途中または得た直後におけるゲル化の有無を目視により確認した。また、得られたカチオン変性シリカ分散体を70℃の温度条件下に2週間静置する高温加速試験も行い、同様にゲル化の有無を目視により確認した。

[0051] [実施例1]

まず、シリカ原料である高純度コロイダルシリカ（シリカ濃度：10質量%、平均二次粒子径：57nm、会合度：1.6、等電点のpH：約4、水分散体）を準備した。当該コロイダルシリカのゼータ電位を測定したところ、-50.2mVであった。

[0052] 次に、上記で準備したコロイダルシリカに対して、300rpmの攪拌速度で攪拌しながら、カチオン性基として第1級アミノ基を有するγ-アミノプロピルトリエトキシシラン（以下、「APS」とも称する）を希釈せずにそのまま、5mL/minの滴下速度で滴下した。なお、APSの添加量は、シリカ原料に含まれるシリカ固形分100質量%に対して0.25質量%となるように調節した。

[0053] その後、反応系を加熱することなく常温にて3時間攪拌状態を維持し、シリカ粒子の表面に第1級アミノ基が導入されたカチオン変性（アミノ変性）シリカ分散体（pH7.7）を得た。得られたカチオン変性シリカ分散体の

ゼータ電位 (@ pH 4) を測定したところ、+ 51.4 mVであった。また、ゲル化は確認されなかった。

[0054] [実施例 2]

まず、シリカ原料である高純度コロイダルシリカ（シリカ濃度：20質量%、平均二次粒子径：57 nm、会合度：1.6、等電点の pH：約4、水分散体）を準備した。当該コロイダルシリカのゼータ電位を測定したところ、- 45.6 mVであった。

[0055] 次いで、上記で準備したコロイダルシリカに対して、300 rpmの攪拌速度で攪拌しながら、APSを希釈せずにそのまま、5 mL/minの滴下速度で滴下した。なお、APSの添加量は、シリカ原料に含まれるシリカ固形分100質量%に対して0.13質量%となるように調節した。

[0056] その後、反応系を加熱することなく常温にて3時間攪拌状態を維持し、シリカ粒子の表面に第1級アミノ基が導入されたカチオン変性（アミノ変性）シリカ分散体（pH 7.6）を得た。得られたカチオン変性シリカ分散体のゼータ電位 (@ pH 4) を測定したところ、+ 39.3 mVであった。また、ゲル化は確認されなかった。

[0057] [比較例 1]

実施例 2 において準備した高純度コロイダルシリカについて、1 M HClを用いて分散液の pH を 2 に調整した。その結果、当該コロイダルシリカのゼータ電位は+ 5.9 mVとなった。

[0058] その後は上述した実施例 2 と同様の手法により、カチオン変性（アミノ変性）シリカ分散体（pH 1.9）を得た。得られたカチオン変性シリカ分散体のゼータ電位 (@ pH 4) を測定したところ、+ 4.2 mVであった。なお、ゲル化は確認されなかった。

[0059] [実施例 3]

まず、シリカ原料である通常純度のコロイダルシリカ（シリカ濃度：40質量%、平均二次粒子径：97 nm、会合度：1.2、等電点の pH：約3、水分散体）を準備した。当該コロイダルシリカのゼータ電位を測定したと

ころ、 -57.8 mV であった。

[0060] 次いで、上記で準備したコロイダルシリカに対して、 300 rpm の攪拌速度で攪拌しながら、APSを希釈せずにそのまま、 5 mL/min の滴下速度で滴下した。なお、APSの添加量は、シリカ原料に含まれるシリカ固形分 $100\text{ 質量\%}$ に対して $0.06\text{ 質量\%}$ となるように調節した。

[0061] その後、反応系を加熱することなく常温にて3時間攪拌状態を維持し、シリカ粒子の表面に第1級アミノ基が導入されたカチオン変性（アミノ変性）シリカ分散体（ $\text{pH } 10.0$ ）を得た。得られたカチオン変性シリカ分散体のゼータ電位（@ $\text{pH } 3$ ）を測定したところ、 $+25.3\text{ mV}$ であった。また、ゲル化は確認されなかった。

[0062] [実施例4]

まず、シリカ原料である通常純度のコロイダルシリカ（シリカ濃度： $48\text{ 質量\%}$ 、平均二次粒子径： 33 nm 、会合度： 1.3 、等電点の pH ：約3、水分散体）を準備した。当該コロイダルシリカのゼータ電位を測定したところ、 -55.4 mV であった。

