

(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
2012 年 11 月 29 日(29.11.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/161157 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 33/145 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/062924
- (22) 国際出願日: 2012 年 5 月 21 日(21.05.2012)
- (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 2011-115469 2011 年 5 月 24 日(24.05.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日産化学工業株式会社 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町三丁目 7 番地 1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 末村 尚彦 (SUEMURA, Naohiko) [JP/JP]; 〒2990266 千葉県袖ヶ浦市北袖 1 1 番 1 日産化学工業株式会社無機材料研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 萼 経夫, 外 (HANABUSA, Tsuneo et al.); 〒1010062 東京都千代田区神田駿河台 3 丁目 2 番地 新御茶ノ水アーバントリニティ 萼特許事務所内 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, 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, 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: SILICA SOL DISPERSED IN ORGANIC SOLVENT

(54) 発明の名称: 有機溶媒分散シリカゾル

(57) Abstract: [Problem] To provide a stable silica sol dispersed in an organic solvent, which uses benzyl alcohol as a main dispersion medium. [Solution] A silica sol dispersed in an organic solvent, which is characterized in that the benzyl alcohol content in the dispersion medium is more than 80% by mass but 100% by mass or less. The colloidal silica particles, which are dispersed in the silica sol dispersed in an organic solvent, are surface-treated with a silane compound that has at least one ether structure. In addition, the colloidal silica particles are surface-treated with the silane compound that has at least one ether structure at a ratio of 0.2-5.0 silane compounds per 1 nm² of the surfaces.

(57) 要約: 【課題】 ベンジルアルコールを主分散媒とする安定な有機溶媒分散シリカゾルを提供すること。【解決手段】 分散媒中のベンジルアルコール含有量が 80 質量%を超え 100 質量%以下であることを特徴とする有機溶媒分散シリカゾルであり、有機溶媒分散シリカゾルに分散したコロイダルシリカ粒子が、少なくとも 1 個のエーテル構造を有するシラン化合物により表面処理されていること。またコロイダルシリカ粒子が、その表面 1 nm² 当たり 0.2~5.0 個の割合で少なくとも 1 個のエーテル構造を有するシラン化合物により表面処理されていること。

WO 2012/161157 A1

明 細 書

発明の名称：有機溶媒分散シリカゾル

技術分野

[0001] 本発明は、ベンジルアルコールを分散媒とする有機溶媒分散シリカゾルに関する。

背景技術

[0002] 有機溶媒分散シリカゾルは、レンズ、瓶、フィルムやプレートのような合成樹脂成型体の表面に形成させるハードコート膜や薄膜のマイクロフィラー、樹脂内添剤等として使用できる。有機溶媒分散シリカゾルの製造方法としては、例えば下記の方法が開示されている。

(1) 水性シリカゾル中の金属イオンをイオン交換法で除去し、次いでメタノールと混合した後、限外濾過法によって濃縮脱水するメタノール分散シリカゾルの製造方法（特許文献1参照）。

(2) 親水性コロイダルシリカ、シリル化剤、疎水性有機溶媒、水、アルコールからなる分散液を中和し、加熱、熟成後、溶媒を蒸留置換する疎水性オルガノシリカゾルの製造方法（特許文献2参照）。

(3) 水を分散媒としたシリカゾルと有機溶媒とを混合した後、限外濾過で脱水する、有機溶媒を分散媒とするシリカゾルの製造方法（特許文献3参照）。

[0003] 有機溶媒のうち、クレゾールはポリアミドに対して最も溶解性が高いとともに、ポリエステルイミド、ポリエステル、ポリウレタン等の熱硬化性樹脂に対して優れた溶解力を示す。そこで、これらの耐熱性樹脂の溶剤としては、クレゾールなどのフェノール類が広く使用されている。しかし、フェノール類は、臭気や毒性を有するため、他の溶媒への転換が図られており、フェノール類のS P 値（溶解度因子）に近い値を持つベンジルアルコールが上記樹脂を用いた塗料の溶剤として好適に使用されている（特許文献4参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平02-167813号公報

