



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103874654 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 25

(21) 申请号 201280050738. 8

代理人 金世煜 苗堃

(22) 申请日 2012. 10. 18

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

2011-229218 2011. 10. 18 JP

C01B 13/14(2006. 01)

2012-006171 2012. 01. 16 JP

C01F 7/02(2006. 01)

C01G 23/047(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C09C 1/00(2006. 01)

2014. 04. 15

C09C 3/12(2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/JP2012/006663 2012. 10. 18

CN 101134852 A, 2008. 03. 05, 全文.

(87) PCT国际申请的公布数据

JP 2007117828 A, 2007. 05. 17, 权利要求

W02013/057945 JA 2013. 04. 25

1-9, 附图 1-2, 说明书第 0035 和 0055 段, 实施例 1-2.

(73) 专利权人 日本曹达株式会社

JP 2010094583 A, 2010. 04. 30, 权利要求

地址 日本东京都

1-15, 说明书第 0032、0064、0097、0099、0118、0139 段.

(72) 发明人 岛田干也 中本宪史 荒井香太郎

审查员 任乐

肥高友也

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

公司 11227

权利要求书1页 说明书20页 附图3页

(54) 发明名称

经表面覆盖处理的无机粉体

有取代基的碳原子数 1 ~ 30 的烷基, X³ 表示水解性基团, n 表示 1 ~ 3 中的任一整数。

(57) 摘要

本发明提供一种具有新物性的经表面覆盖处理的无机粉体。经表面覆盖处理的无机粉体被单分子膜覆盖, 该单分子膜由式(I)表示的至少一种构成单元形成, 该单分子膜的至少一部分具有结晶性。上述经表面覆盖处理的无机粉体例如使无机粉体与有机薄膜形成溶液接触来制造, 所述有机薄膜形成溶液含有:(A) 式(II)表示的至少一种化合物、(B) 10ppm ~ 饱和浓度的水、以及(C)

X¹

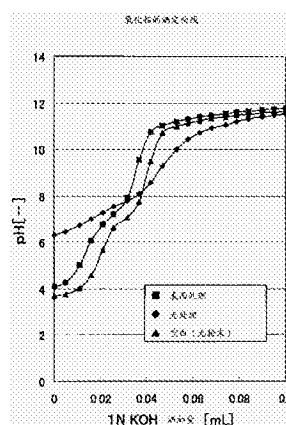
|

有机溶剂。R¹Si-O· (I) 式(I)中, R¹

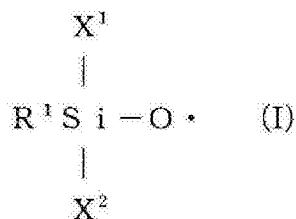
|

X²

表示可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 30 的烷基, X¹和 X²各自独立地表示羟基、OR²或者 O-Si 键中的任一个, ·表示与无机粉体侧的原子的键合位置。R¹Si(OH)_nX³_{3-n} (II) 式(II)中, R¹表示可以具



1. 一种无机粉体,其特征在于,被单分子膜覆盖,该单分子膜由式 (I) 表示的至少一种构成单元形成,该单分子膜的至少一部分具有结晶性,式 (I) :

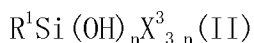


式中, R^1 表示可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 30 的烷基, X^1 和 X^2 各自独立地表示羟基、碳原子数 1 ~ 6 的烷氧基或者 O-Si 键中的任一个, $\cdot$ 表示与无机粉体侧的原子的键合位置。

2. 根据权利要求 1 所述的无机粉体,其特征在于, R^1 为十八烷基。

3. 一种无机粉体的制造方法,所述无机粉体被至少一部分为结晶性的单分子膜覆盖,该方法的特征在于,使无机粉体与有机薄膜形成溶液接触,所述有机薄膜形成溶液含有:

(A) 式 (II) 表示的至少一种化合物,

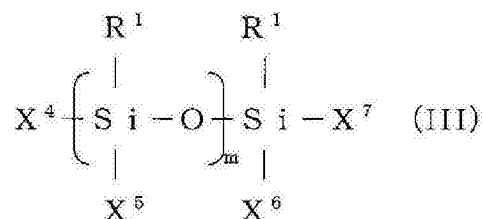


式中, R^1 表示可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 30 的烷基, X^3 表示水解性基团, n 表示 1 ~ 3 中的任一整数,

(B) 10ppm ~ 饱和浓度的水,以及

(C) 有机溶剂。

4. 根据权利要求 3 所述的无机粉体的制造方法,其特征在于,在有机薄膜形成溶液中进行进一步含有由式 (III) 表示的至少一种化合物,



式中,各 R^1 各自独立地表示与式 (II) 中的 R^1 相同的取代基, X^4 、 X^5 、 X^6 及 X^7 各自独立地表示羟基或水解性基团, X^4 和 X^7 可以一起为氧原子而形成 Si 和氧原子交替键合的环, m 表示 1 ~ 3 中的任一整数。

5. 根据权利要求 3 或 4 所述的无机粉体的制造方法,其特征在于,在有机薄膜形成溶液中,式 (II) 表示的化合物的含量为 0.01 质量%以上。

6. 根据权利要求 3 或 4 所述的无机粉体的制造方法,其特征在于,有机溶剂为选自烃系溶剂、氟系溶剂以及硅系溶剂中的至少 1 种溶剂。

经表面覆盖处理的无机粉体

技术领域

[0001] 本发明涉及可用作填料等的经表面覆盖处理的无机粉体。特别是涉及利用来自有机硅化合物的单分子膜进行了表面覆盖处理的无机粉体。

[0002] 本申请对 2011 年 10 月 18 日申请的日本专利申请第 2011-229218 号和 2012 年 1 月 16 日申请的日本专利申请第 2012-006171 号主张优先权,并将其内容援引于此。

背景技术

[0003] 一直以来,在各种领域中根据目的对由玻璃、金属、塑料、陶瓷等构成的基板的表面进行改性。例如,为了对玻璃、塑料的表面赋予防水性・防油性,进行了涂敷含氟硅烷系表面活性剂(专利文献 1~6)。

[0004] 另外,特别是在电气设备等设计中的微细图案等领域中,迫切期望开发出迅速形成杂质少的致密的单分子膜的技术,不含氟的烷氧基硅烷系的表面活性剂也有开发(专利文献 7)。

[0005] 另一方面,以往也对无机粉体等粉体的表面进行了改性。例如,可举出聚二甲基硅氧烷、甲基氢聚硅氧烷、全氟烷基二甲基甲氧基硅烷等硅烷系偶联剂或者表面活性剂等硅酮类,全氟烷基磷酸二乙醇胺盐、含有全氟烷基的磷酸酯等氟系化合物,硬脂酸锌等脂肪酸金属皂,酰基谷氨酸铝等酰基化氨基酸衍生物,卵磷脂及其金属盐,磷酸三酯改性有机(聚)硅氧烷等(例如,专利文献 8~18 等)。

[0006] 此外,专利文献 19 中对于被单分子膜覆盖的微粒进行了记载,但并不知道能够在像无机粉体那样的非平面的基材上形成结晶性的单分子膜。同样地,也不知道在无机粉体上以高覆盖率形成单分子膜的方法。

[0007] 专利文献 1:日本特开平 4-132637 号公报

[0008] 专利文献 2:日本特开平 4-221630 号公报

[0009] 专利文献 3:日本特开平 4-367721 号公报

[0010] 专利文献 4:日本特开平 8-337654 号公报

[0011] 专利文献 5:日本特开平 11-228942 号公报

[0012] 专利文献 6:日本特开平 11-322368 号公报

[0013] 专利文献 7:W02006/009202 公报

[0014] 专利文献 8:日本特开平 5-339518 号公报

[0015] 专利文献 9:日本特开 2003-55142 号公报

[0016] 专利文献 10:日本特开 2009-263213 号公报

[0017] 专利文献 11:日本特开昭 62-250074 号公报

[0018] 专利文献 12:日本特开平 10-167931 号公报

[0019] 专利文献 13:日本特开平 10-203926 号公报

[0020] 专利文献 14:日本特开平 11-335227 号公报

[0021] 专利文献 15:日本专利再公表 2006-106728 号公报

- [0022] 专利文献 16 : 日本特开 2008-247834 号公报
 [0023] 专利文献 17 : 日本特开平 09-136815 号公报
 [0024] 专利文献 18 : 日本特开平 09-157397 号公报
 [0025] 专利文献 19 : 日本特开 2007-117828 号公报

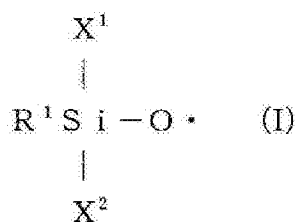
发明内容

[0026] 本发明的目的在于提供一种在分散性、流动性、填充密度、滑动性、润滑性、发液性、非粘接性、耐酸性、耐碱性、形状维持性能、保存稳定性、安全性、对溶剂和树脂的亲合性、生态亲和性、分子识别能力等方面具有优异特性的经表面覆盖处理的无机粉体。

[0027] 本发明的发明人等为了解决上述课题进行了深入研究, 结果发现通过用十八烷基三甲氧基硅烷的水解物和 / 或其低聚物等来自有机硅化合物的结晶性单分子膜对无机粉体进行表面覆盖处理, 能够得到作为各种材料的填料等具有更优异的特性的无机粉体, 从而完成了本发明。

[0028] 即, 本发明涉及一种无机粉体, 其特征在于, 被单分子膜覆盖, 该单分子膜由式 (I) 表示的至少一种构成单元形成, 该单分子膜的至少一部分具有结晶性。

[0029]



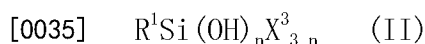
[0030] (式中, R^1 表示可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 30 的烷基, X^1 和 X^2 各自独立地表示羟基、 OR^2 或者 $\text{O}-\text{Si}$ 键中的任一个, $\cdot$ 表示与无机粉体侧的原子的键合位置。)

[0031] (2) 根据上述 (1) 所述的无机粉体, 其特征在于, R^1 为十八烷基。

[0032] 另外, 本发明还涉及如下技术方案。

[0033] (3) 一种无机粉体的制造方法, 所述无机粉体被至少一部分为结晶性的单分子膜覆盖, 该方法的特征在于, 使无机粉体与有机薄膜形成溶液接触, 所述有机薄膜形成溶液含有:

[0034] (A) 式 (II) 表示的至少一种化合物,



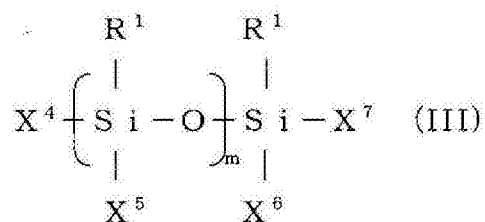
[0036] (式中, R^1 表示可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 30 的烷基, X^3 表示水解性基团, n 表示 1 ~ 3 中的任一整数。)

[0037] (B) 10ppm ~ 饱和浓度的水, 以及

[0038] (C) 有机溶剂。

[0039] (4) 根据 (3) 所述的无机粉体的制造方法, 其中, 在有机薄膜形成溶液中进一步含有由式 (III) 表示的至少一种化合物。

[0040]



