(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3732595号
(P3732595)
(45)発行日　平成18年1月5日(2006.1.5)　(24)登録日　平成17年10月21日(2005.10.21)

(51)Int.Cl.　F I
C09C 3/08 (2006.01)　C09C 3/08

請求項の数 4　(全 9 頁)

(21)出願番号　特願平8-264347
(22)出願日　平成8年10月4日(1996.10.4)
(65)公開番号　特開平9-111149
(43)公開日　平成9年4月28日(1997.4.28)
審査請求日　平成15年6月10日(2003.6.10)
(31)優先権主張番号　08/542153
(32)優先日　平成7年10月12日(1995.10.12)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　590001418
ダウ・コーニング・コーポレーション
DOW CORNING CORPORATION
アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド（番地なし）
(74)代理人　100077517
弁理士　石田　敬
(74)代理人　100096932
弁理士　小川　泰二郎
(74)代理人　100088269
弁理士　戸田　利雄
(74)代理人　100082898
弁理士　西山　雅也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】オキサ－シラシクロアルカンによる充填材の疎水化方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
無機顔料、金属酸化物、金属水酸化物及びシリケート鉱物からなる群から選ばれる充填材を、この充填材上のヒドロキシ官能基の少なくとも一部がカルビノール官能基で置換されるに十分な量のオキサ－シラシクロアルカンと、接触させることを含む充填材の疎水化の方法。
【請求項２】
前記疎水化された充填材をペルフルオロカルボン酸と接触させて、前記充填材表面にペルフルオロ基を付加する、請求項１の方法。
【請求項３】
前記オキサ－シラシクロアルカンが、２，２，４－トリメチル－１－オキサ－２－シラシクロペンタン、２，２－ジメチル－１－オキサ－２－シラシクロペンタン、２，２－ジフェニル－１－オキサ－２－シラシクロペンタン、２，２－ジメチル－３－フェニル－１－オキサ－２－シラシクロペンタン、及び２，２－ジメチル－１－オキサ－２－シラシクロヘキサンから成る群から選ばれる化合物である請求項１記載の方法。
【請求項４】
請求項１又は２に記載の方法により調製された充填材。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】

本発明は、実質的に異なった表面処理を与える、充填材用の新しい処理剤に関する。特に、反応性基、例えば≡ＳｉＯＨ、ＡｌＯＨ又はＴｉＯＨを含む表面を持つ種々のタイプの充填材が、例えば環の開いたオキサーシラシクロアルカンで処理されてカルビノールで処理された表面を形成する。

【０００２】

【従来の技術】

米国特許Ｎｏ.５２９０９０１（１９９４年３月１日）は、環状シリルエーテルを（ｉ）シラノール（即ち、≡ＳｉＯＨ）で末端停止したシリコーン流体又は（ii）シリコーン樹脂と反応させることによりある種のカルビノール官能性シリコーンを形成することを述べている。本発明者等は類似のエーテル（即ち、オキサーシラシクロアルカン）でカルビノール官能性物質を形成するが、本発明者等は無機顔料、金属酸化物、金属水酸化物又はシリケート鉱物を使用する。

【０００３】

無機顔料、金属酸化物例えばシリカ（SiO_2）、金属水酸化物及びシリケート鉱物は、上に述べた特許中のシラノールで末端停止したシリコーン流体及びシリコーン樹脂と同じではなく、類似でもない。シリカ及びシリケート鉱物は、ケイ素の化合物であるが、上記特許のシラノールで末端停止したシリコーン流体及びシリコーン樹脂と異なって、≡Ｓｉ－Ｃ結合を含まない。

【０００４】

即ち、シリコーン流体及びシリコーン樹脂は有機ケイ素化合物の種類に属する。それらの特徴は、それらが、分子内に少なくとも１つの直接の≡Ｓｉ－Ｃ結合を有することである。他方、シリカ及びシリケート鉱物は、炭素原子を含まないから、有機化合物として分類されない。炭素原子が存在するときは（即ち、有機シリケート）、それは酸素のみを通してケイ素に結合している。従って、上述の特許において処理された物質と本発明において処理された物質とは共通性が殆どない。

