

(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  
2024年8月15日(15.08.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/167017 A1

- (51) 国際特許分類:  
C01B 33/149 (2006.01) C08L 79/08 (2006.01)  
C08K 3/36 (2006.01) H01B 3/30 (2006.01)  
C08K 9/06 (2006.01) H01B 7/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/004671
- (22) 国際出願日: 2024年2月9日(09.02.2024)
- (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 2023-019114 2023年2月10日(10.02.2023) JP
- (71) 出願人: 日産化学株式会社(NISSAN CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1036119 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 黒岩 和也 (KUROIWA, Kazuya); 〒2990266 千葉県袖ヶ浦市北袖1-1-1 日産化学株式会社材料科学研究所内 Chiba (JP). 前田 智也(MAETA, Tomoya); 〒2990266 千葉県袖ヶ浦市北袖1-1-1 日産化学株式会社材料科学研究所内 Chiba (JP). 末村 尚彦(SUEMURA, Naohiko); 〒2990266 千葉県袖ヶ浦市北袖1-1-1 日産化学株式会社材料科学研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 弁理士法人はなぶさ特許商標事務所(HANABUSA PATENT & TRADEMARK OFFICE); 〒1010062 東京都千代田区神田駿河台3丁目2番地 新御茶ノ水アーバントリニティ Tokyo (JP).

(54) Title: HYDROPHOBIC SILICA SOL, COATING COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 疎水性シリカゾル、塗布組成物、及びその製造方法

(57) Abstract: [Problem] To provide: a silica sol in which silica particles are dispersed in a nitrogen-containing solvent that is used for the purpose of mixing the silica particles with a polyimide-based or polyamide-based polar resin with good compatibility; an insulating resin composition in which the silica sol and a resin are added; and an insulated covered conductive wire which maintains high insulation life for a long period of time. [Solution] A silica sol in which silica particles having an average primary particle diameter of 5 to 100 nm are dispersed in a nitrogen-containing solvent, in which the silica particles contain, on at least a portion of the particle surfaces thereof, (a) an aromatic ring or an organic group containing an aromatic ring, (b) an alkyl group having 1 to 3 carbon atoms, and (c) an alkoxy group having 1 to 3 carbon atoms, and these groups are bound in such a manner that the total number of the group (a) and group (b) is 1.0 to 8.0 groups/nm<sup>2</sup> per 1 square nm of the surface area of the silica particles, the number of the group (c) is 0.3 to 2.0 groups/nm<sup>2</sup> per 1 square nm of the surface area of the silica particles and the (total number of the group (a) and group (b))/(the number of the group (c)) molar ratio is 2 to 20. An insulating resin composition comprising the silica sol and a nitrogen-containing polymer. An insulated covered conductive wire having such a configuration that a conductive wire is covered with an insulating cover layer comprising an insulating resin composition.

(57) 要約: 【課題】 シリカ粒子をポリイミドやポリアミド系の極性樹脂と相溶性が良く混合するための窒素含有溶媒に分散させたシリカゾル、それらシリカゾルと樹脂を配合した絶縁性樹脂組成物、及び高い絶縁寿命を長時間に渡って持続する絶縁被覆導線を提供すること。【解決手段】 5～100nmの平均一次粒子径を有するシリカ粒子が窒素含有溶媒に分散したシリカゾルであって、該シリカ粒子は少なくとも一部の粒子表面に芳香族環又は芳香族環を含む有機基(a)と、炭素原子数1～3のアルキル基(b)と、炭素原子数1～3のアルコキシ基(c)とを含み、上記(a)基と(b)基の合計が該シリカ粒子の表面積1平方nm当たり1.0～8.0個/nm<sup>2</sup>、上記(c)基が該シリカ粒子の表面積1平方nm当たり0.3～2.0個/nm<sup>2</sup>、((a)基と(b)基の合計)/(c)基がモル比で2～20の割合で結合しているものである、シリカゾル。シリカゾルと窒素含有ポリマーとを含む絶縁性樹脂組成物。絶縁性樹脂組成物からなる絶縁被覆層により導線を絶縁被覆した絶縁被覆導線。

(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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

## 明 細 書

### 発明の名称：疎水性シリカゾル、塗布組成物、及びその製造方法 技術分野

[0001] 本発明は窒素含有溶媒に分散した疎水性シリカゾル、それを用いた塗布組成物、及びそれらの製造方法に関する。

#### 背景技術

[0002] シリカ等の無機酸化物粒子の表面のヒドロキシル基がアルコールと反応し、アルコキシシリル基を導入し有機化してトルエン等の有機溶媒に分散した無機酸化物ゾルを得る方法が開示されている。この方法ではメタノール分散シリカゾルにフェニルトリメトキシシランを反応させ、トルエン溶媒に分散させたシリカゾルが開示されている（特許文献1参照）。

また、メタノール分散シリカゾルをアセトニトリルで溶媒置換してアセトニトリル・メタノール混合溶媒分散シリカゾルを得て、その後にフェニルトリメトキシシランを反応させたシリカゾルが開示されている（特許文献2参照）。

また、シリカ粒子の表面をアルミニウム化合物で修飾したシリカゾルが開示されている（特許文献3参照）。

そして、窒素含有溶媒に分散したアルミニウム含有シリカゾルと、それを用いた絶縁性樹脂組成物が開示されている（特許文献4参照）。

#### 先行技術文献

##### 特許文献

[0003] 特許文献1：特開2005-200294

特許文献2：国際公開2009-008509号

特許文献3：特開2011-026183

特許文献4：国際公開2022-097694号

#### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

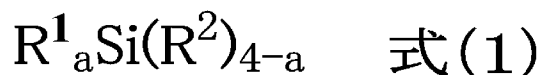
[0004] 本発明はシリカ粒子をポリイミドやポリアミド系の極性樹脂と相溶性が良く混合するための窒素含有溶媒に分散させたシリカゾルを提供する。また、それらシリカゾルと樹脂を配合した樹脂組成物であり、絶縁性樹脂組成物とした場合には高い絶縁寿命を長時間に渡って持続する事が可能な絶縁被覆導線を提供する。

### 課題を解決するための手段

[0005] 本発明は第1観点として、5～100nmの平均一次粒子径を有するシリカ粒子が窒素含有溶媒に分散したシリカゾルであって、該シリカ粒子はその少なくとも一部の粒子表面に芳香族環又は芳香族環を含む有機基（a）と、炭素原子数1～3のアルキル基（b）と、炭素原子数1～3のアルコキシ基（c）とを含み、上記（a）基と（b）基の合計が該シリカ粒子の表面積1平方nm当たり1.0～8.0個/nm<sup>2</sup>、上記（c）基が該シリカ粒子の表面積1平方nm当たり0.3～2.0個/nm<sup>2</sup>、（（a）基と（b）基の合計）／（（c）基）がモル比で2～20の割合で結合しているものであるシリカゾル、

第2観点として、前記シリカ粒子は、その少なくとも一部の粒子表面が芳香族環又は芳香族環を含む有機基（a）として式（1）：

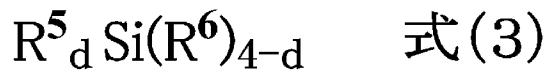
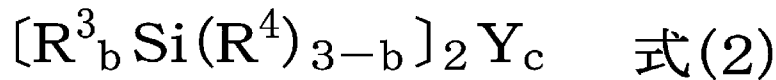
[化1]



（式（1）中、R<sup>1</sup>は芳香族環又は芳香族環を含む有機基であり、且つSi-C結合によりケイ素原子と結合している基を示し、R<sup>2</sup>はアルコキシ基を示し、aは1～3の整数である。）で示されるシラン化合物の加水分解物で被覆されているシリカ粒子である第1観点到に記載のシリカゾル、

第3観点として、前記シリカ粒子は、その少なくとも一部の粒子表面が炭素原子数1～3のアルキル基（b）として式（2）又は式（3）：

[化2]



(式(2)及び式(3)中、 $R^3$ 及び $R^5$ はそれぞれ炭素原子数1～3のアルキル基で且つSi-C結合によりケイ素原子と結合している基を示し、 $R^4$ 及び $R^6$ はそれぞれアルコキシ基を示し、Yはアルキレン基、NH基、又は酸素原子を示し、bは1～3の整数であり、cは0又は1の整数であり、dは1～3の整数である。)で示されるシラン化合物の加水分解物で被覆されているシリカ粒子である第1観点又は第2観点到記載のシリカゾル、

第4観点として、前記シリカ粒子がアルミニウム原子を含有するシリカ粒子である第1観点乃至第3観点到の何れか1つに記載のシリカゾル、

第5観点として、前記アルミニウム原子が、前記シリカ粒子全体で、 $Al_2O_3$ に換算して10～10000ppm/SiO<sub>2</sub>の割合で存在する第4観点到に記載のシリカゾル、

第6観点として、シリカ粒子は、連続的に23℃で湿度10%から90%まで変化する環境下で飽和吸着した場合の前記シリカ粒子の水蒸気吸着量(mg)がシリカ粒子表面の100m<sup>2</sup>当たり、70mg以下となるシリカ粒子である第1観点乃至第5観点到の何れか1つに記載のシリカゾル、

第7観点として、前記窒素含有溶媒がアミド系溶媒である第1観点乃至第6観点到のいずれか1つに記載のシリカゾル、

第8観点として、前記窒素含有溶媒がジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、又はN-エチルピロリドンである第1観点乃至第6観点到の何れか1つに記載のシリカゾル、

第9観点として、第1観点乃至第8観点到の何れか1つに記載のシリカゾルと窒素含有ポリマーとを含む塗布組成物、

第10観点として、前記シリカゾルに含まれるシリカ粒子の1質量部に対し前記窒素含有ポリマーの質量部が1～100である第9観点到に記載の塗布

組成物、

第 1 1 観点として、前記窒素含有ポリマーが、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミック酸、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、又はポリエステルイミドのいずれかである第 9 観点又は第 1 0 観点到記載の塗布組成物、

第 1 2 観点として、第 1 観点乃至第 8 観点到の何れか 1 つに記載のシリカゾルと窒素含有ポリマーとを含む絶縁性樹脂組成物、

第 1 3 観点として、前記シリカゾルに含まれるシリカの 1 質量部に対し前記窒素含有ポリマーの質量部が 1 ～ 1 0 0 である第 1 2 観点到記載の上記組成物、

第 1 4 観点として、前記窒素含有ポリマーが、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミック酸、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、又はポリエステルイミドのいずれかである第 1 2 観点又は第 1 3 観点到記載の上記組成物、