[0041] (式中,各 R^1 各自独立地表示与式 (II) 中的 R^1 相同的取代基, X^4 、 X^5 、 X^6 及 X^7 各自独立地表示羟基或水解性基团, X^4 和 X^7 可以一起为氧原子而形成 Si 和氧原子交替键合的环。m 表示 1 ~ 3 中的任一整数。)

[0042] (5) 根据 (3) 或 (4) 所述的无机粉体的制造方法,其特征在于,在有机薄膜形成溶液中,式 (II) 表示的化合物的含量为 0.01 质量%以上。

[0043] (6) 根据上述 (3) 或 (4) 所述的无机粉体的制造方法,其特征在于,有机溶剂为选自烃系溶剂、氟系溶剂以及硅系溶剂中的至少 1 种溶剂。

附图说明

[0044] 图 1:图 1 是表示氧化铝的滴定曲线的图。

[0045] 图 2:图 2 是六方晶的示意图。

[0046] 图 3:图 3 是表示本发明的表面覆盖处理粉体 (E-7,E-8 以及 E-9) 的 IR 光谱的图。

具体实施方式

[0047] 1 无机粉体

[0048] 本发明中,作为成为表面覆盖处理的对象的无机粉体,可举出以下的物质。

[0049] 可举出氧化钛、氧化铁、氧化锌、氧化铝、氧化锆、氧化硅、氧化镁、氧化铬等金属氧化物;碳酸镁、碳酸钙等碳酸盐;硅酸铝、硅酸镁、硅酸铝镁等硅酸盐,以及氢氧化铝、氢氧化镁、氢氧化铬、炭黑、云母、合成云母、绢云母、滑石、高岭土、碳化硅、钛酸钡、硫酸钡、膨润土、蒙脱石、氮化硼、普鲁士蓝、群青等。

[0050] 优选为金属氧化物,进一步优选为氧化钛和氧化铝。

[0051] 这里,所谓无机粉体也包含用上述那样的无机化合物覆盖表面的有机颜料等有机物粒子。

[0052] 由在表面不具有羟基等的材质构成的无机粉体时,可以预先将无机粉体的表面在含有氧的等离子体气氛中进行处理,或进行电晕处理来导入亲水性基团。作为亲水性基团,优选为羟基 (-OH),也可以为具有活泼氢的 -COOH、-CHO、=NH、-NH₂ 等官能团等。

[0053] 另外,为在表面不具有活泼氢的无机粉体时,也可以使选自 SiCl_4 、 SiHCl_3 、 SiH_2Cl_2 、 $\text{Cl}-(\text{SiCl}_2\text{O})_x-\text{SiCl}_3$ (式中, x 表示 0 或自然数) 中的至少一个化合物预先与该无机粉体的表面接触后,通过发生脱氯化氢反应,从而预先形成在表面具有活泼氢的二氧化硅基层层。

[0054] 无机粉体的粒径没有特别限制,为 5nm ~ 50000nm,优选为 10nm ~ 50000nm,更优选为 10nm ~ 5000nm。

[0055] 2 有机薄膜形成用溶液的制备

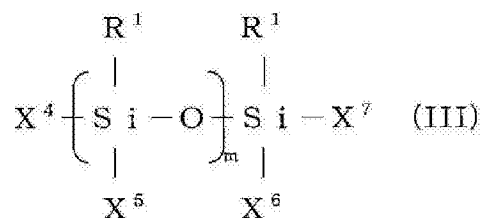
[0056] 本发明中使用的有机薄膜形成用溶液含有 (A) 式 (II) 表示的至少一种有机硅化

合物和 / 或式 (III) 表示的至少一种有机硅化合物、(B) 10ppm ~ 饱和浓度的水以及 (C) 有机溶剂。

[0057] $R^1Si(OH)_nX^3_{3-n}$ (II)

[0058] (式中, R^1 表示可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 30 的烷基, X^3 表示水解性基团, n 表示 1 ~ 3 中的任一整数。)

[0059]



[0060] (式中, 各 R^1 各自独立地表示与式 (II) 中的 R^1 相同的取代基, X^4 、 X^5 、 X^6 以及 X^7 各自独立地表示羟基或水解性基团, X^4 和 X^7 可以一起为氧原子而形成 Si 和氧原子交替键合的环。m 表示 1 ~ 3 中的任一整数。)

[0061] 式 (III) 表示的有机硅化合物相当于式 (II) 表示的有机硅化合物的低聚物。

[0062] 式 (II) 表示的有机硅化合物与式 (III) 表示的有机硅化合物的质量比可以在 100:0 ~ 0:100 的范围内适当地选择, 优选为 100:0 ~ 1:99。

[0063] 另外, 有机薄膜形成用溶液中可以进一步含有硅烷醇缩合催化剂。

[0064] 有机薄膜形成用溶液中的式 (II) 表示的有机硅化合物的含量为 0.01 质量%以上, 优选为 0.01 ~ 30 质量%, 更优选为 0.01 ~ 10 质量%, 进一步优选为 0.05 ~ 10 质量%。

[0065] 其中, 对于聚合度不同的有机硅化合物的存在和它们的比例, 例如可由 GPC (凝胶渗透色谱法) 中的峰位置和峰的面积比来求得。另外, 对于羟基的个数不同的有机硅化合物的存在和它们的比例, 例如可由 HPLC (高效液相色谱法) 的峰位置和存在比来求得。

[0066] 例如, 式 (II) 表示的化合物的 R^1 为十八烷基时, 可以使用十八烷基三甲氧基硅烷的标准溶液, 由 HPLC 的峰面积比来求得对应的式 (II) 表示的化合物的含量。

[0067] 通过使用式 (II) 表示的有机硅化合物, 有机硅化合物对无机粉体的反应率提高, 能够得到单分子膜的覆盖率优异的无机粉体。此时的无机粉体的覆盖率为 30% 以上, 更优选为 40% 以上, 进一步优选为 50% 以上, 特别优选为 60% 以上。

[0068] 覆盖率可以通过进行表面覆盖处理粉体的热分析测定而算出。

[0069] (1) 式 (II) 表示的有机硅化合物

[0070] 式 (II) 中的取代基的定义如下所述。

[0071] 作为 R^1 中的“碳原子数 1 ~ 30 的烷基”, 可举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、叔戊基、正己基、异己基、正庚基、正辛基、正癸基、正十四烷基、正十八烷基、正二十烷基、正二十四烷基、正二十八烷基等。优选为碳原子数 1 ~ 30 的直链烷基, 更优选为碳原子数 6 ~ 24 的直链烷基, 特别优选为碳原子数 12 ~ 24 的直链烷基。

[0072] 作为“可以具有取代基”中的“取代基”, 可举出甲氧基、乙氧基等碳原子数 1 ~ 6 的烷氧基; CF_3 、 C_2F_5 等碳原子数 1 ~ 3 的氟代烷基; CF_3O 、 C_2F_5O 等碳原子数 1 ~ 3 的氟代烷氧基; 苯基、萘基等芳基; 苯氧基、萘氧基等芳氧基; 甲基硫基、乙基硫基等碳原子数 1 ~ 6

的烷基硫基 ; 苯基硫基、萘基硫基等芳基硫基 ; 吡咯 -2- 基、咪唑 -2- 基、嘧啶 -2- 基等杂环基等。

[0073] 上述取代基优选位于 R^1 的末端。

[0074] 应予说明,“可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 30 的烷基”中的“碳原子数 1 ~ 30”不包含“可以具有取代基”的取代基中的碳原子数。

[0075] 作为 X^3 的水解性基团,只要是与水反应而发生分解的基团就没有特别限制,可举出碳原子数 1 ~ 6 的烷氧基 ; 酰基氧基 ; F、Cl、Br 等卤素原子等。

[0076] 作为碳原子数 1 ~ 6 的烷氧基,可举出甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、正己氧基等。

[0077] 作为酰基氧基,可举出乙酰氧基、丙酰氧基、正丙基羰基氧基、异丙基羰基氧基、正丁基羰基氧基等碳原子数 1 ~ 6 的烷基羰基氧基 ; 苯甲酰基氧基、萘基羰基氧基等芳基羰基氧基 ; 苄基羰基氧基、苯乙基羰基氧基等芳基烷基羰基氧基等。

[0078] 作为上述式 (II) 表示的化合物,例如,可举出以下所示的化合物。

[0079] (R^1 为不具有取代基的烷基的情况)

[0080] $CH_3Si(OCH_3)(OH)_2$ 、 $C_2H_5Si(OCH_3)(OH)_2$ 、 $C_3H_7Si(OCH_3)_2(OH)$ 、 $C_4H_9Si(OCH_3)_2(OH)$ 、 $C_4H_9Si(OCH_3)(OH)_2$ 、 $CH_3(CH_2)_5Si(OCH_3)(OH)_2$ 、 $CH_3(CH_2)_7Si(OCH_3)(OH)_2$ 、 $CH_3(CH_2)_9Si(OCH_3)_2(OH)$ 、 $CH_3(CH_2)_{11}Si(OCH_3)_2(OH)$ 、 $CH_3(CH_2)_{13}Si(OCH_3)_2(OH)$ 、 $CH_3(CH_2)_{15}Si(OH)_3$ 、 $CH_3(CH_2)_{17}Si(OCH_3)(OH)_2$ 、 $CH_3(CH_2)_{17}Si(OCH_3)_2(OH)$ 、 $CH_3(CH_2)_{19}Si(OCH_3)(OH)_2$ 、 $CH_3(CH_2)_{21}Si(OCH_3)(OH)_2$ 、 $CH_3(CH_2)_{17}Si(OH)_3$ 、 $CH_3(CH_2)_5SiCl(OH)_2$ 、 $CH_3(CH_2)_7SiCl(OH)_2$ 、 $CH_3(CH_2)_9SiCl_2(OH)$ 、 $CH_3(CH_2)_{15}Si(OH)_3$ 、 $CH_3(CH_2)_{17}SiCl(OH)_2$ 、 $CH_3(CH_2)_{17}SiCl_2(OH)$ 、 $CH_3(CH_2)_{21}SiCl(OH)_2$ 等。

[0081] (R^1 为具有取代基的烷基的情况)

[0082] $CF_3(CH_2)_{18}Si(OCH_3)_2(OH)$ 、 $CF_3(CF_2)(CH_2)_{18}Si(OCH_3)_2(OH)$ 、 $CF_3O(CH_2)_{18}Si(OCH_3)_2(OH)$ 、 $CF_3(CF_2)O(CH_2)_{18}Si(OCH_3)_2(OH)$ 、 $CH_3O(CH_2)_{18}Si(OCH_3)_2(OH)$ 、 $C_2H_5O(CH_2)_{18}Si(OCH_3)_2(OH)$ 、 $C_6H_5O(CH_2)_{18}Si(OCH_3)_2(OH)$ 、 $C_6H_5(CH_2)_{18}Si(OCH_3)_2(OH)$ 、 $CF_3(CH_2)_{18}Si(OCH_3)(OH)_2$ 、 $CF_3(CF_2)(CH_2)_{18}Si(OCH_3)(OH)_2$ 、 $CF_3O(CH_2)_{18}Si(OCH_3)(OH)_2$ 、 $CF_3(CF_2)O(CH_2)_{18}Si(OCH_3)(OH)_2$ 、 $CH_3O(CH_2)_{18}Si(OCH_3)(OH)_2$ 、 $C_2H_5O(CH_2)_{18}Si(OCH_3)(OH)_2$ 、 $C_6H_5O(CH_2)_{18}Si(OCH_3)(OH)_2$ 、 $C_6H_5(CH_2)_{18}Si(OCH_3)(OH)_2$ 、 $CF_3(CH_2)_{18}Si(OH)_3$ 、 $CF_3(CF_2)(CH_2)_{18}Si(OH)_3$ 、 $CF_3O(CH_2)_{18}Si(OH)_3$ 、 $CF_3(CF_2)O(CH_2)_{18}Si(OH)_3$ 、 $CH_3O(CH_2)_{18}Si(OH)_3$ 、 $C_2H_5O(CH_2)_{18}Si(OH)_3$ 、 $C_6H_5O(CH_2)_{18}Si(OH)_3$ 、 $C_6H_5(CH_2)_{18}Si(OH)_3$ 等。