【０００５】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、無機顔料、金属酸化物、金属水酸化物又はシリケート鉱物のような充填材を、充填材上のヒドロキシル官能基がカルビノール官能基で置換されるまで、オキサーシラシクロアルカンと接触させることにより、充填材を疎水化する方法を提供することである。

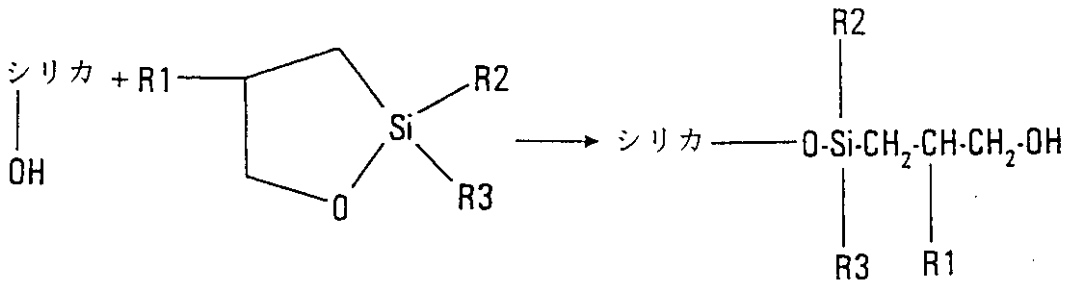
【０００６】

【課題を解決するための手段】

充填材の表面は、オキサーシラシクロアルカン、例えば２，２，４－トリメチル－１－オキサー２－シラシクロペンタンと反応させて、カルビノール官能性充填材を形成することができる。例えば、以下の反応がシリカの表面上で起こっている。

【０００７】

【化３】



【０００８】

ここで用いる用語「充填材」は、システムに添加されてその性質を改善するか又はそのコストを下げる、一般的な微細に分割された固体を含めることを意図している。それは、例

えば、剛さを増し、電気的性質に影響を与え、又は化学的抵抗性を改善するためにプラスチックに使用される材料を含む。それは、剛性又は引き裂き強度を改善するためにゴムに使用される材料も含む。それは更に、チキソトロピー、垂れ下がり又は収縮を制御するために、液体系、例えばコーキング材、シーラント及び接着剤に使用されるものを含む。

【０００９】

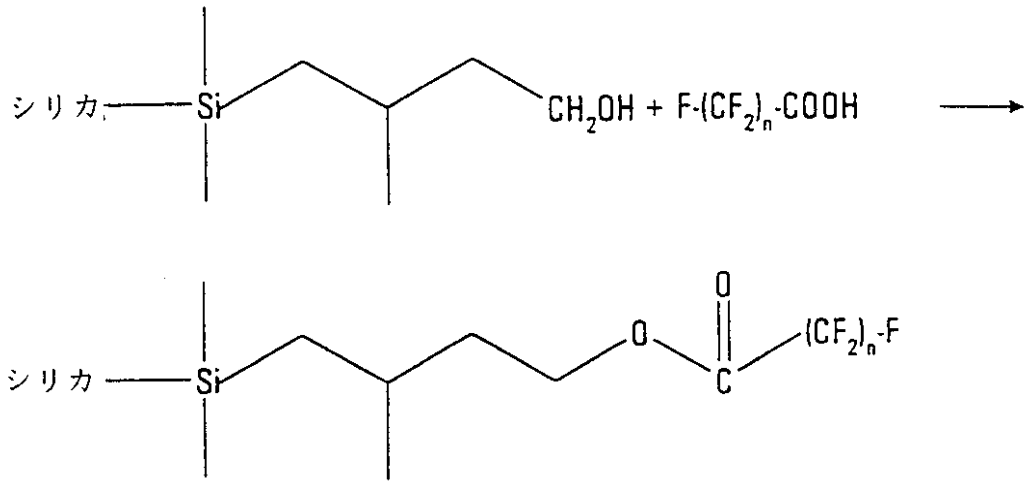
本発明の幾つかの利益は、充填材表面上のカルビノール官能基は充填材粒子のポリマーマトリックスへの接着性を改善し、これは上記性質の多数を増強できることである。加えて、カルビノール官能基は、官能性ポリマーと典型的な有機反応を行うことができることである。

