

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5915555号  
(P5915555)

(45) 発行日 平成28年5月11日(2016.5.11)

(24) 登録日 平成28年4月15日(2016.4.15)

(51) Int.Cl.	F I
<b>C O 1 B 33/12 (2006.01)</b>	C O 1 B 33/12 A
<b>C O 1 B 33/18 (2006.01)</b>	C O 1 B 33/18 C

請求項の数 5 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2013-13268 (P2013-13268)	(73) 特許権者	000005496
(22) 出願日	平成25年1月28日(2013.1.28)		富士ゼロックス株式会社
(65) 公開番号	特開2014-144882 (P2014-144882A)		東京都港区赤坂九丁目7番3号
(43) 公開日	平成26年8月14日(2014.8.14)	(74) 代理人	110001519
審査請求日	平成27年3月6日(2015.3.6)		特許業務法人太陽国際特許事務所
		(72) 発明者	岩永 猛
			神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士
			ゼロックス株式会社内
		(72) 発明者	錢谷 優香
			神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士
			ゼロックス株式会社内
		(72) 発明者	鹿島 保伸
			神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士
			ゼロックス株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリカ複合粒子及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

シリカ粒子の表面が、チタン原子に酸素原子を介して有機基が結合している有機チタン化合物、及び疎水化処理剤により順次表面処理されたシリカ複合粒子において、蛍光X線による該シリカ複合粒子中のチタン含有率が0.001質量%以上10質量%以下であり、該シリカ複合粒子の表層部のチタン含有率が下記式(1)を満し、該シリカ複合粒子の平均粒径が30nm以上500nm以下で、且つ該シリカ複合粒子の円相当径の累積頻度の84%径を16%径で除した値の平方根で算出される粒度分布指標が1.1以上1.5以下であるシリカ複合粒子。

・式(1)  $0.6 < Y/X < 1.8$ 

(式(1)中、Xは蛍光X線によるシリカ複合粒子中のチタン含有率(質量%)を示す。YはXPS測定によるシリカ複合粒子表面のチタン含有率(atom%)を示す。)

【請求項2】

前記シリカ複合粒子の平均円形度(ただし、円形度 =  $4 \times (A/I^2)$ 、式中、Iは画像上におけるシリカ複合粒子の周囲長を示し、Aはシリカ複合粒子の投影面積を表す。)が0.5以上0.85以下である請求項1に記載のシリカ複合粒子。

【請求項3】

前記蛍光X線によるシリカ複合粒子中のチタン含有率が、0.1質量%以上3質量%以下である請求項1又は請求項2に記載のシリカ複合粒子。

【請求項4】

10

20

アルコールを含む溶媒中にアルカリ触媒が含まれるアルカリ触媒溶液を準備する工程と、

前記アルカリ触媒溶液中に、テトラアルコキシシラン、及びアルカリ触媒を供給して、シリカ粒子を生成する工程と、

前記シリカ粒子が生成した前記アルカリ触媒溶液中に、チタン原子に酸素原子を介して有機基が結合している有機チタン化合物とアルコールとの混合液を添加して、前記有機チタン化合物により前記シリカ粒子の表面を表面処理する工程と、

疎水化処理剤により、前記有機チタン化合物で表面処理されたシリカ粒子の表面を表面処理する工程と、

を有する請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれか 1 項に記載のシリカ複合粒子の製造方法。

10

【請求項 5】

アルコールを含む溶媒中に、 $0.6 \text{ mol/L}$  以上  $0.85 \text{ mol/L}$  以下の濃度でアルカリ触媒が含まれるアルカリ触媒溶液を準備する工程と、

前記アルカリ触媒溶液中に、前記アルコールに対して、 $0.001 \text{ mol/(mol} \cdot \text{min)}$  以上  $0.01 \text{ mol/(mol} \cdot \text{min)}$  以下の供給量で、テトラアルコキシシランを供給すると共に、前記テトラアルコキシシランの 1 分間あたりに供給される総供給量の  $1 \text{ mol}$  当たりに対して、 $0.1 \text{ mol}$  以上  $0.4 \text{ mol}$  以下でアルカリ触媒を供給して、シリカ粒子を生成する工程と、

前記シリカ粒子が生成した前記アルカリ触媒溶液中に、チタン原子に酸素原子を介して有機基が結合している有機チタン化合物とアルコールとの混合液を供給して、前記有機チタン化合物により前記シリカ粒子の表面を表面処理する工程と、

20

疎水化処理剤により、前記有機チタン化合物で表面処理されたシリカ粒子の表面を表面処理する工程と、

を有する請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれか 1 項に記載のシリカ複合粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、シリカ複合粒子及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

シリカ粒子は、トナー、化粧品、ゴム、研磨剤等の添加成分または主成分として用いられ、例えば、樹脂の強度向上、粉体の流動性向上、パッキング抑制などの役割を担っている。シリカ粒子の有する性質は、シリカ粒子の形状に依存し易いと考えられ、種々の形状のシリカ粒子が提案されている。

30

【0003】

例えば、特許文献 1 乃至特許文献 3 では、球状のシリカ粒子が鎖状に連結した非球状のシリカ粒子が開示されている。バインダーを用いずに一次粒子同士を結合しているシリカ粒子も提案されている（例えば、特許文献 4 参照）。

また、突起物を化学結合により母体粒子に結着する等して、表面を突起状にすることにより非球状としたシリカ粒子が提案されている（例えば、特許文献 5 乃至 11 参照）。

40

さらに、特許文献 12 又は 13 に、球状のシリカ粒子を合一させた、繭型ないし落花生様双子型のシリカ粒子が開示されている。

【0004】

一方、特許文献 14 には、チタン原子の含有量が  $0.001 \sim 5$  重量%であり、粒子径が  $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$  であるシラン表面処理球状シリカチタニア系微粒子が開示されている。

特許文献 15 には、少なくとも Si を含む 2 種類以上の金属原子を含有する比表面積  $300 \text{ m}^2/\text{g}$  以下の複合酸化物微粒子が開示されている。

特許文献 16 には、無機酸化物膜で被覆されてなる複合酸化物粒子の作成方法が開示されている。

50

特許文献 17 には、アルコールを含む溶媒中に、 $0.6 \text{ mol/L}$  以上  $0.85 \text{ mol/L}$  以下の濃度でアルカリ触媒が含まれるアルカリ触媒溶液を準備する工程と、前記アルカリ触媒溶液中に、テトラアルコキシシランを供給すると共に、前記テトラアルコキシシランの 1 分間あたりに供給される総供給量の  $1 \text{ mol}$  当たりに対して  $0.1 \text{ mol}$  以上  $0.4 \text{ mol}$  以下でアルカリ触媒を供給する工程と、を有するシリカ粒子の製造方法が開示されている。

特許文献 18 には、平均粒径が  $100 \text{ nm}$  以上  $500 \text{ nm}$  以下、粒度分布指標が  $1.40$  以上  $1.80$  以下、かつ、平均円形度が  $0.5$  以上  $0.85$  以下である一次粒子の  $95$  個数%以上が、円形度と粒子径 ( $\text{nm}$ ) とについて、下記式 (1) : 円形度 =  $\frac{\pi \times \text{粒径}}{1000 + (\text{但し、} -2.5 \text{ } -0.9, 0.8 \text{ } 1.2)}$  を満たすシリカ粒子が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開平 1 - 317115 号公報

【特許文献 2】特開平 7 - 118008 号公報

【特許文献 3】特開平 4 - 187512 号公報

【特許文献 4】特開 2003 - 133267 号公報

【特許文献 5】特開 2002 - 38049 号公報

【特許文献 6】特開 2004 - 35293 号公報

【特許文献 7】特開 2008 - 169102 号公報

【特許文献 8】特開 2009 - 78935 号公報

【特許文献 9】特開 2009 - 137791 号公報

【特許文献 10】特開 2009 - 149493 号公報

【特許文献 11】特開 2009 - 161371 号公報

【特許文献 12】特開平 11 - 60232 号公報

【特許文献 13】特開 2004 - 203638 号公報

【特許文献 14】特開 2004 - 338969 号公報

【特許文献 15】特開 2005 - 084295 号公報

【特許文献 16】特開 2007 - 022827 号公報

【特許文献 17】特開 2012 - 006781 号公報

【特許文献 18】特開 2012 - 006789 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、環境が変動しても、付着対象物に対する分散性及び付着対象物の流動維持性を改善するシリカ複合粒子を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記課題は、以下の手段により解決される。即ち、

