

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5477192号
(P5477192)

(45) 発行日 平成26年4月23日(2014.4.23)

(24) 登録日 平成26年2月21日(2014.2.21)

(51) Int.Cl.

C O 1 B 33/18 (2006.01)

F I

C O 1 B 33/18

Z

請求項の数 1 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2010-143031 (P2010-143031)
 (22) 出願日 平成22年6月23日(2010.6.23)
 (65) 公開番号 特開2012-6781 (P2012-6781A)
 (43) 公開日 平成24年1月12日(2012.1.12)
 審査請求日 平成24年10月23日(2012.10.23)

(73) 特許権者 000005496
 富士ゼロックス株式会社
 東京都港区赤坂九丁目7番3号
 (74) 代理人 100079049
 弁理士 中島 淳
 (74) 代理人 100084995
 弁理士 加藤 和詳
 (74) 代理人 100099025
 弁理士 福田 浩志
 (72) 発明者 吉川 英昭
 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士
 ゼロックス株式会社内
 (72) 発明者 銭谷 優香
 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士
 ゼロックス株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリカ粒子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アルコールと水とを含む溶媒中に、 0.6 mol/L 以上 0.85 mol/L 以下の濃度でアルカリ触媒が含まれるアルカリ触媒溶液を準備する工程と、

前記アルカリ触媒溶液中に、テトラアルコキシシランを供給すると共に、前記テトラアルコキシシランの1分間あたりに供給される総供給量の 1 mol あたりに対して 0.1 mol 以上 0.4 mol 以下でアルカリ触媒を供給する工程と、

を有するシリカ粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、シリカ粒子の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

シリカ粒子の製造方法は、ケイ素ハロゲン化物の気相高温加熱分解法によって得られるフュームドシリカや、粉碎した原料珪石を高温の火炎中で熔融し、表面張力により球状化させる熔融シリカなどの乾式法シリカと、水ガラスを原料とし、酸による中和もしくはイオン交換により得られる水性シリカゾルやアルキルシリケートをアルコール溶液中でアンモニア等のアルカリ触媒下において加水分解、縮合反応させて得られるアルコール性シリカゾルなどの湿式法シリカが知られている。

【 0 0 0 3 】

例えば、非球状シリカゾルの製造方法としては、特許文献 1 ~ 2 には、活性珪酸のコロイド水溶液に、水溶性のカルシウム塩またはマグネシウム塩などを含有する水溶液を添加・混合・加熱し、伸長を有する細長い形状の非晶質コロイダルシリカ粒子を得る方法が提案されている。

また、特許文献 3 に、アルカリ金属珪酸塩水溶液に、珪酸液と、Ca、Mg、Al などの金属化合物を添加し鎖状形状の非球状シリカ微粒子を得る方法が提案されている。

また、特許文献 4 に、7 ~ 1000 nm の長径と 0.3 ~ 0.8 の短径 / 長径比を有する歪な形状のシリカ微粒子を得る方法が提案されている。

【 0 0 0 4 】

一方、特許文献 5 には、シリカ粒子分散液を、250 ~ 300 の温度で水熱処理することにより、1次粒子がバインダーを介さずに2個以上結合した異形粒子群を含む研磨用粒子の製造方法が提案されている。

また、特許文献 6 ~ 7 には、シード粒子全面に、球状および / または半球状の突起物が化学結合により結着しているシリカ系粒子が提案されている。

また、特許文献 8 ~ 9 には、球状2個の単一シリカ粒子を合一させることにより形成する、繭型、落花生様双子型コロイダルシリカ粒子が提案されている。

【 0 0 0 5 】

また、特許文献 10 には、BET法またはシアーズ法により測定された比表面積を (SA1)、画像解析法により測定された平均粒子径 (D2) から換算した比表面積を (SA2) としたときの表面粗度 (SA1) / (SA2) の値が 1.7 ~ 10 の範囲にある平均粒子径 (D2) が 7 ~ 150 nm の金平糖状シリカ系微粒子が提案されている。

