

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4816861号  
(P4816861)

(45) 発行日 平成23年11月16日(2011.11.16)

(24) 登録日 平成23年9月9日(2011.9.9)

(51) Int.Cl.

F 1

CO 1 B	13/14	(2006.01)	CO 1 B	13/14	A
BO 1 J	13/00	(2006.01)	BO 1 J	13/00	C
CO 1 B	33/149	(2006.01)	CO 1 B	33/149	
CO 1 G	19/00	(2006.01)	CO 1 G	19/00	A
CO 1 G	25/00	(2006.01)	CO 1 G	25/00	

請求項の数 10 (全 14 頁)

(21) 出願番号

特願2004-360686 (P2004-360686)

(22) 出願日

平成16年12月14日(2004.12.14)

(65) 公開番号

特開2005-200294 (P2005-200294A)

(43) 公開日

平成17年7月28日(2005.7.28)

審査請求日

平成19年11月14日(2007.11.14)

(31) 優先権主張番号

特願2003-423165 (P2003-423165)

(32) 優先日

平成15年12月19日(2003.12.19)

(33) 優先権主張国

日本国(JP)

(73) 特許権者 000003986

日産化学生業株式会社

東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1

(72) 発明者 吉武 桂子

千葉県袖ヶ浦市北袖11番1 日産化学生業株式会社 機能材料研究所内

(72) 発明者 小山 欣也

千葉県袖ヶ浦市北袖11番1 日産化学生業株式会社 機能材料研究所内

(72) 発明者 末村 尚彦

千葉県袖ヶ浦市北袖11番1 日産化学生業株式会社 機能材料研究所内

審査官 佐藤 哲

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】有機溶媒分散無機酸化物ゾルの製造方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

下記の(A)及び(B)工程:

(A) 分散媒中にメタノール、エタノール、イソプロパノールおよびアセトンからなる群から選ばれる少なくとも1種の親水性溶媒を25~100質量%含有する親水性無機酸化物ゾルに、珪素原子に結合したアルコキシル基を2個以上有する珪素アルコキシド、又は1個以上の珪素原子に結合したヒドロキシル基と1個以上の珪素原子に結合したアルコキシル基を有する珪素アルコキシドを添加して、該ゾル中の無機酸化物粒子を表面処理する工程、及び

(B) 炭素数3~12の1級アルコールの共存下に、(A)工程で得られた表面処理された無機酸化物ゾルの分散媒を非アルコール性有機溶媒にて蒸留置換する工程を含む有機溶媒分散無機酸化物ゾルの製造方法。

## 【請求項2】

(A) 工程における該珪素アルコキシドが珪素原子に結合した炭素数1~4のアルコキシル基を有する珪素アルコキシドである請求項1に記載の有機溶媒分散無機酸化物ゾルの製造方法。

## 【請求項3】

(A) 工程における該珪素アルコキシドがジアルキルジアルコキシシラン又はアルキルトリアルコキシシランである請求項1又は2に記載の有機溶媒分散無機酸化物ゾルの製造方法。

10

20

**【請求項 4】**

(A) 工程における該珪素アルコキシドがジアルキルアルコキシヒドロキシシラン又はアルキルジアルコキシヒドロキシシランである請求項 1 又は 2 に記載の有機溶媒分散無機酸化物ゾルの製造方法。

**【請求項 5】**

(A) 工程における該珪素アルコキシドがテトラアルコキシシラン又はトリアルコキシヒドロキシシランである請求項 1 又は 2 に記載の有機溶媒分散無機酸化物ゾルの製造方法。

**【請求項 6】**

(A) 工程における該珪素アルコキシドが、フェニルトリメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルジメトキシヒドロキシシラン、フェニルメトキシジヒドロキシシラン、フェニルメチルメトキシヒドロキシシラン及びジフェニルメトキシヒドロキシシランからなる群から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 に記載の有機溶媒分散無機酸化物ゾルの製造方法。 10

**【請求項 7】**

(A) 工程における該珪素アルコキシドがフェニルトリメトキシシランである請求項 1 に記載の有機溶媒分散無機酸化物ゾルの製造方法。

**【請求項 8】**

(A) 工程における該珪素アルコキシドが珪素原子に結合した炭素数 4 ~ 20 のアルキル基を有する珪素アルコキシドである請求項 3 又は 4 に記載の有機溶媒分散無機酸化物ゾルの製造方法。 20

**【請求項 9】**

(B) 工程における該非アルコール性有機溶媒がケトン類又はエステル類である請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の有機溶媒分散無機酸化物ゾルの製造方法。

**【請求項 10】**

(B) 工程における該非アルコール性有機溶媒が炭化水素又はハロゲン化炭化水素である請求項 8 に記載の有機溶媒分散無機酸化物ゾルの製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

30

本発明は、炭素数 3 ~ 12 の 1 級アルコキシル基が無機酸化物微粒子の表面の珪素原子に結合した、無機酸化物微粒子が有機溶媒に安定に分散した有機溶媒分散無機酸化物ゾルの製造方法に関する。

**【背景技術】****【0002】**

有機溶媒分散無機酸化物ゾルに関しては、下記に示される製造方法が提案されている。

**【0003】**

5 ~ 150 nm の平均粒子径を持ち、シリカ表面に化学的に結合したアルコール又はオルガノシリル基により疎水化され、メチルレッド吸着法により測定したヒドロキシル基表面が 1 g 当たり 10 m<sup>2</sup> 以下である、有機溶媒に再分散可能なシリカコロイドが記載されている（特許文献 1 参照。）。ここでは、リン酸トリエチルを分散媒とするシリカゾルに、ジメチルジクロルシランを添加して、反応後、塩酸、溶媒、過剰のジクロルシラン等を留去すると、ベンゼン、クロロホルムに分散可能な固体が得られる。 40