特許文献2：特開平11-043319号公報

特許文献3：特開昭59-008614号公報

特許文献4：特開2004-203719号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 樹脂の絶縁性、耐熱性、硬度、密着性、耐擦傷性などを付与するマイクロフィラーとして有機溶媒分散シリカゾルを用いる場合、その分散媒は、樹脂塗料に使用される溶剤と同じであるか、または、樹脂の溶解性が高いことが求められる。これは、樹脂の溶解性が低い溶媒に分散したシリカゾルを用いると、有機溶媒分散ゾルと樹脂とを混合した際に、樹脂が析出したり分相したりする場合があるためである。

[0006] 上記の通り、ベンジルアルコールは樹脂の溶解性及びその低毒性の観点から、樹脂塗料用の溶剤として優れており、ベンジルアルコールを主分散媒とするシリカゾルは以前より強く要望されていた。しかしながら、ベンジルアルコールを主分散媒とする安定な有機溶媒分散シリカゾルはこれまで報告されていない。

[0007] 特許文献4には、フェノール類又はベンジルアルコール5～80質量%と炭素原子数3～7の1価アルコール1～40質量%とを含む混合溶媒にシリカを分散させたことを特徴とするオルガノシリカゾルが記載されているが、分散媒中にフェノール類を含むために毒性を有する、ベンジルアルコール以外の溶媒が含有されているため樹脂の溶解性が低い、などの問題があった。

[0008] 本発明の課題は、上述の従来技術の問題点を解決することにある、ベンジルアルコールを主分散媒とする安定な有機溶媒分散シリカゾル及び該有機溶媒分散シリカゾルの製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0009] 上記課題を解決する本発明の有機溶媒分散シリカゾルは、有機溶媒を含む分散媒中にコロイダルシリカ粒子が分散した有機溶媒分散シリカゾルであって、分散媒中のベンジルアルコール含有量が80質量%を超え100質量%以下である有機溶媒分散シリカゾルである。
- [0010] また、本発明の有機溶媒分散シリカゾルにおけるコロイダルシリカ粒子は、平均一次粒子径が5～300nmである。
- [0011] また、本発明の有機溶媒分散シリカゾルに含まれるコロイダルシリカ粒子は、その表面に少なくとも1個のエーテル構造を有するシラン化合物が結合してなるものであることが好ましい。
- [0012] また、本発明の有機溶媒分散シリカゾルに含まれるコロイダルシリカ粒子は、その表面積1nm²当たり0.2～5.0個の割合で、その表面に少なくとも1個のエーテル構造を有するシラン化合物が結合してなるものであることが好ましい。
- [0013] また、少なくとも1個のエーテル構造を有するシラン化合物は、少なくとも1個のエポキシ基又は（メタ）アクリロキシ基を有するシラン化合物であることが好ましい。
- [0014] そして本発明の有機溶媒分散シリカゾルは、分散媒中にコロイダルシリカ粒子が分散したシリカゾルに少なくとも1個のエーテル構造を有するシラン化合物を添加する工程、及び前記シリカゾルの分散媒をベンジルアルコールに置換する工程を含む方法により製造することができる。

発明の効果

- [0015] 本発明の有機溶媒分散シリカゾルは、ベンジルアルコールが使用された塗料、インキ等の改質剤、添加剤として使用することができ、該有機溶媒分散シリカゾルが使用された樹脂の絶縁性、耐熱性、硬度、密着性、耐擦傷性などを改善することができる。また、本発明の方法によると、ベンジルアルコールを主な分散媒とする安定な有機溶媒分散シリカゾルを好適に得ることができる。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明の有機溶媒分散シリカゾルについて詳述する。本発明の有機溶媒分散シリカゾルは、その分散媒中のベンジルアルコール含有量が80質量%を超え100質量%以下である。その分散媒中のベンジルアルコール以外の成分は、分散媒中に0～20質量%含有することができ、また、1種類又は2種類以上の有機溶媒を使用することができる。また、分散媒中に少量の水を含有しても良い。

[0017] 本発明の有機溶媒分散シリカゾルに使用可能なベンジルアルコール以外の有機溶媒としては、アルコール類、エーテル類、ケトン類、エステル類、炭化水素、エポキシド等の有機溶媒が挙げられる。アルコール類としては、具体的には、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、イソブタノール、2-ブタノール、tert-ブタノール、エチレングリコール、グリセリン、ポリピレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、ジオセトンアルコール等が挙げられる。

