

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03816395.0

[51] Int. Cl.

C01B 33/143 (2006.01)

B41M 5/00 (2006.01)

B41J 2/01 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 10 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 100422080C

[22] 申请日 2003.7.4 [21] 申请号 03816395.0

[30] 优先权

[32] 2002.7.10 [33] JP [31] 201111/2002

[32] 2002.7.10 [33] JP [31] 201112/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/008529 2003.7.4

[87] 国际公布 WO2004/007366 日 2004.1.22

[85] 进入国家阶段日期 2005.1.10

[73] 专利权人 株式会社德山

地址 日本山口县周南市

[72] 发明人 林浩克 福永显治 福田健太郎

[56] 参考文献

JP7-223810A 1995.8.22

JP61-141584A 1986.6.28

US5512271A 1996.4.30

审查员 王 静

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 郭 煜 庞立志

权利要求书 2 页 说明书 26 页

[54] 发明名称

易分散性沉淀二氧化硅滤饼及其制造方法

[57] 摘要

提供包含一次粒径小且分散容易的沉淀二氧化硅的二氧化硅滤饼，由该二氧化硅滤饼可高效率地得到透明性高的二氧化硅分散液。该二氧化硅滤饼的特征在于，是 BET 比表面积为 $220\text{m}^2/\text{g}$ 以上的沉淀二氧化硅滤饼，在离子交换水中使之分散以成为二氧化硅浓度 5 重量%的水性分散液之后，稀释成二氧化硅浓度达到 1.5 重量%的该分散液的光散射指数(n 值)是 2 以上。该二氧化硅滤饼可通过下述方法得到：一边将反应液的 pH 在 7.5 - 11.5 的范围内保持为定值，并且将温度保持在 90°C 以上，一边向该反应液同时添加碱金属硅酸盐和无机酸，通过使之反应而生成沉淀二氧化硅，从上述反应液中以湿润状态分离该沉淀二氧化硅。

1. 一种易分散性沉淀二氧化硅滤饼, 其是 BET 比表面积为 $220\text{m}^2/\text{g}$ 以上的沉淀二氧化硅滤饼, 其特征在于, 在离子交换水中使之分散以成为二氧化硅浓度 5 重量%的水性分散液之后, 稀释成二氧化硅浓度达到 1.5 重量%的该分散液的光散射指数 (n 值) 是 2 以上。

2. 如权利要求 1 所述的易分散性沉淀二氧化硅滤饼, 其中, 含水率在 83-93 重量%的范围。

3. 如权利要求 1 所述的易分散性沉淀二氧化硅滤饼的制造方法, 其特征在于, 作为初始反应液使用碱金属硅酸盐水溶液、用碱性物质进行了 pH 调节的碱性水溶液及水的任一种, 一边将反应液的 pH 保持在 7.5-11.5 的范围内这一定值, 该定值的波动幅度为 ± 0.3 , 且将温度保持在 $92\sim 98^\circ\text{C}$, 一边向该反应液同时添加碱金属硅酸盐和无机酸, 通过使之反应而生成沉淀二氧化硅, 从上述反应液中以湿润状态分离该沉淀二氧化硅。

4. 如权利要求 3 所述的易分散性沉淀二氧化硅滤饼的制造方法, 反应结束时的反应混合物中的二氧化硅固形分浓度为 50g/L 以下。

5. 一种沉淀二氧化硅分散液, 其是使极性溶剂中分散了权利要求 1 所述的易分散性沉淀二氧化硅滤饼的分散液, 其特征在于, 在该分散液中存在的沉淀二氧化硅粒子的平均粒径是 300nm 以下, 并且粒径 500nm 以上的凝聚粒子的比例是 5 体积%以下。

6. 如权利要求 5 所述的沉淀二氧化硅分散液, 其中, 还进一步分散了阳离子性树脂。

7. 如权利要求 5 所述的沉淀二氧化硅分散液的制造方法, 其特征在于, 采用高压均化器微粒化处理使极性溶剂中分散了权利要求 1 所述的沉淀二氧化硅滤饼的二氧化硅浆液。

8. 如权利要求 6 所述的沉淀二氧化硅分散液的制造方法, 其特征在于, 采用高压均化器微粒化处理使极性溶剂中分散了权利要求 1 所述的沉淀二氧化硅滤饼及阳离子性树脂的预混合液。

9. 一种喷墨记录片用涂敷液, 其是使极性溶剂中分散权利要求 1 所述的易分散性沉淀二氧化硅滤饼及粘合剂而得到的喷墨记录片用涂敷液, 其特征在于, 将该涂敷液稀释成二氧化硅浓度达到 1.5

重量%而测定的透射率是20%以上。

10. 如权利要求9所述的喷墨记录片用涂敷液，其中，还进一步含有阳离子性树脂。

11. 如权利要求9所述的喷墨记录片用涂敷液的制造方法，其特征在于，使权利要求1所述的沉淀二氧化硅滤饼及粘合剂分散在极性溶剂中。

12. 如权利要求10所述的喷墨记录片用涂敷液的制造方法，其特征在于，使权利要求1所述的沉淀二氧化硅滤饼、阳离子性树脂及粘合剂分散在极性溶剂中。

易分散性沉淀二氧化硅滤饼及其制造方法

技术领域

本发明涉及包含用沉淀法(湿式法)得到的由沉淀二氧化硅构成的新型沉淀二氧化硅滤饼(cake)、在极性溶剂中分散了该沉淀二氧化硅滤饼的沉淀二氧化硅分散液、以及在极性溶剂中分散了该沉淀二氧化硅和粘合剂的喷墨记录片用的涂敷液(以下也简称为涂敷液)。更详细讲,本发明涉及尽管一次粒径小但是分散在水等之类的极性溶剂中时的分散性显著优异的沉淀二氧化硅滤饼、分散了该沉淀二氧化硅滤饼的沉淀二氧化硅分散液、以及以极高分散的状态含有一次粒径比较小的沉淀二氧化硅的透明性及稳定性优异的涂敷液。

背景技术

二氧化硅分散液,作为用于给予以喷墨记录片为代表的纸、膜、树脂、玻璃等以气体阻隔性、耐腐蚀性、亲水性、光泽性、吸液性等等的各种涂覆剂使用,除此以外,也作为半导体晶片、IC绝缘膜的研磨剂、乳液的稳定剂等使用。

过去,作为优选用于上述用途的二氧化硅分散液,代表性的是胶体二氧化硅。胶体二氧化硅采用这样的工序制造:以硅酸钠溶液为原料,利用离子交换树脂等脱钠,适度地浓缩后,通过采用氨水等调整pH来稳定化,因此,能够制备稳定且高度地分散了二氧化硅的二氧化硅分散液。

可是,伴随近年二氧化硅分散液需求的增大,希望开发代替生产率低的胶体二氧化硅的、生产率高的二氧化硅分散液的制造方法。

另外,在作为上述二氧化硅分散液的用途之一的喷墨记录片上,二氧化硅分散液作为用于在纸等之类的支撑体的一面或两面形成吸墨层的涂敷液原料使用。一般地作为对喷墨记录片的吸墨层所要求的特性,列举出透明性及吸液性都高。可是,以上述胶体二氧化硅为涂敷液原料的吸墨层,虽透明性高,但是有吸液性低的问题。

在这样的期望之下,采用使碱金属硅酸盐水溶液和酸反应而析出

二氧化硅粒子的、所谓的“沉淀法”制造的沉淀二氧化硅，由于生产率及吸液性优异，因此作为上述分散液的材料被注目。

为了使用沉淀二氧化硅制造该二氧化硅粒子高度分散的透明性高的分散液，该二氧化硅粒子必须是一次粒径小、即比表面积高的。可是，沉淀二氧化硅由于具有强的凝聚力，因此特别是使用比表面积高的沉淀二氧化硅的情况下，凝聚粒子的凝聚结构变硬，由此在极性溶剂中难以使之微粒化至微细的凝聚粒子的状态。