**【0004】**

炭素数 2 ~ 18 のアルコールに分散したシリカゾルを 170 ~ 300 度加熱した後アルコールを留去して、表面がエステル化された、有機溶媒に分散可能なシリカ粉末が得られることが記載されている（特許文献 2 参照。）。

**【0005】**

水分が 10 % 以下の有機溶媒分散シリカゾル（オルガノシリカゾル）にシリル化剤を添加し、反応させた後溶媒を留去して、コロイド粒子表面に炭素数 1 ~ 36 のシリル基が 1 50

~100/10nm<sup>2</sup>結合した、有機溶媒に再分散可能なシリカ粉末が得られることが記載されている（特許文献3 参照。）。

#### 【0006】

メタノール中でアルキルシリケートを加水分解して得られたメタノール分散ゾルに、シリカに対し5モル%以上のトリメチルシリル化剤を添加し反応させた後、余剰のトリメチルシリル化剤及び分散溶媒を留去して、表面がシリル化された、溶媒に再分散可能なシリカ粉末が得られることが記載されている（特許文献4 参照。）。

#### 【0007】

水系無機酸化物ゾルに含まれる水を水との共沸溶剤によって共沸脱水した後に、シランカップリング剤で表面処理するゾルの製造方法が記載されている。さらに、必要に応じて所望の溶剤で置換できることが記載されている（特許文献5 参照。）。

10

#### 【0008】

親水性溶媒と疎水性溶媒の混合溶媒中でシリル化処理を行った後、溶媒置換を行う疎水性溶媒分散シリカゾルの製造方法が記載されている（特許文献6 参照。）。

#### 【0009】

親水性有機溶媒を主溶媒とするコロイダルシリカに分子中に1以上のアルキル基を有する加水分解性珪素化合物を添加して、処理されたコロイダルシリカを得る。そしてこの処理されたコロイダルシリカを限外透過膜にて溶媒置換して、疎水性有機溶媒を主溶媒とする疎水性コロイダルシリカを製造する方法が記載されている（特許文献7 参照。）。

20

【特許文献1】米国特許第2801185号明細書（全文）

【特許文献2】特開昭57-196717号公報（特許請求の範囲）

【特許文献3】特開昭58-145614号公報（特許請求の範囲）

【特許文献4】特開平03-187913号公報（特許請求の範囲）

【特許文献5】国際公開第96/34063号パンフレット（請求の範囲）

【特許文献6】特開平11-43319号公報（特許請求の範囲）

【特許文献7】特開2001-213617号公報（特許請求の範囲）

#### 【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

#### 【0010】

無機酸化物ゾルの粒子表面のヒドロキシル基（OH基）に直接アルコールを反応させてアルコキシル基を導入し、親有機化する方法が知られているが、この方法は通常高温での反応が必要である。低沸点のアルコールを反応させるには通常オートクレーブのような耐圧容器で加熱する必要がある。あるいは高沸点のアルコール中であれば大気圧下（1気圧）で反応が可能であるが、表面処理を行う前に高沸点のアルコールに安定に分散したゾルが得づらいこと、反応後に未反応のアルコールの除去が困難である。

30

#### 【0011】

またシリカ以外の無機酸化物については一般にアルコキシル基が加水分解を受けやすく、長期安定性を保持することが困難である。

#### 【0012】

無機酸化物ゾルの粒子表面にトリアルコキシシランなどを反応させてシリル基及びアルコキシル基を導入する方法も行われているが、一般に用いられるメトキシシラン、エトキシシランでは充分な親有機性、分散安定性が得られないこと、アルコキシル基が加水分解を受けやすく、長期の保存安定性が良いゾルが得られない。

40

#### 【0013】

従来の方法で沸点が100℃以上のアルコール中で無機酸化物へ珪素アルコキシドを反応させた場合、このアルコールの除去が困難で、疎水性溶媒で置換を行っても多くのアルコールが残りやすく、ゾルの使用場面で弊害を生じやすい。また親水性の無機酸化物コロイドに表面処理を行う前に高沸点のアルコールに安定に分散させること自体が難しい。

#### 【0014】

トリメチルシリル基などのトリアルキルシリル基を結合させた場合、ゾルの保存安定性

50

は高いが、一般に入手できるトリアルキルシリル化剤の種類が少なく表面処理基を変えることが難しい。またシリカ以外の無機酸化物について反応性が低く、適応が難しい。またトリアルキルシリル基で処理されたゾルは結合力、樹脂バインダーとの反応性に乏しいという問題があった。

**【課題を解決するための手段】**

**【0015】**

下記の(A)及び(B)工程：

(A) 分散媒中に100以下の沸点(1気圧)を有する親水性溶媒を25~100質量%含有する親水性無機酸化物ゾルに、珪素原子に結合したアルコキシリル基を2個以上有する珪素アルコキシド、又は1個以上の珪素原子に結合したヒドロキシリル基と1個以上の珪素原子に結合したアルコキシリル基を有する珪素アルコキシドを添加して、該ゾル中の無機酸化物粒子を表面処理する工程、及び

(B) 炭素数3~12の1級アルコールの共存下に、(A)工程で得られた表面処理された無機酸化物ゾルの分散媒を非アルコール性有機溶媒にて置換する工程を含む有機溶媒分散無機酸化物ゾルの製造方法による。