[0018] エーテル類としては、具体的には、ジエチルーテル、ジブチルーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等が挙げられる。

[0019] エステル類としては、具体的には、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセタート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセタート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、メタクリル酸メチル、ヘキサジオールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパンEO変性トリアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、イソボニルアクリレート、トリプロピレングリコールジアリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、メタクリル酸グ

リシジル等が挙げられる。

[0020] ケトン類としては、具体的には、アセトン、メチルエチルケトン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン等が挙げられる。

[0021] 炭化水素類としては、具体的には、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、ソルベントナフサ、スチレン、ハロゲン化炭化水素類としてはジクロロメタン、トリクロロエチレン等が挙げられる。

[0022] エポキシドとしては、具体的には、アリルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、*p*-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボン酸等が挙げられる。

[0023] その他の有機溶媒としては、アセトニトリル、アセトアミド、*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルアセトアミド、*N*-メチルピロリドン等が挙げられる。

[0024] 本発明の有機溶媒分散シリカゾルに含まれるコロイダルシリカ粒子は、水ガラス又は珪素アルコキシドを原料として公知の方法により製造される、水及び／又は有機溶媒分散シリカゾル由来のコロイダルシリカ粒子である。

[0025] 本発明の有機溶媒分散シリカゾルに含まれるコロイダルシリカ粒子の平均一次粒子径は、5～300 nmである。前記平均一次粒子径は、窒素吸着法（BET法）により求めた比表面積 S （ m^2/g ）により、 $D(\text{nm}) = 2720/S$ の式で計算される窒素吸着法粒子径である。コロイダルシリカ粒子の平均一次粒子径が5 nm未満では、本発明の有機溶媒分散シリカゾルのシリカ濃度を高くすることができないため好ましくない。また、前記平均一次粒子径が300 nmを超えると、シリカゾルを長期保管した場合にコロイダ

ルシリカ粒子が沈降するため好ましくない。

[0026] また、本発明の有機溶媒分散シリカゾルに含まれるコロイダルシリカ粒子は、少なくとも1個のエーテル構造を有するシラン化合物により表面処理されている、即ち、表面に該シラン化合物を結合させることが好ましい。この表面処理により、本発明の有機溶媒分散シリカゾルにおけるコロイダルシリカ粒子の分散安定性を向上させることができる。

[0027] 少なくとも1個のエーテル構造を有するシラン化合物としては、エポキシ基を有するシラン化合物、(メタ)アクリロキシ基を有するシラン化合物が挙げられ、その他のシラン化合物としては、1, 3-ビス(ジオキサニルエチル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、テトラキス(2-メトキシエトキシ)シランなどが挙げられる。

[0028] また、本発明の有機溶媒分散シリカゾルに含まれるコロイダルシリカ粒子は、その表面積1 nm²当たり0.2~5.0個の割合で少なくとも1個のエーテル構造を有するシラン化合物により表面処理されている(該コロイダルシリカ粒子の表面に該シラン化合物を結合させる)ことが好ましく、その表面1 nm²当たり0.5~4.0個がより好ましく、0.8~3.0個が更に好ましい。

[0029] 少なくとも1個のエーテル構造を有するシラン化合物による表面処理量、即ちコロイダルシリカ粒子に結合する該シラン化合物の割合が前記コロイダルシリカ粒子の表面積1 nm²当たり0.2個未満であると、十分な表面処理の効果が得られず、ベンジルアルコールへのコロイダルシリカ粒子の分散性が低下する。また、前記シラン化合物の表面処理量が前記コロイダルシリカ粒子の表面積1 nm²当たり5.0個を超えると、コロイダルシリカ粒子に結合していない有機シラン化合物が得られる有機溶媒分散シリカゾル中に多く残存するため、使用される用途において悪影響が出る場合がある。

[0030] そして、前記少なくとも1個のエーテル構造を有するシラン化合物は、少なくとも1個のエポキシ基又は(メタ)アクリロキシ基を有するシラン化合物であることが好ましい。