[0063] 次いで、上記で準備したコロイダルシリカに対して、 300 rpm の攪拌速度で攪拌しながら、APSを希釈せずにそのまま、 5 mL/min の滴下速度で滴下した。なお、APSの添加量は、シリカ原料に含まれるシリカ固形分 $100\text{ 質量\%}$ に対して $0.52\text{ 質量\%}$ となるように調節した。

[0064] その後、反応系を加熱することなく常温にて3時間攪拌状態を維持し、シリカ粒子の表面に第1級アミノ基が導入されたカチオン変性（アミノ変性）シリカ分散体（ $\text{pH } 9.3$ ）を得た。得られたカチオン変性シリカ分散体のゼータ電位（@ $\text{pH } 3$ ）を測定したところ、 $+24.7\text{ mV}$ であった。また、ゲル化は確認されなかった。

[0065] [実施例5]

まず、シリカ原料である通常純度のコロイダルシリカ（シリカ濃度： $10\text{ 質量\%}$ 、平均二次粒子径： 33 nm 、会合度： 1.3 、等電点の pH ：約3、水分散体）を準備した。当該コロイダルシリカのゼータ電位を測定したと

ころ、 -53.4 mV であった。

[0066] 次いで、上記で準備したコロイダルシリカに対して、 300 rpm の攪拌速度で攪拌しながら、APSを希釈せずにそのまま、 5 mL/min の滴下速度で滴下した。なお、APSの添加量は、シリカ原料に含まれるシリカ固形分 $100\text{ 質量\%}$ に対して $2.50\text{ 質量\%}$ となるように調節した。

[0067] その後、反応系を加熱することなく常温にて3時間攪拌状態を維持し、シリカ粒子の表面に第1級アミノ基が導入されたカチオン変性（アミノ変性）シリカ分散体（ $\text{pH } 10.3$ ）を得た。得られたカチオン変性シリカ分散体のゼータ電位（ $@\text{pH } 3$ ）を測定したところ、 $+49.8\text{ mV}$ であり、中性域におけるゼータ電位（ $@\text{pH } 7$ ）を測定したところ、 $+4.8\text{ mV}$ であった。また、ゲル化は確認されなかった。

[0068] [実施例6]

APSの添加量を、シリカ原料に含まれるシリカ固形分 $100\text{ 質量\%}$ に対して $0.17\text{ 質量\%}$ となるように調節したこと以外は、上述した実施例5と同様の手法により、カチオン変性（アミノ変性）シリカ分散体（ $\text{pH } 9.8$ ）を得た。得られたカチオン変性シリカ分散体のゼータ電位（ $@\text{pH } 3$ ）を測定したところ、 $+5.2\text{ mV}$ であった。なお、ゲル化は確認されなかった。

[0069] [実施例7]

APSの添加量を、シリカ原料に含まれるシリカ固形分 $100\text{ 質量\%}$ に対して $5.00\text{ 質量\%}$ となるように調節したこと以外は、上述した実施例5と同様の手法により、シリカ粒子の表面に第1級アミノ基が導入されたカチオン変性（アミノ変性）シリカ分散体（ $\text{pH } 10.7$ ）を得た。得られたカチオン変性シリカ分散体のゼータ電位（ $@\text{pH } 3$ ）を測定したところ、 $+55.3\text{ mV}$ であり、中性域におけるゼータ電位（ $@\text{pH } 7$ ）を測定したところ、 $+36.1\text{ mV}$ であった。なお、ゲル化は確認されなかった。

[0070] [実施例8]

APSの添加量を、シリカ原料に含まれるシリカ固形分 $100\text{ 質量\%}$ に対

して0.50質量%となるように調節したこと以外は、上述した実施例2と同様の手法により、シリカ粒子の表面に第1級アミノ基が導入されたカチオン変性（アミノ変性）シリカ分散体（pH7.7）を得た。得られたカチオン変性シリカ分散体のゼータ電位（@pH4）を測定したところ、+55.4mVであった。なお、ゲル化は確認されなかった。

[0071] [比較例2]

濃度2.5質量%のAPS水溶液を予め調製しておき、そこへシリカ原料を125ml/minで添加した。このように、調製したAPS水溶液へのシリカ原料の添加時間が、上述した実施例8で実施したシリカ原料へのAPSの添加時間と同一になるように添加速度（滴下速度）を調整したこと以外は、上述した実施例8と同様の条件により、カチオン変性（アミノ変性）シリカ分散体の製造を試みた。そうしたところ、反応の途中で反応系がゲル化した。このため、pHおよびゼータ電位の測定を行わなかった。

[0072] [実施例9]