为此，出于提高分散性的目的，进行了下述尝试：在不干燥经由反应、过滤及洗涤而得到的沉淀二氧化硅的情况下，通过以水性滤饼的形式回收，来缓和凝聚性，有在该滤饼的状态下使沉淀二氧化硅分散在极性溶剂中从而改良分散性的尝试（特开平 9-142827）。

可是，即使采用这样的方法，在使用比表面积高的沉淀二氧化硅的情况下，在工业上也难以得到具有高分散性的沉淀二氧化硅滤饼，为了得到沉淀二氧化硅高度分散的分散液，不仅需要很多的时间和劳力，还不能实现可满足的分散状态，这是现状。

因此，本发明目的在于，提供：尽管是比表面积高的沉淀二氧化硅，但是粉碎性极高、在极性溶剂中的分散性显著提高的沉淀二氧化硅滤饼、分散了该沉淀二氧化硅滤饼的沉淀二氧化硅分散液、以及以极高的分散状态含有一次粒径较小的沉淀二氧化硅的、透明性及稳定性优异的涂敷液。

本发明人为达到上述目的而反复刻苦研究的结果，通过将沉淀二氧化硅的生成反应限制在一定的条件，成功得到尽管二氧化硅一次粒径微细，但是凝聚结构松散、可容易分散的二氧化硅滤饼，以至于完成了本发明。

这样，根据本发明，提供一种易分散性沉淀二氧化硅滤饼（以下也简称为“二氧化硅滤饼”），是 BET 比表面积为 $220\text{m}^2/\text{g}$ 以上的沉淀二氧化硅滤饼，其特征在于，在离子交换水中使之分散以构成二氧化硅浓度 5 重量%的水性分散液之后，稀释成二氧化硅浓度达到 1.5 重量%的该分散液的光散射指数（ n 值）是 2 以上。

根据本发明，还提供一种制造易分散性沉淀二氧化硅滤饼的方法，是使碱金属硅酸盐和无机酸中和反应之后，包含过滤、洗涤及脱水的沉淀二氧化硅滤饼的制造方法，其特征在于，在该制造方法

中，一边将反应液的 pH 在 7.5-11.5 的范围内保持为定值，并且将温度保持在 90℃ 以上，一边向该反应液同时添加碱金属硅酸盐和无机酸，使生成沉淀二氧化硅，从上述反应液以湿润状态分离该沉淀二氧化硅。

根据本发明，进一步提供一种沉淀二氧化硅分散液，是在极性溶剂中分散了上述易分散性沉淀二氧化硅的分散液，其特征在于，该分散液中的二氧化硅粒子的平均粒径是 300nm 以下，并且 500nm 以上的凝聚粒子的比例是 5 体积%以下。

根据本发明，还进一步提供一种喷墨记录片用涂敷液，是包含极性溶剂的喷墨记录片用涂敷液，其特征在于，所述极性溶剂含有 BET 比表面积为 $220\text{m}^2/\text{g}$ 以上的沉淀二氧化硅及粘合剂，将该涂敷液稀释成二氧化硅浓度达到 1.5 重量%时测定的透射率是 20% 以上。

发明内容

在本发明中，沉淀二氧化硅是采用沉淀法制造的二氧化硅的总称。

一般地，在沉淀法中，使碱金属硅酸盐水溶液和无机酸反应，使反应液中析出二氧化硅，接着，通过过滤和水洗析出的二氧化硅来回收沉淀二氧化硅滤饼。本发明中，这样地反应、过滤和洗涤而回收的沉淀二氧化硅的含水固形物为在不干燥情况下含水的原封不动状态，将该状态的含水固形物称为“水性滤饼”或者“滤饼”。

构成本发明的二氧化硅滤饼的沉淀二氧化硅，其 BET 比表面积为 $220\text{m}^2/\text{g}$ 以上，优选是 $240\text{--}400\text{m}^2/\text{g}$ 的范围，进一步优选是 $250\text{--}350\text{m}^2/\text{g}$ 的范围。

包含 BET 比表面积小于 $220\text{m}^2/\text{g}$ 的沉淀二氧化硅的二氧化硅滤饼，虽然分散比较容易，但是具有相当于这样的 BET 比表面积的粒径的沉淀二氧化硅，也如后述的实施例中所示，难以制造透明性高的沉淀二氧化硅分散液。

BET 比表面积是应用 S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller 的 J. Am. Chem. Soc., 60, 309 (1938) 中所记载的多分子层吸附理论而测定的比表面积，认为相当于二氧化硅的平均一次粒径。例如，也如粉体工学会等编“增订版 粉体物性图说” (1985) 中所述，如果假定

一次粒子为球形，则在比表面积与一次粒子的平均粒径之间有下列式(1)的关系，比表面积越大，平均一次粒径越微小。

$$D=6/(S \cdot \rho) \quad (1)$$

(其中，D表示平均一次粒径，S表示比表面积， ρ 表示粒子的密度。)

本发明的二氧化硅滤饼的特征在于，尽管具有上述的比较大的BET比表面积，但是在分散于极性溶剂中的情况下，显示出极为良好的分散性。

即，本发明的二氧化硅滤饼，用后述的方法在离子交换水中微粒化使成为二氧化硅浓度5重量%的水性分散液后，稀释成二氧化硅浓度达到1.5重量%的该分散液的光散射指数(n值)是2以上，优选是2.1以上，进一步优选是2.2以上。

上述n值是表示分散液中的二氧化硅的分散状态的指标，随着分散性提高该值变大。因此，认为n值越大，越是微细的分散状态，所以成为易破坏二氧化硅滤饼所具有的凝聚结构的指标。

上述n值是依据Journal of Ceramic Society of Japan, 101[6], 707-712(1993)中记载的方法测定的值。即，通过使用市售的分光光度计，在检测波长(λ)为460nm-700nm的范围内测定分散液的光谱，求出吸光度(τ)，将 $\log(\tau)$ 相对于 $\log(\lambda)$ 绘图，使用下述式(2)以最小二乘法求出直线的斜率(-n)。

$$\tau=\alpha \lambda^{-n} \quad (2)$$

(其中， τ 表示吸光度， α 表示常数， λ 表示检测波长，n表示光散射指数。)

另外，在测定上述n值时，由沉淀二氧化硅的水性滤饼制备的二氧化硅浓度5重量%的水性分散液，是通过下述过程得到的：向该水性滤饼加入离子交换水使达到上述二氧化硅浓度，用螺旋桨式搅拌机搅拌进行预分散，将得到的料浆使用高压均化器以78MPa处理压力经一次处理微粒化而得到。

如上述，为了提高沉淀二氧化硅分散液的透明性，使用比表面积大的沉淀二氧化硅是必要的，但如上述，比表面积为 $220\text{m}^2/\text{g}$ 以上的沉淀二氧化硅，一次粒子的凝聚性极高，在以往的二氧化硅滤饼中，由于分散性不足，使得上述n值至多1.6左右。当n值小于2时，以这样的二氧化硅滤饼为原料制备的沉淀二氧化硅分散液的透明性

变低，与此同时，以该沉淀二氧化硅分散液为原料的喷墨记录片用涂敷液的透明性也变低。也就是说，如果涂敷液的透明性变低的话，如上所述，因吸墨层的透明性变低，浇在片上的油墨的浓淡不鲜明，得到的图象感觉不到颜色的深浅，得不到满意的照片画质。

对此，本发明的二氧化硅滤饼显示 2 以上的高的 n 值，显示出极高的分散性。并且，采用显示这样的高 n 值的二氧化硅滤饼分散于极性溶剂中时，可得到透明性极高的稳定的二氧化硅分散液。

本发明的二氧化硅滤饼对上述条件没有特别限制，但制造二氧化硅分散液时，含水率在 83-93 重量%的范围更易于在极性溶剂中的分散，故优选。进一步优选是 85-92 重量%。

此外，将二氧化硅滤饼分散于水制成 5 重量%的分散液时的 pH 值在 3-7 的范围能够更加提高二氧化硅滤饼的分散性，故优选。更优选的 pH 值是 3.5-6.5。