第 1 5 観点として、第 1 0 観点乃至第 1 2 観点到の何れか 1 つに記載の絶縁性樹脂組成物からなる絶縁被覆層により導線を絶縁被覆した絶縁被覆導線、

第 1 6 観点として、前記絶縁被覆層は、厚み 3 5  $\mu\text{m}$  でシリカ粒子配合量 2 0 質量%であり、且つ 1 d ～ 2 d の可撓性を有する、第 1 5 観点到記載の絶縁被覆導線。ただし、上記可撓性は 2 0 % 伸長した絶縁被覆導線が無伸長の絶縁被覆導線に対して絶縁皮膜に亀裂の発生が見られない最小巻き付け倍径 d を求めるものであって、亀裂を発生しない最小巻き付け倍径が自己径 ( 1 d ) から、それが自己径の n 倍である ( n d ) の範囲で測定される、

第 1 7 観点として、前記絶縁被覆層は厚み 3 5  $\mu\text{m}$  でシリカ粒子配合量 2 0 質量%であり、且つパルス印加電圧 1 . 5 k V p ( 両極性、 1 0 k H z 矩形波 ) で測定した絶縁寿命が 8 0 時間以上である、第 1 5 観点又は第 1 6 観点到記載の絶縁被覆導線。ただし、絶縁寿命は上記絶縁被覆導線の 2 線間を 5 0 m m の距離に保った温度 4 0  $^{\circ}\text{C}$  の環境下において、 2 線間に昇圧電圧は 5 0 0 V / s で電圧を印加、絶縁破壊検出電流 5 m A が検出されるまでの時間である、

第 1 8 観点として、下記 ( A ) 工程乃至 ( C ) 工程 :

(A) 工程：5～100nmの平均一次粒子径を有するシリカ粒子が炭素原子数1～3のアルコール溶媒に分散したシリカゾルを準備する(A)工程、

(B) 工程：(A)工程で得られたシリカゾルに上記式(1)で示されるシラン化合物と、上記式(2)又は上記式(3)で示されるシラン化合物とを添加する(B)工程、及び

(C) 工程：(B)工程で得られたシリカゾルの分散媒を炭素原子数1～3のアルコールから窒素含有溶媒に溶媒置換する(C)工程を含む、第1観点乃至第8観点の何れか1つに記載のシリカゾルの製造方法、

第19観点として、前記(A)工程で使用するシリカゾルが、水性シリカゾルの水性媒体を炭素原子数1～3のアルコールに溶媒置換したシリカゾルである第18観点に記載のシリカゾルの製造方法、

第20観点として、前記(A)工程で使用するシリカゾルが、活性珪酸水溶液にアルミン酸アルカリ塩を添加して加熱する方法で得られた水性シリカゾル(a-1)、又は水性シリカゾルにアルミン酸アルカリ塩を添加して加熱する方法で得られた水性シリカゾル(a-2)のそれぞれの水性媒体を炭素原子数1～3のアルコールに溶媒置換したシリカゾルである第18観点に記載のシリカゾルの製造方法、

第21観点として、前記(A)工程で使用するシリカゾルが、180～240℃で、0.1～10時間の水熱処理を行った水性シリカゾルの水性媒体を炭素原子数1～3のアルコールに溶媒置換したシリカゾルである第18観点乃至第20観点の何れか1つに記載のシリカゾルの製造方法、

第22観点として、(A)乃至(E)工程：

(A) 工程：5～100nmの平均一次粒子径を有するシリカ粒子が炭素原子数1～3のアルコール溶媒に分散したシリカゾルを準備する(A)工程、

(B) 工程：(A)工程で得られたシリカゾルに上記式(1)で示されるシラン化合物と、上記式(2)又は上記式(3)で示されるシラン化合物とを添加する(B)工程、

(C) 工程：(B)工程で得られたシリカゾルの分散媒を炭素原子数1～3

のアルコールから窒素含有溶媒に溶媒置換する（C）工程、

（D）工程：（C）工程で得られたシリカ粒子が窒素含有溶媒に分散したシリカゾルと、窒素含有ポリマーを混合する（D）工程、及び

（E）工程：（D）工程で得られたシリカゾルから窒素含有溶媒の一部又は全部を除去する工程、を含む第12観点乃至第14観点の何れか1つに記載の絶縁性樹脂組成物の製造方法である。

## 発明の効果

[0006] 絶縁性樹脂組成物及びその硬化物の絶縁性を長時間に渡り維持するためには、絶縁性樹脂組成物及びその硬化物自体が低吸湿性である必要がある。絶縁性樹脂組成物及びその硬化物の絶縁破壊を抑制するために、絶縁性樹脂組成物に無機酸化物粒子、例えばシリカ粒子を含有する事が行われている。従って、絶縁性樹脂組成物及びその硬化物が低吸湿性であるには、絶縁性樹脂組成物に含まれる無機酸化物粒子（シリカ粒子）自体も低吸湿性であることが求められる。

[0007] シリカ粒子を低吸湿化するためには芳香環基又は芳香環基を含む有機基と、疎水性アルキル基をシリカ粒子表面に被覆する事が有効である。

一方、シリカ粒子を分散性の高い状態で窒素含有ポリマーと混合し、窒素含有ポリマー中で高度に分散したシリカ粒子を得るためにはシリカゾルの状態で窒素含有ポリマーと混合することが好ましい。極性が高い窒素含有ポリマーをシリカゾルと混合する場合に、シリカゾルの分散媒も極性の高い有機溶媒であることが好ましく、例えばジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、又はN-エチルピロリドン等のアミド系の窒素含有溶媒を用いる事ができる。窒素含有溶媒を分散媒とする場合、疎水性シリカ粒子は、疎水性の芳香族環又は芳香族環を含む有機基（a）、及び炭素原子数1～3のアルキル基（b）と、窒素含有溶媒との間で相溶性を高める役割の炭素原子数1～3のアルコキシ基（c）とをシリカ粒子表面に有する事で、窒素含有溶媒に安定的に分散可能なシリカゾルになる事が分かった。

[0008] 本発明は芳香族環又は芳香族環を含む有機基（a）と、炭素原子数1～3のアルキル基（b）と、炭素原子数1～3のアルコキシ基（c）とを含み、上記（a）基と（b）基の合計がシリカ粒子の表面積1平方nm当たり1.0～8.0個/nm<sup>2</sup>、上記（c）基がシリカ粒子の表面積1平方nm当たり0.3～2.0個/nm<sup>2</sup>、（（a）基と（b）基の合計）／（（c）基）がモル比で2～20、又は2～15、又は2～10、又は2～7の割合で結合したシリカ粒子が窒素含有溶媒に分散したシリカゾルである。そして、窒素含有溶媒を分散媒としたシリカゾルは、窒素含有ポリマーと相溶性良く混合する事が可能となり、安定な絶縁性樹脂組成物を製造する事が可能となった。絶縁性樹脂組成物を用いて絶縁被覆導線を製造した場合に、絶縁樹脂の被膜中に成分が均一に存在する事が可能であるので、成分不均一による絶縁性被覆層の高電圧破壊が部分的に発生する事を抑制し、絶縁被覆導線は長時間に渡って高い絶縁寿命を得る事ができる。

#### 発明を実施するための形態

[0009] 本発明は5～100nmの平均一次粒子径を有するシリカ粒子が窒素含有溶媒に分散したシリカゾルであって、該シリカ粒子はその少なくとも一部の粒子表面に芳香族環又は芳香族環を含む有機基（a）と、炭素原子数1～3のアルキル基（b）と、炭素原子数1～3のアルコキシ基（c）とを含み、上記（a）基と（b）基の合計が該シリカ粒子の表面積1平方nm当たり1.0～8.0個/nm<sup>2</sup>、1.0～6.0個/nm<sup>2</sup>、1.0～4.0個/nm<sup>2</sup>、2.0～6.0個/nm<sup>2</sup>、2.0～4.0個/nm<sup>2</sup>、又は2.5～4.0個/nm<sup>2</sup>、上記（c）基が該シリカ粒子の表面積1平方nm当たり0.3～2.0個/nm<sup>2</sup>、0.3～1.8個/nm<sup>2</sup>、0.3～1.5個/nm<sup>2</sup>、0.5～1.5個/nm<sup>2</sup>、又は0.4～1.0個/nm<sup>2</sup>、（（a）基と（b）基の合計）／（（c）基）がモル比で2～20、又は2～15、2～10、又は2～6.5、又は2～7の割合で結合したシリカ粒子が窒素含有溶媒に分散したシリカゾルである。シリカ粒子はその少なくとも一部の粒子表面に芳香族環又は芳香族環を含む有機基（a）を含むことにより、ポリイ

ミドやポリアミド系の極性樹脂（窒素含有ポリマー）と相溶性が良く混合するための窒素含有溶媒への分散性が良好となる。上記（a）基と（b）基の合計がシリカ粒子の表面積1平方nm当たり1.0～8.0個nm<sup>2</sup>、上記（c）基がシリカ粒子の表面積1平方nm当たり0.3～2.0個/nm<sup>2</sup>、（（a）基と（b）基の合計）/（（c）基）がモル比で2～20の割合でシリカ粒子表面に結合することにより、シリカ粒子が低吸湿性となり、該シリカ粒子を含む絶縁性樹脂組成物の耐湿性を向上させることができる。

[0010] また、該シリカ粒子表面に結合した上記（a）基は0.2個/nm<sup>2</sup>以上、又は0.2～2.0個/nm<sup>2</sup>、又は0.2～1.5個/nm<sup>2</sup>又は0.2～1.0個/nm<sup>2</sup>の範囲とすることができ、上記（b）基は1.0～6.0個/nm<sup>2</sup>、又は1.0～5.0個/nm<sup>2</sup>、又は1.0～4.0個/nm<sup>2</sup>の範囲とすることができ、

[0011] 本発明のシリカ粒子の平均一次粒子径は窒素ガス吸着法（BET法）により測定される比表面積（ $S_{N_2}$ ）から算出された比表面積径を粒子径（nm）として用いる事ができる。例えば、比表面積径（平均一次粒子径： $D$ （nm））は、窒素吸着法（BET法）によって測定された比表面積 $S_{N_2}$ （m<sup>2</sup>/g）から、 $D$ （nm）=2720/ $S_{N_2}$ の式によって計算される一次粒子径であり、球状シリカ粒子に換算した粒子直径を意味する。

また、本発明のシリカゾルに含まれるシリカ粒子は窒素含有溶媒に分散性が良く、窒素含有溶媒中での動的光散乱法（DLS法）による粒子径が5～100nm、又は10～70nmの範囲を示す。

