

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5032328号
(P5032328)

(45) 発行日 平成24年9月26日(2012.9.26)

(24) 登録日 平成24年7月6日(2012.7.6)

(51) Int.Cl.

F I

C O 1 B 33/18 (2006.01)

C O 1 B 33/18

C

B O 1 J 2/04 (2006.01)

B O 1 J 2/04

C O 9 D 7/12 (2006.01)

C O 9 D 7/12

C O 9 D 201/00 (2006.01)

C O 9 D 201/00

C O 8 K 3/36 (2006.01)

C O 8 K 3/36

請求項の数 13 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-538024 (P2007-538024)
 (86) (22) 出願日 平成17年10月20日 (2005.10.20)
 (65) 公表番号 特表2008-516889 (P2008-516889A)
 (43) 公表日 平成20年5月22日 (2008.5.22)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2005/037728
 (87) 国際公開番号 W02006/045012
 (87) 国際公開日 平成18年4月27日 (2006.4.27)
 審査請求日 平成20年10月20日 (2008.10.20)
 (31) 優先権主張番号 60/620,589
 (32) 優先日 平成16年10月20日 (2004.10.20)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 391010758
 キャボット コーポレイション
 CABOT CORPORATION
 アメリカ合衆国、マサチューセッツ 02
 210-2019, ボストン, トゥー シ
 ーポート レーン, スイート 1300
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100111903
 弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性コロイドシリカ分散液からの直接的疎水性シリカの製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 10 ~ 1000 nm の平均全粒子径を有する親水性シリカ粒子を 5 ~ 70 重量% 含む水性コロイドシリカ分散液を用意し、

(b) 7 以上の pH を有しかつ 50 重量% 以下の有機溶媒を含む反応混合物を得るために、前記分散液を、3 ~ 75 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ (親水性シリカ粒子の BET 表面積に基いて) のシリルアミン処理剤と混ぜ合わせ、そして

(c) 疎水性のシリカ粒子を与えるために 反応混合物 を乾燥する、
 ことを含む疎水性シリカ粒子の製造法。

【請求項 2】

前記反応混合物が 5 ~ 100 の温度で 5 分間 以上維持される請求項 1 に記載の製造法。

【請求項 3】

前記シリルアミン処理剤が一般式

$$(R_3Si)_nNR^{(3-n)}$$

(式中、n は 1 ~ 3 で、

各 R は独立に水素、 $C_1 - C_{18}$ のアルキル又は分岐アルキル、 $C_3 - C_{18}$ のハロアルキル、ビニル、 $C_6 - C_{14}$ の芳香族基、 $C_2 - C_{18}$ のアルケニル基、 $C_3 - C_{18}$ のエポキシアルキル基、および直鎖又は分岐の $C_mH_{2m}X$ 、式中の m は 1 ~ 18 である、から選ばれ、

各 R' は独立に水素、 $C_1 - C_{18}$ のアルキル又は分岐アルキル、又は $n = 1$ のとき $C_2 - C_6$ の環状アルキレンで、

X は NR''_2 、 SH 、 OH 、 $OC(O)CR'' = CR''_2$ 、 $CO_2R''_2$ 、又は CN で、そして

R'' は独立に水素、 $C_1 - C_{18}$ のアルキル又は分岐アルキル、 $C_2 - C_{18}$ の不飽和基、 $C_1 - C_{18}$ のアシル又は $C_3 - C_{18}$ の不飽和アシル、 $C_2 - C_6$ の環状アルキレン又は $C_6 - C_{18}$ の芳香族基である。))

を有する請求項 1 に記載の製造法。

【請求項 4】

前記シリルアミン処理剤がビスアミノジシランである請求項 1 に記載の製造法。

10

【請求項 5】

前記シリルアミン処理剤がビス(トリフルオロプロピル)テトラメチルージシラザン($F-HMDZ$)である請求項 1 に記載の製造法。

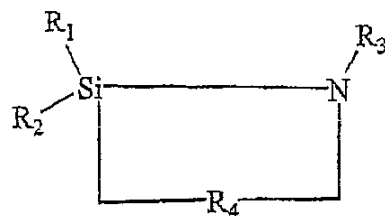
【請求項 6】

前記シリルアミン処理剤がヘキサメチルジシラザンである請求項 1 に記載の製造法。

【請求項 7】

前記シリルアミン処理剤が下記式

【化 1】



20

式中、 R_1 、 R_2 は独立に水素、ハロゲン、アルキル、アルコキシ、アリール、およびアリーロキシからなる群から選ばれ、

R_3 は水素、 $(CH_2)_nCH_3$ (式中、 n は 0 ~ 3 の整数)、 $C(O)NH_2$ 、

$C(O)NH(CH_2)_nCH_3$ (式中、 n は 0 ~ 3 の整数) および $C(O)N[(CH_2)_nCH_3](CH_2)_mCH_3$ (式中、 n および m は 0 ~ 3 の整数) であり、そして R_4 は $[(CH_2)_a(CHX)_b(CYZ)_c]$ (式中、 X 、 Y および Z は独立に水素、ハロゲン、アルキル、アルコキシ、アリール、およびアリーロキシからなる群から選ばれ、 a 、 b および c は $(a + b + c)$ が 2 ~ 6 の整数であるとの条件を満足する 0 ~ 6 の整数) である、

を有するシラザンである請求項 1 に記載の製造法。

30

40

【請求項 8】

前記分散液が 40 ~ 250 で乾燥される請求項 1 に記載の製造法。

【請求項 9】

前記の親水性シリカ粒子がヒュームドシリカ粒子である請求項 1 に記載の製造法。

【請求項 10】

前記のシリカ分散液が $8 \sim 36 \mu\text{mol e} / \text{m}^2$ (シリカの BET 表面積に基いて) のシリルアミン処理剤と混ぜ合わされる請求項 1 に記載の製造法。

【請求項 11】

前記の反応混合物が実質的にコロイダルシリカ分散液とシリルアミン処理剤とからなる請求項 1 に記載の製造法。

50

【請求項 12】

(a) 請求項 1 に記載の方法によって疎水性シリカ粒子を調製し、そして
(b) トナー組成物を与えるために前記の疎水性シリカ粒子をトナー粒子と混ぜ合わせる、
ことを含むトナー組成物の製造法。

【請求項 13】

前記の pH が 9 ~ 11 である請求項 1 に記載の製造法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、疎水性シリカ粒子の製造法および疎水性シリカ粒子を含む組成物の製造法に関する。

【背景技術】

【0002】

疎水性シリカ粒子は、ブロッキング防止剤として、接着性改良剤として、そしてポリマー充填剤としてトナー組成物中で使用を含めて高度の分散性を必要とする多くの用途において有用である物理的特性を有する。未処理のシリカ粒子は、未処理のシリカ粒子の表面におけるシラノール基 (Si-OH) の存在によって親水性である。親水性シリカ粒子を処理すると、それによって粒子の疎水性の度合いを変化させて、シリカ粒子の親水性が減じられ得る。

【0003】

シリカ粒子の表面を処理するための多くの異なった方法が知られている。いくつかの方法はシリコン型組成物又は他の疎水性組成物による粒子の被覆を含む。他の方法は親水性シラノール基を他の疎水性の化学基に効果的に置き換えるために表面のシラノール基を処理剤と反応させることを含む。しかしながら、多くの処理剤は、水中で分散するのが困難であるか、あるいは表面のシラノールを取り替える前に水中で加水分解しやすい。それ故、シリカの水性分散液の直接処理はしばしば達成するのが非効率であるか又は困難である。結果として、これらの種類の処理は多くの場合、酸触媒反応であるか又は有機溶媒の使用を必要とする。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

