

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2008 年 1 月 17 日 (17.01.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/007708 A1(51) 国際特許分類:
C01G 25/00 (2006.01)[JP/JP]; 〒2990266 千葉県袖ヶ浦市北袖 1 1 番 1 日
産化学工業株式会社機能材料研究所内 Chiba (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/063823

(74) 代理人: 萼 経夫, 外(HANABUSA, Tsuneo et al.); 〒
1010062 東京都千代田区神田駿河台 3 丁目 2 番地 新
御茶ノ水アーバントリニティ 萼特許事務所内 Tokyo
(JP).

(22) 国際出願日: 2007 年 7 月 11 日 (11.07.2007)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2006-194067 2006 年 7 月 14 日 (14.07.2006) JP(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH,
BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日産化
学工業株式会社 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES,
LTD.) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町 3 丁
目 7 番地 1 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小山 欣也
(KOYAMA, Yoshinari) [JP/JP]; 〒2990266 千葉県袖ヶ
浦市北袖 1 1 番 1 日産化学工業株式会社機能材
料研究所内 Chiba (JP). 浅田 根子 (ASADA, Motoko)

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING MODIFIED ZIRCONIUM OXIDE-TIN OXIDE COMPOSITE SOL

(54) 発明の名称: 変性された酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合体ゾルの製造方法

(57) Abstract: It is intended to provide a stable sol containing zirconium oxide-tin oxide composite colloids to be used for improv-
ing the performance such as abrasion resistance, transparency, adhesiveness, water resistance or weather resistance of a dried film
obtained by applying a hard coating agent containing colloidal particles to the surface of plastic lens. A production method includes
the steps of obtaining a sol containing colloidal particles (A1) in which the surface of particles in a sol containing hydrothermally-pro-
cessed zirconium oxide-tin oxide composite colloids (A) is coated with amine-containing Sb_2O_5 colloidal particles; obtaining a sol
containing colloids (A2) coated with amine-containing Sb_2O_5 colloidal particles by performing a hydrothermal treatment at a tem-
perature of from 200 to 350°C; and mixing the sol containing the colloidal particles (A2) and a sol containing tungsten oxide-tin
oxide-silicon dioxide composite colloidal particles (B2) and aging the resulting aqueous medium at 20 to 100°C.

(57) 要約:

コロイド粒子を含むハードコート剤がプラスチックレンズ表面に施され、
その乾燥被膜が耐擦傷性、透明性、密着性、耐水性、耐候性等の性能を向上
する目的に利用する酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合体コロイドを含む
安定なゾルを提供する。

水熱処理された酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合体のコロイド(A)を
含むゾルの粒子表面を、アミン含有 Sb_2O_5 コロイド粒子で被覆したコロイド粒
子(A 1)を含むゾルを得る工程、200 乃至 350°Cの温度で水熱処理を行いアミ
ン含有 Sb_2O_5 コロイド粒子で被覆したコロイド(A 2)を含むゾルを得る工程、
コロイド粒子(A 2)を含むゾルと、酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸
化珪素複合体のコロイド粒子(B 2)を含むゾルとを混合し、得られた水性媒
体を 20 乃至 100°Cで熟成を行う工程を含む製造方法である。



WO 2008/007708 A1



IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

変性された酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体ゾルの製造方法
技術分野

[0001] 本発明は、酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体コロイド粒子を含むゾルの製造方法に関する。また、本発明の製造方法によって得られた酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体コロイド粒子を含むゾルは、プラスチックレンズの表面に施されるハードコート材成分又はプライマー成分としてその他種々の用途に用いられる。

背景技術

[0002] 近年多用されるようになってきたプラスチックレンズの表面を改良するために、この表面に適用されるハードコート剤の成分として、高い屈折率を有する金属酸化物のゾルが用いられている。

[0003] 4乃至50nmの粒子径を有する原子価3、4又は5の金属酸化物のコロイド粒子を核としてその表面が WO_3/SnO_2 質量比0.5乃至100であって粒子径2乃至7nmである酸化タングステン－酸化スズ複合体のコロイド粒子で被覆されることによって形成された粒子径4.5乃至60nmの変性金属酸化物コロイドからなり、そしてこれら全金属酸化物を2乃至50質量%含む安定なゾルが提案されている(例えば、特許文献1を参照)。

[0004] $\text{ZrO}_2/\text{SnO}_2$ として0.02乃至1.0の質量比と4乃至50nmの粒子径を有する SnO_2 － ZrO_2 複合体コロイド粒子を核として、その表面を、0.5乃至100の WO_3/SnO_2 質量比と2乃至7nmの粒子径を有する WO_3 － SnO_2 複合体コロイド粒子で被覆した構造の粒子からなる変性された SnO_2 － ZrO_2 複合体の安定なゾルが提案されている(例えば、特許文献2を参照)。

