

(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
2013 年 9 月 6 日(06.09.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/129093 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 33/145 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/053266
- (22) 国際出願日: 2013 年 2 月 12 日(12.02.2013)
- (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 2012-044687 2012 年 2 月 29 日(29.02.2012) JP
- (71) 出願人: 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 3 丁目 7 番地 1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 吉武 桂子(YOSHITAKE, Keiko); 〒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: 栗原浩之, 外(KURIHARA, Hiroyuki et al.); 〒1500012 東京都渋谷区広尾 1 丁目 3 番 1 5 号 岩崎ビル 6 階 栗原国際特許事務所 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, 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, PA, 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, AND METHOD OF MANUFACTURING SAID SILICA SOL DISPERSED IN ORGANIC SOLVENT

(54) 発明の名称: 有機溶媒分散シリカゾル及び有機溶媒分散シリカゾルの製造方法

(57) Abstract: This silica sol dispersed in an organic solvent contains silica particles, acid phosphate esters represented in formula (1) below, and an organic solvent, wherein, as measured by a dynamic light scattering method, the diameter of the dispersed silica particles is 10-250nm. $P=O((OCH_2CH_2)_nOR)_a(OH)_b$ (1) (In the formula, R represents a carbohydrate group with carbon number 1-18, n is an integer 0-3, a is an integer 1-2, and b is 3-a.)

(57) 要約: シリカ粒子と、下記式 (1) で表される酸性リン酸エステルと、有機溶媒とを含有し、前記シリカ粒子の動的光散乱法によって測定した分散粒子径が 10 ~ 250 nm である有機溶媒分散シリカゾルとする。 $P=O((OCH_2CH_2)_nOR)_a(OH)_b$ (1) (式中、R は炭素数 1 ~ 18 の炭化水素基を表し、n は 0 ~ 3 の整数であり、a は 1 ~ 2 の整数であり、b は 3 - a である。)



WO 2013/129093 A1

明 細 書

発明の名称：

有機溶媒分散シリカゾル及び有機溶媒分散シリカゾルの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、シリカ粒子を有機溶媒に分散させた有機溶媒分散シリカゾル及び有機溶媒分散シリカゾルの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 有機溶媒に例えば1000nm以下のコロイドサイズのシリカ粒子が分散した有機溶媒分散シリカゾルは、樹脂や樹脂原料、バインダーに添加してコーティングやナノコンポジットの用途に用いられ、樹脂やバインダーの透明性を損なわずにその強度、硬度、耐熱性、絶縁性や、その他の特性を改良できるナノフィラーとして広く用いられている。このような有機溶媒分散シリカゾルは、例えば水を分散媒とする水性シリカゾルの分散媒（水）を有機溶媒で置換する方法により製造される。この溶媒置換による製法は時間がかかり、低沸点の有機溶媒に置換する場合は、脱水するために多量の有機溶媒を使用する必要がある。また、非水溶性の有機溶媒に置換する場合は、水溶性溶媒分散ゾルを経由して置換をする必要があり、手間のかかるプロセスとなっている。

[0003] ここで、もしコロイドサイズのシリカ粉末を直接有機溶媒に分散することができれば、簡単に有機溶媒分散シリカゾルが得られるが、一般のシリカ粉末は凝集体を形成しており、何らかの機械的な粉碎を行う必要がある。しかしこのような機械的な粉碎で得られる有機溶媒分散シリカゾルは、シリカ粒子の有機溶媒中での分散安定性が悪いため、放置するとシリカ粒子が凝集して粘度が上昇してしまうという問題がある。また、粉碎以前のシリカ粒子の有機溶媒中での分散安定性が悪いため、製造時に原料シリカ粒子を所望の大きさまで粉碎する段階で、シリカ粒子が凝集して粘度が上昇し、粉碎し難くなってしまうことも問題である。例えば、塩化珪素をガス中で分解する気相

法で得られたシリカ粒子は、超音波分散機などの比較的マイルドな条件で溶媒に分散が可能であるが、粘度が上昇しやすく、特に高濃度で分散することが難しい。また、水ガラス（ケイ酸ナトリウム）を中和して析出させる沈降法で得られたシリカ粒子は、有機溶媒中で容易に沈降してしまうため、分散するためにはメディアを用いた粉碎が望ましいが、粉碎中や粉碎後に再凝集をし、安定なゾルを得るのが困難であった。

[0004] なお、極性溶媒中に湿式シリカを分散した分散液であって、該分散液中のシリカ濃度が22重量%以上であり、且つ、シリカ粒子の平均粒子径が0.5 μm未満であり、該分散液のpHが3～5の範囲である湿式シリカ分散液が開示されている（特許文献1参照）。しかしながら、特許文献1はpHを規定するものであるため有機溶媒ではなく水を溶媒とするシリカゾルについての技術であり、有機溶媒にシリカを分散するものではない。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2004-331479号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 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より、分散安定性に優れた有機溶媒分散シリカゾル及び有機溶媒分散シリカゾルの簡便な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

[0007] 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、シリカ粒子と、下記式（1）で表される酸性リン酸エステルと、有機溶媒とを含有し、前記シリカ粒子の動的光散乱法によって測定した分散粒子径が10～250 nmであることを特徴とする。

[0008]
$$P=O\left((OCH_2CH_2)_nOR\right)_a(OH)_b \quad (1)$$

（式中、Rは炭素数1～18の炭化水素基を表し、nは0～3の整数であり

、 a は1～2の整数であり、 b は $3 - a$ である。)

[0009] また、前記シリカ粒子の表面に少なくとも一種の珪素有機基が結合していてもよい。

[0010] また、前記有機溶媒が、アルコール、ケトン、エーテル、エステル及び炭化水素から選択される少なくとも一種であることが好ましい。

[0011] 本発明の他の態様は、原料シリカ粒子を有機溶媒中で粉砕する工程と、下記式(1)で表される酸性リン酸エステルを添加する工程とを有することを特徴とする有機溶媒分散シリカゾルの製造方法にある。

