

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2017-0013902 (43) 공개일자 2017년02월07일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C01B 33/18</i> (2006.01) <i>C01B 33/145</i> (2006.01) <i>C09C 1/30</i> (2006.01) <i>C09C 3/12</i> (2006.01) (52) CPC특허분류 <i>C01B 33/18</i> (2013.01) <i>C01B 33/145</i> (2013.01) (21) 출원번호 10-2016-7034863 (22) 출원일자(국제) 2015년05월28일 심사청구일자 없음 (85) 번역문제출일자 2016년12월13일 (86) 국제출원번호 PCT/JP2015/065382 (87) 국제공개번호 WO 2015/186596 국제공개일자 2015년12월10일 (30) 우선권주장 JP-P-2014-114873 2014년06월03일 일본(JP)		(71) 출원인 에이제트 일렉트로닉 머티어리얼스 (특셈부르크) 에스.에이.알.엘. 특셈부르크 1160 불러바드 드 아브랑슈 32-36 (72) 발명자 야나기타 히로시 일본 시즈오카현 가케가와시 지하마 3330 메르크 퍼포먼스 마테리알즈 매뉴팩처링 고도가이샤 나이 나카스기 시게마사 일본 시즈오카현 가케가와시 지하마 3330 메르크 퍼포먼스 마테리알즈 매뉴팩처링 고도가이샤 나이 (뒷면에 계속) (74) 대리인 특허법인코리아나

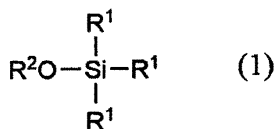
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 표면 개질 실리카 나노 입자의 제조 방법, 및 표면 개질 실리카 나노 입자

(57) 요약

(과제) 유기 분산매에 고도로 분산시켜, 높은 투명성 및 보존 안정성을 갖는 표면 개질 실리카 나노 입자 분산액을 제공한다.

(해결 수단) 표면 개질 실리카 나노 입자를 제조하는 방법으로서, 실리카 나노 입자와 수성 분산매를 함유하는 제 1 실리카 나노 입자 분산액을 준비하는 공정과, 상기 제 1 실리카 나노 입자 분산액에 있어서의 상기 수성 분산매를, 고리형 에스테르 및 고리형 아미드에서 선택되는 적어도 1 종류를 함유하는 유기 분산매로 치환하여 제 2 실리카 나노 입자 분산액을 얻는 공정과, 상기 제 2 실리카 나노 입자 분산액에 식 (1) :



(식 중, R¹ 은 각각 독립적으로 C₁ ~ C₂₀ 의 탄화수소기이고, R² 는 C₁ ~ C₃ 의 탄화수소기이다)

로 나타내는 실란 커플링제를 첨가하여, 실리카 나노 입자의 표면을 개질하는 공정을 포함하는 방법이다.

(52) CPC특허분류

C09C 1/3081 (2013.01)

C09C 3/12 (2013.01)

C01P 2004/64 (2013.01)

(72) 발명자

히토카와 히로시

일본 시즈오카켄 가케가와시 지하마 3330 메르크
퍼포먼스 마테리알즈 매뉴팩처링 고도가이샤 나이

가타야마 도모히데

일본 시즈오카켄 가케가와시 지하마 3330 메르크
퍼포먼스 마테리알즈 매뉴팩처링 고도가이샤 나이

사카모토 가츠유키

일본 시즈오카켄 가케가와시 지하마 3330 메르크
퍼포먼스 마테리알즈 매뉴팩처링 고도가이샤 나이

명세서

청구범위

청구항 1

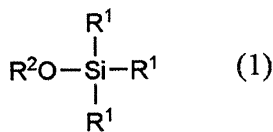
표면 개질 실리카 나노 입자를 제조하는 방법으로서,

실리카 나노 입자와 수성 분산매를 함유하는 제 1 실리카 나노 입자 분산액을 준비하는 공정과,

상기 제 1 실리카 나노 입자 분산액에 있어서의 상기 수성 분산매를, 고리형 에스테르 및 고리형 아미드에서 선택되는 적어도 1 종류를 함유하는 유기 분산매로 치환하여 제 2 실리카 나노 입자 분산액을 얻는 공정과,

상기 제 2 실리카 나노 입자 분산액에 식 (1) :

[화학식 1]



(식 중, R^1 은 각각 독립적으로 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 의 탄화수소기이고, R^2 는 $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ 의 탄화수소기이다)

로 나타내는 실란 커플링제를 첨가하여, 실리카 나노 입자의 표면을 개질하는 공정을 포함하는 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 실란 커플링제의 모든 R^1 이 $\text{C}_1 \sim \text{C}_7$ 의 탄화수소기인 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

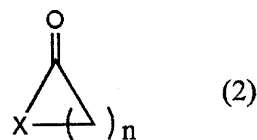
상기 실란 커플링제의 R^1 의 적어도 1 개가 $\text{C}_8 \sim \text{C}_{20}$ 의 탄화수소기인 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유기 분산매가, 식 (2) :

[화학식 2]



(식 중, X 는 O 또는 NR^3 이고, R^3 은 H 또는 $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ 의 탄화수소기이고, n 은 2 ~ 5 의 정수이다)

로 나타내는 고리형 에스테르 및 고리형 아미드에서 선택되는 적어도 1 종류를 함유하는 유기 분산매인 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 2 실리카 나노 입자 분산액이 에테르류, 비고리형 에스테르류, 비고리형 아미드류 및 이들의 혼합물에 선택되는 새로운 분산매를 함유하는 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 수성 분산매를 상기 유기 분산매로 치환하기 전에, 상기 수성 분산매에 상기 유기 분산매의 비점보다 30 ℃ 이상 낮은 비점을 갖는 1 종 이상의 알코올류를 첨가하는 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 표면 개질 실리카 나노 입자의 평균 입자경이 100 nm 이하인 방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 실리카 나노 입자의 표면을 개질하는 공정 후에, 상기 제 2 실리카 나노 입자 분산액을 여과시키고, 건조시키는 공정을 추가로 포함하는 방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 방법에 의해 얻어지는 표면 개질 실리카 나노 입자.

청구항 10

제 9 항에 기재된 표면 개질 실리카 나노 입자를 유기 분산매에 분산시킴으로써 얻어지는 표면 개질 실리카 나노 입자 분산액.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 표면 개질 실리카 나노 입자의 제조 방법, 및 표면 개질 실리카 나노 입자에 관한 것이다. 본 발명은 또한, 표면 개질 실리카 나노 입자의 분산액에 관한 것이기도 하다.

배경 기술

[0002] 나노 테크놀로지의 진전에 수반하여, 나노 사이즈의 실리카 입자로 이루어지는 콜로이달 실리카 재료도 널리 사용되게 되었다. 콜로이달 실리카는, 배합된 재료의 열적 특성이나 기계적 특성을 향상시키는 것이 알려져 있으며, 여러 가지 수지나 분산매에 첨가되어 사용되고 있다. 그러나, 일반적으로 시판되고 있는 콜로이달 실리카는 수성의 콜로이드 상태의 것이나 분체상의 것이기 때문에, 유기 분산매나 수지에 배합하는 경우에 분산성이 양호하지 않았다. 따라서, 이와 같은 분산성의 과제를 해결하기 위해, 비수성 콜로이드 (오르가노졸이라고도 한다) 가 요구되어 왔다.

