

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載
 【部門区分】第 3 部門第 1 区分
 【発行日】平成 24 年 1 月 26 日 (2012.1.26)

【公表番号】特表 2011-506240 (P2011-506240A)
 【公表日】平成 23 年 3 月 3 日 (2011.3.3)
 【年通号数】公開・登録公報 2011-009
 【出願番号】特願 2010-537095 (P2010-537095)
 【国際特許分類】

C 0 1 B 33/18 (2006.01)

C 0 1 G 9/02 (2006.01)

C 0 1 G 23/047 (2006.01)

【F I】

C 0 1 B 33/18 C

C 0 1 G 9/02 A

C 0 1 G 23/047

【手続補正書】

【提出日】平成 23 年 11 月 30 日 (2011.11.30)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

M の酸化物 (M は、Si、Ti、Zn、Zr、Mn、Al およびその組み合わせから独立して選択される) を含む表面改質無機酸化物粒子であって、前記粒子のうちの少なくとも 1 種類が、式 (1)

$$(L^1)_d (L^2)_c Si - (CH_2)_n - (Z^1)_a - [C(X^1)]_x - (Z^2)_l - Q^1 - R_f$$

(式中、 L^1 は、M に共有結合する酸素を表し； L^2 はそれぞれ独立して、H、 $C_1 - C_2$ アルキル、および OH からなる群から選択され；d および c は、 $d \geq 1$ 、 $c \geq 0$ 、 $d + c = 3$ であるような整数であり；

n はそれぞれ独立して、1 ~ 12 の整数であり；

a、x、および l は、 $-(Z^1)_a - [C(X^1)]_x - (Z^2)_l -$ により表される式 1 の部位がさらに、以下の部位：

i) 第 1 部位 ($a = 1$ 、 $x = 1$ 、および $l = 1$)；および

ii) 第 2 部位 ($a = 1$ 、 $x = 0$ 、および $l = 0$)；

のうちの少なくとも 1 つを表すように選択される整数であり；

R_f は、i) パーフフルオロアルキルの 1 つのフッ素原子が、水素によって任意選択的に置換されることができ、かつ / または ii) パーフフルオロアルキルが、少なくとも 1 つの酸素、メチレン、またはエチレンによって任意選択的に中断されていることを条件として、 $C_2 - C_{12}$ パーフフルオロアルキルから選択され；Q は、少なくとも 1 つの二価有機基によって任意選択的に中断されている $C_2 - C_{12}$ ヒドロカルビレンからなる群から選択され；

Q^1 は、少なくとも 1 つの二価有機基によって任意選択的に中断されている $C_2 - C_{12}$ ヒドロカルビレンからなる群から選択され；

X^1 は、O または S から選択され；

前記第 1 部位がさらに定義され、ここで：

a) Z^1 が $-NH-$ であり、かつ Z^2 が、 $-NH-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-S(O-$

)₂ - 、 - N [C (O) H] - 、 - [H C (C O O H) (R¹)] C H - S - 、および - (R¹) C H - [H C (C O O H)] - S - からなる群からであり；

b) あるいはまた、Z²が - N H - であり、かつZ¹が、 - O - 、および - S - からなる群からであり；

c) R¹はそれぞれ独立して、水素、フェニル、または - C₆H₅、好ましくはHもしくはC H₃を任意選択的に末端とする一価C₁ - C₈アルキルから選択される；ようにZ¹およびZ²が選択され；

前記第2部位がさらに定義され、ここで、

a) Z¹は - N [- Q³ - (R_f)] - であり；かつ

b) Q¹およびQ³は、 - C (O) - O - または - O - C (O) - のうちの少なくとも1つによって中断されており、かつ任意選択的に少なくとも1つの二価有機基によってさらに中断されているC₂ - C₁₂ヒドロカルビレンからなる群から独立して選択される)によって表される少なくとも1つのフルオロシラン基に共有結合した表面を有する、表面改質無機酸化物粒子。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0119

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0119】

図2および未処理粒子のスペクトルを参照すると、5は、図1においてD1、D2、D3、およびD4と示されるフルオロシラン残基に結合していないシリカ粒子表面上のケイ素原子に一致するシグナルを表す。図2および未処理粒子のスペクトルを参照すると、注目すべきことには、疎水化粒子のスペクトルにおいて1、2、および3によって示されるシグナルに相当するシグナルは存在しない。