本发明的二氧化硅滤饼的制造方法不特别限制，作为代表性的例子，列举出包含下述过程的方法：一边将反应液的 pH 在 7.5-11.5 的范围内保持为定值，并且将温度保持在 90℃以上，一边向该反应液同时添加碱金属硅酸盐和无机酸，使之反应，由此生成沉淀二氧化硅，从上述反应液以湿润状态分离该沉淀二氧化硅。

在上述制造方法中，作为碱金属硅酸盐，可使用硅酸钠、硅酸钾等，但作为工业用原料，一般是硅酸钠。碱金属硅酸盐的化学式，当将 M 作为碱金属 (Na 或 K) 时，一般标记为 $M_2O \cdot xSiO_2$ 。x 是 SiO_2/M_2O 的摩尔比。

在本发明的二氧化硅滤饼的制造方法中使用的碱金属硅酸盐的 SiO_2/M_2O 的摩尔比 x 不特别限定，一般为 2-4，可适宜地使用优选为 3.0-3.5 的摩尔比的碱金属硅酸盐。另外，碱金属硅酸盐使用时的浓度也不特别限定，既能将作为工业用而可得到的碱金属硅酸盐原封不动地添加到反应液中，还能适度地稀释而使用。碱金属硅酸盐使用时的 SiO_2 浓度一般是 50-300g/L。

作为上述无机酸，可使用硫酸、盐酸、硝酸等，但作为工业用一般使用硫酸。关于无机酸的浓度也不特别限定，既能将作为工业用而可得到的无机酸原封不动地添加到反应液中，还能适度地稀释而使用。

以下关于本发明的二氧化硅滤饼的制造方法更加详细说明。另外，在下述中，将同时添加碱金属硅酸盐和无机酸之前的反应液称为初始反应液。

在制造本发明的二氧化硅滤饼时，首先向反应槽装入初始反应液，使用螺旋桨叶片等搅拌，同时通过加热器的外部加热或内部加热、或者水蒸气的导入等，预先调节成 90℃ 以上的温度（后述的、在碱金属硅酸盐和无机酸反应时应保持的温度）。

上述初始反应液既可以是适度浓度的碱金属硅酸盐水溶液，也可以是：用氢氧化钠、氨水、胺类等之类的碱性物质适度地调节了 pH 的碱性水溶液、优选将 pH 值预先调节成 7.5-11.5 的范围内的定值（后述的、在碱金属硅酸盐和无机酸反应时应保持的 pH 值）的碱性水溶液、或者水。一般地，将适度浓度的、例如调整成 SiO_2 浓度是 1-50g/L 左右的浓度的、碱金属硅酸盐水溶液作为初始反应液使用时，存在易将 pH 值维持在定值的倾向，另外，使用的无机酸用少量即可完成，故优选。另外，象在沉淀法的沉淀二氧化硅的制造方法中一般被实施的那样，也可将电解质、一般是硫酸钠添加到初始反应液中，但电解质起凝聚剂的作用，还易降低 BET 比表面积，因此在如本发明那样制造 BET 比表面积高且分散性良好的二氧化硅滤饼时，故优选不使用电解质。此外，作为初始反应液使用碱金属硅酸盐水溶液的情况下，在开始同时添加碱金属硅酸盐和无机酸之前出于调节 pH 值等的目的投入无机酸也是可能的，但当投入无机酸时，通过初始反应液中的碱金属硅酸盐和该投入的无机酸的中和反应，生成少量的二氧化硅和上述的电解质，不易生成本发明目的的分散性良好的沉淀二氧化硅滤饼，因此初始反应液优选未投入无机酸的碱金属硅酸盐水溶液。

反应液的搅拌，在可避免反应液中内容物的浓度分布和析出固形物的偏析的意义上只要能保持均匀性就不特别限定。使用具有螺旋桨叶片、涡轮叶片、桨式叶片等的普通搅拌机；分散搅拌机等之类的高速旋转离心辐射型搅拌机；均化器、均质混合器、超混合器等之类的高速旋转剪切型搅拌机；胶体磨、行星式搅拌机等之类的分散机等搅拌、或者混合即可。另外，也能采用这样的搅拌：使用液体输送用的泵等抽出反应液的一部分从别的位置再投入这一利用反应

液的循环的搅拌。

在本发明中，进行下述操作是重要的：一边均匀地搅拌保持在规定的温度的初始反应液一边向其中同时添加碱金属硅酸盐和无机酸通过中和反应使生成沉淀二氧化硅。并且，在该操作时，将反应温度保持在 90℃ 以上且将 pH 在 7.5-11.5 范围内保持为定值也在本发明中是重要的。

本发明的第一特征是，将反应温度如上述那样保持在 90℃ 以上。当反应温度低于 90℃ 时，得到的二氧化硅滤饼的分散性变低，后述的分散性指标（n 值）小于 2。上述反应温度特别是 92-98℃ 在实施上是优选的温度范围，进一步优选 93-97℃。

本发明的第二特征是，将 pH 如上述那样在 7.5-11.5 范围内保持为定值。当 pH 较大地波动时，得到的二氧化硅滤饼的分散性仍然差。虽说 pH 的稍微波动是容许的，但其波动幅度优选 ± 0.3 以内，更优选 ± 0.2 以内。当反应液的 pH 值小于 7.5 时，反应不稳定，发生反应液易凝胶化等的不良情况，当超过 11.5 时，生产率降低。更优选的 pH 值范围是 8-11，进一步优选是易将 pH 保持为定值的 9-11。

本发明的第三特征是，作为将反应液的 pH 保持在上述的定值的手段，是采用同时向反应液添加碱金属硅酸盐和无机酸这一操作。作为将 pH 保持在定值的手段，考虑到向反应液投入缓冲剂、氢氧化钠等之类的碱、和与碱金属硅酸盐同时添加的无机酸不同的无机酸等。可是，在添加缓冲剂的情况下，得到的二氧化硅滤饼上附着该缓冲剂的残渣，担心在制备二氧化硅分散液时该残渣作为杂质造成坏影响（例如 pH 值调整变得困难，与其他添加剂的亲合性变差）。添加上述碱金属氢氧化物等之类的碱及上述不同的无机酸实质上等于改变了碱金属硅酸盐及无机酸的种类、浓度、摩尔比 x 等，因此本发明应在规定的范围内的操作。

在用无机酸中和碱金属硅酸盐合成沉淀二氧化硅的沉淀法中，从中和反应开始到至少引起二氧化硅沉淀，一般地反应在反应液的 pH 值为 7 以上的碱性下实施。那时的反应形式大致分类有下述 2 种：在调整为适度的浓度的碱金属硅酸盐溶液中添加无机酸的方法（反应形式 A）和本发明采用的在一定条件下向反应液中同时添加碱金属硅酸盐和无机酸的方法（反应形式 B）。这些反应形式 A 和 B 中，从

可容易地得到比表面积高分散性优异的二氧化硅滤饼出发，优选采用反应形式 B 即在一定条件下向反应液中同时添加碱金属硅酸盐和无机酸的方法。

再者，如上述，作为初始反应液也能使用在碱金属硅酸盐溶液中添加了无机酸的溶液，但在中和反应初期生成电解质，该电解质作为凝聚剂而起作用的同时，易降低 BET 比表面积，因此在同时添加碱金属硅酸盐和无机酸之前不添加无机酸，这对于制造本发明目的的 BET 比表面积高且分散性良好的二氧化硅滤饼是优选的。

反应形式 B 的本发明的二氧化硅滤饼的合成反应，具体讲如以下那样进行：在反应槽中装进作为初始反应液的摩尔比 x 为 2-4、 SiO_2 浓度调整成达到 1-50g/L 的浓度的硅酸钠水溶液，一边搅拌使达到均匀，一边调整成 90℃ 以上的反应温度。一边维持均匀的搅拌及反应温度，一边调整摩尔比 x 为 2-4、 SiO_2 浓度调整成达到 50-300g/L 的浓度的硅酸钠水溶液和进行浓度调整使得 H_2SO_4 含量达到 100-1000g/L 左右的硫酸，使得 pH 在 7.5-11.5 范围内达到定值，一边同时添加。确认了二氧化硅粒子生成，二氧化硅沉淀后，继续同时添加直到达到所要求的 BET 比表面积。其后，通过只添加硫酸，将 pH 调整在 2-6，使反应液稳定化，结束反应。