【0008】

請求項 1 に係る発明は、

シリカ粒子の表面が、チタン原子に酸素原子を介して有機基が結合している有機チタン化合物、及び疎水化処理剤により順次表面処理されたシリカ複合粒子において、蛍光 X 線による該シリカ複合粒子中のチタン含有率が  $0.001$  質量%以上  $10$  質量%以下であり、該シリカ複合粒子の表層部のチタン含有率が下記式 (1) を満し、該シリカ複合粒子の平均粒径が  $30 \text{ nm}$  以上  $500 \text{ nm}$  以下で、且つ該シリカ複合粒子の円相当径の累積頻度の  $84\%$  径を  $16\%$  径で除した値の平方根で算出される粒度分布指標が  $1.1$  以上  $1.5$  以下であるシリカ複合粒子。

・式 (1)  $0.6 < Y/X < 1.8$

10

20

30

40

50

(式(1)中、Xは蛍光X線によるシリカ複合粒子中のチタン含有率(質量%)を示す。  
YはXPS測定によるシリカ複合粒子表面のチタン含有率(atom%)を示す。)

【0009】

請求項2に係る発明は、

前記シリカ複合粒子の平均円形度(ただし、円形度 $=4 \times (A/I^2)$ 、式中、Iは  
画像上におけるシリカ複合粒子の周囲長を示し、Aはシリカ複合粒子の投影面積を表す。  
)が0.5以上0.85以下である請求項1に記載のシリカ複合粒子。

請求項3に係る発明は、

前記蛍光X線によるシリカ複合粒子中のチタン含有率が、0.1質量%以上3質量%以  
下である請求項1又は請求項2に記載のシリカ複合粒子。

10

【0010】

請求項4に係る発明は、

アルコールを含む溶媒中にアルカリ触媒が含まれるアルカリ触媒溶液を準備する工程と

、  
前記アルカリ触媒溶液中に、テトラアルコキシシラン、及びアルカリ触媒を供給して、  
シリカ粒子を生成する工程と、

前記シリカ粒子が生成した前記アルカリ触媒溶液中に、チタン原子に酸素原子を介して  
有機基が結合している有機チタン化合物とアルコールとの混合液を添加して、前記有機チ  
タン化合物により前記シリカ粒子の表面を表面処理する工程と、

疎水化処理剤により、前記有機チタン化合物で表面処理されたシリカ粒子の表面を表面  
処理する工程と、

20

を有する請求項1～請求項3のいずれか1項に記載のシリカ複合粒子の製造方法。

【0011】

請求項5に係る発明は、

アルコールを含む溶媒中に、0.6mol/L以上0.85mol/L以下の濃度でア  
ルカリ触媒が含まれるアルカリ触媒溶液を準備する工程と、

前記アルカリ触媒溶液中に、前記アルコールに対して、0.001mol/(mol・  
min)以上0.01mol/(mol・min)以下の供給量で、テトラアルコキシシ  
ランを供給すると共に、前記テトラアルコキシシランの1分間あたりに供給される総供給  
量の1mol当たりに対して、0.1mol以上0.4mol以下でアルカリ触媒を供給  
して、シリカ粒子を生成する工程と、

30

前記シリカ粒子が生成した前記アルカリ触媒溶液中に、チタン原子に酸素原子を介して  
有機基が結合している有機チタン化合物とアルコールとの混合液を供給して、前記有機チ  
タン化合物により前記シリカ粒子の表面を表面処理する工程と、

疎水化処理剤により、前記有機チタン化合物で表面処理されたシリカ粒子の表面を表面  
処理する工程と、

を有する請求項1～請求項3のいずれか1項に記載のシリカ複合粒子の製造方法。

【発明の効果】

【0012】

請求項1に係る発明によれば、シリカ複合粒子の表層部のチタン含有率が上記式(1)を  
満たさず、又はシリカ複合粒子の平均粒径、及び粒度分布指標のいずれかが上記範囲を満  
たさない場合に比べ、環境が変動しても、付着対象物に対する分散性及び付着対象物の流  
動維持性を改善するシリカ複合粒子を提供できる。

40

請求項2に係る発明によれば、シリカ複合粒子の円形度が上記範囲を満たさない場合に  
比べ、付着対象物に対する分散性及び付着対象物の流動維持性を改善する異形状のシリカ  
複合粒子を提供できる。

【0013】

請求項4、5に係る発明によれば、シリカ粒子が生成したアルカリ触媒溶液中に、単独  
で有機チタン化合物を添加して、表面処理を施した場合に比べ、環境が変動しても、付着  
対象物に対する分散性及び付着対象物の流動維持性を改善するシリカ複合粒子の製造方法

50

を提供できる。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明の一例である実施形態について説明する。

【0015】

<シリカ複合粒子>

本実施形態に係るシリカ複合粒子は、シリカ粒子の表面が、チタン原子に酸素原子を介して有機基が結合している有機チタン化合物、及び疎水化処理剤により順次表面処理されたシリカ複合粒子である。

そして、蛍光X線によるシリカ複合粒子中のチタン含有率は0.001質量%以上10質量%以下であり、シリカ複合粒子の表層部のチタン含有率は下記式(1)を満し、シリカ複合粒子の平均粒径は30nm以上500nm以下で、且つ粒度分布指標は1.1以上1.5以下である。

・式(1)  $0.6 < Y/X < 1.8$

(式(1)中、Xは蛍光X線によるシリカ複合粒子中のチタン含有率(質量%)を示す。YはXPS測定によるシリカ複合粒子表面のチタン含有率(atom%)を示す。)

【0016】

本実施形態に係るシリカ複合粒子は、上記構成により、環境が変動しても、付着対象物(例えば樹脂粒子、鉄粉その他粉体等)に対する分散性及び付着対象物の流動維持性を改善する。

この理由は、定かではないが以下に示す理由によるものと考えられる。

【0017】

上記体積平均粒径、粒度分布指標を持つシリカ複合粒子は、適度な大きさで、粒度分布が揃っている特性を有する粒子である。

このシリカ複合粒子は、適度な大きさで、粒度分布が揃っていることにより、粒度分布が広い粒子群よりも粒子同士の密着性が少なくなるため、粒子同士の摩擦が生じ難くなると考えられる。その結果、シリカ複合粒子自体の流動性に優れると考えられる。

また、このシリカ複合粒子は、適度な大きさで、上記式(1)を満たすことにより、付着対象物に対してシリカよりも親和性が高いチタンが中央部に比べ表面に多く存在している。これにより、付着対象物に付着した際、付着対象物への埋まり込み、離脱が生じ難くなると考えられる。

このため、本実施形態に係るシリカ複合粒子付着対象物に対する分散性及び付着対象物の流動維持性を改善すると考えられる。

【0018】

そして、本実施形態に係るシリカ複合粒子は、チタンを適度に含むことから、酸化ケイ素単独で構成されたシリカ粒子に比べ、その吸湿性が小さくなる、つまり、環境が変動(例えば、夏場に代表される高温高湿下の環境と冬場に代表される低温低湿下の環境との間の環境変動)したとき、水分保持量の変動が少なくなり、特性変動(シリカ複合粒子自体の流動性等)が抑制されるものと考えられる。