[0003] 지금까지, 비수성 콜로이드를 제조하기 위해 콜로이달 실리카의 표면을 개질 (소수화) 하고, 유기 분산매에 균일하게 분산시킬 수 있는 오르가노졸 재료를 제조하는 여러 가지 시도가 이루어져 왔다 (예를 들어, 특허문헌 1 ~ 4 참조).

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 평11-43319호
(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2009-155138호
(특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2012-214554호
(특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 2001-213617호

발명의 내용

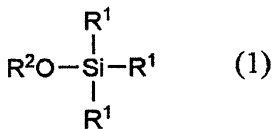
해결하려는 과제

- [0005] 그러나, 상기 서술한 방법에서는, 유기 분산매 또는 수지에 분산시킨 콜로이드 실리카 재료가 얻어지지만, 분산액의 투명성의 면에서는 더욱 개량의 여지가 있었다. 본 발명자들은 이와 같은 과제를 해결하는 방법에 대해 검토하여, 실리카 나노 입자와 수성 분산매를 함유하는 실리카 나노 입자 분산액으로부터, 수성 분산매를 고리형 에스테르 및 고리형 아미드에서 선택되는 적어도 1 종류를 함유하는 유기 분산매로 치환하고, 또한 특정한 실란 커플링제를 사용하여 실리카 나노 입자의 표면 개질을 실시함으로써, 유기 분산매에 분산시켰을 때에 높은 분산성 및 투명성, 그리고 보존 안정성을 나타내는 표면 개질 실리카 나노 입자가 얻어진다는 지견을 얻었다. 본 발명은 이러한 지견에 기초하여 이루어진 것이다.

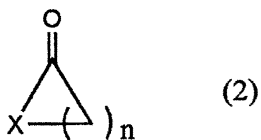
- [0006] 따라서, 본 발명의 목적은, 유기 분산매에 분산시킨 경우에 높은 분산성 및 투명성, 그리고 보존 안정성을 나타내는 표면 개질 실리카 나노 입자의 제조 방법, 및 표면 개질 실리카 나노 입자를 제공하는 것이다.
- [0007] 본 발명의 다른 목적은, 본 발명에 의한 방법으로 제조한 표면 개질 실리카 나노 입자를 유기 분산매에 분산시킨, 표면 개질 실리카 나노 입자 분산액을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명의 일 양태에 의하면, 표면 개질 실리카 나노 입자를 제조하는 방법으로서,
- [0009] 실리카 나노 입자와 수성 분산매를 함유하는 제 1 실리카 나노 입자 분산액을 준비하는 공정과,
- [0010] 상기 제 1 실리카 나노 입자 분산액에 있어서의 상기 수성 분산매를, 고리형 에스테르 및 고리형 아미드에서 선택되는 적어도 1 종류를 함유하는 유기 분산매로 치환하여 제 2 실리카 나노 입자 분산액을 얻는 공정과,
- [0011] 상기 제 2 실리카 나노 입자 분산액에 식 (1) :
- [0012] [화학식 1]



- [0013]
- [0014] (식 중, R^1 은 각각 독립적으로 $C_1 \sim C_{20}$ 의 탄화수소기이고, R^2 는 $C_1 \sim C_3$ 의 탄화수소기이다)
- [0015] 로 나타내는 실란 커플링제를 첨가하여, 실리카 나노 입자의 표면을 개질하는 공정을 포함하는 방법이 제공된다.
- [0016] 또, 본 발명의 바람직한 양태에 의하면,
- [0017] 상기 양태에 있어서의 유기 분산매가, 식 (2) :
- [0018] [화학식 2]



- [0019]
- [0020] (식 중, X 는 O 또는 NR^3 이고, R^3 은 H 또는 $C_1 \sim C_3$ 의 탄화수소기이고, n 은 2 ~ 5 의 정수이다)
- [0021] 로 나타내는 고리형 에스테르 및 고리형 아미드에서 선택되는 적어도 1 종류를 함유하는 유기 분산매인 방법이 제공된다.
- [0022] 본 발명의 다른 양태에 의하면, 상기 방법으로 얻어지는 표면 개질 실리카 나노 입자, 및 그 표면 개질 실리카 나노 입자를 유기 분산매에 분산시킴으로써 얻어지는 표면 개질 실리카 나노 입자 분산액이 제공된다.

발명의 효과

[0023] 본 발명에 의하면, 여러 가지 유기 분산매에 양호하게 분산시켜, 투명성이 높은 실리카 나노 입자 분산액을 가져오는 표면 개질 실리카 나노 입자와 그 제조 방법을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] [표면 개질 실리카 나노 입자의 제조 방법]

[0025] 이하, 본 발명에 의한 표면 개질 실리카 나노 입자의 제조 방법을 구체적으로 설명한다. 본 발명에 의한 표면 개질 실리카 나노 입자의 제조 방법은, 실리카 나노 입자와 수성 분산매를 함유하는 제 1 실리카 나노 입자 분산액을 준비하는 공정과, 제 1 실리카 나노 입자 분산액에 있어서의 수성 분산매를 고리형 에스테르 및 고리형 아미드에서 선택되는 적어도 1 종류를 함유하는 유기 분산매로 치환하여 제 2 실리카 나노 입자 분산액을 얻는 공정 (치환 공정) 과, 제 2 실리카 나노 입자 분산액에 특정한 실란 커플링제를 첨가하여 실리카 나노 입자의 표면을 개질하는 공정 (표면 개질 공정) 을 포함한다. 각 공정에 대해 보다 상세하게 설명하면 이하와 같다.

[0026] <제 1 실리카 나노 입자 분산액을 준비하는 공정>

[0027] 본 발명에 의한 표면 개질 실리카 나노 입자의 제조 방법에 있어서는, 먼저 실리카 나노 입자와 수성 분산매를 함유하는 제 1 실리카 나노 입자 분산액을 준비한다. 여기서, 제 1 실리카 나노 입자 분산액은, 수성 분산매에 실리카 나노 입자를 첨가하여 교반함으로써 준비할 수 있다. 혹은, 콜로이달 실리카와 같은 시판되는 실리카 나노 입자 분산액을 준비해도 된다.

[0028] 실리카 나노 입자로는, 예를 들어, 연소법 등의 건식법으로 얻어진 건식 실리카 (폼드실리카라고도 한다), 침강법, 겔법, 졸 겔법 등의 습식법으로 얻어진 습식 실리카 등을 사용할 수 있다. 또, 실리카 나노 입자로서, 주식회사 토쿠야마 제조의 레올로실 (등록상표) 시리즈의 건식 실리카 등의 시판품을 사용할 수도 있다. 본 발명에 사용되는 실리카 나노 입자의 입자경은, 체적 평균 입자경으로 100 nm 이하인 것이 바람직하고, 50 nm 이하인 것이 보다 바람직하다. 이와 같은 체적 평균 입자경은 동적 광 산란법 (DLS : Dynamic Light Scattering) 에 준거하여, 닛키소 제조의 나노 트랙 입도 분석계 등의 장치에 의해 측정할 수 있다.

