

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4982427号  
(P4982427)

(45) 発行日 平成24年7月25日(2012.7.25)

(24) 登録日 平成24年4月27日(2012.4.27)

(51) Int. Cl.	F 1	
<b>C09C 3/12 (2006.01)</b>	C09C 3/12	
<b>C01B 13/14 (2006.01)</b>	C01B 13/14	A
<b>C09C 1/28 (2006.01)</b>	C09C 1/28	
<b>C09C 1/30 (2006.01)</b>	C09C 1/30	
<b>C09C 1/36 (2006.01)</b>	C09C 1/36	

請求項の数 12 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2008-129248 (P2008-129248)	(73) 特許権者	304039548
(22) 出願日	平成20年5月16日(2008.5.16)		コリア・インスティテュート・オブ・サイ
(65) 公開番号	特開2009-120804 (P2009-120804A)		エンス・アンド・テクノロジー
(43) 公開日	平成21年6月4日(2009.6.4)		大韓民国, ソウル 136-791, ソン
審査請求日	平成20年5月16日(2008.5.16)		ブックーク, ハウォルゴクードン, 39-
(31) 優先権主張番号	10-2007-0116574		1
(32) 優先日	平成19年11月15日(2007.11.15)	(74) 代理人	110000338
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		特許業務法人原謙三国際特許事務所
		(72) 発明者	ボク リュル・ヨー
			大韓民国 ソウル市 135-970、カ
			ンナムーク、ダエチ 2 (アイ)ードン、
			エウンマ アpartment #31-60
			6

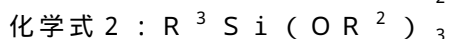
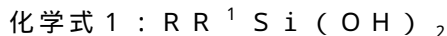
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属酸化物粒子の表面改質剤及びそれを使用した金属酸化物粒子の表面改質方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記化学式1で表わされるアルキルシランポリオールであり、下記化学式2で表わされるアルキルアルコキシシランをさらに含むことを特徴とする金属酸化物粒子の表面改質剤



化学式1中、RはC<sub>3-8</sub>の環式飽和または不飽和アルキル基で、前記環式アルキル基は水素原子、及びC<sub>1-6</sub>アルキルの中から選択された置換基に置換することができ、R<sup>1</sup>はOHまたはSiR(OH)<sub>2</sub>基であり、

化学式2中、R<sup>2</sup>はC<sub>1-6</sub>のアルキル基であり、R<sup>3</sup>は3-(グリシドキシ)プロピル、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル、3,3,3-トリフルオロプロピル、3-[3-(トリエトキシシリル)プロピルテトラチオ]プロピル、3-[3-(トリメトキシシリル)プロピルテトラチオ]プロピル、3-[3-(トリエトキシシリル)プロピルジチオ]プロピル、3-[3-(トリメトキシシリル)プロピルジチオ]プロピル、3-アミノプロピル、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピル、3-アクリロキシプロピル、3-メタアクリロキシプロピル、2-シアノエチル、3-シアノプロピル、3-イソシアネートプロピル、3-メルカプトプロピル、3-(メタアクリロキシ)プロピル、CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(ここで、nは0ないし10の整数)、2-(3-ヘキセニル)エチル、または末端アルケニル基である。

## 【請求項 2】

前記化学式 1 中の R が、シクロペンチル、シクロヘキサニル、シクロペンテン - 1 - イル、シクロペンテン - 2 - イル、シクロペンテン - 3 - イル、シクロヘキセン - 1 - イル、シクロヘキセン - 2 - イル、シクロヘキセン - 3 - イル、3 - メチル - シクロヘキセン - 3 - イル、4 - メチル - シクロヘキセン - 3 - イル、3, 4 - ジメチル - シクロヘキセン - 3 - イルの中から選択されたものであることを特徴とする、請求項 1 に記載の表面改質剤。

## 【請求項 3】

前記化学式 1 で表わされるアルキルシランポリオールが、シクロペンチルシラントリオール、シクロヘキサニルシラントリオール、シクロペンテン - 1 - イルシラントリオール、シクロペンテン - 2 - イルシラントリオール、シクロペンテン - 3 - イルシラントリオール、シクロヘキセン - 1 - イルシラントリオール、シクロヘキセン - 2 - イルシラントリオール、シクロヘキセン - 3 - イルシラントリオール、3 - メチル - シクロヘキセン - 3 - イルシラントリオール、4 - メチル - シクロヘキセン - 3 - イルシラントリオール、3, 4 - ジメチル - シクロヘキセン - 3 - イルシラントリオール、1, 2 - ジシクロヘキシル - 1, 1, 2, 2 - テトラヒドロキシジシラン、1, 2 - ビス(シクロヘキセン - 3 - イル) - 1, 1, 2, 2 - テトラヒドロキシジシラン、1, 2 - ビス(3 - メチル - シクロヘキセン - 3 - イル) - 1, 1, 2, 2 - テトラヒドロキシジシラン、1, 2 - ビス(4 - メチル - シクロヘキセン - 3 - イル) - 1, 1, 2, 2 - テトラヒドロキシジシラン、1, 2 - ビス(3, 4 - ジメチル - シクロヘキセン - 3 - イル) - 1, 1, 2, 2 - テトラヒドロキシジシランの中から選択されたものであることを特徴とする、請求項 1 に記載の表面改質剤。

## 【請求項 4】

前記化学式 2 で表わされるアルキルアルコキシシランが、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トリメトキシシラン、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, 3, 3 - トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、3, 3, 3 - トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、ビス(3 - トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(3 - トリメトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(3 - トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィド、ビス(3 - トリメトキシシリルプロピル)ジスルフィド、ビス(3 - トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィド、3 - アミノプロピ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、N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノ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、3 - アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3 - (メタアクリロキシ)プロピルトリエトキシシラン、3 - (メタアクリロキシ)プロピルトリメトキシシラン、2 - シアノエチルトリエトキシシラン、2 - シアノエチルトリメトキシシラン、3 - シアノプロピルトリエトキシシラン、3 - シアノプロピルトリメトキシシラン、3 - イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、3 - イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、3 - メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $CF_3(CF_2)_nCH_2CH_2-Si(OCH_2CH_3)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_nCH_2CH_2-Si(OCH_3)_3$ 、2 - (3 - ヘキセニル)エチルトリエトキシシラン、2 - (3 - ヘキセニル)エチルトリメトキシシラン、末端アルケニル基エトキシシランの中から選択されたものであることを特徴とする請求項 1 に記載の表面改質剤。

## 【請求項 5】

酢酸水溶液がさらに添加されることを特徴とする、請求項 1 ないし請求項 4 のいずれか 1 項に記載の表面改質剤。

## 【請求項 6】

金属酸化物粉末と下記化学式 1 で表わされるアルキルシランポリオールを水及び炭素数

10

20

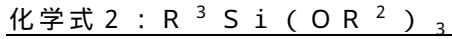
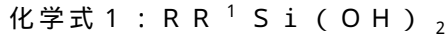
30

40

50

1 ないし 6 のアルコールの中から選択された溶媒に分散させる工程、  
前記分散液から溶媒を蒸発させてアルキルシランポリオールがコーティングされた金属酸化物粒子を得る工程、及び  
前記コーティングされた金属酸化物粒子を 100 ないし 130 で熱処理して粒子表面にアルキルシランポリオールが化学的に結合された金属酸化物粒子を得る工程とを含んで成り、