[0012] 本発明に用いられる窒素含有溶媒は、少なくとも窒素原子を含有する官能基を有するものである。窒素原子を有する官能基としてはアミノ基、ニトロ基、シアノ基等が挙げられる。溶媒分子の一分子中に窒素含有官能基とカルボニル基が存在するアミド系溶媒が好適であり、鎖状構造や環状構造が挙げられる。窒素含有官能基はアミノ基、ニトロ基、シアノ基が挙げられるが、アミノ基を用いる事が好ましい。アミノ基とカルボニル基は隣接する事も、炭素原子を介して存在する事も可能であるが、例えばアミド結合として用い

る事ができ、アミド系溶媒は好適に用いられる。

[0013] 窒素含有溶媒の具体例として、例えばジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジエチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、テトラメチルウレア、ヘキサメチルホスホリックトリアミド、ジメチルアクリルアミド、アクリロイルモルフォリン、ヒドロキシエチルアクリルアミド、イソプロピルアクリルアミド、ジエチルアクリルアミド、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、3-メトキシー-N, N-ジメチルプロパンアミド、3-ブトキシー-N, N-ジメチルプロパンアミド、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド塩化メチル4級塩、ジメチルアミノエチルアクリレートベンジルクロライド4級塩等が挙げられる。

[0014] そして、窒素含有溶媒としてはジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、及びN-エチルピロリドンが好ましく例示される。

[0015] 本発明の効果を損なわない限り、窒素含有溶媒にその他の溶媒を含有する事ができる。

即ち、全溶媒中に窒素含有溶媒を50～100体積%、90～100体積%、98～100体積%、又は99～100体積%の割合で含有する事ができ、その他の溶媒を0～50体積%未満、0～10体積%未満、0～2体積%未満、又は0～1体積%未満で含有する事もできる。

[0016] その他の溶媒として、水、ケトン系溶媒、エステル系溶媒、アルコール系溶媒、グリコールエーテル系溶媒、炭化水素系溶媒、ハロゲン系溶媒、エーテル系溶媒、グリコール系溶媒、アミン系溶媒が挙げられる。

例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ベンジルアルコール等のアルコール系溶媒、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレング

リコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のグリコールエーテル系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素系溶媒、ジクロロメタン、トリクロロエチレン、パークロロエチレン等のハロゲン系溶媒、ジオキサン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール等のグリコール系溶媒、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、*N*-メチルエタノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール等のアミン系溶媒が挙げられる。

[0017] 本発明ではシリカ粒子を芳香族環又は芳香族環を含む有機基（*a*）として式（1）で示されるシラン化合物又はその加水分解物で被覆する事が可能である。

式（1）中、 $R^1$ は芳香族環又は芳香族環を含む有機基であり、且つSi-C結合によりケイ素原子と結合している基を示し、 $R^2$ はアルコキシ基を示し、*a*は1～3の整数である。芳香族環としてはフェニル基、ナフチル基、アントリル基、及びピレン基等が挙げられる。これらの芳香環基はその水素原子がアルキル基、アリール基、及びアルケニル基等の疎水性基で置換されていても良い。 $R^2$ はアルコキシ基を示し、*a*は1～3の整数である。

[0018] 本発明ではシリカ粒子を炭素原子数1～3のアルキル基（*b*）として式（2）又は式（3）で示されるシラン化合物又はその加水分解物で被覆する事が可能である。

式（2）及び式（3）中、 $R^3$ 及び $R^5$ はそれぞれ炭素原子数1～3のアルキル基であり、且つSi-C結合によりケイ素原子と結合している基を示し、 $R^4$ 及び $R^6$ はそれぞれアルコキシ基を示し、*Y*はアルキレン基、NH基、又は酸素原子を示し、*b*は1～3の整数であり、*c*は0又は1の整数であり

、dは1～3の整数である。

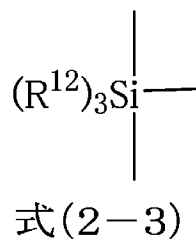
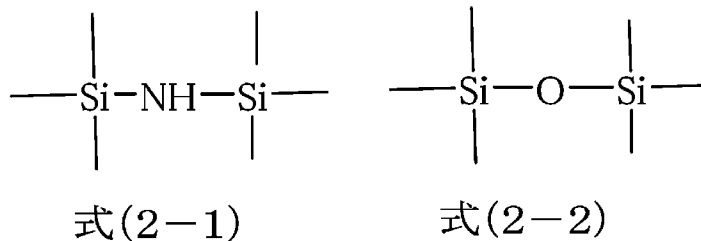
[0019] 上記アルコキシ基としては、炭素数1～10の直鎖、分岐、環状のアルキル部分を有するアルコキシ基が挙げられ、例えばメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、i-ブトキシ基、s-ブトキシ基、t-ブトキシ基等が挙げられる。

[0020] 式(1)で示されるシラン化合物の具体例としてフェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。

上記式(2)及び式(3)で示されるシラン化合物はトリメチルシリル基をシリカ粒子の表面に形成できる化合物が好ましい。

それら化合物としては以下に例示することができる。

[化3]



上記式中、R<sup>12</sup>はアルコキシ基を示し、例えばメトキシ基、エトキシ基が挙げられる。

[0021] これらのシラン化合物としては信越化学工業(株)製のシランカップリング剤を使用する事ができる。

[0022] 本発明において、シリカ粒子の表面に式(1)乃至(3)からなる群より選ばれる少なくとも1種のシラン化合物又はその加水分解縮合物を被覆する場合は、水性シリカゾル、又は炭素原子数1～3のアルコール分散シリカゾルに上記式(1)乃至(3)で示されるシラン化合物を加え、10～60℃

の温度で、典型的には1～10時間の攪拌を行う事で達成される。式(1)乃至(3)からなる群より選ばれる少なくとも1種のシラン化合物の加水分解には水が必要であるが、水性シリカゾルの場合はその水性媒体が加水分解の水となり、炭素原子数1～3のアルコール分散シリカゾルでは水性媒体を炭素原子数1～3のアルコールに溶媒置換する際に存在している水分を加水分解の水とする事ができる。

[0023] シリカ粒子はその少なくとも一部の粒子表面に上記芳香族環又は芳香族環を含む有機基(a)と、炭素原子数1～3のアルキル基(b)と、炭素原子数1～3のアルコキシ基(c)とを含み、上記(a)基と(b)基の合計が該シリカ粒子の表面積1平方nm当たり1.0～8.0個/nm<sup>2</sup>、上記(c)基が該シリカ粒子の表面積1平方nm当たり0.3～2.0個/nm<sup>2</sup>、((a)基と(b)基の合計)/(c)基がモル比で2～20、又は2～15、又は2～10、又は2～7の割合で結合したシリカ粒子を得る事ができる。上記(a)基と(b)基は、(a)基:(b)基がモル比で1:2～10の範囲となるようにシリカ粒子を被覆する事ができる。

[0024] 本発明ではシリカ粒子としてアルミニウム原子を含有するシリカ粒子を用いる事ができる。シリカ粒子全体に存在するアルミニウムを測定することによりAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に換算して10～10000ppm/SiO<sub>2</sub>の割合でアルミニウム原子を含むシリカ粒子を用いる事ができる。アルミニウム原子がシリカ表面に存在してアルミノシリケートサイトを形成する事により、極性の高い窒素含有溶媒にシリカ粒子を分散することができる。

[0025] フッ酸水溶液を用いた溶解法によりシリカ粒子全体に存在するアルミニウムを測定し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に換算して示す事ができる。即ち、シリカ粒子全体にアルミノシリケートとして存在するアルミニウムは、シリカ粒子をフッ酸水溶液に溶解し、その溶液からICP発光分光分析装置を用いて測定でき、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に換算してシリカ粒子全体に存在するアルミニウムを示す事ができる。

[0026] 本発明のシリカゾルに含まれるシリカ粒子は、当該ゾル中のシリカ粒子を

分離して吸湿量を計測した時に低吸湿性である。吸湿量はシリカ粒子が連続的に23℃で湿度10%から90%まで変化する環境下で飽和吸着した場合のシリカ粒子表面の100m<sup>2</sup>当たりの水蒸気吸着量(mg)であり、好ましくは本発明のシリカ粒子はシリカ粒子表面の100m<sup>2</sup>当たり、70mg以下となるシリカ粒子である。例えば、上記水蒸気吸着量(mg)はシリカ粒子表面の100m<sup>2</sup>当たり1.0~70mg、又は5.0~70mg、又は5.0~50mg、又は5.0~40mg、又は5.0~30mgの範囲に設定する事ができる。飽和吸着量に達するまでの時間は吸着量の違いにより様々であり、吸着量の大きなサンプルを測定した場合には長時間を要するが、上記飽和吸着に達するまでの時間は例えば、0.1時間から24時間の範囲で測定する事ができる。飽和吸着量に達した事の確認は時間軸に対して吸着量の増大がなくなる範囲であると考えられる。上記水蒸気吸着量(mg)をシリカ粒子表面の100m<sup>2</sup>当たり1.0~70mgの範囲とすることで、シリカ粒子が低吸湿性となり絶縁性樹脂組成物及びその硬化物の絶縁破壊を抑制することができる。

[0027] 本発明のシリカゾルは、下記(A)工程乃至(C)工程：

(A) 工程：5~100nmの平均一次粒子径を有するシリカ粒子が炭素原子数1~3のアルコール溶媒に分散したシリカゾルを準備する(A)工程、

(B) 工程：(A)工程で得られたシリカゾルに式(1)で示されるシラン化合物と、式(2)又は式(3)で示されるシラン化合物とを添加する(B)工程、

(C) 工程：(B)工程で得られたシリカゾルの分散媒を炭素原子数1~3のアルコールから窒素含有溶媒に溶媒置換する(C)工程を含む製造方法で得られる。

[0028] (A)工程で使用するシリカゾルは、水性シリカゾルの水性媒体を炭素原子数1~3のアルコールに溶媒置換したシリカゾルを用いる事ができる。

[0029] 炭素原子数1~3のアルコールとしてはメタノール、エタノール、ノルマルプロパノール、イソプロパノールが挙げられる。

[0030] また、(A) 工程で使用するシリカゾルは、活性珪酸水溶液にアルミン酸アルカリ塩を添加して加熱する方法で得られた水性シリカゾル (a-1)、又は水性シリカゾルにアルミン酸アルカリ塩を添加して加熱する方法で得られた水性シリカゾル (a-2) のそれぞれの水性シリカゾルの水性媒体を炭素原子数 1~3 のアルコールに溶媒置換したシリカゾルを用いる事ができる。