- [0031] 少なくとも1個のエポキシ基又は（メタ）アクリル基を有するシラン化合物としては、分子内にエポキシ基又は（メタ）アクリル基を有するアルコキシシラン又はその加水分解物の2～5量体のオリゴマー、シロキサン等が挙げられる。
- [0032] 少なくとも1個のエポキシ基を有するアルコキシシランとしては、例えば3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、ジメチルエトキシ-3-グリシドキシプロピルシラン、2-（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、5，6-エポキシヘキシルトリエトキシシラン等が挙げられる。
- [0033] また、少なくとも1個のエポキシ基を有するシロキサンとしては、例えば1，3-ビス（3-グリシドキシプロピル）1，1，3，3-テトラメチルジシロキサン、（3-グリシドキシプロピル）ペンタメチルジシロキサンなどが挙げられる。
- [0034] 少なくとも1個の（メタ）アクリル基を有するアルコキシシランとしては、例えば3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、メタクリロキシメチルトリエトキシシラン、メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリス（メトキシエトキシ）シラン等が挙げられる。
- [0035] また、少なくとも1個のエーテル構造を有するシラン化合物による表面処理以外に、樹脂への分散性や性能向上を目的として、その他のシラン化合物を併用して使用することもできる。その他のシラン化合物としては、シラザン化合物、シロキサン化合物又はアルコキシシラン並びにその部分加水分解

物若しくは前記部分加水分解物の2～5量体のオリゴマーが挙げられる。

[0036] シラザン化合物としては、例えばヘキサメチルジシラザン、ヘキサエチルジシラザンが挙げられる。

[0037] シロキサン化合物としては、例えばヘキサメチルジシロキサン、1, 3-ジブチルテトラメチルジシロキサン、1, 3-ジフェニルテトラメチルジシロキサン、1, 3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、ヘキサエチルジシロキサン等が挙げられる。

[0038] アルコキシシランとしては、例えばトリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリメチルプロポキシシラン、フェニルジメチルメトキシシラン、クロロプロピルジメチルメトキシシラン、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、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、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*-オクタ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、フェニルジメチルエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β メトキシエトキシ)シラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、*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メトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、*N*-フェニル

ーγーアミノプロピルトリメトキシシラン、γーメルカプトプロピルトリメトキシシラン、3ーイソシアネートプロピルトリエトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、ヘプタデカトリフルオロプロピルトリメトキシシラン、nー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）エタン及びヘキサエトキシジシロキサンが挙げられる。

[0039] 本発明の有機溶媒分散シリカゾルは、原料とするシリカゾルに少なくとも1個のエーテル構造を有するシラン化合物を添加する工程、及び前記シリカゾルの分散媒をベンジルアルコールに置換する工程を含む方法により製造することができる。

[0040] 原料とするシリカゾルは、平均一次粒子径5～300nmのコロイダルシリカ粒子を含有するシリカゾルであり、コロイダルシリカ粒子の濃度は5～70質量%であることが好ましい。

[0041] また、原料とするシリカゾルの分散媒は水又は有機溶媒であり、有機溶媒であることが好ましく、ベンジルアルコールとの相溶性に優れた有機溶媒であることがより好ましい。そして原料とするシリカゾルの分散媒の沸点は、ベンジルアルコールの沸点（205℃）に対して十分に低いことが好ましい。該分散媒の沸点が205℃に近い場合、溶媒置換に必要なベンジルアルコールが多量に必要となり、製造効率が著しく低下する。該分散媒の沸点としては150℃以下が好ましい。

[0042] 原料とするシリカゾルの分散媒としては、アルコール類、エーテル類、ケトン類、エステル類、炭化水素等の有機溶媒が好ましい。

[0043] アルコール類としては、具体的には、メタノール、エタノール、1ープロパノール、2ープロパノール、1ーブタノール、イソブチルアルコール、2ーブタノール、ジアセトンアルコール等が挙げられる。

[0044] エーテル類としては、具体的には、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノ

メチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等が挙げられる。

[0045] エステル類としては、具体的には、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセタート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセタート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセタート、メタクリル酸メチル、メタクリル酸グリシジル等が挙げられる。