【００１０】

これらの反応の１つの代表的な例は、カルビノールで処理されたシリカをペルフルオロカルボン酸Ｆ－（ＣＦ$_2$）$_n$－ＣＯＯＨと反応させてシリカ表面にペルフルオロ基を加えることである。この反応は、概略、次のようである。

【００１１】

【化４】



【００１２】

そのような反応は、式Ｆ－（ＣＦ$_2$）$_n$－ＣＯＯＨ（ここに、ｎは、例えば１～１３である）で示されるペルフルオロカルボン酸を用いて行うことができる。そのような酸の例としては、ペルフルオロ酢酸ＣＦ$_3$－ＣＯＯＨ、ペルフルオロプロピオン酸ＣＦ$_3$－（ＣＦ$_2$）－ＣＯＯＨ、ペルフルオロ酪酸ＣＦ$_3$－（ＣＦ$_2$）$_2$－ＣＯＯＨ、ペルフルオロヘキサン酸ＣＦ$_3$－（ＣＦ$_2$）$_4$－ＣＯＯＨ、ペルフルオロヘプタン酸ＣＦ$_3$－（ＣＦ$_2$）$_5$－ＣＯＯＨ、ペルフルオロオクタン酸ＣＦ$_3$－（ＣＦ$_2$）$_6$－ＣＯＯＨ、ペルフルオロノナン酸ＣＦ$_3$－（ＣＦ$_2$）$_7$－ＣＯＯＨ、ペルフルオロデカン酸ＣＦ$_3$－（ＣＦ$_2$）$_8$－ＣＯＯＨ、及びペルフルオロウンデカン酸ＣＦ$_3$－（ＣＦ$_2$）$_9$－ＣＯＯＨがある。

【００１３】

前記充填材は、鉱物、金属粉又は合成無機化合物であってもよい。唯一要求される条件は、この充填材は反応性ヒドロキシル含有基を有する表面を提供することである。例えば、シリカ及び種々のシリケートの表面は、シラノール基≡ＳｉＯＨを豊富に持っていることが知られている。

【００１４】

本発明の実施にあたって有用な幾つかの適当な充填材は、粒状の無機顔料、金属酸化物、金属水酸化物又は多孔質物質である。代表的な無機顔料は、二酸化チタン、酸化鉄及びチタンで被覆した雲母である。代表的な金属酸化物は、シリカ、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化クロム、酸化マンガン、酸化コバルト及び酸化ニッケルである。代表的な金属水酸化物は、水酸化マグネシウ

ム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化クロム及び水酸化鉄である。代表的な多孔質物質は、シリカ鉱物、例えばカオリン、モンモリロナイト、クレーマイカ、クロライト、蛇紋石、ゼオライト、葉ロウ石、タルク、クリソタイル、アンチゴライト、リザーダイト（ｌｉｚａｒｄｉｔｅ）、カオリナイト、ナクライト、ハロイサイト、ノントロナイト、サポー石、ソーコナイト、ベントナイト、ソーダフッ石、輝フッ石、束フッ石、中フッ石、スコレスフッ石、トムソンフッ石、方フッ石、灰十字フッ石、菱フッ石、白雲母、黒雲母、絹雲母、鱗雲母、ケイ灰石、霞石閃長岩、ディッカイト、エピスチルバイト、重土十字フッ石、グメリンフッ石、鉄雲母、チンワルド雲母及びソーダ雲母である。

【００１５】

シリカ－アルミナ及びマイカ－酸化鉄、及び容易に入手可能な物質、例えば砂、粉砕したガラス、板ガラス及びガラスビーズも使用できる。このシリカは、ヒュームドシリカ、粉砕シリカ、沈降シリカ、コロイドシリカ、珪藻土、中実なシリカ、中空のシリカ、結晶性のシリカ、アモルファスなシリカ、無水のシリカ、水和したシリカ、エーロゲル、キセロゲル、溶融シリカ又は発熱性のシリカであり得る。