[0031] 上記アルミン酸塩としてはアルミン酸ナトリウム、アルミン酸カリウムが挙げられる。アルミン酸塩を 0.1~30 質量%水溶液として、温度 20~100℃で、シリカゾル中に添加し、0.1~24 時間の攪拌を行う事ができる。このようにアルミン酸イオンを含有するシリカゾルを、80~300℃で、0.1~24 時間の加熱を行う事により、シリカ粒子の表面及び、表面と内部にアルミノシリケートサイトを形成することができる。

そして、(A) 工程で使用するシリカゾルとして、アルミン酸イオンを所定量含有するか否かに係わらず、180~240℃で、0.1~10 時間の水熱処理を行った水性シリカゾルの水性媒体を炭素原子数 1~3 のアルコールに溶媒置換したシリカゾルを用いる事ができる。

[0032] (A) 工程で得られたシリカゾルは必要により陽イオン交換、陰イオン交換を行う事ができる。

[0033] (B) 工程は (A) 工程で得られたシリカゾルに式 (1) で示されるシラン化合物 (仮にシラン化合物 A と呼ぶ。) と、式 (2) 又は式 (3) で示されるシラン化合物 (仮にシラン化合物 B と呼ぶ。) とを添加する工程である。上記シラン化合物 A とシラン化合物 B の添加順序は如何なる順序であっても可能であるが、例えばシリカ粒子に式 (1) で示されるシラン化合物 (シラン化合物 A) 又はその加水分解縮合物を被覆した後に、式 (2) 又は式 (3) で示されるシラン化合物 (シラン化合物 B) を添加する事が可能である。

[0034] (C) 工程では (B) 工程で得られたシリカゾルの分散媒を炭素原子数 1~3 のアルコールから窒素含有溶媒に溶媒置換する事ができる。溶媒置換は

エバポレーターやUF濃縮を用いることができる。溶媒置換後はシリカゾル中のシリカ濃度5～50質量%、又は10～30質量%に調整する事ができる。

[0035] (C)工程では、全溶媒中に窒素含有溶媒を50～100体積%、90～100体積%、98～100体積%、又は99～100体積%の割合で含有させる事ができ、その他の溶媒を0～50体積%未満、0～10体積%未満、0～2体積%未満、又は0～1体積%未満で含有する事ができる。その他の溶媒として、(A)工程のシリカゾルに含まれる水、炭素原子数1～3のアルコール分散が上述の範囲に含まれていても効果を損なわない限り許容される。

[0036] 窒素含有溶媒はアミド系溶媒であり、例えば窒素含有溶媒としてはジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、又はN-エチルピロリドンを挙げる事ができる。

[0037] 本発明の窒素含有溶媒が分散媒であるシリカゾルと、窒素含有ポリマーとを組み合わせることで塗布組成物（樹脂ワニス）が得られる。

また、本発明の窒素含有溶媒が分散媒であるシリカゾルと、窒素含有ポリマーとを組み合わせることで絶縁性樹脂組成物（樹脂ワニス）が得られる。

[0038] 絶縁性樹脂組成物（樹脂ワニス）は、上記(A)工程乃至(C)工程に更に(D)及び(E)工程：

(D)工程：(C)工程で得られたシリカ粒子が窒素含有溶媒に分散したシリカゾルと、窒素含有ポリマーを混合する(D)工程、

(E)工程：(D)工程で得られたシリカゾルから窒素含有溶媒の一部又は全部を除去する工程、を含み得られる。

[0039] 窒素含有ポリマーとシリカ粒子が被覆されるシラン化合物の組み合わせとして以下に例示することができる。シラン化合物としてのフェニルトリメトキシシランによるフェニル基と、シラン化合物としてのヘキサメチルジシロキサンによるトリメチルシリル基とによって被覆されたシリカ粒子が窒素含有溶媒としてのジメチルアセトアミド(DMAC)に分散したシリカゾルが

得られ、更に窒素含有ポリマーを組み合わせることで塗布組成物を製造することができる。

塗布組成物は絶縁性樹脂組成物として用いることができる。

[0040] 前記シリカゾルに含まれるシリカ粒子の1質量部に対し前記窒素含有ポリマーの質量部が1～100、又は1～50、又は1～10である上記塗布組成物や、絶縁性樹脂組成物等の樹脂ワニスを得ることができる。前記窒素含有ポリマーとしては、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミック酸、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、及びポリエステルイミドが挙げられる。

[0041] 絶縁性樹脂組成物は、絶縁性を必要とする導体に被覆し、溶媒が蒸発する温度で加熱硬化する事で導体表面に絶縁性被膜（絶縁被覆層）を形成することができる。溶媒を除去する加熱温度は、温度と圧力により決定されるが、常圧であれば150℃～300℃程度、又は樹脂のイミド化のために150℃～400℃程度の加熱温度である。

[0042] 上記導体としては金属線が挙げられ、特に銅線が用いられる。銅線はエナメル皮膜で被覆して電線として、産業用、家庭用のモーター、トランス、コイル等に利用されている。

[0043] 本発明の絶縁性樹脂組成物からなる絶縁被覆層でエナメル被覆銅線を被覆する方法や、エナメルに変わり絶縁性樹脂組成物からなる絶縁被覆層で直接に銅線に被覆する方法で絶縁被覆導線を製造することができる。

[0044] 上記絶縁性樹脂組成物はシリカゾルに含まれるシリカ粒子の1質量部に対して窒素含有ポリマーを1～100、又は1～50、又は1～10質量部の割合で混合して得られる。

絶縁性樹脂組成物は、シリカゾルとポリマーをミキサーやディスパーで混合や攪拌を行う事で得られる。これらの調合では所望により添加剤を加えることができる。

[0045] 本発明の絶縁性樹脂組成物からなる絶縁被覆層は、絶縁性と可撓性を有している。

[0046] 可撓性はJIS C 3216-3 5項に準拠して測定される。絶縁性樹

脂組成物により厚み  $35\ \mu\text{m}$  でシリカ粒子配合量  $20\ \text{質量}\%$  に調整した絶縁被覆層を有する絶縁被覆導線は、該絶縁被覆層が  $1\text{d} \sim 2\text{d}$  の可撓性を有する。ただし、上記可撓性は  $20\ \%$  伸長した絶縁被覆導線が無伸長の絶縁被覆導線に対して絶縁皮膜に亀裂の発生が見られない最小巻き付け倍径  $d$  を求めるものであって、亀裂を発生しない最小巻き付け倍径が自己径 ( $1\text{d}$ ) から、それが自己径の  $n$  倍である ( $nd$ ) の範囲で測定される。

[0047] 絶縁破壊電圧 (BDV) は J I S C 3216-5 4 項に準拠し測定される。絶縁性樹脂組成物により厚み  $35\ \mu\text{m}$  でシリカ粒子配合量  $20\ \text{質量}\%$  に調整した絶縁被覆層を有する絶縁被覆導線は、 $50\text{Hz}$  の交流電圧印加時の BDV (吸湿/絶乾) が  $42\ \%$  以上、又は  $42\ \% \sim 90\ \%$ 、 $42 \sim 70\ \%$ 、 $42 \sim 60\ \%$ 、又は  $43 \sim 60\ \%$  である。ただし、絶縁破壊電圧は上記絶縁被覆導線の 2 線間を  $50\text{mm}$  の距離に保ち、昇圧電圧  $500\text{V/s}$  で電圧印加後に、絶縁破壊検出電流  $5\text{mA}$  が検出された際の電圧である。BDV (絶乾) は、絶縁電線を  $120^\circ\text{C}$ 、 $30$  分乾燥後に測定した数値である。BDV (吸湿) は、絶縁電線を  $40^\circ\text{C}$ 、相対湿度  $95\ \%$ 、 $72$  時間保管後に測定した数値である。

[0048] また、絶縁性は J I S C 3216-5 4 項に準拠し測定される。絶縁性樹脂組成物により厚み  $35\ \mu\text{m}$  でシリカ粒子配合量  $20\ \text{質量}\%$  に調整した絶縁被覆層を有する絶縁被覆導線は、パルス印加電圧  $1.5\text{kVp}$  (両極性、 $10\text{kHz}$  矩形波) で測定した絶縁寿命が  $80$  時間以上であり、典型的には  $80$  時間  $\sim 1000$  時間、又は  $100 \sim 600$  時間である。ただし、絶縁寿命は上記絶縁被覆導線の 2 線間を  $50\text{mm}$  の距離に保った温度  $40^\circ\text{C}$  の環境下において、2 線間に昇圧電圧は  $500\text{V/s}$  で電圧を印加、絶縁破壊検出電流  $5\text{mA}$  が検出されるまでの時間である。

## 実施例

[0049] (分析方法)

[ $\text{SiO}_2$  濃度の測定]

シリカゾルを坩堝に取り、 $150^\circ\text{C}$  で乾燥後、得られたゲルを  $1000^\circ\text{C}$

で30分間焼成し、焼成残分を計量して算出した。

〔平均一次粒子径（窒素吸着法粒子径）の測定〕

シリカゾルを300℃にて乾燥した乾燥物を乳鉢で粉碎し、さらに250℃で2時間加熱して測定試料とし、測定試料の比表面積を比表面積測定装置モノゾーブ（商品名）MS-16（ユアサイオニクス（株）製）を用いて測定した。平均一次粒子径は下記式より算出した。

$$\text{平均一次粒子径 (nm)} = 2720 / \text{比表面積 (m}^2/\text{g)}$$

〔水分の測定〕

カールフィッシャー滴定法にて求めた。

〔pH測定〕

pHメーター（東亜ディーケーケー（株）製）を用いて測定した。

〔粘度の測定〕

シリカゾルの粘度はB型回転粘度計（東機産業（株）製）を用いて測定した。

〔動的光散乱法（DLS）粒子径の測定〕

動的光散乱法粒子径測定装置（マルバーン社製、商品名ゼーターサイザーナノ）により測定した。

〔全アルミニウム量の測定〕

ICP発光分光分析装置（リガク社製、商品名CIROS120 EOP）を使用して金属元素分析を行った。シリカゾルを乾燥して得られるシリカゲルをフッ化水素酸溶液によって分解した後、硝酸水溶液で溶解させた。得られた水溶液中のアルミニウム含有量を、ICP発光分光分析装置を使用して測定し、シリカの質量で除する事で、シリカ粒子全体に存在するアルミニウム量（ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ）（ppm）を求めた。

〔炭素含有量、アルコキシ基の結合量の測定〕

（1）30ccの遠心分離管に有機溶媒分散シリカゾル3mLを入れ、トルエン20mLを添加する。

（2）遠心分離機（10000rpm×30分）にかけた後、上澄み液を除

去する。

(3) アセトン 4 mL を添加してゲルを再溶解させた後、トルエン 10 mL、ヘキサン 4 mL を添加し、遠心分離 (10000 rpm × 30 分) を行う。

