(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 117157139 A
(43)申请公布日 2023.12.01

(21)申请号 202280026690.0

(22)申请日 2022.03.18

(30)优先权数据
2021-063090 2021.04.01 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.10.07

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/012839 2022.03.18

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/210051 JA 2022.10.06

(71)申请人 日产化学株式会社
地址 日本东京都

(72)发明人 清水大辅

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247
专利代理师 李照明 段承恩

(51)Int.Cl.
B01J 13/00(2006.01)

权利要求书2页 说明书12页

(54)发明名称

含有胶态二氧化硅粒子和氰尿酸锌粒子的有机溶剂分散液和其制造方法

(57)摘要

本发明提供含有胶态二氧化硅粒子和氰尿酸锌粒子的分散质粒子以高分散稳定性分散在有机溶剂中的有机溶剂分散液和其制造方法。提供了一种有机溶剂分散液的制造方法,所述有机溶剂分散液是含有胶态二氧化硅粒子和氰尿酸锌粒子的分散质粒子分散在有机溶剂中的有机溶剂分散液,所述制造方法包含以下分散工序:将二氧化硅粒子、氰尿酸锌粒子和有机溶剂混合,使含有二氧化硅粒子和氰尿酸锌粒子的分散质粒子分散在有机溶剂中。一种有机溶剂分散液,是含有胶态二氧化硅粒子和氰尿酸锌粒子的分散质粒子分散在有机溶剂中的有机溶剂分散液,在该分散质粒子的表面的至少一部分上结合有通式(1)所示的烷氧基(式中,R_1表示甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、2-甲氧基乙基、1-甲氧基-2-丙基、1-乙氧基-2-丙基或苯基)。$-OR_1$ 式(1)。

CN 117157139 A

1.一种有机溶剂分散液,是含有胶态二氧化硅粒子和氰尿酸锌粒子的分散质粒子分散在有机溶剂中的有机溶剂分散液,

在该分散质粒子的表面的至少一部分上结合有通式(1)所示的烷氧基,

$-OR_1$　式(1)

式中,R_1表示甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、2-甲氧基乙基、1-甲氧基-2-丙基、1-乙氧基-2-丙基或苯基。

2.如权利要求1所述的有机溶剂分散液,所述烷氧基与所述分散质粒子中所含的胶态二氧化硅粒子结合,且以该胶态二氧化硅粒子的每单位表面积上为0.01～10.0个的比例结合。

3.如权利要求1或2所述的有机溶剂分散液,所述分散质粒子分散在有机溶剂中的分散液中所含的水分量为5质量%以下。

4.如权利要求1～3中任一项所述的有机溶剂分散液,所述有机溶剂为选自醇类、酮类、醚类、酯类、烃类和含氮有机化合物类中的至少一种或两种以上。

5.如权利要求1～4中任一项所述的有机溶剂分散液,所述含有胶态二氧化硅粒子和氰尿酸锌粒子的分散质粒子满足以下的(a)和(b),

(a)通过激光衍射法测定的平均粒径为50～100nm,

(b)在通过激光衍射法测定的粒度分布中,将频度累计为10%、50%、90%时的粒径分别设为D10、D50、D90时,D50/D10为1.10以上且小于1.60,且D90/D50为1.10以上且小于1.60。

6.一种有机溶剂分散液的制造方法,所述有机溶剂分散液是含有胶态二氧化硅粒子和氰尿酸锌粒子的分散质粒子分散在有机溶剂中的有机溶剂分散液,所述制造方法包含以下分散工序:

将二氧化硅粒子、氰尿酸锌粒子和有机溶剂混合,使含有二氧化硅粒子和氰尿酸锌粒子的分散质粒子分散在有机溶剂中。

7.如权利要求6所述的有机溶剂分散液的制造方法,二氧化硅粒子、氰尿酸锌粒子和有机溶剂的混合是以有机溶剂为分散介质的硅溶胶和氰尿酸锌粒子的混合。

8.如权利要求7所述的有机溶剂分散液的制造方法,所述硅溶胶的水分含量为5质量%以下。

9.如权利要求7或8所述的有机溶剂分散液的制造方法,所述硅溶胶的分散介质为选自醇类、酮类、醚类、酯类、烃类和含氮有机化合物类中的一种或两种以上。

10.如权利要求7～9中任一项所述的有机溶剂分散液的制造方法,所述硅溶胶是醇分散硅溶胶、或该醇分散硅溶胶的分散介质被有机溶剂置换了的有机溶剂分散硅溶胶,该有机溶剂是选自酮类、醚类、酯类、烃类和含氮有机化合物类中的一种或两种以上。

11.如权利要求7～10中任一项所述的有机溶剂分散液的制造方法,所述硅溶胶是将以选自甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、异丙醇、乙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚和丙二醇单乙醚中的一种或两种以上的醇作为分散介质的醇分散硅溶胶,或者是该醇分散硅溶胶的分散介质被有机溶剂置换了的有机溶剂分散硅溶胶,该有机溶剂是选自甲乙酮、甲基异丁基酮、乙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、γ－丁内酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、甲苯、二甲苯、正戊烷、正己烷、环己烷、N,N-二甲基甲酰胺和N-甲基吡咯烷酮中的一种或两种以上。

12.如权利要求6～11中任一项所述的有机溶剂分散液的制造方法,在所述含有胶态二氧化硅粒子和氰尿酸锌粒子的分散质粒子的表面的至少一部分上结合有通式(1)所示的烷氧基,

$-OR_1$ 式(1)

式中,R_1表示甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、2-甲氧基乙基、1-甲氧基-2-丙基、1-乙氧基-2-丙基或苯基。

13.如权利要求12所述的有机溶剂分散液的制造方法,所述烷氧基与该分散质粒子中所含的胶态二氧化硅粒子结合,且以该胶态二氧化硅粒子的每单位表面积上为0.01～10.0个的比例结合。