【００１６】

前記オキサ－シラシクロアルカンは、オキサ－シラシクロペンタン、オキサ－シラシクロヘキサン又はオキサ－シラシクロヘプタンであり得る。前記環中のケイ素原子は、炭素原子数１～６のアルキル基、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチルもしくはヘキシル；アリール基、例えばフェニル；アラルキル基、例えばベンジル、フェネチルもしくは２－フェニルプロピル；アルカリル基、例えばトリルもしくはキシリル；又は対応するハロ炭化水素基、例えば３－クロロプロピルで置換されていてもよい。前記環中の炭素原子も、代替物としての水素に加えて、同様に置換され得る。

【００１７】

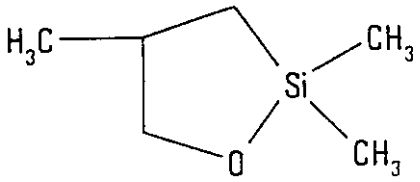
本発明に従って使用するための適当な代表的なオキサ－シラシクロアルカンは、２，２，４－トリメチル－１－オキサ－２－シラシクロペンタン、２，２－ジメチル－１－オキサ－２－シラシクロペンタン、２，２－ジフェニル－１－オキサ－２－シラシクロペンタン、２，２－ジメチル－３－フェニル－１－オキサ－２－シラシクロペンタン及び２，２－ジメチル－１－オキサ－２－シラシクロヘキサンのような化合物である。