それ故、疎水性シリカ粒子の簡単かつ経済的な製造法、特にシリカの水性分散液から直接的に疎水性シリカを製造するために用いられ得る方法に対する必要性がなお存在する。本発明は、そのような方法を提供するものである。本発明によるこれらおよび他の利点は、ここに示される本発明の記載から明らかであろう。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、(a) 10 ~ 1000 nm の平均全粒子径を有する親水性シリカ粒子を 5 ~ 70 重量% 含む水性コロイドシリカ分散液を用意し、(b) 7 以上の pH を有しかつ 50 重量% 以下の有機溶媒を含む反応混合物を得るために、前記分散液を、3 ~ 75 μmol / m² (親水性シリカ粒子の BET 表面積に基いて) のシリルアミン処理剤と混ぜ合わせ、そして (c) 疎水性のシリカ粒子を与えるために 反応混合物 を乾燥する、ことを含む疎水性シリカ粒子の製造法を提供する。

さらに、本発明は、(a) 前記の方法によって疎水性シリカ粒子を調製し、そして (b) トナー組成物を与えるために前記の疎水性シリカ粒子をトナー粒子と混ぜ合わせる、ことを含むトナー組成物の製造法 を提供する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0006】

本発明は、(a) 約 10 ~ 1000 nm の平均全粒子径を有する親水性シリカ粒子を約

10

20

30

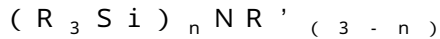
40

50

5 - 70 重量% 含む水性コロイダルシリカ分散液を用意し、(b) 前記分散液を、約 7 以上の pH を有しかつ約 50 重量% 以下の有機溶媒を含む反応混合物を与えるために約 3 ~ 75 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ (親水性シリカ粒子の BET 表面積に基いて) のシリルアミン処理剤と混ぜ合わせ、そして(c) 疎水性のシリカ粒子を提供するために分散液を乾燥する、ことを含む疎水性シリカ粒子の製造法を提供する。

【0007】

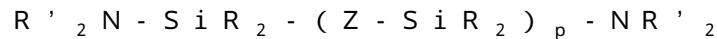
本発明で用いられる“シリルアミン処理剤”とはシリカ粒子の表面でシラノール基と反応可能である Si - N 結合を含む有機ケイ素化合物 (又は有機ケイ素化合物の混合物) を示す。任意の適したシリルアミン処理剤が使用され得る。前記シリルアミン処理剤は水と混合性又は非水和性であり得る。適した化合物は一般式



式中、n は 1 ~ 3 で、各 R は独立に水素、 $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ のアルキル又は分岐アルキル、 $\text{C}_3 - \text{C}_{18}$ のハロアルキル、ビニル、 $\text{C}_6 - \text{C}_{14}$ の芳香族基、 $\text{C}_2 - \text{C}_{18}$ のアルケニル基、 $\text{C}_3 - \text{C}_{18}$ のエポキシアルキル基、および直鎖又は分岐の $\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{X}$ 、

式中 m は 1 ~ 18 である、

から選ばれ、各 R' は独立に水素、 $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ のアルキル又は分岐アルキル、又は n = 1 のとき $\text{C}_2 - \text{C}_6$ の環状アルキレンで、X は NR''_2 、SH、OH、 $\text{OC}(\text{O})\text{CR}'' = \text{CR}''_2$ 、 $\text{CO}_2\text{R}''_2$ 、又は CN で、そして R'' は独立に水素、 $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ のアルキル又は分岐アルキル、 $\text{C}_2 - \text{C}_{18}$ の不飽和基、 $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ のアシル又は $\text{C}_3 - \text{C}_{18}$ の不飽和アシル、 $\text{C}_2 - \text{C}_6$ の環状アルキレン又は $\text{C}_6 - \text{C}_{18}$ の芳香族基である、を有する化合物である。同様に、前記処理剤はビスアミノジシラン又は一般式



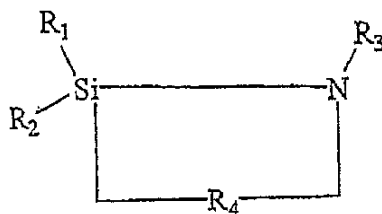
式中、Z は $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ の直鎖又は分岐のアルキレン、O、NR' 又は S であり、p は 0 ~ 100 である、のジシランであってよい。好適には、各 R' は H 又は CH_3 である。同様に、各 R は独立に $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ のアルキル又は分岐アルキルであることが好ましい。前記シリルアミン処理剤は上記有機ケイ素化合物の 1 つ以上を含むことができる。好適なシリルアミン処理剤は、限定はされないがビニルジメチルシリルアミン、オクチルジメチルシリルアミン、フェニルジメチルシリルアミン、ビス(ジメチルアミノジメチルシリル) - エタン、ヘキサメチルジシラザン、ビス(トリフルオロプロピル)テトラメチルジシラザン (F - HMDZ)、およびそれらの混合物を含む。

【0008】

同様に、アシルアミン処理剤は、上記化合物に加えて又は代えて下記一般式

【0009】

【化 1】



【0010】

式中、 R_1 、 R_2 は独立に水素、ハロゲン、アルキル、アルコキシ、アリール、およびアリーロキシからなる群から選ばれ、 R_3 は水素、 $(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ (式中、n は 0 ~ 3 の整数)、 $\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ (式中、n は 0 ~ 3 の整数)、

$\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ (式中、n は 0 ~ 3 の整数)、およ

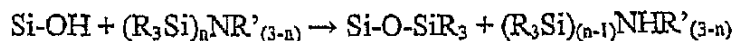
び $C(O)N[(CH_2)_nCH_3](CH_2)_mCH_3$ (式中、 n および m は 0 ~ 3 の整数) そして R_4 は $[(CH_2)_a(CHX)_b(CYZ)_c]$ (式中、 X 、 Y および Z は独立に水素、ハロゲン、アルキル、アルコキシ、アリアル、およびアリーロキシからなる群から選ばれ、 a 、 b および c は $(a + b + c)$ が 2 ~ 6 の整数であるとの条件を満足する 0 ~ 6 の整数) である、を有する 1 つ以上の環状シラザンを含み得る。適した環状シラザンは、そして環状シラザンの製造法は米国特許第 5 9 8 9 7 6 8 に記載される。

【0011】

特定の理論に縛られることを望むものではないが、シリル化剤はシリカ粒子の表面でシラノール基と次の一般的反応に従って反応するということが信じられている。

【0012】

【化2】



もし n が 1 より大きいと、シリルアミン処理剤は処理剤の 1 分子当たり 1 つより多いシリル基を移すことが可能である。

【0013】

本発明の方法で用いられるシリルアミン処理剤の量は使用されるシリカ粒子の BET 表面積に基いている。従って、シリルアミン処理剤の量は使用される親水性シリカ粒子の表面積平方メートル (m^2) (シリカの BET 表面積に基いて) 当たりの処理剤の $\mu mole$ で表され、この発明のために “ $\mu mole / m^2$ ” と略される。前記発明の方法に従って、約 $3 \mu mole / m^2$ 以上 (例えば、約 $5 \mu mole / m^2$ 以上) のシリルアミン処理剤が使用されるべきである。しかしながら、シリカ粒子の前記処理剤とのより完全な接触と処理を確保するためにより多くの処理剤が用いられ得る。それ故、約 $9 \mu mole / m^2$ 以上 (例えば、約 $12 \mu mole / m^2$ 以上) 又は実に約 $30 \mu mole / m^2$ 以上さえ (例えば、約 $36 \mu mole / m^2$ 以上) の前記処理剤が使用され得る。使用される処理剤の量には理論的な制限はないけれども、処理されるシリカ粒子に存在する有機不純物の量を減じるため、そして処理剤についてコストのかかる無駄を避けるために前記処理剤の量を制限することが望ましい。それ故、使用される処理剤の量は、典型的には約 $7.5 \mu mole / m^2$ 以下 (例えば、約 $50 \mu mole / m^2$ 以下)、例えば約 $36 \mu mole / m^2$ 以下 (例えば、約 $20 \mu mole / m^2$ 以下)、又は実に約 $9 \mu mole / m^2$ 以下 (例えば、約 $7 \mu mole / m^2$ 以下) であろう。好適には、使用されるシリルアミン処理剤の量は約 $3 \sim 7.5 \mu mole / m^2$ の範囲内 (例えば、約 $3 \sim 36 \mu mole / m^2$)、例えば約 $6 \sim 36 \mu mole / m^2$ (例えば、約 $6 \sim 18 \mu mole / m^2$ 又は約 $9 \sim 18 \mu mole / m^2$) である。分散液中のシリカの濃度は必要とされる処理剤の量に影響を与える。より低い濃度は、上記の範囲内でより多くの処理剤を必要とする。