[0012]
$$P=O \left((OCH_2CH_2)_nOR \right)_a (OH)_b \quad (1)$$

(式中、 R は炭素数1～18の炭化水素基を表し、 n は0～3の整数であり、 a は1～2の整数であり、 b は $3 - a$ である。)

[0013] また、有機珪素化合物を添加する工程を有していてもよい。

[0014] そして、前記式(1)で表される酸性リン酸エステルを添加する工程が、前記原料シリカ粒子を有機溶媒中で粉砕する工程が終了する前に行われることが好ましい。

[0015] また、前記原料シリカ粒子を有機溶媒中で粉砕する工程の後、前記式(1)で表される酸性リン酸エステルを添加する工程を行ってもよい。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、分散安定性に優れ、シリカ粒子の凝集が抑制された有機溶媒分散シリカゾルを提供することができる。また、粉砕時のシリカ粒子の凝集や有機溶媒分散シリカゾルを放置した時のシリカ粒子の凝集を抑制することができる。

発明を実施するための形態

[0017] 本発明の有機溶媒分散シリカゾルは、シリカ粒子を有機溶媒に分散させたゾル状態のシリカ粒子分散液であり、シリカ粒子と、上記式(1)で表される酸性リン酸エステルと、有機溶媒とを含有し、このシリカ粒子の動的光散乱法によって測定した分散粒子径が10～250nmであることを特徴とする。

[0018] 有機溶媒分散シリカゾルが含有するシリカ粒子に特に限定はなく、湿式法や乾式法で得られたシリカ粒子そのものでもよく、また、これら湿式法や乾式法等で得られたシリカ粒子を原料としこの原料シリカ粒子をさらに粉碎したものでよい。湿式法としては、水ガラス（ケイ酸ナトリウム）を酸等で中和してシリカ粒子を析出させる沈降法が挙げられる。また、乾式法としては、塩化珪素などをガス中で分解してシリカ粒子を得る気相法が挙げられる。沈降法で得られたシリカ粒子の市販品としては、EVONIC製のSIPERNAT、CARPLEX、トクヤマ製のトクシール、ファインシール、東ソー・シリカ製のニップシール、PPG製のHi-Sil等が挙げられる。また、気相法で得られたシリカ粒子の市販品としては、EVONIC製のAerosil、Cabot製のCab-O-Sil、トクヤマ製のレオロシール等が挙げられる。また、シリカを主成分とした混合酸化物の粒子も用いることができる。また、有機溶媒との親和性を向上させるために、表面にメチル基、オクチル基、メタクリル基、フェニル基、アミノ基等の有機基と珪素とを含有する珪素有機基を導入し、親有機基を有するようにしたシリカ粒子を用いてもよい。

[0019] 本発明の有機溶媒分散シリカゾルが含有するシリカ粒子の粒子径は、例えば、動的光散乱法による分散粒子径（光強度平均径）は10～250nmである。

[0020] また、シリカ粒子の配合割合は特に限定されないが、例えば、固形分濃度（すなわちシリカ粒子濃度）が5～50質量%の有機溶媒分散シリカゾルとすることができる。また、固形分濃度が5～50質量%という高濃度の有機溶媒分散シリカゾルとしても、本発明においては分散安定性に優れている。

[0021] また、酸性リン酸エステルとは、リン酸モノエステルまたはリン酸ジエステルである。上記式（1）で表される酸性リン酸エステルを添加することにより、分散安定性に優れた有機溶媒分散シリカゾルとなる。分散安定性に優れているため、製造後長期間（例えば1ヶ月以上）放置してもシリカ粒子の凝集を抑制することができる。また、シリカ粒子の凝集が抑制されているた

め、この有機溶媒分散シリカゾルは、凝集粒子が少なく透明性に優れた樹脂膜等の充填剤や、コーティング剤となる。また、詳しくは後述するが、シリカ粒子の分散安定性が優れているので、粉碎時のシリカの凝集が抑制されることにより粘度の上昇が抑制されるため、粉碎効率を向上することができ、容易に有機溶媒分散シリカゾルを製造することができる。なお、上記式（１）で表される酸性リン酸エステルではなく、リン酸トリエステルやリン酸を用いた場合は、後述する比較例に示すように、分散安定性に優れシリカ粒子の凝集が抑制されるという本発明の効果を発揮することはできない。

[0022] このように上記式（１）で表される酸性リン酸エステルを添加することにより、有機溶媒分散シリカゾルの分散安定性が良好になる、すなわち、有機溶媒中のシリカ粒子の分散安定性が良好になる理由は不明だが、有機溶媒分散シリカゾルに含有されシリカ粒子の凝集の核となりうる多価金属等の不純物のカチオンサイトに、上記式（１）で表される酸性リン酸エステルが吸着等して、不純物が凝集の核となることを抑制しているものと推測される。なお、これら不純物は、シリカ粒子の原料に由来するものや、粉碎時に粉碎メディア、容器等から混入するものと推測される。また、この不純物は、上記式（１）で表される酸性リン酸エステルによって、有機溶媒分散シリカゾルから除去されるわけではなく、含有されたままである。

[0023] 上記式（１）において、Rは、直鎖状の炭化水素基でも、分岐状の炭化水素基でもよい。エチレンオキサイド鎖（ OCH_2CH_2 ）の数、すなわちnは、上述したように0～3であり、0～1が更に好ましく、エチレンオキサイド鎖を有しないものが最も好ましい。なお、エチレンオキサイド鎖が長い場合、すなわち、nが4以上である場合は、分散安定性が悪くなる。

[0024] 上記式（１）で表される酸性リン酸エステルの具体例としては、リン酸モノメチル、リン酸モノエチル、リン酸モノイソプロピル、リン酸モノブチル、リン酸モノヘキシル、リン酸モノオクチル、リン酸モノ2エチルヘキシル、リン酸モノデシル、リン酸モノドデシル、リン酸モノフェニルやリン酸モノベンジル等のリン酸モノアルキルエステルや、リン酸ジメチル、リン酸ジ