[0046] ケトン類としては、具体的には、アセトン、メチルエチルケトン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン等が挙げられる。

[0047] 炭化水素類としては、具体的には、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、ソルベントナフサ、スチレン、ハロゲン化炭化水素類としてはジクロロメタン、トリクロロエチレン等が挙げられる。

[0048] その他の有機溶媒としては、アセトニトリル、アセトアミド、*N*，*N*-ジメチルホルムアミド、*N*，*N*-ジメチルアセトアミド、*N*-メチルピロリドン等が挙げられる。

[0049] 原料とするシリカゾルに少なくとも1個のエーテル構造を有するシラン化合物を添加する工程では、原料とするシリカゾルの攪拌下に該シラン化合物を滴下することが好ましい。

[0050] 該シラン化合物の添加量は、原料となるシリカゾルに含まれるコロイダルシリカ粒子の表面積1 nm²当りの個数として、0.2～5.0個となる量である。

[0051] 該シラン化合物を添加した後、攪拌を0.1～100時間続けて表面処理を行う。表面処理を行う温度は、0℃から原料とするシリカゾルの分散媒の沸点温度の範囲である。

[0052] 前記コロイダルシリカ粒子の表面処理を行った後、分散媒をベンジルアルコールに置換する。分散媒をベンジルアルコールに置換する方法は特に限定

されることなく、既知のいずれの方法によって実施してもよい。例えば、有機溶媒置換は蒸留置換法、限外ろ過法等の公知の方法で行うことができる。

[0053] 本発明の有機溶媒分散シリカゾルは、コロイダルシリカ粒子の濃度が5～70質量%であり、好ましくは10～60質量%である。また、本発明の有機溶媒分散シリカゾルの粘度は、B型粘度計の測定値として、20℃で6～300 mPa・sである。そして、本発明の有機溶媒分散シリカゾルは、保存安定性が良好であり、例えば密閉容器中で50℃で1ヶ月間保管しても、粘度の上昇や粒子の凝集が起こらない。

実施例

[0054] シリカゾルの物性測定方法を以下に示す。

〔平均一次粒子径（窒素吸着法粒子径）〕

シリカゾルの乾燥粉末の比表面積をユアサイオニクス社製、比表面積測定装置モノソープMS-16を用いて測定した。平均一次粒子径は、測定された比表面積 S (m^2/g) より、 D (nm) = $2720/S$ の式で算出した。

〔水分〕

カールフィッシャー滴定法にて求めた。

〔動的光散乱法粒子径〕

シリカゾルをその分散媒で希釈し、溶媒のパラメーターを用いてコルターN5（商品名：米国コルター社製）で測定した。

〔 SiO_2 濃度〕

坩堝中800℃焼成残分によって算出した。

〔有機溶媒含有量〕

ガスクロマトグラフィーにて求めた。

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）、キャリアー： N_2 40 mL/min、検出器：FID

注入量：1 μL 、内部標準：アセトニトリルを採用した。

〔B型粘度〕

シリカゾルの20℃における粘度を東機産業（株）製のB型回転粘度計を用いて測定した。

[0055] 実施例1

メタノール分散シリカゾル〔MT-ST（商品名）、窒素吸着法粒子径12nm、動的光散乱法粒子径20nm、SiO₂濃度30質量%、メタノール濃度68質量%、水分2質量%、日産化学工業（株）製〕1000gを内容積3Lの茄子型フラスコに仕込み、大気圧下で攪拌しながら、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン〔KBM-403（商品名）、信越化学工業（株）製〕27.0g（コロイダルシリカ粒子の表面積1nm²当たり1.0個）を添加し、浴温60℃で5時間加熱した。このゾルにベンジルアルコール680gを添加した後、ロータリーエバポレーターにて400～50Torr、浴温70℃でメタノールの蒸発留去を行い、ベンジルアルコール分散シリカゾル（SiO₂濃度30質量%、ベンジルアルコール濃度67質量%、メタノール濃度0.9質量%、水分0.1質量%、B型粘度25mPa・s、動的光散乱法粒子径19nm）1000gを得た。このゾルをガラス製容器に密閉し、50℃の恒温槽内で1ヶ月保持した所、B型粘度25mPa・s、動的光散乱法粒子径20nmであり、このゾルは安定であった。