また、特許文献 11 には、球状シリカ微粒子の表面にシリカ以外の金属酸化物を含む複数の突起を有する金平糖型の複合シリカゾルが提案されている。

また、特許文献 12 には、球状シリカ微粒子の表面にシリカ以外の金属酸化物を含む複数の突起を有する短径 / 長径比 0.01 ~ 0.8 の非球状シリカゾルが提案されている。

また、特許文献 13 ~ 14 には、表面に複数の疣 (いぼ) 状突起を有する非球形および球形シリカゾルおよびその製造方法が提案されている。

【特許文献 1】特開平 1 - 317115 号公報

【特許文献 2】特開平 7 - 118008 号公報

【特許文献 3】特開平 4 - 187512 号公報

【特許文献 4】特開 2001 - 150334 号公報

【特許文献 5】特開 2003 - 133267 号公報

【特許文献 6】特開 2002 - 38049 号公報

【特許文献 7】特開 2004 - 35293 号公報

【特許文献 8】特開平 11 - 60232 号公報

【特許文献 9】特開 2004 - 203638 号公報

【特許文献 10】特開 2008 - 169102 号公報

【特許文献 11】特開 2009 - 78935 号公報

【特許文献 12】特開 2009 - 137791 号公報

【特許文献 13】特開 2009 - 149493 号公報

【特許文献 14】特開 2009 - 161371 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 6 】

本発明の課題は、下記範囲内の濃度でアルカリ触媒が含まれるアルカリ触媒溶液中に、テトラアルコキシシランとアルカリ触媒とを下記関係の供給量で供給しない場合に比べ、粗大凝集物の発生が少なく、異形状のシリカ粒子が得られるシリカ粒子の製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

10

20

30

40

50

【0007】

上記課題は、以下の手段により解決される。即ち、
請求項1に係る発明は、

アルコールと水を含む溶媒中に、 0.6 mol/L 以上 0.85 mol/L 以下の濃度でアルカリ触媒が含まれるアルカリ触媒溶液を準備する工程と、

前記アルカリ触媒溶液中に、テトラアルコキシシランを供給すると共に、前記テトラアルコキシシランの1分間あたりに供給される総供給量の 1 mol あたりに対して 0.1 mol 以上 0.4 mol 以下でアルカリ触媒を供給する工程と、

を有するシリカ粒子の製造方法。

【発明の効果】

10

【0008】

請求項1に係る発明によれば、上記範囲内の濃度でアルカリ触媒が含まれるアルカリ触媒溶液中に、テトラアルコキシシランとアルカリ触媒とを上記関係の供給量で供給しない場合に比べ、粗大凝集物の発生が少なく、異形状のシリカ粒子が得られるシリカ粒子の製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0009】

本発明の実施形態について詳細に説明する。

本実施形態に係るシリカ粒子の製造方法は、アルコールを含む溶媒中に、 0.6 mol/L 以上 0.85 mol/L 以下の濃度でアルカリ触媒が含まれるアルカリ触媒溶液を準備する工程（以下、「アルカリ触媒溶液準備工程」と称することがある）と、前記アルカリ触媒溶液中に、テトラアルコキシシランを供給すると共に、テトラアルコキシシランの1分間あたりに供給される総供給量の 1 mol あたりに対して 0.1 mol 以上 0.4 mol 以下でアルカリ触媒を供給する工程（以下、「粒子生成工程」と称することがある）と、を有する。ただし、本実施形態に係るシリカ粒子の製造方法では、アルコールを含む溶媒には、アルコールの他にさらに水を含む溶媒を適用する。

20

【0010】

つまり、本実施形態に係るシリカ粒子の製造方法では、上記濃度のアルカリ触媒が含まれるアルコールの存在下に、原料であるテトラアルコキシシランと、別途、触媒であるアルカリ触媒と、をそれぞれ上記関係で供給しつつ、テトラアルコキシシランを反応させて、シラン粒子を生成する方法である。

30

本実施形態に係るシリカ粒子の製造方法では、上記手法により、粗大凝集物の発生が少なく、異形状のシリカ粒子が得られる。この理由は、定かではないが以下の理由によるものと考えられる。