エチル、リン酸ジイソプロピル、リン酸ジブチル、リン酸ジヘキシル、リン酸ジオクチル、リン酸ジ2エチルヘキシル、リン酸ジデシル、リン酸ジドデシル、リン酸ジフェニルやリン酸ジベンジル等のリン酸ジアルキルエステルが挙げられる。

[0025] 上記式(1)で表される酸性リン酸エステルは、1種類でもよいが、2種以上を混合して用いてもよい。なお、一般的に市販されている酸性リン酸エステルは、製法上の理由からリン酸モノアルキルエステル及びリン酸ジアルキルエステルの混合物であるものが多い。市販されている上記式(1)で表される酸性リン酸エステルとしては、SC有機化学株式会社製のPhoslex A-1 (Methyl acid phosphate)、A-2 (Ethyl acid phosphate)、A-3 (Isopropyl acid phosphate)、A-4 (Butyl acid phosphate)、A-8 (2-Ethylhexyl acid phosphate)、A-10 (Isodecyl acid phosphate)、A-12 (Lauryl acid phosphate)、A-13 (Tridecyl acid phosphate)、A-18 (Stearyl acid phosphate)、A-18D (Oleyl acid phosphate)、A-180L (Isostearyl acid phosphate)、A-208 (Di-2-ethylhexyl acid phosphate)、東邦化学工業株式会社製のリン酸アルキルエステル、具体的には、SM-172 (アルキル基はC8であり、分岐している。)、GF-339 (アルキル基はC6~C10)、GF-199 (アルキル基はC12)、GF-185 (アルキル基はC13であり、分岐している。))や、フォスファノール ML-200 (アルキル基はC12)、フォスファノール ED-200 (アルキル基はC8であり、分岐し、また、エチレンオキサイド鎖(OCH_2CH_2)が1つ付いている)等のフォスファノールが挙げられる。

[0026] 上記式(1)で表される酸性リン酸エステルの配合割合は特に限定されな

いが、例えば、有機溶媒分散シリカゾルが含有するシリカ粒子固形分に対して0.2～10質量%程度が好ましく、さらに好ましくは0.5～5質量%である。

[0027] また、上記式(1)で表される酸性リン酸エステルの配合割合は、有機溶媒分散シリカゾルと同じ質量の水を混合して作製した混合液のpHによって管理することもできる。具体的には、有機溶媒分散シリカゾルの有機溶媒が水溶性の場合は、有機溶媒分散シリカゾルに同じ質量の水を混合して作製した混合液のpHが3.0～6.5の範囲内となる量の上記式(1)で表される酸性リン酸エステルを配合することが好ましい。また有機溶媒分散シリカゾルの有機溶媒が非水溶性の場合は、有機溶媒分散シリカゾルに同じ質量のメタノールおよび同じ質量の水を混合して作製した混合液のpHが3.0～6.5の範囲内となる量の上記式(1)で表される酸性リン酸エステルを配合することが好ましい。ここで、本発明の有機溶媒分散シリカゾルは、水を分散媒としないため、実質的に水を含有しない。具体的には、本発明の有機溶媒分散シリカゾルは水を含んでいたとしても、シリカ粒子が吸着した大気中の水由来のみであるため、例えば、水分量は5質量%以下である。したがって、本発明の有機溶媒分散シリカゾルは、pHは測定できないものである。そこで、上述したように、同質量の水等を混合して作製した混合液のpHを求める。なお、このように本発明の有機溶媒分散シリカゾルに同質量の水等を混合して求めたpHは、当然本発明の有機溶媒分散シリカゾル自体のpHではない。

[0028] 本発明の有機溶媒分散シリカゾルが含有する有機溶媒としては、アルコール、ケトン、エーテル、エステルや炭化水素が挙げられる。アルコールとしては、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、2-ブタノール、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、1-ペンタノール、1-ヘキサノール、1-オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、アリルアルコール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール、1,2-エタンジオール、1,2-プロパンジオール、

2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-プロポキシエタノール、2-(メトキシエトキシ)エタノール、1-メトキシ2-プロパノール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジアセトンアルコール、エチルカルビトール、ブチルカルビトール等が挙げられる。ケトンとしては、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、2-ヘキサノン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン、4-ヘプタノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン等が挙げられる。エーテルとしては、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、1,2-ジオキシエタン等が挙げられる。エステルとしては、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、ギ酸ブチル、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、 γ -ブチロラクトン、メタクリル酸メチル、イソブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、トリフルオロエチルアクリレート、メタクリル酸グリシジル等が挙げられる。炭化水素としては、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、スチレンや、ジクロロメタン、トリクロロエチレン等のハロゲン化炭化水素等が挙げられる。有機溶媒は、1種類でもよいが、2種以上を混合して用いてもよい。

[0029] 本発明の有機溶媒分散シリカゾルは、シリカ粒子と有機溶媒との親和性を向上させるために、シリカ粒子と反応する有機珪素化合物を含有していても良い。このような化合物の例としては、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、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、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン

、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、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、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トリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、p-スチリ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、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N-2-（アミノエチル）-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2-（アミノエチル）-3-アミノプロピルメチルトリメトキシシラン、N-2-（アミノエチル）-3-アミノプロピルメチルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-（1，3-ジメチル-2-ブチリデン）プロピルアミン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビス（トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等のアルコキシシラン類、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、3-グリシドキシプロピルペンタメチルジシロキサン類などが挙げられる。このような有機珪素化合物を含有させる場合は、例えば有機溶媒分散シリカゾルが含有するシリカ粒子の固形分に対して1～20質量%程度とすればよい。

[0030] また、本発明の有機溶媒分散シリカゾルは、各種界面活性剤や、アルコキシシラン類等を含有していてもよい。

[0031] このような有機溶媒分散シリカゾルは、例えば、原料シリカ粒子を有機溶

媒中で粉砕する工程と、上記式（１）で表される酸性リン酸エステルを添加する工程とを有する製造方法によって製造することができる。また、さらに、有機珪素化合物を添加する工程を有していてもよい。