前記溶媒に下記化学式 2 で表わされるアルキルアルコキシシランをさらに分散させることを特徴とする金属酸化物粒子の表面改質方法。



化学式 1 中、R は C<sub>3</sub> - 8 の環式飽和または不飽和アルキル基で、前記環式アルキル基は水素原子、及び C<sub>1</sub> - 6 アルキルの中から選択された置換基で置換され得、R<sup>1</sup> は OH または SiR(OH)<sub>2</sub> 基であり、

化学式 2 中、R<sup>2</sup> は C<sub>1</sub> - 6 のアルキル基で、R<sup>3</sup> は 3 - (グリシドキシ)プロピル、2 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)エチル、3, 3, 3 - トリフルオロプロピル、3 - [3 - (トリエトキシシリル)プロピルテトラチオ]プロピル、3 - [3 - (トリメトキシシリル)プロピルテトラチオ]プロピル、3 - [3 - (トリエトキシシリル)プロピルジチオ]プロピル、3 - [3 - (トリメトキシシリル)プロピルジチオ]プロピル、3 - アミノプロピル、N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピル、3 - アクリロキシプロピル、3 - メタアクリロキシプロピル、2 - シアノエチル、3 - シアノプロピル、3 - イソシアネートプロピル、3 - メルカプトプロピル、3 - (メタアクリロキシ)プロピル、CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> (ここで、n は 0 ないし 10 の整数)、2 - (3 - ヘキセニル)エチル、または末端アルケニル基である。

【請求項 7】

前記化学式 1 で表わされるアルキルシランポリオールが、シクロペンチルシラントリオール、シクロヘキサニルシラントリオール、シクロペンテン - 1 - イルシラントリオール、シクロペンテン - 2 - イルシラントリオール、シクロペンテン - 3 - イルシラントリオール、シクロヘキセン - 1 - イルシラントリオール、シクロヘキセン - 2 - イルシラントリオール、シクロヘキセン - 3 - イルシラントリオール、3 - メチル - シクロヘキセン - 3 - イルシラントリオール、4 - メチル - シクロヘキセン - 3 - イルシラントリオール、3, 4 - ジメチル - シクロヘキセン - 3 - イルシラントリオール、1, 2 - ジシクロヘキシル - 1, 1, 2, 2 - テトラヒドロキシジシラン、1, 2 - ビス(シクロヘキセン - 3 - イル) - 1, 1, 2, 2 - テトラヒドロキシジシラン、1, 2 - ビス(3 - メチル - シクロヘキセン - 3 - イル) - 1, 1, 2, 2 - テトラヒドロキシジシラン、1, 2 - ビス(4 - メチル - シクロヘキセン - 3 - イル) - 1, 1, 2, 2 - テトラヒドロキシジシラン、1, 2 - ビス(3, 4 - ジメチル - シクロヘキセン - 3 - イル) - 1, 1, 2, 2 - テトラヒドロキシジシランの中から選択されることを特徴とする、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記金属酸化物粉末が、シリカ、マイカ、タルク、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酒石酸化物、鉄酸化物、及び亜鉛酸化物の中から選択された金属酸化物であり、粒径が 5 nm ないし 100 μm の範囲であることを特徴とする、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 9】

前記化学式 1 で表わされるアルキルシランポリオールが、前記金属酸化物粉末に対して 0.1 ないし 30 重量%の範囲で使用されることを特徴とする、請求項 6 または請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

前記化学式 2 で表わされるアルキルアルコキシシランが、前記金属酸化物粉末に対して 0.1 ないし 10 重量%の範囲で使用されることを特徴とする、請求項 6 または請求項 8 に記載の方法。

10

20

30

40

50

## 【請求項 1 1】

酢酸水溶液をさらに添加することを特徴とする、請求項 6 ないし請求項 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 1 2】

前記酢酸水溶液は、1 重量%の濃度のものを基準にする時、金属酸化物粉末重量に対して 1 ないし 5 重量%の範囲で添加されることを特徴とする、請求項 1 1 に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、金属酸化物粒子の表面改質剤及びそれを使用した金属酸化物粒子の表面改質方法に関するもので、より詳細には、立体障害を付与することができる環式アルキル基を含むアルキルシランポリオール単独またはアルキルアルコキシシランとの混合物からなる表面改質剤と、金属酸化物粒子の親水性表面に前記の表面改質剤を化学的結合を通じてコーティングして、または両性（疎水性及び親水性）そして反応性に改質する金属酸化物粒子の表面改質方法に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

普通「材料」は、有機、無機そして金属の三種類に大きく区分される。最近では、各々の材料が有する基本的な物性の外に短所を補って長所を極大化して相乗効果を付与するため、有機・無機複合材料のようにハイブリッド化している。しかし、ハイブリッド化において重要視されることの一つは、お互いに異なる材料の表面極性を調節する技術である。実際、お互いに異なる成分を混ぜて物性向上を期待しようとすると、効果的な分散が必須だからである。現在、そのために基質の表面を化学的または電気化学的に処理したり表面コーティング及びカップリング剤処理した後、ハイブリッド化する技術開発が活発に進行されている。

## 【0003】

その中で無機物は、他の材料に比較して広い温度範囲で耐熱性、耐寒性、電気絶縁性、光学的特性、機械的特性などを有すると同時に、価格および競争力があるので関心がより一層増大していて応用分野も非常に広い。特に、内部表面積が大きい多孔性特性を有するので、吸着剤や分離用カラム充填剤または触媒の担持体として広く使用されている。

## 【0004】

その外にも、酸化チタン ( $TiO_2$ ) や酸化亜鉛 ( $ZnO$ ) などの無機物は、紫外線遮蔽能力を有して化粧料や電子素材に応用されたりする。しかし、化粧料配合時に油性化粧料または汗や水でよく落ちない疎水性化粧料に配合する場合、効果的な分散が得られなくて粉体の特性が十分に発揮されない短所を有している。

## 【0005】

また、多く応用されている分野の一つが、タイヤ組成物である。最近、自動車に対する環境汚染問題と関連してタイヤの回転抵抗を減少させて自動車の燃費効率を高めて水や雪での制動力を増加させるための方法として、タイヤ製造時に添加物として加えるシリカの表面改質に対する重要性が大きくなっている。しかし、無機物粒子であるシリカは、表面がヒドロキシ基で構成されていて自体の凝集力のため極性のゴム複合材料によく分散しないので、今まではタイヤトレッドゴム組成時にシラン結合剤及びシリカ分散剤などを別に加える方法が主に使用されてきた。しかし、シラン結合剤のみならずシリカ分散剤を別途に添加しなければならず、表面処理後に溶媒であるアルコールと水を除去しなければならない問題があり、また加水分解条件でシラン結合剤自体の加水分解及び縮合反応などで凝集する短所があった。

## 【0006】

半導体を保護する EMC (Epoxy Molding Compounds) は、200 以上になるとクラックする問題点を解決するためにシリカを添加して物性を改善す

10

20

30

40

50

るが、やはり問題点は、EMC製造時に添加するシリカを効果的に分散させることである。

【0007】

以上、詳しくみたように、無機酸化物は多様な応用分野に広く使用されているが、その表面は水酸化基(-OH)からなっていて親水性を帯びるため、疎水性を要する他の材料に対して均一に分散しない問題点があって、混用使用するには困難がある。したがって、無機物粒子の表面を疎水性に改質して均一に分散させた後、化学結合を誘導する効果的かつ容易な方法が求められている。