**【0016】**

好ましい形態として、以下の形態が挙げられる。

**【0017】**

(A) 工程における該珪素アルコキシドが珪素原子に結合した炭素数1~4のアルコキシリル基を有する珪素アルコキシドであること。

**【0018】**

(A) 工程における該珪素アルコキシドがジアルキルジアルコキシラン又はアルキルトリアルコキシランであること。

**【0019】**

(A) 工程における該珪素アルコキシドがジアルキルアルコキシドロキシラン又はアルキルジアルコキシドロキシランであること。

**【0020】**

(A) 工程における該珪素アルコキシドがテトラアルコキシラン又はトリアルコキシドロキシランであること。

**【0021】**

(A) 工程における該珪素アルコキシドが珪素原子に結合した炭素数4~20のアルキル基を有する珪素アルコキシドであること。

**【0022】**

(B) 工程における該非アルコール性有機溶媒がケトン類又はエステル類であること。

**【0023】**

(B) 工程における該非アルコール性有機溶媒が炭化水素又はハロゲン化炭化水素であること。

**【0024】**

上記の製造方法により分散安定性、長期の保存安定性に優れた非アルコール性有機溶媒(アルコール性ヒドロキシリル基を有しない有機溶媒)に分散した無機酸化物ゾルを得ることができる。

**【発明の効果】**

**【0025】**

本発明は、炭素数3~12の1級アルコキシリル基が無機酸化物微粒子の表面の珪素原子に結合した、無機酸化物微粒子が有機溶媒に安定に分散した有機溶媒分散無機酸化物ゾルの製造方法に関する。特にメチルエチルケトン(MEK)、メチルイソブチルケトン(MIBK)、シクロヘキサン等のケトンと、酢酸エチル、酢酸ブチル、メタクリル酸メチル等のエステルと、トルエン、キシレン等の炭化水素など挙げられる疎水性の有機溶媒に分散し、安定性の優れた有機溶媒分散ゾル(オルガノゾル)の製造に適している。

**【0026】**

10

20

30

40

50

本発明の方法によれば、酸やアルカリ等のゾルの性質を損なう副生物を含まず、分散性の優れた有機溶媒分散ゾルが効率よく得られる。また少ない珪素アルコキシドの添加量で安定化ができ、用途に応じてシランやアルコールの種類を選択し、疎水化レベルを調節することも可能である。

#### 【0027】

また本発明の方法により得られた有機溶媒分散ゾルは、分散性が良く低粘度で透明性に優れ、樹脂溶液との相溶性も良いため、コーティング剤、塗料バインダーに添加し、耐擦傷性、密着性、耐熱性等を付与するマイクロフィラーとして特に有用である。またアルコキシル基を反応サイトとして利用できるため、樹脂などと反応させると共に、結合力を付与することもできる。

10

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0028】

本発明の無機酸化物ゾルとして好ましい例としてシリカゾル、アルミナゾル、チタニアゾル、ジルコニアゾル、酸化亜鉛ゾル、酸化錫ゾル、酸化アンチモンゾル、酸化鉄ゾル、又はこれらを主成分とする複合酸化物ゾルが挙げられる。分散質としてのコロイド粒子としては、これらは均一な組成の無機酸化物粒子であっても、また表面が無機酸化物で被覆されている粒子であってもよい。

#### 【0029】

更に好ましくは表面にヒドロキシル基を有する無機酸化物ゾルが挙げられる。また最も適した無機酸化物ゾルとしてシリカゾル又はシリカ、シランなどで表面処理され、表面にシラノール基を有する無機酸化物ゾルが挙げられる。

20

#### 【0030】

本発明の親水性溶媒とは1気圧における沸点が100以下で、水と任意の割合で混合できる溶媒である。これらの親水性溶媒は無機酸化物粒子が分散しやすく、また後の溶媒置換工程において除去しやすい低沸点のものが好ましい。好ましい例としてメタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン及びこれらの混合溶媒が挙げられる。これらの親水性溶媒に分散した無機酸化物ゾルの製造方法は公知のいずれの方法であっても良い。蒸留置換法、限外ろ過法、解膠法、分散法などが挙げられる。

#### 【0031】

上記親水性溶媒分散ゾルは予め、(A)工程において珪素アルコキシドの加水分解に用いられる水、(B)工程の炭素数3~12の1級アルコール、(B)工程で置換する非アルコール性有機溶媒を含有していても良い。ただし混合溶媒中の親水性溶媒の割合が25%未満となると分散安定性が損なわれ好ましくない。また共存できる水分及び炭素数3~12の1級アルコールの量は下記に説明する好ましい範囲の上限を超えないことが好ましく、後の工程での添加量は予め含有している量を引いた不足分となる。

30

#### 【0032】

本発明の(A)工程で用いる珪素アルコキシドは珪素原子に結合したアルコキシル基を2個以上有する珪素アルコキシド、又は1個以上の珪素原子に結合したヒドロキシル基と1個以上の珪素原子に結合したアルコキシル基を有する珪素アルコキシドである。

#### 【0033】

例えば珪素原子に結合したアルコキシル基を2個以上有する珪素アルコキシドとしては、テトラアルコキシシラン、トリアルコキシシラン、ジアルコキシシラン及びこれらの重合したオリゴマーが挙げられる。具体例として、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、n-ヘキシルトリメトキシシラン、n-オクチルトリエトキシシラン、n-オクチルメチルジエトキシシラン、n-オクタデシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェネチルトリメトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、n-オクタデシルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、-メタクリルオキ

40

50

シプロピルトリメトキシシラン、n - デシルトリメトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン、ビス(トリエトキシシリル)エタン、ヘキサエトキシジシロキサンなどが挙げられる。またこれらの縮合したオリゴマーなどが挙げられる。