[0005] 酸化第二スズのコロイド粒子と酸化ジルコニウムのコロイド粒子とがこれらの酸化物の質量に基づいて $\text{ZrO}_2/\text{SnO}_2$ として0.02乃至1.0の比率に結合した構造と4乃至50nmの粒子径を有する酸化第二スズ－酸化ジルコニウムの複合体コロイド粒子を核としてその表面が、0.1乃至100の WO_3/SnO_2 質量比と、0.1乃至100の $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ 質量比と2乃至7nmの粒子径を有する酸化タングステン－酸化第二スズ－

二酸化珪素複合体のコロイド粒子で被覆されることによって形成された粒子径4.5乃至60nmの変性された酸化第二スズー酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子からなり、そしてこれら全金属酸化物を2乃至50質量%含む安定なゾル(例えば、特許文献3を参照)。

[0006] 金属スズと有機酸と過酸化水素との反応により得られた酸化第二スズのコロイド粒子と、酸化ジルコニウムのコロイド粒子とが、これらの酸化物の質量に基づいて $\text{ZrO}_2/\text{SnO}_2$ として0.02乃至1.0の比率に結合した構造と4乃至50nmの粒子径を有する酸化第二スズー酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子を核として、その表面が0.1乃至100の WO_3/SnO_2 質量比と、0.1乃至100の $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ 質量比と2乃至7nmの粒子径を有する酸化タングステンー酸化第二スズー二酸化珪素複合体のコロイド粒子で被覆されることによって形成された粒子径4.5乃至60nmの変性された酸化第二スズー酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子からなり、そしてこれら全金属酸化物を2乃至60質量%含む安定なゾル(例えば、特許文献4を参照)。

[0007] 第4級アンモニウムの炭酸塩を含む水性媒体中で金属化合物を60乃至110℃で加熱する工程と、110乃至250℃で水熱処理を行う工程を含むことを特徴とする金属酸化物ゾルの製造方法(例えば、特許文献5を参照)。

特許文献1:特開平3-217230号公報(特許請求の範囲)

特許文献2:特開平6-24746号公報(特許請求の範囲)

特許文献3:特開2000-281344号公報(特許請求の範囲)

特許文献4:特開2005-296940号公報(特許請求の範囲)

特許文献5:国際公開第06/019004号パンフレット

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] 従来の金属酸化物ゾル、特にカチオン性の金属酸化物ゾルをハードコート剤の成分として用いると、得られたハードコート剤の安定性が充分でないのみならず、このハードコート剤の硬化皮膜の透明性、密着性、耐候性等も充分でない。

[0009] 本発明は変性された金属酸化物をハードコート膜にした際の状態、例えば耐擦傷性、透明性、密着性、耐水性、耐候性などについてさらに向上させるためのゾルであ

って幅広いpH領域で安定かつ屈折率が高い(1.9以上)、酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体コロイドの安定なゾルを提供し、プラスチックレンズ表面に施されるハードコート膜の性能向上成分として、シランカップリング剤と混合しハードコート用塗料に用いることができる金属酸化物ゾルを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明は第1観点として、下記(a)工程、(b)工程、(c)工程、(d)工程、及び(e)工程を含む、酸化ジルコニウムのコロイド粒子と酸化第二スズのコロイド粒子とがこれらの酸化物のモル比に基づいて $\text{SnO}_2/\text{ZrO}_2$ として0.02乃至0.4の比率に結合した構造と2.5乃至100nmの粒子径を有するアミン含有 Sb_2O_5 を含む酸化ジルコニウム－酸化第二スズの複合体コロイド粒子(A2)を核としてその表面が、0.1乃至100の WO_3/SnO_2 質量比と、0.1乃至100の $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ 質量比と2乃至7nmの粒子径を有する酸化タングステン－酸化第二スズ－二酸化珪素複合体のコロイド粒子(B2)で被覆され、且つ(B2)/(A2)の質量比がそれらの金属酸化物の質量比に基づき0.02乃至1の割合であり、そして2.5乃至100nmの粒子径を有する変性された酸化ジルコニウム－酸化第二スズの複合体コロイド粒子(C)を含む水性ゾルの製造方法であって、

(a)工程:第4級アンモニウムの炭酸塩を含む水性媒体中で、 $\text{SnO}_2/\text{ZrO}_2$ モル比に換算して0.02乃至0.4の比率のジルコニウム化合物とスズ化合物を60乃至110℃で加熱し、得られた水性媒体を110乃至300℃で水熱処理を行い酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体のコロイド粒子(A)を含むゾルを生成する工程、