【0008】

無機物粒子の表面疎水化は、無機物の種類によってその方法を多様化することができ、  
現在まで知られた無機物の表面改質方法を簡単に下記に示す。

10

【0009】

気相法は、主に低沸点のシランが主に使用されているが、ケイ素-水素(Si-H)結合を有しているので、高い温度では水素ガスなどを発生する危険性がある。そのためケイ素-水素結合を持たないシラン系化合物からシリカを直接製造する方法(特許文献1)と、シリカ表面にアクリルシラン系列及びアルキルシランと比較的低い沸点のアルキルシランを200以上に加熱して圧力を使用して噴霧し、表面を改質する方法(特許文献2)が知られている。この方法は、ケイ素-水素結合を有する低沸点のシランを使用しないで、また200以下の相対的に低い温度で処理することで、危険な短所を解決した。

【0010】

20

湿式方法は、非極性であるゴム複合材料に対して分散性を高めるための方法で、添加するシリカの表面を高温で脱水させた後に疎水性を有するポリマー末端にアルカリ土類金属などを導入して、シリカと反応させてシリカを疎水性に表面改質する湿式方法(特許文献3)が報告された。前記の方法は、シリカの表面に単純にコーティングする方法ではなく、共有結合を誘導するグラフティング方法(Grafting Method)で追加的な加工工程で相当な安定性を有する長所があるが、リチウムやナトリウムのようなアルカリ土類金属を使用するので、反応後に残る不純物が安定性を有する結合を再びなくす傾向がある。

【0011】

他の方法としては、フルオロエステル基を有するポリシラン化合物を化粧料の表面改質剤に使用してその表面を処理する方法(特許文献4)が、報告されたが、顔料に対する分散が効果的ではなくて単分子と比較して量を多く使用しなければならないという短所がある。また、亜鉛及び亜鉛合金の表面にC<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>の1次アルキル基を有するトリアルコキシシランを使用して表面をコーティングする方法(特許文献5)が報告された。しかし、この方法は、加水分解工程で1次アルキル基が立体的な障害を与えることができないので、自体的に縮合する問題がある。

30

【0012】

これ以外にも、オクタデシルクロロシラン、アルキルクロロシラン、グリシドキシプロピルトリメトキシシランなどを単分子組立て(SAMS)を通じて無機酸化物の表面を処理する方法(非特許文献1~3)などが報告されている。

40

【0013】

このように多様な方法を通じて無機物の表面を改質しようとする努力が進行されたが、表面改質剤に使用されるシラン化合物は、主に一級アルキル基を含むシランやまたはテトラアルコキシシランなどに限定されているので、加水分解になる条件などで不安定なシラノール基(Si-OH)がお互いに縮合されたり、極性のため分散する前に塊になる問題があった。

【特許文献1】韓国公開特許第2004-0000830号

【特許文献2】韓国公開特許第2006-0128353号

【特許文献3】米国公開特許第2005-0203238号

【特許文献4】韓国公開特許第2001-0019581号

50

【特許文献5】韓国公開特許第2004-0059977号

【非特許文献1】Tilman, N., Ulman, A., Penner, T. L. Langmuir, 1989年, 第5巻, 101頁

【非特許文献2】Tripp, C. P., Hair, M. L. Langmuir, 1992年, 第8巻, 1961頁

【非特許文献3】Daniels, M. W., Francis, L. F. J. Col. Int. Sci. 1998年, 第205巻, 191頁

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

10

したがって、本発明は、環式飽和または不飽和アルキル基が置換された特定化学構造のアルキルシランポリオールを金属酸化物粒子の表面改質剤に使用する用途を提供することにその目的がある。

【0015】

また、本発明は、環式飽和または不飽和アルキル基が置換された特定化学構造のアルキルシランポリオールとともにアルキルアルコキシシラン化合物を含ませて疎水性または両性（疎水性及び親水性）そして反応性などの機能性を付与する金属酸化物粒子の表面改質剤を提供することにまた他の目的がある。

【0016】

また、本発明は、環式飽和または不飽和アルキル基が置換された特定化学構造のアルキルシランポリオール単独、またはアルキルアルコキシシラン化合物とともに改質剤に使用して、親水性金属酸化物の粒子表面に化学的結合を通じて前記改質剤がコーティングされて疎水性または両性（疎水性及び親水性）そして反応性を付与する方法を提供することにも一つの目的がある。

20

【課題を解決するための手段】

【0017】

以上のことに鑑みて、本発明者等は、加水分解される条件で塊になったり縮合する性質の抑制が可能な機能性基として、環式アルキル基が置換された特定化学構造のアルキルシランポリオールを使用して、親水性の金属酸化物表面を疎水性に改質する方法に着眼して本発明を完成した。

30

【0018】

すなわち、本発明は、下記化学式1で表わされるアルキルシランポリオールであることを特徴とする金属酸化物粒子の表面改質剤に関する。

【0019】

化学式1： $RR^1Si(OH)_2$

【0020】

前記化学式1で、RはC<sub>3-8</sub>の環式飽和または不飽和アルキル基で、前記環式アルキル基は水素原子、及びC<sub>1-6</sub>アルキル中から選択された置換基で置換することができ、R<sup>1</sup>はOHまたはSiR(OH)<sub>2</sub>基である。

【0021】

40

また、本発明は、金属酸化物粉末と前記化学式1で表わされるアルキルシランポリオールを水及び炭素数1ないし6のアルコール中から選択された溶媒に分散させる工程；前記分散液から溶媒を蒸発させてアルキルシランポリオールがコーティングされた金属酸化物粒子を得る工程；及び前記コーティングされた金属酸化物粒子を100ないし130で熱処理して、粒子表面にアルキルシランポリオールが化学的に結合された金属酸化物粒子を得る工程を含んでなる金属酸化物粒子の表面改質方法をその特徴とする。

【発明の効果】

【0022】

特定化学構造のアルキルシランポリオールを選択使用することで、金属酸化物と改質剤間の化学的結合を誘導するための高温縮合反応中での表面改質剤自体の縮合による凝集を

50

抑制することは勿論、ケイ素 - 水酸基 ( Si - OH ) 結合を安定化させて、均一な粒子分布を有する表面改質された金属酸化物粒子を得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 2 3 】

本発明は、金属酸化物の表面改質剤として従来から使用されていたアルコキシシランの代わりに特定構造の有機シランポリオールを選択使用したことに技術的特徴がある。すなわち、本発明が金属酸化物の表面改質剤に選択使用する前記化学式 1 で表わされるアルキルシランポリオールは、立体障害を付与することができる環式 2 級アルキル基が置換されていて、アルキルシランポリオール自体内の化学結合を妨害して凝集現象を抑制し、またケイ素 - 水酸基 ( Si - OH ) 結合の安定化をはかって粒子親水性表面と水素結合による表面薄膜が形成されて、高温縮合過程でそれら水素結合が縮合反応して Si - O - M 共有結合を形成する特徴を有している。また、前記化学式 1 で表わされるアルキルシランポリオールは、水またはアルコールのような極性溶媒に対する溶解性が優秀なので、均一な分散のための別途の添加剤を使用しないで単純な加熱方式でも金属酸化物との縮合反応による共有結合形成で、均一なコーティング層を形成することができる特徴を有している。特に、溶媒として水を使用すれば、非常に環境親和的な表面処理方法になり得る。また、気相法ではない低い沸点を有する溶媒内での縮合反応が可能であるという長所も有している。