【0011】

まず、アルコールを含む溶媒中に、アルカリ触媒が含まれるアルカリ触媒溶液を準備し、この溶液中にテトラアルコキシシランとアルカリ触媒とをそれぞれ供給すると、アルカリ触媒溶液中に供給されたテトラアルコキシシランが反応して、核粒子が生成される。このとき、アルカリ触媒溶液中のアルカリ触媒濃度が上記範囲にあると、2次凝集物等の粗大凝集物の生成を抑制しつつ、異形状の核粒子が生成すると考えられる。これは、アルカリ触媒は、触媒作用の他に、生成される核粒子の表面に配位し、核粒子の形状、分散安定性に寄与するが、その量が上記範囲内であると、アルカリ触媒が核粒子の表面を均一に覆わないため（つまりアルカリ触媒が核粒子の表面に偏在して付着するため）、核粒子の分散安定性は保持するものの、核粒子の表面張力及び化学的親和性に部分的な偏りが生じ、異形状の核粒子が生成されると考えられるためである。

40

そして、テトラアルコキシシランとアルカリ触媒との供給をそれぞれ続けていくと、テトラアルコキシシランの反応により、生成した核粒子が成長し、シリカ粒子が得られる。ここで、このテトラアルコキシシランとアルカリ触媒との供給を、その供給量を上記関係で維持しつつ行うことで、2次凝集物等の粗大凝集物の生成を抑制しつつ、異形状の核粒子がその異形状を保ったまま粒子成長し、結果、異形状のシリカ粒子が生成されると考え

50

られる。これは、このテトラアルコキシシランとアルカリ触媒との供給量を上記関係とすることで、核粒子の分散を保持しつつも、核粒子表面における張力と化学的親和性の部分的な偏りが保持されることから、異形状を保ちながらの核粒子の粒子成長が生じると考えられるためである。

【 0 0 1 2 】

以上から、本実施形態に係るシリカ粒子の製造方法では、粗大凝集物の発生が少なく、異形状のシリカ粒子が得られると考えられる。

なお、異形状のシリカ粒子とは、例えば、平均円形度が 0 . 5 以上 0 . 8 5 以下のシリカ粒子である。

【 0 0 1 3 】

また、本実施形態に係るシリカ粒子の製造方法では、異形状の核粒子を生成させ、この異形状を保ったまま核粒子を成長させてシリカ粒子が生成されることが考えられることから、機械的負荷に対する形状安定性が高く、また形状分布にバラツキが少ない異形状のシリカ粒子が得られると考えられる。

また、本実施形態に係るシリカ粒子の製造方法では、生成した異形状の核粒子が異形状を保ったまま粒子成長され、シリカ粒子が得られると考えられることから、機械的付加に強く、壊れ難いシリカ粒子が得られると考えられる。

また、本実施形態に係るシリカ粒子の製造方法では、アルカリ触媒溶液中に、テトラアルコキシシランとアルカリ触媒とをそれぞれ供給することで、テトラアルコキシシランの反応を生じさせることにより、粒子生成を行っていることから、従来のゾルゲル法により異形状のシリカ粒子を製造する場合に比べ、総使用アルカリ触媒量が少なくなり、その結果、アルカリ触媒の除去工程の省略も実現される。これは、特に、高純度が求められる製品にシリカ粒子を適用する場合に有利である。

【 0 0 1 4 】

以下、各工程について説明する。

【 0 0 1 5 】

まず、アルカリ触媒溶液準備工程について説明する。

アルカリ触媒溶液準備工程は、アルコールを含む溶媒を準備し、これにアルカリ触媒を添加して、アルカリ触媒溶液を準備する。

【 0 0 1 6 】

アルコールを含む溶媒は、アルコール単独の溶媒であってもよいし、必要に応じて水、ケトン類（例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等）、セロソルブ類（例えばメチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、酢酸セロソルブ等）、エーテル類（例えばジオキサン、テトラヒドロフラン等）等の他の溶媒との混合溶媒であってもよい。混合溶媒の場合、アルコールの他の溶媒に対する量は 8 0 質量%以上（望ましくは 9 0 質量%以上）であることがよい。