[0056] 実施例2

実施例1において、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン〔KBM-403（商品名）、信越化学工業（株）製〕を54.0g（コロイダルシリカ粒子の表面積1nm²当たり2.0個）添加した以外は、実施例1と同様の操作を行い、ベンジルアルコール分散シリカゾル（SiO₂濃度30質量%、ベンジルアルコール濃度67質量%、メタノール濃度0.8質量%、水分0.1質量%、B型粘度23mPa・s、動的光散乱法粒子径18nm）を得た。このゾルをガラス製容器に密閉し、50℃の恒温槽内で1ヶ月保持した所、B型粘度23mPa・s、動的光散乱法粒子径18nmであり、このゾルは安定であった。

[0057] 実施例 3

メタノール分散シリカゾル [MA-ST-ZL (商品名)、窒素吸着法粒子径 80 nm、動的光散乱法粒子径 140 nm、SiO₂濃度 30 質量%、メタノール濃度 68 質量%、水分 2 質量%、日産化学工業 (株) 製] 1000 g を内容積 3 L の茄子型フラスコに仕込み、大気圧下で攪拌しながら、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン [KBM-403 (商品名)、信越化学工業 (株) 製] 6.0 g (コロイダルシリカ粒子の表面積 1 nm² 当たり 1.5 個) を添加し、浴温 60℃ で 5 時間加熱した。このゾルにベンジルアルコール 440 g を添加した後、ロータリーエバポレーターにて 400 ~ 50 Torr、浴温 70℃ で溶媒の蒸発留去を行い、ベンジルアルコール分散シリカゾル (SiO₂濃度 40 質量%、ベンジルアルコール濃度 58 質量%、メタノール濃度 0.8 質量%、水分 0.1 質量%、B 型粘度 35 mPa · s、動的光散乱法粒子径 138 nm) 750 g を得た。このゾルをガラス製容器に密閉し、50℃ の恒温槽内で 1 ヶ月保持した所、B 型粘度 34 mPa · s、動的光散乱法粒子径 139 nm であり、このゾルは安定であった。

[0058] 実施例 4

メタノール分散シリカゾル [MT-ST (商品名)、窒素吸着法粒子径 12 nm、動的光散乱法粒子径 20 nm、SiO₂濃度 30 質量%、メタノール濃度 68 質量%、水分 2 質量%、日産化学工業 (株) 製] 1000 g を内容積 3 L の茄子型フラスコに仕込み、大気圧下で攪拌しながら、2- (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン [KBM-303 (商品名)、信越化学工業 (株) 製] 37.0 g (コロイダルシリカ粒子の表面積 1 nm² 当たり 1.3 個) を添加し、浴温 60℃ で 5 時間加熱した。このゾルにベンジルアルコール 680 g を添加した後、ロータリーエバポレーターにて 400 ~ 80 Torr、浴温 70℃ でメタノールの蒸発留去を行い、ベンジルアルコール分散シリカゾル (SiO₂濃度 30 質量%、ベンジルアルコール濃度 67 質量%、メタノール濃度 1.5 質量%、水分 0.1 質量%、B 型粘度 25 mPa · s、動的光散乱法粒子径 19 nm) 1010 g を得た。

このゾルをガラス製容器に密閉し、50℃の恒温槽内で1ヶ月保持した所、B型粘度22 mPa・s、動的光散乱法粒子径19 nmであり、このゾルは安定であった。

[0059] 実施例5

メタノール分散シリカゾル [MT-ST (商品名)、窒素吸着法粒子径12 nm、動的光散乱法粒子径20 nm、SiO₂濃度30質量%、メタノール濃度68質量%、水分2質量%、日産化学工業(株)製] 1000 gを内容積3 Lの茄子型フラスコに仕込み、大気圧下で攪拌しながら、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン [KBM-503 (商品名)、信越化学工業(株)製] 40.0 g (コロイダルシリカ粒子の表面積1 nm²当たり1.4個)を添加し、浴温60℃で5時間加熱した。このゾルにベンジルアルコール680 gを添加した後、ロータリーエバポレーターにて400~80 Torr、浴温70℃でメタノールの蒸発留去を行い、ベンジルアルコール分散シリカゾル (SiO₂濃度30質量%、ベンジルアルコール濃度67質量%、メタノール濃度1.5質量%、水分0.1質量%、B型粘度22 mPa・s、動的光散乱法粒子径19 nm) 1010 gを得た。このゾルをガラス製容器に密閉し、50℃の恒温槽内で1ヶ月保持した所、B型粘度21 mPa・s、動的光散乱法粒子径19 nmであり、このゾルは安定であった。