14.如权利要求6～13中任一项所述的有机溶剂分散液的制造方法,通过所述分散工序得到的含有胶态二氧化硅粒子和氰尿酸锌粒子的分散质粒子满足以下的(a)和(b),

(a)通过激光衍射法测定的平均粒径为50～100nm,

(b)在通过激光衍射法测定的粒度分布中,将频度累计为10％、50％、90％时的粒径分别设为D10、D50、D90时,D50/D10为1.10以上且小于1.60,并且D90/D50为1.10以上且小于1.60。

15.如权利要求9所述的有机溶剂分散液的制造方法,所述硅溶胶的分散介质为选自甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、异丙醇、甲乙酮、甲基异丁基酮中的一种或两种以上。

16.如权利要求6～15中任一项所述的有机溶剂分散液的制造方法,所述二氧化硅粒子的平均一次粒径为5～500nm。

17.如权利要求6～16中任一项所述的有机溶剂分散液的制造方法,所述氰尿酸锌粒子通过透射型电子显微镜观察得到的长轴的平均长度为50～1000nm,并且短轴的平均长度为10～300nm,长轴与短轴的长度之比为2～25。

18.如权利要求6～17中任一项所述的有机溶剂分散液的制造方法,在所述分散工序中,使二氧化硅粒子和氰尿酸锌粒子以质量比1:0.01～100的比例分散。

19.如权利要求6～18中任一项所述的有机溶剂分散液的制造方法,在所述分散工序中,胶态二氧化硅粒子和氰尿酸锌粒子的合计固体成分为0.1～50质量％。

20.如权利要求6～19中任一项所述的有机溶剂分散液的制造方法,所述分散工序通过液中分散机进行。

21.如权利要求20所述的有机溶剂分散液的制造方法,所述液中分散机为高速旋转剪切型搅拌机、胶体磨机、高压喷射式分散机、超声波分散机、容器驱动型磨机或介质搅拌磨机。

22.权利要求21所述的有机溶剂分散液的制造方法,所述介质搅拌磨机为循环式或分批式。

含有胶态二氧化硅粒子和氰尿酸锌粒子的有机溶剂分散液和其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及含有胶态二氧化硅粒子和氰尿酸锌粒子的分散质粒子分散在有机溶剂中的有机溶剂分散液和其制造方法。

背景技术

[0002] 作为铁系金属的金属表面防腐剂,已知氰尿酸锌,关于其制造方法也有各种公开。

[0003] 例如在专利文献1中,作为以金属表面的防腐蚀保护剂而公知的氰尿酸铅及氰尿酸锌的制法,公开了将PbO或ZnO与氰尿酸在100℃～180℃下混合成糊状,在50℃～250℃对得到的糊料施加剪切作用的制造方法。

[0004] 另外,在专利文献2中,作为以有机化合物的锌盐和/或铅盐为基础的金属表面的防腐蚀被覆剂,公开了使用巴比妥酸、氰尿酸等有机化合物的锌盐和/或铅盐的防腐蚀被覆材料。

[0005] 进而,在专利文献3中公开了通过将配合了氧化锌或碱性碳酸锌、以及氰尿酸和水的混合浆液进行湿式分散来制造通过激光衍射法测定的平均粒径D50为80～900nm、比表面积为20～100m^2/g、长轴/短轴的长度之比(轴比)为5～25的针状或板状的碱性氰尿酸锌粒子的方法。

[0006] 另外,在专利文献4中,公开了通过在密闭或开放下对由氧化锌、氰尿酸及水构成的混合粉末进行加热处理而得到碱性氰尿酸锌粉末的制造方法,公开了配合该碱性氰尿酸锌粉末的防锈颜料组合物。

[0007] 另外,在专利文献5中公开了以胶态二氧化硅粒子和氰尿酸锌粒子作为分散质粒子的水分散液及其制造方法、以及与树脂乳液的覆膜用组合物。

[0008] 另外,在专利文献6中公开了使用以氰尿酸锌粒子和无机氧化物粒子为分散质粒子的分散液作为涂料添加剂,与树脂乳液配合的涂料组合物。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:日本特开昭59-031779号公报

[0012] 专利文献2:日本特开昭54-123145号公报

[0013] 专利文献3:国际公开第2011/162353号

[0014] 专利文献4:国际公开第2016/006585号

[0015] 专利文献5:国际公开第2019/181966号

[0016] 专利文献6:国际公开第2021/054471号

发明内容

[0017] 发明要解决的课题

[0018] 氰尿酸锌一直就能够对金属表面赋予高防腐蚀功能,这是大家已知的,但通过上

述制造法得到的氰尿酸锌具有针状或板状的粒子形状,而且粒径比较大,在将其分散在有机溶剂中时成为不均匀的浆状,因此处理困难。另外,通过制成含有胶态二氧化硅粒子和氰尿酸锌粒子的分散液,有改善制成覆膜组合物时的稳定性的倾向,但关于分散液本身在长期保管中的分散稳定性还没有研究。

[0019] 通过使用以氰尿酸锌粒子和无机氧化物粒子为分散质粒子的分散液作为涂料添加剂,与树脂乳液配合而制成涂料组合物,由此能够形成密合性高的涂膜,但对于有机溶剂系的涂料组合物,要求进一步提高操作性。

[0020] 本发明是鉴于上述情况而完成的,其目的在于提供含有胶态二氧化硅粒子和氰尿酸锌粒子的分散质粒子以具有高分散稳定性的方式分散在有机溶剂中的有机溶剂分散液及其制造方法。

[0021] 解决课题手段

[0022] 本发明人等为了解决上述课题进行了深入研究,结果发现,通过实施将二氧化硅粒子、氰尿酸锌粒子和有机溶剂混合,使含有二氧化硅粒子和氰尿酸锌粒子的分散质粒子分散于有机溶剂的分散工序,能够得到分散质粒子的粒度分布变窄,具有高分散稳定性的有机溶剂分散液,进而还发现,通过在该分散质粒子的表面的至少一部分上结合烷氧基,在有机溶剂中显示出高分散稳定性,从而完成了本发明。