[0029] 본 발명에 사용하는 수성 분산매는, 주로 물로 이루어지고, 필요에 따라 다른 성분을 소량 함유하고 있어도 되는데, 물 이외의 성분은 전체의 30 중량% 이하인 것이 바람직하다.

[0030] 제 1 실리카 나노 입자 분산액에 있어서의 실리카 나노 입자의 농도는 적절히 선택할 수 있지만, 10 ~ 60 중량% 의 범위 내인 것이 바람직하고, 20 ~ 50 중량% 의 범위 내인 것이 보다 바람직하다.

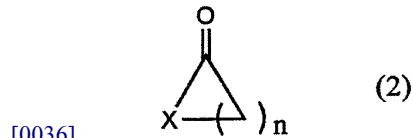
[0031] 본 발명에 사용할 수 있는 시판되는 실리카 나노 입자 수성 분산액으로는, 예를 들어, AZ 일렉트로닉 머테리얼즈 주식회사 제조의 Klebosol (등록상표) 시리즈, 닛산 화학 공업 주식회사 제조의 스노텍스 (등록상표) 시리즈, 후소 화학 공업 주식회사 제조의 쿼트론 (등록상표) PL 시리즈, 및 주식회사 ADEKA 제조의 아테 라이트 (등록상표) AT 시리즈 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0032] <치환 공정>

[0033] 본 발명에 의한 표면 개질 실리카 나노 입자의 제조 방법에 있어서, 제 1 실리카 나노 입자 분산액에 있어서의 수성 분산매를 고리형 에스테르 및 고리형 아미드에서 선택되는 적어도 1 종류를 함유하는 유기 분산매로 치환함으로써, 실리카 나노 입자가 유기 분산매에 분산된 제 2 실리카 나노 입자 분산액을 얻는다.

[0034] 상기 제 1 실리카 나노 입자 분산액으로부터, 수성 분산매를 유기 분산매로 치환할 때, 고리형 에스테르 및 고리형 아미드에서 선택되는 적어도 1 종류를 함유하는 유기 분산매가 사용된다. 이론에 구속되는 것은 아니지만, 이들 유기 분산매를 매체로서 사용함으로써, 이들 분산매가 나노 입자 표면을 덮고, 분산 상태를 유지함과 함께, 실리칸 커플링제와 반응시킬 때의 반응 효율의 향상과, 부반응을 억제한다는 효과가 발휘되고 있는 것으로 생각된다. 그와 같은 고리형 에스테르 또는 고리형 아미드로는, 실온에서 액체상의 것이면 특별히 한정되는 것은 아니지만, 하기 식 (2) :

[0035] [화학적식 3]



[0037] (식 중, X 는 O 또는 NR^3 이고, R^3 은 H 또는 $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ 의 탄화수소기이고, n 은 2 ~ 5 의 정수이다)

[0038] 로 나타내는 고리형 에스테르 또는 고리형 아미드를 사용하는 것이 바람직하다. 이와 같은 식 (2) 를 만족하는 고리형 에스테르로는, β -프로피오락톤 (4 원자 고리) (n = 2), γ -부티로락톤 (5 원자 고리) (n = 3), δ -발레로락톤 (6 원자 고리) (n = 4), ϵ -카프로락톤 (7 원자 고리) (n = 5) 등을 들 수 있다. 고리형 아미드로는, R^3 이 수소인 경우, β -락탐 (4 원자 고리) (n = 2), γ -락탐 (5 원자 고리) (n = 3), δ -락탐 (6 원자 고리) (n = 4) 등을 들 수 있다. 또, R^3 이 $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ 의 탄화수소기인 경우, 1-메틸-2-피롤리돈 (5 원자 고리) (n = 3), 1-메틸-2-피페리돈 (6 원자 고리) (n = 4) 등을 들 수 있다. 그 중에서도 특히, 취급성 (비용이 지나치게 비싸지면 바람직하지 않다) 이나 작업성 (물과의 비점의 차가 지나치게 낮거나 지나치게 높거나 하면 바람직하지 않다) 의 관점에서, γ -부티로락톤 (비점 : 205 °C) 을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 또한, 본 명세서에 있어서 「실온」이란, 20 ~ 30 °C 의 온도를 의미하는 것으로 한다.

[0039] 제 2 실리카 나노 입자 분산액에는, 상기 유기 분산매에 더하여, 에테르류, 비고리형 에스테르류, 비고리형 아미드류 및 이들의 혼합물에서 선택되는 새로운 분산매가 함유되어 있어도 된다. 예를 들어, 에테르류로는 테트라하이드로푸란 (THF), 1,4-디옥산, 1,2-디메톡시에탄 및 비스(2-메톡시에틸)에테르 등을 들 수 있고, 비고리형 에스테르류로는 아세트산에틸 및 프로필렌글리콜-1-모노메틸에테르-2-아세테이트 (PGMEA) 등을 들 수 있고, 비고리형 아미드류로는 N,N-디메틸포름아미드 (DMF) 및 N,N-디메틸아세트아미드 (DMAC) 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 이들 추가적인 분산매는, 고리형 에스테르 및 고리형 아미드에서 선택되는 적어도 1 종류를 함유하는 유기 분산매에 대해, 최대 15 중량% 정도의 양까지 함유되어 있어도 된다.

[0040] 분산매의 치환은, 공지된 임의의 방법을 사용하여 실시할 수 있다. 따라서, 원심 분리를 실시하여 수성 분산매를 제거한 후, 유기 분산매를 첨가함으로써 분산매를 치환해도 된다. 혹은 로터리 이베퍼레이터 등을 사용한 감압 증류에 의해 실시해도 되고, 또는 한외 여과막 등의 분리막을 사용하여 실시해도 된다. 분산매의 치환은, 필요에 따라 실온에서 실시해도 되고, 가열하면서 실시해도 된다. 분산매의 치환을 실시한 후, 제 2 실리카 나노 입자 분산액의 분산매는, 실질적으로 유기 분산매만으로 이루어지고, 수성 분산매의 함유량은 1 % 이하로 하는 것이 바람직하다.

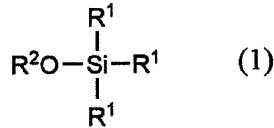
[0041] 수성 분산매를 유기 분산매로 치환하기 전에, 수성 분산매에 그 유기 분산매의 비점보다 30 °C 이상 낮은 비점을 갖는 1 종 이상의 알코올류를 첨가할 수 있다. 이와 같은 알코올류를 첨가함으로써, 공비에 의해 분산매의 치환 공정의 시간을 단축시킬 수 있다. 사용되는 유기 분산매의 종류에 따라 다르기도 하지만, 사용할 수 있을 가능성이 있는 비교적 비점이 낮은 알코올류로는, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올 (또는 이소프로필알코올 (IPA)) 및 1-메톡시-2-프로판올 (또는 프로필렌글리콜모노메틸에테르 (PGME)) 등을 들 수 있다. 단, 이들에 한정되는 것은 아니다. 이와 같은 알코올류는, 수성 분산액에 대해, 중량비로 3 ~ 10 배의 양을 사용하는 것이 바람직하고, 5 ~ 8 배의 양을 사용하는 것이 더욱 바람직하다.