[0032] 上記原料シリカ粒子を有機溶媒中で粉砕する工程と、上記式（１）で表される酸性リン酸エステルを添加する工程とは任意の順序で行ってよいが、より好ましくは、上記製造方法において、上記式（１）で表される酸性リン酸エステルを添加する工程を、原料シリカ粒子を有機溶媒中で粉砕する工程で行うことによって製造することができる。具体的には、沈降法等の湿式法や乾式法で得られたシリカ粒子を原料シリカ粒子とし、この原料シリカ粒子を有機溶媒中で粉砕する。そして粉砕工程が完了する前に、上記式（１）で表される酸性リン酸エステルを添加する。

[0033] 上記式（１）で表される酸性リン酸エステルを添加する時期は特に限定されず、原料シリカ粒子の粉砕前に添加する、すなわち、有機溶媒に上記式（１）で表される酸性リン酸エステルと原料シリカ粒子とを同時または順に添加した後、原料シリカ粒子を粉砕するようにしてもよい。また、原料シリカ粒子の粉砕の途中で上記式（１）で表される酸性リン酸エステルを添加する、すなわち、ある程度原料シリカ粒子を粉砕してスラリー状態にした後に上記式（１）で表される酸性リン酸エステルを添加しその後さらにシリカ粒子を粉砕するようにしてもよい。粉砕の途中で上記式（１）で表される酸性リン酸エステルを添加することによって、粉砕により上昇していた粘度を低下させることができる。

[0034] ここで、上記式（１）で表される酸性リン酸エステルを添加せずに原料シリカ粒子を有機溶媒中で粉砕すると、原料シリカ粒子、粉砕メディアや粉砕容器等から混入し凝集の核となる不純物や、通常粉砕により発生した衝突エネルギー等が原因となって、粉砕中にシリカ粒子が凝集して粘度が高くなり、粉砕し難くなる。特に、シリカ粒子が高濃度の場合にこの凝集が顕著になる。しかしながら、上記の製造方法においては、上記式（１）で表される酸性リン酸エステルを添加しているため、シリカ粒子の凝集が抑制される。し

たがって、シリカ粒子が高濃度であっても、粉碎中の粘度の上昇が抑制され、粉碎効率を向上させることができ、容易に粉碎することができる。

[0035] 原料シリカ粒子を粉碎する方法は特に限定されないが、例えば、ビーズミル等のメディアを用いた粉碎機、超音波分散、圧力ホモジナイザーなど、一般的な粉碎機で粉碎することができる。沈降法等の湿式法で得られた原料シリカ粒子を粉碎する場合は、メディアを用いた粉碎機等の高エネルギーで粉碎する粉碎機を使用することが好ましい。

[0036] 粉碎は、容器に有機溶媒、上記式（１）で表される酸性リン酸エステル及び原料シリカ粒子を添加して混合することによりスラリーを作製しその後上述したような粉碎機で粉碎するバッチ式でもよく、また、スラリーを予め作製せず、上述したような粉碎機に有機溶媒、上記式（１）で表される酸性リン酸エステル及び原料シリカ粒子を添加して粉碎すると共にスラリー化する循環式でもよい。

[0037] 原料シリカ粒子の粒子径や比表面積は限定されないが、例えば、窒素吸着法またはシアーズ滴定法（Anal. Chem. Vol. 28, No. 12, 1956）で測定した比表面積が $30 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。

[0038] このように、粉碎前または粉碎の途中で上記式（１）で表される酸性リン酸エステルを添加した有機溶媒中で原料シリカ粒子を粉碎することにより、粉碎効率が高く、容易に、有機溶媒分散シリカゾルを得ることができる。そして、得られた有機溶媒分散シリカゾルは、分散安定性に優れているため、長期間放置しても、シリカ粒子の凝集が抑制される。

[0039] また、原料シリカ粒子を有機溶媒中で粉碎する工程の後に、上記式（１）で表される酸性リン酸エステルを添加する工程を行う製造方法によって、本発明の有機溶媒分散シリカゾルを製造してもよい。原料シリカ粒子を有機溶媒中で粉碎する工程については、上記と同じであるが、粉碎前または粉碎の途中で上記式（１）で表される酸性リン酸エステルを添加しない場合は、シリカ粒子が凝集し易いため、シリカ粒子の濃度を低くする等の対応が必要である。そして、原料シリカ粒子を粉碎する工程の後に、上記式（１）で表さ

れる酸性リン酸エステルを添加する。粉碎した後に上記式（１）で表される酸性リン酸エステルを添加しても、得られる有機溶媒分散シリカゾルの分散安定性は良好になり、その後長期間放置しても、シリカ粒子の凝集を抑制することができる。

[0040] なお、有機珪素化合物等のその他の添加剤の添加時期は特に限定されず、粉碎の前または粉碎の途中で添加することができる。

実施例

[0041] 以下、実施例に基づいてさらに詳述するが、本発明はこの実施例により何ら限定されるものではない。

〔実施例１〕

容量５００ｍｌ、直径７０ｍｍのポリ容器に、原料シリカ粒子として表１に記載する沈降法で得られたシリカパウダーaを４１．１ｇ、有機溶媒として２－プロパノール（以下IPAとも記載する。）を１５０ｇ、酸性リン酸エステルとして表２に記載する酸性リン酸エステルP３－１を０．６０ｇ、粉碎メディアとして直径１～１．５ｍｍソーダライムガラスビーズを１８０ｇ入れ、回転数１３０ｒｐｍで７２時間粉碎後、ビーズをろ別し、IPA分散シリカゾル（有機溶媒分散シリカゾル）を得た。用いたシリカパウダーの物性を表１に、用いた酸性リン酸エステルを表２に、また、シリカゾルの配合割合を表３に示す。