[0023] 即,本发明作为观点1,涉及一种有机溶剂分散液,是含有胶态二氧化硅粒子和氰尿酸锌粒子的分散质粒子分散在有机溶剂中的有机溶剂分散液,在该分散质粒子的表面的至少一部分上结合有通式(1)所示的烷氧基,

[0024] $-OR_1$ 式(1)

[0025] 式中,R_1表示甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、2-甲氧基乙基、1-甲氧基-2-丙基、1-乙氧基-2-丙基或苯基。

[0026] 作为观点2,涉及如观点1所述的有机溶剂分散液,所述烷氧基与所述分散质粒子中所含的胶态二氧化硅粒子结合,且在该胶态二氧化硅粒子的每单位表面积上以0.01~10.0个的比例结合。

[0027] 作为观点3,涉及如观点1或2所述的有机溶剂分散液,所述分散质粒子分散在有机溶剂中的分散液中所含的水分量为5质量%以下。

[0028] 作为观点4,涉及如观点1~3中任一项所述的有机溶剂分散液,所述有机溶剂为选自醇类、酮类、醚类、酯类、烃类和含氮有机化合物类中的至少一种或两种以上。

[0029] 作为观点5,涉及如观点1~4中任一项所述的有机溶剂分散液,所述含有胶态二氧化硅粒子和氰尿酸锌粒子的分散质粒子满足以下的(a)和(b),

[0030] (a)通过激光衍射法测定的平均粒径为50~100nm,

[0031] (b)在通过激光衍射法测定的粒度分布中,将频度累计为10%、50%、90%时的粒径分别设为D10、D50、D90时,D50/D10为1.10以上且小于1.60,且D90/D50为1.10以上且小于1.60。

[0032] 作为观点6,涉及一种有机溶剂分散液的制造方法,所述有机溶剂分散液是含有胶态二氧化硅粒子和氰尿酸锌粒子的分散质粒子分散在有机溶剂中的有机溶剂分散液,所述制造方法包含以下分散工序:

[0033] 将二氧化硅粒子、氰尿酸锌粒子和有机溶剂混合,使含有二氧化硅粒子和氰尿酸

锌粒子的分散质粒子分散在有机溶剂中。

[0034] 作为观点7,涉及如观点6所述的有机溶剂分散液的制造方法,二氧化硅粒子、氰尿酸锌粒子和有机溶剂的混合是以有机溶剂为分散介质的硅溶胶和氰尿酸锌粒子的混合。

[0035] 作为观点8,涉及如观点7所述的有机溶剂分散液的制造方法,所述硅溶胶的水分含量为5质量%以下。

[0036] 作为观点9,涉及如观点7或8所述的有机溶剂分散液的制造方法,所述硅溶胶的分散介质为选自醇类、酮类、醚类、酯类、烃类和含氮有机化合物类中的一种或两种以上。

[0037] 作为观点10,涉及如观点7～9中任一项所述的有机溶剂分散液的制造方法,所述硅溶胶是醇分散硅溶胶、或该醇分散硅溶胶的分散介质被有机溶剂置换了的有机溶剂分散硅溶胶,该有机溶剂是选自酮类、醚类、酯类、烃类和含氮有机化合物类中的一种或两种以上。

[0038] 作为观点11,涉及如观点7～10中任一项所述的有机溶剂分散液的制造方法,所述硅溶胶是将以选自甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、异丙醇、乙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚和丙二醇单乙醚中的一种或两种以上的醇作为分散介质的醇分散硅溶胶,或者是该醇分散硅溶胶的分散介质被有机溶剂置换了的有机溶剂分散硅溶胶,该有机溶剂是选自甲乙酮、甲基异丁基酮、乙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、γ－丁内酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、甲苯、二甲苯、正戊烷、正己烷、环己烷、N,N-二甲基甲酰胺和N-甲基吡咯烷酮中的一种或两种以上。

[0039] 作为观点12,涉及如观点6～11中任一项所述的有机溶剂分散液的制造方法,在所述含有胶态二氧化硅粒子和氰尿酸锌粒子的分散质粒子的表面的至少一部分上结合有通式(1)所示的烷氧基,

[0040] $-OR_1$ 式(1)

[0041] 式中,R_1表示甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、2-甲氧基乙基、1-甲氧基-2-丙基、1-乙氧基-2-丙基或苯基。

[0042] 作为观点13,涉及如观点12所述的有机溶剂分散液的制造方法,所述烷氧基与该分散质粒子中所含的胶态二氧化硅粒子结合,且在该胶态二氧化硅粒子的每单位表面积上以0.01～10.0个的比例结合。

[0043] 作为观点14,涉及如观点6～13中任一项所述的有机溶剂分散液的制造方法,通过所述分散工序得到的含有胶态二氧化硅粒子和氰尿酸锌粒子的分散质粒子满足以下的(a)和(b),

[0044] (a)通过激光衍射法测定的平均粒径为50～100nm,

[0045] (b)在通过激光衍射法测定的粒度分布中,将频度累计为10%、50%、90%时的粒径分别设为D10、D50、D90时,D50/D10为1.10以上且小于1.60,并且D90/D50为1.10以上且小于1.60。

[0046] 作为观点15,涉及如观点9所述的有机溶剂分散液的制造方法,所述硅溶胶的分散介质为选自甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、异丙醇、甲乙酮、甲基异丁基酮中的一种或两种以上。

[0047] 作为观点16,涉及如观点6～15中任一项所述的有机溶剂分散液的制造方法,所述二氧化硅粒子的平均一次粒径为5～500nm。

[0048] 作为观点17,涉及观点6～16中任一项所述的有机溶剂分散液的制造方法,所述氰

尿酸锌粒子通过透射型电子显微镜观察得到的长轴的平均长度为50～1000nm,并且短轴的平均长度为10～300nm,长轴与短轴的长度之比为2～25。

[0049] 作为观点18,涉及如观点6～17中任一项所述的有机溶剂分散液的制造方法,在所述分散工序中,使二氧化硅粒子和氰尿酸锌粒子以质量比1:0.01～100的比例分散。