濃度2.5質量%のAPS水溶液を予め調製しておき、これをシリカ原料に対して添加したこと以外は、上述した実施例8と同様の手法により、シリカ粒子の表面に第1級アミノ基が導入されたカチオン変性（アミノ変性）シリカ分散体（pH7.6）を得た。得られたカチオン変性シリカ分散体のゼータ電位（@pH4）を測定したところ、+37.2mVであり、反応中または反応直後にゲル化は確認されなかった。しかし、反応後3日でゲル化を確認した。

[0073] [実施例10]

実施例2において準備した高純度コロイダルシリカについて、29質量%アンモニア水を用いて分散液のpHを10に調整した。その結果、当該コロイダルシリカのゼータ電位は-53.3mVとなった。

[0074] 次いで、上記で準備したコロイダルシリカに対して、300rpmの攪拌速度で攪拌しながら、APSを希釈せずにそのまま、5mL/minの滴下速度で滴下した。なお、APSの添加量は、シリカ原料に含まれるシリカ固

形分 100 質量%に対して 1.00 質量%となるように調節した。

[0075] その後、反応系を加熱することなく常温にて 3 時間攪拌状態を維持し、シリカ粒子の表面に第 1 級アミノ基が導入されたカチオン変性（アミノ変性）シリカ分散体（pH 9.9）を得た。得られたカチオン変性シリカ分散体のゼータ電位（@ pH 4）を測定したところ、+56.0 mV であった。また、ゲル化は確認されなかった。

[0076]

[表1]

	MN(UPA) [nm]	会合度	シリカ 濃度 [質量%]	カップリング剤 添加前の電位 [mV]	カップリング剤 濃度 (対シリカ) [質量%]	修飾後の電位 @pH 4 または @pH 3 [mV]	ゲル化		修飾後pH
							反応中/反応後	高温加速 試験後	
実施例 1	57	1.6	10	-50.2	0.25	51.4	無し	無し	7.7
実施例 2	57	1.6	20	-45.6	0.13	39.3	無し	無し	7.6
比較例 1	57	1.6	20	5.9	0.13	4.2	無し	無し	1.9
実施例 3	97	1.2	40	-57.8	0.06	25.3	無し	無し	10.0
実施例 4	33	1.3	48	-55.4	0.52	24.7	無し	無し	9.3
実施例 5	33	1.3	10	-53.4	2.50	49.8	無し	無し	10.3
実施例 6	33	1.3	10	-53.4	0.17	5.2	無し	無し	9.8
実施例 7	33	1.3	10	-53.4	5.00	55.3	無し	無し	10.7
実施例 8	57	1.6	20	-45.6	0.50	55.4	無し	無し	7.7
実施例 9	57	1.6	20	-45.6	0.50	37.2	無し	有り	7.6
比較例 2	57	1.6	20	-45.6	0.50	-	有り	有り	-
実施例 10	57	1.6	20	-53.3	1.00	56.0	無し	無し	9.9

[0077] 表 1 に示す結果において、実施例 2 と比較例 1 との対比から、シリカ原料

のゼータ電位が正の値を示す状態でシランカップリング剤を添加しても、十分な量のカチオン性基がシリカ粒子の表面に導入されず、得られるカチオン変性シリカ分散体についても、十分に高いゼータ電位を達成できないことがわかる。これに対し、本発明に係る製造方法によれば、シリカ原料のゼータ電位が負の値を示す状態でカチオン性基を有するシランカップリング剤を添加することで、十分な量のカチオン性基がシリカ粒子の表面に導入され、十分に高いゼータ電位を示すカチオン変性シリカ分散体を得られることがわかる。

[0078] また、実施例 8 と比較例 2 との対比から、シリカ原料に対してシランカップリング剤を添加せず、シランカップリング剤の水溶液に対してシリカ原料を添加すると、反応中に反応系がゲル化してしまい、シリカ分散体を得ることすらできなくなってしまうことがわかる。これは、シランカップリング剤に対してシリカ原料を添加してしまうと、添加した瞬間に局所的にシリカ原料の量に対してシランカップリング剤の量が高くなり、シリカ表面へのカップリング剤の導入が不均一になり、これが反応系における凝集反応を引き起こすことによるものと考えられる。また、実施例 8 と実施例 9 との比較から、シリカ原料に対してシランカップリング剤を添加する場合であっても、シランカップリング剤を低濃度（実施例 9 では 2.5 質量%）の溶液（水分散体）の状態で添加すると、経時的にゲル化が生じることがわかる。これは、シランカップリング剤を予め溶液の形態としたことで加水分解反応が生じたことによるものと考えられることから、シランカップリング剤を溶液（水分散体）の場合で添加する際にはある程度の高濃度とすることが好ましく、特に好ましくはシランカップリング剤を希釈することなくそのままシリカ原料に対して添加するとよいと言える。