作为本发明的二氧化硅滤饼的制造方法，需要在 pH 达到定值的控制条件下同时添加碱金属硅酸盐和无机酸。特别是开始向初始反应液同时添加碱金属硅酸盐和无机酸，生成二氧化硅粒子，直到至少引起沉淀，为得到分散性高的沉淀二氧化硅滤饼遵循反应形式 B 是重要的。

虽反应机理不清楚，但在本发明的二氧化硅滤饼的制造方法中，由于 pH 保持在定值且同时添加碱金属硅酸盐和无机酸，因此不中和，残留于反应液中的碱金属硅酸盐的浓度就大致保持在定值，作为这样的效果，推定形成分散性高的沉淀二氧化硅滤饼。另一方面，向碱金属硅酸盐溶液添加无机酸的反应形式 A 的情况，不仅将 pH 保持在定值是困难的，而且不进行中和，残留于反应液中的碱金属硅酸盐浓度在添加无机酸的同时逐渐变化（减少），因此推定有时生成分散性低的沉淀二氧化硅。实施碱金属硅酸盐和无机酸的同时添加直到达到所要求的 BET 比表面积之后，为使反应液稳定化，期望

只添加无机酸使 pH 在 7 以下、优选在 2-6。另外，在反应液稳定化时，也可实施暂且停止同时添加碱金属硅酸盐和无机酸将反应液搅拌一定时间、或在同时添加结束后保持温度原样地继续搅拌一定时间这一所谓的熟化工序。

根据本发明的二氧化硅滤饼的制造方法的优选方案，设定初始反应液及同时添加的碱金属硅酸盐和无机酸的浓度和/或量，使反应结束时的反应混合物中的二氧化硅固形物浓度达到 50g/L 以下、优选 35-47g/L。为将得到的沉淀二氧化硅的 BET 比表面积调整为上述范围，这样地设定是有效的。

在本发明中，如在采用沉淀法的沉淀二氧化硅的制造方法中一般被实施的那样，还能毫无限制地实施在反应液中适宜添加电解质、一般为硫酸钠。但是，按照上述的那样，电解质作为凝聚剂而起作用，还易降低 BET 比表面积，因此为了制造本发明的 BET 比表面积高且分散性良好的沉淀二氧化硅滤饼，优选不使用电解质。

在本发明中，进一步从由上述反应得到的反应液通过过滤分离出沉淀二氧化硅，根据需要水洗和/或脱水，在湿润状态下分离，可得到二氧化硅滤饼。湿润状态的二氧化硅滤饼的含水率按照上述为 83-93 重量%的范围，这在制造二氧化硅分散液时分散更加容易，因此优选。进一步优选是 85-92 重量%。

上述的过滤、水洗及脱水一般使用压滤机等固液分离装置。另外，实施水洗使得得到的二氧化硅滤饼在水中以 5 重量%的浓度分散的分散液具有 3-7 的 pH 值及 20-400 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 的电导率值，这能够更加提高该二氧化硅滤饼的分散性，因此优选。更优选 pH 为 3.5-6.5、电导率值为 50-300 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

本发明的二氧化硅滤饼在极性溶剂中的分散性极为良好，通过简单的分散操作就能够得到沉淀二氧化硅高度分散的二氧化硅分散液。顺便说一下，通过使本发明的二氧化硅滤饼分散在极性溶剂中，能够得到沉淀二氧化硅分散液中的二氧化硅的平均粒径为 300 nm 以下、且 500nm 以上的凝聚粒子的比例为 5 体积%以下的、凝聚粒子高分散的透明性高的二氧化硅分散液。

过去，在使沉淀二氧化硅分散于极性溶剂中而得到的二氧化硅分散液中，没有得到如上述那样凝聚粒子高分散的分散液的例子。作

为其原因，推定以下的作用机理。即，过去的沉淀二氧化硅由于一次粒径的粒度分布宽，因此多量地含有具有强的凝聚力的超微细一次粒子，其结果，基本上不能够使沉淀二氧化硅分散至本发明的二氧化硅分散液中的高度的分散状态。对此，本发明的二氧化硅分散液中的沉淀二氧化硅，通过如上述那样限定沉淀二氧化硅粒子的生成条件，一次粒子的粒度分布变窄，从而超微细一次粒子的含量少，因此推定具有优异分散性。

其次说明本发明的沉淀二氧化硅分散液。

在本发明中，平均粒径是指沉淀二氧化硅分散液中的二氧化硅凝聚粒子的平均粒径，意指用光散射衍射式粒度分布仪测定时的体积基准算术平均直径 D_{50} 。

本发明的沉淀二氧化硅分散液中的二氧化硅浓度，可根据用途适宜调整。其通常是 8-15 重量%，但也能够根据需要通过用后述的浓缩方法浓缩使之成为 15 重量%以上。

作为以本发明的二氧化硅滤饼为原料制造沉淀二氧化硅分散液的方法，可不特别限制地实施已知的浆化方法。

例如可列举出：分别混合规定量的二氧化硅滤饼和极性溶剂之后，使用分散机使二氧化硅滤饼在极性溶剂中分散的方法、将极性溶剂预先装入分散槽后，一边使分散机工作一边缓慢投入二氧化硅滤饼使之分散的方法等。另外，根据需要，使用上述手法使二氧化硅滤饼分散在极性溶剂中之后，实施用于将分散液中的二氧化硅粒子进一步微粒化到优选范围的平均粒径的高度的微粒化手段的方法被优选采用。

上述的分散使用的分散机不特别限制，但列举出：具有螺旋桨叶片、涡轮叶片、桨式叶片等的普通搅拌机；分散搅拌机等之类的高速旋转离心辐射型搅拌机；均化器、均质混合器、超混合器等之类的高速旋转剪切型搅拌机；胶体磨、行星式搅拌机等之类的分散机。

在上述分散机之中，优选具有强力的剪切力的分散机。具体列举出：高速剪切型搅拌机；在螺旋桨叶片及桨式叶片上进一步组合高速剪切型搅拌机的复合型分散机；组合了行星式搅拌机 and 高速旋转离心辐射型搅拌机或高速旋转剪切型搅拌机的复合型分散机等。

在本发明中，上述高度的微粒化方法不特别限制，但列举出使用

了珠磨机、砂磨机、超声波均化器、高压均化器等的微粒化处理。其中，优选使用了高压均化器的分散处理。

使用高压均化器以 30MPa 以上处理压力相向冲击在极性溶剂中分散了二氧化硅的预分散液、或者以阻尼孔的入口侧和出口侧的差压为 30MPa 以上的条件在阻尼孔中通过，由此可得到沉淀二氧化硅分散液中的二氧化硅的平均粒径为 300 nm 以下、且 500nm 以上的凝聚粒子的比例为 5 体积%以下的、沉淀二氧化硅分散液。

另外，这样得到的沉淀二氧化硅分散液，如上述那样根据用途制成适度的浓度，因此能够毫无问题地适宜实施采用极性溶剂稀释的操作和各种的浓缩操作等。

上述的浓缩沉淀二氧化硅分散液的操作，可无特别限制地实施已知的浓缩方法。例如列举出：升温至极性溶剂的沸点进行的蒸发浓缩法和在减压下使极性溶剂沸点下降而进行的减压蒸发法、进一步施加压力使用聚砜、聚丙烯腈、纤维素等的薄膜进行极性溶剂去除的超滤法等。

在本发明中使用的极性溶剂，如果是分散二氧化硅滤饼的就可无特别限制地使用。举例可使用水；甲醇、乙醇、2-丙醇之类的醇类；醚类；酮类。也能使用混合了 2 种以上的上述溶剂的分散介质。一般地优选使用水。