【0014】

本発明の方法によって調製されるシリカ粒子の疎水性は、少なくとも一部において、使用されるシリルアミン処理剤の性質 (例えば、シリルアミン処理剤によって与えられる有機ケイ素官能基の種類) および表面のシラノール基のシリル化の程度 (例えば、シリルアミン処理剤と反応したシラノール基のパーセンテージ) に依存する。例えば、より多くの炭素原子を有するより大きいアルキル基を含む処理剤は、より少ない炭素原子を有するより小さいアルキル基よりも多くの疎水性効果をもたらすことができる。同様に、シリカ粒子の疎水性はシリル化の程度の増加 (すなわち、シリル化されたシラノール基の増加パーセンテージ) とともに増加する。前記表面のシラノール基がシリル化される程度は、少なくとも一部において、使用されるシリルアミン処理剤の種類および量、反応時間、反応温

10

20

30

40

50

度、そして使用される個別のシリルアミン処理剤の反応性に依存する。前記処理剤が結合した有機ケイ素化合物の官能基による立体的な込み合いのために、表面のシラノール基のすべてが処理剤分子と反応するために利用可能であるわけではない。例えば、有機ケイ素基がトリメチルシリル基であるときは、利用可能な表面のシラノール基の立体的限界はシリカ表面積のナノメートルの二乗当たりおおよそ2.7個のシラノール基（例えば、約2.7個の基/ nm^2 又は約 $4.5 \mu\text{equiv}/\text{m}^2$ ）である。前記の発明の方法によって調製される疎水性シリカ粒子は、好適には、ただし必ずしもではないが、大部分の（例えば、約50%以上、約75%以上、又は実に約85%以上）、又は実質的にすべて（例えば、約95%以上又は実に99%以上）の利用可能なシリカ表面のシリル化されたシラノール基を有する。しかしながら、大部分より少ない（例えば、約25%以上、又は35%以上）利用可能なシリカ表面のシリル化されたシラノール基を有する疎水性シリカ粒子の調製も同様に意図される。

10

【0015】

同様に、疎水性シリカ粒子の炭素含量も疎水性シリカ粒子の処理の度合いの目安として、そしてそれ故、疎水性の程度の指標として用いられ得る。処理された粒子の炭素含量は市販の炭素分析器を用いて測定され得る。前記発明に従って調製された疎水性シリカ粒子は、30分間の適した洗浄溶媒（例えば、アセトン）中での還流又は抽出後、好適にはシリカ表面積の平米当たり約0.01%（%/ m^2 ）以上、特に約0.013%/ m^2 以上の、実に約0.016%/ m^2 以上（例えば、約0.02%/ m^2 以上）の炭素含量を有する。

20

【0016】

水性のコロイドシリカ分散液は、前記シリカ粒子が約10~1000nmの平均全粒子径を有するならば、任意の適した種類のシリカ粒子を含み得る。ここに用いられる‘全粒子径’とは水性分散媒体（例えば、水）中に分散されるときにの独立した粒子の粒度を示す。前記の全粒子径は一次粒子径、凝集粒子径および凝塊粒子径とは別個でありそしてはっきりと区別できる。それ故、あるシリカ粒子の全粒子径は一次粒子径、凝集粒子径又は凝塊粒子径と同じでも異なってもよい。ここに規定される平均全粒子径は、動的光散乱（DLS）を用いて測定される容積での平均全粒子径である。DLSは市販の装置（例えば、リードアンドノースラップ社（Leeds and Northrup Co.）で製造された登録商標マイクロトラック（Microtrack）UPA150）を用いて実施され得る。前記シリカ粒子は約20~800nm（約30~700nm）、例えば約40~600nm（約50~500nm）、又は実に約60~400nm（例えば、約70~300nm）の平均全粒子径を有し得る。好適には、前記シリカ粒子は約100nm以上、例えば約100~350nm（例えば、約120~300nm）の平均全粒子径を有する。

30

【0017】

適したシリカ粒子は、限定はされないが、クロロシラン、アルコキシシラン、およびケイ酸ナトリウムを含む任意の出発原料から作られる湿式タイプのシリカ粒子（例えば、シリカゲルそしてシリカゾルのような縮合重合されたシリカ粒子）を含む。同様に、前記のコロイドシリカ分散液はシリカフューム、鉱物質シリカ、又は生物起源のシリカ（例えば、珪藻岩）、およびシリカ前駆体、例えば四塩化シリコン、ジクロロジメチルシラン、又はオクタメチルシクロテトラシロキサンの水素/酸素炎中での気相加水分解（又は当該製法の副生物として）によって典型的に製造されるヒュームドシリカ、又は焼成シリカを含む。この製法において、一次粒子として知られるサブミクロンサイズの溶融球体シリカが形成される。これらの粒子は衝突しかつ結合して典型的には球径が1000nm未満である三次元の、分岐の、鎖に似た凝集体を形成する。前記凝集体は互いにゆるく結びつくことができ、球径が容易に1000nmを超えることができる凝塊体を形成する。充分な力で分散される（例えば、高せん断ミキサーを用いて）と前記の凝塊体は凝集粒子に分解され得る。

40

【0018】

50

シリカ粒子は任意の適した表面積を持ち得る。ヒュームドシリカ又は焼成シリカは典型的には約 $35 \sim 400 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、例えば約 $50 \sim 200 \text{ m}^2 / \text{g}$ の表面積を持つ。湿式タイプのシリカ粒子は一般的に表面積がさらに少ない。好適には、前記シリカ粒子は約 $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満、そしてさらに好ましくは約 $35 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満の表面積を持つ。前記のシリカ粒子の表面積はこの技術において知られた任意の適する方法で測定され得る。典型的には、シリカ粒子の表面積は一般に BET 法として示されるエス・ブルナウアー、ピー・エッチ・エメットとアイ・テラー (S. Brunauer, P. H. Emmet および I. Teller、) ジェイ・エー・エム・ケミカル ササイアティー (J. Am. Chemical Society、) 60、309 (1938 年) の方法によって測定され得る。

10

【0019】

ここで用いられる“コロイド分散液”という言葉はコロイド粒子(例えば、約 1000 nm 以下の平均全粒子径を有する粒子)の分散液を示す。このような分散液中のコロイドの安定性は粒子のうちのいくつかの実質的な部分が不可逆的に凝塊化するのを妨げる。粒子の凝塊化は平均全粒子径の増加によって検出され得る。この関連で、コロイド分散液は安定化又は不安定化され得る。ここで用いられる“安定化”という言葉は分散液の安定性を増大させるためにこの技術で知られた安定化成分、例えば酸、塩基、又は他の安定化剤の十分な量での添加を示す。コロイド分散液の安定化の方法はこの技術で知られる。安定化であろうとそうでなかろうと、前記発明に関連して用いられるコロイド分散液は好適には DLS によって測定されたコロイド粒子の平均全粒子径が 3 週間以上(例えば、4 週間以上、又は実に 5 週間以上)、さらに好適には 6 週間以上(例えば、7 週間以上、又は実に 8 週間以上)、最も好適には 10 週間以上(例えば、12 週間以上、又は実に 16 週間以上)の間、変化しないようなコロイドの安定度を有する。水性コロイドシリカ分散液は市販で、一般的に少し塩基性の pH (例えば、約 $9 \sim 10$) で、しかし中性又は酸性分散液としても同様に入手できる。