(4) 更に (2) ~ (3) を再度行った後、上澄み液を除去する。

(5) 得られたゲルを 60℃ で真空乾燥後、得られた粉末を乳鉢で粉碎し、150℃ 2 時間で乾燥することでシリカ粉末を得た。

上記で得られた粉末について、元素分析装置 (パーキンエルマー社製、商品名 2400 II CHNS/O) を用いて炭素含有量を測定した。

上記粉末 0.2 g を 0.05 N 水酸化ナトリウム水溶液 10 mL と混合・溶解させ、ガスクロマトグラフィー測定することで、表面に結合したアルコキシ基量を測定した。

〔フェニル基、アルキル基の測定〕

元素分析の測定に使用したシリカ粉末を用い、核磁気共鳴分光装置 (Bruker 製、商品名 AVANCE III 500、測定条件: 29Si CP/MAS 法) を使用して NMR 測定を行った。得られた NMR スペクトルの面積比および、上記炭素含有量、アルコキシ基量より、表面に結合したフェニル基量とアルキル基量を算出した。

〔水蒸気吸着量の測定〕

アルコキシ基の結合量の測定に使用したシリカ粉末を用い、水蒸気吸脱着測定装置 (ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン製、商品名 Q5000 SA) を使用して水蒸気飽和吸着量を測定した (相対湿度が 10% から 90% まで変化する環境下、測定温度: 23℃)。

上記測定により得られる値はシリカ粒子表面の 100 m<sup>2</sup> 当たりの水蒸気吸着量 (mg of water / 100 m<sup>2</sup> of sample) である。

〔ポリアミックス酸の固形分〕

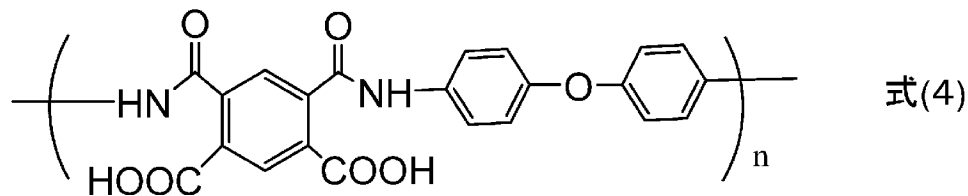
ポリアミックス酸をアルミカップに取った後に 200℃ 焼成し、焼成残分を計量して算出した。なお、本明細書で固形分とは、組成物又はシリカゾルの

全成分から溶媒成分を除いたものをいう。

[0050] (合成例1) ポリアミック酸の調製

4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル (DDE)、およびピロメリット酸二無水物 (PMDA)、溶媒としてNMP (N-メチルピロリドン) 及びDMAC (ジメチルアセトアミド) を用い攪拌下50℃の温度で重合し、式(3)に相当するポリアミック酸(固形分17%、E型粘度計で25℃の粘度が13640 mPa・s)を得た。ポリアミック酸の重合は上記DDEとPMDAは1:1の等モルで重合させた。得られたポリアミック酸の重量平均分子量は63000であった。式(4)中のnは繰り返し単位の数である。

[化4]



[0051] (実施例1)

(A) 工程：水分散シリカゾル(平均一次粒子径12nm、pH9、シリカ濃度20質量%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>濃度0.17質量%、日産化学株式会社製)2.0kgを水素型強酸性陽イオン交換樹脂アンバーライトIR-120Bが充填された約25℃のカラムに、1時間当たりの空間速度5で通液することで、酸性シリカゾルを得た(シリカ濃度20.0質量%、pH2.6)。

上記酸性シリカゾル1130gを攪拌機、コンデンサー、温度計及び注入口2個を備えた内容積2Lのガラス製反応器に仕込み、反応器内のゾルを沸騰させたままの状態、別のボイラーで発生させたメタノールの蒸気を反応器内のシリカゾル中に連続的に吹き込んで、液面を徐々に上昇させながらメタノールによる水の置換を行った。留出液の体積が9Lになったところで置換を終了して、メタノール分散シリカゾルを1100g得た。得られたメタノール分散シリカゾルは、シリカ濃度20.6質量%、水分1.6質量%、粘度2mPa・sであった。

(B) 工程：上記メタノールゾル 1000 g を 2 L ナスフラスコに仕込み、マグネチックスターラーでゾルを攪拌しながら、フェニルトリメトキシシラン 22.8 g を添加した後、液温を 60℃ で 5 時間保持した。次に、ヘキサメチルジシロキサン 46.6 g、DMAC (ジメチルアセトアミド) 150 g を添加し、液温 60℃ で 3 時間保持した。

(C) 工程：その後、ロータリーエバポレーターにて減圧度 450～110 Torr、浴温度 85～125℃ で溶媒を蒸発留去させながら DMAC を供給し、ゾルの分散媒を DMAC に置換することにより、DMAC 分散シリカゾル (シリカ濃度 30.6 質量%、pH 4.1、粘度 (20℃) 4 mPa·s、水分 0.1 質量%、メタノール 0.1 質量%、動的光散乱法粒子径 26 nm、シリカ粒子への (c) 基：メトキシ基結合量 0.6 個/nm<sup>2</sup>、(a) 基：フェニル基結合量 0.7 個/nm<sup>2</sup>、(b) 基：アルキル基結合量 2.7 個/nm<sup>2</sup>、(a 基と b 基の合計) / (c 基) = 6.2 のモル比、水蒸気吸着量 21.6 (mg of water / 100 m<sup>2</sup> of sample。飽和吸着量に達するまでの時間は 605 分間であった。) を得た。

[0052] (実施例 2)

(D) 工程：水分散シリカゾル (平均一次粒子径 12 nm、pH 3、シリカ濃度 33 質量%、日産化学株式会社製) 2500 g を 3 L のガラス製反応器に仕込み、攪拌機でゾルを攪拌しながら、10% 水酸化ナトリウム水溶液 65.7 g を添加し、3 時間保持した。

(E) 工程：内容積 3 リットルの SUS 製オートクレーブ反応器に上記水分散シリカゾル 2500 g を仕込み、210℃ で 2.5 hr 水熱合成を行うことで水熱処理されたシリカゾルを得た (平均一次粒子径 22 nm、pH 10、シリカ濃度 33 質量%)。

(F) 工程：得られたゾルを使用し、実施例 1 (A) 工程と同様の手法でイオン交換を行うことで、酸性シリカゾル (pH 3、シリカ濃度 30 質量%) を得た。

(G) 工程：得られた酸性シリカゾルを実施例 1 の (A) 工程と同様の手法

で溶媒置換することでメタノール分散シリカゾルを得た。得られたメタノール分散シリカゾルは、シリカ濃度 30.5 質量%、pH 3.8、水分 1.5 質量%、粘度 4 mPa・s であった。

上記メタノールゾルの 1000 g を 2 L ナスフラスコに仕込み、マグネチックスターラーでゾルを攪拌しながら、フェニルトリメトキシシラン 12.4 g を添加した後、液温を 60℃ で 5 時間保持した。次に、ヘキサメチルジシロキサン 25.4 g、DMAC（ジメチルアセトアミド）150 g を添加し、液温 60℃ で 3 時間保持した。

その後、実施例 1 の（C）工程と同様の手法で溶媒置換することで、DMAC 分散シリカゾル（シリカ濃度 30.6 質量%、pH 4.7、粘度（20℃）9 mPa・s、水分 0.1 質量%、メタノール 0.1 質量%、動的光散乱法粒子径 27 nm、シリカ粒子への（c）基：メトキシ基結合量 0.6 個/nm<sup>2</sup>、（a）基：フェニル基結合量 0.4 個/nm<sup>2</sup>、（b）基：アルキル基結合量 3.2 個/nm<sup>2</sup>、（a 基と b 基の合計）/（c 基）= 5.6 のモル比、水蒸気吸着量 11.3（mg of water / 100 m<sup>2</sup> of sample。飽和吸着量に達するまでの時間は 345 分間であった。）を得た。

#### [0053]（実施例 3）

実施例 2（G）工程で得られたメタノール分散シリカゾル 1000 g を 2 L ナスフラスコに仕込み、マグネチックスターラーでゾルを攪拌しながら、フェニルトリメトキシシラン 31.1 g を添加した後、液温を 60℃ で 5 時間保持した。次に、ヘキサメチルジシラザン 25.3 g、DMAC（ジメチルアセトアミド）150 g を添加し、液温 60℃ で 3 時間保持した。

その後、実施例 1 の（C）工程と同様の手法で溶媒置換することで、DMAC 分散シリカゾル（シリカ濃度 30.9 質量%、pH 5.3、粘度（20℃）15 mPa・s、水分 0.1 質量%、メタノール 0.1 質量%、動的光散乱法粒子径 24 nm、シリカ粒子への（c）基：メトキシ基結合量 0.9 個/nm<sup>2</sup>、（a）基：フェニル基結合量 1.0 個/nm<sup>2</sup>、（b）基：アル

キル基結合量 1.8 個/nm<sup>2</sup>、(a 基と b 基の合計) / (c 基) = 3.0 のモル比、水蒸気吸着量 7.3 (mg of water / 100m<sup>2</sup> of sample。飽和吸着量に達するまでの時間は 255 分間であった。)を得た。

[0054] (実施例 4)

メタノール分散シリカゾル (平均一次粒子径 45 nm、シリカ濃度 40 質量%、日産化学株式会社製) 1000 g を 2 L ナスフラスコに仕込み、マグネチックスターラーでゾルを攪拌しながら、フェニルトリメトキシシラン 20.2 g を添加した後、液温を 60℃ で 5 時間保持した。次に、ヘキサメチルジシラザン 16.4 g、DMAC (ジメチルアセトアミド) 150 g を添加し、液温 60℃ で 3 時間保持した。

その後、実施例 1 の (C) 工程と同様の手法で溶媒置換することで、DMAC 分散シリカゾル (シリカ濃度 30.8 質量%、pH 4.7、粘度 (20℃) 4 mPa·s、水分 0.1 質量%、メタノール 0.1 質量%、動的光散乱法粒子径 88 nm、シリカ粒子への (c) 基 : メトキシ基結合量 0.8 個/nm<sup>2</sup>、(a) 基 : フェニル基結合量 1.1 個/nm<sup>2</sup>、(b) 基 : アルキル基結合量 1.9 個/nm<sup>2</sup>、(a 基と b 基の合計) / (c 基) = 3.8 のモル比、水蒸気吸着量 8.3 (mg of water / 100m<sup>2</sup> of sample。飽和吸着量に達するまでの時間は 210 分間であった。)を得た。

[0055] (比較例 1)