(b)工程:(a)工程で得られた酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体コロイド粒子(A)を含むゾルの粒子表面を、0.02乃至4.00の $\text{M}/\text{Sb}_2\text{O}_5$ のモル比(ただしMはアミン分子を示す。)を有するアミン含有 Sb_2O_5 コロイド粒子、そのオリゴマー、又はそれらの混合物(B1)で、その金属酸化物に換算した(B1)/(A)の質量比に基づいて、0.01乃至0.50の割合に被覆し、得られた水性媒体を20乃至100℃で0.1乃至50時間熟成し、アミン含有 Sb_2O_5 を含む酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体のコロイド粒子(A1)を含むゾルを得る工程、

(c)工程:(b)工程で得られたアミン含有 Sb_2O_5 を含む酸化ジルコニウム－酸化第二

スズ複合体のコロイド粒子(A1)を含むゾルを、200乃至350°Cの温度で0.1乃至50時間の水熱処理を行い、アミン含有 Sb_2O_5 が被覆された酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体のコロイド粒子(A2)を含むゾルを得る工程、

(d)工程: タングステン酸塩、スズ酸塩及び珪酸塩を WO_3/SnO_2 質量比として0.1乃至100、 $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ 質量比として0.1乃至100の比率に含む水溶液を調製し、その水溶液中に存在する陽イオンを除去して得られる酸化タングステン－酸化第二スズ－二酸化珪素複合体のコロイド粒子(B2)を含むゾルを準備する工程、

(e)工程: (c)工程で得られたアミン含有 Sb_2O_5 を含む酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体のコロイド粒子(A2)を含むゾルと、(d)工程で得られた酸化タングステン－酸化第二スズ－二酸化珪素複合体のコロイド粒子(B2)を含むゾルとを、その金属酸化物に換算した(B2)/(A2)の質量比で0.02乃至1の比率に混合し、得られた水性媒体を20乃至100°Cで0.1乃至50時間の熟成を行う工程を含む製造方法、

[0011] 第2観点として、下記(a)工程、(b)工程、(d)工程、及び(e)工程を含む、酸化ジルコニウムのコロイド粒子と酸化第二スズのコロイド粒子とがこれらの酸化物のモル比に基づいて $\text{SnO}_2/\text{ZrO}_2$ として0.02乃至0.4の比率に結合した構造と2.5乃至100nmの粒子径を有するアミン含有 Sb_2O_5 を含む酸化ジルコニウム－酸化第二スズの複合体コロイド粒子(A1)を核としてその表面が、0.1乃至100の WO_3/SnO_2 質量比と、0.1乃至100の $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ 質量比と2乃至7nmの粒子径を有する酸化タングステン－酸化第二スズ－二酸化珪素複合体のコロイド粒子(B2)で被覆され、且つ(B2)/(A1)の質量比がそれらの金属酸化物の質量比に基づき0.02乃至1の割合であり、そして2.5乃至100nmの粒子径を有する変性された酸化ジルコニウム－酸化第二スズの複合体コロイド粒子(C)を含む水性ゾルの製造方法であって、

(a)工程: 第4級アンモニウムの炭酸塩を含む水性媒体中で、 $\text{SnO}_2/\text{ZrO}_2$ モル比に換算して0.02乃至0.4の比率のジルコニウム化合物とスズ化合物を60乃至110°Cで加熱し、得られた水性媒体を110乃至300°Cで水熱処理を行い酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体のコロイド粒子(A)を含むゾルを生成する工程、

(b)工程: (a)工程で得られた酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体コロイド粒子(A)を含むゾルの粒子表面を、0.02乃至4.00のM/ Sb_2O_5 のモル比(ただしMは

アミン分子を示す。)を有するアミン含有 Sb_2O_5 コロイド粒子、そのオリゴマー、又はそれらの混合物(B1)で、その金属酸化物に換算した(B1)/(A)の質量比に基づいて、0.01乃至0.50の割合に被覆し、得られた水性媒体を20乃至100°Cで0.1乃至50時間熟成し、アミン含有 Sb_2O_5 が被覆された酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合体のコロイド粒子(A1)を得る工程、

(d)工程:タングステン酸塩、スズ酸塩及び珪酸塩を WO_3/SnO_2 質量比として0.1乃至100、 $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ 質量比として0.1乃至100の比率に含む水溶液を調製し、その水溶液中に存在する陽イオンを除去して得られる酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体のコロイド粒子(B2)を含むゾルを準備する工程、

(e)工程:(b)工程で得られたアミン含有 Sb_2O_5 が被覆された酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合体のコロイド粒子(A1)を含むゾルと、(d)工程で得られた酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体のコロイド粒子(B2)を含むゾルとを、その金属酸化物に換算した(B2)/(A1)の質量比で0.02乃至1の比率に混合し、得られた水性媒体を20乃至100°Cで0.1乃至50時間の熟成を行う工程を含む製造方法、