[0042] 제 2 실리카 나노 입자 분산액에 있어서의 실리카 나노 입자의 농도는 적절히 선택할 수 있지만, 1 ~ 45 중량% 의 범위 내인 것이 바람직하고, 10 ~ 30 중량% 의 범위 내인 것이 보다 바람직하다. 제 2 실리카 나노 입자 분산액에 있어서의 실리카 나노 입자의 농도를 이 범위 내로 조정함으로써, 분산액의 점성이 지나치게 높아지는 것을 억제하여, 양호한 작업 효율을 유지할 수 있다.

[0043] <표면 개질 공정>

[0044] 본 발명에 의한 제조 방법에 있어서의 표면 개질 공정은, 상기 치환 공정에서 얻어진 제 2 실리카 나노 입자 분산액에 하기 식 (1) :

[0045] [화학식 4]



[0046]

[0047] (식 중, R^1 은 각각 독립적으로 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 의 탄화수소기이고, R^2 는 $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ 의 탄화수소기이다)

[0048]

로 나타내는 실란 커플링제를 첨가함으로써 실시된다. 이와 같은 식 (1) 을 만족하는 실란 커플링제로는, 메톡시트리메틸실란, 메톡시트리에틸실란, 메톡시트리프로필실란, 메톡시트리부틸실란, 에톡시트리프로필실란, 에톡시트리부틸실란, 프로폭시트리메틸실란, 알릴옥시트리메틸실란, 메톡시메틸디에틸실란, 메톡시(디메틸)부틸실란, 메톡시(디메틸)옥틸실란, 메톡시(디메틸)데실실란, 메톡시(디메틸)테트라데실실란, 메톡시(디메틸)옥타데실실란 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0049]

표면 개질 공정에 사용하는 실란 커플링제의 양은, 실란 커플링제의 종류에 따라 적절히 선택할 수 있지만, 실리카 나노 입자 표면에 존재하는 실란올기수에 대해, 몰비로 2 ~ 5 배 정도의 양을 첨가하는 것이 바람직하다.

여기서, 실리카 나노 입자 표면에 존재하는 실란올기의 수는 Iler 에 의한 문헌 「The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica 저자 Ralph K. Iler 1979 by John Wiley & Sons, Inc.」 에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있다. 이 문헌에는, 실리카 표면 1 nm^2 ($100 \text{ \AA}^2$) 당에 4 ~ 5 개의 수산기가 존재한다고 기재되어 있다. 따라서, 이 방법에 준거하면, 직경 25 nm (반경 $r = 25 \text{ nm}/2$) 의 구상 실리카를 사용한 경우, 표면적 ($S = 4\pi r^2$) 을 계산하여, 이 값의 4 ~ 5 배의 값을 수산기 (실란올기) 의 수로 할 수 있다. 또한 이 문헌에 의하면, 고온에서 처리한 아모르퍼스 실리카의 표면에는 일반적으로 1 nm^2 당 약 4.6 개의 수산기가 관측되기 때문에, 본 명세서에 있어서는 구상 실리카의 표면적을 4.6 배한 값을 수산기 (실란올기) 의 수로 한다.

[0050]

표면 개질 공정은 실온에서 실시해도 되지만, 필요에 따라 가열해도 된다. 또, 반응의 촉진 및 균일화의 관점에서, 제 2 실리카 나노 입자 분산액에 상기 실란 커플링제를 첨가하고, 마그네틱 스테러 등으로 교반하는 것이 바람직하다. 또한, 표면 개질 공정을 실시하는 시간은, 온도나 사용하는 실리카 나노 입자의 양에 따라 적절히 선택할 수 있다.

[0051]

상기 표면 개질 공정에 의해 분산매 중에 분산시킨 실리카 나노 입자의 표면이 개질된다. 이론에 구속되는 것은 아니지만, 실리카 나노 입자의 표면에 존재하는 실란올기의 적어도 일부가, 상기 식 (1) 로 나타내는 실란 커플링제와 반응하여, 실리카 나노 입자 표면에 $-\text{OSiR}^1_3$ 기를 형성하고, 이로써 실리카 나노 입자 표면의 수성 분산매 및 유기 분산매에 대한 친화성이 변화되고 있는 것으로 생각된다. 이 표면 개질에 의해, 실리카 나노 입자가 유기 분산매에 분산되었을 때에 높은 투명성을 나타낼 수 있다.

[0052]

표면 개질 후의 표면 분석은, FT-IR (니혼 분광 주식회사 제조 FT/IR-4000) 을 사용하여 일본 공개특허공보 평 6-92621호에 기재된 방법에 의해 실시할 수 있다. 구체적으로는, 표면 개질 전후의 실리카 입자의 FT-IR 흡수 스펙트럼을 비교하고, Si-OH 유래의 피크 ($3400 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$) 에 있어서의 변화를 관찰함으로써, 실리카 나노 입자의 표면이 실란 커플링제로 개질되었는지를 판단할 수 있다.

[0053]

여기서, 표면 개질 실리카 나노 입자 분산액의 투명성은, 육안에 의한 관능 평가에 의해 평가할 수 있다. 또, 표면 개질 실리카 나노 입자 분산액의 분산성도, 육안에 의해 평가할 수 있다.

[0054]

또, 놀랍게도 본 발명자들은, 실란 커플링제의 종류를 바꿈으로써, 표면 개질 실리카 나노 입자를 분산시켰을 때에 높은 투명도를 나타내는 유기 분산매의 종류를 선택할 수 있다는 예상 외의 지견을 얻었다. 구체적으로는, 모든 R^1 이 $\text{C}_1 \sim \text{C}_7$ 의 탄화수소기인 식 (1) 로 나타내는 실란 커플링제를 사용한 경우, 표면 개질 실리카 나노 입자는 친수성 유기 분산매에 대해 높은 분산성 및 투명성, 그리고 보존 안정성을 나타낸다. 그와 같은 실란 커플링제로는, 메톡시트리메틸실란, 메톡시트리에틸실란, 메톡시트리프로필실란, 메톡시트리부틸실란, 에톡시트리프로필실란, 에톡시트리부틸실란, 프로폭시트리메틸실란, 알릴옥시트리메틸실란, 메톡시메틸디에틸실란 및 메톡시(디메틸)부틸실란 등을 들 수 있다. 또, 그와 같은 친수성 유기 분산매로는, 예를 들어, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올 등의 알코올류, 에틸렌글리콜, 프로필

렌글리콜, 글리세린 등의 다가 알코올류, 디메틸에테르, 에틸메틸에테르, 테트라하이드로푸란 등의 에테르류, 아세톤, 메틸에틸케톤, 디에틸케톤 등의 케톤류, β -프로피오락톤, γ -부티로락톤, δ -발레로락톤 등의 락톤류 (고리형 에스테르류), 및 2-피롤리돈, N-메틸-2-피롤리돈 등의 락탐류 (고리형 아미드류) 를 들 수 있다.