実施例 1 の (A) 工程で得られたメタノール分散ゾル 1000 g を 2 L ナスフラスコに仕込み、マグネチックスターラーでゾルを攪拌しながら、フェニルトリメトキシシラン 15.3 g を添加した後、液温を 60℃ で 1 時間保持した。次に、N, N-ジイソプロピルエチルアミン 1.6 g を添加し、その後、メチルエチルケトン 150 g を添加し、液温 60℃ で 5 時間保持した。

その後、実施例 1 の (C) 工程と同様の手法で溶媒置換することで、DM

AC分散シリカゾル（シリカ濃度30.6質量%、pH4.7、粘度（20℃）6 mPa・s、水分0.1質量%、メタノール0.1質量%、動的光散乱法粒子径21 nm、シリカ粒子への（c）基：メトキシ基結合量1.0個/nm<sup>2</sup>、（a）基：フェニル基結合量0.8個/nm<sup>2</sup>、（b）基：0個/nm<sup>2</sup>、（a基とb基の合計）/（c基）=0.8のモル比、水蒸気吸着量101.3（mg of water/100m<sup>2</sup> of sample。飽和吸着量に達するまでの時間は855分間であった。）を得た。

[0056]（比較例2）

実施例1の（A）工程で得られたメタノール分散ゾル1000gを2Lナスフラスコに仕込み、マグネチックスターラーでゾルを攪拌しながら、フェニルトリメトキシシラン38.3gを添加した後、液温を60℃で1時間保持した。次に、N，N-ジイソプロピルエチルアミン1.6gを添加し、その後、メチルエチルケトン150gを添加し、液温60℃で5時間保持した。

その後、実施例1の（C）工程と同様の手法で溶媒置換することで、DMAC分散シリカゾル（シリカ濃度30.3質量%、pH4.5、粘度（20℃）5 mPa・s、水分0.1質量%、メタノール0.4質量%、動的光散乱法粒子径27 nm、シリカ粒子への（c）基：メトキシ基結合量1.2個/nm<sup>2</sup>、（a）基：フェニル基結合量1.2個/nm<sup>2</sup>、（b）基：0個/nm<sup>2</sup>、（a基とb基の合計）/（c基）=1.0のモル比、水蒸気吸着量81.5（mg of water/100m<sup>2</sup> of sample。飽和吸着量に達するまでの時間は795分間であった。）を得た。

[0057]（比較例3）

水分散シリカゾル（平均一次粒子径12 nm、pH3、シリカ濃度33質量%、日産化学株式会社製）1000gを実施例1の（A）工程と同様の手法で溶媒置換することでメタノール分散シリカゾル1100gを得た。得られたメタノール分散シリカゾルは、シリカ濃度30.5質量%、pH4.2、水分1.5質量%、粘度2 mPa・sであった。

上記メタノール分散ゾル 1000 g を 2 L ナスフラスコに仕込み、マグネチックスターラーでゾルを攪拌しながら、フェニルトリメトキシシラン 56.9 g を添加した後、液温を 60℃ で 1 時間保持した。次に、N, N-ジイソプロピルエチルアミン 2.4 g を添加し、その後、メチルエチルケトン 150 g を添加し、液温 60℃ で 5 時間保持した。

その後、実施例 1 の (C) 工程と同様の手法で溶媒置換することで、DMAC 分散シリカゾル（シリカ濃度 30.5 質量%、pH 5.3、粘度（20℃）5 mPa・s、水分 0.1 質量%、メタノール 0.2 質量%、動的光散乱法粒子径 15 nm、シリカ粒子への (c) 基：メトキシ基結合量 1.0 個/nm<sup>2</sup>、(a) 基：フェニル基結合量 0.9 個/nm<sup>2</sup>、(b) 基：0 個/nm<sup>2</sup>、(a 基と b 基の合計) / (c 基) = 0.9 のモル比、水蒸気吸着量 98.2 (mg of water / 100 m<sup>2</sup> of sample。飽和吸着量に達するまでの時間は 925 分間であった。) を得た。シリカ粒子は (a) 基は含有するが、(b) 基は含有していないため水蒸気吸着量が高かった。

[0058] (比較例 4)

比較例 3 の (A) 工程で得られたメタノール分散ゾル 1000 g を 2 L ナスフラスコに仕込み、マグネチックスターラーでゾルを攪拌しながら、ヘキサメチルジシロキサン 46.6 g を添加した後、液温を 60℃ で 3 時間保持した。

その後、実施例 1 の (C) 工程と同様の手法で溶媒置換することで、DMAC 分散シリカゾル（シリカ濃度 30.2 質量%、pH 4.2、粘度（20℃）3 mPa・s、水分 0.2 質量%、メタノール 0.3 質量%、動的光散乱法粒子径 13 nm、シリカ粒子への (c) 基：メトキシ基結合量 0.5 個/nm<sup>2</sup>、(a) 基：0 個/nm<sup>2</sup>、(b) 基：アルキル基結合量 3.3 個/nm<sup>2</sup>、(a 基と b 基の合計) / (c 基) = 6.6 のモル比、水蒸気吸着量 13.7 (mg of water / 100 m<sup>2</sup> of sample。飽和吸着量に達するまでの時間は 505 分間であった。) を得た。得られた DMA

C分散シリカゾルは、DMAC溶媒へのシリカ粒子の分散性が十分ではなく塗布性が悪かった。

[0059] (エナメル線の作製と評価)

合成例1で得られたポリアミック酸13kgを20Lポリ容器に入れ、メカニカルスターラーで攪拌しながら、実施例1、2に記載した有機溶媒分散シリカゾルと同じ方法によって得られた有機溶媒分散シリカゾルを1.8kg、DMACを4.4kg添加し、室温で1時間攪拌することで、シリカ配合ポリアミック酸（絶縁樹脂組成物、樹脂/SiO<sub>2</sub>=80/20、固形分15%）を得た。

銅導体（1.0mm径）に上記のシリカ配合ポリアミック酸を塗布・焼き付けを行い、最終的に厚さ35μmの絶縁層を持つ絶縁電線を作製した。

また、比較として、銅導体（1.0mm径）に比較例1～3に記載した有機溶媒分散シリカゾルを配合したシリカ配合ポリアミック酸の塗布・焼き付けを行い、厚さ32～35μmの絶縁層を持つ絶縁電線を作製した。尚、比較例4については、ポリアミック酸へのシリカゾル（シリカ粒子）の分散不良のため、エナメル線の作製ができなかった。

上記で得られた絶縁電線の可撓性、絶縁寿命（V-t試験）の評価を実施した。評価方法、条件を下記に示す。

[0060] (可撓性試験)

JIS C 3216-3 5項に準拠し、皮膜に亀裂が発生しない合格巻き付け倍径を調査した（無伸長及び20%伸長後のエナメル線で実施）。

可撓性試験（無伸長）は、伸長していない絶縁電線を絶縁電線の導体径の1～10倍の直径を有する巻き付け棒へ巻き付け、光学顕微鏡を用いて絶縁皮膜に亀裂の発生が見られない最小巻き付け倍径を測定した。

可撓性試験（20%伸長）は、絶縁電線を20%伸長した。その後上記（無伸長）と同様の試験を行った。

可撓性試験結果は、亀裂を発生しない最小巻き付け倍径が自己径（1d）、亀裂を発生しない最小巻き付け倍径が自己径の2倍（2d）、亀裂を発生

しない最小巻き付け倍径が自己径の3倍（3d）となり、最小巻き付け倍径dが小さいほど可撓性に優れているといえる。

[0061]（絶縁破壊電圧）

J I S C 3 2 1 6 − 5 4項に準拠し、50mmの距離に保った2個より試験片の2線間に50Hzの交流電圧を印加し、絶縁破壊した時の電圧を測定した。昇圧電圧は500V／s、絶縁破壊検出電流は5mA。

B D V（絶乾）は、絶縁電線を120℃、30分乾燥後に絶縁破壊電圧を測定した。

B D V（吸湿）は、絶縁電線を40℃、相対湿度95%、72時間保管後に絶縁破壊電圧を測定した。B D V（吸湿／絶乾）の数値が大きい程、絶縁電線の耐湿性が優れているといえる。

[0062]（V－t絶縁寿命試験）

J I S C 3 2 1 6 − 5 4項に準拠し、2個より試験片を作成し、温度40℃の環境下に置いて、2線間に下記電圧を印加し、破壊するまでの時間を計測した。

- ・電圧：1.5kV
- ・周波数：10kHz矩形波
- ・パルス幅：5μs
- ・両極性
- ・パルスの立上り時間：80ns

[0063] [表1]

| 表 1                 |       |       |       |
|---------------------|-------|-------|-------|
|                     | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 |
| 絶縁膜中のシリカ配合量（質量％）    | 20    | 20    | 20    |
| 可撓性（無伸長）            | 1d    | 1d    | 1d    |
| 可撓性（20％伸長）          | 1d    | 1d    | 1d    |
| B D V（絶乾）（kV）       | 13.9  | 14.3  | 16.7  |
| B D V（吸湿）（kV）       | 6.1   | 6.6   | 9.5   |
| B D V（吸湿／絶乾）（％）     | 44    | 46    | 57    |
| 1.5kVpで測定した絶縁寿命（時間） | 393   | 533   | —     |

[表2]

表 2

|                         | 実施例 4 | 比較例 1 | 比較例 2 |
|-------------------------|-------|-------|-------|
| 絶縁膜中のシリカ配合量（質量％）        | 20    | 20    | 20    |
| 可撓性（無伸長）                | 1 d   | 1 d   | 1 d   |
| 可撓性（20％伸長）              | 1 d   | 1 d   | 1 d   |
| B D V（絶乾）（k V）          | 16.5  | 12.8  | —     |
| B D V（吸湿）（k V）          | 8.4   | 5.3   | —     |
| B D V（吸湿／絶乾）（％）         | 51    | 41    | —     |
| 1.5 k V p で測定した絶縁寿命（時間） | —     | 46    | 65    |

[表3]

表 3

|                         | 比較例 3 |
|-------------------------|-------|
| 絶縁膜中のシリカ配合量（質量％）        | 20    |
| 可撓性（無伸長）                | 1 d   |
| 可撓性（20％伸長）              | 1 d   |
| B D V（絶乾）（k V）          | —     |
| B D V（吸湿）（k V）          | —     |
| B D V（吸湿／絶乾）（％）         | —     |
| 1.5 k V p で測定した絶縁寿命（時間） | 56    |

[0064] 実施例 1、2 で得られた絶縁電線は、比較例 1 ～ 3 で被覆した電線に比べて、機械特性を維持しつつ、絶縁寿命を大幅に増加させることができた。また、実施例 1 ～ 4 で得られた絶縁電線は、比較例 1 で被覆した電線に比べて、耐湿性を向上させることができた。