[0050] 作为观点19,涉及如观点6～18中任一项所述的有机溶剂分散液的制造方法,在所述分散工序中,胶态二氧化硅粒子和氰尿酸锌粒子的合计固体成分为0.1～50质量%。

[0051] 作为观点20,涉及如观点6～19中任一项所述的有机溶剂分散液的制造方法,所述分散工序通过液中分散机进行。

[0052] 作为观点21,涉及如观点20所述的有机溶剂分散液的制造方法,所述液中分散机为高速旋转剪切型搅拌机、胶体磨机、高压喷射式分散机、超声波分散机、容器驱动型磨机或介质搅拌磨机。

[0053] 作为观点22,涉及观点21所述的有机溶剂分散液的制造方法,所述介质搅拌磨机为循环式或分批式。

[0054] 发明效果

[0055] 通过使用本发明的制造方法,含有胶态二氧化硅粒子和氰尿酸锌粒子的分散质粒子呈现分散稳定性高的形态,可以得到即使长时间放置也不会产生沉降物的、分散在有机溶剂中的有机溶剂分散液。并且,通过这样的制造方法得到的有机溶剂分散液,起到制造涂料等组合物时的处理性优异的效果。另外,由于氰尿酸锌粒子在组合物及涂膜中也均匀地分散,因此期待能够充分发挥氰尿酸锌本来所具有的防腐蚀等功能。

[0056] 进而,本发明的有机溶剂分散液通过在该分散质粒子的表面的至少一部分上结合烷氧基,在有机溶剂中也能维持高分散稳定性,起到即使长时间放置也不会产生沉降物的效果。

具体实施方式

[0057] 本发明涉及含有胶态二氧化硅粒子和氰尿酸锌粒子的分散质粒子分散在有机溶剂中的有机溶剂分散液的制造方法,包含将二氧化硅粒子、氰尿酸锌粒子和有机溶剂混合,使含有二氧化硅粒子和氰尿酸锌粒子的分散质粒子分散在有机溶剂中的分散工序。

[0058] 另外,本发明涉及在含有胶态二氧化硅粒子和氰尿酸锌粒子的分散质粒子的表面的至少一部分上结合有上述通式(1)所示的烷氧基的有机溶剂分散液。

[0059] 二氧化硅粒子可以使用二氧化硅粉末或以有机溶剂为分散介质的硅溶胶等,无论二氧化硅粒子形态如何。

[0060] 这里,二氧化硅粉末可以列举出SiO_2的粉末,可以通过公知的方法、液相法(水解法、溶胶-凝胶法、水热法、共沉淀法、冷冻干燥法等)、气相法(熔融法、喷雾干燥法、气相反应法(燃烧水解等)等来制造。另外,也可以通过公知的方法(例如离子交换法、解胶法、水解法、反应法等)制造胶态二氧化硅粒子,并将其干燥使用。

[0061] 作为二氧化硅粉末可以例示例如比表面积为$1m^2/g$～$800m^2/g$的粉末,可以列举$10m^2/g$～$700m^2/g$、$30m^2/g$～$500m^2/g$、$40m^2/g$～$300m^2/g$的粉末。

[0062] 二氧化硅粉末可以使用市售品,作为一例可以列举出以下物质,但不限于这些。

[0063] 可以列举出例如,日本アエロジル(株)制AEROSIL(注册商标)系列、キャボット公司

制Cab-O-SIL(注册商标)系列、富士シリシア化学(株)Sylysia(注册商标)系列、(株)トクヤマ制レオロシール(注册商标)系列、エクセリカ(注册商标)系列、旭化成ワッカーシリコーン(株)制HDK(注册商标)系列等。

[0064] 以有机溶剂为分散介质的硅溶胶可以以胶态二氧化硅粒子分散在有机溶剂中的有机溶剂分散溶胶的形态使用。硅溶胶可以将通过公知的方法(例如离子交换法、解胶法、水解法、反应法(氧化法)等制造的水分散硅溶胶利用旋转蒸发器等通过蒸发法置换为有机溶剂,作为有机溶剂分散溶胶使用。另外,通过将二氧化硅粉末在有机溶剂中进行分散处理,也可以作为有机溶剂分散溶胶使用。

[0065] 硅溶胶的水分含量可以为5质量%以下、或3质量%以下、或2质量%以下。

[0066] 作为硅溶胶的SiO_2浓度,可以为0.1质量%～50质量%、或1.0质量%～40质量%、或5.0质量%～40质量%的范围。

[0067] 作为硅溶胶的分散介质,可以使用选自醇类、酮类、醚类、酯类、烃类和含氮有机化合物类中的一种或两种以上的有机溶剂。作为这些有机溶剂,可以列举出例如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、异丙醇等醇类、甲乙酮、甲基异丁基酮、γ－丁基内酯等酮类、乙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚等醚类、乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯类、甲苯、二甲苯、正戊烷、正己烷、环己烷等烃类、N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮等含氮有机化合物类等。它们可以使用一种,或两种以上组合使用。

[0068] 另外,上述分散工序中使用的有机溶剂、和硅溶胶的分散介质的有机溶剂可以使用相同的,也可以使用不同的。

[0069] 所述硅溶胶是醇分散硅溶胶、或用有机溶剂置换该醇分散硅溶胶的分散介质而成的有机溶剂分散硅溶胶,该有机溶剂为酮类、醚类、酯类、烃类及含氮有机化合物类。

[0070] 所述醇分散硅溶胶是以甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、异丙醇、乙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚和丙二醇单乙醚等为分散介质的醇分散溶胶。