[0060] 比較例1

3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを添加しなかった以外は、実施例1と同様の操作を行った所、メタノール留去工程の途中でゾルの粘度が急激に増大し、ゲル化した。

[0061] 比較例2

3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを3.0 g (コロイダルシリカ粒子の表面積1 nm²当たり0.1個)添加した以外は、実施例1と同様の操作を行った所、メタノール留去工程の途中でゾルの粘度が急激に増大し、ゲル化した。

[0062] 比較例3

3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランの代わりにフェニルトリメトキシシラン [KBM-103 (商品名)、信越化学工業 (株) 製] 40.0 g (コロイダルシリカ粒子の表面積 1 nm^2 当たり 1.8 個) 添加した以外は、実施例 1 と同様の操作を行った所、メタノール留去工程の途中でゾルの粘度が急激に増大し、ゲル化した。

[0063] 比較例 4

3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランの代わりにメチルトリメトキシシラン [KBM-13 (商品名)、信越化学工業 (株) 製] 29.5 g (コロイダルシリカ粒子の表面積 1 nm^2 当たり 1.9 個) 添加した以外は、実施例 1 と同様の操作を行った所、ベンジルアルコール分散シリカゾル (SiO₂ 濃度 30 質量%、ベンジルアルコール濃度 67 質量%、メタノール濃度 1.3 質量%、水分 0.1 質量%、B 型粘度 $172 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、動的光散乱法粒子径 19 nm) 1010 g を得た。このゾルをガラス製容器に密閉し、50℃の恒温槽内で 1 週間保持した所、ゲル化した。

[0064] 比較例 5

3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを添加しなかった以外は、実施例 3 と同様の操作を行った所、メタノール留去工程の途中でゾルの粘度が急激に増大し、ゲル化した。

[0065] 比較例 6

3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランの代わりにフェニルトリメトキシシラン [KBM-103 (商品名)、信越化学工業 (株) 製] 6.0 g (コロイダルシリカ粒子の表面積 1 nm^2 当たり 1.8 個) 添加した以外は、実施例 3 と同様の操作を行った所、メタノール留去工程の途中でゾルの粘度が急激に増大し、ゲル化した。

[0066]

[表1]

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	
シラン化合物量 (個/nm ²)	1.0	2.0	1.5	1.3	1.4	
平均一次粒子径 (nm)	12	12	80	12	12	
溶媒置換の状況	分散	分散	分散	分散	分散	
SiO ₂ (質量%)	30	30	40	30	30	
ベンジルアルコール (質量%)	67	67	58	67	67	
B型粘度(*1) (mPa・s)	25	23	34	25	22	
B型粘度(*2) (mPa・s)	25	23	34	22	21	
	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
シラン化合物量 (個/nm ²)	0.0	0.1	1.8	1.9	0.0	1.8
平均一次粒子径 (nm)	12	12	12	12	80	80
溶媒置換の状況	溶媒置換中にゲル化	溶媒置換中にゲル化	溶媒置換中にゲル化	分散	溶媒置換中にゲル化	溶媒置換中にゲル化
SiO ₂ (質量%)	-	-	-	30	-	-
ベンジルアルコール (質量%)	-	-	-	67	-	-
B型粘度(*1) (mPa・s)	-	-	-	25	-	-
B型粘度(*2) (mPa・s)	-	-	-	ゲル化	-	-

(*1):製造直後、(*2):50℃1ヶ月後 (いずれも20℃)