另外，为提高二氧化硅粒子的保存稳定性和分散性，在不损害本发明效果的范围也可以少量添加表面活性剂和杀菌剂等。

另外，出于将在极性溶剂中呈阴离子性的二氧化硅粒子改性为阳离子性的目的，通过在极性溶剂中混合及分散本发明的二氧化硅滤饼和阳离子性树脂，也能够制造分散了阳离子改性的二氧化硅粒子的沉淀二氧化硅分散液、即阳离子性树脂改性沉淀二氧化硅分散液。

当将阳离子性树脂改性沉淀二氧化硅分散液作为喷墨记录片用涂敷液的原料使用时，能够提高涂敷了该涂敷液的喷墨记录片的油墨固定性、耐水性及图象浓度。

作为阳离子性树脂，如果是溶解于水时解离呈阳离子性的树脂就可无特别限制地使用。优选具有伯-叔胺基、或者季铵盐基的树脂。列举具体的树脂，可举出：聚乙烯亚胺、聚乙烯吡啶、聚氨砜、聚

烷基氨基乙基甲基丙烯酸酯、聚烷基氨基乙基丙烯酸酯、聚烷基氨基乙基甲基丙烯酰胺、聚烷基氨基乙基丙烯酰胺、聚环氧胺、聚酰胺胺、二氰基二酰胺-甲醛缩聚物、二氰基二酰胺聚烷基-聚亚烷基聚胺缩聚物、聚乙烯基胺、聚烯丙基胺等之类的聚合物及它们的盐酸盐；聚氯化二烯丙基二甲基铵；氯化二烯丙基二甲基铵与其他聚合物、例如丙烯酰胺等的共聚物；聚二烯丙基甲基胺盐酸盐；聚甲基丙烯酸酯氯甲烷季胺盐（ホリメタクリル酸エステルメチルクロライド4級塩）等等。

在本发明中，阳离子性树脂的配合量相对于二氧化硅 100 重量份优选为 3-50 重量份、特别优选为 3-15 重量份，使得在制造中途不凝胶化并能够稳定地制造阳离子性树脂改性沉淀二氧化硅分散液，并且能够降低得到的阳离子性树脂改性沉淀二氧化硅分散液的粘度。

当阳离子性树脂改性沉淀二氧化硅分散液的粘度高时，在以后连续的制造工序中操作性降低，因此不优选。阳离子性树脂改性沉淀二氧化硅分散液对阳离子性树脂添加量的稳定性，根据添加的阳离子性树脂的种类而不同，因此优选通过预备实验从上述添加量范围之中选择该分散液的粘度最低的最佳的添加量。

通过在极性溶剂中混合分散本发明的二氧化硅滤饼和阳离子性树脂来制造阳离子性树脂改性沉淀二氧化硅分散液的方法不特别限制，但列举出下述方法：在使极性溶剂中分散了二氧化硅滤饼的物质中混合阳离子性树脂并使之分散的方法、和通过向在极性溶剂中混合了阳离子性树脂的物质缓慢投入二氧化硅滤饼来进行二氧化硅滤饼和阳离子性树脂的混合及分散的方法等等。另外，根据需要，使用上述手法制备阳离子性树脂改性沉淀二氧化硅分散液之后，实施用于将分散液中的二氧化硅粒子进一步微粒化到优选范围的平均粒径的高度的微粒化手段的方法被优选采用。

在本发明中，通过使用上述的本发明二氧化硅滤饼，可容易地得到喷墨记录片用涂敷液，该涂敷液的特征在于，是包含在极性溶剂中含有 BET 比表面积为 $220\text{m}^2/\text{g}$ 以上的沉淀二氧化硅粒子及粘合剂的极性溶剂的喷墨记录片用涂敷液，将该涂敷液稀释成达到二氧化硅浓度 1.5 重量%而测定的透射率是 20%以上。

本发明的涂敷液的特征在于,尽管含有具有比较高的 BET 比表面积 的沉淀二氧化硅,但是其二氧化硅粒子极高度地分散。即,本发明的涂敷液最大特征在于,稀释成二氧化硅浓度达到 1.5 重量%的液体的透射率为 20%以上、特别是 25%以上。透射率是表示涂敷液透明性的指数,当透射率小于 20%时,涂布该涂敷液得到的吸墨层的透明性变低,浇在片上的油墨的浓淡不鲜明,得到的图象颜色感觉不到深浅,不能实现比得上照片的画质。

另外,在本发明中,上述涂敷液的透射率,是采用分光光度计测定使用与该涂敷液同种的极性溶剂稀释成二氧化硅浓度达到 1.5 重量%的该涂敷液的检测波长 589nm (NaD 射线)的吸光度 (τ),通过下述式 (3) 求出透射率 (T) 的值。

$$T (\%) = 10^{(2-\tau)} \quad (3)$$

在使用比表面积为 $220\text{m}^2/\text{g}$ 以上的沉淀二氧化硅粒子得到的涂敷液中,如上述那样高的透明性,在以往的涂敷液中没有例子,是通过使用本发明的二氧化硅滤饼而实现的效果。

作为在本发明中使用的粘合剂,可使用制备涂敷液所使用的公知的各种粘合剂。作为代表性的粘合剂的具体例,可列举出聚乙烯醇及其衍生物、酪蛋白、淀粉、羧甲基纤维素等。其中,从可分散性及涂料稳定性的观点出发,最有效地使用聚乙烯醇或其衍生物。作为上述聚乙烯醇衍生物,列举出阳离子改性聚乙烯醇或非离子改性聚乙烯醇。另外,也能使用混合了 2 种以上的上述粘合剂的粘合剂。

在本发明中,粘合剂相对于沉淀二氧化硅的配合比例,不特别限制地采用在公知的涂敷液中一般采用的比例。例如是相对于沉淀二氧化硅 100 重量份为 10-100 重量份、优选 30-60 重量份的比例。

在本发明中,涂敷液中的沉淀二氧化硅浓度根据作为原料的沉淀二氧化硅分散液的沉淀二氧化硅浓度确定,是 5-30 重量%、优选是 5-20 重量%。

本发明的涂敷液进一步优选含有阳离子性树脂。通过含有阳离子性树脂,能够提高涂敷了该涂敷液的喷墨记录片的油墨固定性、耐水性及图象浓度。

作为阳离子性树脂,可使用与上述的阳离子性树脂改性沉淀二氧化硅分散液中的阳离子性树脂同样的树脂。

另外，阳离子性树脂的配合量，相对于沉淀二氧化硅粒子 100 重量份优选为 3-50 重量份、特别优选为 3-15 重量份，使得在制造中途不凝胶化并能够稳定地制造涂敷液，并且能够降低得到的涂敷液的粘度。

本发明的涂敷液通过在极性溶剂中分散 BET 比表面积为 $220\text{m}^2/\text{g}$ 以上的沉淀二氧化硅和粘合剂而可制造。

在极性溶剂中分散沉淀二氧化硅和粘合剂的方法不特别限制，一般优选在使沉淀二氧化硅分散于极性溶剂中而得到的沉淀二氧化硅分散液中添加粘合剂的方法。

当作为沉淀二氧化硅使用本发明的二氧化硅滤饼时，可容易地得到极为适合喷墨记录片用途的透明性高的涂敷液。因此，作为沉淀二氧化硅分散液，优选使用极性溶剂中分散了本发明的二氧化硅滤饼的分散液。在制造含有阳离子性树脂的涂敷液时，使用上述阳离子性树脂改性沉淀二氧化硅分散液即可。

作为混合使本发明的二氧化硅滤饼分散于极性溶剂中的上述沉淀二氧化硅分散液或阳离子性树脂改性沉淀二氧化硅分散液与粘合剂制造涂敷液的方法，不特别限制地采用公知的方法。例如一般为下述方法：在安装了具有螺旋桨叶片、涡轮叶片等的普通搅拌机和均化器、均质混合器等之类的高速旋转剪切型搅拌机的混合槽中投入沉淀二氧化硅分散液或阳离子性树脂改性沉淀二氧化硅分散液与粘合剂，并混合的方法。