#### 【0034】

そして、1個以上の珪素原子に結合したヒドロキシル基と1個以上の珪素原子に結合したアルコキシル基を有する珪素アルコキシドとしては、テトラアルコキシシラン、トリアルコキシシラン、ジアルコキシシラン等の部分加水分解によって得られるヒドロキシシランなどが挙げられる。具体例として、ジメチルメトキシヒドロキシシラン、メチルジメトキシヒドロキシシラン、メチルメトキシジヒドロキシシラン、トリメトキシヒドロキシシラン、ジメトキシジヒドロキシシラン、メトキシトリヒドロキシシラン、トリプトキシヒドロキシシラン、ジブトキシジヒドロキシシラン、ブトキシトリヒドロキシシラン、エチルジメトキシヒドロキシシラン、エチルメトキシジヒドロキシシラン、ジメチルエトキシヒドロキシシラン、プロピルジエトキシヒドロキシシラン、プロピルエトキシジヒドロキシシラン、n - ブチルジメトキシヒドロキシシラン、n - ブチルメトキシジヒドロキシシラン、n - ヘキシルジメトキシヒドロキシシラン、n - ヘキシルメトキシジヒドロキシシラン、n - オクチルジエトキシヒドロキシシラン、n - オクチルエトキシジエトキシシラン、n - オクチルメチルジエトキシシラン、n - オクチルメチルエトキシヒドロキシシラン、n - オクタデシルジメトキシヒドロキシシラン、n - オクタデシルメトキシジヒドロキシシラン、フェニルジメトキシヒドロキシシラン、フェニルメトキシジヒドロキシシラン、フェニルメチルメトキシヒドロキシシラン、フェネチルジメトキシヒドロキシシラン、ドデシルジメトキシヒドロキシシラン、ドデシルメトキシヒドロキシシラン、n - オクタデシルジエトキシヒドロキシシラン、n - オクタデシルエトキシジヒドロキシシラン、フェニルジメトキシヒドロキシシラン、フェニルメトキシジヒドロキシシラン、ジフェニルメトキシヒドロキシシラン、ビニルジエトキシヒドロキシシラン、ビニルエトキシジヒドロキシシラン、-メタクリルオキシプロピルジメトキシヒドロキシシラン、-メタクリルオキシプロピルメトキシジヒドロキシシラン、n - デシルジメトキシヒドロキシシラン、n - デシルメトキシヒドロキシシラン、ジエトキシジヒドロキシシラン、ジメトキシエトキシヒドロキシシラン、ビスジエトキシヒドロキシシリル)エタン、ビス(エトキシジヒドロキシシリル)エタン、1 - (ジエトキシヒドロキシシリル) - 2 - (トリエトキシシリル)エタン、1 - (エトキシジヒドロキシシリル) - 2 - (トリエトキシシリル)エタン、1 - (ジエトキシヒドロキシシリル) - 2 - (エトキシジヒドロキシシリル)エタン、1 , 1 - ジエトキシ - 1 - ヒドロキシシリル - 3 , 3 , 3 - トリエトキシジシロキサン、1 - エトキシ - 1 , 1 - ジヒドロキ - 3 , 3 , 3 - トリエトキシジシロキサン、1 , 1 - ジエトキシ - 1 - ヒドロキシ - 3 - エトキシ - 3 , 3 - ジヒドロキシジシロキサンなどが挙げられる。またこれらの縮合したオリゴマーなどが挙げられる。

#### 【0035】

これらの珪素アルコキシドは単独で又は2種類以上混合して用いることができる。

#### 【0036】

これらの珪素アルコキシドのうち、1分子当たりの珪素数が2個以下、珪素原子に結合したヒドロキシル基数が1個以下のものが好ましい。

#### 【0037】

2個以上のアルコキシル基を持つ珪素アルコキシドのうちジアルキルジアルコキシシラン、アルキルトリアルコキシシラン、テトラアルコキシシランが、又は1個以上の珪素原子に結合したヒドロキシル基と1個以上の珪素原子に結合したアルコキシル基を有する珪素アルコキシドのうちジアルキルアルコキシヒドロキシシラン、アルキルジアルコキシヒドロキシシラン、トリアルコキシヒドロキシシランが更に好ましい。

#### 【0038】

これらの珪素アルコキシドの種類により、最終的に得られる粒子の表面性が変化するため、分散させる溶媒や、目的性能に合わせて選択することが好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0039】

また(B)工程で溶媒の置換に用いる非アルコール性有機溶媒(ヒドロキシル基を含有しない溶媒)の沸点が低い場合は、生成するアルコールの除去が困難になるため、珪素アルコキシドのアルコキシル基の炭素数は少ないものが好ましく、炭素数1~4のアルコキシル基がより好ましい。

## 【0040】

溶媒置換後炭化水素やハロゲン化炭化水素に分散させる場合は珪素アルコキシドが珪素原子に結合した炭素数4~20のアルキル基を有するものが好ましい。好ましいアルコキシドの例としてn-ブチルトリメトキシシラン、n-ヘキシルトリメトキシシラン、n-オクチルトリエトキシシラン、n-オクチルメチルジエトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、n-オクタデシルトリエトキシシランなどが挙げられる。10