20

【0020】

水性コロイドシリカ分散液中のシリカの量は分散液の全重量に基づいて約 $5 \sim 70$ 重量%である。典型的には、分散液中のシリカの量は約 20 重量%以上(例えば、約 25 重量%以上)又は実に約 35 重量%以上(例えば、約 40 重量%以上)であろう。それ故、分散液中のシリカの量は約 $10 \sim 65$ 重量%(例えば、約 $15 \sim 60$ 重量%)又は約 $20 \sim 50$ 重量%(例えば、約 $25 \sim 45$ 重量%)であり得る。

30

【0021】

水性コロイドシリカ分散液とシリルアミン処理剤とは適した方法によって反応混合物を与えるために混ぜ合わせられ得る。好適には、前記シリルアミン処理剤と水性コロイドシリカ分散液は前記シリカ粒子とシリルアミン処理剤との間の接触を促進するために混合又は攪拌しながら混ぜ合わせられる。シリルアミン処理剤が非水和性であり、反応混合物は未処理のコロイドシリカ粒子を含む水性相とアリルアミン処理剤を含む非水性相を含む場合には、混合又は攪拌は特に重要である。混合又は攪拌は任意の方法によって、例えば混合又は攪拌装置を用いることによって達成される。適した装置の例として、櫛形攪拌機、副流又は軸方向流れ羽根車、ホモジナイザー、ボールミル、ジェットミル、および類似装置を含む。

40

【0022】

反応混合物はシリルアミン処理剤が水性コロイドシリカ分散液と反応する(例えば、シラノール基とシリカ粒子の表面で反応する)ことを可能とする任意の適した温度に維持され得る。一般的に、反応混合物は約 $5 \sim 100$ 、例えば約 $15 \sim 80$ 、又は $20 \sim 50$ の温度で、約 5 分以上(例えば、約 30 分以上)、又は実に約 60 分以上(例えば、120 分以上、又は約 180 分以上)の間維持される。より長い反応時間(例えば、5 時間以上、10 時間以上、又は実に 20 時間以上)は用いられる個々の反応条件(例えば、温度および試薬の濃度)に依存して必要とされるかも知れない。

【0023】

50

反応混合物は開放又は閉鎖された反応装置内に入れられてよい。前記の処理は空気中で実施され得るが、酸素は好適には反応雰囲気から排除され、この場合に反応は窒素、アルゴン、二酸化炭素、又はそれらの混合物から実質的になる雰囲気下を実施され得る。

【 0 0 2 4 】

特別の理論に縛られることを望むものではないが、アンモニア又はアミンがシリルアミン処理剤とシリカ粒子上のシラノール基との間の反応の副生成物として生成されることが信じられる。この副反応は用いられるシリルアミン処理剤の量を制御することによって最小化され得る。同様に、この副反応は二酸化炭素を反応混合物中を通すことによって制御され得る。二酸化炭素はアンモニア又はアミンを相当な速度でシリカ表面と反応するのが不可能である重炭酸アンモニウム又は炭酸アミン塩に変えることによって遊離したアンモニア又はアミンのレベルを減らし得る。前記の重炭酸アンモニウム又は炭酸アミン塩は周知の方法によって反応の間又は反応完了後に前記混合物から除かれ得る。その代わりに、任意の所与の適用においてそうするのが有利である限り、溶液中のアンモニアの量を増やすために追加のアンモニアが反応混合物に加えられ得る。

10

【 0 0 2 5 】

シリルアミン処理剤と水性コロイドシリカ分散液との間の反応を促進するために、反応混合物は約 7 以上（例えば、約 8 以上）、例えば約 9 以上（例えば、約 10 以上）の pH を有するべきである。好適には前記の pH は約 7 ~ 11（例えば、約 9 ~ 11）である。前記の分散液の pH は酸、塩基、又は緩衝液の添加によって変えられてよい。これらは酸又は塩基物質を放出するために現場で反応し得る物質を含む。例えば、トリメチルクロロシランは放出塩酸によって前記の pH を低くするために反応混合物に加えられ得る。同様に、重炭酸アンモニウムのような緩衝塩は異なったレベルで pH を維持するために加えられ得る。

20

【 0 0 2 6 】

反応混合物は約 50 重量%以下の有機溶媒を、そして好適には約 20 重量%以下の有機溶媒を含む。さらに好適には、前記の反応混合物は約 15 重量%以下（例えば、約 10 重量%以下）又は約 5 重量%以下（例えば、約 1 重量%以下）の有機溶媒を含み、そして好適には約 20 重量%以下の有機溶媒を含む。好ましくは、前記の反応混合物は有機溶媒を含まない。前記発明の 1 態様に従って、前記の反応混合物は存在するかも知れない任意の反応副生成物とともに水性コロイドシリカ分散液とシリルアミン処理剤とから実質的に成る。しかしながら、これらの指針の範囲内で、少量の有機溶媒は用いられ得る。適した有機溶媒は、好適には前記のシリル処理アミン剤が少なくとも部分的に可溶である水と非混合のそして水と混合可能な有機溶媒を含む。適した水と非混合の有機溶媒の非制限の例はジクロロメタン、ジクロロエタン、テトラクロロエタン、ベンゼン、トルエン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、および同様の溶媒を含む。水と混合可能な有機溶媒の非制限の例はアルコール（例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、等）、テトラヒドロフラン、アセトン、および同様の溶媒を含む。

30

【 0 0 2 7 】

疎水性シリカは反応混合物から分離されそして乾燥され得る。疎水性シリカ粒子に関連してここに用いられる“乾燥”および“乾燥される”という言葉は、水および他の液相溶媒、反応剤、副生成物および存在し得る任意の液体成分を含む反応混合物中の液体成分が実質的に又は完全にないことを示す。同様に、ここで用いられる“乾燥”という言葉は疎水性シリカ粒子から反応混合物の液体成分を除く方法を示す。

40

【 0 0 2 8 】

疎水性シリカ粒子は乾燥前に反応混合物から分離されることができ、又は疎水性シリカ粒子は反応混合物から直接に乾燥されることができる。反応混合物から疎水性シリカ粒子を分離するために任意の適した方法が用いられ得る。適した方法は濾過および遠心分離を含む。

【 0 0 2 9 】

50

疎水性シリカ粒子は、疎水性シリカ粒子から反応混合物のうちの揮発成分を蒸発させることによって、反応混合物から分離後又は反応混合物から直接に乾燥され得る。反応混合物のうちの蒸発成分の蒸発は熱および/又は下げた気圧を用いて達成され得る。熱が用いられるときは、疎水性シリカ粒子は、例えばオーブン又は他の同様な装置を用いて任意の適した乾燥温度に加熱されることができる。選択される乾燥温度は、蒸発を必要とする反応混合物のうちの特定の成分に少なくとも一部は依存する。典型的には、乾燥温度は約 40 以上（例えば、約 50 以上）、例えば約 70 以上（例えば、約 80 以上）又は更に約 120 以上（例えば、約 130 以上）である。それ故、乾燥温度は一般的に約 40 ~ 250 （例えば、約 50 ~ 200 ）、例えば約 60 ~ 200 （例えば、約 70 ~ 175 ）、又は約 80 ~ 150 （例えば、約 90 ~ 130 ）の範囲内に入る。