【0019】

以上から、本実施形態に係るシリカ複合粒子では、環境が変動しても、付着対象物に対する分散性及び付着対象物の流動維持性を改善すると考えられる。

【0020】

特に、本実施形態に係るシリカ複合粒子は、平均円形度が0.5以上0.85以下と異形状である場合、球状(平均円形度が0.85を超える形状)の場合に比べ、付着対象物に付着した際、付着対象物への埋まり込み、転がりによる偏在、離脱が生じ難くなると共に、機械的負荷による破壊が生じ難いと考えられる。このため、付着対象物に対する分散性及び付着対象物の流動維持性がより改善し易くなると考えられる。

【0021】

以下、本実施形態に係るシリカ複合粒子について詳細に説明する。

## 【 0 0 2 2 】

本実施形態に係るシリカ複合粒子は、酸化ケイ素（二酸化ケイ素：シリカ）で構成された粒子の表面を有機チタン化合物及び疎水化処理により表面処理した複合粒子、つまり、シリカ粒子の中央部に比べ表層部に多くチタンが存在する複合粒子である。

具体的には、蛍光 X 線によるシリカ複合粒子中のチタン含有率が 0 . 0 0 1 質量 % 以上 1 0 質量 % 以下であり、シリカ複合粒子の表層部のチタン含有率が下記式 ( 1 ) を満たす・式 ( 1 )  $0 . 6 < Y / X < 1 . 8$

( 式 ( 1 ) 中、X は蛍光 X 線によるシリカ複合粒子中のチタン含有率 ( 質量 % ) を示す。Y は X P S 測定によるシリカ複合粒子表面のチタン含有率 ( a t o m % ) を示す。)

## 【 0 0 2 3 】

ここで、蛍光 X 線によるシリカ複合粒子中のチタン含有率は、0 . 0 0 1 質量 % 以上 5 質量 % 以下が望ましく、より望ましくは 0 . 1 質量 % 以上 3 質量 % 以下、である。

## 【 0 0 2 4 】

チタンの含有率が上記範囲未満では、環境変動によりシリカ複合粒子の特性変動が生じることとなる、

一方、チタンの含有率が上記範囲を超えると、シリカ複合粒子を作製する際、有機チタン化合物（特にテトラアルコキシチタン）の反応が激しいことに起因して、過大な粗粉の発生や、粒度分布、形状の悪化とつながり、目的とする粒度が得られず、特に、シリカ複合粒子に機械的負荷がかかった場合に欠損しやすく、流動維持性を向上させ難い。

## 【 0 0 2 5 】

蛍光 X 線によるシリカ複合粒子中のチタン含有率は、蛍光 X 線測定機：X R F 1 5 0 0（島津製作所製）を用いて、粒子中の構成元素の N E T 強度を求め、本 N E T 強度とチタン 0 % 及び 1 0 0 % の N E T 強度の検量線とによりチタン含有率を定量して測定する。

X P S 測定によるシリカ複合粒子表面のチタン含有率は、X 線光電子分光分析装置によって求める。具体的には、測定装置として日本電子製 J P S 9 0 0 0 M X を使い、M g K 線で、1 0 k V、2 0 m m A の条件にて測定し、各元素のピークの強度からチタン含有率を求める、

## 【 0 0 2 6 】

- 平均粒径 -

本実施形態のシリカ複合粒子は、平均粒径が 3 0 n m 以上 5 0 0 n m 以下（望ましくは 6 0 n m 以上 5 0 0 n m 以下、より望ましくは 1 0 0 n m 以上 3 5 0 n m 以下、さらに望ましくは 1 0 0 n m 以上 2 5 0 n m 以下）である。

なお、平均粒径は、シリカ複合粒子の一次粒子の平均粒径である。

## 【 0 0 2 7 】

シリカ複合粒子の平均粒径が 3 0 n m 未満では、シリカ複合粒子の形状が球状となりやすく、シリカ複合粒子の平均円形度を 0 . 5 0 以上 0 . 8 5 以下とすることが難しく、異形状となっても、付着対象物に対するシリカ複合粒子の埋没を抑制することが難しく、付着対象物の流動維持性が実現され難くなる。

一方、シリカ複合粒子の平均粒径が 5 0 0 n m を超えると、シリカ複合粒子に機械的負荷が加わった場合に欠損しやすく、付着対象物の流動維持性が実現され難くなる。

## 【 0 0 2 8 】

シリカ複合粒子の平均粒径は、粒径 1 0 0  $\mu$  m の樹脂粒子（ポリエステル、重量平均分子量 M w = 5 0 0 0 0 ）にシリカ複合粒子を分散させた後の一次粒子 1 0 0 個を S E M（Scanning Electron Microscope）装置により観察し、一次粒子の画像解析によって得られた円相当径の累積頻度における 5 0 % 径（D 5 0 v）を意味する。

## 【 0 0 2 9 】

- 粒度分布指標 -

本実施形態のシリカ複合粒子は、粒度分布指標が 1 . 1 以上 1 . 5 以下（望ましくは 1 . 2 5 以上 1 . 4 0 以下）である。

10

20

30

40

50

なお、粒度分布指数は、シリカ複合粒子の一次粒子の粒度分布指数である。

#### 【 0 0 3 0 】

シリカ複合粒子の粒度分布指標が 1 . 1 未満であるシリカ粒子は製造し難い。

一方、シリカ複合粒子の粒度分布が 1 . 5 を超えると、粗大粒子の発生や、粒径のばらつきにより付着対象物への分散性が悪化し、また、粗大粒子の存在が増えるに伴い、その機械的負荷による欠損粒子が増えるため、付着対象物の流動維持性が実現され難くなる。

#### 【 0 0 3 1 】

シリカ複合粒子の粒度分布指標とは、粒径 1 0 0  $\mu$  m の樹脂粒子（ポリエステル、重量平均分子量  $M_w = 5 0 0 0 0$ ）にシリカ複合粒子を分散させた後の一次粒子 1 0 0 個を S E M 装置により観察し、一次粒子の画像解析によって得られた円相当径の累積頻度において、8 4 % 径を 1 6 % 径で除した値の平方根を意味する。

#### 【 0 0 3 2 】

- 平均円形度 -

本実施形態のシリカ複合粒子は、例えば、平均円形度が 0 . 5 以上 0 . 8 5 以下（望ましくは 0 . 6 以上 0 . 8 以下）がよい。

なお、平均円形度は、シリカ複合粒子の一次粒子の平均円形度である。

#### 【 0 0 3 3 】

シリカ複合粒子の平均円形度が 0 . 5 0 未満では、シリカ複合粒子の縦 / 横比が大きな球状となり、複合シリカ粒子に機械的負荷が加わった場合に応力集中が生じて欠損しやすくなり、付着対象物の流動維持性が実現され難くなることもある。

一方、シリカ複合粒子の平均円形度が 0 . 8 5 を超えると、シリカ複合粒子は球形に近づく。そのため、付着対象物との混合する際の攪拌の機械的負荷などによってシリカ複合粒子が偏って付着したり、経時保存後にシリカ複合粒子が偏って付着したりして付着対象物への分散性が悪化し、また、シリカ複合粒子が付着対象物からの脱離が生じやすくなることもある。

#### 【 0 0 3 4 】

なお、シリカ複合粒子の円形度「1 0 0 / S F 2」は、粒径 1 0 0  $\mu$  m の樹脂粒子（ポリエステル、重量平均分子量  $M_w = 5 0 0 0 0$ ）にシリカ複合粒子を分散させた後の一次粒子を、S E M 装置により観察し、得られた一次粒子の画像解析から、下記式により算出される。