[0042] なお、表１において、固形分は、シリカパウダーを８００℃で３０分間焼成して求めた。また、比表面積は、以下に記載するシアーズ滴定法により求めた。具体的には、まず、固形分として１．５０ｇのパウダーを２００ｍｌビーカーに採取し、約１００ｍｌの純水を加えてスラリーとした後、３０ｇのNaClを添加して溶解した。次に、１N-HClを添加してスラリーのpHを約３に調整した後、スラリーが１５０ｍｌになるまで純水を加えた。このスラリーに対して２５℃で０．１N-NaOHでpH滴定を行い、pHを４．００から９．００に上げるのに必要な０．１N-NaOH溶液の容量V（ｍｌ）を測定し、下記のシアーズの式（２）によって比表面積を求めた

。

$$\text{比表面積 (m}^2/\text{g)} = 32 \times V(\text{ml}) - 25 \dots (2)$$

[0043] そして、シリカパウダーの平均粒子径は、島津製作所製レーザー回折式粒度分布測定装置SALD-7000で測定したメディアン径とした。分散媒は純水を用い、粒子の屈折率は $1.45 - 0.10i$ を用いて求めた。また、シリカパウダーのpHは、シリカパウダーに対し質量基準で9.0倍の純水を添加して作製したスラリーについて測定した。

[0044] また、表2に記載された酸性リン酸エステルは、全て上記式(1)で表される化合物であるリン酸モノエステルとリン酸ジエステルの混合物であり、式(1)におけるR及びnは、表2に記載するとおりである。また、表2において、第1酸価は、表2の酸性リン酸エステル(下記式における「サンプル」)を水に溶解して得られる水溶液を、 $1/10\text{N}$ のNaOHで滴定し、滴定の第1等量点より以下の式で計算した。

$$\text{第1酸価} = 0.1\text{N} - \text{NaOH溶液 (ml)} / \text{サンプル (g)} \times 56.1 / 10$$

[0045] 得られたIPA分散シリカゾルは、 800°C で30分間焼成して求めた固形分は19.6質量%、カールフィッシャー滴定法による水分は1.7質量%、B型粘度計で測定した 20°C における粘度は $14.0\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、動的光散乱法による分散粒子径は 212 nm であった。なお、動的光散乱法による分散粒子径は、シリカゾルを分散媒と同じ溶媒で体積基準で100倍に希釈し、Malvern Instruments製のZetasizer Nanoで測定した平均粒子径(Z-Average)である。また、得られたIPA分散シリカゾルに水を、質量比でIPA分散シリカゾル：水=1：1になるように添加して作製した溶液をpHメーターで測定したところ、pHは3.5であった。

[0046] また、このIPA分散シリカゾルの保存安定性を確認するために、シリカゾルをガラス瓶に密閉し 50°C で28日静置する加温促進試験を実施した。この結果、 50°C で28日静置した後のIPA分散シリカゾルは、沈降、粘

度上昇、分散粒子径の上昇は認められなかった。50℃で28日静置した後のIPA分散シリカゾルの粘度及び分散粒子径を表4に示す。

[0047] 〔実施例2～9〕

シリカパウダーの種類及び配合割合、酸性リン酸エステルの種類及び配合割合や、有機溶媒の種類及び配合割合を表3に示すようにした以外は、実施例1と同様の操作を行って、有機溶媒分散シリカゾルを得て、物性の測定及び加温促進試験を実施した。なお、実施例4～9については、粉碎工程の前に、メチルトリメトキシシランを表3に示す配合割合で添加した。また、後述する実施例及び比較例において、有機溶媒としてIPAのかわりにメチルエチルケトン（以下MEKとも記載する）を用いた場合は、MEK分散シリカゾルと同質量の水と同質量のメタノールを添加した溶液のpHをpHメーターで測定し、その結果を表4に記載する。

[0048] 〔比較例1～2〕

酸性リン酸エステルを添加せず、また、シリカパウダーの種類及び配合割合や、有機溶媒の種類及び配合割合を表3に示すようにした以外は、実施例1と同様の操作を行って、有機溶媒分散シリカゾルを得て、物性の測定及び加温促進試験を実施した。

[0049] 〔実施例10〕

スラリータンク付のビーズミル（寿工業（株）製 アベックスミル015 粉碎室容量150ml）に直径0.2mmのソーダライムビーズを100ml充填し、メチルエチルケトン 508gを添加し、粉碎機（ビーズミル）を周速6m/sで循環運転しながら、シリカパウダーc 87gを2分間で添加した。次に、酸性リン酸エステルP8-1を2.45g添加した後、さらにシリカパウダーc 87gを4分間で添加し、次いでメチルトリメトキシシランを16.0g添加し、周速8m/sに上げて180分間粉碎を行って、MEK分散シリカゾル（有機溶媒分散シリカゾル）を得た。用いたシリカパウダーの物性を表1に、用いた酸性リン酸エステルを表2に、また、シリカゾルの配合割合を表3に示す。

[0050] 得られたMEK分散シリカゾルは、固形分24.2質量%、水分1.5質量%、粘度5.1 mPa・s、pH 5.4、分散粒子径123 nmであった。また、このMEK分散シリカゾルを50℃で28日間静置した後、再測定を行ったところ、粘度は5.0 mPa・s、分散粒子径は120 nmであった。なお、各値の測定は、実施例1と同様の方法で行った。

[0051] [実施例11]

実施例10と同じスラリータンク付のビーズミルに0.2 mmのソーダライムビーズを100 ml充填し、シリカパウダーb 332.7 gをメチルエチルケトン874.2 gと混合して作製したスラリーを、この粉碎機（ビースミル）に添加し、循環しながら周速8 m/sで180分間粉碎を行って、MEK分散液を得た。このMEK分散液200 gに酸性リン酸水素ジブチルP4-1を1.00 g添加し、MEK分散シリカゾル（有機溶媒分散シリカゾル）を得た。

[0052] 得られたMEK分散シリカゾルは、固形分22.5質量%、水分1.2質量%、粘度18.6 mPa・s、pH 4.2、分散粒子径140 nmであった。また、このMEK分散ゾルは、室温で1ヶ月静置後も粘度、分散粒子径の変化はなかった。室温で1ヵ月静置した後の粘度及び分散粒子径を表4に示す。なお、各値の測定は、実施例1と同様の方法で行った。