[0071] 将所述醇分散硅溶胶的分散介质用有机溶剂置换而成的有机溶剂分散硅溶胶是以甲乙酮、甲基异丁基酮、乙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、γ－丁内酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、甲苯、二甲苯、正戊烷、正己烷、环己烷、N,N-二甲基甲酰胺和N-甲基吡咯烷酮等作为分散介质的有机溶剂分散溶胶。

[0072] 含有上述醇分散硅溶胶或用有机溶剂置换该醇分散硅溶胶的分散介质而成的有机溶剂分散硅溶胶和氰尿酸锌粒子的分散质粒子,在其表面的至少一部分结合有通式(1)所示的烷氧基。

[0073] $-OR_1$ 式(1)

[0074] 式中,R_1表示甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、2-甲氧基乙基、1-甲氧基-2-丙基、1-乙氧基-2-丙基或苯基。

[0075] 所述烷氧基是胶态二氧化硅粒子表面的硅烷醇基(Si-OH基)与醇类发生可逆反应而产生的基团。例如,R_1为甲基时,是胶态二氧化硅粒子表面的硅烷醇基与甲醇发生可逆反应而产生。

[0076] 上述烷氧基特别优选R_1为甲基、乙基、正丙基、异丙基、1-甲氧基-2-丙基。通过这样的烷氧基与胶态二氧化硅粒子表面的至少一部分结合,含有胶态二氧化硅粒子和氰尿酸锌粒子的分散质粒子显示出对有机溶剂良好的分散稳定性,即使长期保管也能够抑制沉降

物的产生。

[0077] 相对于胶态二氧化硅粒子的每单位表面积(nm^2),所述烷氧基在胶态二氧化硅粒子表面的结合量为0.05～10.0个。优选为0.05～7.0个,或0.1～7.0个。

[0078] 烷氧基在胶态二氧化硅粒子表面上的结合量可以通过气相色谱测定等求出。这里,胶态二氧化硅粒子的表面积可以通过氮气吸附法(BET法)测定。

[0079] 硅溶胶中所含的胶态二氧化硅粒子的平均一次粒径可以通过氮气吸附法(BET法)测定。一次粒径($D_B$nm)是根据由BET法测定的比表面积Sm^2/g,代入($D_B$nm)＝2720/S的公式算出的一次粒径,是指换算成球状二氧化硅粒子的粒径。该值在平均粒径5～500nm、或5～200nm、或5～100nm的范围内。

[0080] 此外,硅溶胶中所含的胶态二氧化硅粒子的表面的至少一部分可以用有机硅化合物或其水解物修饰。通过用有机硅化合物进行表面改性处理,胶体表面被疏水化,能够使在非水溶性的有机溶剂中的分散性优异。该粒子具有例如在胶态二氧化硅粒子表面的羟基上结合有有机硅化合物的结构。

[0081] 作为所使用的有机硅化合物,可以使用作为硅烷偶联剂而公知的有机硅化合物或硅烷化合物,其种类根据用途或溶剂的种类等适当选择。

[0082] 作为上述硅烷偶联剂的具体例,可以列举出乙烯基三氯硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二(三乙氧基)硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、对乙烯基苯基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基甲基三甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基甲基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-三乙氧基甲硅烷基-N-(1,3-二甲基丁叉基)丙胺、N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氯丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-[甲氧基-聚(乙氧基)丙基]三甲氧基硅烷、双(三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物、3-异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷等。

[0083] 另外,作为上述硅烷的具体例,可以列举出甲基三氯硅烷、二甲基二氯硅烷、三甲基氯硅烷、苯基三氯硅烷、甲基三甲氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、正丙基三甲氧基硅烷、正丙基三乙氧基硅烷、已基三甲氧基硅烷、已基三乙氧基硅烷、癸基三甲氧基硅烷、三氟丙基三甲氧基硅烷、六甲基二硅氮烷等。

[0084] 以有机溶剂为分散介质的硅溶胶可以使用市售品,作为一例可以列举出以下物质,但不限于此。

[0085] 例如,可以使用日产化学(株)制、商品名オルガノシリカゾル。

[0086] 氰尿酸锌粒子具有针状或板状的细长粒子形状,可以使用氰尿酸锌粒子的以(氧化锌)/(氰尿酸)换算的摩尔比为1.0～5.0的物质。该氰尿酸锌粒子可以通过使原料在水分散的浆料状态下进行液相反应的方法和使原料在粉末状态下进行固相反应的方法这两种方法来制造。例如,在固相反应制造法中,可以通过将由开孔1000μm的筛余量小于1质量%

的氧化锌、氰尿酸和水构成的、并且氧化锌相对于氰尿酸的摩尔比为2～3、且混合粉末的水分量为9质量％～18质量％的混合粉末在密闭或开放下在30℃～300℃下进行加热处理，来制造上述氰尿酸锌粒子。

[0087] 上述氰尿酸锌粒子的一次粒子的长轴和短轴的平均长度可以通过透射型电子显微镜观察来测定。

[0088] 一次粒子的长轴的平均长度可以为50～1000nm、或100～800nm、或200～700nm，并且短轴的平均长度可以为10～300nm、或30～200nm、或30～100nm。该长轴与短轴的长度之比(长轴/短轴)可以是2至25，或2至10，或2至5。

[0089] 另外，氰尿酸锌粒子通过使该粒子或含有该粒子的分散液分散在纯水中，使用激光衍射式粒度分布测定装置(例如(株)岛津制作所、商品名SALD-7500nano)，能够测定水分散液中氰尿酸锌粒子的平均粒径。激光衍射法测定中的平均粒径可以为100nm～5000nm、或500nm～3000nm、或800nm～3000nm。