10

【0030】

疎水性シリカ粒子は有用な蒸発速度を与える任意の圧力で乾燥され得る。約 120 以上（例えば、約 120 ~ 150 ）の乾燥温度が用いられるときには、約 125 kPa 以上（例えば、約 75 ~ 125 kPa ）の乾燥圧力が適している。約 120 未満（例えば、約 40 ~ 120 ）の乾燥温度では、約 100 kPa 以下（例えば、約 75 以下）の乾燥圧力が役立つ。勿論、減圧（例えば、約 100 kPa 以下、75 kPa 以下、又は更に 50 kPa 以下の圧力）が反応混合物のうちの揮発成分を蒸発させるための唯一の方法として用いられ得る。

【0031】

同様に、疎水性シリカ粒子は他の方法によって乾燥され得る。例えば、前記の疎水性シリカ粒子を乾燥するために噴霧乾燥が用いられ得る。噴霧乾燥は、疎水性シリカを含む反応混合物又はそのいくつかの部分の微細なミストとして、前記微細なミストが反応混合物のうちの揮発成分の蒸発を引き起こすホットエアと接触される乾燥室中への噴霧を含む。もうひとつの方法として、前記の疎水性シリカ粒子は、反応混合物のうちの液体成分が固体相に変化させられ（すなわち、凍結）そして次いで真空の適用によってガス相に変化させられる、凍結乾燥によって乾燥され得る。例えば、前記疎水性シリカ粒子を含む反応混合物は反応混合物のうちの液体成分を凍結するために適した温度（例えば、約 -20 以下、又は約 -10 以下、又は更に -5 以下）にされ、そして乾燥疎水性シリカ粒子を与えるために反応混合物のうちのそれらの成分を蒸発させるため真空が適用され得る。

20

【0032】

疎水性シリカ粒子は、反応混合物からの分離の前又は後にシリカに酸、例えば鉱酸（例えば、HCl 又は HNO₃）、有機酸、又は気体酸（例えば、CO₂）を加えることによって乾燥前に中和され得る。乾燥前の疎水性シリカの中和は、好適には中性 pH（溶液中に分散されたとき測定されると）を有する乾燥粉末生成物の製造を可能とする。

30

【0033】

疎水性シリカ粒子は反応混合物からの分離および/又は乾燥の前又は後に洗浄され得る。前記疎水性シリカ粒子の洗浄は適した洗浄溶媒、例えば水、水と混合可能な有機溶媒、水と非混合の溶媒、又はそれらの混合物を用いて実施され得る。洗浄溶媒は反応混合物に加えられることができ、そして結果として生じる混合物は適切に混合され、その後ろ過、遠心分離、又は洗浄された疎水性シリカ粒子を分離するための乾燥が続く。もうひとつの方法として、前記の疎水性シリカ粒子は洗浄の前に反応混合物から分離され得る。洗浄された疎水性シリカ粒子は、追加的なろ過、遠心分離、および又は乾燥工程が続く追加的な洗浄工程でさらに洗浄され得る。

40

【0034】

疎水性シリカ粒子は最初の分散液で用いられたシリカの全粒子径に少なくとも一部は依存する全粒子径を有する。好適には、前記疎水性シリカ粒子の平均全粒子径は最初の分散液で用いられたシリカの平均全粒子径の約 5 倍以下、さらに約 2 倍以下である。さらにより小さい粒子が好ましいときには、疎水性シリカ粒子の平均全粒子径は好適には最初の分散液で用いられたシリカの平均全粒子径の約 175 % 以下、例えば約 150 % 以下又は更に 125 % 以下である。疎水性シリカ粒子の平均全粒子径は実施例 1 に記載された方法に

50

よって測定され得る。望ましければ、疎水性シリカ粒子の前記粒子径はさらに減じられ得る。疎水性シリカ粒子の前記粒子径を低減するために適した方法は、限定はされないが湿式又は乾式研削、ハンマーミル粉碎、そしてジェットミル粉碎を含む。

【0035】

疎水性シリカ粒子は、限定はされないがトナー組成物、ブロッキング防止剤、接着改良剤、ポリマー添加剤（例えば、エラストマーおよびゴム、例えばシリコンゴム用）、耐磨耗性塗料および塗膜、つや消し塗料および塗膜、レオロジー的コントロール剤（例えば、エポキシ又は液体ポリマー用）、そして機械的／光学的コントロール剤（例えば、複合材料およびプラスチック用）を含めて多くの異なった用途に用いられ得る。疎水性シリカ粒子は特にトナー組成物に有用である。その点で、前記発明は、（a）ここに記載された方法によって疎水性シリカ粒子を調製し、そして（b）トナー組成物又はポリマー組成物をそれぞれ与えるために前記の疎水性シリカ粒子をトナー粒子又はポリマーと混ぜ合わせる、ことを含むトナー組成物の製造法およびポリマー組成物の製造法を提供する。

【0036】

それ故、トナー組成物の製造法は、（a）約10～1000nmの平均全粒子径を有する親水性シリカ粒子を約5～70重量%含む水性コロイドシリカ分散液を用意し、（b）前記分散液を、約7以上のpHを有しかつ50重量%以下の有機溶媒を含む反応混合物を与えるために約3～75μmol/l（親水性シリカ粒子のBET表面積に基いて）のシリルアミン処理剤と混ぜ合わせ、そして（c）疎水性シリカを与えるために分散液を乾燥し、そして（d）トナー組成物を与えるために前記の疎水性シリカ粒子をトナー粒子と混ぜ合わせる、ことを含む。この方法に従って任意の適したトナー粒子が用いられ得る。トナー組成物の製造法は、さらに他の成分、例えば結合剤、樹脂、顔料、又は他の金属酸化物粒子を含んでもよい。前記発明に従ったトナー組成物の製造法の他の態様は、前記発明の疎水性シリカ粒子の製造法に関して記載のとおりである。

【0037】

同様に、ポリマー組成物の製造法は、（a）約10～1000nmの平均全粒子径を有する親水性シリカ粒子を約5～70重量%含む水性コロイドシリカ分散液を用意し、（b）前記分散液を、約7以上のpHを有しかつ50重量%以下の有機溶媒を含む反応混合物を与えるために約3～75μmol/l（親水性シリカ粒子のBET表面積に基づいて）のシリルアミン処理剤と混ぜ合わせ、そして（c）疎水性シリカを与えるために前記分散液を乾燥し、そして（d）ポリマー組成物を与えるために前記の疎水性シリカ粒子をポリマーと混ぜ合わせることを含む。ポリマー組成物の製造法は、任意の種類のポリマー組成物を与えるために任意の適したポリマー、例えばエポキシ、被覆組成物、被膜形成組成物、又はプラスチック組成物とともに用いられ得る。

【0038】

以下の実施例は、本発明をさらに説明するものであるが、勿論どのような方法においても本発明の範囲を制限するようには解釈されるべきではない。

【実施例】

【0039】

以下の各実施例において、特に断りのない限り、反応はオーバーヘッド型攪拌機と0.6cm（0.25インチ）の熱電対が付いた500mLの三首フラスコ中で行われた。疎水性シリカ粒子の炭素含量は表面シラノール基のシリル化の度合いの指標として用いられた。炭素含量はC-200型の炭素分析器（LECO社）を用いて測定された。粒子径は登録商標マイクロトラック（Microtrak）UPA150装置（リードアンドノースラップ社（Leeds and Northrup Co.））を用いる動的光散乱によって測定された。実施例で用いた以下の親水性コロイドシリカ分散液はMP1040（日産化学）、PL13（扶桑化学工業）、および登録商標スノーテックス（Snowtex）ZL（日産化学）である。