### 産業上の利用可能性

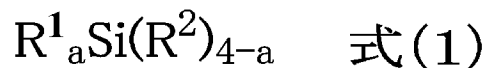
[0065] 本発明はシリカ粒子をポリイミドやポリアミド系の極性樹脂と相溶性が良く混合するための窒素含有溶媒に分散させたシリカゾルを提供する。また、それらシリカゾルと樹脂を配合した樹脂組成物であり、絶縁性樹脂組成物とした場合には高い絶縁寿命を長時間に渡って持続する事が可能な絶縁被覆導線を提供する。

## 請求の範囲

[請求項1] 5～100nmの平均一次粒子径を有するシリカ粒子が窒素含有溶媒に分散したシリカゾルであって、  
該シリカ粒子はその少なくとも一部の粒子表面に芳香族環又は芳香族環を含む有機基（a）と、炭素原子数1～3のアルキル基（b）と、炭素原子数1～3のアルコキシ基（c）とを含み、上記（a）基と（b）基の合計が該シリカ粒子の表面積1平方nm当たり1.0～8.0個/nm<sup>2</sup>、上記（c）基が該シリカ粒子の表面積1平方nm当たり0.3～2.0個/nm<sup>2</sup>、（（a）基と（b）基の合計）／（（c）基）がモル比で2～20の割合で結合しているものである、シリカゾル。

[請求項2] 前記シリカ粒子は、その少なくとも一部の粒子表面が芳香族環又は芳香族環を含む有機基（a）として式（1）：

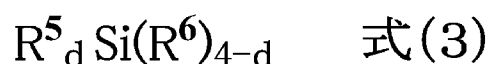
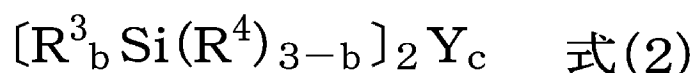
[化1]



（式（1）中、R<sup>1</sup>は芳香族環又は芳香族環を含む有機基であり、且つSi—C結合によりケイ素原子と結合している基を示し、R<sup>2</sup>はアルコキシ基を示し、aは1～3の整数である。）で示されるシラン化合物の加水分解物で被覆されているシリカ粒子である請求項1に記載のシリカゾル。

[請求項3] 前記シリカ粒子は、その少なくとも一部の粒子表面が炭素原子数1～3のアルキル基（b）として式（2）又は式（3）：

[化2]



（式（2）及び式（3）中、R<sup>3</sup>及びR<sup>5</sup>はそれぞれ炭素原子数1～

3のアルキル基であり、且つSi-C結合によりケイ素原子と結合している基を示し、 $R^4$ 及び $R^6$ はそれぞれアルコキシ基を示し、Yはアルキレン基、NH基、又は酸素原子を示し、bは1～3の整数であり、cは0又は1の整数であり、dは1～3の整数である。)で示されるシラン化合物の加水分解物で被覆されているシリカ粒子である請求項1又は請求項2に記載のシリカゾル。

- [請求項4] 前記シリカ粒子がアルミニウム原子を含有するシリカ粒子である請求項1乃至請求項3の何れか1項に記載のシリカゾル。
- [請求項5] 前記アルミニウム原子が、前記シリカ粒子全体で、 $Al_2O_3$ に換算して10～10000ppm/ $SiO_2$ の割合で存在する、請求項4に記載のシリカゾル。
- [請求項6] シリカ粒子は、連続的に23℃で湿度10%から90%まで変化する環境下で飽和吸着した場合の前記シリカ粒子の水蒸気吸着量(mg)がシリカ粒子表面の100m<sup>2</sup>当たり、70mg以下となるシリカ粒子である請求項1乃至請求項5の何れか1項に記載のシリカゾル。
- [請求項7] 前記窒素含有溶媒がアミド系溶媒である請求項1乃至請求項6のいずれか1項に記載のシリカゾル。
- [請求項8] 前記窒素含有溶媒がジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、又はN-エチルピロリドンである請求項1乃至請求項6の何れか1項に記載のシリカゾル。
- [請求項9] 請求項1乃至請求項8の何れか1項に記載のシリカゾルと窒素含有ポリマーとを含む塗布組成物。
- [請求項10] 前記シリカゾルに含まれるシリカ粒子の1質量部に対し前記窒素含有ポリマーの質量部が1～100である請求項9に記載の塗布組成物。
- [請求項11] 前記窒素含有ポリマーが、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミック酸、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、又はポリエステルイミドのいずれかである請求項9又は請求項10に記載の塗布組成物。
- [請求項12] 請求項1乃至請求項8の何れか1項に記載のシリカゾルと窒素含有ポ

リマーとを含む絶縁性樹脂組成物。

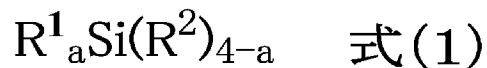
- [請求項13] 前記シリカゾルに含まれるシリカ粒子の1質量部に対し前記窒素含有ポリマーの質量部が1～100である請求項12に記載の絶縁性樹脂組成物。
- [請求項14] 前記窒素含有ポリマーが、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミック酸、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、又はポリエステルイミドのいずれかである請求項12又は請求項13に記載の絶縁性樹脂組成物。
- [請求項15] 請求項12乃至請求項14の何れか1項に記載の絶縁性樹脂組成物からなる絶縁被覆層により導線を絶縁被覆した絶縁被覆導線。
- [請求項16] 前記絶縁被覆層は、厚み $35\mu\text{m}$ でシリカ粒子配合量20質量%であり、且つ $1d\sim 2d$ の可撓性を有する、請求項15に記載の絶縁被覆導線。ただし、上記可撓性は20%伸長した絶縁被覆導線が無伸長の絶縁被覆導線に対して絶縁皮膜に亀裂の発生が見られない最小巻き付け倍径 $d$ を求めるものであって、亀裂を発生しない最小巻き付け倍径が自己径( $1d$ )から、それが自己径の $n$ 倍である( $nd$ )の範囲で測定される。
- [請求項17] 前記絶縁被覆層は、 $35\mu\text{m}$ でシリカ粒子配合量20質量%であり、且つパルス印加電圧 $1.5\text{ kVp}$  (両極性、 $10\text{ kHz}$  矩形波)で測定した絶縁寿命が80時間以上である、請求項15又は請求項16に記載の絶縁被覆導線。ただし、絶縁寿命は上記絶縁被覆導線の2線間を $50\text{ mm}$ の距離に保った温度 $40^\circ\text{C}$ の環境下において、2線間に昇圧電圧は $500\text{ V/s}$ で電圧を印加、絶縁破壊検出電流 $5\text{ mA}$ が検出されるまでの時間である。
- [請求項18] 下記(A)工程乃至(C)工程：
- (A) 工程： $5\sim 100\text{ nm}$ の平均一次粒子径を有するシリカ粒子が炭素原子数1～3のアルコール溶媒に分散したシリカゾルを準備する
- (A) 工程、

(B) 工程：(A) 工程で得られたシリカゾルに下記式 (1) で示されるシラン化合物と、下記式 (2) 又は下記式 (3) で示されるシラン化合物とを添加する (B) 工程、及び

(C) 工程：(B) 工程で得られたシリカゾルの分散媒を炭素原子数 1～3 のアルコールから窒素含有溶媒に溶媒置換する (C) 工程を含む、請求項 1 乃至請求項 8 の何れか 1 項に記載のシリカゾルの製造方法。

式 (1)：

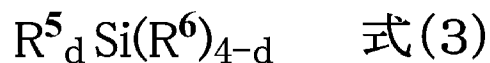
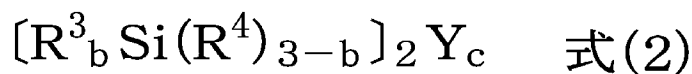
[化3]



(式 (1) 中、 $R^1$  は芳香族環又は芳香族環を含む有機基であり、且つ Si-C 結合によりケイ素原子と結合している基を示し、 $R^2$  はアルコキシ基を示し、 $a$  は 1～3 の整数である。) で示されるシラン化合物

式 (2) 又は式 (3)：

[化4]



(式 (2) 及び式 (3) 中、 $R^3$  及び  $R^5$  はそれぞれ炭素原子数 1～3 のアルキル基であり、且つ Si-C 結合によりケイ素原子と結合している基を示し、 $R^4$  及び  $R^6$  はそれぞれアルコキシ基を示し、 $Y$  はアルキレン基、NH 基、又は酸素原子を示し、 $b$  は 1～3 の整数であり、 $c$  は 0 又は 1 の整数であり、 $d$  は 1～3 の整数である。) で示されるシラン化合物

[請求項19]

前記 (A) 工程で使用するシリカゾルが、水性シリカゾルの水性媒体を炭素原子数 1～3 のアルコールに溶媒置換したシリカゾルである請

求項 18 に記載のシリカゾルの製造方法。

[請求項20] 前記 (A) 工程で使用するシリカゾルが、活性珪酸水溶液にアルミン酸アルカリ塩を添加して加熱する方法で得られた水性シリカゾル (a-1)、又は水性シリカゾルにアルミン酸アルカリ塩を添加して加熱する方法で得られた水性シリカゾル (a-2) のそれぞれの水性媒体を炭素原子数 1~3 のアルコールに溶媒置換したシリカゾルである請求項 18 に記載のシリカゾルの製造方法。

[請求項21] 前記 (A) 工程で使用するシリカゾルが、180~240℃で、0.1~10 時間の水熱処理を行った水性シリカゾルの水性媒体を炭素原子数 1~3 のアルコールに溶媒置換したシリカゾルである請求項 18 乃至請求項 20 の何れか 1 項に記載のシリカゾルの製造方法。

[請求項22] (A) 乃至 (E) 工程：

(A) 工程：5~100 nm の平均一次粒子径を有するシリカ粒子が炭素原子数 1~3 のアルコール溶媒に分散したシリカゾルを準備する

(A) 工程、

(B) 工程：(A) 工程で得られたシリカゾルに下記式 (1) で示されるシラン化合物と、下記式 (2) 又は下記式 (3) で示されるシラン化合物とを添加する (B) 工程、

(C) 工程：(B) 工程で得られたシリカゾルの分散媒を炭素原子数 1~3 のアルコールから窒素含有溶媒に溶媒置換する (C) 工程、

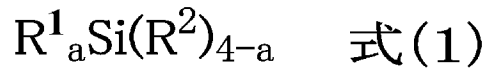
(D) 工程：(C) 工程で得られたシリカ粒子が窒素含有溶媒に分散したシリカゾルと、窒素含有ポリマーを混合する (D) 工程、及び