なお、アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール等の低級アルコールが挙げられる。

【 0 0 1 7 】

一方、アルカリ触媒としては、テトラアルコキシシランの反応（加水分解反応、縮合反応）を促進させるための触媒であり、例えば、アンモニア、尿素、モノアミン、四級アンモニウム塩等の塩基性触媒が挙げられ、特にアンモニアが望ましい。

【 0 0 1 8 】

アルカリ触媒の濃度（含有量）は、0 . 6 m o l / L 以上 0 . 8 5 m o l / L であり、望ましくは 0 . 6 3 m o l / L 以上 0 . 7 8 m o l / L であり、より望ましくは 0 . 6 6 m o l / L 以上 0 . 7 5 m o l / L である。

アルカリ触媒の濃度が、0 . 6 m o l / L より少ないと、生成した核粒子の成長過程の核粒子の分散性が不安定となり、2次凝集物等の粗大凝集物が生成されたり、ゲル化状となったりして、粒度分布が悪化することがある。

一方、アルカリ触媒の濃度が、0 . 8 5 m o l / L より多いと、生成した核粒子の安定

10

20

30

40

50

性が過大となり、真球状の核粒子が生成され、異形状の核粒子が得られず、その結果、異形状のシリカ粒子が得られない。

なお、アルカリ触媒の濃度は、アルコール触媒溶液（アルカリ触媒＋アルコールを含む溶媒）に対する濃度である。

【0019】

次に、粒子生成工程について説明する。

粒子生成工程は、アルカリ触媒溶液中に、テトラアルコキシシランと、アルカリ触媒と、をそれぞれ供給し、当該アルカリ触媒溶液中で、テトラアルコキシシランを反応（加水分解反応、縮合反応）させて、シリカ粒子を生成する工程である。

この粒子生成工程では、テトラアルコキシシランの供給初期に、テトラアルコキシシランの反応により、核粒子が生成した後（核粒子生成段階）、この核粒子の成長を経て（核粒子成長段階）、シリカ粒子が生成する。

10

【0020】

アルカリ触媒溶液中に供給するテトラアルコキシシランとしては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン等が挙げられるが、反応速度の制御性や得られるシリカ粒子の形状、粒径、粒度分布等の点から、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシランがよい。

【0021】

テトラアルコキシシランの供給量は、例えば、アルカリ触媒溶液中におけるアルコールのモル数に対して、 $0.001 \text{ mol} / (\text{mol} \cdot \text{min})$ 以上 $0.01 \text{ mol} / (\text{mol} \cdot \text{min})$ 以下がよく、望ましくは、 $0.002 \text{ mol} / (\text{mol} \cdot \text{min})$ 以上 $0.009 \text{ mol} / (\text{mol} \cdot \text{min})$ 以下であり、より望ましくは、 $0.003 \text{ mol} / (\text{mol} \cdot \text{min})$ 以上 $0.008 \text{ mol} / (\text{mol} \cdot \text{min})$ 以下である。

20

このテトラアルコキシシランの供給量を上記範囲とすることで、粗大凝集物の発生が少なく、異形状のシリカ粒子が生成され易くなる。

なお、このテトラアルコキシシランの供給量は、アルカリ触媒溶液中におけるアルコール 1 mol 当たりに対する、1分間あたりにテトラアルコキシシランを供給する mol 数を示している。

【0022】

一方、アルカリ触媒溶液中に供給するアルカリ触媒は、上記例示したものが挙げられる。この供給するアルカリ触媒は、アルカリ触媒溶液中に予め含まれるアルカリ触媒と同じ種類のものであってもよいし、異なる種類のものであってもよいが、同じ種類のものであることがよい。

30

【0023】

アルカリ触媒の供給量は、テトラアルコキシシランの1分間あたりに供給される総供給量の 1 mol 当たりに対して 0.1 mol 以上 0.4 mol 以下とし、望ましくは 0.14 mol 以上 0.35 mol 以下であり、より望ましくは 0.18 mol 以上 0.3 mol 以下である。

アルカリ触媒の供給量が、 0.1 mol より少ないと、生成した核粒子の成長過程の核粒子の分散性が不安定となり、2次凝集物等の粗大凝集物が生成されたり、ゲル化状となったりして、粒度分布が悪化することがある。