[0053] [実施例12]

実施例10と同じスラリータンク付のビーズミルに0.2 mmのソーダライムビーズを100 ml充填し、メチルエチルケトン1353 gを粉碎機（ビースミル）に添加し、周速6 m/sで循環運転しながら、シリカパウダーe 280 gを5分間かけて添加した。次に、酸性リン酸エステルP8-2を6.7 g添加した後、さらにシリカパウダーe 270 gを30分かけて添加し、次いでメチルトリメトキシシランを40.0 g添加し、周速8 m/sに上げて360分間粉碎を行って、MEK分散シリカゾルを得た。

[0054] 得られたMEK分散シリカゾルは、固形分27.2質量%、水分1.7質量%、粘度6.7 mPa・s、pH 4.5、分散粒子径118 nmであっ

た。このMEK分散ゾルを50℃で28日間静置した後、再分析を行ったところ、粘度は6.3 mPa・s、分散粒子径は117 nmであった。

[0055] [実施例13]

実施例10と同じスラリータンク付のビーズミルに0.2 mmのソーダライムビーズを100 ml充填し、メチルエチルケトン400 gを粉砕機（ビーズミル）に添加し、周速8 m/sで循環運転しながら、シリカパウダーe 96.0 gを30分間かけて添加した。次に、酸性リン酸エステルP8-2を2.4 g添加した後、さらにシリカパウダーe 50 gを10分間かけて添加し、次いでメチルトリメトキシシランを14.0 g添加し、さらにシリカパウダーeを46.0 gを14分間かけて添加した後、160分間粉砕を行って、MEK分散シリカゾルを得た。

[0056] 得られたMEK分散シリカゾルは、固形分30.5質量%、水分1.3質量%、粘度11.9 mPa・s、pH 4.7、分散粒子径123 nmであった。このMEK分散ゾルを50℃で28日間静置した後、再分析を行ったところ、粘度は11.2 mPa・s、分散粒子径は122 nmであった。

[0057] [実施例14]

実施例1で用いたポリ容器に、原料シリカ粒子として気相法で得られたシリカ粒子（EVONIC製のAerosil #130）を28.1 g、有機溶媒としてMEKを187 g、酸性リン酸エステルとして表2に記載する酸性リン酸エステルP8-2を0.36 g、メチルトリメトキシシランを2.87 g、粉砕メディアとして直径1～1.5 mmソーダライムガラスビーズを180 g入れ、回転数130 rpmで72時間粉砕後、ビーズをろ別し、MEK分散シリカゾル（有機溶媒分散シリカゾル）を得た。

[0058] 得られたMEK分散シリカゾルは、固形分16.4質量%、水分0.02質量%、粘度8.5 mPa・s、pH 3.2、分散粒子径160 nmであった。このMEK分散シリカゾルを50℃で28日間静置した後、再分析を行ったところ、粘度は7.5 mPa・s、分散粒子径は163 nmであった。

[0059] [比較例 3]

実施例 11 で得た粉碎後の MEK 分散液に、酸性リン酸エステルを添加せず室温で静置したところ、2 週間後には粘度は $2760 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ まで増加した。

[0060] [比較例 4]

実施例 11 で得た粉碎後の MEK 分散液 200 g にリン酸トリブチル 1.0 g を添加した。得られたリン酸トリブチル添加 MEK 分散液に同質量の水及び同質量のメタノールを添加して得た溶液の pH は 7.4 であった。また、得られたリン酸トリブチル添加 MEK 分散液を、室温で静置したところ、2 週間後には、粘度は $2180 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ まで増加した。

[0061] [比較例 5]

実施例 11 で得た粉碎後の MEK 分散液 200 g に、 85% リン酸 0.6 g を添加したところ、添加直後に粘度が増加し、ペースト状となった。なお、得られたリン酸添加 MEK 分散液に同質量の水及び同質量のメタノールを添加して得た溶液の pH は 4.0 であった。

[0062] [比較例 6]

実施例 1 で用いたポリ容器に、シリカパウダー e を 44.0 g 、有機溶媒として IPA を 145.3 g 、 10.0% 塩酸水溶液を 0.7 g 、粉碎メディアとして直径 $1 \sim 1.5 \text{ mm}$ ソーダライムガラスビーズを 180 g 入れ、回転数 130 rpm で 72 時間粉碎後、ビーズをろ別し、IPA 分散シリカゾル（有機溶媒分散シリカゾル）を得た。

[0063] 得られた IPA 分散シリカゾルは、固形分 21.2 質量%、水分 2.1 質量%、粘度 $38 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、pH 3.2 、分散粒子径 220 nm であった。この IPA 分散ゾルを 50°C で静置したところ、7 日後に容器の下部にシリカ粒子の一部が沈降し、振っても再分散できなくなった。また 28 日間静置した後、上部を回収し再分析を行ったところ、粘度は $51 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、分散粒子径は 235 nm であった。

[0064] [比較例 7]

実施例 10 と同じスラリータンク付のビーズミルに直径 0.2 mm のソーダ石灰ビーズを 100 ml 充填し、メチルエチルケトン 52.6 g を粉碎機（ビーズミル）に添加し、周速 8 m/s で循環運転しながら、シリカパウダー e 78.0 g を 16 分間かけて添加した。次に、酸性リン酸エステル P13-3 を 7.4 g 添加した後、さらにシリカパウダー e 70 g を 8 分かけて添加したところで、スラリーの粘度が著しく増大してスラリーの循環が行えなくなったため、粉碎を中止した。この時のスラリーの固形分は 20.2 質量%であり、このスラリーと同質量の水と同質量のメタノールを添加した溶液の pH は 3.5 であった。

[0065] これらの結果、上記式（1）で表される酸性リン酸エステルを添加した実施例 1～14 は、全て分散安定性に優れ、28 日放置後も沈降、粘度上昇、分散粒子径の上昇は認められなかった。一方、上記式（1）で表される酸性リン酸エステルを添加しなかった比較例 1～3、トリリン酸エステルを添加した比較例 4、リン酸を添加した比較例 5、塩酸を添加した比較例 6 では、放置すると、シリカ粒子が凝集したためか、粘度が実施例に比べて著しく高くなり、分散安定性が悪かった。