## 【0041】

珪素アルコキシドによる表面処理する(A)工程は親水性溶媒に分散した無機酸化物ゾルに珪素アルコキシドを添加し、弱酸性の条件下で接触させ熟成することで達成される。

## 【0042】

この時珪素原子に結合したヒドロキシル基を有しない珪素アルコキシドを用いる場合は加水分解のための水を共存させる必要がある。

## 【0043】

表面処理に好ましいpHは2~5であり、このpHは親水性有機溶媒分散ゾルの場合は同質量の水で希釈してから測定することができる。20

## 【0044】

珪素アルコキシドの添加量は無機酸化物ゾルの表面積平方m当り2~20μmolが好ましい。珪素アルコキシドが不足すると充分な表面改質効果が得られない。また過多であると粒子に結合しないアルコキドが多く残存し好ましくない。

## 【0045】

珪素原子に結合したヒドロキシル基を有しない珪素アルコキシドを使用する際は、水の添加が必要である。添加する水は珪素アルコキシド1モルに対して0.2~6モルの範囲が好ましい。水は予め無機酸化物ゾルに含有させてても、あるいは珪素アルコキシドを無機酸化物ゾルに添加後に添加してもよい。水が不足すると表面処理反応が起こりにくく、未結合の珪素アルコキシドが残存しやすい。過多の場合は珪素アルコキシド間での縮合反応がおき易い。30

## 【0046】

熟成温度は常温から分散溶媒の沸点の範囲で行うことができるが、温度が高い方が反応が速くなる。溶媒置換を蒸留で行う場合には蒸留時の加熱で兼ねることも可能である。

## 【0047】

(B)工程で共存させる炭素数3~12の1級アルコールの例として、n-プロピルアルコール、イソブチルアルコール、n-ブチルアルコール、n-ペンチルアルコール、n-オクチルアルコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ベンジルアルコールなどが挙げられる。これらのアルコールは単独で、又は2種以上混合して用いることが可能である。これらのアルコールは溶媒置換によって沸点100以下の親水性溶媒の減少に伴い、無機酸化物微粒子の表面の珪素原子に結合したアルコキシル基とエステル交換し、粒子の表面改質に寄与する。したがって分散させる溶媒や、目的性能に合わせて種類や量を選択することが好ましい。40

## 【0048】

炭素数3未満のアルコールでは親水性が高く、またアルコキシル基が加水分解を受けやすいため、安定なゾルが得られない。また、2級、3級アルコールについても安定なアルコキシル基が得られにくいため適切ではない。また炭素数13以上のアルコールは融点が高く、取り扱いにくい上に、分子量が大きいため多くの添加量が必要となる。50

**【 0 0 4 9 】**

( A ) 工程において炭素数 3 ~ 1 2 の 1 級アルコキシリル基を含有する珪素アルコキシドを用いた場合は、エステル交換に用いるアルコールの添加を省略するか、又は減量することもできる。これらの珪素アルコキシドをゾルに添加した際には、加水分解やゾルの溶媒である低沸点とのアルコールとの間のエステル交換によって、炭素数 3 ~ 1 2 の 1 級アルコールが系内で生成するためである。

**【 0 0 5 0 】**

炭素数 3 ~ 1 2 の 1 級アルコールの添加量は珪素アルコキシドのモル数に対して 1 倍以上のモル数、好ましくは珪素アルコキシドの（アルコキシリル基総数 - 硅素総数）に対し 1 倍以上 10 倍以下のモル数である。溶媒の種類、沸点などにより溶媒置換工程でのロス分を考慮して余分に添加する必要がある。従って置換溶媒工程で留出しやすい低沸点のアルコールは理論値より過剰に添加する必要がある。また置換に用いる非アルコール性溶媒より高沸点のアルコールは、過剰に加えると溶媒置換効率が悪化し、最終ゾルに残存しやすい。

10

**【 0 0 5 1 】**

珪素アルコキシドのエステル交換は珪素アルコキシドとアルコールを弱酸性下に接触させてアルコキシリル基を交換し、珪素アルコキシド由来のアルコールの少なくとも一部を除去することにより達成される。珪素アルコキシドのアルコキシリル基の割合は系内のアルコールの量比に応じて変化するため、低沸点のアルコールを除去し、系内での炭素数 3 ~ 1 2 の 1 級アルコールの割合が増加するにつれて進行する。珪素アルコキシドと炭素数 3 ~ 1 2 の 1 級アルコールを接触させる時期は、アルコキシドが加水分解する前、又は加水分解後、又は珪素アルコキシドがゾルと反応後のいずれであってもよく、その方法としては例えば以下のような方法がある。

20

**【 0 0 5 2 】**

1 ) 炭素数 3 ~ 1 2 の 1 級アルコールを予め珪素アルコキシドと混合し、混合液を親水性溶媒分散ゾルに添加する方法。この時に非アルコール性有機溶媒が共存していてもよい。

**【 0 0 5 3 】**

2 ) 親水性溶媒と炭素数 3 ~ 1 2 の 1 級アルコールの混合溶媒に分散したゾルに珪素アルコキシドを添加する方法。ゾル中に非アルコール性有機溶媒を含有していてもよい。

30

**【 0 0 5 4 】**

3 ) 親水性溶媒分散ゾル（分散媒の 1 部が非アルコール性有機溶媒であってもよい）に珪素アルコキシドを添加し、反応させた後に炭素数 3 ~ 1 2 の 1 級アルコールで溶媒置換し更に非アルコール性有機溶媒で置換を行う方法。

**【 0 0 5 5 】**

4 ) 親水性溶媒分散ゾルに珪素アルコキシドを添加し、反応させた後に溶媒の一部を非アルコール性溶媒で置換し、その後炭素数 3 ~ 1 2 の 1 級アルコールを添加して更に非アルコール性有機溶媒で置換を行う方法。

**【 0 0 5 6 】**

エステル交換によって生じた珪素アルコキシド由来のアルコールを除去する工程は、非アルコール性有機溶媒による置換工程と兼ねて行うことができる。一般には蒸留により低沸点のアルコールを除去することで達成される。