・式：円形度（1 0 0 / S F 2）=  $4 \times (A / I^2)$  式（2）

〔式（2）中、I は画像上における一次粒子の周囲長を示し、A は一次粒子の投影面積を表す。〕

そして、シリカ複合粒子の平均円形度は、上記画像解析によって得られた一次粒子 1 0 0 個の円相当径の累積頻度における 5 0 % 円形度として得られる。

#### 【 0 0 3 5 】

< シリカ複合粒子の製造方法 >

本実施形態に係るシリカ複合粒子の製造方法は、上記本実施形態に係るシリカ複合粒子を得るための製造方法であり、具体的には、以下の通りである。

#### 【 0 0 3 6 】

本実施形態に係るシリカ複合粒子の製造方法は、アルコールを含む溶媒中にアルカリ触媒が含まれるアルカリ触媒溶液を準備する工程と、アルカリ触媒溶液中に、テトラアルコキシシラン、及びアルカリ触媒を供給して、シリカ粒子を生成する工程と、シリカ粒子が生成したアルカリ触媒溶液中に、チタン原子に酸素原子を介して有機基が結合している有機チタン化合物とアルコールとの混合液を添加して、有機チタン化合物によりシリカ粒子の表面を表面処理する工程と、疎水化処理剤により有機チタン化合物で表面処理されたシリカ粒子の表面を疎水化処理剤により表面処理する工程と、を有するシリカ複合粒子の製造方法である。

#### 【 0 0 3 7 】

つまり、本実施形態に係るシリカ複合粒子の製造方法は、ゾルゲル法によりシリカ粒子

が生成した溶液中に、有機チタン化合物をアルコールで希釈したアルコール希釈液を供給し、有機チタン化合物によりシリカ粒子の表面を表面処理した後、さらに疎水化処理により有機チタン化合物で表面処理されたシリカ粒子の表面を表面処理して、シリカ複合粒子を得る方法である。

【0038】

本実施形態に係るシリカ複合粒子の製造方法では、上記手法により、上記本実施形態に係るシリカ複合粒子を得られる、この理由は定かではないが、有機チタン化合物により表面処理を施す際、有機チタン化合物単独ではなく、有機チタン化合物をアルコールで希釈したアルコール希釈液を用いることで、有機チタン化合物の反応速度を低下させることにより、有機チタン化合物同士の偏った重合反応が抑制され、上記目的とする粒径・粒度分布を持つシリカ複合粒子が生成され则认为られるためである。

10

【0039】

ここで、本実施形態に係るシリカ複合粒子の製造方法において、シリカ粒子を生成するゾルゲル法は、特に制限はなく、周知の方法が採用される。

一方で、特に、上記本実施形態に係るシリカ複合粒子のうち、異形状のシリカ複合粒子を得るためには、以下に示す方法を採用することがよい。

以下、この異形状のシリカ複合粒子の製造方法を、「本実施形態に係るシリカ複合粒子の製造方法」と称して説明する。

【0040】

本実施形態に係るシリカ複合粒子の製造方法は、アルコールを含む溶媒中に、 $0.6 \text{ mol/L}$ 以上 $0.85 \text{ mol/L}$ 以下の濃度でアルカリ触媒が含まれるアルカリ触媒溶液を準備する工程と、アルカリ触媒溶液中に、アルコールに対して、 $0.001 \text{ mol/(mol} \cdot \text{min)}$ 以上 $0.01 \text{ mol/(mol} \cdot \text{min)}$ 以下の供給量で、テトラアルコキシシランを供給すると共に、テトラアルコキシシランの1分間あたりに供給される総供給量の $1 \text{ mol}$ あたりに対して、 $0.1 \text{ mol}$ 以上 $0.4 \text{ mol}$ 以下でアルカリ触媒を供給して、シリカ粒子を生成する工程と、シリカ粒子が生成したアルカリ触媒溶液中に、チタン原子に酸素原子を介して有機基が結合している有機チタン化合物とアルコールとの混合液を供給し、有機チタン化合物によりシリカ粒子の表面を表面処理する工程と、疎水化処理剤により、有機チタン化合物で表面処理されたシリカ粒子の表面を疎水化処理剤により表面処理する工程と、を有する異形状のシリカ複合粒子の製造方法である。

20

30

【0041】

つまり、本実施形態に係るシリカ複合粒子の製造方法では、上記濃度のアルカリ触媒が含まれるアルコールの存在下に、原料であるテトラアルコキシシランと、別途、触媒であるアルカリ触媒と、をそれぞれ上記関係で供給しつつ、テトラアルコキシシランを反応させて、シリカ粒子を生成した後、シリカ粒子が生成した溶液中に、有機チタン化合物とアルコールとの混合液を添加して、有機チタン化合物によりシリカ粒子の表面処理を施した後、さらに疎水化処理により有機チタン化合物で表面処理されたシリカ粒子の表面を表面処理して、シリカ複合粒子を得る方法である。

【0042】

本実施形態に係るシリカ複合粒子の製造方法では、上記手法により、粗大凝集物の発生が少なく、異形状のシリカ複合粒子が得られる。この理由は、定かではないが以下の理由によるものと考えられる。

40

【0043】

まず、アルコールを含む溶媒中に、アルカリ触媒が含まれるアルカリ触媒溶液を準備し、この溶液中にテトラアルコキシシランとアルカリ触媒とをそれぞれ供給すると、アルカリ触媒溶液中に供給されたテトラアルコキシシランが反応して、核粒子が生成される。このとき、アルカリ触媒溶液中のアルカリ触媒濃度が上記範囲にあると、2次凝集物等の粗大凝集物の生成を抑制しつつ、異形状の核粒子が生成すると考えられる。これは、アルカリ触媒は、触媒作用の他に、生成される核粒子の表面に配位し、核粒子の形状、分散安定性に寄与するが、その量が上記範囲内であると、アルカリ触媒が核粒子の表面を均一に覆

50



わないため（つまりアルカリ触媒が核粒子の表面に偏在して付着するため）、核粒子の分散安定性は保持するものの、核粒子の表面張力及び化学的親和性に部分的な偏りが生じ、異形状の核粒子が生成され则认为られるためである。

そして、テトラアルコキシシランとアルカリ触媒との供給をそれぞれ続けていくと、テトラアルコキシシランの反応により、生成した核粒子が成長し、シリカ複合粒子が得られる。

このテトラアルコキシシランとアルカリ触媒との供給を、その供給量を上記関係で維持しつつ行うことで、2次凝集物等の粗大凝集物の生成を抑制しつつ、異形状の核粒子がその異形状を保ったまま粒子成長し、結果、異形状のシリカ複合粒子が生成され则认为られる。これは、このテトラアルコキシシランとアルカリ触媒との供給量を上記関係とすることで、核粒子の分散を保持しつつも、核粒子表面における張力と化学的親和性の部分的な偏りが保持されることから、異形状を保ちながらの核粒子の粒子成長が生じると认为られるためである。

#### 【0044】

ここで、テトラアルコキシシランの供給量は、シリカ複合粒子の粒度分布や円形度に関係すると认为られる。テトラアルコキシシランの供給量を、アルコールに対して  $0.001 \text{ mol} / (\text{mol} \cdot \text{min})$  以上  $0.01 \text{ mol} / (\text{mol} \cdot \text{min})$  以下とすることで、滴下されたテトラアルコキシシランと核粒子との接触確率を下げ、テトラアルコキシシラン同士の反応が起こる前に、テトラアルコキシシランが核粒子に偏りなく供給され则认为られる。従って、テトラアルコキシシランと核粒子との反応を偏り無く生じさせ得ると认为られる。その結果、粒子成長のパラツキを抑制し、分布幅の狭いシリカ複合粒子を製造し得ると认为られる。

なお、シリカ複合粒子の平均粒径は、テトラアルコキシシランの総供給量に依存すると认为られる。

#### 【0045】

以上から、本実施形態に係るシリカ複合粒子の製造方法では、上記本実施形態に係る異形状のシリカ複合粒子が得られると认为られる。

#### 【0046】

また、本実施形態に係るシリカ複合粒子の製造方法では、異形状の核粒子を生成させ、この異形状を保ったまま核粒子を成長させてシリカ複合粒子が生成され则认为られることから、機械的負荷に対する形状安定性が高い異形状のシリカ複合粒子が得られると认为られる。

また、本実施形態に係るシリカ複合粒子の製造方法では、生成した異形状の核粒子が異形状を保ったまま粒子成長され、シリカ複合粒子が得られると认为られることから、機械的負荷に強く、壊れ難いシリカ複合粒子が得られると认为られる。