[0066] また、上記式（1）で表される酸性リン酸エステルが添加された有機溶媒中で原料シリカ粒子を粉碎した実施例 1～10 及び実施例 12～14 では、比較例 1～7 と比べて、粉碎中の粘度の上昇が抑制され、容易に粉碎することができた。なお、エチレンオキサイド鎖の長い酸性リン酸エステルを用いた比較例 7 では、粉碎中のスラリーの安定化効果が不足し、ゾルの製造ができなかった。

[0067]

[表1]

	シリカ [°] ウタ [°] - a	シリカ [°] ウタ [°] - b	シリカ [°] ウタ [°] - c	シリカ [°] ウタ [°] - d	シリカ [°] ウタ [°] - e
表面処理	なし	フェニル基	なし	なし	なし
固形分 (800℃) (質量%)	91.6	91.9	92.6	98.7	91.5
比表面積 (m ² /g)	316	233	242	131	329
平均粒子径 (μm)	16	24	16.9	40.4	17.4
pH (10質量%スラリー)	7.4	7.8	6.9	5.4	6.3
Na ₂ O含有量 (質量%)	0.69	0.67	0.25	0.27	0.31
Al ₂ O ₃ 含有量 (質量%)	0.56	0.57	0.32	0.52	0.36
CaO含有量 (質量%)	0.04	0.05	0.05	0.03	0.04

[0068] [表2]

記号	酸性リン酸エステル of 名称	R	n	第1酸価 (mL/g)
P3-1	Phoslex A-3 (SC有機化学 (株) 製)	イソ [°] ロビ [°] ル	0	343
P4-1	リン酸水素ジ [°] ブ [°] ル (関東化学 (株) 製) (P=O (OC ₄ H ₉) ₂ (OH))	ブ [°] ル	0	306
P8-1	Phoslex A-8 (SC有機化学 (株) 製)	2-エチルヘキシル	0	209
P8-2	SM-172 (東邦化学工業 (株) 製)	炭素数8の 分岐状アルキル基	0	224
P8-3	ED-200 (東邦化学工業 (株) 製)	炭素数8の 分岐状アルキル基	1	180
P13-1	GF-185 (東邦化学工業 (株) 製)	炭素数13の 分岐状アルキル基	0	160
P13-2	フォスファノールRS-410 (東邦化学工業 (株) 製)	炭素数13の 分岐状アルキル基	3	105
P13-3	フォスファノールRS-710 (東邦化学工業 (株) 製)	炭素数13の 分岐状アルキル基	10	82

[0069]

[表3]

		実施 例 1	実施 例 2	実施 例 3	実施 例 4	実施 例 5	実施 例 6	実施 例 7	実施 例 8	実施 例 9	比較 例 1	比較 例 2	実施 例 10	実施 例 11	実施 例 12	実施 例 13	実施 例 14
仕込み量 (g)	シリカゲル	41.1	44.4	—	40.9	—	—	—	—	—	44.6	—	—	—	—	—	—
	a	—	—	44.5	—	—	—	—	—	—	—	44	—	55.1	—	—	—
	b	—	—	—	—	41.6	42.0	41.8	—	—	—	—	174	—	—	—	—
	c	—	—	—	—	—	—	—	38.7	—	—	—	—	—	—	—	—
	d	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	e	—	—	—	—	—	—	—	—	44.0	—	—	—	—	550	192	—
	Aerosil	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	28.1
	IPA	150	154	—	—	—	—	—	—	—	154	—	—	—	—	—	—
	有機溶媒	—	—	155	140	145.8	145.8	144.9	147.3	141.2	—	153.6	508	144.9	1353	400	187
	MEK	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	リン酸エステル	0.60	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	P3-1	—	2.01	1.00	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.00	—	—	—
	P4-1	—	—	—	0.90	—	—	—	0.59	—	—	—	2.45	—	—	—	—
	P8-1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	P8-2	—	—	—	—	0.51	—	—	—	—	—	—	—	—	6.7	2.4	0.36
	P8-3	—	—	—	—	—	0.68	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	P13-1	—	—	—	—	—	—	0.70	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	P13-2	—	—	—	—	—	—	—	—	1.05	—	—	—	—	—	—	—
	メチルトリメチシラン	—	—	—	3.6	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	—	—	16.0	—	40.0	14.0	2.87

[0070]

[表4]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	比較例 1	比較例 2	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14
物性																
固形分	質量%	19.6	20.6	20.1	21.0	21.1	21.1	21.2	21.2	21.9	20.6	24.2	22.5	27.2	30.5	16.4
水分	質量%	1.7	1.7	1.2	1.2	0.99	1.0	1.0	0.04	1.2	1.8	1.5	1.2	1.7	1.3	0.02
粘度	mPa・s	14.0	25.0	5.8	3.5	4.7	5.2	4.6	4.4	18.4	37.2	5.1	18.6	6.7	11.9	8.5
pH(水等を混合)		3.5	3	3.4	4.5	4.4	4.3	4.8	3.4	4.1	7.5	5.4	4.2	4.5	4.7	3.2
分散粒子径	nm	212	230	131	122	125	129	128	142	169	220	123	140	118	123	160
50℃で	粘度	mPa・s	13.5	18.9	6.0	3.5	5.0	5.9	4.4	17.3	69.2	5.0	17.0	6.3	11.2	7.5
28日後*	分散粒子径	nm	215	233	134	126	129	129	143	169	246	120	140	117	122	163

*実施例 1 1 においては、室温で 1 ヶ月静置後の粘度及び分散粒子径

[0071]

[実施例 1 5]