在本发明的涂敷液中，只要不显著降低本发明效果，可配合公知的任意的添加剂。作为代表性的添加剂的例子，可列举出阳离子性树脂等之类的耐水性改善剂、紫外线吸收剂、荧光增白剂、表面活性剂、pH 调节剂、消泡剂、杀菌剂等。

上述任意的添加剂向涂敷液中的添加方法没有特别限制，在制造上述涂敷液时可采用公知的方法添加。例如列举出：向沉淀二氧化硅分散液与粘合剂的混合物添加的方法、预先添加到粘合剂中的方法、预先添加到沉淀二氧化硅分散液中的方法等。或者，为了制造沉淀二氧化硅分散液，也可以在使二氧化硅滤饼分散于极性溶剂中时预先添加。

作为使用本发明的涂敷液制造的喷墨记录片的支撑体，不特别限

定，可适宜使用透明或不透明的支撑体。其例子有聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚酯等之类的塑料的膜类；优质纸（不含磨木浆的纸）、铜版纸、聚乙烯层压纸等之类的纸类；合成纸等等。

实施发明的最佳方案

以下为具体说明本发明，展示实施例和比较例，但本发明不只限于这些实施例。

关于二氧化硅滤饼及二氧化硅分散液的测定方法见以下所述。

[BET 比表面积]

将二氧化硅滤饼放入干燥器（120℃）24小时以上干燥后，使用 Micromeritics 公司制的 ASAP2010 测定氮吸附量，采用在相对压力 0.2 下的一点法的值。

[二氧化硅滤饼的含水率]

在量瓶中称取二氧化硅滤饼 3-10g，放入保温为 105℃ 的干燥器中 12 小时以上，由水分干燥前后的重量算出。

[二氧化硅浓度 5 重量%分散液的 pH 及电导率]

将预先测定了含水率的二氧化硅滤饼和离子交换水配合成二氧化硅浓度达到 5 重量%，用螺旋桨搅拌机搅拌混合进行浆化，使用市售的 pH 计、及电导率仪测定在 25℃ 的值。

[n 值]

向预先测定了含水率的二氧化硅滤饼加入离子交换水使二氧化硅浓度达到 5 重量%，通过用螺旋桨搅拌机搅拌进行预混合，浆化。

将得到的浆液使用高压均化器（Nano-Mizer 制；Nano-Mizer LA-31）以 78MPa 处理压力处理一次，由此制备了二氧化硅分散液。其次，使用分光光度计（日本分光制、Ubest-35 型）测定该二氧化硅分散液的可见光吸收光谱。

首先使用光程长 10mm 的比色皿，在对照皿及样品皿中分别充满离子交换水，在全波长范围进行零点校正。其次，用离子交换水稀

释使二氧化硅分散液的二氧化硅浓度达到 1.5 重量%，放入到样品皿测定了波长 (λ) 460-760nm 的吸光度 (τ)。将 $\log(\lambda)$ 及 $\log(\tau)$ 绘图，使用上述式 (2) 用最小二乘法求出直线的斜率 ($-n$)。

[粒度分布及平均粒径]

使用光散射衍射式粒度分布测定装置 (Coulter 制、Coulter LS-230)，在二氧化硅折射率 1.458、作为分散介质使用的水的折射率 1.332 的条件下测定沉淀二氧化硅分散液的粒度分布，算出 500nm 以上的粒子的体积比例及体积基准算术平均直径 D_{50} 。将该体积基准算术平均直径作为平均粒径。

[反应结束时的反应混合物中的二氧化硅固形分浓度]

采集反应结束时的反应混合物 100mL，使用 No. 5A 滤纸过滤，用 1L 离子交换水洗涤滤渣。将该残渣放入干燥器 (120℃) 24 小时以上干燥后，测定重量，表示成为单位反应液量 (1L) 中的二氧化硅固形物成分重量 (g) (单位: g/L)。

另外，关于涂敷液的测定方法见下述。

[涂敷液的透明性]

用离子交换水稀释使涂敷液的二氧化硅浓度达到 1.5 重量%，使用分光光度计 (日本分光制、Ubest-35 型) 测定该稀释的涂敷液的吸光度 (τ)，由上述式 (3) 算出透射率 (T)。在本测定中，光程长为 10mm、检测波长为 589nm (NaD 射线)。

[涂敷液的稳定性]

放置涂敷液 5 天，目视观察涂敷液中是否有凝聚物发生。

- ：未看到凝聚物发生。
- ：基本看不到凝聚物发生。
- △：稍微看到凝聚物发生。
- ×：看到凝聚物发生。

[涂敷层的透明性]

用棒涂机在 PET 片 (メリネックス制; アイ・シー・アイ・日本制) 表面涂敷涂敷液并干燥使涂敷量达到 $20\text{g}/\text{m}^2$, 在 PET 片上作成了涂敷层。使用浊度计 (スガ试验机公司制、彩色计算机), 依据 JIS K 7136 的测定方法测定得到的 PET 片的混浊度, 用下述基准评价涂敷层的透明性。

- : 混浊度 50%以下
- : 混浊度 50%-60%
- △: 混浊度 60%-70%
- ×: 混浊度 70%以上

实施例 1

将硅酸钠溶液 (SiO_2 浓度 $10\text{g}/\text{L}$ 、摩尔比 $x=3.4$) 6L 作为初始反应液装进反应槽中, 一边用螺旋桨式搅拌叶片混合一边加热使之升温至 95°C 。在将温度保持在 95°C 的状态下搅拌该初始反应液, 同时地经过 50 分钟以 $32\text{mL}/\text{min}$ 的速度添加硅酸钠溶液 (SiO_2 浓度 $180\text{g}/\text{L}$ 、摩尔比 $x=3.4$) 且以 $12\text{mL}/\text{min}$ 的速度添加硫酸 (浓度 $221\text{g}/\text{L}$)。

此期间反应液的 pH 是 $10.2-10.5$ 。同时添加结束后, 在保持 95°C 的状态下继续搅拌 40 分钟。接着, 添加上述硫酸直到 pH 达到 3.0 为止, 得到反应浆液。二氧化硅固形分浓度是 $42\text{g}/\text{L}$ 。

减压过滤反应浆液, 用离子交换水洗涤得到二氧化硅滤饼。测定此二氧化硅滤饼的物性, 含水率是 89.5 重量%, 5%分散液的 pH 是 5.1, 电导率是 $164\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 。n 值是 2.4。另外, 上述二氧化硅的 BET 比表面积是 $276\text{m}^2/\text{g}$ 。

实施例 2

使向初始反应液中添加的硅酸钠溶液为 SiO_2 浓度 $270\text{g}/\text{L}$ 的溶液, 使其添加速度为 $21\text{mL}/\text{min}$, 在同时添加结束后添加硫酸直到 pH 达到 4.5 为止, 除这些以外, 实施了与实施例 1 同样的操作。

同时添加时的 pH 是 $10.4-10.6$ 。另外, 反应结束时的二氧化硅固形分浓度是 $45\text{g}/\text{L}$ 。

从反应浆液过滤、洗涤、脱水得到的二氧化硅滤饼的物性, 含水

率是 89.0 重量%，5%分散液的 pH 是 6.4，电导率是 $136 \mu\text{S}/\text{cm}$ 。n 值是 2.5。另外，上述二氧化硅的 BET 比表面积是 $265\text{m}^2/\text{g}$ 。

实施例 3

将 $0.1\text{mol}/\text{L}$ 的氢氧化钠水溶液 5.9L 作为初始反应液装进反应槽中，一边用螺旋桨式搅拌叶片混合一边加热使之升温至 93°C 。在该初始反应液中，同时地经过 40 分钟以 $42\text{mL}/\text{min}$ 的速度添加硅酸钠溶液 (SiO_2 浓度 $180\text{g}/\text{L}$ 、摩尔比 $x=3.4$) 且以 $12\text{mL}/\text{min}$ 的速度添加硫酸 (浓度 $221\text{g}/\text{L}$)。