40

一方、アルカリ触媒の供給量が、 0.4 mol より多いと、生成した核粒子の安定性が過大となり、核粒子生成段階で異形状の核粒子が生成されても、その核粒子成長段階で核粒子が球状に成長し、異形状のシリカ粒子が得られない。

【0024】

ここで、粒子生成工程において、アルカリ触媒溶液中に、テトラアルコキシシランと、アルカリ触媒と、をそれぞれ供給するが、この供給方法は、連続的に供給する方式であってもよいし、間欠的に供給する方式であってもよい。

【0025】

また、粒子生成工程において、アルカリ触媒溶液中の温度（供給時の温度）は、例えば

50

、5 以上50 以下であることがよく、望ましくは15 以上40 以下の範囲である。

【0026】

以上の工程を経て、シリカ粒子が得られる。この状態で、得られるシリカ粒子は、分散液の状態で作られるが、そのままシリカ粒子分散液として用いてもよいし、溶媒を除去してシリカ粒子の粉体として取り出して用いてもよい。

【0027】

シリカ粒子分散液として用いる場合は、必要に応じて水やアルコールで希釈したり濃縮することによりシリカ粒子固形分濃度の調整を行ってもよい。また、シリカ粒子分散液は、その他のアルコール類、エステル類、ケトン類などの水溶性有機溶媒などに溶媒置換して用いてもよい。

10

【0028】

一方、シリカ粒子の粉体として用いる場合、シリカ粒子分散液からの溶媒を除去する必要があるが、この溶媒除去方法としては、1) 濾過、遠心分離、蒸留などにより溶媒を除去した後、真空乾燥機、棚段乾燥機などにより乾燥する方法、2) 流動層乾燥機、スプレードライヤーなどによりスラリーを直接乾燥する方法など、公知の方法が挙げられる。乾燥温度は、特に限定されないが、望ましくは200 以下である。200 より高いとシリカ粒子表面に残存するシラノール基の縮合による一次粒子同士の結合や粗大粒子の発生が起こり易くなる。

乾燥されたシリカ粒子は、必要に応じて解砕、篩分により、粗大粒子や凝集物の除去を行うことがよい。解砕方法は、特に限定されないが、例えば、ジェットミル、振動ミル、ボールミル、ピンミルなどの乾式粉碎装置により行う。篩分方法は、例えば、振動篩、風力篩分機など公知のものにより行う。

20

【0029】

本実施形態に係るシリカ粒子の製造方法により得られるシリカ粒子は、疎水化処理剤によりシリカ粒子の表面を疎水化処理して用いてもよい。

疎水化処理剤としては、例えば、アルキル基（例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等）を持つ公知の有機珪素化合物が挙げられ、具体例には、例えば、シラザン化合物（例えばメチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルクロロシラン、トリメチルメトキシシランなどのシラン化合物、ヘキサメチルジシラザン、テトラメチルジシラザン等）等が挙げられる。疎水化処理剤は、1種で用いてもよいし、複数種用いてもよい。

30

これら疎水化処理剤の中も、トリメチルメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザンなどのトリメチル基を有する有機珪素化合物が好適である。

【0030】

疎水化処理剤の使用量は、特に限定はされないが、疎水化の効果を得るためには、例えば、シリカ粒子に対し、1質量%以上100質量%以下、望ましくは5質量%以上80質量%以下である。

【0031】

疎水化処理剤による疎水化処理が施された疎水性シリカ粒子分散液を得る方法としては、例えば、シリカ粒子分散液に疎水化処理剤を必要量添加し、攪拌下において30 以上80 以下の温度範囲で反応させることで、シリカ粒子に疎水化処理を施し、疎水性シリカ粒子分散液を得る方法が挙げられる。この反応温度が30 より低温では疎水化反応が進行し難く、80 を越えた温度では疎水化処理剤の自己縮合による分散液のゲル化やシリカ粒子同士の凝集などが起り易くなることがある。