[0083] 另外,这些化合物可以使用单独 1 种,或者组合 2 种以上使用。

[0084] (2) 式 (III) 表示的有机硅化合物

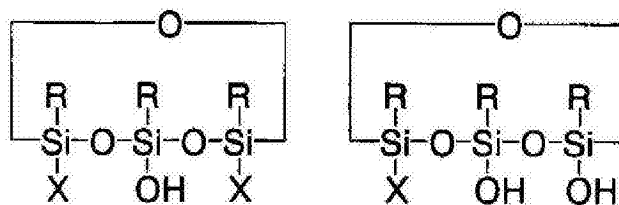
[0085] 式 (III) 中的取代基的定义如下所述。

[0086] R^1 表示与上述式 (II) 中的 R^1 相同的取代基,各 R^1 可以相同或不同。

[0087] X^4 、 X^5 、 X^6 及 X^7 中的水解性基团可举出与上述式 (II) 中的水解性基团相同的取代基。

[0088] 另外, X^4 和 X^7 一起为氧原子而形成 Si 和氧原子交替键合的环时,例如,是指具有以下结构的化合物。

[0089]



[0090] (3) 有机溶剂

[0091] 作为本发明中使用的有机溶剂,可举出醇系溶剂、烃系溶剂、氟化碳系溶剂以及硅酮系溶剂。优选为烃系溶剂、氟化碳系溶剂以及硅酮系溶剂,特别优选为烃系溶剂,进一步优选沸点为 100 ~ 250℃ 的烃系溶剂。

[0092] 具体而言,可举出乙醇、丙醇、异丙醇、正己烷、环己烷、苯、甲苯、二甲苯、石脑油、溶剂石脑油、石油醚、石油挥发油 (petroleum benzene)、异链烷烃、正链烷烃、十氢萘、工业汽油、煤油、轻石油等烃系溶剂; $\text{CBr}_2\text{ClCF}_3$ 、 $\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CCl}_3$ 、 $\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CHFC1}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHCl}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CBrFCBrF}_2$ 、 $\text{CClF}_2\text{CClFCF}_2\text{CCl}_3$ 、 $\text{Cl}(\text{CF}_2\text{CFC1})_2\text{Cl}$ 、 $\text{Cl}(\text{CF}_2\text{CFC1})_2\text{CF}_2\text{CCl}_3$ 、 $\text{Cl}(\text{CF}_2\text{CFC1})_3\text{Cl}$ 等氟碳化合物系溶剂, Frolinate (3M 公司制品)、Afulude (旭硝子公司制品) 等氟化碳系溶剂; 二甲基硅酮、苯基硅酮、烷基改性硅酮、聚醚硅酮等硅酮系溶剂。这些溶剂可以单独使用 1 种或者组合 2 种以上使用。

[0093] 4) 硅烷醇缩合催化剂

[0094] 本发明中使用的硅烷醇缩合催化剂是具有如下作用的催化剂,即,通过介由配位键或氢键等与作为式 (II) 表示的有机硅化合物或式 (III) 表示的有机硅化合物的原料的有机硅化合物 (后述的式 (IV) 表示的化合物) 的羟基或水解性基团部分相互作用,而使羟基或水解性基团活化,促进水解并且促进缩合。

[0095] 作为本发明的硅烷醇缩合催化剂,优选为金属氧化物、羧酸金属盐、羧酸酯金属盐、羧酸金属盐聚合物、羧酸金属盐螯合物、钛酸酯、钛酸酯螯合物、酸催化剂、金属醇盐类、金属醇盐类的部分水解产物等,更优选使用金属醇盐类、金属醇盐类的部分水解产物的至少 1 种。

[0096] 作为金属氧化物,没有特别限定,可优选例示选自钛、锆、铝、硅、锗、铟、锡、钽、铌、钨以及铅中的 1 种金属元素的氧化物。

[0097] 金属氧化物也可使用溶胶、凝胶、固体状等任意状态的金属氧化物。凝胶、溶胶的制造方法没有特别限定,例如以二氧化硅溶胶为例时,可例示对硅酸钠溶液进行阳离子交换的方法、将硅醇盐进行水解的方法等。特别优选在有机溶剂中稳定分散的溶胶,进而优选溶胶的粒径为 10 ~ 100nm 的范围,进一步优选为 10 ~ 20nm 的范围。溶胶的形状没有特别限定,可以使用球状、细长形状等任意形状的溶胶。

[0098] 具体而言,可例示甲醇二氧化硅溶胶、IPA-ST、IPA-ST-UP、IPA-ST-ZL、NPC-ST-30、DMAC-ST、MEK-ST、MIBK-ST、XBA-ST、PMA-ST (以上,均表示日产化学工业株式会社制有机二氧化硅溶胶的商品名。) 等。

[0099] 作为羧酸金属盐、羧酸酯金属盐、羧酸金属盐聚合物、羧酸金属盐螯合物、钛酸酯或者钛酸酯螯合物,可例示以下的化合物。

[0100] 乙酸亚锡、二月桂酸二丁基锡、二辛酸二丁基锡、二乙酸二丁基锡、二月桂酸二辛基锡、二辛酸二辛基锡、二乙酸二辛基锡、二辛酸亚锡、环烷酸铅、环烷酸钴、2-乙基己烯酸

铁、双(巯基乙酸辛酯)二辛基锡盐、马来酸酯二辛基锡盐、马来酸二丁基锡盐聚合物、巯基丙酸二甲基锡盐聚合物、双(乙酰乙酸)二丁基锡、双(乙酰月桂酸)二辛基锡、四乙氧基钛、四丁氧基钛、四异丙氧基钛、双(乙酰丙酮基)二丙氧基钛等。

[0101] 作为酸催化剂,可例示盐酸、硝酸、硼酸、氟硼酸等无机酸;碳酸;乙酸、甲酸、草酸、三氟乙酸、对甲苯磺酸、甲烷磺酸等有机酸;优选为 $pK_a \leq 0$ 的酸、全氟磺酸/PTFE 共聚物(H⁺型)(例如 DuPont 公司制 Nafion NR50(注册商标))、聚苯乙烯磺酸(例如, Rohm and Haas 公司制 Amber list 15(注册商标))等固体酸;进而可例示通过光照射而产生酸的光致酸发生剂,具体为二苯基碘鎓六氟磷酸盐、三苯基磷六氟磷酸盐等。

[0102] 作为金属醇盐类,没有特别限定,从能够得到透明性优异的有机薄膜等的理由出发,优选为选自钛、锆、铝、硅、锗、铟、锡、钽、铋、钨以及铅中的至少 1 种金属元素的醇盐类。

[0103] 金属醇盐类的烷氧基的碳原子数没有特别限定,从含有氧化物浓度、有机物的脱离容易性、获得容易性等观点出发,优选为碳原子数 1 ~ 4 的金属醇盐。

[0104] 作为本发明中使用的金属醇盐类的具体例,可举出 $Si(OCH_3)_4$ 、 $Si(OC_2H_5)_4$ 、 $Si(OC_3H_7-i)_4$ 、 $Si(OC_4H_9-t)_4$ 等硅醇盐; $Ti(OCH_3)_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4$ 、 $Ti(OC_3H_7-i)_4$ 、 $Ti(OC_4H_9)_4$ 等钛醇盐; $Ti[OSi(CH_3)_3]_4$ 、 $Ti[OSi(C_2H_5)_3]_4$ 等四(三烷基甲硅烷氧基)钛; $Zr(OCH_3)_4$ 、 $Zr(OC_2H_5)_4$ 、 $Zr(OC_3H_7)_4$ 、 $Zr(OC_4H_9)_4$ 等锆醇盐; $Al(OCH_3)_3$ 、 $Al(OC_2H_5)_3$ 、 $Al(OC_3H_7-i)_3$ 、 $Al(OC_4H_9)_3$ 等铝醇盐; $Ge(OC_2H_5)_4$ 等锗醇盐; $In(OCH_3)_3$ 、 $In(OC_2H_5)_3$ 、 $In(OC_3H_7-i)_3$ 、 $In(OC_4H_9)_3$ 等铟醇盐; $Sn(OCH_3)_4$ 、 $Sn(OC_2H_5)_4$ 、 $Sn(OC_3H_7-i)_4$ 、 $Sn(OC_4H_9)_4$ 等锡醇盐; $Ta(OCH_3)_5$ 、 $Ta(OC_2H_5)_5$ 、 $Ta(OC_3H_7-i)_5$ 、 $Ta(OC_4H_9)_5$ 等钽醇盐; $W(OCH_3)_6$ 、 $W(OC_2H_5)_6$ 、 $W(OC_3H_7-i)_6$ 、 $W(OC_4H_9)_6$ 等钨醇盐; $Zn(OC_2H_5)_2$ 等锌醇盐; $Pb(OC_4H_9)_4$ 等铅醇盐等。这些金属醇盐类可以单独使用 1 种或者组合 2 种以上使用。

[0105] 另外,本发明中,作为金属醇盐类,也可使用通过 2 种以上的金属醇盐类的反应而得的复合醇盐、1 种或 2 种以上的金属醇盐类与 1 种或 2 种以上的金属盐的反应而得的复合醇盐、以及它们的组合。

[0106] 作为通过 2 种以上的金属醇盐类的反应而得的复合醇盐,可例示通过碱金属元素或碱土类金属元素的醇盐与过渡金属元素的醇盐的反应而得的复合醇盐,通过第 3B 族元素的组合以络合盐的形式得到的复合醇盐等。

[0107] 作为其具体例,可举出 $BaTi(OR)_6$ 、 $SrTi(OR)_6$ 、 $BaZr(OR)_6$ 、 $SrZr(OR)_6$ 、 $LiNb(OR)_6$ 、 $LiTa(OR)_6$ 以及它们的组合, $LiVO(OR)_4$ 、 $MgAl_2(OR)_8$ 、 $(RO)_3SiOAl(OR')_2$ 、 $(RO)_3SiOTi(OR')_3$ 、 $(RO)_3SiOZr(OR')_3$ 、 $(RO)_3SiOB(OR')_2$ 、 $(RO)_3SiONb(OR')_4$ 、 $(RO)_3SiOTa(OR')_4$ 等硅醇盐与上述金属醇盐类的反应物及其缩聚物等。这里, R 和 R' 表示烷基等。