また、本実施形態に係るシリカ複合粒子の製造方法では、アルカリ触媒溶液中に、アルコキシシランとアルカリ触媒とをそれぞれ供給し、アルコキシシランの反応を生じさせることで、粒子生成を行っていることから、従来のゾルゲル法により異形状のシリカ複合粒子を製造する場合に比べ、総使用アルカリ触媒量が少なくなり、その結果、アルカリ触媒の除去工程の省略も実現される。これは、特に、高純度が求められる製品にシリカ複合粒子を適用する場合に有利である。

#### 【0047】

まず、アルカリ触媒溶液準備工程について説明する。

アルカリ触媒溶液準備工程は、アルコールを含む溶媒を準備し、これにアルカリ触媒を添加して、アルカリ触媒溶液を準備する。

#### 【0048】

アルコールを含む溶媒は、アルコール単独の溶媒であってもよいし、必要に応じて水、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、酢酸セロソルブ等のセロソルブ類、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類等の他の溶媒との混合溶媒であってもよい。混合

10

20

30

40

50

溶媒の場合、アルコールの他の溶媒に対する量は80質量%以上（望ましくは90質量%以上）であることがよい。

なお、アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール等の低級アルコールが挙げられる。

【0049】

一方、アルカリ触媒としては、テトラアルコキシシランの反応（加水分解反応、縮合反応）を促進させるための触媒であり、例えば、アンモニア、尿素、モノアミン、四級アンモニウム塩等の塩基性触媒が挙げられ、特にアンモニアが望ましい。

【0050】

アルカリ触媒の濃度（含有量）は、 $0.6\text{ mol/L}$ 以上 $0.85\text{ mol/L}$ であり、望ましくは $0.63\text{ mol/L}$ 以上 $0.78\text{ mol/L}$ であり、より望ましくは $0.66\text{ mol/L}$ 以上 $0.75\text{ mol/L}$ である。

アルカリ触媒の濃度が、 $0.6\text{ mol/L}$ より少ないと、生成した核粒子の成長過程の核粒子の分散性が不安定となり、2次凝集物等の粗大凝集物が生成されたり、ゲル化状となったりして、粒度分布が悪化することがある。

一方、アルカリ触媒の濃度が、 $0.85\text{ mol/L}$ より多いと、生成した核粒子の安定性が過大となり、真球状の核粒子が生成され、平均円形度が0.85以下の異形状の核粒子が得られず、その結果、異形状のシリカ複合粒子が得られない。

なお、アルカリ触媒の濃度は、アルコール触媒溶液（アルカリ触媒＋アルコールを含む溶媒）に対する濃度である。

【0051】

次に、粒子生成工程について説明する。

粒子生成工程は、アルカリ触媒溶液中に、テトラアルコキシシランと、アルカリ触媒と、をそれぞれ供給し、当該アルカリ触媒溶液中で、テトラアルコキシシランを各々反応（加水分解反応、縮合反応）させて、シリカ粒子を生成する工程である。

この粒子生成工程では、テトラアルコキシシランの供給初期に、テトラアルコキシシランの反応により、核粒子が生成した後（核粒子生成段階）、この核粒子の成長を経て（核粒子成長段階）、シリカ粒子が生成する。

【0052】

ここで、テトラアルコキシシランとしては、例えば、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等が挙げられるが、反応速度の制御性や得られるシリカ粒子（シリカ複合粒子）の形状、粒径、粒度分布等の点から、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシランがよい。

【0053】

テトラアルコキシシランの供給量は、アルカリ触媒溶液中のアルコールに対して、 $0.001\text{ mol}/(\text{mol}\cdot\text{min})$ 以上 $0.01\text{ mol}/(\text{mol}\cdot\text{min})$ 以下とし、 $0.002\text{ mol}/(\text{mol}\cdot\text{min})$ 以上 $0.009\text{ mol}/(\text{mol}\cdot\text{min})$ 以下が望ましく、より望ましくは $0.003\text{ mol}/(\text{mol}\cdot\text{min})$ 以上 $0.008\text{ mol}/(\text{mol}\cdot\text{min})$ 以下である。

これは、アルカリ触媒溶液を準備する工程で用いたアルコール1molに対して、1分間当たり $0.001\text{ mol}$ 以上 $0.01\text{ mol}$ 以下の供給量でテトラアルコキシシランを供給することを意味する。

なお、シリカ複合粒子の粒径については、テトラアルコキシシランの種類や、反応条件にもよるが、粒子生成の反応に用いるテトラアルコキシシランの総供給量を、例えばシリカ複合粒子分散液1Lに対し $1.08\text{ mol}$ 以上とすることで、粒径が100nm以上の一次粒子が得られ、シリカ複合粒子分散液1Lに対し $5.49\text{ mol}$ 以下とすることで、粒径が500nm以下の一次粒子が得られる。

【0054】

テトラアルコキシシランの供給量が、 $0.001\text{ mol}/(\text{mol}\cdot\text{min})$ より少ないと、滴下されたテトラアルコキシシランと核粒子との接触確率をより下げることにはな

10

20

30

40

50

るが、テトラアルコキシシランの総供給量を滴下し終わるまでに長時間を要し、生産効率が悪い。

テトラアルコキシシランの供給量が  $0.01 \text{ mol} / (\text{mol} \cdot \text{min})$  以上であると、滴下されたテトラアルコキシシランと核粒子とが反応する前に、テトラアルコキシシラン同士の反応を生じさせることになると考えられる。そのため、核粒子へのテトラアルコキシシラン供給の偏在化を助長し、核粒子形成のバラツキをもたらすことから、平均粒径、形状分布の分布幅が拡大することとなる。

#### 【0055】

一方、アルカリ触媒溶液中に供給するアルカリ触媒は、上記例示したものが挙げられる。この供給するアルカリ触媒は、アルカリ触媒溶液中に予め含まれるアルカリ触媒と同じ種類のものであってもよいし、異なる種類のものであってもよいが、同じ種類のものであることがよい。

10

#### 【0056】

アルカリ触媒の供給量は、テトラアルコキシシランの1分間あたりに供給される総供給量の  $1 \text{ mol}$  当たりに対して、 $0.1 \text{ mol}$  以上  $0.4 \text{ mol}$  以下とし、望ましくは  $0.14 \text{ mol}$  以上  $0.35 \text{ mol}$  以下であり、より望ましくは  $0.18 \text{ mol}$  以上  $0.30 \text{ mol}$  以上である。

アルカリ触媒の供給量が、 $0.1 \text{ mol}$  より少ないと、生成した核粒子の成長過程の核粒子の分散性が不安定となり、2次凝集物等の粗大凝集物が生成したり、ゲル化状となったりして、粒度分布が悪化することがある。

20

一方、アルカリ触媒の供給量が、 $0.4 \text{ mol}$  より多いと、生成した核粒子の安定性が過大となり、核粒子生成段階で異形状の核粒子が生成されても、その核粒子成長段階で核粒子が球状に成長し、異形状のシリカ複合粒子が得られない。

#### 【0057】

ここで、粒子生成工程において、アルカリ触媒溶液中に、テトラアルコキシシランと、アルカリ触媒と、をそれぞれ供給するが、この供給方法は、連続的に供給する方式であってもよいし、間欠的に供給する方式であってもよい。

#### 【0058】

また、粒子生成工程において、アルカリ触媒溶液中の温度（供給時の温度）は、例えば、 $5^\circ\text{C}$  以上  $50^\circ\text{C}$  以下であることがよく、望ましくは  $15^\circ\text{C}$  以上  $40^\circ\text{C}$  以下の範囲である。

30

#### 【0059】

次に、表面処理工程について説明する。

表面処理工程は、上記工程を経てシリカ粒子が生成したアルカリ触媒溶液中に、有機チタン化合物とアルコールとの混合液を供給し、有機チタン化合物によりシリカ粒子の表面を表面処理する工程である。