なお、本発明は、特許請求の範囲を含め、以下の発明を包含する。

1. Mの酸化物(Mは、Si、Ti、Zn、Zr、Mn、Alおよびその組み合わせから独立して選択される)を含む表面改質無機酸化物粒子であって、前記粒子のうちの少なくとも1種類が、式(1)

$$(L^1)_d(L^2)_cSi - (CH_2)_n - (Z^1)_a - [C(X^1)]_x - (Z^2)_l - Q^1 - R_f$$

(式中、L¹は、Mに共有結合する酸素を表し；L²はそれぞれ独立して、H、C₁ - C₂アルキル、およびOHからなる群から選択され；dおよびcは、d = 1、c = 0、d + c = 3であるような整数であり；

nはそれぞれ独立して、1 ~ 12の整数であり；

a、x、およびlは、 - (Z¹)_a - [C(X¹)]_x - (Z²)_l - により表される式1の部位がさらに、以下の部位：

i) 第1部位(a = 1、x = 1、およびl = 1)；および

ii) 第2部位(a = 1、x = 0、およびl = 0)；

のうちの少なくとも1つを表すように選択される整数であり；

R_fは、i) パーフルオロアルキルの1つのフッ素原子が、水素によって任意選択的に置換されることができ、かつ/またはii) パーフルオロアルキルが、少なくとも1つの酸素、メチレン、またはエチレンによって任意選択的に中断されていることを条件として、C₂ - C₁₂パーフルオロアルキルから選択され；Qは、少なくとも1つの二価有機基によって任意選択的に中断されているC₂ - C₁₂ヒドロカルビレンからなる群から選択され；

Q¹は、少なくとも1つの二価有機基によって任意選択的に中断されているC₂ - C₁₂ヒドロカルビレンからなる群から選択され；

X¹は、OまたはSから選択され；

前記第1部位がさらに定義され、ここで：

a) Z¹が - N H - であり、かつZ²が、 - N H - 、 - O - 、 - S - 、 - N H - S (O

)₂ - 、 - N [C (O) H] - 、 - [H C (C O O H) (R¹)] C H - S - 、 および - (R¹) C H - [H C (C O O H)] - S - からなる群からであり；

b) あるいはまた、Z²が - N H - であり、かつZ¹が、 - O - 、および - S - からなる群からであり；

c) R¹はそれぞれ独立して、水素、フェニル、または - C₆H₅、好ましくはHもしくはC H₃を任意選択的に末端とする一価C₁ - C₈アルキルから選択される；ようにZ¹およびZ²が選択され；

前記第2部位がさらに定義され、ここで、

a) Z¹は - N [- Q³ - (R_f)] - であり；かつ

b) Q¹およびQ³は、 - C (O) - O - または - O - C (O) - のうちの少なくとも1つによって中断されており、かつ任意選択的に少なくとも1つの二価有機基によってさらに中断されているC₂ - C₁₂ヒドロカルビレンからなる群から独立して選択される)によって表される少なくとも1つのフルオロシラン基に共有結合した表面を有する、表面改質無機酸化物粒子。

2. 式(1)によって表される前記フルオロシラン基が、式(1)において：

a = 1、x = 1、およびl = 1であり；

Z¹が - N H - であり、かつZ²が - N H - である；

ような尿素またはチオ尿素フルオロシラン基であって、次式：

(L¹)_d (L²)_c S i - (C H₂)_n - N H - C (X¹) - N H - Q¹ - R_f

(式中、X¹は、尿素フルオロシラン基を形成するOであり、またはX¹は、チオ尿素フルオロシラン基を形成するSであり；

Q¹は、 - S - 、 - S (O) - 、 - S (O)₂ - 、および - O - C (O) - N H - からなる群から選択される少なくとも1つの二価部位によって任意選択的に中断されているC₂ - C₁₂ヒドロカルビレンからなる群から独立して選択される)によってさらに表される、尿素またはチオ尿素フルオロシラン基である、1に記載の粒子。

3. R_fがC₂ - C₁₂パーフルオロアルキルから選択され、かつQ¹が、 - S - 、 - S (O) - 、 - S (O)₂ - 、および - O - C (O) - N H - からなる群から選択される少なくとも1つの二価部位によって中断されているC₂ - C₁₂ヒドロカルビレンからなる群から独立して選択される、2に記載の粒子。