[0055] 한편, R^1 의 적어도 1 개가 $C_8 \sim C_{20}$ 의 탄화수소기인 식 (1) 로 나타내는 실란 커플링제를 사용한 경우, 소수성 유기 분산매에 대해 높은 분산성 및 투명성, 그리고 보존 안정성을 나타낸다. 그와 같은 실란 커플링제로는, 메톡시(디메틸)옥틸실란, 메톡시(디메틸)데실실란, 메톡시(디메틸)테트라데실실란, 메톡시(디메틸)옥타데실실란 등을 들 수 있다. 또, 그와 같은 소수성 유기 분산매로는, 예를 들어, 펜탄, 헥산, 헵탄 등의 직사슬형 지방족 탄화수소류, 시클로헥산, 시클로헵탄, 데칼린 (데카하이드로나프탈렌) 등의 고리형 지방족 탄화수소류, 및 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소류를 들 수 있다. 친수성 유기 분산매로는 γ -부티로락톤 및 N-메틸-2-피롤리돈이 바람직하고, 소수성 유기 분산매로는 헥산, 데칼린 및 톨루엔이 바람직하다. 또, 상기 분산매 선택성의 효과는, 식 (1) 로 나타내는 실란 커플링제의 3 개의 R^1 중, 2 개의 R^1 이 단사슬의 탄화수소기 (예를 들어 $C_1 \sim C_3$ 의 탄화수소기) 인 경우에 특히 현저하게 나타난다.

[0056] <임의의 공정>

[0057] 본 발명에 의한 표면 개질 실리카 나노 입자는, 상기 표면 개질 공정을 거친 후, 그대로 사용할 수도 있지만, 추가로 여과 및 건조 공정을 거치고 나서 사용해도 된다. 여과 및 건조 공정을 거침으로써, 분말상의 표면 개질 실리카 나노 입자를 얻을 수 있고, 보관면 및 수송면에 있어서 분산액의 경우보다 바람직하다. 따라서, 본 발명에 의한 표면 개질 실리카 나노 입자의 제조 방법은, 실리카 나노 입자의 표면을 개질하는 공정 후에, 제 2 실리카 나노 입자 분산액을 여과시키고, 건조시키는 공정을 추가로 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 표면 개질 공정 후의 분산액 중에 침전 등이 발생하지 않아 여과를 할 수 없는 경우에는, 분산액을 물에 투입하여 침전물을 발생시킨 후에 여과를 해도 된다. 여과 후에 표면 개질 실리카 나노 입자를 다시 유기 분산매에 분산시킴으로써, 표면 개질 실리카 나노 입자 분산액을 얻을 수 있다.

[0058] 또한, 본 발명에 의한 표면 개질 실리카 나노 입자의 제조 방법은, 상기 여과 및 건조 공정 사이에, 표면 개질 실리카 나노 입자의 세정 공정을 추가로 포함하고 있어도 된다. 세정에는 알코올 등의 임의의 세정액을 사용할 수 있다. 이와 같은 세정 공정에 의해, 표면 개질 공정 후에 잔류된 실란 커플링제나 고리형 에스테르 및 고리형 아미드 등을 제거할 수 있다. 이와 같이 하여 얻어진 표면 개질 실리카 나노 입자를 원하는 유기 분산매에 분산시킴으로써, 보다 불순물이 적은 표면 개질 실리카 나노 입자 분산액을 얻을 수 있다.

[0059] [표면 개질 실리카 나노 입자]

[0060] 본 발명에 의한 제조 방법에 의해 얻어진 표면 개질 실리카 나노 입자는, 유기 분산매에 분산시킨 경우에 높은 분산성 및 투명성, 그리고 보존 안정성을 나타낼 수 있다. 표면 개질 실리카 나노 입자의 입자경은, 체적 평균 입자경으로 100 nm 이하인 것이 바람직하고, 50 nm 이하인 것이 보다 바람직하다. 이와 같은 체적 평균 입자경은 동적 광 산란법 (DLS : Dynamic Light Scattering) 에 준거하여, 닛코소 제조의 나노 트랙 입도 분석계 등의 장치에 의해 측정할 수 있다.

[0061] [표면 개질 실리카 나노 입자 분산액]

[0062] 상기 표면 개질 실리카 나노 입자를, 원하는 유기 분산매에 분산시킴으로써 표면 개질 실리카 나노 입자 분산액을 얻을 수 있다. 분산액 중의 표면 개질 실리카 나노 입자의 농도는 적절히 선택할 수 있지만, 3 ~ 40 중량% 의 범위 내인 것이 바람직하고, 5 ~ 30 중량% 의 범위 내인 것이 보다 바람직하다. 이 범위 내이면, 본 발명에 의한 표면 개질 실리카 나노 입자는 분산성 및 투명성, 그리고 보존 안정성을 양호하게 나타낼 수 있다.

[0063] 실시예

[0064] 본 발명을 여러 예에 의해 구체적으로 설명하면 이하와 같다.

[0065] [실시예 1]

[0066] (1) GBL 을 사용한 제 2 실리카 나노 입자 분산액의 조제

[0067] 실리카 졸 (AZ 일렉트로닉 머테리얼즈 주식회사 제조 : Klebosol 30 HB 25 K, SiO_2 농도 : 30 중량%, 평균 입자경 : 25 nm) 의 수성 분산액 (30.0 g) 에, 고리형 에스테르로서 γ -부티로락톤 (GBL) 을 13.5 g (실리카 졸의

수성 분산액에 대해 0.45 배의 중량) 첨가하여 교반하고, 로터리 이베퍼레이터로 감압 증류함으로써 실리카 졸의 수성 분산매를 γ -부티로락톤으로 치환한, SiO₂ 농도가 40 중량%, 또한 물의 농도가 1 중량% 이하인 실리카 나노 입자-GBL 분산액 (22.5 g) 을 조제하였다.

[0068] (2) 실리카 나노 입자의 표면 개질

[0069] 교반기를 장착한 반응기에 상기한 분산매 치환 공정 후의 실리카 나노 입자-GBL 분산액 (9.275 g), 메톡시트리메틸실란 (1.69 g), 및 γ -부티로락톤 (38.16 g) 을 첨가하고, 교반하였다. 그 후, 실온에서 48 시간 반응시켰다. 반응 분산액을 물 (300 g : 반응 분산액에 대해 약 5 배량) 에 투입하고, 침전물을 여과시켰다. 여과 후, 여과물을 이소프로필알코올로 세정하고, 40 °C 에서 진공 건조시킴으로써 생성물 (표면 개질 실리카 나노 입자) 을 수율 85 % 로 얻었다.