[0108] 作为通过 1 种或 2 种以上的金属醇盐类与 1 种或 2 种以上的金属盐的反应而得的复合醇盐,可例示通过金属盐与金属醇盐类的反应而得的化合物。

[0109] 作为金属盐,可例示氯化物、硝酸盐、硫酸盐、乙酸盐、甲酸盐、草酸盐等,作为金属醇盐类,可例示与上述金属醇盐类同样的化合物。

[0110] 金属醇盐类的部分水解产物是在将金属醇盐类完全水解之前获得的化合物,以低聚物的状态存在。

[0111] 作为金属醇盐类的部分水解产物的制造方法,可优选例示在有机溶剂中,使用相对于上述例示的金属醇盐类 0.5 ~ 小于 2.0 倍摩尔的水,在 -100°C 至有机溶剂回流温度的

范围内进行水解的方法。

[0112] 具体而言,可例示以下方法等:

[0113] (i) 在有机溶剂中,相对于金属醇盐类添加 0.5 ~ 小于 1.0 倍摩尔的水的方法,

[0114] (ii) 在有机溶剂中,在水解开始的温度以下,优选为 0℃ 以下,更优选为 -20 ~ -100℃ 的范围,相对于金属醇盐类添加 1.0 ~ 小于 2.0 倍摩尔的水的方法,

[0115] (iii) 通过在有机溶剂中控制水的添加速度的方法或使用向水中添加水溶性溶剂而使水浓度降低的水溶液的方法等,一边控制水解速度一边在室温下添加相对于金属醇盐类 0.5 ~ 小于 2.0 倍摩尔的水的方法。

[0116] 上述 (i) 的方法中,也可以在任意的温度下添加规定量的水后,在开始水解的温度以下,优选为 -20℃ 以下进一步追加水进行反应。

[0117] 金属醇盐类与水的反应也可以不使用有机溶剂而直接混合金属醇盐类和水来进行,但优选在有机溶剂中进行。具体而言,也可以采用如下方法进行,即,在金属醇盐类的有机溶剂溶液中添加用有机溶剂稀释过的水的方法,在悬浊或溶解有水的有机溶剂中添加金属醇盐类或其有机溶剂溶液的方法等任意方法,但优选前者的后添加水的方法。

[0118] 有机溶剂中的金属醇盐类的浓度只要在抑制急剧的发热且具有可搅拌的流动性的范围内,就没有特别限定,通常为 5 ~ 30 重量% 的范围。

[0119] 上述 (i) 的方法中的金属醇盐类与水的反应温度没有特别限制,通常为 -100 ~ +100℃ 的范围,优选为从 -20℃ 到使用的有机溶剂或通过水解而脱离的醇的沸点的温度范围。

[0120] 上述 (ii) 的方法中的水的添加温度取决于金属醇盐类的稳定性,只要是水解开始温度以下或者 0℃ 以下的温度就没有特别限定,根据金属醇盐类的种类,优选在 -50℃ ~ -100℃ 的温度范围进行向金属醇盐类中添加水。另外,也可以在低温下添加水,熟化一定时间后,在从室温到所使用的溶剂的回流温度下进行水解,进而进行脱水缩合反应。

[0121] 上述 (iii) 的方法中的金属醇盐类与水的反应可以通过如下方法控制水解速度来进行,即,所述方法是在即使不使用特殊的冷却装置也能够冷却的温度范围、例如从 0℃ 到室温的范围控制水的添加速度等温度以外的方法。也可以熟化一定时间后,在从室温到使用的溶剂的回流温度下进行水解,进而进行脱水缩合反应。

[0122] 作为使用的有机溶剂,优选在该有机溶剂中金属醇盐类的水解产物能够成为分散质进行分散的溶剂,由于能够在低温下进行用水处理金属系表面活性剂的反应,因此更优选水的溶解度大且在低温不凝固的溶剂。

[0123] 作为使用的有机溶剂的具体例,可举出甲醇、乙醇、异丙醇等醇系溶剂;二氯甲烷、氯仿、氯苯等卤代烃系溶剂;己烷、环己烷、苯、甲苯、二甲苯等烃系溶剂;四氢呋喃、二乙基醚、二噁烷等醚系溶剂;丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮等酮系溶剂;二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮等酰胺系溶剂;二甲基亚砷等亚砷系溶剂;甲基聚硅氧烷、八甲基环四硅氧烷、十甲基环五硅氧烷、甲基苯基聚硅氧烷等硅酮(日本特开平 9-208438 号公报等)等。

[0124] 这些溶剂可以单独使用 1 种或者混合 2 种以上使用。

[0125] 作为混合溶剂使用时,优选甲苯、二甲苯等烃系溶剂与甲醇、乙醇、异丙醇、叔丁醇等低级醇溶剂系的组合。作为此时的低级醇系溶剂,更优选异丙醇,叔丁醇等 2 级以上的醇

系溶剂。混合溶剂的混合比没有特别限制,但优选在体积比为 99/1 ~ 50/50 的范围使用烃系溶剂和低级醇系溶剂。

[0126] 使用的水只要是中性就没有特别限制,从得到杂质少、致密的有机薄膜的观出发,优选使用纯水、蒸馏水或离子交换水。

[0127] 水的使用量相对于上述金属醇盐类 1 摩尔为 0.5 ~ 小于 2.0 倍摩尔。

[0128] 另外,在金属醇盐类利用水进行的部分水解反应中,可以添加酸、碱或者分散稳定化剂。酸和碱只要是作为如下试剂起作用就没有特别限制,即,作为使凝结而产生的沉淀再次分散的消絮凝剂,作为用于使金属醇盐类水解、脱水缩合而制造胶体粒子等分散质的催化剂,以及作为所生成的分散质的分散剂。

[0129] 作为使用的酸,可举出盐酸、硝酸、硼酸、氟硼酸等无机酸;碳酸;乙酸、甲酸、草酸、三氟乙酸、对甲苯磺酸、甲烷磺酸等有机酸;二苯基碘~~磷~~六氟磷酸盐、三苯基~~磷~~六氟磷酸盐等通过光照射而产生酸的光致酸发生剂。

[0130] 作为使用的碱,可举出三乙醇胺、三乙基胺、1,8- 二氮杂双环 [5.4.0]-7- 十一碳烯、氨、二甲基甲酰胺、膦等。

[0131] 分散稳定化剂是具有使分散质在分散剂中稳定分散的效力的试剂,可举出消絮凝剂、保护胶体、表面活性剂等防凝结剂等。具体而言,可例示乙醇酸、葡萄糖酸、乳酸、酒石酸、柠檬酸、苹果酸、琥珀酸等多元羧酸;羟基羧酸;焦磷酸、三聚磷酸等磷酸;乙酰丙酮、乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯、乙酰乙酸正丙酯、乙酰乙酸异丙酯、乙酰乙酸正丁酯、乙酰乙酸仲丁酯、乙酰乙酸叔丁酯、2,4- 己烷 - 二酮、2,4- 庚烷 - 二酮、3,5- 庚烷 - 二酮、2,4- 辛烷 - 二酮、2,4- 壬烷 - 二酮、5- 甲基 - 己烷二酮等对金属原子具有强螯合能力的多齿配体化合物;Solisperse3000、9000、17000、20000、24000(以上,Zeneca 公司制),Disperbyk-161、-162、-163、-164(以上,BYK Chemie 公司制)等脂肪族胺系,氢化硬脂酸系、聚酯胺;二甲基聚硅氧烷·甲基(聚甲硅烷氧基亚烷基)硅氧烷共聚物、三甲基甲硅烷氧基硅酸、羧基改性硅油、胺改性硅酮等(日本特开平 9-208438 号公报、日本特开 2000-53421 号公报等)硅酮化合物等。

[0132] 如上述那样得到的部分水解产物成为具有如下性质的分散质:在有机溶剂中,在不存在酸、碱和 / 或分散稳定化剂的条件下,不凝聚而稳定地分散。这种情况下,所谓分散质是指在分散系中分散的微细粒子,具体可例示胶体粒子等。

[0133] 这里,所谓不凝聚而稳定地分散的状态,是表示在有机溶剂中不存在酸、碱和 / 或分散稳定化剂的条件下水解产物的分散质不会凝结而分离成非均质的状态,优选表示透明且均质的状态。

[0134] 另外,透明是指可见光的透射率高的状态,具体而言,是指用在使分散质的浓度以氧化物换算计为 0.5 质量%、使石英比色池的光路长为 1cm、使对照试样为有机溶剂、使光的波长为 550nm 的条件下测定的分光透射率表示时,表示优选透射率为 80 ~ 100% 的状态。

[0135] 部分水解产物的分散质的粒径没有特别限定,但为了得到可见光的高透射率,通常为 1 ~ 100nm,优选为 1 ~ 50nm,更优选为 1 ~ 10nm 的范围。

[0136] 硅烷醇缩合催化剂的使用量只要是对形成的有机薄膜的物性没有影响的量,就没有特别限制,相对于有机硅烷化合物 1 摩尔以氧化物换算的摩尔数计,通常为 0.0001 ~ 1 摩尔,优选为 0.0001 ~ 0.2 摩尔。

[0137] (4) 有机薄膜形成用溶液的制备方法

[0138] 本发明的有机薄膜形成用溶液例如可以按以下的方法制作。

[0139] 1) 制法 1

[0140] 制法 1 是在有机溶剂中通过使混合式 (IV) 表示的有机硅化合物和硅烷醇缩合催化剂而得的有机薄膜形成用溶液与基板接触而在上述基板表面形成有机薄膜的有机薄膜形成方法。

[0141] $R^2SiX^8_3$ (IV)

[0142] (式中, R^2 表示与上述式 (II) 中的 R^1 相同的取代基, X^8 表示羟基或水解性基团)。

[0143] 有机硅化合物通过硅烷醇缩合催化剂被水解和 / 或缩合, 形成上述式 (II) 表示的有机硅化合物以及根据情况形成式 (III) 表示的有机硅化合物。

[0144] 作为式 (IV) 表示的有机硅化合物的具体例, 可例示以下的化合物。

[0145] (R^2 为无取代烷基并且 X^8 为水解性基团的化合物的例子)

[0146] $CH_3Si(OCH_3)_3$ 、 $C_2H_5Si(OCH_3)_3$ 、 $C_3H_7Si(OCH_3)_3$ 、 $C_4H_9Si(OCH_3)_3$ 、 $CH_3(CH_2)_5Si(OCH_3)_3$ 、 $CH_3(CH_2)_7Si(OCH_3)_3$ 、 $CH_3(CH_2)_9Si(OCH_3)_3$ 、 $CH_3(CH_2)_{11}Si(OCH_3)_3$ 、 $CH_3(CH_2)_{13}Si(OCH_3)_3$ 、 $CH_3(CH_2)_{15}Si(OCH_3)_3$ 、 $CH_3(CH_2)_{17}Si(OCH_3)_3$ 、 $CH_3(CH_2)_{19}Si(OCH_3)_3$ 、 $CH_3(CH_2)_{21}Si(OCH_3)_3$ 、 $CH_3(CH_2)_9Si(OCH_2CH_3)_3$ 、 $CH_3(CH_2)_{17}Si(OCH_2CH_3)_3$ 、 $CH_3(CH_2)_9SiCl_3$ 、 $CH_3(CH_2)_{17}SiCl_3$ 、 $CH_3(CH_2)_{21}SiCl_3$ 等。