[0090] 另外，氰尿酸锌粒子可以使用比表面积例如为10m^2/g～100m^2/g的。

[0091] 氰尿酸锌粒子可以使用市售品，作为一例可以列举出以下的，但不限于这些。

[0092] 例如，可以使用日产化学(株)制、商品名スターファイン。

[0093] 作为混合二氧化硅粒子和氰尿酸锌粒子时使用的有机溶剂，可以列举出醇类、酮类、醚类、酯类、烃类及含氮有机化合物类等。作为这些溶剂，例如可以列举出甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、异丙醇等醇类、甲乙酮、甲基异丁基酮、γ－丁内酯等酮类、乙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚等醚类、乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯类、甲苯、二甲苯、正戊烷、正己烷、环己烷等烃类、N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮等含氮有机化合物类等。它们可以使用一种、或两种以上组合使用。

[0094] 当将二氧化硅粒子、氰尿酸锌粒子和有机溶剂混合时，二氧化硅粒子和氰尿酸锌粒子的质量比可以是例如1:(0.01至100)的比例，或者1:(0.1至10)的比例，或者1:(1至10)的比例。

[0095] 另外，二氧化硅粒子和氰尿酸锌粒子的合计固体成分(分散质粒子的固体成分)的浓度例如可以为0.1质量％～50质量％、或0.1质量％～30质量％、或0.1质量％～20质量％、或0.1质量％～10质量％。使用硅溶胶时，可以将硅溶胶中所含的胶态二氧化硅粒子的质量作为二氧化硅粒子的质量。

[0096] 在使分散质粒子分散在有机溶剂中的分散工序中，可以使用液中分散机。

[0097] 液中分散机可以进行用于形成物质分散在液体介质中的状态的操作、或在液体介质中减小物质的一次粒径的操作。作为液中分散机，可以根据使凝聚体分散的外力对装置进行分类，例如可以列举出高速旋转剪切型搅拌机、胶体磨机、辊磨机、高压喷射式分散机、超声波分散机、容器驱动型磨机、介质搅拌磨机等。高速旋转剪切型搅拌机可以通过适当设定搅拌叶片、转速而用于上述分散工序。作为容器驱动型磨机，可以列举出旋转磨机、振动磨机、行星磨机。作为介质搅拌磨机，可以列举出循环式或分批式的装置。

[0098] 这些装置可以使用市售装置，作为一例可以列举出以下的装置，但不限于此。

[0099] 作为介质搅拌磨机，可以使用例如サンドグラインダー(アイメックス(株)制)、アペックスミル((株)广岛メタル&マシナリー(旧寿工业(株)制)、アトライタ(日本コークス工业(株)制)、パールミル(アシザワ・ファインテック(株)制)等球磨机、珠磨机、砂磨机。分散

介质的材质和大小、以及用于分散介质的搅拌的装置的转速和反应时间等,只要根据有机溶剂的种类和粘度等适当调整即可。

[0100] 在本发明的有机溶剂分散液的制造方法中,上述分散工序不包含溶剂置换工序。因此,不包括例如将包含胶态二氧化硅粒子和氰尿酸锌粒子的分散质粒子分散在水溶剂中而成的水溶剂分散液置换为有机溶剂而制造有机溶剂分散液的方法。另外,上述溶剂置换工序,例如也不包括将有机溶剂分散液的有机溶剂置换为其他有机溶剂的工序。

[0101] 对于通过进行使分散质粒子分散在有机溶剂中的分散工序而得到的含有胶态二氧化硅粒子和氰尿酸锌粒子的分散质粒子,使该粒子或含有该粒子的分散液分散在各种溶剂中,通过使用激光衍射式粒度分布测定装置(例如(株)岛津制作所,商品名SALD-7500nano),可以进行有机溶剂中的平均粒径及粒度分布测定。

[0102] 通过激光衍射法测定的平均粒径可以为50～1700nm、或50～1200nm、或50～800nm。优选为50～100nm。

[0103] 在通过激光衍射法进行的粒度分布测定中,将频度累计为10%、50%、90%时的粒径分别记作D10、D50、D90来测定各粒径。根据测量结果计算D50/D10和D90/D50。

[0104] D50/D10可以是1.10以上且小于1.60,或者1.10以上且小于1.50,或者1.10以上且小于1.46。D90/D50可为1.10以上且小于1.60,或1.10以上且小于1.55,或1.10以上且小于1.50。

[0105] 在本发明中,通过上述分散质粒子满足上述平均粒径范围且满足上述D50/D10和D90/D50,可以得到分散稳定性良好的有机溶剂分散液,可以长期保管。

[0106] 在上述粒度分布测定中,可以以横轴为粒径,以纵轴为相对粒子量(频度)而描绘分布曲线。通过进行使分散质粒子分散在有机溶剂中的分散工序而得到的含有胶态二氧化硅粒子和氰尿酸锌粒子的分散质粒子,从有机溶剂分散液的分散稳定性的观点出发,优选分布曲线具有单峰。另外,在比频度最高的粒径(众数直径)大的粒径区域也具有1个以上的峰的情况下,有机溶剂分散液的分散稳定性降低、涂膜中的分散质粒子的局部化令人担忧。

[0107] 上述分散质粒子分散在有机溶剂中而成的分散液中所含的水分量可以为5质量%以下。优选为3质量%以下或1质量%以下。通过在这样的范围内,能够成为分散稳定性良好的有机溶剂分散液,可以长期保管。

[0108] 另外,为了提高在有机溶剂中的分散性,也可以在上述分散工序中添加表面活性剂等。作为表面活性剂,可以列举出阴离子性表面活性剂、阳离子性表面活性剂、两性表面活性剂、非离子性表面活性剂等。作为阴离子性表面活性剂,可以列举出羧酸盐、磺酸盐、硫酸酯盐、磷酸酯等。作为阳离子性表面活性剂,可以列举出胺盐型、季铵盐等。作为两性表面活性剂,可以列举出羧酸盐型、氨基酸型、甜菜碱型等。作为非离子性表面活性剂,可以列举出酯型、醚型、酯·醚型等。