4. R_fは、i) パーフルオロアルキルの1つのフッ素原子が、水素によって置換されており、かつ/またはii) パーフルオロアルキルが、少なくとも1つの酸素、メチレン、またはエチレンによって中断されていることを条件として、C₂ - C₁₂パーフルオロアルキルから選択され；Qが、少なくとも1つの二価有機基によって任意選択的に中断されているC₂ - C₁₂ヒドロカルビレンからなる群から選択される、2に記載の粒子。

5. 式(1)によって表される前記フルオロシラン基が、式(1)において：

Z¹が - N H - であり、かつZ²が - O - であるか、またはZ¹が - O - であり、かつZ²が - N H - であり；かつ

X¹がOである；

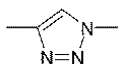
ようなカルバメートフルオロシラン基であって、次式：

(L¹)_d (L²)_c S i - (C H₂)_n - N H - C (O) - O - Q¹ - R_f、または

(L¹)_d (L²)_c S i - (C H₂)_n - O - C (O) - N H - Q¹ - R_f

(式中、Q¹は、 - N H - C (O) - N H - 、 - N H - C (S) - N H - 、 - S - 、 - S (O) - 、 - S (O)₂ - 、 - (R¹) N - S (O)₂ - 、

【化1】



からなる群から選択される少なくとも1つの二価部位によって任意選択的に中断されているC₂ - C₁₂ヒドロカルビレンである)

によってさらに表されるカルバメートフルオロシラン基である、1に記載の粒子。

6. R_f が $C_2 - C_{12}$ パーフルオロアルキルから選択され、 Q^1 が、 $-S-$ 、 $-S(O)-$ 、 $-S(O)_2-$ 、および $-O-C(O)-NH-$ からなる群から選択される少なくとも 1 つの二価部位によって中断されている $C_2 - C_{12}$ ヒドロカルビレンからなる群から独立して選択される、5 に記載の粒子。

7. R_f は、i) パーフルオロアルキルの 1 つのフッ素原子が、水素によって置換されており、かつ / または ii) パーフルオロアルキルが、少なくとも 1 つの酸素、メチレン、またはエチレンによって中断されていることを条件として、 $C_2 - C_{12}$ パーフルオロアルキルから選択され； Q が、少なくとも 1 つの二価有機基によって任意選択的に中断されている $C_2 - C_{12}$ ヒドロカルビレンからなる群から選択される、5 に記載の粒子。

8. 式 (1) によって表される前記フルオロシラン基が、式 (1) において：

Z^1 が $-NH-$ であり、かつ Z^2 が $-S-$ であるか、または Z^1 が $-S-$ であり、かつ Z^2 が $-NH-$ であり；かつ

X^1 が O である；

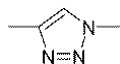
ようなチオールカルバメートフルオロシラン基であって、次式：

$(L^1)_d(L^2)_cSi-(CH_2)_n-NH-C(O)-S-Q^1-R_f$ または

$(L^1)_d(L^2)_cSi-(CH_2)_n-S-C(O)-NH-Q^1-R_f$

(式中、 Q^1 は、 $-S-$ 、 $-S(O)-$ 、 $-S(O)_2-$ 、 $-N(R^1)-C(O)-$ 、 $-C(O)-N(R^1)-$ 、 $-(R^1)N-S(O)_2-$ 、および

【化 2】



からなる群から選択される少なくとも 1 つの二価部位によって任意選択的に中断されている $C_2 - C_{12}$ ヒドロカルビレンからなる群から独立して選択される)

によってさらに表されるチオールカルバメートフルオロシラン基である、1 に記載の粒子。

9. R_f が $C_2 - C_{12}$ パーフルオロアルキルから選択され、かつ Q^1 が、 $-S-$ 、 $-S(O)-$ 、 $-S(O)_2-$ 、および $-O-C(O)-NH-$ からなる群から選択される少なくとも 1 つの二価部位によって中断されている $C_2 - C_{12}$ ヒドロカルビレンからなる群から独立して選択される、8 に記載の粒子。