UV（紫外線）硬化性樹脂であるペンタエリスリトールトリアクリレート（日本化薬（株）製KAYARAD PET3A）100質量部に対し、実施例12で得られたMEK分散シリカゾル（有機溶媒分散シリカゾル）を、シリカ固形分として0質量部、25質量部又は50質量部混合し、さらに重合開始剤（イルガキュア184）を5質量部混合した。得られた混合物を、PET（ポリエチレンテレフタレート）フィルム（東洋紡コスモシャイン製A4100、125 μ m）にワイヤーバー#9（WET膜厚20.6 μ m）で塗布した。これを50℃ホットプレート上で10分乾燥後、UVを照射して硬化させた。得られたフィルムの全光線透過率及びヘイズをTOKYO DENSHOKU, SPECTRAL HAZE METER, TCH3DPK-MKIIにて測定した。また、得られたフィルムの鉛筆硬度を測定した。また、用いたPETフィルムについても、上記の方法で全光線透過率及びヘイズを測定した。結果を表5に示す。

[0072] 〔実施例16〕

UV硬化性樹脂として、UA-306H（共栄社化学株式会社製、ペンタエリスリトールトリアクリレートヘキサメチレンジイソシアネート ウレタンプレポリマー）100質量部をMEK43質量部に溶解した液を用いた以外は、実施例15と同様の操作を行った。

[0073] 表5に示すように、本発明の有機溶媒分散シリカゾルは分散性に優れているため、実施例15及び16も、高い透明性を有していた。また、フィルム等のハードコート剤として十分な硬度を有していた。また、実施例12のかわりに酸性リン酸エステルを添加しない比較例1～5の有機溶媒分散シリカゾルを用いると、比較例1～5の有機溶媒分散シリカゾルはシリカ粒子が凝集し粘度が高いため、実施例15～16のように、高い透明性を有するものは得られない。

[0074]

[表5]

	UV 硬化樹脂	有機溶媒分散シカール 添加量 (質量部)	ヘイズ	全光透過率 (%)	鉛筆硬度
PET フィルム	—	—	0.3	90.2	—
実施例 15	PET3A	0	0.1	90.4	2H
		25	0.0	90.5	3H
		50	0.1	90.7	3H
実施例 16	UA-306H	0	0.1	90.4	2H
		25	0.0	90.5	3H
		50	0.2	90.5	3H

請求の範囲

[請求項1] シリカ粒子と、下記式（１）で表される酸性リン酸エステルと、有機溶媒とを含有し、前記シリカ粒子の動的光散乱法によって測定した分散粒子径が10～250nmであることを特徴とする有機溶媒分散シリカゾル。



（式中、Rは炭素数1～18の炭化水素基を表し、nは0～3の整数であり、aは1～2の整数であり、bは3－aである。）

[請求項2] 前記シリカ粒子の表面に少なくとも一種の珪素有機基が結合していることを特徴とする請求項1に記載する有機溶媒分散シリカゾル。

[請求項3] 前記有機溶媒が、アルコール、ケトン、エーテル、エステル及び炭化水素から選択される少なくとも一種であることを特徴とする請求項1または2に記載する有機溶媒分散シリカゾル。

[請求項4] 原料シリカ粒子を有機溶媒中で粉砕する工程と、下記式（１）で表される酸性リン酸エステルを添加する工程とを有することを特徴とする有機溶媒分散シリカゾルの製造方法。



（式中、Rは炭素数1～18の炭化水素基を表し、nは0～3の整数であり、aは1～2の整数であり、bは3－aである。）

[請求項5] 有機珪素化合物を添加する工程を有することを特徴とする請求項4に記載する有機溶媒分散シリカゾルの製造方法。

[請求項6] 前記式（１）で表される酸性リン酸エステルを添加する工程が、前記原料シリカ粒子を有機溶媒中で粉砕する工程が終了する前に行われることを特徴とする請求項4または5に記載する有機溶媒分散シリカゾルの製造方法。

[請求項7] 前記原料シリカ粒子を有機溶媒中で粉砕する工程の後、前記式（１）で表される酸性リン酸エステルを添加する工程を行うことを特徴とする請求項4～6のいずれか一項に記載する有機溶媒分散シリカゾル

の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/053266

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2007-238759 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 20 September 2007 (20.09.2007), claim 1; paragraphs [0032], [0039] to [0042], [0046], [0047], [0065], [0069] (Family: none)	1-7
A	JP 04-108606 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 09 April 1992 (09.04.1992), claim 1 & US 5651921 A & EP 475132 A1	1-7
A	JP 11-043319 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 16 February 1999 (16.02.1999), claim 1 & US 6025455 A & EP 881192 A1	1-7

☒ 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
16 April, 2013 (16.04.13)

Date of mailing of the international search report
07 May, 2013 (07.05.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/053266

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2801185 A (Ralph K. Iler, Brandywine Hundred), 30 June 1957 (30.06.1957), claim 1 (Family: none)	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/053266

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 does not have novelty and a special technical feature since the invention is disclosed in the following document 1, and consequently, the invention of claim 1 does not comply with the requirement of unity.

The inventions of claims indicated below are relevant to a main invention group.

Claims 1-3

Document 1: JP 2007-238759 A

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 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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)

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 2007-238759 A (日産自動車株式会社) 2007.09.20, 請求項 1, 【0032】, 【0039】 - 【0042】, 【0046】, 【0047】, 【0065】, 【0069】 (ファミリーなし)	1 - 7
A	JP 04-108606 A (出光興産株式会社) 1992.04.09, 特許請求の範囲 1 & US 5651921 A & EP 475132 A1	1 - 7
A	JP 11-043319 A (日産化学工業株式会社) 1999.02.16, 請求項 1 & US 6025455 A & EP 881192 A1	1 - 7

☒ 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

1 6 . 0 4 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 7 . 0 5 . 2 0 1 3

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)

押見 幸雄

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

4 G

4 1 3 9

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	US 2801185 A (Ralph K. Iler, Brandywine Hundred) 1957.06.30, 請求項1 (ファミリーなし)	1 - 7

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、下記の文献1に記載されているから、新規性が無く、特別な技術的特徴を有さず、事後的に単一性の要件を満たさない。

以下に示す請求項に係る発明が主発明である。

請求項1－3

文献1：JP 2007-238759 A

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。