10

【 0 0 2 4 】

前記化学式 1 で表わされるアルキルシランポリオールにおいて、好ましくは、前記 R が、シクロペンチル、シクロヘキサニル、シクロペンテン - 1 - イル、シクロペンテン - 2 - イル、シクロペンテン - 3 - イル、シクロヘキセン - 1 - イル、シクロヘキセン - 2 - イル、シクロヘキセン - 3 - イル、3 - メチル - シクロヘキセン - 3 - イル、4 - メチル - シクロヘキセン - 3 - イル、3, 4 - ジメチル - シクロヘキセン - 3 - イルのアルキルシランポリオールの場合である。

20

【 0 0 2 5 】

本発明で使用される前記化学式 1 で表わされるアルキルシランポリオールをより具体的に例示すると、シクロペンチルシラントリオール、シクロヘキサニルシラントリオール、シクロペンテン - 1 - イルシラントリオール、シクロペンテン - 2 - イルシラントリオール、シクロペンテン - 3 - イルシラントリオール、シクロヘキセン - 1 - イルシラントリオール、シクロヘキセン - 2 - イルシラントリオール、シクロヘキセン - 3 - イルシラントリオール、3 - メチル - シクロヘキセン - 3 - イルシラントリオール、4 - メチル - シクロヘキセン - 3 - イルシラントリオール、3, 4 - ジメチル - シクロヘキセン - 3 - イルシラントリオール、1, 2 - ジシクロヘキシル - 1, 1, 2, 2 - テトラヒドロキシジシラン、1, 2 - ビス ( シクロヘキセン - 3 - イル ) - 1, 1, 2, 2 - テトラヒドロキシジシラン、1, 2 - ビス ( 3 - メチル - シクロヘキセン - 3 - イル ) - 1, 1, 2, 2 - テトラヒドロキシジシラン、1, 2 - ビス ( 4 - メチル - シクロヘキセン - 3 - イル ) - 1, 1, 2, 2 - テトラヒドロキシジシラン、1, 2 - ビス ( 3, 4 - ジメチル - シクロヘキセン - 3 - イル ) - 1, 1, 2, 2 - テトラヒドロキシジシランなどが含まれ得る。

30

【 0 0 2 6 】

前記化学式 1 で表わされるアルキルシランポリオールは、金属酸化物の重量対比 0 . 0 1 ないし 2 0 重量 % の範囲、好ましくは、0 . 1 ないし 1 0 重量 % の範囲で使用する。

40

【 0 0 2 7 】

また、本発明は、金属酸化物粒子の表面改質剤として前記化学式 1 で表わされるアルキルシランポリオール以外にも、さらに化学式 2 で表わされるアルキルアルコキシシランと一緒に使用して、金属酸化物粒子表面に疎水性だけでなく反応性も付与することもその特徴とする。

【 0 0 2 8 】

化学式 2 :  $R^3 Si (OR^2)_3$

【 0 0 2 9 】

50

前記化学式 2 で、 $R^2$  は  $C_{1-6}$  のアルキル基で、 $R^3$  は 3 - (グリシドキシ)プロピル、2 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)エチル、3, 3, 3 - トリフルオロプロピル、3 - [3 - (トリエトキシシリル)プロピルテトラチオ]プロピル、3 - [3 - (トリメトキシシリル)プロピルテトラチオ]プロピル、3 - [3 - (トリエトキシシリル)プロピルジチオ]プロピル、3 - [3 - (トリメトキシシリル)プロピルジチオ]プロピル、3 - アミノプロピル、N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピル、3 - アクリロキシプロピル、2 - シアノエチル、3 - シアノプロピル、3 - イソシアネートプロピル、3 - メルカプトプロピル、3 - (メタアクリロキシ)プロピル、 $CF_3(CF_2)_nCH_2CH_2$  (ここで、 $n$  は 0 ないし 10 の整数)、2 - (3 - ヘキセニル)エチル、または末端アルケニル基である。

10

## 【0030】

前記化学式 2 で表わされるアルキルアルコキシシランは、表面改質剤として含まれて、金属酸化物粒子の表面に対して疎水性、親水性、両性、反応性などの機能性を付与することができる。前記化学式 2 で表わされるアルキルアルコキシシランを具体的に例示すると、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トリメトキシシラン、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, 3, 3 - トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、3, 3, 3 - トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、ビス(3 - トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(3 - トリメトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(3 - トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィド、ビス(3 - トリメトキシシリルプロピル)ジスルフィド、ビス(3 - トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィド、ビス(3 - トリメトキシシリルプロピル)ジスルフィド、3 - アミノプロピ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、N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノ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、3 - アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3 - (メタアクリロキシ)プロピルトリエトキシシラン、3 - (メタアクリロキシ)プロピルトリメトキシシラン、2 - シアノエチルトリエトキシシラン、2 - シアノエチルトリメトキシシラン、3 - シアノプロピルトリエトキシシラン、3 - シアノプロピルトリメトキシシラン、3 - イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、3 - イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、3 - メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $CF_3(CF_2)_nCH_2CH_2-Si(OCH_2CH_3)_3$  (ここで、 $n$  は 0 ないし 10 の整数、好ましくは 0 ないし 4 の整数)、 $CF_3(CF_2)_nCH_2CH_2-Si(OCH_3)_3$  (ここで、 $n$  は 0 ないし 10 の整数、好ましくは 0 ないし 4 の整数)、2 - (3 - ヘキセニル)エチルトリエトキシシラン、2 - (3 - ヘキセニル)エチルトリメトキシシラン、または末端アルケニル基エトキシシランなどが含まれ得る。

20

30

## 【0031】

前記化学式 2 で表わされるアルキルアルコキシシランは、金属酸化物の重量対比 20 重量%未満の範囲で使用し、0.1 ないし 10 重量%の範囲で使用することが好ましい。

## 【0032】

また、本発明の表面改質剤は、さらに酢酸水溶液を触媒として含むこともできる。前記酢酸水溶液は、1 重量%濃度のものを基準にする時、金属酸化物粉末重量に対して 1 ないし 5 重量%の範囲で添加することが好ましい。

40

## 【0033】

一方、本発明は、前述した表面改質剤を使用して金属酸化物粒子を表面改質する方法を権利範囲として含む。

## 【0034】

本発明による表面改質方法は、下記の工程からなる。

1) 金属酸化物粉末と前記化学式 1 で表わされるアルキルシランポリオールを水及び炭素数 1 ないし 6 のアルコールの中から選択された溶媒に均一に分散させる工程、2) 前記分

50

散液から溶媒を蒸発させてアルキルシランポリオールがコーティングされた金属酸化物粒子を得る工程、及び3)前記コーティングされた金属酸化物粒子を100ないし130の温度で乾燥及び縮合反応させて粒子表面にアルキルシランポリオールが化学的に結合された金属酸化物粒子を得る工程。

【0035】

また、本発明による表面改質方法では、前記化学式1で表わされるアルキルシランポリオールとともにさらに前記化学式2で表わされるアルキルアルコキシシランを溶媒に含ませて金属酸化物粒子表面に多様な機能性を付与することもできる。