40

**【 0 0 5 7 】**

エステル交換反応は溶媒置換中もおこるため、原料の親水性溶媒に含まれていた低沸点のアルコールやアルコキシドから生成したアルコールが残っている間は炭素数 3 ~ 1 2 の 1 級アルコールが共存していることが必要である。

**【 0 0 5 8 】**

したがって炭素数 3 ~ 1 2 の 1 級アルコールが溶媒置換中に留出しやすい場合はやや過剰に加えることが好ましい。

**【 0 0 5 9 】**

50

本発明の( B )工程で用いる非アルコール性有機溶媒溶媒としては、ケトン類、エステル類、エーテル類、炭化水素類、ハロゲン化炭素類、カルボン酸アミド類などが挙げられる。これらの溶媒は単独でも混合溶媒でも良い。

#### 【0060】

具体的には、ケトン類としてはメチルエチルケトン(MEK)、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン(MIBK)、メチルアミルケトン、シクロヘキサンなどが挙げられる。

#### 【0061】

エステル類としては、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチルなどが挙げられる。

10

#### 【0062】

エーテル類としては、ジブチルエーテル、ジオキサンなどが挙げられる。

#### 【0063】

炭化水素類としては、n-ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、キシレン、ソルベントナフサなどが挙げられる。

#### 【0064】

ハロゲン化炭素水素類としては、四塩化炭素、ジクロロエタン、クロロベンゼンなどが挙げられる。

20

#### 【0065】

カルボン酸アミドとしては、DMF、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどなどが挙げられる。

#### 【実施例】

#### 【0066】

以下に本発明の実施例を示す。なお、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 【0067】

物性の測定方法は以下に示す。

#### 【0068】

##### [平均粒子径(比表面積径)]

30

有機溶媒分散ゾルの乾燥後、BET法による比表面積S( $m^2/g$ )を測定し、以下の換算式(1)にて、平均粒子径d(nm)を求めた。

#### 【0069】

##### [数1]

$$d(nm) = 6000 / [(g/cm^3) \times S(m^2/g)] \quad (1)$$

(式中、dは平均粒子径、gは密度、Sは比表面積をあらわす。シリカでは、密度は2.2(g/cm<sup>3</sup>)を採用した。)。

#### 【0070】

##### [水分]

カルフィッシュ滴定法にて求めた。

40

#### 【0071】

##### [動的光散乱法粒子径]

ゾルを分散溶媒で希釈し、溶媒のパラメーターを用いてコルターN4(商品名:米国コルター社製)で測定した。

#### 【0072】

##### [比重]

浮きばかり法にて求めた。

#### 【0073】

##### [粘度]

オストワルド粘度計にて求めた。

50

## 【0074】

〔溶媒組成〕

ガスクロマトグラフィーにて求めた。

## 【0075】

ガスクロマトグラフィー条件：

カラム：3 mm × 1 m ガラスカラム、

充填剤：ポーラパックQ、

カラム温度：130～230（昇温8/min）、

キャリヤー： $N_2$  40 mL/min、

検出器：FID、

注入量：1  $\mu$ L、

内部標準：トルエンゾルでは、アセトンを採用し、その他のゾルでは内部標準を用いず、面積比を採用した。

## 【0076】

特記：いずれも標準混合溶媒で相対感度を決定して補正した。

## 【0077】

実施例1

攪拌機、コンデンサー、温度計及び注入口2箇を備えた内容積3リットルのガラス製反応器に、市販のメタノール分散シリカゾル（商品名：MT-ST、日産化学工業（株）製、 $SiO_2$ 濃度30質量%、平均粒子径12nm、水分1.8質量%、動的光散乱法粒子径30nm）2570gを仕込み、オイルバスにて、60まで加熱した。フェニルトリメトキシシラン（商品名：TSL8173、GE東芝シリコーン（株）製）154gを10分かけて添加した後昇温し、留出が始まってからn-ブチルアルコールを255g液面を一定に保ちながら添加した。さらに蒸留を行いながらトルエンを添加した。トルエンの添加量が1900g、沸点が98になった時点で蒸留置換を中断し、液温を95にて4時間保持した。この後、再び大気圧下蒸留を行いながらトルエンを添加し、添加量820g、沸点111になるまで液面を下げながら置換を続けトルエン分散シリカゾル（ $SiO_2$ 濃度40質量%、20における比重1.160、20における粘度3.6mPa·s、水分0.02質量%、n-ブチルアルコール濃度0.5質量%、動的光散乱法粒子径31nm）1960gを得た。このゾルの一部をガラス製容器に密閉し、50の恒温槽内で1ヶ月保持した後粘度を測定したところ、3.5mPa·sであった。

## 【0078】

実施例2

n-ブチルアルコールをイソブチルアルコールに変えた以外は実施例1と同様の操作により、トルエン分散シリカゾル（ $SiO_2$ 濃度40質量%、20における比重1.160、20における粘度3.4mPa·s、水分0.02質量%、イソブチルアルコール濃度0.4質量%、動的光散乱法粒子径41nm）1960gを得た。このゾルの一部をガラス製容器に密閉し、50の恒温槽内で1ヶ月保持した後粘度を測定したところ、3.5mPa·sであった。

## 【0079】

実施例3

フェニルトリメトキシシランに替えてn-ブチルトリメトキシシラン（信越化学製）138gを添加した以外は実施例1と同様の操作によりトルエン分散シリカゾル（ $SiO_2$ 濃度30質量%、20における比重1.065、20における粘度2.1mPa·s、水分0.02質量%、n-ブチルアルコール濃度0.5質量%、動的光散乱法粒子径32nm）2600gを得た。