40

【0032】

一方、粉体の疎水性シリカ粒子を得る方法としては、上記方法で疎水性シリカ粒子分散液を得た後、上記方法で乾燥して疎水性シリカ粒子の粉体を得る方法、シリカ粒子分散液を乾燥して親水性シリカ粒子の粉体を得た後、疎水化処理剤を添加して疎水化処理を施し、疎水性シリカ粒子の粉体を得る方法、疎水性シリカ粒子分散液を得た後、乾燥して疎水

50

性シリカ粒子の粉体を得た後、更に疎水化処理剤を添加して疎水化処理を施し、疎水性シリカ粒子の粉体を得る方法等が挙げられる。

ここで、粉体のシリカ粒子を疎水化処理する方法としては、ヘンシェルミキサーや流動床などの処理槽内で粉体の親水性シリカ粒子を攪拌し、そこに疎水化処理剤を加え、処理槽内を加熱することで疎水化処理剤をガス化して粉体のシリカ粒子の表面のシラノール基と反応させる方法が挙げられる。処理温度は、特に限定されないが、例えば、80 以上 300 以下がよく、望ましくは120 以上200 以下である。

【実施例】

【0033】

以下、実施例及び比較例を挙げ、本実施形態をより具体的に詳細に説明するが、本実施形態はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。また、「部」は特に断りがない限り「質量部」を示す。

【0034】

(実施例1)

攪拌機、滴下ノズル、温度計を具備した1.5Lのガラス製反応容器に、メタノール200g、10%アンモニア水(NH₄OH)33gを添加して混合して、アルカリ触媒溶液を得た。この時のアルカリ触媒溶液における触媒量：NH₃量(NH₃/(NH₃+メタノール+水))は、0.68mol/Lであった。

このアルカリ触媒溶液を25 に調整した後、攪拌しながら、テトラメトキシシラン(TMOS)100gと3.8%アンモニア水(NH₄OH)79gとを、テトラアルコキシシランの1分間あたりに供給される総供給量の1molあたりに対してNH₃量が0.27molになるように流量を調整し、同時に添加を開始し、60分かけて滴下を行いシリカ粒子の懸濁液を得た。但し、テトラアルコキシシランの供給量は、アルカリ触媒溶液におけるアルコールのモル数に対して、0.0018mol/(mol・min)とした。

その後、溶媒を加熱蒸留により150g留去し、純水を150g加えた後、凍結乾燥機により乾燥を行い、異形状の親水性シリカ粒子を得た。

さらに、異形状の親水性シリカ粒子35gにヘキサメチルジシラザン7gを添加し、150 で2時間反応させ、シリカ粒子の疎水化処理を行うことにより、平均粒径170nm、平均円形度[100/SF2]0.82の異形状の疎水性シリカ粒子(1)を得た。

また、得られた異形状の疎水性シリカ粒子の粗大凝集物の発生状況について評価したところ、粗大凝集物の発生は確認されなかった。

【0035】

なお、平均粒径の測定方法は、粒径100μmの鉄粉或いは樹脂粒子(ポリエステル、重量平均分子量Mw=50000)にシリカ粒子を分散させた後のシリカ粒子の一次粒子100個につき、SEM装置で観察し、その画像解析によって得られた円相当径の累積頻度における50%径(D50v)を意味する。

【0036】

また、平均円形度の測定方法は、粒径100μmの鉄粉或いは樹脂粒子(ポリエステル、重量平均分子量Mw=50000)にシリカ粒子を分散させた後のシリカ粒子の一次粒子100個につき、SEM装置で観察し、その画像解析によって得られた円形度の累積頻度における50%円形度を意味する。また、円形度は、画像解析により得られた、投影面積、周囲長により、次式によって求められる。

$$\cdot \text{式：円形度} = 4 \times \text{投影面積} / (\text{周囲長})^2$$

【0037】

また、粗大凝集物の発生状況評価については、純水40g、メタノール1gの混合液にシリカ粒子を0.05g添加し、超音波分散機で10分間分散した後の粒度分布をLSコールター(ベックマン-コールター社製粒度測定装置)によって測定し、10μm以上の粗大凝集物の有無を評価した。

【0038】

10

20

30

40

50

(実施例 2)