【0036】

本発明による表面改質剤が適用される金属酸化物は、粉末状で、平均粒子サイズが5nmないし100 $\mu$ mの範囲である粉末粒子である。それら金属酸化物は、当分野で充填剤としてよく使用される無機物で、例えば乾式または湿式シリカ、マイカ、タルクなどと酸化チタン、酸化ジルコニウム、酒石酸化物、鉄酸化物、亜鉛酸化物などが含まれ得る。このような本発明の表面改質剤は、シリコンウエファーのような基質の化学的改質方法としても適用可能である。

【0037】

本発明の表面改質方法を各工程別により詳しく説明すると、下記のようになる。

【0038】

工程1は、金属酸化物粉末と表面改質剤を均一に分散させる工程である。金属酸化物粉末は、乾燥器などを使用して乾燥及び脱水(dehydration)して使用した。表面改質剤としては、前記化学式1で表わされるアルキルシランポリオール単独または前記化学式2で表わされるアルキルアルコキシシランを共に使用した。前記の金属酸化物粉末と表面改質剤の均一な分散のために、本発明では水及び炭素数1ないし6のアルコールの中から選択された溶媒を選択使用したが、本発明が表面改質剤として選択使用する前記化学式1または2で表わされるシラン化合物は、水とアルコール溶媒に対する溶解性が優秀なので均一な分散が可能な効果を得ることができた。

【0039】

また、必要によって酢酸水溶液を触媒として添加することもできる。前記酢酸水溶液は、1重量%の濃度のものを基準にする時、金属酸化物粉末重量に対して1ないし5重量%の範囲で添加することが好ましい。

【0040】

工程2は、前記で得たアルキルシランポリオールがコーティングされた金属酸化物粒子を得る工程である。すなわち、前記で得られた分散液を回転蒸発乾燥器などを使用して溶媒を除去してアルキルシランポリオールがコーティングされた金属酸化物粒子を得る。ここで、金属酸化物粒子表面の水酸基と有機シランポリオールが水素結合したりまたは極性によって表面に吸着したりするようになる。

【0041】

工程3は、前記で得たコーティングされた金属酸化物粒子を熱処理して、粒子表面にコーティングされたアルキルシランポリオールが化学的に共有結合などを通じて金属酸化物粒子に薄膜コーティングされるようにする工程である。前記熱処理は、100ないし130の温度でなされる。

【0042】

以上で説明した本発明は、次の実施例に基づいてさらに詳しく説明するが、本発明がそれら実施例によって限定されるものではない。

【実施例】

【0043】

実施例1：シクロペンテニルシラントリオールを使用したシリカ(SiO<sub>2</sub>)表面処理  
250ml丸底フラスコに湿式シリカ(150m<sup>2</sup>/g a erosil(登録商標)  
150, degussa; 15nm, 140-80m<sup>2</sup>/g, Aldrich, 99.5  
%; 175m<sup>2</sup>/g, ZEOSIL(登録商標) 175GRまたは115m<sup>2</sup>/g

10

20

30

40

50

ZEOSIL (登録商標) 115GR, Rodia)の中から選択された湿式シリカ10gと水50mLを入れて攪拌して分散させた。ここに、シクロペンテニルシラントリオール1.0gを水に溶解して10分間滴下して攪拌した。回転蒸発器を使用して水を最大限除去して真空オープンで130℃で6時間乾燥させた。処理前と処理後の粒子の状態を確認するために電子顕微鏡を通じて分析し、その結果を添付の図1に示した。

【0044】

また、表面処理されたシリカを赤外線分光スペクトルを通じて分析した。ここで使用した赤外線分光器には、DRIFT (Diffuse Reflectance FT-IR) を使用し、検出機は、MCT (Mercury-Cadmium-Telluride) を使用した。赤外線分光スペクトル分析結果は、添付の図2に示した。図2によると、 $2929\text{ cm}^{-1}$  (asym, C-H stretching)、 $2857\text{ cm}^{-1}$  (sym, C-H stretching)、 $1457\text{ cm}^{-1}$  (C-H bend) で特性的な吸収ピークが観測された。参考に、 $1150 - 1050\text{ cm}^{-1}$  の間に現れる陰性的 (negative) である広い (broad) バンドは、 $\text{Si}_s\text{-O-Si}$  のためであるという研究結果が報告されたことがある。[Hair, M. L., Tripp, C. P. Langmuir, 1991年, 第7巻, 923頁]

10

【0045】

表面処理前と表面処理後のシリカ粒子を水に入れてよく振った後、1時間放置後に比較した。図3の写真によると、表面処理しないシリカは、数分以内にすべて沈んだことを確認することができ、表面処理したシリカは疎水性に改質されて水に浮いていることを確認することができる。

20

【0046】

実施例2：シクロペンテニルシラントリオールを使用したシリカ ( $\text{SiO}_2$ ) の表面処理

前記実施例1で使用した湿式シリカ (実施例1で使用したシリカ) 10g (120℃, 8時間乾燥) にメタノール50mLを入れて攪拌して分散させた後、0.5mLのメタノールに分散させたシクロペンテニルシラントリオール1.0gを0.5mLに維持されたフラスコに滴下して10分間攪拌した。回転蒸発器を使用して溶媒を最大限除去して真空オープンで130℃で6時間乾燥させた。

【0047】

30

実施例3：シクロペンテニルシラントリオールとビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィドを使用したシリカ ( $\text{SiO}_2$ ) の表面処理

前記実施例2と同一方法で乾燥させた湿式シリカ (実施例1と同じシリカ) 10g (120℃, 8時間乾燥) とメタノール50mLを入れて分散させた後、シクロペンテニルシラントリオール0.5gとビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド (Degussa Germany, Si69) 0.5gをフラスコに滴下して10分間攪拌した。回転蒸発器を使用して溶媒を最大限除去して真空オープンで120℃で6時間乾燥させた。前記分散液に1重量%濃度の酢酸水溶液1mLを滴下して触媒に使用時、より効果的な金属酸化物の表面改質が起きた。

【0048】

40

実施例4：シクロペンテニルシラントリオールと3-メルカプトプロピルトリエトキシシランを使用したシリカ ( $\text{SiO}_2$ ) の表面処理

前記実施例2と同一方法で乾燥させた湿式シリカ (実施例1と同じシリカ) 10g (120℃, 8時間乾燥) とメタノール50mLを入れて分散させた後、シクロペンテニルシラントリオール0.5gと3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン (Gelest, Inc.) 0.5gをフラスコに滴下して10分間攪拌した。回転蒸発器を使用して溶媒を最大限除去して真空オープンで120℃で6時間乾燥させた。

【0049】

実施例5：シクロペンテニルシラントリオールと3-(グリシドキシ)プロピルトリエトキシシランを使用したシリカ ( $\text{SiO}_2$ ) の表面処理

50

前記実施例 2 と同一方法で乾燥させた湿式シリカ（実施例 1 と同じシリカ）10 g、メタノール 50.0 ml、シクロペンテニルシラントリオール 0.50 g と 3 - (グリシドキシ) プロピルトリエトキシシラン 0.50 g をフラスコに滴下して 10 分間攪拌した。回転蒸発器を使用して溶媒を最大限除去して真空オープンで 130 で一日の間乾燥させた。前記分散液に 1 重量%濃度の酢酸水溶液 1 ml を滴下して触媒で使用時に、より効果的な金属酸化物の表面改質が起きた。

【0050】

実施例 6：シクロペンテニルシラントリオールと 2 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) エチルトリエトキシシランを使用したシリカ ( $\text{SiO}_2$ ) の表面処理