[0070] 생성물의 분산성 및 투명성을 확인한 결과, 친수성 유기 분산매인 γ -부티로락톤 및 N-메틸-2-피롤리돈에 대해, 5 중량%, 15 중량% 및 30 중량% 의 농도에 있어서, 양호한 분산성과 투명성을 나타내었다. 얻어진 표면 개질 실리카 나노 입자의 γ -부티로락톤 분산액 및 NMP 분산액은, 각각 공경 0.20 μ m 의 마이크로 필터 (MILLIPORE 사 제조의 Millex (등록상표)-FG (Syring-driven Filter Unit) Hydrophobic Fluoropore™ (PTFE) Membrane for Fine Particle Removal from Organic Solution) 로 여과시킬 수 있었다.

[0071] [실시에 2]

[0072] (1) GBL 을 사용한 제 2 실리카 나노 입자 분산액의 조제

[0073] 실시예 1 에 기재된 방법과 동일한 방법으로, 제 2 실리카 나노 입자 분산액을 조제하였다.

[0074] (2) 실리카 나노 입자의 표면 개질

[0075] 교반기를 장착한 반응기에 상기한 분산매 치환 공정 후의 실리카 나노 입자-GBL 분산액 (9.275 g), 메톡시(디메틸)옥틸실란 (3.29 g), 및 γ -부티로락톤 (38.16 g) 을 첨가하고, 교반하였다. 그 후, 실온에서 48 시간 반응시키고, 석출물을 여과시켰다. 여과 후, 여과물을 이소프로필알코올로 세정하고, 40 °C 에서 진공 건조시킴으로써 생성물 (표면 개질 실리카 나노 입자) 을 수율 83 % 로 얻었다.

[0076] 생성물의 분산성 및 투명성을 확인한 결과, 소수성 유기 분산매인 데칼린 및 톨루엔 등에 대해, 5 중량%, 15 중량% 및 30 중량% 의 농도에 있어서, 양호한 분산성과 투명성을 나타내었다. 표면 개질 실리카 나노 입자의 데칼린 분산액 및 톨루엔 분산액은, 각각 공경 0.20 μ m 의 마이크로 필터 (MILLIPORE 사 제조의 Millex (등록상표)-FG (Syring-driven Filter Unit) Hydrophobic Fluoropore™ (PTFE) Membrane for Fine Particle Removal from Organic Solution) 로 여과시킬 수 있었다.

[0077] [실시에 3]

[0078] (1) GBL 을 사용한 제 2 실리카 나노 입자 분산액의 조제

[0079] 실시예 1 에 기재된 방법과 동일한 방법으로, 제 2 실리카 나노 입자 분산액을 조제하였다.

[0080] (2) 실리카 나노 입자의 표면 개질

[0081] 교반기를 장착한 반응기에 상기한 분산매 치환 공정 후의 실리카 나노 입자-GBL 분산액 (9.275 g), 메톡시(디메틸)옥타데실실란 (5.565 g), 및 GBL (38.16 g) 을 첨가하고, 교반하였다. 그 후, 실온에서 48 시간 반응시키고, 석출물을 여과시켰다. 여과 후, 여과물을 이소프로필알코올로 세정하고, 40 °C 에서 진공 건조시킴으로써 생성물 (표면 개질 실리카 나노 입자) 을 수율 87 % 로 얻었다.

[0082] 생성물의 분산성 및 투명성을 확인한 결과, 소수성 유기 분산매인 데칼린 및 톨루엔 등에 대해, 5 중량%, 15 중량% 및 30 중량% 의 농도에 있어서, 양호한 분산성과 투명성을 나타내었다. 표면 개질 실리카 나노 입자의 데칼린 분산액 및 톨루엔 분산액은, 각각 공경 0.20 μ m 의 마이크로 필터 (MILLIPORE 사 제조의 Millex (등록상표)-FG (Syring-driven Filter Unit) Hydrophobic Fluoropore™ (PTFE) Membrane for Fine Particle Removal from Organic Solution) 로 여과시킬 수 있었다.

[0083] [실시에 4]

[0084] (1) IPA 와 GBL 을 사용한 제 2 실리카 나노 입자 분산액의 조제

- [0085] 실리카 졸 (AZ 일렉트로닉 머테리얼즈 주식회사 제조 : Klebosol 30 HB 25 K, SiO₂ 농도 : 30 중량%, 평균 입자경 : 25 nm) 의 수성 분산액 (30.0 g) 에, 이소프로판올 (IPA) 을 180 g (실리카 졸의 수성 분산액에 대해 6 배의 중량) 과, 고리형 에스테르로서 γ -부티로락톤 (GBL) 을 13.5 g (실리카 졸의 수성 분산액에 대해 0.45 배의 중량) 첨가하여 교반하고, 로터리 이베퍼레이터로 감압 증류함으로써 실리카 졸의 수성 분산매를 γ -부티로락톤으로 치환하였다. 이로써, SiO₂ 농도가 40 중량%, 또한 물 및 IPA의 농도가 1 중량% 이하인 실리카 나노 입자-GBL 분산액 (22.5 g) 을 조제하였다.
- [0086] (2) 실리카 나노 입자의 표면 개질
- [0087] 실시예 3 에 기재된 방법과 동일한 방법으로 실리카 나노 입자의 표면 개질을 실시하여, 표면 개질 실리카 나노 입자를 얻었다.
- [0088] 얻어진 표면 개질 실리카 나노 입자의 분산성 및 투명성을 확인한 결과, 소수성 유기 분산매인 테칼린 및 톨루엔 등에 대해, 5 중량%, 15 중량% 및 30 중량% 의 농도에 있어서, 양호한 분산성과 투명성을 나타내었다. 또한, 30 중량% 의 농도에 있어서는 약간 백탁이 확인되었지만, 문제가 되지 않는 정도였다. 표면 개질 실리카 나노 입자의 테칼린 분산액 및 톨루엔 분산액은, 각각 공경 0.20 μ m 의 마이크로 필터 (MILLIPORE 사 제조의 Millex (등록상표)-FG (Syring-driven Filter Unit) Hydrophobic FluoroporeTM (PTFE) Membrane for Fine Particle Removal from Organic Solution) 로 여과시킬 수 있었다.
- [0089] [실시예 5]
- [0090] (1) DVL 을 사용한 제 2 실리카 나노 입자 분산액의 조제
- [0091] 실리카 졸 (AZ 일렉트로닉 머테리얼즈 주식회사 제조 : Klebosol 30 HB 25 K, SiO₂ 농도 : 30 중량%, 평균 입자경 : 25 nm) 의 수성 분산액 (30.0 g) 에, 고리형 에스테르로서 δ -발레로락톤 (DVL) 을 13.5 g (실리카 졸의 수성 분산액에 대해 0.45 배의 중량) 첨가하여 교반하고, 로터리 이베퍼레이터로 감압 증류함으로써 실리카 졸의 수성 분산매를 δ -발레로락톤으로 치환한, SiO₂ 농도가 40 중량%, 또한 물의 농도가 1 중량% 이하인 실리카 나노 입자-DVL 분산액 (22.5 g) 을 조제하였다.
- [0092] (2) 실리카 나노 입자의 표면 개질
- [0093] GBL 대신에 DVL 을 첨가한 것 이외에는, 실시예 3 에 기재된 방법과 동일한 방법으로 실리카 나노 입자의 표면 개질을 실시하여, 표면 개질 실리카 나노 입자를 얻었다.
- [0094] 얻어진 표면 개질 실리카 나노 입자의 분산성 및 투명성을 확인한 결과, 소수성 유기 분산매인 테칼린 및 톨루엔 등에 대해, 5 중량%, 15 중량% 및 30 중량% 의 농도에 있어서, 양호한 분산성과 투명성을 나타내었다. 또한, 30 중량% 의 농도에 있어서는 약간 백탁이 확인되었지만, 문제가 되지 않는 정도였다. 표면 개질 실리카 나노 입자의 테칼린 분산액 및 톨루엔 분산액은, 각각 공경 0.20 μ m 의 마이크로 필터 (MILLIPORE 사 제조의 Millex (등록상표)-FG (Syring-driven Filter Unit) Hydrophobic FluoroporeTM (PTFE) Membrane for Fine Particle Removal from Organic Solution) 로 여과시킬 수 있었다.
- [0095] [실시예 6]
- [0096] (1) EHL 을 사용한 제 2 실리카 나노 입자 분산액의 조제
- [0097] 실리카 졸 (AZ 일렉트로닉 머테리얼즈 주식회사 제조 : Klebosol 30 HB 25 K, SiO₂ 농도 : 30 중량%, 평균 입자경 : 25 nm) 의 수성 분산액 (30.0 g) 에, 고리형 에스테르로서 ϵ -카프로락톤 (EHL) 을 13.5 g (실리카 졸에 대해 0.45 배의 중량%) 첨가하여 교반하고, 로터리 이베퍼레이터로 감압 증류함으로써 실리카 졸의 수성 분산매를 ϵ -카프로락톤으로 치환한, SiO₂ 농도가 40 중량%, 또한 물의 농도가 1 중량% 이하인 실리카 나노 입자-EHL 분산액 (22.5 g) 을 조제하였다.
- [0098] (2) 실리카 나노 입자의 표면 개질
- [0099] GBL 대신에 EHL 을 첨가한 것 이외에는, 실시예 3 에 기재된 방법과 동일한 방법으로 실리카 나노 입자의 표면 개질을 실시하여, 표면 개질 실리카 나노 입자를 얻었다.
- [0100] 얻어진 표면 개질 실리카 나노 입자의 분산성 및 투명성을 확인한 결과, 소수성 유기 분산매인 테칼린 및 톨루