アルカリ触媒溶液の調製に用いる 10%アンモニア水を 32 g (アルカリ触媒量 0.6 mol/L) にした以外は、実施例 1 と同様にして、異形状の疎水性シリカ粒子 (2) を得た。

【0039】

(実施例 3)

アルカリ触媒溶液の調製に用いる 10%アンモニア水を 37 g (触媒量 0.75 mol/L) にした以外は、実施例 1 と同様にして、平均粒径 200 nm、平均円形度 [100/SF2] 0.83 の異形状の疎水性シリカ粒子 (3) を得た。

【0040】

(実施例 4)

テトラメトキシシランと同時に滴下するアンモニア水濃度を 2.74% とし、アンモニア水滴下量を 62 g とすることにより、滴下する NH₃ 量をテトラアルコキシシランの 1 分間あたりに供給される総供給量の 1 mol 当たりに対して 0.15 mol とした以外は実施例 1 と同様にして、異形状の疎水性シリカ粒子 (4) を得た。

【0041】

(実施例 5)

テトラメトキシシランと同時に滴下するアンモニア水濃度を 4.10% とし、アンモニア水滴下量を 83 g とすることにより、滴下する NH₃ 量をテトラアルコキシシランの 1 分間あたりに供給される総供給量の 1 mol 当たりに対して 0.30 mol とした以外は実施例 1 と同様にして、異形状の疎水性シリカ粒子 (5) を得た。

【0042】

(実施例 6)

テトラメトキシシランの滴下量及びアンモニア水の滴下量を調整し、滴下開始から滴下終了までの時間を 30 分に短縮した以外は実施例 1 と同様にして、異形状シリカ粒子 (6) を得た。

【0043】

(実施例 7)

テトラメトキシシランの滴下量及びアンモニア水の滴下量を調整し、滴下開始から滴下終了までの時間を 20 分に短縮した以外は実施例 1 と同様にして、異形状シリカ粒子 (7) を得た。

【0044】

(実施例 8)

テトラメトキシシランの滴下量及びアンモニア水の滴下量を調整し、滴下開始から滴下終了までの時間を 15 分に短縮した以外は実施例 1 と同様にして、異形状シリカ粒子 (8) を得た。

【0045】

(比較例 1)

アルカリ触媒溶液の調製に用いる 10%アンモニア水を 45 g (触媒量 0.89 mol/L) にした以外は、実施例 1 と同様にして疎水性シリカ粒子を作製したところ、球形状の疎水性シリカ粒子 (9) となった。

【0046】

(比較例 2)

アルカリ触媒溶液の調製に用いる 10%アンモニア水を 55 g (触媒量 1.05 mol/L) にした以外は、実施例 1 と同様にして疎水性シリカ粒子を作製したところ、球形状の疎水性シリカ粒子 (10) となった。

【0047】

(比較例 3)

テトラメトキシシランと同時に滴下するアンモニア水濃度を 5.0% とし、アンモニア水滴下量を 100 g とすることにより、滴下する NH₃ 量をテトラアルコキシシランの 1

10

20

30

40

50

分間あたりに供給される総供給量の1 mol 当たりに対して0.45 mol とした以外は、実施例1と同様にして疎水性シリカ粒子を作製したところ、球形状の疎水性シリカ粒子(11)となった。

【0048】

(比較例4)

テトラメトキシシランと同時に滴下するアンモニア水濃度を1.82%とし、アンモニア水滴下量を55gとすることにより、滴下するNH₃量をテトラアルコキシシランの1分間あたりに供給される総供給量の1 mol 当たりに対して0.09 mol とした以外は、実施例1と同様にして、疎水性シリカ粒子を作製したところ、造粒中にゲル化状態となりシリカ粒子は得られなかった。

10

【0049】

(比較例5)

アルカリ触媒溶液の調製に用いる10%アンモニア水を10gにした以外は、実施例1と同様にして疎水性シリカ粒子を作製したところ、造粒中にゲル化状態となりシリカ粒子は得られなかった。

【0050】

(比較例6)