前記実施例 2 と同一方法で乾燥させた湿式シリカ（実施例 1 と同じシリカ）10 g、メタノール 50.0 ml、シクロペンテニルシラントリオール 0.50 g と 2 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) エチルトリエトキシシラン 0.50 g をフラスコに滴下して 10 分間攪拌した。回転蒸発器を使用して溶媒を最大限除去して真空オープンで 130 で一日の間乾燥させた。前記分散液に 1 重量%濃度の酢酸水溶液 1 ml を滴下して触媒で使用時に、より効果的な金属酸化物の表面改質が起きた。

10

【0051】

実施例 7：シクロペンテニルシラントリオールと 3 - (メタアクリロキシ) プロピルトリエトキシシランを使用したシリカ ( $\text{SiO}_2$ ) の表面処理

前記実施例 2 と同一方法で乾燥させた湿式シリカ（実施例 1 と同じシリカ）10 g、メタノール 50.0 ml、シクロペンテニルシラントリオール 0.50 g と 3 - (メタアクリロキシ) プロピルトリエトキシシラン 0.50 g をフラスコに滴下して 10 分間攪拌した。回転蒸発器を使用して溶媒を最大限除去して真空オープンで 130 で一日の間乾燥させた。

20

【0052】

実施例 8：シクロペンテニルシラントリオールと 3 - イソシアネートプロピルトリメトキシシランを使用したシリカ ( $\text{SiO}_2$ ) の表面処理

前記実施例 2 と同一方法で乾燥させた湿式シリカ（実施例 1 と同じシリカ）10 g、メタノール 50.0 ml、シクロペンテニルシラントリオール 0.50 g と 3 - イソシアネートプロピルトリメトキシシラン 0.50 g をフラスコに滴下して 10 分間攪拌した。回転蒸発器を使用して溶媒を最大限除去して真空オープンで 130 で一日の間乾燥させた。

30

【0053】

実施例 9：シクロペンテニルシラントリオールと 3 - イソシアネートプロピルトリメトキシシランを使用したシリカ ( $\text{SiO}_2$ ) の表面処理

前記実施例 2 と同一方法で乾燥させた湿式シリカ（実施例 1 と同じシリカ）10 g、メタノール 50.0 ml、シクロペンテニルシラントリオール 0.50 g と 3 - シアノプロピルトリエトキシシラン 0.50 g をフラスコに滴下して 10 分間攪拌した。回転蒸発器を使用して溶媒を最大限除去して真空オープンで 130 で一日の間乾燥させた。

【0054】

実施例 10：シクロペンテニルシラントリオールと 3 - アミノプロピルトリエトキシシランを使用したシリカ ( $\text{SiO}_2$ ) の表面処理

前記実施例 2 と同一方法で乾燥させた湿式シリカ（実施例 1 と同じシリカ）10 g、メタノール 50.0 ml、シクロペンテニルシラントリオール 0.50 g と 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン 0.50 g をフラスコに滴下して 10 分間攪拌した。回転蒸発器を使用して溶媒を最大限除去して真空オープンで 130 で一日の間乾燥させた。

40

【0055】

実施例 11：シクロペンテニルシラントリオールと  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ （ここで、 $n = 0$ ）を使用したシリカ ( $\text{SiO}_2$ ) の表面処理

前記実施例 2 と同一方法で乾燥させた湿式シリカ（実施例 1 と同じシリカ）10 g、メタノール 50.0 ml、シクロペンテニルシラントリオール 0.50 g と  $[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3]$  をフラスコに滴下して 10 分間攪拌した。回転蒸発器を使用して溶媒を最大限除去して真空オープンで 130 で一日の間乾燥させた。

50

$2) n \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3 (n = 0) ] 0.50 \text{ g}$  をフラスコに滴下して10分間攪拌した。回転蒸発器を使用して溶媒を最大限除去して真空オーブンで130 で一日の間乾燥させた。前記分散液に1重量%濃度の酢酸水溶液1 mLを滴下して触媒に使用時に、より効果的な金属酸化物の表面改質が起きた。

【0056】

実施例12：シクロペンテニルシラントリオールと2-(3-ヘキセニル)エチルトリエトキシシランを使用したシリカ( $\text{SiO}_2$ )の表面処理

前記実施例2と同一方法で乾燥させた湿式シリカ(実施例1と同じシリカ)10g、メタノール50.0 mL、シクロペンテニルシラントリオール0.50gと2-(3-ヘキセニル)エチルトリエトキシシラン0.50gをフラスコに滴下して10分間攪拌した。回転蒸発器を使用して溶媒を最大限除去して真空オーブンで130 で一日の間乾燥させた。前記分散液に1重量%濃度の酢酸水溶液1 mLを滴下して触媒で使用時に、より効果的な金属酸化物の表面改質が起きた。

10

【0057】

実施例13：シクロペンテニルシラントリオールを使用した酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )の表面処理

前記実施例2と同一方法で酸化チタン(アルドリッチ、99.8%)10gとシクロペンテニルシラントリオール1.0gを使用して処理した。処理前と処理後の粒子を電子顕微鏡を通じて確認した。その結果は、添付の図4に示した。

【0058】

実施例14：シクロペンテニルシラントリオールを使用した酸化ジルコニウム( $\text{ZnO}_2$ )の表面処理

前記実施例2と同一方法で酸化ジルコニウム(シグマアルドリッチ、1  $\mu\text{m}$ , 99%)10gとシクロヘキシルシラントリオール1.0gを使用して処理した。処理前と処理後の粒子を電子顕微鏡を通じて確認した。その結果は、図5に示した。

20

【0059】

実施例15：シクロペンチルシラントリオールを使用したジルコニア( $\text{ZrO}_2$ )の表面処理

前記実施例2と同一方法で酸化ジルコニウム(シグマアルドリッチ、1  $\mu\text{m}$ , 99%)10gとシクロペンチルシラントリオール1.0gを使用して処理して、表面改質されたジルコニアを製造した。

30

【0060】

実施例16：シクロペンチルシラントリオールを使用したシリカ( $\text{SiO}_2$ )の表面処理

前記実施例1と同一方法で遂行するが、シクロペンテニルシラントリオールの代わりにシクロペンタニルシラントリオールを使用して実施例1と同じ湿式シリカを同一な規模と方法で湿式シリカ処理を遂行した。この実験で得られた結果は、前記実施例1と類似だった。

【0061】

実施例17：シクロペンチルシラントリオールを使用したシリカ( $\text{SiO}_2$ )の表面処理

40

本出願人による韓国特許出願第2007-106843号の方法によって、シクロペンチルトリメトキシシランを加水分解して製造されたシクロペンチルシラントリオール(1.0g)水溶液にシリカ(実施例1と同じシリカ)10gを入れて攪拌しながら、水とメタノール(加水分解生成物)を回転蒸発器で飛ばして真空オーブンで130 で一日乾燥させた。処理したシリカは、疎水性に改質されて水に100%浮いていることを確認することができた。

【0062】

実施例18：シクロヘキサニルシラントリオールを使用したシリカ( $\text{SiO}_2$ )の表面処理

50

シクロヘキサニルシラントリオールをメタノールに分散させた溶液を作って、前記実施例 2 と同一方法で湿式シリカ（実施例 1 と同じシリカ）を処理した。前記方法に処理されたシリカは、疎水性に改質されて水に 100% 浮いていることを確認することができた。