[0147] (R^2 具有取代基并且 X^8 为水解性基团的化合物的例子)

[0148] $CF_3(CH_2)_{18}Si(OCH_3)_3$ 、 $CF_3(CF_2)(CH_2)_{18}Si(OCH_3)_3$ 、 $CF_3O(CH_2)_{18}Si(OCH_3)_3$ 、 $CF_3(CF_2)O(CH_2)_{18}Si(OCH_3)_3$ 、 $CH_3O(CH_2)_{18}Si(OCH_3)_3$ 、 $C_2H_5O(CH_2)_{18}Si(OCH_3)_3$ 、 $C_6H_5O(CH_2)_{18}Si(OCH_3)_3$ 、 $C_6H_5(CH_2)_{18}Si(OCH_3)_3$ 、 $CF_3(CH_2)_{18}Si(Cl_3)_3$ 、 $CF_3(CF_2)(CH_2)_{18}Si(Cl_3)_3$ 、 $CF_3O(CH_2)_{18}Si(Cl_3)_3$ 、 $CF_3(CF_2)O(CH_2)_{18}Si(Cl_3)_3$ 、 $CH_3O(CH_2)_{18}Si(Cl_3)_3$ 、 $C_2H_5O(CH_2)_{18}Si(Cl_3)_3$ 、 $C_6H_5O(CH_2)_{18}Si(Cl_3)_3$ 、 $C_6H_5(CH_2)_{18}Si(Cl_3)_3$ 等。

[0149] 作为式 (IV) 表示的有机硅化合物, 优选为十八烷基三甲氧基硅烷等。

[0150] 该有机薄膜形成用溶液含有规定量的水分, 该水分量根据无机粉体、有机硅化合物、硅烷醇缩合催化剂、有机溶剂等的种类而决定。具体而言, 是不阻碍对无机粉体的化学吸附、能够制造致密的单分子膜、式 (IV) 表示的有机硅烷化合物的损失量小、在催化剂不失活的范围内并且足以对膜的形成进行促进活化的量以上。

[0151] 足以对有机薄膜的形成进行促进活化的量是指例如利用浸渍法使上述溶液与基板接触时, 接触时间在 10 分钟以内, 优选为 5 分钟以内, 能够一次且在无机粉体整面形成致密且均质的有机薄膜的程度。

[0152] 作为水分含量, 优选从 10ppm 以上到有机溶剂的饱和水分量的范围。饱和水分量根据溶剂而不同, 因此根据使用的溶剂来适当决定范围。

[0153] 这里示出的水分量表示采取有机薄膜形成用溶液的一部分用卡尔费休法测定的值, 只要是用采用该方法原理的装置测定的值, 则对测定装置没有特别限定。有机薄膜形成用溶液为均匀的情况下, 表示从均匀的溶液采取一部分测定的值; 成为有机溶剂层和水分层 2 层的情况下, 表示从有机溶剂层采取一部分测定的值; 水分层在有机溶剂中分散而不可分离的状态时, 表示直接采取该分散液测定的值。

[0154] 作为将有机薄膜形成用溶液中的水分含量设为规定范围内的方法, 具体而言, 可例示:

[0155] (a) 与有机薄膜形成用溶液接触地设置水层的方法,

[0156] (b) 在有机薄膜形成用溶液中使含有水的保水性物质共存的方法,

[0157] (c) 使有机薄膜形成用溶液与含有水分的气体接触的方法,

[0158] (d) 适当地添加水的方法等。

[0159] 这些方法可以单独使用,也可以组合 2 以上使用。

[0160] 上述 (a) ~ (d) 的方法中,只要使用的水为中性就没有特别限制,优选使用纯水或蒸馏水。另外,使用的有机溶剂可以为无水的溶剂,也可以为预先含有一定量的水分的溶剂。

[0161] 2) 制法 2

[0162] 使用的硅烷醇缩合催化剂为酸催化剂时,可以使式 (IV) 表示的有机硅烷化合物在脂肪族醚系溶剂或脂肪族酮系溶剂中,在水和酸的存在下发生水解和缩合反应,将得到的溶液用有机溶剂稀释而得到有机薄膜形成用溶液。

[0163] 用于水解和缩合反应的水的量相对于式 (IV) 表示的有机硅烷化合物 1 摩尔为 0.1 ~ 20 摩尔,优选为 0.5 摩尔 ~ 6 摩尔,进一步优选为 1 ~ 4 摩尔。

[0164] 水解和缩合反应的反应温度为 0℃ ~ 溶剂的沸点,反应时间为 1 小时 ~ 100 天。

[0165] 作为硅烷醇缩合催化剂的酸的使用量,酸为无机酸或有机酸时,相对于式 (IV) 表示的有机硅烷化合物 1 摩尔,为 0.01 毫摩尔 ~ 1 摩尔,为固体酸时,相对于式 (IV) 表示的有机硅烷化合物,可使用 0.05 ~ 20 质量%。

[0166] 作为水解和缩合反应时使用的脂肪族醚系溶剂或脂肪族酮系溶剂,优选四氢呋喃、四氢吡喃、环戊基甲基醚、1,2-二乙氧基乙烷等脂肪族醚或甲基异丁基酮等脂肪族酮。其中,优选为脂环式醚,特别优选为四氢呋喃、四氢吡喃。稀释用的有机溶剂优选为烃系溶剂、氟化碳系溶剂以及硅酮系溶剂。

[0167] 3) 制法 3

[0168] 制法 3 是在第 1 工序中制作有机薄膜形成用辅助剂,在第 2 工序中混合该有机薄膜形成用辅助剂和式 (IV) 表示的有机硅化合物而得到有机薄膜形成溶液的方法。

[0169] 第 1 工序有机薄膜形成用辅助剂的制备

[0170] 有机薄膜形成用辅助剂可使式 (IV) 表示的有机硅化合物与硅烷醇缩合催化剂反应而得到。

[0171] 更具体而言,有机薄膜形成用辅助剂可以通过在催化剂的存在下在有机溶剂中用水进行处理式 (IV) 表示的有机硅化合物来制备。

[0172] 本发明中,在上述有机薄膜形成用辅助剂中,优选相对于催化剂 1 摩尔含有 0.5 ~ 8.0 摩尔的上述式 (IV) 表示的有机硅化合物,更优选含有 1.5 ~ 5.0 摩尔。

[0173] 作为在有机溶剂中在催化剂的存在下用水处理上述式 (IV) 表示的有机硅化合物的方法,可举出在含有式 (IV) 表示的有机硅化合物和催化剂的有机溶剂溶液中添加水的方法等。

[0174] 使用的水相对于式 (IV) 表示的有机硅化合物 1 摩尔为 0.01 ~ 5.0 摩尔,优选为 0.1 ~ 2.0 摩尔。

[0175] 作为有机薄膜形成用辅助剂的制备中使用的有机溶剂,可使用上述有机溶剂。

[0176] 反应温度为 0 ~ 100℃,优选为 20℃ ~ 70℃。用于制备有机薄膜形成用辅助剂的

反应时间为 1 小时～10 天,优选为 1 小时～3 天。

[0177] 第 2 工序有机薄膜形成用溶液的制备

[0178] 第 2 工序中,通过搅拌式 (IV) 表示的有机硅化合物、有机溶剂、有机薄膜形成用辅助剂以及所需的水的混合物来制作有机薄膜形成用溶液。

[0179] 式 (IV) 表示的有机硅化合物可以与制作有机薄膜形成用辅助剂时使用的化合物相同,也可以不同。

[0180] 本发明的有机薄膜形成用溶液的制备中使用的有机薄膜形成用辅助剂的使用量只要是对形成的有机薄膜的物性没有影响的量,就没有特别限制,相对于新混合的式 (IV) 表示的有机硅化合物 1 摩尔,以氧化物换算的摩尔数计,通常为 0.001～1 摩尔,优选为 0.001～0.2 摩尔。

[0181] 本发明的有机薄膜形成用溶液,更具体而言,可举出 (a) 在含有上述有机薄膜形成用辅助剂和式 (IV) 表示的有机硅化合物的有机溶剂溶液中添加水的方法, (b) 在式 (IV) 表示的有机硅化合物与水的混合溶液中添加上述有机薄膜形成用辅助剂的方法等。

[0182] 作为有机溶剂,可使用与有机薄膜形成用辅助剂的制备时使用的有机溶剂相同的溶剂。

[0183] 上述式 (IV) 表示的有机硅化合物、有机溶剂、有机薄膜形成用辅助剂以及水的混合物的搅拌温度通常为 0℃～100℃,优选为 20℃～70℃。搅拌时间通常从数分钟到数小时。

[0184] 另外,在这种情况下,为了得到均匀的有机薄膜形成用溶液,还优选实施超声波处理。

[0185] 有时在制备的有机薄膜形成用溶液中生成包括金属氧化物等的析出物,但为了得到没有杂质的致密的单分子的有机薄膜,优选在这里事先将这些析出物等杂质除去。析出物可通过过滤、倾析等操作简便地除去。

[0186] 有机薄膜形成用溶液的水分含量为 10ppm～对有机溶剂的饱和浓度,优选为 50～3000ppm,更优选为 50～1000ppm,进一步优选为 100～1000ppm 的范围。

[0187] 作为将上述有机薄膜形成用溶液的水分含量调整到或保持在规定量范围内的方法,可举出 (i) 与上述有机薄膜形成用溶液接触地设置水层的方法, (ii) 使含有水分的保水性物质共存的方法, (iii) 吹入含有水分的气体的方法等。

[0188] 4) 制法 4

[0189] 制法 3 的第 2 工序中,搅拌式 (IV) 表示的有机硅化合物、有机溶剂、有机薄膜形成用辅助剂以及根据所希望的水的混合物时,可以以使有机薄膜形成用辅助剂制作时使用的式 (IV) 表示的有机硅化合物 (a) 与第 2 工序中新加入的式 (IV) 表示的有机硅化合物 (b) 的总计量成为 0.1 重量%～80 重量%、优选为 0.5～50 重量%的方式进行混合后制作含有羟基的溶液,将其用上述有机溶剂稀释而得到最终的有机薄膜形成用溶液。

[0190] 制作有机薄膜形成用辅助剂时使用的式 (IV) 表示的有机硅化合物 (a) 与第 2 工序中新加入的式 (IV) 表示的有机硅化合物 (b) 的、在制作含有羟基的溶液时的使用比以重量比计为 1:10～50000,优选为 1:150～20000,搅拌温度为 0℃～100℃,优选为 20℃～70℃,搅拌时间为 1 小时～100 天,优选为 1 小时～14 天。用有机溶剂稀释含有羟基的溶液时的稀释率为 1.0～200 倍,优选为 1.5～200 倍,进一步优选为 1.5～100 倍,更优选

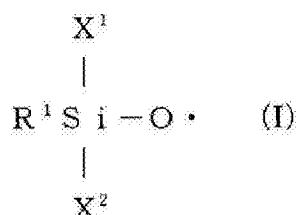
为 1.5 ~ 50 倍。用于制作含有羟基的溶液的其他条件可使用与制作有机薄膜形成用辅助剂同样的条件。