(E) 工程：(D) 工程で得られたシリカゾルから窒素含有溶媒の一部又は全部を除去する工程、

を含む請求項 12 乃至請求項 14 の何れか 1 項に記載の絶縁性樹脂組成物の製造方法。

式 (1)：

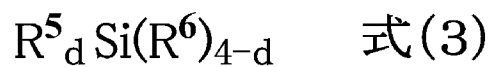
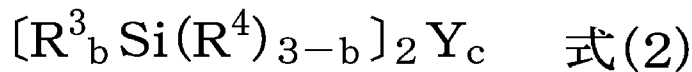
[化5]



(式(1)中、 $R^1$ は芳香族環又は芳香族環を含む有機基であり、且つSi-C結合によりケイ素原子と結合している基を示し、 $R^2$ はアルコキシ基を示し、 $a$ は1～3の整数である。)で示されるシラン化合物

式(2)又は式(3)：

[化6]



(式(2)及び式(3)中、 $R^3$ 及び $R^5$ はそれぞれ炭素原子数1～3のアルキル基であり、且つSi-C結合によりケイ素原子と結合している基を示し、 $R^4$ 及び $R^6$ はそれぞれアルコキシ基を示し、 $Y$ はアルキレン基、NH基、又は酸素原子を示し、 $b$ は1～3の整数であり、 $c$ は0又は1の整数であり、 $d$ は1～3の整数である。)で示されるシラン化合物

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/004671

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                            |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br><b>C01B 33/149</b> (2006.01)i; <b>C08K 3/36</b> (2006.01)i; <b>C08K 9/06</b> (2006.01)i; <b>C08L 79/08</b> (2006.01)i; <b>H01B 3/30</b> (2006.01)i; <b>H01B 7/02</b> (2006.01)i<br>FI: C01B33/149; H01B3/30 N; H01B7/02 Z; C08L79/08; C08K3/36; C08K9/06<br>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                            |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>C01B33/00-C01B33/149; C08K3/36; C08K9/06; C08L79/08; H01B3/30; H01B7/02<br>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched<br>Published examined utility model applications of Japan 1922-1996<br>Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024<br>Registered utility model specifications of Japan 1996-2024<br>Published registered utility model applications of Japan 1994-2024<br>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)<br>JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                            |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                            |
| Category*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | Relevant to claim No.                                                      |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | WO 2023/013504 A1 (NISSAN CHEMICAL CORPORATION) 09 February 2023 (2023-02-09)<br>claims, paragraphs [0035], [0037]                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 1-3, 6-14, 18-20, 22                                                       |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 1-22                                                                       |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | WO 2022/097694 A1 (NISSAN CHEMICAL CORPORATION) 12 May 2022 (2022-05-12)<br>claims, paragraphs [0004], [0060]                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 1-22                                                                       |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | ナノマテリアル情報提供シート 材料名: 非晶質コロイダルシリカ 事業者名: 日産化学工業株式会社, 2022, total 3 pages, <a href="https://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/files/nanomaterial/2022nanojouhoushuushuu/Silica3_2022.pdf">https://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/files/nanomaterial/2022nanojouhoushuushuu/Silica3_2022.pdf</a> , non-official translation (Nanomaterial information sheet, material name: Amorphous colloidal silica, business name: NISSAN CHEMICAL IND LTD.)<br>in particular, page "Reference materials 7" | 4-5                                                                        |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                            |
| <p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“D” document cited by the applicant in the international application</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p> |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                            |
| Date of the actual completion of the international search<br><b>14 March 2024</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | Date of mailing of the international search report<br><b>16 April 2024</b> |
| Name and mailing address of the ISA/JP<br><b>Japan Patent Office (ISA/JP)</b><br><b>3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915</b><br><b>Japan</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | Authorized officer<br><br>Telephone No.                                    |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/004671

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                     | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | JP 2014-49397 A (HITACHI METALS LTD.) 17 March 2014 (2014-03-17)<br>paragraphs [0068]-[0069]                           | 16-17                 |
| X         | JP 2011-213514 A (ADMATECHS CO., LTD.) 27 October 2011 (2011-10-27)<br>claims, paragraphs [0038]-[0060], [0073]-[0074] | 1-3, 6-14             |
| Y         |                                                                                                                        | 1-17                  |
| A         | JP 2007-39323 A (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 15 February 2007<br>(2007-02-15)<br>paragraph [0050]                | 1-22                  |
| A         | JP 2006-507210 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 02 March 2006 (2006-03-02)                                                 | 1-22                  |
| A         | JP 2011-236094 A (JGC CATALYSTS & CHEMICALS LTD.) 24 November 2011<br>(2011-11-24)                                     | 1-22                  |
| A         | JP 2009-504833 A (UNIVERSITY OF SUNDERLAND) 05 February 2009 (2009-02-05)                                              | 1-22                  |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
Information on patent family members

International application No.  
**PCT/JP2024/004671**

| Patent document cited in search report |             |    | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s)                                                             | Publication date (day/month/year) |
|----------------------------------------|-------------|----|-----------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|
| WO                                     | 2023/013504 | A1 | 09 February 2023                  | (Family: none)                                                                      |                                   |
| WO                                     | 2022/097694 | A1 | 12 May 2022                       | US 2023/0045117 A1<br>claims, paragraphs [0008],<br>[0167]-[0170]<br>CN 114746366 A |                                   |
| JP                                     | 2014-49397  | A  | 17 March 2014                     | US 2014/0065418 A1<br>paragraphs [0081], [0082]<br>CN 103680698 A                   |                                   |
| JP                                     | 2011-213514 | A  | 27 October 2011                   | (Family: none)                                                                      |                                   |
| JP                                     | 2007-39323  | A  | 15 February 2007                  | US 2007/0003701 A1<br>paragraph [0071]<br>CN 1891626 A                              |                                   |
| JP                                     | 2006-507210 | A  | 02 March 2006                     | WO 2004/048266 A1                                                                   |                                   |
| JP                                     | 2011-236094 | A  | 24 November 2011                  | (Family: none)                                                                      |                                   |
| JP                                     | 2009-504833 | A  | 05 February 2009                  | WO 2007/017700 A1<br><br>CN 101242783 A                                             |                                   |

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

C01B 33/149(2006.01)i; C08K 3/36(2006.01)i; C08K 9/06(2006.01)i; C08L 79/08(2006.01)i;  
H01B 3/30(2006.01)i; H01B 7/02(2006.01)i  
FI: C01B33/149; H01B3/30 N; H01B7/02 Z; C08L79/08; C08K3/36; C08K9/06

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（IPC））

C01B33/00-C01B33/149; C08K3/36; C08K9/06; C08L79/08; H01B3/30; H01B7/02

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 1922-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2024年  
日本国実用新案登録公報 1996-2024年  
日本国登録実用新案公報 1994-2024年

国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に利用した用語）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号       |
|-----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|
| X               | WO 2023/013504 A1 (日産化学株式会社) 09.02.2023 (2023-02-09)<br>請求の範囲、[0035], [0037]                                                                                                                                                                                                                                                     | 1-3, 6-14, 18-20, 22 |
| Y               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 1-22                 |
| Y               | WO 2022/097694 A1 (日産化学株式会社) 12.05.2022 (2022-05-12)<br>請求の範囲、[0004], [0060]                                                                                                                                                                                                                                                     | 1-22                 |
| Y               | ナノマテリアル情報提供シート 材料名: 非晶質コロイダルシリカ 事<br>業者名: 日産化学工業株式会社, 2022, 全3頁, <a href="https://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/files/nanomaterial/2022nanojouhoushuushuu/Silica3_2022.pdf">https://www.meti.go.jp/<br/>policy/chemical_management/files/nanomaterial/2022nanojouhoushuushuu/<br/>Silica3_2022.pdf</a><br>特に、参考資料7の頁 | 4-5                  |
| Y               | JP 2014-49397 A (日立金属株式会社) 17.03.2014 (2014-03-17)<br>[0068]-[0069]                                                                                                                                                                                                                                                              | 16-17                |

☒ 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、一般的技术水準を示すもの  
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献  
“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  
“I” 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抵  
触するものではなく、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 14.03.2024

国際調査報告の発送日 16.04.2024

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)  
〒100-8915  
日本国  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

小川 武 4G 9270  
電話番号 03-3581-1101 内線 3465

### C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| X               | JP 2011-213514 A (株式会社アドマテックス) 27.10.2011 (2011 - 10 - 27)<br>特許請求の範囲、[0038]-[0060]、[0073]-[0074] | 1-3, 6-14      |
| Y               |                                                                                                   | 1-17           |
| A               | JP 2007-39323 A (日産化学工業株式会社) 15.02.2007 (2007 - 02 - 15)<br>[ 0 0 5 0 ]                           | 1-22           |
| A               | JP 2006-507210 A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ) 02.03.2006 (2006 -<br>03 - 02)                              | 1-22           |
| A               | JP 2011-236094 A (日揮触媒化成株式会社) 24.11.2011 (2011 - 11 - 24)                                         | 1-22           |
| A               | JP 2009-504833 A (ユニヴァーシティ・オヴ・サンダーランド) 05.02.2009 (2009 -<br>02 - 05)                             | 1-22           |

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/004671

| 引用文献 |             |    | 公表日        | パテントファミリー文献           | 公表日 |
|------|-------------|----|------------|-----------------------|-----|
| WO   | 2023/013504 | A1 | 09.02.2023 | (ファミリーなし)             |     |
| WO   | 2022/097694 | A1 | 12.05.2022 | US 2023/0045117       | A1  |
|      |             |    |            | 請求の範囲、 [ 0 0 0        |     |
|      |             |    |            | 8] , [ 0 1 6 7] - [ 0 |     |
|      |             |    |            | 1 7 0]                |     |
|      |             |    |            | CN 114746366          | A   |
| JP   | 2014-49397  | A  | 17.03.2014 | US 2014/0065418       | A1  |
|      |             |    |            | [0081]-[0082]         |     |
|      |             |    |            | CN 103680698          | A   |
| JP   | 2011-213514 | A  | 27.10.2011 | (ファミリーなし)             |     |
| JP   | 2007-39323  | A  | 15.02.2007 | US 2007/0003701       | A1  |
|      |             |    |            | [ 0 0 7 1 ]           |     |
|      |             |    |            | CN 1891626            | A   |
| JP   | 2006-507210 | A  | 02.03.2006 | WO 2004/048266        | A1  |
| JP   | 2011-236094 | A  | 24.11.2011 | (ファミリーなし)             |     |
| JP   | 2009-504833 | A  | 05.02.2009 | WO 2007/017700        | A1  |
|      |             |    |            | CN 101242783          | A   |