【0063】

実施例 19：3 - メチル - 3 - シクロヘキセニルシラントリオールを使用したシリカ（ $\text{SiO}_2$ ）の表面処理

3 - メチル - 3 - シクロヘキセニルシラントリオールをメタノールに分散させた溶液を作って、前記実施例 2 と同一方法で湿式シリカ（実施例 1 と同じシリカ）を処理した。前記方法で処理されたシリカは、疎水性に改質されて水に 100% 浮いていることを確認することができた。

10

【0064】

実施例 20：4 - メチル - 3 - シクロヘキセニルシラントリオールを使用したシリカ（ $\text{SiO}_2$ ）の表面処理

4 - メチル - 3 - シクロヘキセニルシラントリオールをメタノールに分散させた溶液を作って、前記実施例 2 と同一方法で湿式シリカ（実施例 1 と同じシリカ）を処理した。前記方法で処理されたシリカは、疎水性に改質されて水に 100% 浮いていることを確認することができた。

【0065】

実施例 21：3, 4 - ジメチル - 3 - シクロヘキセニルシラントリオールを使用したシリカ（ $\text{SiO}_2$ ）の表面処理

20

3, 4 - ジメチル - 3 - シクロヘキセニルシラントリオールをメタノールに分散させた溶液を作って、前記実施例 2 と同一方法で湿式シリカ（実施例 1 と同じシリカ）を処理した。前記方法で処理されたシリカは、疎水性に改質されて水に 100% 浮いていることを確認することができた。

【0066】

実施例 22：1, 2 - ジシクロヘキシル - 1, 1, 2, 2 - テトラヒドロキシジシランを使用したシリカ（ $\text{SiO}_2$ ）の表面処理

1, 2 - ジシクロヘキシル - 1, 1, 2, 2 - テトラヒドロキシジシランをメタノールに分散させた溶液を作って、前記実施例 2 と同一方法で湿式シリカ（実施例 1 と同じシリカ）を処理した。前記方法で処理されたシリカは、疎水性に改質されて水に 100% 浮いていることを確認することができた。

30

【0067】

実施例 23：1, 2 - ビス（シクロヘキセン - 3 - イル） - 1, 1, 2, 2 - テトラヒドロキシジシランを使用したシリカ（ $\text{SiO}_2$ ）の表面処理

1, 2 - ビス（シクロヘキセン - 3 - イル） - 1, 1, 2, 2 - テトラヒドロキシジシランをメタノールに分散させた溶液を作って、前記実施例 2 と同一方法で湿式シリカ（実施例 1 と同じシリカ）を処理した。前記方法で処理されたシリカは、疎水性に改質されて水に 100% 浮いていることを確認することができた。

【0068】

実施例 24：シクロペンチルシラントリオールと 1, 2 - ジシクロペンチル - 1, 1, 2, 2 - テトラヒドロキシジシラン混合物を使用したシリカ（ $\text{SiO}_2$ ）の表面処理

40

シクロペンチルトリメトキシシランを加水分解してシクロペンチルシラントリオールと 1, 2 - ジシクロペンチル - 1, 1, 2, 2 - テトラヒドロキシジシランの 4 : 1（モル比）混合物（1.0 g）を得て、そこにシリカ（実施例 1 と同じシリカ）10 g を入れて攪拌しながら水とメタノール（加水分解生成物）を回転蒸発器で飛ばした。そして、真空オーブンで 130 で一日乾燥させた。前記方法で処理されたシリカは、疎水性に改質されて水に 100% 浮いていることを確認することができた。

【0069】

実施例 25：シクロペンテニルシラントリオール水溶液を使用したシリカ（ $\text{SiO}_2$ ）の表面処理

50

前記実施例 2 と同一方法で乾燥させた湿式シリカ (  $11 \text{ nm}$ 、 $255 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、Aldrich)  $10 \text{ g}$  をメタノール  $50 \text{ ml}$  に入れて攪拌して分散させた後、 $0$  のメタノールに分散させたシクロペンテニルシラントリオール  $3.0 \text{ g}$  を  $0$  に維持されたフラスコに滴下して  $10$  分間攪拌した。回転蒸発器を使用して溶媒を最大限除去して真空オープンで  $130$  で  $6$  時間乾燥させた。処理したシリカは、疎水性に改質されて水に  $100\%$  浮いていることを確認することができた。

【0070】

実施例 26 : ( 2 - シクロペンテニル ) トリメトキシシランの加水分解物を使用したシリカ (  $\text{SiO}_2$  ) の表面処理

常圧、常温で  $50 \text{ ml}$  のガラスフラスコに  $1$  重量 % 濃度の酢酸水溶液  $0.65 \text{ ml}$  を入れて攪拌しながら、( 2 - シクロペンテニル ) トリメトキシシラン  $0.65 \text{ ml}$  を添加した。  $25$  で  $1$  時間加水分解反応後、溶液が完全に澄んだ ( 全てがシラントリオールに転換される ) ことを確認した後、湿式シリカ ( 実施例 1 で使用したシリカ )  $10 \text{ g}$  とメタノール  $50 \text{ ml}$  を入れて攪拌して分散させた後、回転蒸発器を使用して溶媒を最大限除去して真空オープンで  $130$  で  $6$  時間乾燥させた。その結果、実施例 2 と類似の結果を得た。

【産業上の利用可能性】

【0071】

上述したように、本発明は、立体障害を付与する特定官能基が置換された有機シランポリオールを改質剤に使用して、ナノサイズの機能性金属酸化物粒子表面に対する改質を可能にし、この表面改質された機能性金属酸化物粒子は、多様な有機物複合体の機能付与、性能向上などの用途に広く使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0072】

【図 1】シクロペンテニルシラントリオールを使用した湿式シリカ (  $\text{SiO}_2$  ) の表面処理前後の SEM 写真である。

【図 2】シクロペンテニルシラントリオールを使用した湿式シリカ (  $\text{SiO}_2$  ) の表面処理前後の散光反射率赤外線分光スペクトル ( DRIFT S ) である。

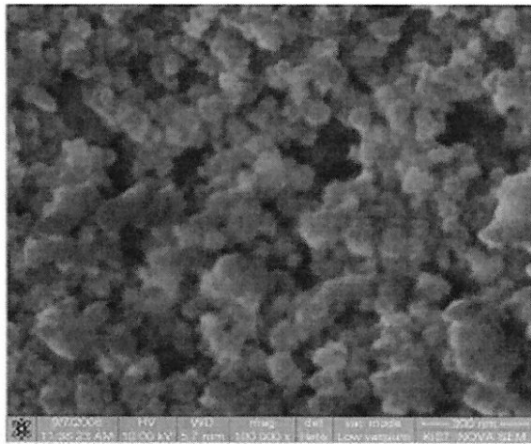
【図 3】シクロペンテニルシラントリオールを使用した湿式シリカ (  $\text{SiO}_2$  ) の表面処理前後の疎水性を確認した実験結果の写真である。