[0191] 特别是以制法 3 和 4 制成的本发明的有机薄膜形成用溶液,是适于得到单分子膜的覆盖率优异的无机粉体的溶液。

[0192] 3 在无机粉体表面形成有机薄膜

[0193] 通过使如上述那样得到的有机薄膜形成用溶液与无机粉体接触,能够得到被由式 (I) 表示的至少一种构成单元形成的单分子膜覆盖的、且该单分子膜的至少一部分具有结晶性的无机粉体。

[0194]



[0195] (式中, R^1 表示可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 30 的烷基, X^1 和 X^2 各自独立地表示羟基、 OR^2 或 $\text{O}-\text{Si}$ 键中任一个, $\cdot$ 表示与无机粉体侧的原子的键合位置。)

[0196] 此外,式 (I) 的 $\text{O} \cdot$ 的氧原子可以为来自无机粉体的氧原子,也可以是例如来自式 (II) 或式 (III) 表示的有机硅烷化合物的氧原子。

[0197] 上述“被单分子膜覆盖的无机粉体”是指无机粉体的至少一部分被覆盖的无机粉体,无机粉体的覆盖率优选为 30% 以上,更优选为 40% 以上,进一步优选为 50% 以上,特别优选为 60% 以上。

[0198] 覆盖率可以通过进行表面覆盖处理粉体的热分析测定而算出。

[0199] 另外,“单分子膜的至少一部分具有结晶性的无机粉体”是指覆盖无机粉体的单分子膜的至少一部分为结晶性,优选单分子膜的全部为结晶性。

[0200] 在本发明的有机薄膜形成方法中,优选将上述有机薄膜形成用溶液所含的水分含量保持在规定的范围内,将上述有机薄膜形成用溶液中的水分量保持在 10ppm ~ 饱和浓度,优选保持在 50 ~ 3000ppm,更优选保持在 50 ~ 1000ppm,进一步优选保持在 100 ~ 1000ppm 的范围。

[0201] 使本发明的有机薄膜形成用溶液与无机粉体表面接触的方法没有特别限制,可使用公知的方法。具体而言,可举出浸渍法、喷雾法等,其中优选浸渍法。

[0202] 本发明的有机薄膜形成用溶液与无机粉体表面接触的温度只要是本发明溶液保持稳定性的温度范围,就没有特别限制。通常,可在从室温到制备溶液所使用的溶剂的回流温度的范围内进行,优选为 15℃ ~ 100℃,更优选为 15℃ ~ 70℃。为了成为适于接触的温度,可以加热本发明溶液,也可以加热无机粉体本身。

[0203] 另外,为了促进膜形成也可以使用超声波。与无机粉体表面接触的工序可以一次长时间进行,也可以分多次进行短时间的接触。

[0204] 使本发明的有机薄膜形成用溶液与无机粉体表面接触后,为了除去附着在膜表面的多余的试剂、杂质等,也可以设置清洗工序。通过设置清洗工序,更能够控制膜厚。清洗方法只要是能够除去表面的附着物的方法,就没有特别限制。具体而言,可举出使基板浸渍

在能够溶解所使用的式 (IV) 表示的有机硅化合物的溶剂中的方法 ; 在真空中或在常压下放置于大气中使其蒸发的方法 ; 吹送干燥氮气等不活泼气体将其吹飞的方法 ; 等。

[0205] 使本发明的有机薄膜形成用溶液与无机粉体表面接触或清洗之后, 为了使形成在无机粉体表面上的膜稳定, 优选对无机粉体进行加热。加热的温度可以根据无机粉体、所形成的有机薄膜的稳定性等适当地选择。

[0206] 若本发明的有机薄膜形成用溶液与无机粉体表面接触, 则上述溶液中的式 (II) 和式 (III) 表示的有机硅化合物吸附在无机粉体表面, 形成薄膜。式 (II) 和式 (III) 表示的有机硅化合物吸附在无机粉体表面的详细机理尚不明确, 但为在表面具有活泼氢的无机粉体的情况下, 可以认为是如下机理。即, 在有机薄膜形成用溶液中, 式 (II) 和式 (III) 表示的有机硅化合物的羟基与无机粉体表面的活泼氢反应而形成薄膜, 所述薄膜与基板形成牢固的化学键。该薄膜是与基板的活泼氢反应而形成的, 是单分子膜。

[0207] 由本发明的有机薄膜形成方法形成的单分子膜是至少一部分为结晶性的膜。单分子膜为结晶性可以通过使用薄膜 X 射线衍射装置或 IR 分析装置测定单分子膜来进行确认。

[0208] 通过本发明的有机薄膜形成方法形成的单分子膜的膜厚是与所使用的有机硅烷化合物的取代基 R^1 的链长几乎相等的厚度。

[0209] 通过本发明的有机薄膜形成方法形成的单分子膜为化学吸附膜, 作为化学吸附膜, 可例示通过金属 - 氧键而共价键合的单分子膜。

[0210] 通过本发明的有机薄膜形成方法形成的单分子膜优选为自组装膜。这里所谓自组装膜是指没有来自外部的强制力而形成有序的结构膜。形成自组装膜的分子可由式 (II) 和式 (III) 表示的有机硅化合物得到。式 (II) 和式 (III) 表示的有机硅化合物的分子在自组装膜形成用溶液中被溶剂溶剂化而不单独存在, 几个分子聚集而形成集合体。

[0211] 集合体的形态有以下形态 : 分子在疏水性部分之间或者在亲水性部分之间通过分子间力、配位键或者氢键等集合的形态 ; 形成膜的分子通过共价键键合而集合的形态 ; 水等其他介质作为核或中介形成胶束等的形态 ; 或者将它们组合而成的形态等。

[0212] 集合体的形状没有特别限定, 可以是球状、链状、带状等任意形状。

[0213] 另外, 集合体的 ζ 电位 (界面动电位) 的值优选大于相同溶剂中的基板的 ζ 电位的值。特别优选集合体的 ζ 电位为正, 基板的 ζ 电位为负。若使用形成具有这样的 ζ 电位值的集合体的自组装膜形成用溶液, 则能够制造具有结晶性的致密的单分子膜。

[0214] 实施例

[0215] 以下, 通过实施例进一步详细说明本发明, 但本发明并不限于下述实施例。

[0216] (1) 有机薄膜形成用溶液的制备

[0217] 1) 有机薄膜形成用溶液 (1) 的制备

[0218] 在 200ml 的四口烧瓶中, 在室温下投入十八烷基三甲氧基硅烷 (Gelest 公司制 : 纯度 95%) 16.1g (43.0mmol), 加入四异丙氧基钛 (日本曹达制) 4.6g (16.4mmol), 加入甲苯 77.6g。

[0219] 在该溶液中加入蒸馏水 1.7g, 在室温下反应 24 小时, 得到溶液 A。

[0220] 接着, 在 1000ml 的四口烧瓶中, 在室温下投入十八烷基三甲氧基硅烷 (以下, 也称为 ODS) 78.9g (200mmol), 加入 0.16g 上述溶液 A, 加入 419g 甲苯进行稀释。

[0221] 在该溶液中加入蒸馏水 3.7g, 在室温下反应 10 天, 得到溶液 B。

[0222] 对该溶液 B 进行 GPC 分析,结果为单体 :58.6%、二聚体 :3.7%、三聚体 :3.3%、四聚体 :34.4% (相对面积比)。

[0223] 其后,在 1000mL 的四口烧瓶中,在室温下投入 20g 上述溶液 B,加入甲苯 480g 进行稀释,得到有机薄膜形成溶液 (1)。进行 HPLC 分析,结果单体的水解物 (相当于式 (II)) 在有机薄膜形成溶液中为 0.07%。

[0224] 2) 有机薄膜形成溶液 (2) 的制备

[0225] 在 1000ml 的四口烧瓶中,在室温下投入 ODS(Gelest 公司制:纯度 95%)80g(0.20mol)、THF 410g 和纯水 0.53g(0.5mol) 并使之溶解。

[0226] 在该溶液中加入固体酸催化剂 (Nafion)1.0g 进行搅拌,在室温下反应 2 天,得到溶液 C。对该溶液 C 进行 GPC 分析,结果为单体 :6.3%、二聚体 :41.1%、三聚体 :39.7%、四聚体以上 :12.9% (相对面积比)。HPLC 分析的结果是单体的水解物 (相当于式 (II)) 在有机薄膜形成溶液中为 0.1%。

[0227] (2) 表面覆盖处理粉体的制作

[0228] 1) 表面覆盖处理粉体的制作 (其 1)

[0229] 使用上述制备的有机薄膜形成用溶液 (1),按以下方式对由表 1 中记载的无机粉体构成的粉体进行处理,得到表面覆盖处理粉体 E-1 ~ E-4。

[0230] 在 900mL 的蛋黄酱瓶中投入粉体 100g 和上述有机薄膜形成用溶液 (1)400g,使粉末的浆料浓度为 20wt%。接着,在蛋黄酱瓶中加入搅拌片,在室温下,通过磁力搅拌器以 400r.p.m. 搅拌 3 小时。

[0231] 搅拌结束后,使用桐山漏斗进行减压过滤处理,滤出固体。对桐山漏斗上滤出的固体流过清洗溶剂 (JX NIPPON OIL&ENERGY'S 公司制 NS Clean 100)300g,再次进行减压过滤处理,滤出固体。将湿状的固体在 90-100℃、真空泵减压下 (1kPa 以下) 减压干燥约 7 小时,得到表面覆盖处理粉体。

[0232] 2) 表面覆盖处理粉体的制作 (其 2)

[0233] 2-1) 在 5000mL 的四口烧瓶中加入甲苯 1200g、平均粒径 31nm 的氧化铝 (CIK Nanotech 公司制、NanoTek Al_2O_3 、比表面积 $51.9 (\text{m}^2/\text{g})$)300g,充分搅拌。其后,投入 120g 上述有机薄膜形成用溶液 (2),搅拌 3 小时。其后,用离心分离机分离固体成分,用甲苯将分离的固体成分再分散而清洗,用离心分离进行固体成分分离。将该清洗操作进行数次。

[0234] 清洗后分离的固体成分在 50-100℃、真空泵减压下 (1kPa 以下) 减压干燥约 7 小时,得到表面覆盖处理粉体 E-5。

[0235] 2-2) 在 5000mL 的四口烧瓶中加入甲苯 1200g、平均粒径 109nm 的氧化铝 (大明化学工业公司制、DIMICRON(TM-D)、比表面积 $13.8 (\text{m}^2/\text{g})$)300g,充分搅拌。其后,投入 40g 上述有机薄膜形成用溶液 (2),搅拌 3 小时。其后,用离心分离机分离固体成分,将分离的固体成分用甲苯再分散而清洗,用离心分离进行固体成分分离。将该清洗操作进行数次。

[0236] 清洗后分离的固体成分在 50-100℃、真空泵减压下 (1kPa 以下) 减压干燥约 7 小时,得到表面覆盖处理粉体 E-6。

[0237] 2-3) 在 5000mL 的四口烧瓶中加入甲苯 2400g、平均粒径 $1 \mu\text{m}$ 的氧化铝 (α -Alumina, 1-2 μm 、研磨用 (和光纯药、013-23115))600g,充分搅拌。其后,投入 41g 上述有机薄膜形成用溶液 (2),搅拌 3 小时。其后,用离心分离机分离固体成分,将分离的固体