엔 등에 대해, 5 중량%, 15 중량% 및 30 중량%의 농도에 있어서, 양호한 분산성과 투명성을 나타내었다.

또한, 30 중량%의 농도에 있어서는 약간 백탁이 확인되었지만, 문제가 되지 않는 정도였다. 표면 개질 실리카 나노 입자의 데칼린 분산액 및 톨루엔 분산액은, 각각 공경 0.20 μm 의 마이크로 필터 (MILLIPORE 사 제조의 Millex (등록상표)-FG (Syring-driven Filter Unit) Hydrophobic FluoroporeTM (PTFE) Membrane for Fine Particle Removal from Organic Solution)로 여과시킬 수 있었다.

[0101] [실시에 7]

[0102] (1) NMP를 사용한 제 2 실리카 나노 입자 분산액의 조제

[0103] 실리카 졸 (AZ 일렉트로닉 머테리얼즈 주식회사 제조 : Klebosol 30 HB 25 K, SiO₂ 농도 : 30 중량%, 평균 입자경 : 25 nm)의 수성 분산액 (30.0 g)에, 고리형 아미드로서 1-메틸-2-피롤리돈 (NMP)을 13.5 g (실리카 졸에 대해 0.45 배의 중량%) 첨가하여 교반하고, 로터리 이베퍼레이터로 감압 증류함으로써 실리카 졸의 수성 분산매를 1-메틸-2-피롤리돈으로 치환한, SiO₂ 농도가 40 중량%, 또한 물의 농도가 1 중량% 이하인 실리카 나노 입자-NMP 분산액 (22.5 g)을 조제하였다.

[0104] (2) 실리카 나노 입자의 표면 개질

[0105] GBL 대신에 NMP를 첨가한 것 이외에는, 실시예 3에 기재된 방법과 동일한 방법으로 실리카 나노 입자의 표면 개질을 실시하여, 표면 개질 실리카 나노 입자를 얻었다.

[0106] 얻어진 표면 개질 실리카 나노 입자의 분산성 및 투명성을 확인한 결과, 소수성 유기 분산매인 데칼린 및 톨루엔 등에 대해, 5 중량%, 15 중량% 및 30 중량%의 농도에 있어서, 양호한 분산성과 투명성을 나타내었다. 또한, 30 중량%의 농도에 있어서는 약간 백탁이 확인되었지만, 문제가 되지 않는 정도였다. 표면 개질 실리카 나노 입자의 데칼린 분산액 및 톨루엔 분산액은, 각각 공경 0.20 μm 의 마이크로 필터 (MILLIPORE 사 제조의 Millex (등록상표)-FG (Syring-driven Filter Unit) Hydrophobic FluoroporeTM (PTFE) Membrane for Fine Particle Removal from Organic Solution)로 여과시킬 수 있었다.

[0107] [비교예 1]

[0108] 물/알코올 분산액에 있어서의 실리카 나노 입자의 표면 개질

[0109] 교반기를 장착한 반응기에 실리카 졸 (AZ 일렉트로닉 머테리얼즈 주식회사 제조 : Klebosol 30 HB 25 K, SiO₂ 농도 : 30 중량%, 평균 입자경 : 25 nm)의 수성 분산액 (7.64 g)과, 메톡시(디메틸)n-옥타데실실란 (3.44 g)과, 순수 (0.05 g)와, 이소프로필알코올 (21.61 g)을 첨가하고, 교반하였다. 그 후, 실온에서 48 시간 반응시키고, 석출물을 여과시켰다. 여과 후, 여과물을 이소프로필알코올로 세정하고, 40 °C에서 진공 건조시킴으로써 생성물 (표면 개질 실리카 나노 입자)을 수율 88 %로 얻었다.

[0110] 생성물의 분산성을 확인한 결과, 소수성 유기 분산매인 데칼린 및 톨루엔 등에 대해, 5 중량%의 농도에서 양호한 분산성을 나타내었다. 그러나, 백탁이 관측되고, 투명성은 떨어졌다. 또한, 표면 개질 실리카 나노 입자의 데칼린 분산액 및 톨루엔 분산액을, 각각 공경 0.20 μm 의 마이크로 필터 (MILLIPORE 사 제조의 Millex (등록상표)-FG (Syring-driven Filter Unit) Hydrophobic FluoroporeTM (PTFE) Membrane for Fine Particle Removal from Organic Solution)로 여과를 한 결과, 여과를 할 수 없었고, 실리카 나노 입자의 응집이 확인되었다.