## 【0080】

比較例1

n-ブチルアルコールの添加を行わない以外は実施例1と同様の操作を行ったが、トルエン置換の途中で著しく粘度が増加し、目的とするトルエン分散シリカゾルは得られなか

10

20

30

40

50

った。

**【0081】**

比較例2

n - ブチルアルコールを s - ブチルアルコールに変えた以外は実施例1と同様の操作を行ったが、98 熟成後のトルエン置換で著しく増粘した。

**【0082】**

実施例4

攪拌機、コンデンサー、温度計及び注入口2箇を備えた内容積3リットルのガラス製反応器に、市販のメタノール分散シリカゾル（商品名：MT-ST、日産化学工業（株）製、SiO<sub>2</sub>濃度30質量%、平均粒子径12nm、水分1.8質量%）2570gを仕込み、オイルバスにて60まで昇温した。フェニルトリメトキシシラン（商品名：TSL8173、GE東芝シリコーン（株）製）154gを添加しながら蒸留を行い、更に反応器内ゾルの沸騰を維持し、液面を一定に保ちながら、容器内のゾルの水分が0.3%になるまで、別のボイラード発生させたメタノールの蒸気を反応器内のシリカゾル中に連続的に吹き込んだ。次いでこのゾルを大気圧下蒸留しながら、液面一定で、n - ブチルアルコール255gを添加し、更にトルエンを添加した。トルエンの添加量1911g、沸点が98になった時点で溶媒置換を中断し、95で4時間加熱した。この後、再び大気圧下蒸留を行いながら、トルエン添加量820g、沸点111になるまで、液面を下げながらトルエンを添加し、トルエン分散シリカゾル（SiO<sub>2</sub>濃度40質量%、20における比重1.160、20における粘度3.1mPa·s、水分0.01質量%以下、n - ブチルアルコール濃度0.7質量%、動的光散乱法粒子径27nm）1960gを得た。このゾルの一部をガラス製容器に密閉し、50の恒温槽内で1ヶ月保持した後粘度を測定したところ、3.2mPa·sであった。

**【0083】**

実施例5

攪拌機、コンデンサー、温度計及び注入口2箇を備えた内容積3リットルのガラス製反応器に市販のメタノール分散シリカゾル（商品名：MT-ST、日産化学工業（株）製、SiO<sub>2</sub>30質量%、水分1.8質量%、平均粒子径12nm）1400gとn - プロピルアルコール250gを入れ、攪拌しながらメチルトリメトキシシラン（商品名：A-163、日本ユニカ（株）製）80gを60分かけて滴下した。ついで55まで昇温して2時間熟成をおこなった。さらに昇温して留出が始またらプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを添加しながら液温が78になるまで蒸留した。さら容器の内容液を全量なすフラスコに移し、70mmHgまで徐々に減圧にし、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを添加しながら蒸留を続け、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートの総添加量が1250gとなったところで置換を終了した。得られたプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート分散シリカゾルはSiO<sub>2</sub>濃度30質量%、20における粘度3.3mPa·s、n - プロピルアルコール濃度は0.8質量%であった。

**【0084】**

実施例6

実施例5と同じ容器に市販のメタノール分散シリカゾル（商品名：MA-ST-M、日産化学工業（株）製、SiO<sub>2</sub>40質量%、水分2.3質量%、平均粒子径22nm）920gを入れ、攪拌しながらn - ブチルシリケート（多摩化学工業製）103gを10分かけて滴下した。滴下直後やや白濁及び増粘が認められたが、45分攪拌を続けたところ、粘度、濁度とも低下した。ついで50まで昇温して1時間熟成をおこなった。ついで反応器の内容液を2Lのナスフラスコに移し、ロータリーエバポレーターで150mmHgの圧力下、酢酸n - ブチルをチャージしながら蒸留した。さらに70mmHgまで徐々に減圧にし、酢酸ブチルを添加しながら蒸留を続け、酢酸n - ブチルの総添加量が1820gとなったところで蒸留置換を終了した。得られた酢酸n - ブチル分散シリカゾルはSiO<sub>2</sub>濃度30質量%、20における粘度3.3mPa·s、n - ブチルアルコール濃度は0.8質量%であった。

度は 1 . 2 % であった。

#### 【 0 0 8 5 】

##### 実施例 7

実施例 5 と同じ反応容器に市販のメタノール分散シリカゾル（商品名：M T - S T、日産化学工業（株）製、SiO<sub>2</sub> 30 質量%、pH 3 . 3、平均粒子径 12 nm、水分 1 . 8 質量%）850 g と n - プロピルアルコール 128 g を仕込み、攪拌下にテトラ - n - プロピルオルトシリケート（東京化成工業（株）製）64 g を 15 分かけて添加した後、昇温して、55 °C で 2 時間熟成を行った。次いで留出が始まるまで昇温して、メチルイソブチルケトン（M I B K）を添加して液面を一定に保ちながら蒸留を行った。留出液が 0 . 4 L となったところで蒸留を中断し、冷却後ナスフラスコに移し、130 mmHg、浴温 60 ~ 63 °C で M I B K をチャージしながら蒸留を行った。M I B K の添加量が 745 g となったところで蒸留置換を終了した。得られた M I B K 分散シリカゾルは 20 mL における比重 1 . 119、固体分 45 . 0 %、20 mL における粘度 2 . 4 mPa · s、水分 0 . 01 質量%、メタノール濃度 0 . 01 質量%、n - プロピルアルコール濃度 0 . 7 質量% であった。  
10