[0109] 实施例

[0110] 通过以下的实施例详细说明本发明,但本发明并不受限于这些实施例。

[0111] 按照以下步骤准备硅溶胶和氰尿酸锌粒子。

[0112] (1)准备下述硅溶胶。

[0113] ·甲醇分散硅溶胶(日产化学(株)制、通过BET法测定的平均一次粒径12nm、固体成分30.5质量%)

[0114] • 甲基乙基酮(MEK)分散硅溶胶(日产化学(株)制、通过BET法测定的平均一次粒径12nm、固体成分30.8质量%)

[0115] • 丙二醇单甲醚(PGME)分散硅溶胶(日产化学(株)制、通过BET法测定的平均一次粒径12nm、固体成分30.5质量%)

[0116] • 水分散硅溶胶(日产化学(株)制、商品名スノーテックス－N40、通过BET法测定的平均一次粒径21.4nm、固体成分40.4质量%)

[0117] (2)准备下述氰尿酸锌粒子。

[0118] • 氰尿酸锌粒子:日产化学(株)制、商品名スターファイン(注册商标)(通过激光衍射法测定的平均粒径1.7μm、通过透射型电子显微镜观察的1次粒子的平均长轴:400～600nm、短轴:50～70nm、长轴/短轴比5.7至12、比表面积15m^2/g、(氧化锌)/(氰尿酸)换算的摩尔比为2.5)

[0119] (3)通过以下方法测定有机溶剂分散液的pH值。

[0120] 将有机溶剂分散液和纯水以相同质量混合后,使用pH计(东亚ディーティーケー制(株)制)在20℃下测定。

[0121] (4)通过激光衍射法测定有机溶剂分散液中的分散质粒子的平均粒径。

[0122] 将含有胶态二氧化硅粒子和氰尿酸锌粒子的分散液用纯水稀释后,使用(株)岛津制作所制、商品名SALD-7500nano进行测定。这里,使用[1.70-0.2i]作为折射率的代入值。

[0123] (5)按照以下方法测定有机溶剂分散液的奥斯特瓦尔德粘度。

[0124] 使用奥斯特瓦尔德粘度计(柴田科学(株)制)在25℃的恒温槽中测定。

[0125] (6)按照以下方法评价有机溶剂分散液的分散稳定性(沉降性)。

[0126] 将105g得到的有机溶剂分散液放入100mL聚丙烯制容器中,在室温下放置3个月,确认放置后的容器底面有无沉降物。如果没有沉降物则评价为“分散稳定性良好”,如果有沉降物则评价为“分散稳定性不良”。

[0127] (7)按照以下方法测定有机溶剂分散液的溶剂中含有的水分量。

[0128] 使用卡尔费休水分计(京都电子工业(株)制),用卡尔费休滴定法测定水分量。另外,将水分散液的溶剂中含有的水分量定义为100%。

[0129] (8)按照以下方法,测定与二氧化硅粒子表面结合的烷氧基的结合量。

[0130] (8.1)在30mL的离心分离管中加入3mL有机溶剂分散硅溶胶,添加20mL甲苯。

[0131] (8.2)放入离心机(5000rpm×30分钟)后,除去上清液。

[0132] (8.3)添加4mL丙酮使凝胶再溶解后,添加甲苯10mL、己烷4mL,进行离心分离(5000rpm×30分钟)。

[0133] (8.4)并且再次进行(8.2)至(8.3)的步骤。

[0134] (8.5)将得到的凝胶在60℃下真空干燥后,将得到的粉末在研钵中粉碎,在150℃下干燥2小时。

[0135] 将上述得到的粉末0.2g与0.05N氢氧化钠水溶液10mL混合・溶解,通过气相色谱法测定醇量,测定与表面结合的烷氧基量。

[0136] 使用二氧化硅粒子的通过氮吸附法测定的表面积值,计算二氧化硅粒子的每单位表面积(nm^2)上的烷氧基个数作为所得到的烷氧基量。

[0137] [实施例1]

[0138] 在250mL的聚丙烯制容器中加入甲醇分散硅溶胶34.3g和甲醇60.2g,在装有涡轮叶片的搅拌机中一边搅拌一边添加氰尿酸锌粒子10.5g而制备混合浆料(SiO_2浓度10.0质量%、氰尿酸锌浓度10.0质量%)。接着,在250mL的聚丙烯制容器中放入混合浆料105g和直径0.5mm～0.7mm的玻璃珠180g,将该容器放置在设定转速为150rpm的球磨机旋转台上,进行湿式粉碎30小时,而得到甲醇分散液。

[0139] 所得到的甲醇分散液的固体成分(二氧化硅+氰尿酸锌)的浓度为20质量%、pH6.6、通过激光衍射法测定的平均粒径为68nm、粘度为1.0mPa·s。评价分散稳定性。结果如表1所示。

[0140] [实施例2]

[0141] 在250mL聚丙烯制容器中加入34.3g MEK分散硅溶胶和60.2g MEK,在装有涡轮叶片的搅拌机中一边搅拌一边添加10.5g氰尿酸锌粒子,制备混合浆料(SiO_2浓度10.0质量%、氰尿酸锌浓度10.0质量%)。接着,在250mL的聚丙烯制容器中放入混合浆料105g和直径0.5-0.7mm的玻璃珠180g,将该容器放置在设定转速为150rpm的球磨机旋转台上,进行湿式粉碎30小时,得到MEK分散液。

[0142] 得到的MEK分散液的固体成分(二氧化硅+氰尿酸锌)浓度为20质量%、pH6.6、通过激光衍射法测定的平均粒径为70nm、粘度为1.3mPa·s。关于分散稳定性的评价结果如表1所示。

[0143] [实施例3]

[0144] 在250mL聚丙烯制容器中加入34.4g PGME分散硅溶胶和60.1gPGME,在装有涡轮叶片的搅拌机中一边搅拌一边添加10.5g氰尿酸锌粒子,制备混合浆料(SiO_2浓度10.0质量%、氰尿酸锌浓度10.0质量%)。接着,在250mL的聚丙烯制容器中放入混合浆料105g和直径0.5-0.7mm的玻璃珠180g,将该容器放置在设定转速为150rpm的球磨机旋转台上湿式粉碎30小时,得到PGME分散液。