[0111] [비교예 2]

[0112] 트리알콕실모노알킬실란 커플링제를 사용한 실리카 나노 입자의 표면 개질

[0113] 교반기를 장착한 반응기에, 실시예 1에 기재된 방법과 동일한 방법에 의한 분산매 치환 공정 후의 실리카 나노 입자-GBL 분산액 (3.01 g)과, γ -부티로락톤 (31.39 g)과, n-옥타데실트리메톡시실란 (1.57 g)을 첨가하고, 교반하였다. 그 후, 실온에서 48 시간 반응시키고, 석출물을 여과시켰다. 여과 후, 여과물을 이소프로필알코올로 세정하고, 40 °C에서 진공 건조시킴으로써 생성물 (표면 개질 실리카 나노 입자)을 수율 90 %로 얻었다.

[0114] 생성물의 분산성을 확인하였지만, 5 중량%의 농도에서 소수성 유기 분산매인 데칼린 및 톨루엔 등, 및 친수성 유기 분산매인 N-메틸-2-피롤리돈 및 γ -부티로락톤 등 중 어느 것도 분산성이 낮았다.

- [0115] <평균 입자경의 측정>
- [0116] 상기 실시예 1 ~ 7 에서 얻어진 표면 개질 실리카 나노 입자의 평균 입자경은, 동적 광 산란법 (닛키소 제조 : 나노 트랙 입도 분석계) 에 의해 측정하였다. 측정은, 표면 개질 실리카 나노 입자를 각 분산매에 분산시켜 조제한, 1 중량% 의 오르가노졸 분산액을 사용하였다.
- [0117] 평균 입자경의 값으로서 중앙 입자경 (D50) 을 사용하였다. 또한, 비교예 1 에서 얻어진 표면 개질 실리카 나노 입자의 평균 입자경은, 동적 광 산란법으로 측정을 실시할 수 없었다. 또, 입자가 공경 0.20 μm 의 필터를 통과하지 않았기 때문에, 비교예 1 에서 얻어진 표면 개질 실리카 나노 입자의 평균 입자경은 0.2 μm 초과로 하였다.
- [0118] <투명성의 평가>
- [0119] 상기 실시예 1 ~ 7 및 비교예 1 ~ 2 에서 얻어진 표면 개질 실리카 나노 입자 분산액의 투명성은, 이하의 기준에 따라 평가하였다.
- [0120] 투명성이 매우 높고, 백탁이 전혀 확인되지 않음 : A
- [0121] 약간 백탁되어 있지만 문제가 되지 않음 : B
- [0122] 백탁이 확인됨 : C
- [0123] 백탁이 분명하게 확인됨 : D
- [0124] <분산성의 평가>
- [0125] 상기 실시예 1 ~ 7 및 비교예 1 ~ 2 에서 얻어진 표면 개질 실리카 나노 입자 분산액의 분산성은, 이하의 기준에 따라 평가하였다.
- [0126] 침전이 관찰되지 않았음 : A
- [0127] 침전이 관찰되었음 : B
- [0128] <보존 안정성의 평가>
- [0129] 보존 안정성에 대해서는, 상기 실시예 1 ~ 7 및 비교예 1 ~ 2 에서 얻어진 표면 개질 실리카 나노 입자 분산액을, 밀폐 용기 중, 실온에서 3 개월 보관한 후에 평가하였다. 평가는, 육안에 의한 투명성의 변화의 유무, 동적 광 산란법에 의한 입자경 증가의 유무, 및 입자의 침강의 유무에 대해 실시하였다.
- [0130] 상기 실시예 1 ~ 7 및 비교예 1 ~ 2 에서 얻어진 표면 개질 실리카 나노 입자 분산액에 대한 평가 결과를, 하기 표 1 ~ 3 에 정리한다.

표 1

치환 공정에 사용한 분산매 실란 커플링제	실시예 1		실시예 2		실시예 3	
	GBL		GBL		GBL	
	메톡시트리메틸실란 (C1)		메톡시(디메틸)옥틸실란 (C8)		메톡시(디메틸)옥타데실실란 (C18)	
분산매	GBL	NMP	데칼린	톨루엔	데칼린	톨루엔
실리카 농도 (wt%)	5 ~ 30	5 ~ 30	5 ~ 30	5 ~ 30	5 ~ 30	5 ~ 30
평균 입자경	26. 5 nm	27. 1 nm	28. 4 nm	28. 9 nm	30. 9 nm	31. 2 nm
투명성 (5 wt% 시)	A	A	A	A	A	A
투명성 (15 wt% 시)	A	A	A	A	A	A
투명성 (30 wt% 시)	A	A	A	A	A	A
분산성	A	A	A	A	A	A
3 개월 후의 보존 안정성	투명성의 변화 임자경 증가	무	무	무	무	무
	무	무	무	무	무	무
	무	무	무	무	무	무

[0131]

표 2

지환 공정에 사용한 본산매 실란 커플링제	실시에 4		실시에 5		실시에 6		실시에 7	
	G B L + I P A	D V L	E H L	N M P				
	메톡시(디메틸) 옥타데실실란 (C18)	메톡시(디메틸) 옥타데실실란 (C18)	메톡시(디메틸) 옥타데실실란 (C18)	메톡시(디메틸) 옥타데실실란 (C18)	메톡시(디메틸) 옥타데실실란 (C18)	메톡시(디메틸) 옥타데실실란 (C18)	메톡시(디메틸) 옥타데실실란 (C18)	메톡시(디메틸) 옥타데실실란 (C18)
본산매	데칼린	데칼린	데칼린	데칼린	데칼린	데칼린	데칼린	데칼린
실린가 농도 (wt%)	5~30	5~30	5~30	5~30	5~30	5~30	5~30	5~30
평균 입자경	31.9nm	32.3nm	31.2nm	31.9nm	29.9nm	30.8nm	30.5nm	30.8nm
투명성 (5 wt% 시)	A	A	A	A	A	A	A	A
투명성 (15 wt% 시)	A	A	A	A	A	A	A	A
투명성 (30 wt% 시)	B	B	B	B	B	B	B	B
본산성	A	A	A	A	A	A	A	A
투명성의 변화	무	무	무	무	무	무	무	무
3개월 후의 입자경 증가	무	무	무	무	무	무	무	무
복조 안정성	무	무	무	무	무	무	무	무
입자 침강	무	무	무	무	무	무	무	무

[0132]

표 3

지환 공정에 사용한 분산매 실란 커플링제	비교예 1		비교예 2			
	물 + IPA		GBL			
	메톡시(디메틸)n-옥타실실란	n-옥타데실트리메톡시실란	데칼린	톨루엔	GBL	NMP
분산매	데칼린	톨루엔	데칼린	톨루엔	GBL	NMP
실리카 농도 (wt%)	5	5	5	5	5	5
평균 입자경	$> 0.2 \mu m$	$> 0.2 \mu m$	$> 0.2 \mu m$	$> 0.2 \mu m$	$> 0.2 \mu m$	$> 0.2 \mu m$
투명성 (5 wt% 시)	C	C	D	D	D	D
투명성 (15 wt% 시)	-	-	-	-	-	-
투명성 (30 wt% 시)	-	-	-	-	-	-
분산성	A	A	B	B	B	B
투명성의 변화	유	유	유	유	유	유
3 개월 후의 입자경 증가	유	유	-	-	-	-
모든 안정성	유	유	유	유	유	유
입자 침강	유	유	유	유	유	유

[0133]