具体的には、例えば、有機チタン化合物の有機基（例えばアルコキシ基）とシリカ粒子の表面のシラノール基を反応させて、有機チタン化合物によりシリカ粒子の表面を表面処理する。

#### 【0060】

40

ここで、有機チタン化合物としては、チタン原子が酸素を介して有機基と結合している有機金属化合物であるが、例えば、アルコキシド類（例えばメトキシド、エトキシド、*n*-プロポキシド、*i*-プロポキシド、*n*-ブトキシド、*i*-ブトキシド、*sec*-ブトキシド、*tert*-ブトキシド等）、キレート類やアシレート類（例えばアセチルアセトナート等の  $\beta$ -ジケトン類；、エチルアセトアセテート等の  $\beta$ -ケトエステル類；、トリエタノールアミン等のアミン類；、酢酸、酪酸、乳酸、クエン酸等のカルボン酸類；等）の有機チタン化合物が挙げられる。

但し、有機チタン化合物は、反応速度の制御性や得られるシリカ複合粒子の形状、粒径、粒度分布等の点から、アルコキシ基を1個以上（望ましくは2個以上）有する有機チタン化合物であることがよい。つまり、有機チタン化合物は、アルコキシ基（酸素を介して

50

チタン原子に結合するアルキル基)がチタン原子に1個以上(望ましくは2個以上)結合している有機チタン化合物であることがよい。

なお、アルコキシ基の炭素数は、反応速度の制御性や得られるシリカ複合粒子の形状、粒径、粒度分布等の点から、8以下がよく、望ましくは1以上4以下である。

【0061】

有機チタン化合物として具体的には、例えば、テトラ-*i*-プロポキシチタニウム、テトラ-*n*-ブトキシチタニウム、テトラ-*t*-ブトキシチタニウム、ジ-*i*-プロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタニウム、ジ-*i*-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタニウム、ジ-*i*-プロポキシ・ビス(トリエタノールアミナート)チタニウム、ジ-*i*-プロポキシチタン・ジアセテート、ジ-*i*-プロポキシチタン・ジプロピオネートが挙げられる。

10

【0062】

一方、アルコールとしては、炭素数1以上4以下(望ましくは炭素数2以上4以下)が挙げられ、具体的には、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、1-ブタノール等が挙げられる。

特に、有機チタン化合物の反応速度の制御や得られるシリカ複合粒子の形状、粒径、粒度分布等の点から、アルコールは、有機チタン化合物のアルコキシ基の炭素数よりも小さい炭素数(具体的には、例えば、炭素数差が0以上2以下(望ましくは0以上1以下)の炭素数)のアルコールであることがよい。

なお、アルコールは、上記アルカリ触媒溶液に含まれるアルコールと同じ種類であってもよいし、異なる種類であってもよい。

20

【0063】

有機チタン化合物とアルコールとの混合液において、有機チタン化合物濃度はアルコールに対して0.1質量%以上50質量%以下であることがよく、望ましくは0.1質量%以上5質量%以下である。

そして、有機チタン化合物とアルコールとの混合液の供給は、例えば、シリカ粒子に対する有機チタン化合物の比率が0.001質量%以上10質量%以下となるように行うことがよい。

本混合液の供給量を上記範囲とすると、有機チタン化合物の反応速度が制御され、ゲル化を抑制し易くなり、上記目的とするシリカ複合粒子のチタン含有率、形状、粒径、粒度分布が得られ易くなる。

30

【0064】

有機チタン化合物によるシリカ粒子の表面処理条件は、特に制限はなく、例えば、攪拌下において5℃以上40℃以下の温度範囲で、有機チタン化合物を反応させることで行う。

【0065】

以上の工程を経て、有機チタン化合物により表面処理されたシリカ複合粒子を得る。

この状態で、得られるシリカ複合粒子は、分散液の状態を得られるが、そのままシリカ複合粒子分散液として用いてもよいし、溶媒を除去してシリカ複合粒子の粉体として取り出して用いてもよい。

40

【0066】

シリカ複合粒子分散液として用いる場合は、必要に応じて水やアルコールで希釈したり濃縮することによりシリカ複合粒子固形分濃度の調整を行ってもよい。また、シリカ複合粒子分散液は、その他のアルコール類、エステル類、ケトン類などの水溶性有機溶媒などに溶媒置換して用いてもよい。

【0067】

一方、シリカ複合粒子の粉体として用いる場合、シリカ複合粒子分散液からの溶媒を除去する必要があるが、この溶媒除去方法としては、1)濾過、遠心分離、蒸留などにより溶媒を除去した後、真空乾燥機、棚段乾燥機などにより乾燥する方法、2)流動層乾燥機、スプレードライヤーなどによりスラリーを直接乾燥する方法など、公知の方法が挙げら

50

れる。乾燥温度は、特に限定されないが、望ましくは200以下である。200より高いとシリカ複合粒子表面に残存するシラノール基の縮合による一次粒子同士の結合や粗大粒子の発生が起こり易くなる。

乾燥されたシリカ複合粒子は、必要に応じて解砕、篩分により、粗大粒子や凝集物の除去を行うことがよい。解砕方法は、特に限定されないが、例えば、ジェットミル、振動ミル、ボールミル、ピンミルなどの乾式粉碎装置により行う。篩分方法は、例えば、振動篩、風力篩分機など公知のものにより行う。

#### 【0068】

次に疎水化処理工程について説明する。

疎水化処理工程は、上記工程を経て得られたシリカ複合粒子の表面を疎水化処理剤により疎水化処理する。

10

疎水化処理剤としては、例えば、アルキル基（例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等）を有する公知の有機珪素化合物が挙げられ、具体例には、例えば、シラザン化合物（例えばメチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルククロシラン、トリメチルメトキシシランなどのシラン化合物、ヘキサメチルジシラザン、テトラメチルジシラザン等）等が挙げられる。疎水化処理剤は、1種で用いてもよいし、複数種用いてもよい。

これら疎水化処理剤の中も、トリメチルメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザンなどのトリメチル基を有する有機珪素化合物が好適である。

#### 【0069】

20

疎水化処理剤の使用量は、特に限定はされないが、疎水化の効果を得るためには、例えば、シリカ複合粒子に対し、1質量%以上100質量%以下、望ましくは5質量%以上80質量%以下である。

#### 【0070】

疎水化処理剤による疎水化処理が施された疎水性シリカ複合粒子分散液を得る方法としては、例えば、シリカ複合粒子分散液に疎水化処理剤を必要量添加し、攪拌下において30以上80以下の温度範囲で反応させることで、シリカ複合粒子に疎水化処理を施し、疎水性シリカ複合粒子分散液を得る方法が挙げられる。この反応温度が30より低温では疎水化反応が進行し難く、80を越えた温度では疎水化処理剤の自己縮合による分散液のゲル化やシリカ複合粒子同士の凝集などが起こり易くなることがある。

30

#### 【0071】

一方、粉体の疎水性シリカ複合粒子を得る方法としては、上記方法で疎水性シリカ複合粒子分散液を得た後、上記方法で乾燥して疎水性シリカ複合粒子の粉体を得る方法、シリカ複合粒子分散液を乾燥して親水性シリカ複合粒子の粉体を得た後、疎水化処理剤を添加して疎水化処理を施し、疎水性シリカ複合粒子の粉体を得る方法、疎水性シリカ複合粒子分散液を得た後、乾燥して疎水性シリカ複合粒子の粉体を得た後、更に疎水化処理剤を添加して疎水化処理を施し、疎水性シリカ複合粒子の粉体を得る方法等が挙げられる。

ここで、粉体のシリカ複合粒子を疎水化処理する方法としては、ヘンシェルミキサーや流動床などの処理槽内で粉体の親水性シリカ複合粒子を攪拌し、そこに疎水化処理剤を加え、処理槽内を加熱することで疎水化処理剤をガス化して粉体のシリカ複合粒子の表面のシラノール基と反応させる方法が挙げられる。処理温度は、特に限定されないが、例えば、80以上300以下がよく、望ましくは120以上200以下である。