アルカリ触媒溶液の調製に用いる10%アンモニア水を28g(触媒量0.58 mol / L)にした以外は、実施例1と同様にして疎水性シリカ粒子を作製したところ、粗大凝集物の混在する異形状の疎水性シリカ粒子(12)となった。

20

【0051】

以下、各例のシリカ粒子の詳細と、得られたシリカ粒子の特性とについて、表1及び表2に一覧にして示す。

【0052】

【 表 1 】

表 1

	アルカリ触媒溶液組成				粒子生成工程			
	メタノール [g]	アンモニア水 [g]	NH ₃ 量 [mol/L]	TMOS 総供給量 [g]	TMOS アルカリ触媒溶液の アルコールのモル数に 対する供給量 [mol/mol・min]	アンモニア水 総供給量 [g]	アンモニア水 NH ₃ 濃度 [wt%]	NH ₃ 供給量 [mol (TMOS1min 当たり の供給される総供給量 の1mol 当たりに対する mol 数)]
実施例 1	200	33	0.68	100	0.0018	79	3.8	0.27
実施例 2	200	32	0.66	100	0.0018	79	3.8	0.27
実施例 3	200	37	0.75	100	0.0018	79	3.8	0.27
実施例 4	200	33	0.68	100	0.0018	62	2.74	0.15
実施例 5	200	33	0.68	100	0.0018	83	4.1	0.3
実施例 6	200	33	0.68	100	0.0035	79	3.8	0.27
実施例 7	200	33	0.68	100	0.0053	79	3.8	0.27
実施例 8	200	33	0.68	100	0.0070	79	3.8	0.27
比較例 1	200	45	0.89	100	0.0018	79	3.8	0.27
比較例 2	200	55	1.05	100	0.0018	79	3.8	0.27
比較例 3	200	33	0.68	100	0.0018	100	5	0.45
比較例 4	200	33	0.68	100	0.0018	55	1.82	0.09
比較例 5	200	10	0.22	100	0.0018	79	3.8	0.27
比較例 6	200	28	0.58	100	0.0018	79	3.8	0.27

【 0 0 5 3 】

10

20

30

40

【 表 2 】

表2	シリカ粒子特性			
	平均粒径 D50v [nm]	平均円形度	形状	粗大凝集物 発生状況評価
実施例 1	170	0.82	異形状	無
実施例 2	150	0.80	異形状	無
実施例 3	200	0.83	異形状	無
実施例 4	140	0.80	異形状	無
実施例 5	180	0.84	異形状	無
実施例 6	175	0.81	異形状	無
実施例 7	180	0.80	異形状	無
実施例 8	185	0.79	異形状	無
比較例 1	150	0.93	球形状	無
比較例 2	170	0.94	球形状	無
比較例 3	180	0.93	球形状	無
比較例 4	ゲル状	-	-	-
比較例 5	ゲル状	-	-	-
比較例 6	175	0.80	異形状	混在

10

20

30

40

【 0 0 5 4 】

上記結果から、本実施例では、比較例に比べ、粗大凝集物が少なく、異形状のシリカ粒子が得られることがわかる。

フロントページの続き

- (72)発明者 奥野 広良
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 野崎 駿介
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 川島 信一郎
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 竹内 栄
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

審査官 横山 敏志

- (56)参考文献 特開平08-012305(JP,A)
特開昭62-052119(JP,A)
特開昭63-310714(JP,A)
特開平06-254383(JP,A)
特開平07-277725(JP,A)
特開平09-202612(JP,A)
特開2003-165718(JP,A)
特開2007-022827(JP,A)
特開2011-185998(JP,A)
Kyung-Soo KIM et al., Influence of reaction conditions on sol-precipitation process producing silicon oxide particles, *Ceramics International*, 2002, Vol.28, pp.187-194
Xiao-Dong WANG et al., Preparation of spherical silica particles by Stober process with high concentration of tetra-ethyl-orthosilicate, *Journal of Colloid and Interface Science*, Available online 18 September 2009, Vol.341, pp.23-29
Daisuke NAGAO et al., Particle formation in the hydrolysis of tetraethyl orthosilicate in pH buffer solution, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, Vol.279, pp.143-149

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B33/00-33/193
Science Direct
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)
Cinii