[0079] さらに、通常純度のシリカ原料を用いた実施例 5 ～ 7 の対比や、高純度のシリカ原料を用いた実施例 2 および実施例 8 の対比から、本発明に係る製造方法によれば、シランカップリング剤の添加量を調節することによって、シリカ粒子の表面に導入されるカチオン性基の量を線形的に制御することが可

能であり、ひいては得られるカチオン変性シリカ分散体のゼータ電位についても同様にして、線形的に制御することが可能であることがわかる。

[0080] 本出願は、2016年3月30日に出願された日本特許出願番号2016-069124号に基づいており、その開示内容は、参照により全体として組み入れられている。

請求の範囲

- [請求項1] ゼータ電位が負の値を示すシリカ原料に対して、カチオン性基を有するシランカップリング剤を添加し、前記シリカ原料と前記シランカップリング剤とを反応させて、カチオン変性シリカを得ることを含む、カチオン変性シリカの製造方法。
- [請求項2] 前記カチオン性基が、アミノ基、アミノ基の酸中和塩、または第4級アンモニウム基である、請求項1に記載のカチオン変性シリカの製造方法。
- [請求項3] 前記反応の前に、前記シリカ原料のゼータ電位を負の値に調整することをさらに含む、請求項1または2に記載のカチオン変性シリカの製造方法。
- [請求項4] 前記反応の直前における前記シリカ原料のゼータ電位が -10 mV 以下である、請求項1～3のいずれか1項に記載のカチオン変性シリカの製造方法。
- [請求項5] 前記シリカ原料に対して、前記シランカップリング剤を希釈することなく添加するか、または5質量%以上の濃度の溶液の状態で添加する、請求項1～4のいずれか1項に記載のカチオン変性シリカの製造方法。
- [請求項6] 前記シランカップリング剤の濃度がシリカ粒子100質量%に対して0.05質量%以上である、請求項1～5のいずれか1項に記載のカチオン変性シリカの製造方法。
- [請求項7] 前記シランカップリング剤が、1級アミン／エトキシカップリング剤である、請求項1～6のいずれか1項に記載のカチオン変性シリカの製造方法。
- [請求項8] 前記シリカ原料と前記シランカップリング剤との反応系を加熱する工程を含まない、請求項1～7のいずれか1項に記載のカチオン変性シリカの製造方法。
- [請求項9] シリカ粒子の表面がカチオン性基で変性されてなるカチオン変性シ

リカと、前記カチオン変性シリカを分散させるための分散媒と、を含み、

pH 7 以上において、ゼータ電位が正の値となる領域が存在する、カチオン変性シリカ分散体。

[請求項10] ゼータ電位が負の値を示すシリカ原料に対して、カチオン性基を有するシランカップリング剤を添加し、前記シリカ原料と前記シランカップリング剤とを反応させて得られる、カチオン変性シリカ分散体。

[請求項11] 前記カチオン性基が、アミノ基、アミノ基の酸中和塩、または第4級アンモニウム基である、請求項9または10に記載のカチオン変性シリカ分散体。

[請求項12] 前記カチオン変性シリカの濃度が5質量%以上である、請求項9～11のいずれか1項に記載のカチオン変性シリカ分散体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/012847

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B33/149(2006.01) i

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)

C01B33/149

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

JSTPlus(JDreamIII), JST7580(JDreamIII), JSTChina(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2009-274923 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 26 November 2009 (26.11.2009), paragraphs [0039] to [0040], [0047]; fig. 4 (Family: none)	1-12
A	JP 2016-8157 A (Fuso Chemical Co., Ltd.), 18 January 2016 (18.01.2016), entire text (Family: none)	1-12
A	JP 2011-225381 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 10 November 2011 (10.11.2011), entire text (Family: none)	1-12

☒ 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 application or patent 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
08 June 2017 (08.06.17)

Date of mailing of the international search report
20 June 2017 (20.06.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/012847

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-280229 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 20 November 2008 (20.11.2008), entire text (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C01B33/149(2006.01)i

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. C01B33/149

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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)

JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (JDreamIII)

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 請求項の番号
X	JP 2009-274923 A (古河電気工業株式会社) 2009.11.26, [0039] - [0040]、[0047]、[図4] (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2016-8157 A (扶桑化学工業株式会社) 2016.01.18, 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2011-225381 A (古河電気工業株式会社) 2011.11.10, 全文 (ファミリーなし)	1-12

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

08.06.2017

国際調査報告の発送日

20.06.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

廣野 知子

4G

9266

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

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 請求項の番号
A	JP 2008-280229 A (日立化成工業株式会社) 2008. 11. 20, 全文 (ファミリーなし)	1-12