40

#### 【0072】

以上説明した本実施形態に係るシリカ複合粒子は、トナー、化粧品、研磨剤等の種々の分野に適用し得る。

#### 【実施例】

#### 【0073】

以下、本発明を、実施例を挙げてさらに具体的に説明する。ただし、これら各実施例は、本発明を制限するものではない。また、「部」、「%」は、特に断りが無い限り、質量基準である。

50

## 【 0 0 7 4 】

## 〔 実施例 1 〕

- アルカリ触媒溶液準備工程〔アルカリ触媒溶液の調製〕 -

攪拌翼、滴下ノズル、温度計を有した容積 2 . 5 L のガラス製反応容器にメタノール 4 0 0 部、1 0 % アンモニア水 (  $\text{NH}_4\text{OH}$  ) 7 0 部を入れ、攪拌混合して、アルカリ触媒溶液を得た。このときのアルカリ触媒溶液のアンモニア触媒量 :  $\text{NH}_3$  量 (  $\text{NH}_3$  [  $\text{mol}$  ] ) / (  $\text{NH}_3$  + メタノール + 水 ) [ L ] ) は、0 . 7 1  $\text{mol} / \text{L}$  であった。

## 【 0 0 7 5 】

- 粒子生成工程〔シリカ粒子懸濁液の調製〕 -

次に、アルカリ触媒溶液の温度を 2 5 に調整し、アルカリ触媒溶液を窒素置換した。その後、アルカリ触媒溶液を 1 2 0 r p m で攪拌しながら、テトラメトキシシラン ( T M O S ) 2 0 0 部と、触媒 (  $\text{NH}_3$  ) 濃度 3 . 8 % アンモニア水 (  $\text{NH}_4\text{OH}$  ) 1 5 8 部とを、下記供給量で、同時に滴下を開始し、6 0 分かけて滴下を行い、シリカ粒子の懸濁液 ( シリカ粒子懸濁液 ) を得た。

## 【 0 0 7 6 】

但し、テトラメトキシシランの供給量は、アルカリ触媒溶液中のメタノール総  $\text{mol}$  数に対して、0 . 0 0 1 8  $\text{mol} / ( \text{mol} \cdot \text{min} )$  となるように調整した。

また、3 . 8 % アンモニア水の供給量は、テトラアルコキシシランの 1 分間あたりに供給される総供給量の 1  $\text{mol}$  に対して 0 . 2 7  $\text{mol} / \text{min}$  となるように調整した。

## 【 0 0 7 7 】

- シリカ複合粒子の表面処理工程 -

ブタノールによりオルトチタン酸テトラブチル ( テトラ - n - ブトキシチタニウム ) が 1 . 0 質量 % となるように希釈したアルコール希釈液を作製した。

シリカ粒子が生成した溶液に、アルコール希釈液を添加し、シリカ粒子の表面に反応させて、表面処理を行い、シリカ複合粒子を得た。なお、アルコール希釈液の添加は、シリカ粒子 1 0 0 部に対して有機チタン化合物としてのオルトチタン酸テトラブチルが 1 . 7 5 部と成るように行った。

その後、得られたシリカ複合粒子懸濁液の溶媒を加熱蒸留により 5 0 0 部留去し、純水を 5 0 0 部加えた後、凍結乾燥機により乾燥を行い、異形状の親水性シリカ複合粒子を得た。

## 【 0 0 7 8 】

- シリカ複合粒子の疎水化処理工程 -

さらに、親水性シリカ複合粒子 3 5 部にヘキサメチルジシラザン 7 部を添加し、1 5 0 で 2 時間反応させ、粒子表面が疎水化処理された異形状の疎水性シリカ複合粒子を得た。

## 【 0 0 7 9 】

〔 実施例 2 ~ 1 2 、比較例 1 ~ 8 〕

表 1 ~ 表 2 に従って、アルカリ触媒溶液準備工程、粒子生成工程、シリカ粒子の表面処理工程での各種条件を変更した以外は、実施例 1 と同様にして、異形状の疎水性シリカ複合粒子を得た。

但し、実施例 9 において、有機チタン化合物として、オルトチタン酸テトラブチルに代えて、チタンジイソプロポキシビス ( アセチルアセトネート ) を用いた。

また、実施例 1 0 において、有機チタン化合物として、オルトチタン酸テトラブチルに代えて、チタンイソプロポキシビス ( エチルアセトアセテート ) を用いた。

なお、表 1 ~ 表 2 中、「 T M O S 供給量」は、アルカリ触媒溶液のアルコールのモル数に対する T M O S の供給量である。

また、「  $\text{NH}_3$  供給量」は、有機金属化合物 1  $\text{min}$  当たりの供給される総供給量の 1  $\text{mol}$  当たりに対する  $\text{mol}$  数で示す。

また、「アルコール希釈液の供給量」は、アルコール希釈液の添加により供給される有機チタン化合物の部数 ( シリカ粒子 1 0 0 部に対する部数 ) を示す。

## 【 0 0 8 0 】

なお、表 1 ~ 表 2 中、略称は以下の通りである。

- ・「T B T」= オルトチタン酸テトラブチル（テトラ - n - ブトキシチタニウム）
- ・「B u O H」= ブタノール

## 【 0 0 8 1 】

〔 評価 〕

（シリカ複合粒子の物性）

各例で得られた疎水性シリカ複合粒子について、既述の方法に従って、シリカ複合粒子の表層部のチタンの含有率、平均粒径、粒度分布、平均円形度について調べた。

なお、実施例 1 ~ 12 で得られた疎水性シリカ複合粒子について、蛍光 X 線測定機：X R F 1 5 0 0（島津製作所製）を用い、粒子中の構成元素の N E T 強度によりチタン含有率を定量し、S E M - E D X（株式会社日立製作所製、S - 3 4 0 0 N）によりマッピング処理を行って調べたところ、チタンがシリカ複合粒子の表層部に偏在していることが確認された。

## 【 0 0 8 2 】

（分散性）

各例で得られた疎水性シリカ複合粒子を樹脂粒子へ分散した際、疎水性シリカ複合粒子の樹脂粒子に対する分散性について評価した。

具体的には、粒径 5 0  $\mu$  m の樹脂粒子 6 g に疎水性シリカ複合粒子 0 . 0 1 g を添加し、高温高湿環境下（温度 1 0 、湿度 1 5 % R H の環境下）に 1 7 時間放置し、低温低湿環境下（温度 1 0 、湿度 1 5 % R H の環境下）に移動させた直後に、振とう機を用いて 5 分間振とうした後、S E M 装置により樹脂粒子表面の観察を行い、下記評価基準に基づいて評価した（環境変動直後の分散性の評価）。

同様に、低温低湿環境下（温度 1 0 、湿度 1 5 % R H の環境下）に移動して 1 7 時間経過後も、同様にして、S E M 装置により樹脂粒子表面の観察を行い、下記評価基準に基づいて評価した（環境変動経時後の分散性の評価）。

- 評価基準（分散性） -

：樹脂粒子表面にシリカ複合粒子が均一に分散しているもの

：わずかにシリカ複合粒子の凝集体は見られるものの、樹脂粒子表面へのカバレッジ（被覆量）の低下は見られず、実用上問題ないもの

×：シリカ複合粒子の凝集体が散見され、かつ、明らかな樹脂粒子表面へのカバレッジ（被覆量）の低下が見られ、分散不良であるもの

## 【 0 0 8 3 】

（流動維持性）

各例で得られた疎水性シリカ複合粒子を樹脂粒子へ分散した際、樹脂粒子の流動維持性について評価した。

具体的には、粒径 1 0  $\mu$  m の樹脂粒子 2 g に疎水性シリカ複合粒子 0 . 1 g を添加し、高温高湿環境下（温度 1 0 、湿度 1 5 % R H の環境下）に 1 7 時間放置し、低温低湿環境下（温度 1 0 、湿度 1 5 % R H の環境下）に移動させた直後に、振とう機を用いて 2 5 分間振とうした後、7 5  $\mu$  m の篩にのせ、振幅 1 m m で 9 0 秒間振動させて、樹脂粒子の落下の様子を観察し、下記評価基準に基づいて評価した（環境変動直後の流動維持性の評価）。