成分用甲苯再分散而清洗,利用减压过滤进行固体成分分离。

[0238] 清洗后分离的固体成分在 50-100℃、真空泵减压下 (1kPa 以下) 减压干燥约 7 小时,得到表面覆盖处理粉体 E-7。

[0239] 2-4) 在 2000mL 的四口烧瓶中投入上述有机薄膜形成用溶液 (1) 1000g,加入平均粒径 31nm 的氧化铝 (CIK Nanotech 公司制、NanoTek Al_2O_3 、比表面积 $51.9(\text{m}^2/\text{g})$) 10g,搅拌 24 小时。

[0240] 其后,用离心分离机分离固体成分,用甲苯将分离的固体成分再分散而清洗,用离心分离进行固体成分分离。将该清洗操作进行数次。

[0241] 清洗后分离的固体成分在 50-100℃、真空泵减压下 (1kPa 以下) 减压干燥约 7 小时,得到表面覆盖处理粉体 E-8。

[0242] 2-5) 在 1000mL 的四口烧瓶中投入上述有机薄膜形成用溶液 (1) 500g,加入平均粒径 109nm 的氧化铝 (大明化学工业公司制、DIMICRON(TM-D)、比表面积 $13.8(\text{m}^2/\text{g})$) 10g,搅拌 24 小时。

[0243] 其后,用离心分离机分离固体成分,将分离的固体成分用甲苯再分散而清洗,用离心分离进行固体成分分离。将该清洗操作进行数次。

[0244] 清洗后分离的固体成分在 50-100℃、真空泵减压下 (1kPa 以下) 减压干燥约 7 小时,得到表面覆盖处理粉体 E-9。

[0245] 2-6) 在 900mL 的蛋黄酱瓶中投入平均粒径 300nm 的氧化铝 (住友化学制 AKP-30 比表面积 $7.5(\text{m}^2/\text{g})$) 100g 和上述有机薄膜形成用溶液 (1) 400g,使粉末的浆料浓度为 20wt%。接着,在蛋黄酱瓶中加入搅拌片,在室温下,通过磁力搅拌器以 400r. p. m. 搅拌 3 小时。

[0246] 搅拌结束后,使用桐山漏斗进行减压过滤处理,滤出固体。对桐山漏斗上滤出的固体流过清洗溶剂 (JX NIPPON OIL&ENERGY'S 公司制 NS Clean 100) 300g,再次进行减压过滤处理,滤出固体。将湿状的固体在 90-100℃、真空泵减压下 (1kPa 以下) 减压干燥约 7 小时,得到表面覆盖处理粉体 E-10。

[0247] (3) 表面覆盖处理粉体的测定

[0248] 1) 对于在 (2) 中得到的表面覆盖处理粉体 E-1 ~ E-4 以及作为比较的无处理粉体 R-1 ~ R-4 分别进行以下测定。

[0249] 1-1) 比表面积 (基于 N_2 气体吸附的比表面积测定)

[0250] 测定装置:高速比表面积·细孔径分布测定装置 NOVA-1200 (Quanachrome. Co 制)

[0251] 前处理条件:将测定试样加入测定池中,在 100℃ (真空下) 脱气 60 分钟。

[0252] 测定原理:定容法 (空白校正型)

[0253] 检测法:相对压力:利用压力传感器测定的样品池内的吸附平衡压力与饱和蒸气压的比

[0254] 吸附气体量:由利用压力传感器的压力检测和利用热敏电阻的歧管温度检测计算理想气体的注入气体量

[0255] 吸附气体:氮气

[0256] 池尺寸:小球池 1.8cm^3 (轴杆外径 9mm)

[0257] 测定项目: $P/P_0 = 0.1, 0.2, 0.3$ 的吸附侧 3 点

- [0258] 解析项目 : 利用 BET 多点测定的比表面积
- [0259] 测定次数 : 替换试样测定 2 次
- [0260] 1-2) 中值粒径 (利用激光衍射 / 散射法进行的粒度分布测定)
- [0261] 测定装置 : 激光衍射 / 散射式粒径分布测定装置
- [0262] 前处理条件 : 在超声波浴槽中照射 30 分钟超声波。
- [0263] 测定方法 : 将分散剂加入测定池中进行空白测定后, 加入经前处理的试样溶液进行测定
- [0264] 测定模式 : 手动流量式池测定
- [0265] 测定范围 : $0.01 \sim 3000 \mu\text{m}$
- [0266] 分散剂 : 乙醇
- [0267] 相对折射率 : 试样折射率 / 分散剂折射率
- [0268] 测定次数 : 替换试样测定 2 次
- [0269] 1-3) 松散表观比重
- [0270] (1) 在振动台设置筛网等附属部件。
- [0271] (2) 在内容积为 100cc 的烧杯中轻轻装满粉体。
- [0272] (3) 将刮刀垂直立起, 刮平粉体表面, 测定重量。
- [0273] (4) 粉体的重量 $[\text{g}]/100[\text{cc}] =$ 松散表观比重 $[\text{g/cc}]$ 。
- [0274] 1-4) 紧实表观比重
- [0275] (1) 在振动台上设置筛网等附属部件。
- [0276] (2) 在内容积为 100cc 的烧杯中边振动边加入粉体。
- [0277] (3) 振动开始而粉体被压缩则追加粉体。实施振动 (叩敲) 次数 180 次。
- [0278] (4) 振动结束后, 将刮刀垂直立起, 刮去多余的粉体, 测定重量。
- [0279] (5) 粉体的重量 $[\text{g}]/100[\text{cc}] =$ 紧实表观比重 $[\text{g/cc}]$ 。
- [0280] 1-5) 休止角
- [0281] (1) 在振动台上设置筛网等附属部件。
- [0282] (2) 将适当量的测定用粉体轻轻加到筛网上。
- [0283] (3) 以振动模式使粉体从筛网上部的漏斗流出, 休止角达到恒定的状态后停止流出粉体。
- [0284] (4) 安装附属的量角器支架, 在堆积的粉体的脊线以使量角器的直线部平行的方式移动量角器并读取刻度。
- [0285] 1-6) 压缩率
- [0286] (1) 压缩率 C 按次式计算。
- [0287] (2) $C = 100 \times (P-A) / P [\%]$ A : 松散表观比重, P : 紧实表观比重
- [0288] 注) 1-3) ~ 1-6) 使用粉体特性总合测定装置。
- [0289] 测定装置 : POWDER TESTER (粉体特性总合测定装置) TYPE PT-E (HOSOKAWA MICROMERITICS LABORATORY 制)
- [0290] 将 1-1) ~ 1-6) 的测定结果示于表 1。
- [0291] [表 1]
- [0292] 表 1

[0293]

No.		结晶形态		比表面积	中值粒径	松散表观比重	紧实表观比重	休止角	压缩率
				m ² /g	μm	g/cc	g/cc	°	%
R-1	Al ₂ O ₃	α	无处理	7.3	1.63	0.396	0.749	39	47.1
E-1			表面处理	6.22	1.52	0.802	1.11	44	43.1
R-2		γ	无处理	196	46.8	0.721	0.839	38	14
E-2			表面处理	182	45	0.759	0.929	36	18.3
R-3	TiO ₂	锐钛矿型	无处理	10.1	0.503	0.309	0.626	41	50.6
E-3			表面处理	8.47	0.515	0.536	0.859	41	37.6
R-4		金红石型	无处理	6.87	0.794	0.381	0.745	39	48.9
E-4			表面处理	5.34	0.781	0.866	1.33	39	34.9

[0294] Al₂O₃ α :和光纯药工业株式会社制研磨用

[0295] γ :和光纯药工业株式会社制

[0296] TiO₂锐钛矿型 :和光纯药工业株式会社制 (和光一级)

[0297] 金红石型 :和光纯药工业株式会社制 (试剂特级)

[0298] 1-7) 利用 KOH 的滴定

[0299] 使氧化铝的表面处理粉体 (E-10) 和无处理粉体各 1g 分散在 100ml 的溶剂 (乙醇 : 水 = 1 : 1) 中, 用 1N 的 KOH 进行滴定。将滴定曲线示于图 1。

[0300] 表面处理粉体的滴定曲线显示与空白情况相同的行为, 因此可确认氧化铝表面被致密的有机薄膜覆盖, 氧化铝的羟基不存在于表面。

[0301] 2) 对 (2) 中得到的表面覆盖处理粉体 E-8 ~ E10 进行以下测定。

[0302] 2-1) 热分析测定

[0303] 使用热重量测定・差示热分析计 (Rigaku 公司 TG8120 测定重量 : 约 10mg)。

[0304] 使用容器 : 氧化铝容器, 流量 : 空气 500ml / 分钟,

[0305] 测定条件 : 观察温度范围 RT ~ 1000℃, 升温速度 : 10℃ / 分钟

[0306] 光谱处理 : 用热重量测定计测定通过差示热分析检测到的从来自 ODS 的分解峰的产生开始温度到峰消失的温度的重量减少率。将其结果示于表 2。

[0307] [表 2]

[0308] 表 2. 重量减少率 (%)

[0309]

No.	粒径 (nm)	重量减少率 (%)
E-8	31	8.02
E-9	109	1.7
E-10	300	1.47

[0310] 2-2) 覆盖率的计算

[0311] 使用表 2 记载的重量减少率(%)，按下述方法计算 E-8 ~ E-10 的覆盖率。

[0312] (i)... 覆盖率(%) = 覆盖的 ODS 重量(g) ÷ ODS 覆盖表面整体时的 ODS 重量(g) × 100%

[0313] (ii)... 覆盖的 ODS 重量(g) = 粒子重量(g) × 重量减少率(%) ÷ 100

[0314] (iii)... ODS 覆盖表面整体时的 ODS 重量(g)

[0315] = 粒子重量(g) × [原料粒子的比表面积(m²/g) ÷ 单分子膜的比表面积(m²/g)]

[0316] (iv)... 原料粒子的比表面积(m²/g)... 从目录值中引用(制造厂商的提供数据)

[0317] (v)... 单分子膜的比表面积(m²/g)... 根据用 ODS 对平板进行覆盖处理时的 X 射线分析结果,提示具有六方晶的结晶性(参照图 2),其间隔为 **a = 4.2 Å**。假设整面以该间隔成膜,则单分子膜的比表面积(m²/g)如下求得。

[0318]

单分子膜的比表面积(m²/g) = ODS1 分子覆盖的面积[m²/分子] ÷ ODS1 分子的重量[g/分子]

= 图 2 的 a(Å) × 图 2 的 b(Å) ÷ (ODS 分子量[g/mol] ÷ 每 1mol 的分子数[分子/mol])

= 4.2 × 10⁻¹⁰ [m] × 4.2 × 2/√3 × 10⁻¹⁰ [m] ÷ (374 [g/mol] ÷ 6.02 × 10²³ [分子/mol]) = 328 [m²/g]

[0319] 根据热分析结果计算覆盖率,示于表 3。

[0320] [表 3]

[0321] 表 3. 覆盖率(%)

[0322]

No.	Al 料径 (nm)	覆盖率 (%)
E-8	31	50.7
E-9	109	40.4
E-10	300	64.3

[0323] 3) 表面覆盖处理粉体的 IR 测定

[0324] (2) 中得到的表面覆盖处理粉体中,对于 E-7(平均粒径 1000nm)、E-8(平均粒径 31nm)、E-9(平均粒径 109nm),按下述条件,进行 IR 光谱的测定。将与未处理品的差光谱示于图 3。