#### 【 0 0 8 6 】

##### 実施例 8

酸化スズ - 酸化タンクステン - 酸化珪素複合ゾル被覆酸化スズ - ジルコニウム複合ゾル（メタノール分散ゾル、全金属酸化物濃度 32 . 5 質量%、水分 0 . 7 質量%）815 g を 2 L フラスコにとり、n - プロピルアルコールを 329 g 添加、ついで 10 % 硫酸を 2 . 6 g 添加、マグネチックスターラーにて攪拌した。ついでメチルトリメトキシシラン（商品名：A - 163、日本ユニカ（株）製）36 . 7 g を徐々に添加し、添加終了後、還流下にて 1 hr 反応した。得られたゾルをロータリーエバポレーターにて減圧下、液温 30 °C 以下でメチルエチルケトン（M E K）4 L をすこしづつ加えながらメタノールを留去することにより、メタノールゾルのメタノールを M E K で置換した酸化スズ - 酸化タンクステン - 酸化珪素被覆酸化スズ - ジルコニウム複合ゾルの M E K 分散ゾルを 1315 g 得た。得られたゾルは 25 mL における比重 0 . 976、25 mL における粘度 2 . 3 mPa · s、全金属酸化物濃度 20 . 0 質量% であった。  
20

#### 【 0 0 8 7 】

##### 実施例 9

酸化アンチモン - 酸化珪素複合ゾルにて表面処理された酸化アンチモンドープ酸化スズゾル（メタノール分散ゾル、全金属酸化物濃度 20 . 0 質量%、水分 0 . 4 質量%）120 g を 1 L フラスコにとり、n - プチルアルコール 12 g を添加、ついで 10 % 硫酸を 1 . 4 g 添加、マグネチックスターラーにて攪拌した。ついでメチルトリメトキシシラン（商品名：A - 163、日本ユニカ（株）製）4 . 8 g を徐々に添加し、添加終了後、還流下にて 1 hr 反応した。得られたゾルをロータリーエバポレーターにて減圧下、液温 30 °C 以下で M E K 1 . 3 L をすこしづつ加えながらメタノールを留去することにより、メタノールゾルのメタノールを M E K で置換した酸化スズ - 酸化珪素複合ゾルにて表面処理された酸化アンチモンドープ酸化スズゾルの M E K 分散ゾルを 103 g 得た。得られたゾルは 25 mL における比重 1 . 006、25 mL における粘度 1 . 0 mPa · s、全金属酸化物濃度 22 . 0 質量% であった。  
30  
40

#### 【 0 0 8 8 】

##### 実施例 10

酸化アンチモンドープ酸化スズゾル（商品名：C C A - 30 M、日産化学工業（株）製、メタノール分散ゾル、全金属酸化物濃度 30 . 0 質量%、水分 0 . 7 質量%）66 . 6 g を 1 L フラスコにとり、メタノール 34 g、n - プチルアルコール 12 g を添加、ついで 10 % 硫酸を 1 . 4 g 添加、マグネチックスターラーにて攪拌した。ついでメチルトリメトキシシラン（商品名：A - 163、日本ユニカ（株）製）4 . 8 g を徐々に添加し、添加終了後、還流下にて 1 hr 反応した。得られたゾルをロータリーエバポレーターにて減圧下、液温 30 °C 以下で M E K 1 . 8 L をすこしづつ加えながらメタノールを留去す  
50

ることにより、メタノールゾルのメタノールをM E Kで置換した酸化アンチモンドープ酸化スズゾルのM E K分散ゾルを100g得た。得られたゾルは25における比重0.998、25における粘度1.0mPa·s、動的光散乱法粒子径66nm、全金属酸化物濃度20.0質量%であった。

#### 【0089】

##### 実施例11

攪拌機、コンデンサー、温度計及び注入口2箇を備えた内容積1リットルのガラス製反応器に、市販のメタノール分散シリカゾル（商品名：MT-ST、日産化学工業（株）製、 $\text{SiO}_2$ 濃度30質量%、平均粒子径12nm、水分1.8質量%）516gを仕込み、反応器内ゾルの沸騰を維持し、液面を一定に保ちながら、容器内のゾルの水分が0.6%になるまで、別のボイラーで発生させたメタノールの蒸気を反応器内のシリカゾル中に連続的に吹き込みながら蒸留を行なった。次いでゾル液温を60に下げ、n-ヘキシルトリメトキシシラン（商品名：TSL8241、GE東芝シリコーン（株）製）31.9gを添加し、60で3時間加熱した。この後、大気圧下蒸留をしながらn-ブチルアルコール25.8gを添加し、更に液面を下げながら、シクロヘキサン添加量1200g、沸点81になるまで溶媒置換を行い、シクロヘキサン分散シリカゾル（ $\text{SiO}_2$ 濃度39質量%、20における比重1.056、20における粘度3.4mPa·s、水分0.01質量%以下、n-ブチルアルコール濃度0.3質量%）400gを得た。このゾルの一部をガラス製容器に密閉し、50の恒温槽内で1ヶ月保持した後粘度を測定したところ、3.5mPa·sであった。10  
20

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2005-314197(JP,A)  
特開平02-160613(JP,A)  
特開平04-108606(JP,A)  
特開平11-043319(JP,A)  
特開2001-213617(JP,A)  
特開平06-298519(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 01 B	1 3 / 1 4	-	1 3 / 3 6
B 01 J	1 3 / 0 0		
C 01 B	3 3 / 0 0	-	3 3 / 1 9 3
C 01 G	1 / 0 0	-	2 3 / 0 8
C 01 G	2 5 / 0 0	-	4 7 / 0 0