10. R_f は、i) パーフルオロアルキルの 1 つのフッ素原子が、水素によって置換されており、かつ / または ii) パーフルオロアルキルが、少なくとも 1 つの酸素、メチレン、またはエチレンによって中断されていることを条件として、 $C_2 - C_{12}$ パーフルオロアルキルから選択され； Q は、少なくとも 1 つの二価有機基によって任意選択的に中断されている $C_2 - C_{12}$ ヒドロカルビレンからなる群から選択される、8 に記載の粒子。

11. 式 (1) において：

Z^1 が $-NH-$ であり、かつ Z^2 が $-NH-S(O)_2-$ であり；かつ

X^1 が O である；

ような、 N -スルホン尿素フルオロシラン基であって、次式：

$(L^1)_d(L^2)_cSi-(CH_2)_n-NH-C(O)-NH-S(O)_2-Q^1-R_f$

(式中、 Q^1 は、中断されていない $C_2 - C_{12}$ ヒドロカルビレンからなる群から独立して選択される) によってさらに表される N -スルホン尿素フルオロシラン基に共有結合した表面を有する少なくとも 1 種類の粒子をさらに含む、1 に記載の粒子。

12. 式 (1) において：

$a = 1$ 、 $x = 1$ 、および $l = 1$ であり；

Z^1 が $-NH-$ であり、かつ Z^2 が $-N[C(O)H]-$ である；

ような、 N -ホルミル尿素フルオロシラン基であって、次式：

$(L^1)_d(L^2)_cSi-(CH_2)_n-NH-C(X^1)-N[C(O)H]-Q^1-R_f$

(式中、 Q^1 は、 $-S-$ および $-NH-$ からなる群から選択される少なくとも 1 つの二価部位によって中断されている $C_2 - C_{12}$ ヒドロカルビレンからなる群から独立して選択

される)によってさらに表されるN-ホルミル尿素フルオロシラン基に共有結合した表面を有する少なくとも1種類の粒子をさらに含む、1に記載の粒子。

13. 式(1)において:

$a = 1$ 、 $x = 1$ 、および $l = 1$ であり;

Z^1 が $-NH-$ であり、かつ Z^2 が $-[HC(COOH)(R^1)]CH-S-$ または $-(R^1)CH-[HC(COOH)]-S-$ であり;

X^1 が O であり; かつ Q^1 が $-(CH_2)_2-$ である;

ようなチオエーテルスクシンアミド酸フルオロシラン基であって、次式:

$(L)_3Si-(CH_2)_n-NH-C(O)-[HC(COOH)(R^1)]CR^1-(CH_2)_m-S-(CH_2)_2-R_f$ 、または

$(L)_3Si-(CH_2)_n-NH-C(O)-(R^1)CH-[CR^1(COOH)]-(CH_2)_m-S-(CH_2)_2-R_f$

(式中、 m は1または0であり; R^1 はそれぞれ独立して、メチルまたは水素、好ましくはHから選択される)によってさらに表されるチオエーテルスクシンアミド酸フルオロシラン基に共有結合した表面を有する少なくとも1種類の粒子をさらに含む、1に記載の粒子。

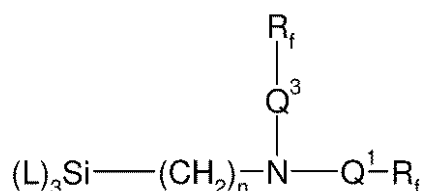
14. 式(1)において:

$a = 1$ 、 $x = 0$ 、および $l = 0$ であり; かつ

Z^1 が $-N[-Q^3-(R_f)]-$ である;

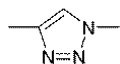
ような第3級アミンフルオロシラン基であって、次式

【化3】



(式中、 Q^1 および Q^3 は、少なくとも1つの $-C(O)-O-$ によって中断されており、かつ $-S-$ 、 $-S(O)-$ 、 $-S(O)_2-$ 、 $-N(R^1)-C(O)-$ 、 $-C(O)-N(R^1)-$ 、 $-(R^1)N-S(O)_2-$ 、および

【化4】



からなる群から選択される少なくとも1つの二価部位によって任意選択的にさらに中断されている C_2-C_{12} ヒドロカルビレンからなる群から独立して選択される)

によってさらに表される第3級アミンフルオロシラン基に共有結合した表面を有する少なくとも1種類の粒子をさらに含む、1に記載の粒子。