【0040】

実施例1

10

20

30

40

50

以下の例は、本発明に従って水性コロイドシリカ分散液を処理剤で処理することによる疎水性シリカ粒子の調製を示す。

【 0 0 4 1 】

疎水性シリカ粒子の試料 1 A ~ 3 A が表 1 に示される市販の親水性コロイドシリカ分散液から調製された。オーバーヘッド型攪拌機と 0 . 6 c m (0 . 2 5 インチ) の熱電対が付いた 2 L の三首フラスコ内で、それぞれの親水性コロイドシリカにヘキサメチルジシラザン [H M D Z] が直接加えられ、そして混合物は室温 (1 9 ~ 2 1) で分散液の渦が少なくとも攪拌機羽根の上端まで広がるような速度で急速に攪拌された。2 0 ~ 2 4 時間の間の反応時間の間、この攪拌速度で攪拌が続けられた。表 1 は各試料を調製するのに用いられた個々の反応時間およびシリカ分散液および H M D Z の量を示す。中間物試料が種々の時間で各反応混合物から除かれ、1 6 0 のモイスチュアーバランスで乾燥され、そして炭素含量の試験がされた。これらの結果は表 3 に示される。

【 0 0 4 2 】

前記分散液を表 1 に明記されている時間で反応させた後、各分散液はパイレックス (登録商標) 皿に流し込まれそして 1 2 8 ~ 1 3 5 の強制空気乾燥機中で乾燥された。最終生成物が炭素含量および B E T 表面積を試験された。シリカ分散液の粒子径が処理の前と後で動的光散乱測定によって測定された。処理後のシリカ粒子は粒子径の測定前にすり鉢内で細砕されそして超音波によって 5 ~ 1 0 分間テトラヒドロフラン中に分散された。分析の結果は表 1 および 2 に示される。

【 0 0 4 3 】

【表 1】

Table 1

試料	親水性シリカ分散液		HMDZ (g)	反応時間 (時間)	炭素含量 (%)	BET (m ² /g)
	種類	量 (g)				
1A	MP 1040, 40% 固形分	999	35	21.5	0.67	31
1B	MP 2040, 27% 固形分	798	17	24	0.22	17
1C	PL 13, 36% 固形分	1087	21	23	0.29	18

【 0 0 4 4 】

【表 2】

Table 2

試料	平均粒子径 (容積で) 処理前 (nm)	平均粒子径 (容積で) 処理後 (nm)
1A	141	148
1B	233	257
1C	212	288

【 0 0 4 5 】

【表 3】

Table 3

試料	反応時間（時間）／パーセント（％）炭素		
1A	2.75／0.04	4.75／0.21	20.5／0.59
1B	4／0.09	6.25／0.19	22.75／0.23
1C	2.5／0.18	5.75／0.22	21.5／0.29

10

【0046】

表1に示された炭素含有量率測定値パーセントはそれぞれの試料1A～1Cにおけるシリカ粒子はシリカ粒子に疎水性を与えるのに十分な疎水性基を含んだことを示す。表3の中間物試料の炭素含有量率測定値パーセントと処理の度合いが反応時間とともに増加するというを示す。処理前のシリカ粒子の粒子径（表2）と比較して疎水性（処理後）のシリカ粒子の同じ平均粒子径は、処理の間又は処理後にコロイドシリカの有意の集塊化は全く起こらなかったことを示す。これらの結果は、疎水性シリカ粒子が前記発明に従って市販の分散液から直接に調製され得るということを明示する。

【0047】

実施例2

20

以下の実施例は、本発明に従って、親水性コロイドシリカ分散液をHMDZで処理しそして続いて疎水性シリカ粒子を分離そして洗浄することによる疎水性シリカ粒子の調製を示す。

【0048】

疎水性シリカ粒子試料2Aおよび2Bが表4に示される市販の親水性コロイドシリカ分散液から調製された。HMDZが磁気スターバーが付いた100mLの丸底フラスコ中のそれぞれの親水性コロイドシリカ分散液に直接に加えられ、そして混合物は室温（19～21）で分散液の渦が少なくともスターバーの上端まで広がるような速度で急速に攪拌された。表4に定められている反応時間の間、この攪拌速度で攪拌が続けられた。表4は各試料を調製するのに用いられたシリカ分散液およびHMDZの量を示す。

30

【0049】

前記分散液を所定の時間反応させた後、各分散液はガラス皿に流し込まれそして128～135の強制空気乾燥機中で乾燥され、そして最終生成物の炭素含量が分析された。それぞれの乾燥された生成物の試料がトルエン中で30分間の還流、濾過によるシリカ粒子の分離、そして新鮮なトルエンでの再洗浄によって洗浄された。洗浄された試料は60～70で18時間真空下に乾燥され、続いて炭素含量が分析された。結果は表4に示される。

【0050】

【表 4】

40

Table 4

試料	親水性シリカ分散液		HMDZ (g)	温度 (℃)	反応時間 (時間)	炭素含量 (%)	
	種類	量 (g)				洗浄前	洗浄後
2A	MP-1040, 40% 固形分	50g	3.5g	20-23	20	0.90	0.57
2B	MP-1040, 40% 固形分	50g	1.8g	20-23	20	0.65	0.61

50

【 0 0 5 1 】

洗浄された試料における減少された炭素含量はシリカ粒子の表面からの非揮発性の処理副生成物の除去の結果である。これらの結果は、試料の洗浄が、シリカ粒子の疎水性の性質に重大な影響を及ぼすことなく試料中の有機不純物の度合いを減少させることができることを示す。

【 0 0 5 2 】

さらに、前記の結果は洗浄試料 2 A は試料の炭素含量を約 3 4 % 減じたが、洗浄試料 2 B は試料の炭素含量を約 7 % 近くのみ減じた。これは試料 2 A の調製には大過剰の HMDZ が用いられたことを示す。使用される HMDZ の量を減じることによって、疎水性シリカ生成物中の有機不純物の度合いは減じられ得る。

10

【 0 0 5 3 】

実施例 3

以下の実施例は本発明による疎水性シリカ粒子の調製への反応時間と温度の影響を明らかにする。

【 0 0 5 4 】

疎水性シリカ粒子試料 3 A ~ 3 C が表 5 に表示される市販の親水性コロイドシリカ分散液から調製された。HMDZ がそれぞれの親水性コロイドシリカ分散液に直接に加えられ、そして混合物は室温 (1 9 ~ 2 1) で分散液の渦が少なくとも攪拌機羽根の上端まで広がるような速度で急速に攪拌された。表 5 に定められている反応時間の間、この速度で攪拌が続けられた。表 5 は各試料を調製するのに用いられたシリカ分散液および HMDZ の量を示す。中間物試料が種々の時間で各反応物から除かれ、1 6 0 のモイスチュア

20

【 0 0 5 5 】

前記分散液を所定の時間反応させた後、各分散液はガラス皿に流し込まれそして 1 2 8 ~ 1 3 5 の強制空気乾燥機中で乾燥され、そして最終生成物が炭素含量を試験された。それぞれの乾燥された生成物の試料がアセトン中で 3 0 ~ 6 0 分間の還流、濾過によるシリカ粒子の分離、そして新鮮なアセトンでの再洗浄によって洗浄された。洗浄された試料は 6 0 ~ 7 0 で 1 8 時間真空下に乾燥され、続いて炭素含量が分析された。結果は表 5 に示される。

【 0 0 5 6 】

30

【 表 5 】

Table 5

試料	親水性シリカ分散液		HMDZ (g)	温度 (°C)	反応時間 (時間)	炭素含量 (%)	
	種類	量 (g)				洗浄前	洗浄後
3A	Snowtex® ZL, 40% 固形分	200g	7	20-23	23	0.62	0.54
3B	Snowtex® ZL, 40% 固形分	200g	7	42-48	8.5	0.99	0.62
3C	Snowtex® ZL, 40% 固形分	100g	1.8	45	8.5	0.42	0.39

40

【 0 0 5 7 】

【表 6】

Table 6

試料	反応時間 (時間) / パーセント (%) 炭素			
3A	0.83 / 0.07	3 / 0.39	4.75 / 0.32	7 / 0.46
3B	1 / 0.38	2.5 / 0.64	4 / 0.85	8.5 / 0.99
3C	1 / 0.12	2.5 / 0.26	4 / 0.33	8.5 / 0.42