同様に、低温低湿環境下（温度 1 0 、湿度 1 5 % R H の環境下）に移動して 1 7 時間経過後も、同様にして、樹脂粒子の落下の様子を観察し、下記評価基準に基づいて評価した（環境変動経時後の流動維持性の評価）。

- 評価基準（流動性） -

：篩上に樹脂粒子が残らない。

：篩上に樹脂粒子が若干残る。

×：篩上にかなりの樹脂粒子が残る。

## 【 0 0 8 4 】

各実施例の詳細、及び評価結果を表 3 及び表 4 に一覧にして示す。

【 0 0 8 5 】



【表 1】

表 1

	アルカリ触媒溶液準備工程 (アルカリ触媒溶液組成)			粒子生成工程 (TMOS およびアンモニア水供給条件)			表面処理工程 (アルコール希釈液の組成および供給条件)		粒子中 Ti 含有率 蛍光 X 線 測定	粒子表面 Ti 含有率 XPS 測定
	メタノール 部数	アンモニア水 部数	NH <sub>3</sub> 量 mol/L	TMOS 総供給量 部数	TMOS 供給量 mol/mol・min	アンモニア水 総供給量 部数	NH <sub>3</sub> 供給量 mol	アルコール希釈液組成 /有機チタン化合物濃度	アルコール希釈液 供給量 (対シリカ粒子)	
実施例 1	400	70	0.71	200	0.0018	158	0.27	TBT+BuOH / 1.0 質量%	1.75	2.61
実施例 2	400	60	0.62	30	0.0011	24	0.27	TBT+BuOH / 1.0 質量%	1.75	2.25
実施例 3	400	58	0.60	200	0.0018	158	0.27	TBT+BuOH / 1.0 質量%	1.75	1.83
実施例 4	400	85	0.83	200	0.0018	158	0.27	TBT+BuOH / 1.0 質量%	0.88	0.81
実施例 5	400	70	0.71	200	0.0018	158	0.27	TBT+BuOH / 1.0 質量%	1.75	2.20
実施例 6	400	70	0.71	200	0.0018	158	0.27	TBT+BuOH / 1.0 質量%	1.75	2.10
実施例 7	400	70	0.71	135	0.0012	107	0.27	TBT+BuOH / 1.0 質量%	1.75	2.15
実施例 8	400	70	0.71	1100	0.0096	869	0.27	TBT+BuOH / 1.0 質量%	1.75	2.48
実施例 9	400	70	0.71	200	0.0018	158	0.27	チタンジイソプロポキシ (アセチルアセトネート)+BuOH / 1.0 質量%	1.75	2.75
実施例 10	400	70	0.71	200	0.0018	158	0.27	チタンジイソプロポキシ ビス(エチルアセトアセート)+チタン +BuOH / 1.0 質量%	1.75	2.73
実施例 11	400	70	0.71	200	0.0018	158	0.27	TBT+BuOH / 1.0 質量%	0.10	0.17
実施例 12	400	70	0.71	200	0.0018	158	0.27	TBT+BuOH / 1.0 質量%	5.00	5.86

【 表 2 】

表 2

	アルカリ触媒溶液準備工程 (アルカリ触媒溶液組成)			粒子生成工程 (TMOS およびアンモニア水供給条件)			表面処理工程 (アルコール希釈液の組成および供給条件)		粒子中 Ti 含有率	粒子表面 Ti 含有率
	メタノール	アンモニア水	NH <sub>3</sub> 量	TMOS 総供給量	TMOS 供給量	アンモニア水 総供給量	NH <sub>3</sub> 供給量	アルコール希釈液 /有機タン化合物濃度 (対シハ粒子)		
	部数	部数	mol/L	部数	mol/mol・min	部数	mol	-	質量%	atom%
比較例 1	400	70	0.71	200	0.0018	158	0.27	なし	0.00	0.00
比較例 2	400	60	0.62	72	0.0006	57	0.27	TBT+BuOH / 1.0 質量%	-	-
比較例 3	400	60	0.62	910	0.0080	719	0.27	TBT+BuOH / 1.0 質量%	1.75	2.18
比較例 4	400	60	0.58	200	0.0018	158	0.20	TBT+BuOH / 1.0 質量%	1.75	1.99
比較例 5	400	50	0.58	200	0.0018	158	0.09	TBT+BuOH / 1.0 質量%	-	-
比較例 6	400	90	0.88	200	0.0018	158	0.41	TBT+BuOH / 1.0 質量%	1.75	0.46
比較例 7	400	70	0.71	200	0.0018	158	0.27	TBT+BuOH / 1.0 質量%	-	-
比較例 8	400	70	0.71	200	0.0018	158	0.27	TBT	1.75	-

【 0 0 8 7 】

10

20

30

40

50

【表 3】

表 3

	シリカ複合粒子物性					評価			
	粒子中 Ti 含有率	粒子表面 Ti 含有率	平均粒径 D50v	粒度分布	平均円形度	分散性		流動維持性	
	蛍光 X 線 測定 [質量%]	XPS 測定 [atom%]	[nm]	[-]	[-]	環境変 動直後	環境変動 経時後	環境変動 直後	環境変動 経時後
実施例 1	1.73	2.61	158	1.34	0.72	○	○	○	○
実施例 2	1.75	2.25	36	1.25	0.8	△	△	○	○
実施例 3	1.57	1.83	156	1.39	0.62	○	○	○	○
実施例 4	0.75	0.81	163	1.29	0.85	○	○	○	○
実施例 5	1.74	2.20	158	1.35	0.7	○	○	△	△
実施例 6	1.73	2.10	157	1.31	0.81	○	○	○	○
実施例 7	1.75	2.15	161	1.32	0.78	○	○	○	○
実施例 8	1.65	2.48	499	1.28	0.62	○	○	△	△
実施例 9	1.70	2.75	155	1.28	0.62	○	○	○	○
実施例 10	1.72	2.73	152	1.29	0.85	○	○	○	○
実施例 11	0.10	0.17	158	1.35	0.7	○	○	○	△
実施例 12	9.50	5.86	160	1.31	0.81	△	△	○	○

【 0 0 8 8 】

10

20

30

40

【表 4】

表 4

	シリカ複合粒子物性					評価			
	粒子中 Ti 含有率 蛍光 X 線 測定 [質量%]	粒子表面 Ti 含有率 XPS 測定 [atom%]	平均粒径 D50v [nm]	粒度分布	平均円形 度	分散性		流動維持性	
						環境変動 直後	環境変動 経時後	環境変動 直後	環境変動 経時後
比較例 1	0.00	0.00	158	1.34	0.72	△	△	△	×
比較例 2	-	-	-	-	-	評価不能	評価不能	評価不能	評価不能
比較例 3	1.70	2.18	550	1.21	0.82	×	×	△	△
比較例 4	1.57	1.99	135	1.55	0.53	×	×	△	△
比較例 5	-	-	-	-	-	評価不能	評価不能	評価不能	評価不能
比較例 6	1.74	0.46	162	1.12	0.92	○	×	×	×
比較例 7	-	-	-	-	-	評価不能	評価不能	評価不能	評価不能
比較例 8	-	-	-	-	-	評価不能	評価不能	評価不能	評価不能

【 0 0 8 9 】

上記結果から、本実施例は、比較例に比べ、分散性及び流動維持性の環境依存性が少ないことがわかる。

10

20

30

40

---

フロントページの続き

(72)発明者 濱 睦

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72)発明者 飯田 能史

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

審査官 田澤 俊樹

(56)参考文献 特開2012-006789(JP,A)

特開2004-155648(JP,A)

国際公開第2005/063618(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

C01B 33/00-33/193