此期间反应液的 pH 是 10.0-10.2。同时添加结束后，在保持 93°C 的状态下继续搅拌 20 分钟。接着，添加上述硫酸直到 pH 达到 3.4 为止，得到反应浆液。二氧化硅固形分浓度是 $36\text{g}/\text{L}$ 。

减压过滤反应浆液，用离子交换水洗涤得到二氧化硅滤饼。测定此二氧化硅滤饼的物性，含水率是 89.6 重量%，5%分散液的 pH 是 4.6，电导率是 $229 \mu\text{S}/\text{cm}$ 。n 值是 2.9。另外，上述二氧化硅的 BET 比表面积是 $316\text{m}^2/\text{g}$ 。

实施例 4

将水 6.3L 作为初始反应液装进反应槽中，一边用螺旋桨式搅拌叶片混合一边加热使之达到 93°C 。在该初始反应液中，同时地经过 30 分钟以 $37\text{mL}/\text{min}$ 的速度添加硅酸钠溶液 (SiO_2 浓度 $270\text{g}/\text{L}$ 、摩尔比 $x=3.4$) 且以 $21\text{mL}/\text{min}$ 的速度添加硫酸 (浓度 $221\text{g}/\text{L}$)。

此期间反应液的 pH 是 9.3-9.6。同时添加结束后，在保持 93°C 的状态下继续搅拌 10 分钟。接着，添加上述硫酸直到 pH 达到 3.1 为止，得到反应浆液。二氧化硅固形分浓度是 $37\text{g}/\text{L}$ 。

减压过滤反应浆液，用离子交换水洗涤得到二氧化硅滤饼。测定此二氧化硅滤饼的物性，含水率是 91.6 重量%，5%分散液的 pH 是 3.6，电导率是 $247 \mu\text{S}/\text{cm}$ 。n 值是 2.9。另外，上述二氧化硅的 BET 比表面积是 $337\text{m}^2/\text{g}$ 。

实施例 5

将水 6.2L 作为初始反应液装进反应槽中，一边用螺旋桨式搅拌

叶片混合一边加热使之达到 94℃。在该初始反应液中，同时地经过 60 分钟以 19mL/min 的速度添加硅酸钠溶液（SiO₂ 浓度 270g/L、摩尔比 $x=3.4$ ）且以 9.7mL/min 的速度添加硫酸（浓度 221g/L）。

此期间反应液的 pH 是 9.5-9.8。同时添加结束后，在保持 94℃ 的状态下继续搅拌 30 分钟。接着，添加上述硫酸直到 pH 达到 3.2 为止，得到反应浆液。二氧化硅固形物浓度是 38g/L。

减压过滤反应浆液，用离子交换水洗涤得到二氧化硅滤饼。测定此二氧化硅滤饼的物性，含水率是 88.6 重量%，5%分散液的 pH 是 4.9，电导率是 92 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。n 值是 2.4。另外，上述二氧化硅的 BET 比表面积是 257m²/g。

比较例 1

将硅酸钠溶液（SiO₂ 浓度 50g/L、摩尔比 $x=3.2$ ）8L、及硫酸钠 92g 装进反应槽中，在搅拌下在 40℃ 的温度以 31mL/min 的速度添加硫酸（浓度 221g/L）15 分钟。接着，在搅拌下将反应液的温度升温直到 95℃。在保持在 95℃ 的状态下以 5.1 mL/min 的速度加入上述硫酸直到反应混合物的 pH 达到 5.5 为止。生成的沉淀二氧化硅用与实施例 1 同样的操作过滤、洗涤。

测定得到的二氧化硅滤饼的物性，含水率是 88.9 重量%，5%分散液的 pH 是 6.0。n 值是 1.6。另外，上述沉淀二氧化硅的 BET 比表面积是 280m²/g。

比较例 2

将硅酸钠溶液（SiO₂ 浓度 10g/L、摩尔比 $x=3.4$ ）2.2L 装进反应槽中，将反应温度保持在 87℃。向其中同时地经过 110 分钟以 38mL/min 的速度添加硅酸钠溶液（SiO₂ 浓度 90g/L、摩尔比 $x=3.4$ ）且以 6.5mL/min 的速度添加硫酸（浓度 221g/L）。此期间反应液的 pH 是 10.0-10.3。同时添加结束后，在保持 87℃ 的状态下继续搅拌 10 分钟，接着，添加上述硫酸直到 pH 达到 3.5 为止，得到反应浆液。二氧化硅固形分浓度是 55g/L。

过滤反应浆液并洗涤，测定得到的二氧化硅滤饼的物性，含水率是 87.3 重量%，5%分散液的 pH 是 5.4。n 值是 0.9。另外，上述二氧

化硅的 BET 比表面积是 $197\text{m}^2/\text{g}$ 。

比较例 3

将用与实施例 1 同样的方法得到的二氧化硅滤饼放置在保持为 120°C 的干燥器中 20 小时干燥后，再在室内放置 24 小时。将它用磨咖啡机粉碎得到二氧化硅粉末。

得到的二氧化硅粉末的含水率是 6.1 重量%，二氧化硅分散液的 n 值是 0.6。

比较例 4

将硅酸钠溶液 (SiO_2 浓度 10g/L 、摩尔比 $x=3.4$) 2.5L 装进反应槽中，将反应温度保持在 80°C 。向其中同时地经过 115 分钟以 40mL/min 的速度添加硅酸钠溶液 (SiO_2 浓度 90g/L 、摩尔比 $x=3.4$) 且以 6.8mL/min 的速度添加硫酸 (浓度 221g/L)。此期间反应液的 pH 是 $10.1-10.5$ 。同时添加结束后，在保持 80°C 的状态下继续搅拌 10 分钟，接着，添加上述硫酸直到 pH 达到 3.4 为止，得到反应浆液。二氧化硅固形分浓度是 55g/L 。

过滤反应浆液并洗涤，测定得到的二氧化硅滤饼的物性，含水率是 86.5 重量%，5% 分散液的 pH 是 6.0。 n 值是 1.2。另外，上述二氧化硅的 BET 比表面积是 $244\text{m}^2/\text{g}$ 。

实施例 6

将由实施例 1 得到的二氧化硅滤饼通过胶体磨 (PUC 公司制、胶体磨 K60) 浆化后，使用规定量的离子交换水稀释，得到二氧化硅浓度 10 重量%的二氧化硅浆液。将该二氧化硅浆液使用高压均化器 (Nano-Mizer 制; Nano-Mizer LA-31) 以 78MPa 处理压力进行微粒化处理，得到沉淀二氧化硅分散液。得到的沉淀二氧化硅分散液的平均粒径是 137nm ， 500nm 以上的粒子的比例是 0.6 体积%。

实施例 7

将二氧化硅滤饼变更为由实施例 2 得到的二氧化硅滤饼，除此以外，与实施例 6 同样地得到沉淀二氧化硅分散液。得到的沉淀二氧

化硅分散液的平均粒径是 133nm, 500nm 以上的粒子的比例是 0.5 体积%。

实施例 8

将二氧化硅滤饼变更为由实施例 3 得到的二氧化硅滤饼, 除此以外, 与实施例 6 同样地得到沉淀二氧化硅分散液。得到的沉淀二氧化硅分散液的平均粒径是 112nm, 500nm 以上的粒子的比例是 0 体积%。

实施例 9

将二氧化硅滤饼变更为由实施例 4 得到的二氧化硅滤饼, 除此以外, 与实施例 6 同样地得到沉淀二氧化硅分散液。得到的沉淀二氧化硅分散液的平均粒径是 100nm, 500nm 以上的粒子的比例是 0 体积%。

实施例 10

将二氧化硅滤饼变更为由实施例 5 得到的二氧化硅滤饼, 除此以外, 与实施例 6 同样地得到沉淀二氧化硅分散液。得到的沉淀二氧化硅分散液的平均粒径是 140nm, 500nm 以上的粒子的比例是 0.2 体积%。