【0058】

3Aおよび3Bの炭素含量の比較は、より高い程度の処理が高い反応温度を用いると短時間で達成され得ることを示す。高い反応温度と減少された反応時間で、許容範囲レベルの処理（試料3C）を維持しながら処理剤の濃度が減少され得る。

【0059】

実施例 4

以下の実施例は本発明の方法と組み合わせて水と混合可能な有機溶媒の使用効果を明らかにする。

【0060】

疎水性シリカ粒子試料4Aおよび4Bが、市販の親水性コロイドシリカ分散液（登録商標スノーテックス（Snowtex）ZL、40%固形分）から、3.5gのHMDZと16.8重量%のイソプロパノール（IPA）（4A）又は16.8重量%のテトラヒドロフラン（THF）（4B）を直接親水性コロイドシリカ分散液に加え、そして室温（19～21）で分散液の渦が少なくとも攪拌機羽根の上端まで広がるような速度で急速に攪拌することによって調製された。22時間であった反応時間の間この速度で攪拌が続けられた。

【0061】

前記分散液を所定の時間反応させた後、分散液はガラス皿に流し込まれそして128～135の強制空気乾燥機中で乾燥された。最終生成物の炭素含量が表7に示される。

【0062】

【表 7】

Table 7

試料	親水性シリカ分散液		HMDZ (g)	共溶媒タイプ 量 (g)	温度 (°C)	反応時間 (時間)	炭素含量 (%)
	種類	量 (g)					
4A	Snowtex® ZL, 40% 固形分	100	3.5	IPA, 20	23-26	22	0.23
4B	Snowtex® ZL, 40% 固形分	200	7	THF, 40	20-23	22	0.44

【0063】

試料4Aと4Bは、共溶媒が含まれた試料4Aと4Bを調製するために用いられた反応混合物を除いて、試料3A（実施例3）と同様にして調製された。試料3Aの炭素含量と試料4Aの炭素含量との比較は、共溶媒としての16.8重量%イソプロパノールの含有が処理程度の著しい低下をもたらしたことを示す。試料4Bにおける共溶媒としての16.8重量%テトラヒドロフランの含有はイソプロパノールを含む試料4Aと比べて高い炭素含量をもたらしたが、有機溶媒が全く含まれない試料3Aよりもまだ少ない炭素含量をもたらした。

【0064】

実施例 5

以下の実施例は本発明による疎水性シリカ粒子の調製へのpHの影響を明らかにする。

【0065】

疎水性シリカ粒子試料5Aおよび5Bが表8に示される市販の親水性コロイドシリカ分散液から調製された。HMDZがそれぞれ親水性コロイドシリカ分散液に直接加えられ、そして試料5AのpHが10重量%の塩酸の添加によって約7.5に調整された(試料5BのpHは全く調整されなかった。)。混合物は室温(19~21)で分散液の渦が少なくとも攪拌機羽根の上端まで広がるような速度で急速に攪拌された。この速度での攪拌が表8で特定される反応時間の間続けられた。使用されたシリカ分散液とHMDZの量が表8に示される。

10

【0066】

前記分散液を表8に示されている時間反応させた後、各分散液のpH値が分析された。次いで、各分散液がガラス皿に流し込まれそして128~135の強制空気乾燥機中で乾燥され、そして最終生成物が炭素含量を試験された。反応時間の終了時における分散液のpH値および最終生成物の炭素含量が表8に示される。

【0067】

【表8】

Table 8

試料	親水性シリカ分散液		HMDZ (g)	温度 (℃)	反応時間 (時間)	pH	炭素含量 (%)
	種類	量 (g)					
5A	Snowtex® ZL, 40% 固形分	200g	7	23	8.5	7.5	0.23
5B	Snowtex® ZL, 40% 固形分	200g	7	20-23	7	10.8	0.46

20

【0068】

試料5A(低pH)および試料5B(高pH)の炭素含量の比較は、前記発明による疎水性シリカ粒子の調製は高pHでより効果的であることを示す。

30

【0069】

実施例 6

以下の実施例は本発明による疎水性シリカ粒子の調製への過剰なアンモニアの影響を明らかにする。

【0070】

疎水性シリカ粒子試料6が、市販の親水性コロイドシリカ分散液(MP-1040、40%固形分)から、磁気スターバーと温度計が付いた100mLの三首フラスコ中の50.5gの親水性コロイドシリカ分散液に0.64gのアンモニア水(28%)が加えられ、次いで3.5gのHMDZが直接に加えられることによって調製された。混合物は室温(19~21)で分散液の渦が少なくとも攪拌機羽根の上端まで広がるような速度で急速に攪拌された。この速度での攪拌が20時間であった反応時間の間続けられた。

40

【0071】

前記分散液を所定の時間反応させた後、分散液はガラス皿に流し込まれそして128~135の強制空気乾燥機中で乾燥された。最終生成物は0.28%の炭素含量を有した。

【0072】

試料6の炭素含量とアンモニアの添加を除くと同様にして調製された試料2A(実施例2)のそれとの比較は、前記発明の方法は過剰のアンモニアの存在下で実施され得るが一定の条件下では低い処理度合いをもたらすということを示す。

50

【 0 0 7 3 】

実施例 7

以下の実施例は本発明による疎水性シリカ粒子の調製へのpH調整添加剤の影響を明らかにする。

【 0 0 7 4 】

疎水性シリカ粒子試料7A～7Dが表9に示される市販の親水性コロイドシリカ分散液から調製された。HMDZとpH調整添加剤としての重炭酸アンモニウム(NH_4HCO_3)又はトリメチルクロロシラン(TMCS)のいずれかが各親水性コロイドシリカ分散液に直接加えられた(pH調整添加剤を含まなかった試料7Dを除いて)。混合物は室温(20～23)で分散液の渦が少なくとも攪拌機羽根の上端まで広がるような速度で急速に攪拌された。この速度での攪拌が表9で特定される時間の間続けられた。使用されたシリカ分散液、pH調整添加剤、そしてHMDZの量が表9に示される。

【 0 0 7 5 】

前記分散液を所定の時間にわたって反応させた後、表9に示されるように分散液のpHが測定された。次いで分散液はガラス皿に流し込まれそして128～135の強制空気乾燥機中で乾燥された。最終生成物の炭素含量が表9に示される。

【 0 0 7 6 】

【表9】

Table 9

試料	親水性シリカ分散液		HMDZ (g)	pH- 調整添加剤 量	pH	反応時間	炭素含量 (%)
	種類	量 (g)					
7A	Snowtex® ZL, 40% 固形分	100	1.8	TMCS, 0.245 mL	10.2	24	0.41
7B	Snowtex® ZL, 40% 固形分	100	1.8	NH_4HCO_3 , 0.608g	9.7	24	0.36
7C	Snowtex® ZL, 40% 固形分	100	1.8	NH_4HCO_3 , 0.304g	9.9	24	0.41
7D	Snowtex® ZL, 40% 固形分	200	3.5	なし	10.7	23.5	0.43

【 0 0 7 7 】

これらの結果は、前記処理法が反応混合物のpHを適度に下げる添加剤の存在下で効果的であることを示す。しかしながら、著しく低いpH値は処理度合いを低下させる傾向にある(実施例5)。

【 0 0 7 8 】

実施例 8

以下の実施例は、本発明による親水性コロイドシリカ分散液の処理剤での処理そして続いて分離そしてシリカの洗浄による疎水性シリカ粒子の調製を明らかにする。

【 0 0 7 9 】

疎水性シリカ粒子試料8Aと8Bが表10に示される市販の親水性コロイドシリカ分散液から調製された。オーバーヘッド型攪拌機、水冷コンデンサー、そして熱電対が付いた250mLの三首丸底フラスコ中の親水性コロイドシリカ分散液にビス(トリフルオロプロピル)テトラメチル-ジシラザン(F-HMDZ)が直接加えられた。混合物は460RPMで攪拌されそして100まで加熱された。攪拌が100で表10で特定される時間の間続いた。表10は各試料の調製に使用されたシリカ分散液とF-HMDZの量を示す。