[0325] 傅立叶变换红外分光光度计 (FTIR)

[0326] 测定方法:扩散反射法

[0327] 测定装置:Thermo Fisher Scientific 公司制 Magna 550 型 FT-IR

[0328] 附件:Harrick 公司制 The Seagull

[0329] 试样前处理 :将各粉末加入试样杯中,将表面调整为平整的状态。

[0330] 测定条件 :非偏光、入射角 60 度

[0331] 光谱处理 :对得到的数据按照规定实施 KM 变换。

[0332] 在任一个光谱中,均在 2918cm^{-1} 、 2850cm^{-1} 具有以 CH_2 全反式显示锯齿形结构的非对称伸缩振动和对称伸缩振动的峰, ODS 的烷基非常规则地排列,显示为结晶性。在 1468cm^{-1} 的峰也显示单分子膜为结晶性。

[0333] 另外,在 2960cm^{-1} 观察到 ODS 的烷基的末端的 CH_3 基的伸缩振动,因此,推断本发明形成在无机粒子表面的膜是在最表面 CH_3 基规则排列的单分子膜。

[0334] 产业上的可利用性

[0335] 通过使用本发明的方法,无论无机粉体的种类如何,都能够形成比以往的金属系表面活性剂高速且杂质少的结晶性的单分子膜。

[0336] 本发明的表面覆盖处理无机粉体由于其表面被结晶性的单分子膜覆盖,因此在分散性、流动性、填充密度、滑动性、润滑性、发液性、非粘接性、耐酸性、耐碱性、形状维持性能、保存稳定性、安全性、对溶剂和树脂的亲合性、生态亲和性、分子识别能等方面,比以往的经表面覆盖处理的无机粉体更优异。

[0337] 本发明的表面覆盖处理无机粉体在切削・剪切加工用品、陶器・磁器、医疗・医药品、颜料・化妆品、车辆部件、电气・电子元件部件、光学・光学元件部件、建材、树脂制品、纤维、滑动・润滑剂、火药、水质或土壤的净化・改性助剂、催化剂、吸附剂等领域中 useful。特别是可用作显示器用电极材用糊料、层叠陶瓷电容器用电极材用糊料、半导体用密封剂用无机填料、底部填充用无机填料、安装基板用放热剂用无机填料、放热用填充剂用无机填料、放热材料用填料、荧光体粉末、太阳能电池用油墨用无机粉末、调色剂用微粒、各种添加剂用填料、色谱柱用粉体等糊料或油墨、粉体。

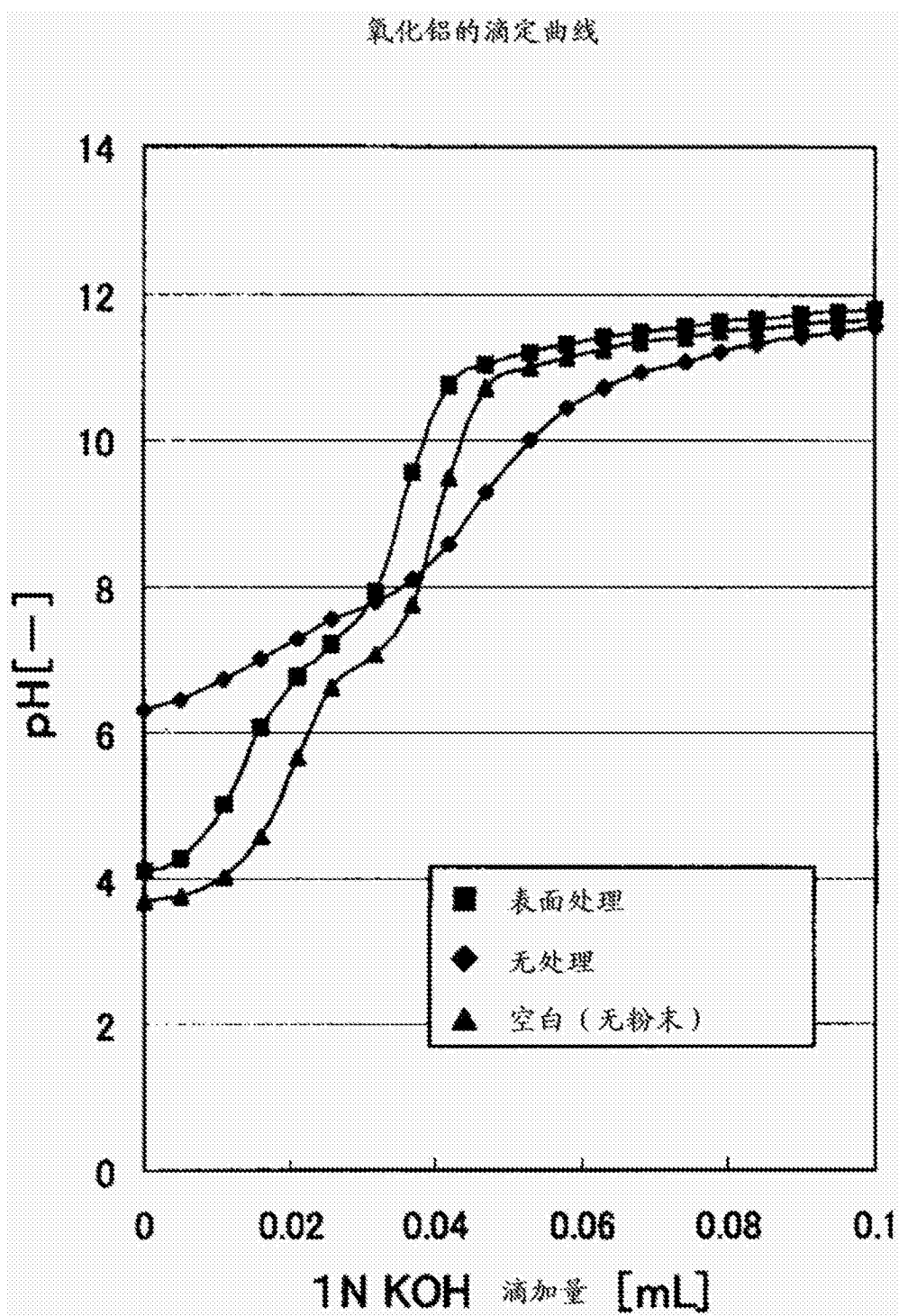


图 1

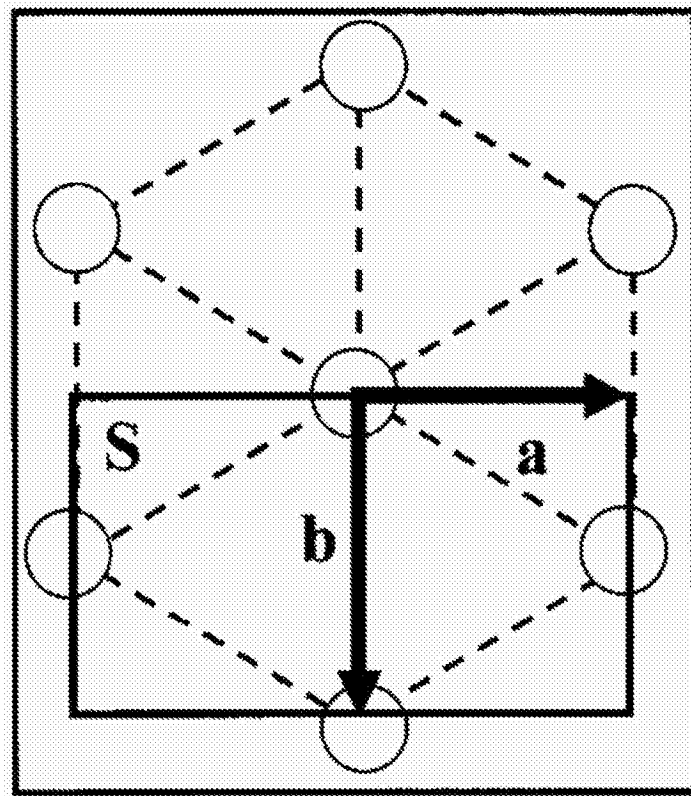


图 2

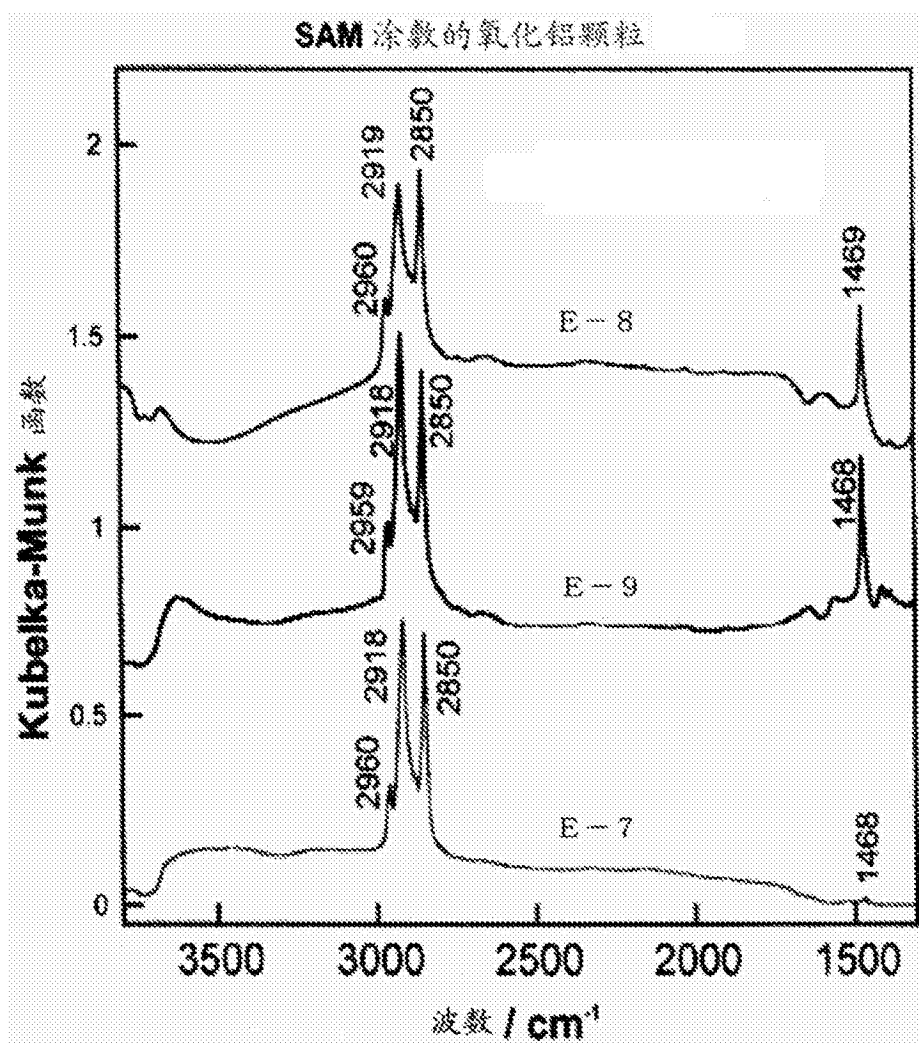


图 3