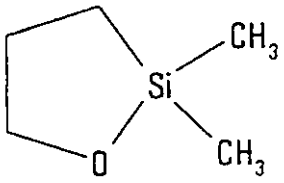
【００１８】

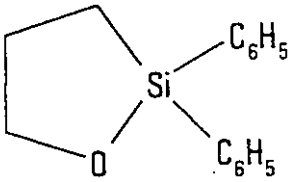
これらの化合物の各々を、それぞれ以下に示す。

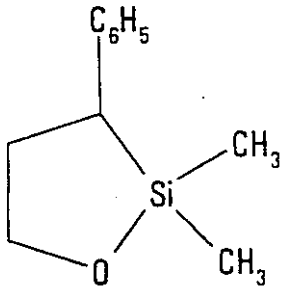
【００１９】

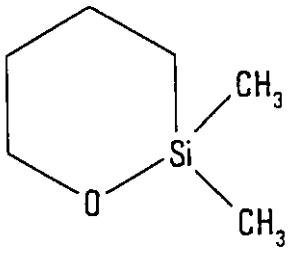
【化５】



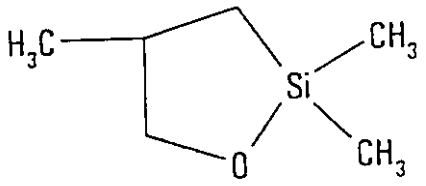








【００２０】
最も好ましいオキサーシラシクロアルカンは、次に示す２，２，４－トリメチル－１－オキサ－２－シラシクロペンタンである。
【００２１】
【化６】



【００２２】
充填材上のヒドロキシル官能基がカルビノルール官能基で置換されるまでオキサーシラシクロアルカンを用いて接触させ、これによって充填材を疎水化するプロセスはどんな望みの方法で行うこともできる。典型的には、オキサーシラシクロアルカンを充填材に加え、この混合物をスラリー化する。もっとも、このプロセスは正味のオキサーシラシクロアルカンを用いて行うことができる。加熱はこの加工を助けるが、必ずしも必要ではなく、前記接触は２５～１５０℃の間のいずれの温度でも行える。溶媒が使用されるときは、それは分離され、生成物は空気乾燥させ、又はそれは炉中で乾燥させることができる。従来の溶媒、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ベンゼン、トルエン、キシレン、ジエチルエーテル又はジブチルエーテルが用いられる。
【００２３】
オキサーシラシクロアルカンと反応性充填材の加水分解は化学量論的である。それ故、処理の程度は、オキサーシラシクロアルカン対反応性充填材のヒドロキシルのモル比によって調整される。実際には、過シリル化は、充填材のヒドロキシル及びこの充填材上に吸着された湿分と反応させるために小過剰のオキサーシラシクロアルカンが必要である。
【００２４】
【実施例】
（例１）
この例は溶液処理法を示す。表面積１５０m^2／ｇ（ＢＥＴ法、即ち、Ｂｒｕｎａｕｅｒ－Ｅｍｍｅｔ－Ｔｅｌｌｅｒ）のヒュームドシリカであるＣａｂ－Ｏ－Ｓｉｌ（商標）ＬＭ７（Ｃａｂｏｔ Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ, Ｔｕｓｃｏｌａ, Ｉｌｌｉｎｏｉｓの製品）のサンプル９．６ｇをフラスコに入れ、脱蔵させて、シリカ表面に水素結合しているかも知れない全ての水を除いた。次いで、トルエンを加え、シリカを分散させスラリーにした。化合物２，２，４－トリメチル－１－オキサ－２－シラシクロペンタン８．０ｇを前記スラリーに加え、この混合物を１１０℃で３時間加熱し、反応を促進させた。このトルエン及び過剰のシラシクロペンタンを真空にかけて除去した。次いで、このシリカを真空炉中で乾燥した。拡散反射赤外（ＩＲ）分光法によるシリカの分析は、シリカ表面の自由シラノール（即ち、≡ＳｉＯＨ）の反応と、カルビノール（即ち、≡Ｃ－ＯＨ）の形成を示した。これに加えて、この処理されたシリカを蒸留水中に浮遊させ、一方処理されないシリカを蒸留水中に分散させた。これは処理されたシリカが疎水化されたことを示している。
【００２５】
（例２）
この例は、シリカ及びオキサーシラシクロアルカンを溶媒なしに相互に混合する正味の処理を示す。ＢＥＴ表面積２００m^2／ｇのヒュームドシリカであるＣａｂ－Ｏ－Ｓｉｌ（商標）Ｍ７Ｄ（Ｃａｂｏｔ Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎの製品）を、N_2 パージの下で、Ｗａｒｉｎｇ^{TM}ブレンダー中で、このＭ７Ｄシリカに１６．９ｇの２，２，４－トリメチル－１－オキサ－２－シラシクロペンタンを加えて、正味のもので処理した。これら物質を１０分間混合し、ブレンダーから除いた。拡散反射ＩＲ分光法による分析は、シリカ表面上の自由シラノールの完全な反応及びカルビノールの形成を示した。これを表１に示す。
【００２６】

〔表１〕

	ＳｉＯＨ		Ｃ－ＯＨ
材料	自由（3745cm^{-1}）	Ｈ－結合（3500cm^{-1}）	3345cm^{-1}
対照	非常に強	強	なし
Ｍ７Ｄシリカ			
Ｍ７Ｄシリカ＋処理剤	なし	弱	強
Ｍ７Ｄシリカ＋処理剤＋加熱	なし	弱	非常に強

【００２７】

（例３）

Ｍ７Ｄシリカの第２のサンプルを、例２と同じようにして、同じ量を処理した。次いで、この材料を１１０℃の炉中に２時間入れ、残留水を追い出し、更に反応を行った。拡散反射ＩＲ分光分析は、シリカ表面上の自由シラノールの完全な反応を示した。これを表２に示す。加熱は、シリカ上の自由シラノールとの２，２，４－トリメチル－１－オキサ－２－シラシクロペンタンの反応を遂行するためには、必要ではないが、それは処理レベルを増す。

【００２８】

〔表２〕

	ＳｉＯＨ		Ｃ－ＯＨ
材料	自由（3745cm^{-1}）	Ｈ－結合（3500cm^{-1}）	3345cm^{-1}
対照	非常に強	強	なし
Ｍ７Ｄシリカ			
Ｍ７Ｄシリカ＋処理剤＋加熱	なし	弱	非常に強

【００２９】

（例４）

Ｄｅｇｕｓｓａ Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ，Ｄｕｂｌｉｎ，Ｏｈｉｏから入手可能なヒュームドチタニア（Ｐ－２５）９０．０２ｇ、及び２，２，４－トリメチル－１－オキサ－２－シラシクロペンタン１５．６ｇを用いて、例２及び３を繰り返した。処理は、３６３２cm^{-1}及び３６６２cm^{-1}のピークの消失、並びにＣ－ＯＨの３３４５cm^{-1}のピーク及びＳｉ－ＯＨの１２６０cm^{-1}のピークの出現により明らかであった。これを表３に示す。