産業上の利用可能性

[0067] 本発明の有機溶媒分散シリカゾルは、溶剤としてベンジルアルコールが使用される塗料やインキ等に含まれる樹脂の改質フィラーとして有用である。

請求の範囲

- [請求項1] 有機溶媒を含む分散媒中にコロイダルシリカ粒子が分散した有機溶媒分散シリカゾルであって、該分散媒中のベンジルアルコール含有量が80質量%を超え100質量%以下であることを特徴とする有機溶媒分散シリカゾル。
- [請求項2] 前記コロイダルシリカ粒子は、その平均一次粒子径が5～300 nmであることを特徴とする請求項1に記載の有機溶媒分散シリカゾル。
- [請求項3] 前記コロイダルシリカ粒子は、その表面に少なくとも1個のエーテル構造を有するシラン化合物が結合してなることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の有機溶媒分散シリカゾル。
- [請求項4] 前記コロイダルシリカ粒子は、その表面積1 nm²当たり0.2～5.0個の割合で、その表面に少なくとも1個のエーテル構造を有するシラン化合物が結合してなることを特徴とする請求項3に記載の有機溶媒分散シリカゾル。
- [請求項5] 前記少なくとも1個のエーテル構造を有するシラン化合物が、少なくとも1個のエポキシ基又は（メタ）アクリロキシ基を有するシラン化合物であることを特徴とする請求項3又は請求項4に記載の有機溶媒分散シリカゾル。
- [請求項6] 分散媒中にコロイダルシリカ粒子が分散したシリカゾルに少なくとも1個のエーテル構造を有するシラン化合物を添加する工程、及び前記シリカゾルの分散媒をベンジルアルコールに置換する工程を含むことを特徴とする分散媒中のベンジルアルコール含有量が80質量%を超え100質量%以下である有機溶媒分散シリカゾルの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/062924

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B33/145(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)

C01B33/145

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 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII), WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2005-298226 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 27 October 2005 (27.10.2005), claims 1, 5; paragraphs [0010], [0032], [0040], [0045], [0046], [0087], [0092] to [0094] (Family: none)	1-6
X	WO 2009/101974 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 20 August 2009 (20.08.2009), claim 1; paragraphs [0016], [0025], [0027], [0067], [0087] & US 2010/0311871 A1 & EP 2251304 A1 & CN 102066252 A & KR 10-2010-0138920 A & TW 200948716 A	1-6



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

05 June, 2012 (05.06.12)

Date of mailing of the international search report

19 June, 2012 (19.06.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/062924

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 5-345607 A (Tonen Chemical Corp.), 27 December 1993 (27.12.1993), claim 1; paragraphs [0010], [0011], [0013] (Family: none)	1, 2 3-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/062924

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention of claim 1 cannot be considered to be novel in the light of the inventions disclosed in document 1-3 respectively, and does not have a special technical feature.

Consequently, the inventions of claims 1-6 do not comply with the requirement of unity of invention.

Meanwhile, the inventions of claims 1-5 are relevant to a main invention group.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C01B33/145 (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 (I P C))

Int.Cl. C01B33/145

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII), WPI

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 2005-298226 A (三菱化学株式会社) 2005. 10. 27, 【請求項 1】、 【請求項 5】、段落【0010】、【0032】、【0040】、【0045】、 【0046】、【0087】、【0092】 - 【0094】 (ファミリーなし)	1 - 6
X	WO 2009/101974 A1 (日産化学工業株式会社) 2009. 08. 20, 【請求項 1】、段落【0016】、【0025】、【0027】、【0067】、【0087】 & US 2010/0311871 A1 & EP 2251304 A1 & CN 102066252 A & KR 10-2010-0138920 A & TW 200948716 A	1 - 6

☒ 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

0 5 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 9 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

小野 久子

4 G

4 0 3 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

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
X A	JP 5-345607 A (東燃化学株式会社) 1993. 12. 27, 【請求項 1】、段落【0010】、【0011】、【0013】 (ファミリーなし)	1, 2 3-6

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明は文献1－3それぞれに記載された発明に対して新規性が認められず、特別な技術的特徴を有さない。したがって、請求項1－6に係る発明は、発明の単一性の要件を満たしていない。

なお、請求項1－5に係る発明が主発明である。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。