[0145] 得到的PGME分散液的固体成分(二氧化硅+氰尿酸锌)浓度为20质量%,pH6.2,通过激光衍射法测定的平均粒径为144nm,粘度为5.8mPa·s。关于分散稳定性的评价结果如表1所示。

[0146] [比较例1]

[0147] 在250mL聚丙烯制容器中加入94.5g甲醇,在装有涡轮叶片的搅拌机中一边搅拌一边添加10.5g氰尿酸锌粒子,制备混合浆料(氰尿酸锌的浓度10.0质量%,pH7.0)。通过激光衍射法测量得到的混合浆料的平均粒径为1754nm。评价了分散稳定性。结果如表1所示。

[0148] [比较例2]

[0149] 在500mL聚丙烯制容器中加入125g水分散硅溶胶和325g纯水,在装有涡轮叶片的搅拌机中一边搅拌一边添加50g氰尿酸锌粒子,制备混合浆料(SiO_2浓度10.0质量%、氰尿酸锌浓度10.0质量%)。接着,在250mL的聚丙烯制容器中放入混合浆料150g和直径0.7-1.0mm的玻璃珠180g,将该容器放置在设定转速为165rpm的球磨机旋转台上进行湿式粉碎30小时,得到水分散液。

[0150] 得到的水分散液的固体成分(二氧化硅+氰尿酸锌)浓度为20质量%,pH8.1,通过激光衍射法测定的平均粒径为141nm,粘度为8.3mPa·s。评价了分散稳定性。结果如表1所示。

[0151] [比较例3]

[0152] 在250mL聚丙烯制容器中加入94.5g甲醇,在装有涡轮叶片的搅拌机中一边搅拌一边添加10.5g氰尿酸锌粒子,制备混合浆料(氰尿酸锌的浓度10.0质量%)。接着,放入直径0.7-1.0mm的玻璃珠180g,将该容器放置在转速设定为165rpm的球磨机旋转台上进行湿式粉碎30小时,得到甲醇分散液。得到的甲醇分散液的固体成分(氰尿酸锌)浓度为10质量%、pH7.0,通过激光衍射法测定的平均粒径为1047nm。评价了分散稳定性。结果如表1所示。

[0153] [比较例4]

[0154] 将94.5g MEK放入250mL聚丙烯制容器中,在装有涡轮叶片的搅拌机中一边搅拌一边添加10.5g氰尿酸锌粒子,制备混合浆料(氰尿酸锌的浓度10.0质量%)。接着,放入直径0.7-1.0mm的玻璃珠180g,将该容器放置在转速设定为165rpm的球磨机旋转台上湿式粉碎30小时,得到MEK分散液。所得MEK分散液的固体成分(氰尿酸锌)浓度为10质量%、pH6.9、通过激光衍射法测定的平均粒径为1810nm。评价了分散稳定性。结果如表1所示。

[0155] [比较例5]

[0156] 在250mL聚丙烯制容器中放入PGME94.5g,在装有涡轮叶片的搅拌机中一边搅拌一边添加氰尿酸锌粒子10.5g,制备混合浆料(氰尿酸锌的浓度10.0质量%)。然后,放入直径0.7-1.0mm的玻璃珠180g,将该容器放置在转速设定为165rpm的球磨机旋转台上湿式粉碎30小时,得到PGME分散液。得到的PGME分散液的固体成分(氰尿酸锌)浓度为10质量%,pH6.6,通过激光衍射法测定的平均粒径为177nm。评价了分散稳定性。结果如表1所示。

[0157] 表1

[0158]

		实施例1	实施例2	实施例3	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5
原料硅溶胶		甲醇分散硅溶胶	MEK分散硅溶胶	PGME分散硅溶胶	无	水分散硅溶胶	无	无	无
	溶剂	甲醇	MEK	PGME	—	水	—	—	—
	水分含量(%)	1.6	0.2	0.9	—	—	—	—	—
	平均一次粒径(nm)	12	12	12	—	21.4	—	—	—
混合浆液组成	二氧化硅:氰尿酸锌(质量比)	1:1	1:1	1:1	0:1	1:1	0:1	0:1	0:1
	固体成分浓度(质量%)	20.0	20.0	20.0	10.0	20.0	10.0	10.0	10.0
分散工序		有	有	有	无	有	有	有	有
有机溶剂分散液物性	固体成分浓度(质量%)	20.0	20.0	20.0		20.0			
	pH	6.6	6.6	6.2	7.0	8.1	7.0	6.9	6.6
	平均粒径(nm)	68	70	144	1754	141	1047	1810	177
	D50/D10	1.45	1.49	1.50	7.88	1.46	1.30	2.21	1.66
	D90/D50	1.49	1.51	1.68	15.98	1.62	2.66	3.94	5.07
	粘度	1.0	1.3	5.8	不能测定	8.3	1.3	1.3	2.5
	水分含量(%)	0.5	0.1以下	0.3	1.7	100	0.1以下	0.1以下	0.1以下
	分散稳定性	良好	良好	良好	不良	不良	不良	不良	不良
结合烷氧基(个/nm^2)		5.0	0.7	0.7	0	0	0	0	0

[0159] 如表1所示,确认了通过实施例1至实施例3所示的本发明的制造方法得到的有机溶剂分散液显示出良好的分散稳定性。

[0160] 另一方面,不含胶态二氧化硅粒子的比较例1的有机溶剂分散液的分散稳定性不良,产生沉降物,因此粘度不能测定。另外,确认了比较例2的水分散液的分散稳定性不良。进而,比较例3~比较例5的有机溶剂分散液是经过使氰尿酸锌粒子分散在有机溶剂中的分散工序而制造的,但由于不含有胶态二氧化硅粒子,因此确认分散稳定性不良,这显示了本发明的优越性。