【００３０】

〔表３〕

	ＴｉＯＨ		Ｃ－ＯＨ	Ｓｉ－ＯＨ
物質	3632cm^{-1}	3662cm^{-1}	3345cm^{-1}	1260cm^{-1}
対照（TiO_2）	中	中	無	無
TiO_2 ＋処理剤	無	無	強	強
TiO_2 ＋処理剤＋加熱	無	無	非常に強	強

【００３１】

（例５）

Ｄｅｇｕｓｓａ　Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎから入手可能なヒュームドアルミナ（酸化アルミナＣ）を例２及び３と同様にして処理した。処理されたアルミナの拡散反射ＩＲ分光分析は、Ｓｉ－CH_3 に起因する１２５８cm^{-1}での、及びＣ－Ｈに起因する２８７０－２９６０cm^{-1}での強い吸収を示した。処理されたサンプルを、続いて３回トルエンで洗浄し、真空下で６日乾燥した。拡散反射ＩＲ分光分析は、１２５８cm^{-1}での、及び２８７０－２９６０cm^{-1}での強い吸収を示し、表面処理が維持されていたことを示した。これを表４に示す。

【００３２】

〔表４〕

	Ｓｉ－CH_3	Ｃ－Ｈ
材料	1258cm^{-1}	2870-2960 cm^{-1}
対照（Al_2O_3）	無	無
Al_2O_3 ＋処理剤	強	強
Al_2O_3 ＋処理剤＋加熱	強	強
Al_2O_3 ＋処理剤＋抽出	強	強
Al_2O_3 ＋処理剤＋加熱＋抽出	強	強

【００３３】

次の例は、カルビノールで処理されたシリカとペルフルオロカルボン酸Ｆ－（CF_2）$_n$－ＣＯＯＨとを反応させて、シリカ表面上のペルフルオロ基を付加することを示す。

【００３４】

（例６）

１００mLの三ツ口フラスコを、ドデシルベンゼンスルホン酸界面活性剤の１％溶液で洗浄し、脱イオン水でリンスし、１００℃で一夜乾燥した。このフラスコは、ＴＥＦＬＯＮ（商標）で被覆した磁気攪拌棒、熱電対、コンデンサー及びディーンスタークトラップを備えていた。このフラスコに、５０ｇのトルエン、１ｇの例１からのカルビノール官能性シリカ、及び１ｇのペルフルオロカルボン酸CF_3－（CF_2）$_6$－ＣＯＯＨを加えた。この混合物を磁気攪拌式ホットプレート上の油浴で加熱し還流させた。この混合物を５時間還流させた。この５時間の間に、前記ディーンスタークトラップは約０．１mLの水を集めた。この水を４０ｇのトルエン及び過剰のペルフルオロカルボン酸と共に除いた。残りの溶液をガラスのペトリ皿に注入し、真空中で乾燥し、１．１ｇのフッ化シリカを得た。例１からのカルビノール官能性シリカのエステル化の証拠は、拡散反射ＩＲ分光法によって実証された。酸基のＯ－Ｈストレッチ（ｓｔｒｅｔｃｈ）による広いバンドは、このフッ化シリカのＩＲスペクトル中に存在しなかった。Ｏ－Ｈ吸収の消失は約１７６５cm^{-1}での鋭いバンドの出現を伴った。このバンドは、エステルのＣ＝Ｏストレッチによるものである。

フロントページの続き

(72)発明者 ゲイリー トーマス バーンズ
アメリカ合衆国, ミシガン ４８６４２, ミッドランド, ディア バレー ロード ２３４３
(72)発明者 リンダ デニス ケナン
アメリカ合衆国, ミシガン ４８６４０, ミッドランド, ロンドンベリー コート ６１２４
(72)発明者 アロープ クマー ロイ
アメリカ合衆国, ミシガン ４８６４２, ミッドランド, アボット ２７０２
(72)発明者 アーサー ジェームス ツェレピス
アメリカ合衆国, ミシガン ４８６４０, ミッドランド, メイフィールド レーン ３１２

審査官 山田 泰之

(56)参考文献 特開昭４７－０３３１２７（ＪＰ, Ａ）
特開昭４７－０３０６７７（ＪＰ, Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
C09C 3/08