【 0 0 8 0 】

前記分散液を所定の時間反応させた後、各分散液は濾過されそしてD I 水で2度洗浄された。次いで湿った試料はガラス皿に流し込まれそして130 で強制空気乾燥機中で乾燥された。最終生成物が炭素含量を測定された。各乾燥された生成物の試料がトルエンで3時間抽出されそして次いで90～100 で18時間真空乾燥されそして続いて炭素含量を測定された。結果が表10に示される。

【 0 0 8 1 】

【表10】

Table 10

試料	親水性シリカ分散液		F-HMDZ (g)	温度 (℃)	反応時間 (時間)	炭素含量 (%)	
	種類	量 (g)				抽出前	抽出後
8A	MP-1040 40% 固形分	50	3.5	100	2	2.81	0.694
8B	MP-1040 40% 固形分	100	3.5	100	2	1.65	0.786

10

【 0 0 8 2 】

トルエン抽出された試料の減少した炭素含量は、シリカ粒子表面からの非揮発性処理副生成物と未反応のF-HMDZの除去の結果である。これらの結果は、試料の洗浄がシリカ粒子の疎水性に重大な影響を及ぼすことなく試料中の有機不純物のレベルを低下させ得ることを示す。

20

【 0 0 8 3 】

実施例9

以下の実施例は、本発明による疎水性シリカの調製への均一化と噴霧乾燥の効果を明らかにする。

【 0 0 8 4 】

疎水性シリカ粒子(試料9Aおよび9B)が表11に示される市販の親水性コロイドシリカ分散液から調製された。コロイドシリカ分散液が反応器に加えられそして表11に示されるシリカ濃度を与えるために脱イオン化した水で希釈された。希釈された分散液に示される量のHMDZが加えられた。試料9Aは分散液のHMDZとの活発な混合を促進するためにインラインホモジナイザーを通して50 で再循環された。試料9Bは50 で再循環されたが、均一化されなかった。両試料が噴霧乾燥された。乾燥された試料の炭素含量が表11に示される。

30

【 0 0 8 5 】

【表11】

試料	親水性シリカ分散液			HMDZ (kg)	均一化	炭素含量 (%)
	種類	量 (kg)	希釈濃度			
9A	MP-1040, 40% 固形分	40	21	3.2	有り	0.98
9B	MP-1040, 40% 固形分	41	21	3.5	なし	0.84

40

【 0 0 8 6 】

試料9Aの炭素含量と9Bのそれとの比較は、均一化の使用が処理レベルの増加をもた

50

らすことを示す。噴霧乾燥は乾燥工程で微粉を直接形成した。

【0087】

実施例10

以下の実施例は、本発明による疎水性シリカの中和の効果を明らかにする。

【0088】

疎水性シリカ粒子試料が脱イオン化水で32重量%シリカに希釈された市販の親水性コロイドシリカ分散液(スノーテックス(Snowtex)XL)から調製された。前記希釈分散液に2.9kgのHMDZが加えられた。混合物は50℃に加熱されそしてシリカ分散液のHMDZとの活発な混合を促進するために24時間インラインホモジナイザーを通して再循環された。処理された粒子分散液の二分の一が処理後に噴霧乾燥された(試料10A)。分散液の第2の二分の一が噴霧乾燥の前に溶液に希薄HCl水を加えることによって中和された(試料10B)。乾燥粒子がイソプロパノールと水との混合物中に再分散され、そして粒子のpHがpH探針を用いて測定された。

10

【0089】

試料10Aは約1.16の炭素含量と約10.6のpHを有し、一方試料10Bは約0.97の炭素含量と約7.7のpHを有した。これらの結果は、乾燥前の処理されたシリカ溶液の中和は処理の度合いを少し失わせるが中性のpHを有する生成物をもたらすということを示す。

【0090】

比較例1

20

以下の例は、本発明によらないで、コロイドシリカ分散液のシリルアミン処理剤の代わりにヘキサメチルジシロキサン(HMDS)とアンモニアによる処理を説明する。

【0091】

疎水性コロイドシリカ分散液(試料11)が市販の親水性コロイドシリカ分散液(登録商標スノーテックス(Snowtex)ZL、40%固形)から、200gの前記分散液に1.5gのアンモニア水(10%)と7gのHMDSを加えることによって調製された。混合物は室温(22~23℃)で分散液の渦が少なくとも攪拌機羽根の上端まで広がるような速度で攪拌された。この速度での攪拌が24時間続けられた。

【0092】

前記分散液を所定の時間反応させた後、分散液はガラス皿に流し込まれそして128~135℃の強制空気乾燥機中で乾燥された。最終生成物は0.03%の炭素含量を有した。

30

【0093】

試料11は、試料3Aで用いられたHMDZが等量のHMDSおよびアンモニアに置き換えられた他は試料3A(実施例3)と同様にして調製された。試料8の炭素含量(0.03%)と試料3Aのそれ(洗浄後0.54%)との比較は、本発明によるコロイドシリカの処理にヘキサメチルジシロキサンとアンモニアとは効果的ではないことを示す。

【0094】

刊行物、特許出願そして特許を含むここに引用されるすべての引例は、参照することにより、各引例が参照することにより組み込まれるため別々にそして特別に示されそしてここに全体として記述されているのと同程度に本明細書に組み入れられる。

40

【0095】

本発明の記述の中における“1つ(a)”および“1つ(an)”および“その(the)”そして同様の参照の用語の使用(特に請求項の中における)は、ここに異なって示されるか又は前後関係によって明確に否定されない限り、単数と複数を網羅すると解釈されるべきである。“からなる”、“有する”、“含む”、そして“含有する”の用語は異なって述べられない限り非制限の用語(すなわち、“含むが限定されない”意味)として解釈されるべきである。この明細書における値の範囲の引用は、ここで異なって述べられない限り、単に範囲内に入る各々別々の値を個々に示す速記法として役立つことを目的としており、そしてあたかもこの明細書で個別に引用されたかのように各々別々の値が明

50

細書に組み入れられる。ここに述べられるすべての方法は、ここに異なって示されるか又は前後関係によって明確に否定されない限り、任意の適した順番で行われ得る。ここに示される任意のそしてすべての事例、又は例となる言語（例えば、“例えば”）の使用は、異なって請求されない限り、単に発明をより良く明らかにすることを目的としかつ発明の範囲の制限をもたささない。明細書中における言葉は任意の非請求の要素を発明の実施に本質的な要素として示しているとして解釈されるべきでない。

【 0 0 9 6 】

この発明の好適な態様が、本発明を実施するために発明者らにとって知られる最良の態様を含めてここに記載される。当業者が前述の記載を読めばそれらの好適な態様の変形が明らかとなる。本発明者らは、熟練した技工が必要に応じてそのような変形を採用することを期待し、そして本発明者らは、ここに明確に記載された以外の別報をもって実施されることを意図する。従って、この発明は適用法によってここに添付の特許請求の範囲に列挙された主題のすべての修正および均等を含む。さらに、すべての可能性のあるそれらの変形において上述の要素の任意の組み合わせが、ここに異なって示されるか又は前後関係によって明確に否定されない限り、本発明に含まれる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 L 101/00 (2006.01) C 0 8 L 101/00

(72)発明者 アダムス,カーティス イー.
アメリカ合衆国,マサチューセッツ 0 2 4 7 2,ウォータータウン,ロベル ロード 1 1

審査官 山田 貴之

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

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)
C01B 33/00-33/193
JSTPlus(JDreamII)
Science Direct