【図 4】シクロペンテニルシラントリオールを使用した酸化チタン (  $\text{TiO}_2$  ) の表面処理前後の SEM 写真である。

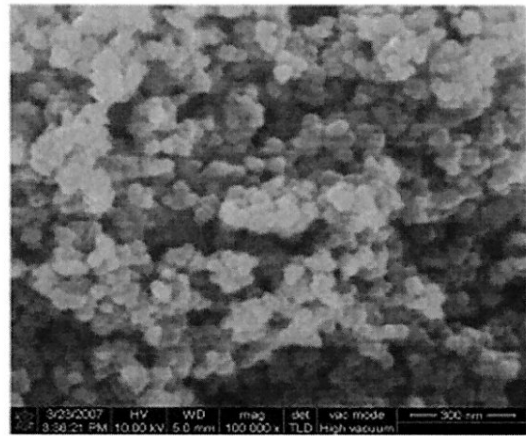
【図 5】シクロペンテニルシラントリオールを使用した酸化ジルコニウム (  $\text{ZnO}_2$  ) の表面処理前後の SEM 写真である。

【 図 1 】

【 図 1 】



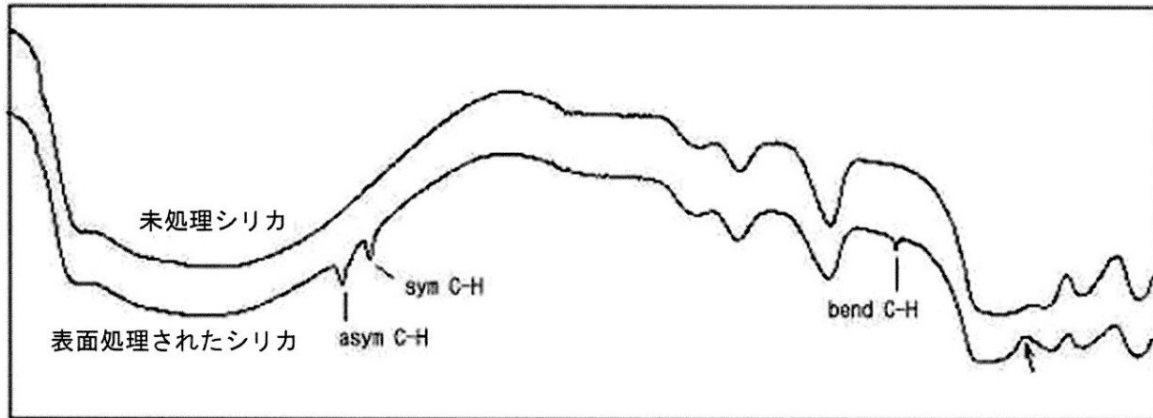
(表面処理前)



(表面処理後)

【 図 2 】

【 図 2 】



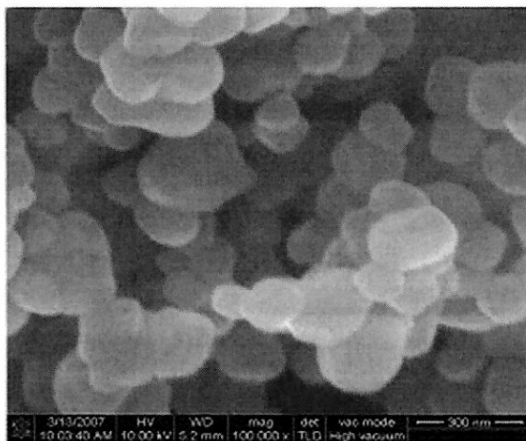
【 図 3 】

【 図 3 】

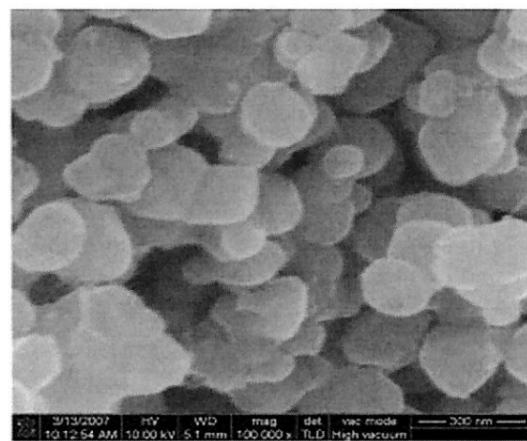


【 図 4 】

【 図 4 】



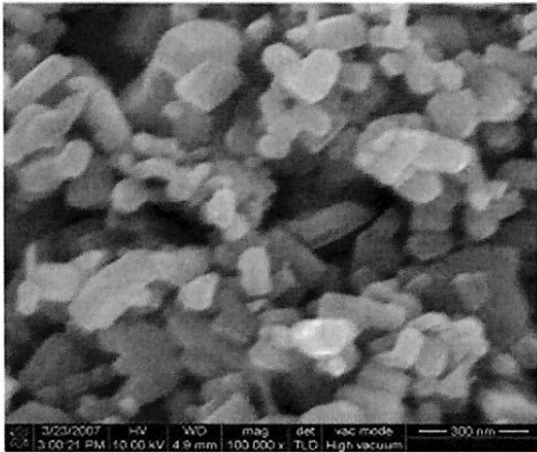
(表面処理前)



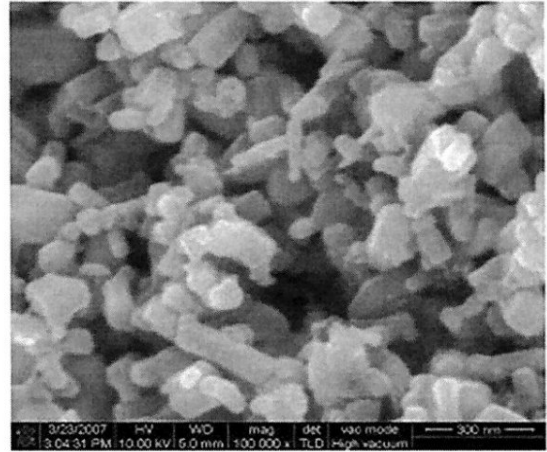
(表面処理後)

【 図 5 】

【 図 5 】



(表面処理前)



(表面処理後)

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I	
C 0 9 C	1/40	(2006.01)	C 0 9 C	1/40
C 0 9 C	1/24	(2006.01)	C 0 9 C	1/24
C 0 9 C	1/04	(2006.01)	C 0 9 C	1/04

(72)発明者 ジョーン スー・ハン  
大韓民国 キョンギ - ド 4 6 3 - 0 1 0、セオンナム - シ、ブンダン - ク、ジョンジャ - ドン、  
パンテオン リージェンシー 2 8 0 3

(72)発明者 ウェオン チョル・リム  
大韓民国 ソウル市 1 5 2 - 1 0 0、クロ - ク、オリュ 2 (アイ) - ドン、ヒュンダイ アパ  
ートメント # 1 4 - 3 0 1

(72)発明者 ヨン ス・ジュン  
大韓民国 ソウル市 1 2 2 - 8 0 0、エウンピョン - ク、ガルヒョン 1 - ドン、1 2、サン  
9 ~ 8 ジーエイチ

審査官 仁科 努

(56)参考文献 特開平 0 3 - 0 6 5 5 0 6 ( J P , A )  
特表 2 0 0 5 - 5 3 9 1 1 2 ( J P , A )  
特開昭 6 1 - 1 2 9 1 8 6 ( J P , A )  
特開 2 0 0 1 - 2 4 0 7 6 9 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
C 0 9 C 3 / 1 2  
C 0 9 C 1 / 0 4  
C 0 9 C 1 / 2 4  
C 0 9 C 1 / 2 8  
C 0 9 C 1 / 3 0  
C 0 9 C 1 / 3 6  
C 0 9 C 1 / 4 0