比较例 5

将二氧化硅滤饼变更为由比较例 1 得到的二氧化硅滤饼, 除此以外, 与实施例 6 同样地得到沉淀二氧化硅分散液。得到的沉淀二氧化硅分散液的平均粒径是 380nm, 500nm 以上的粒子的比例是 12.9 体积%。

比较例 6

将二氧化硅滤饼变更为由比较例 2 得到的二氧化硅滤饼, 除此以外, 与实施例 6 同样地得到沉淀二氧化硅分散液。得到的沉淀二氧化硅分散液的平均粒径是 346nm, 500nm 以上的粒子的比例是 13.1 体积%。

比较例 7

一边向 893g 离子交换水中缓慢添加由比较例 3 得到的二氧化硅粉末 107g (水分 6.1 重量%), 一边用均化器 (イ力制、均化器 T-25) 分散, 得到二氧化硅浓度 10 重量%的二氧化硅浆液。将该二氧化硅浆液使用高压均化器 (Nano-Mizer 制; Nano-Mizer LA-31) 以 78MPa 处理压力进行微粒化处理, 得到沉淀二氧化硅分散液。得到的沉淀二氧化硅分散液的平均粒径是 18.5 μm , 500nm 以上的粒子的比例是 94.5 体积%。

比较例 8

将二氧化硅滤饼变更为由比较例 4 得到的二氧化硅滤饼, 除此以外, 与实施例 6 同样地得到沉淀二氧化硅分散液。得到的沉淀二氧化硅分散液的平均粒径是 320nm, 500nm 以上的粒子的比例是 11.1 体积%。

实施例 11

将由实施例 1 得到的二氧化硅滤饼通过胶体磨 (PUC 公司制、胶体磨 K60) 浆化后, 使用规定量的离子交换水稀释, 得到二氧化硅浓度 10 重量%的二氧化硅浆液。向该二氧化硅浆液 500g 中添加以 20 重量%的浓度含有二烯丙基甲基胺盐酸盐聚合物的阳离子性树脂水溶液 12.5g, 通过使用超混合器 (みづぼ工业制、超混合器 LR-2) 混合, 得到预混合液。将该预混合液使用高压均化器 (Nano-Mizer 制; Nano-Mizer LA-31) 以 78MPa 处理压力进行微粒化处理, 得到阳离子性树脂改性沉淀二氧化硅分散液。得到的阳离子性树脂改性沉淀二氧化硅分散液的平均粒径是 193nm, 500nm 以上的粒子的比例是 3.6 体积%。

实施例 12

将二氧化硅滤饼变更为由实施例 2 得到的二氧化硅滤饼, 除此以外, 与实施例 11 同样地得到阳离子性树脂改性沉淀二氧化硅分散液。得到的阳离子性树脂改性沉淀二氧化硅分散液的平均粒径是

171nm, 500nm 以上的粒子的比例是 2.6 体积%。

比较例 9

将二氧化硅滤饼变更为由比较例 1 得到的二氧化硅滤饼, 除此以外, 与实施例 11 同样地得到阳离子性树脂改性沉淀二氧化硅分散液。得到的阳离子性树脂改性沉淀二氧化硅分散液的平均粒径是 3584nm, 500nm 以上的粒子的比例是 34.9 体积%。

比较例 10

将二氧化硅滤饼变更为由比较例 2 得到的二氧化硅滤饼, 除此以外, 与实施例 11 同样地得到阳离子性树脂改性沉淀二氧化硅分散液。得到的阳离子性树脂改性沉淀二氧化硅分散液的平均粒径是 433nm, 500nm 以上的粒子的比例是 15.4 体积%。

实施例 13

通过用螺旋桨搅拌机搅拌来混合由实施例 6 得到的沉淀二氧化硅分散液 50g 和 10 重量%浓度的聚乙烯醇水溶液 (Kuraray 制, PVA117) 25g, 得到涂敷液。表 1 表示出得到的涂敷液的物性。

实施例 14

将沉淀二氧化硅分散液变更为由实施例 7 得到的沉淀二氧化硅分散液, 除此以外, 与实施例 13 同样地得到涂敷液。表 1 表示出得到的涂敷液的物性。

实施例 15

将沉淀二氧化硅分散液变更为由实施例 8 得到的沉淀二氧化硅分散液, 除此以外, 与实施例 13 同样地得到涂敷液。表 1 表示出得到的涂敷液的物性。

实施例 16

将沉淀二氧化硅分散液变更为由实施例 9 得到的沉淀二氧化硅分散液, 除此以外, 与实施例 13 同样地得到涂敷液。表 1 表示出得

到的涂敷液的物性。

实施例 17

将沉淀二氧化硅分散液变更为由实施例 10 得到的沉淀二氧化硅分散液，除此以外，与实施例 13 同样地得到涂敷液。表 1 表示出得到的涂敷液的物性。

比较例 11

将沉淀二氧化硅分散液变更为由比较例 5 得到的沉淀二氧化硅分散液，除此以外，与实施例 13 同样地得到涂敷液。表 1 表示出得到的涂敷液的物性。

比较例 12

将沉淀二氧化硅分散液变更为由比较例 6 得到的沉淀二氧化硅分散液，除此以外，与实施例 13 同样地得到涂敷液。表 1 表示出得到的涂敷液的物性。

比较例 13

将沉淀二氧化硅分散液变更为由比较例 7 得到的沉淀二氧化硅分散液，除此以外，与实施例 13 同样地得到涂敷液。表 1 表示出得到的涂敷液的物性。

比较例 14

将沉淀二氧化硅分散液变更为由比较例 8 得到的沉淀二氧化硅分散液，除此以外，与实施例 13 同样地得到涂敷液。表 1 表示出得到的涂敷液的物性。

实施例 18

通过用螺旋桨搅拌机搅拌来混合由实施例 11 得到的阳离子性树脂改性沉淀二氧化硅分散液 50g 和 10 重量%浓度的聚乙烯醇水溶液（Kuraray 制，PVA117）25g，得到涂敷液。表 1 表示出得到的涂敷液的物性。

实施例 19

将阳离子性树脂改性沉淀二氧化硅分散液变更为由实施例 12 得到的阳离子性树脂改性沉淀二氧化硅分散液，除此以外，与实施例 18 同样地得到涂敷液。表 1 表示出得到的涂敷液的物性。

比较例 15

将阳离子性树脂改性沉淀二氧化硅分散液变更为由比较例 9 得到的阳离子性树脂改性沉淀二氧化硅分散液，除此以外，与实施例 18 同样地得到涂敷液。表 1 表示出得到的涂敷液的物性。

比较例 16

将阳离子性树脂改性沉淀二氧化硅分散液变更为由比较例 10 得到的阳离子性树脂改性沉淀二氧化硅分散液，除此以外，与实施例 18 同样地得到涂敷液。表 1 表示出得到的涂敷液的物性。

表 1

	涂敷液		涂敷层
	透射率%	稳定性	透明性
实施例 13	40	○	○
实施例 14	41	○	○
实施例 15	60	○	○
实施例 16	59	○	○
实施例 17	21	○	○
比较例 11	17	○	△
比较例 12	2	○	×
比较例 13	0	×	×
比较例 14	2	○	×
实施例 18	25	○	○
实施例 19	32	○	○
比较例 15	6	○	×
比较例 16	1	○	×

工业实用性

如以上所述，本发明的二氧化硅滤饼尽管一次粒径小，但是分散于极性溶剂时的分散性极为优异，如果使用该二氧化硅滤饼，在可容易地得到透明性高的二氧化硅分散液。因此，根据本发明可格外改善二氧化硅分散液的生产率。

另外，通过混合这样的二氧化硅分散液和粘合剂而得到的喷墨记录片用涂敷液，具有稀释成二氧化硅浓度达到 1.5 重量%的该涂敷液的透射率为 20%以上的、高的透明性，因此，使用该涂敷液作成的涂敷层与使用以往的沉淀二氧化硅作成的涂敷层比较，透明性高。因此，根据本发明，可制造最适合得到照片画质的喷墨记录片。