[0012] 第3観点として、第4級アンモニウムの炭酸塩が、 $(\text{NR})_4\text{CO}_3$ 、 NR_4HCO_3 (前記各式中、Rは炭化水素基を表す。)又はこれらの混合物である第1観点又は第2観点に記載の製造方法、

[0013] 第4観点として、第4級アンモニウムの炭酸塩が、炭酸水素テトラメチルアンモニウムである第1観点又は第2観点に記載の製造方法、

[0014] 第5観点として、ジルコニウム化合物が、オキシ炭酸ジルコニウムである第1観点乃至第4観点のいずれか一つに記載の製造方法、

[0015] 第6観点として、スズ化合物が、メタスズ酸である第1観点乃至第5観点のいずれか一つに記載の製造方法、

[0016] 第7観点として、上記(a)工程、(b)工程、(c)工程、(d)工程、及び(e)工程の終了後に、下記(f)工程を含む、酸化ジルコニウムのコロイド粒子と酸化第二スズのコロイド粒子とがこれらの酸化物のモル比に基づいて $\text{SnO}_2/\text{ZrO}_2$ として0.02乃至0.4の比率に結合した構造と2.5乃至100nmの粒子径を有するアミン含有 Sb_2O_5 を含む

酸化ジルコニウム－酸化第二スズの複合体コロイド粒子(A2)を核としてその表面が、 0.1 乃至 100 の WO_3/SnO_2 質量比と、 0.1 乃至 100 の $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ 質量比と 2 乃至 7nm の粒子径を有する酸化タングステン－酸化第二スズ－二酸化珪素複合体のコロイド粒子(B2)で被覆され、且つ(B2)/(A2)の質量比がそれらの金属酸化物の質量比に基づき 0.02 乃至 1 の割合であり、そして 2.5 乃至 100nm の粒子径を有する変性された酸化ジルコニウム－酸化第二スズの複合体コロイド粒子(C)を含むオルガノゾルの製造方法であって、

(f)工程: (e)工程で得られた変性された酸化ジルコニウム－酸化第二スズの複合体コロイド粒子(C)を含む水性ゾルの水性媒体を有機溶媒に置換する工程、を行う変性された酸化ジルコニウム－酸化第二スズの複合体コロイド粒子(C)を含むオルガノゾルの製造方法、及び

[0017] 第8観点として、上記(a)工程、(b)工程、(d)工程、及び(e)工程の終了後に、下記(f)工程を含む、酸化ジルコニウムのコロイド粒子と酸化第二スズのコロイド粒子とがこれらの酸化物のモル比に基づいて $\text{SnO}_2/\text{ZrO}_2$ として 0.02 乃至 0.4 の比率に結合した構造と 2.5 乃至 100nm の粒子径を有するアミン含有 Sb_2O_5 を含む酸化ジルコニウム－酸化第二スズの複合体コロイド粒子(A1)を核としてその表面が、 0.1 乃至 100 の WO_3/SnO_2 質量比と、 0.1 乃至 100 の $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ 質量比と 2 乃至 7nm の粒子径を有する酸化タングステン－酸化第二スズ－二酸化珪素複合体のコロイド粒子(B2)で被覆され、且つ(B2)/(A1)の質量比がそれらの金属酸化物の質量比に基づき 0.02 乃至 1 の割合であり、そして 2.5 乃至 100nm の粒子径を有する変性された酸化ジルコニウム－酸化第二スズの複合体コロイド粒子(C)を含むオルガノゾルの製造方法であって、

(f)工程: (e)工程で得られた変性された酸化ジルコニウム－酸化第二スズの複合体コロイド粒子(C)を含む水性ゾルの水性媒体を有機溶媒に置換する工程、を行う変性された酸化ジルコニウム－酸化第二スズの複合体コロイド粒子(C)を含むオルガノゾルの製造方法である。

発明の効果

[0018] 本発明の製造方法では、第4級アンモニウムの炭酸塩の存在下にジルコニウム化

合物とスズ化合物を水性媒体中で反応し、得られた混合又は複合した酸化ジルコニウムと酸化第二スズを原料に用い、液状媒体を水熱処理することにより、従来の金属酸化物コロイドの種々の欠点である相溶性や分散性等に優れ、特に耐光(候)性を改善した優れた金属酸化物ゾルを得ることができる。

[0019] 本発明において核に用いる複合コロイド粒子の酸化第二スズは、酸化ジルコニウムの粒子径を制御するために用いられている。酸化第二スズの比率としては $\text{SnO}_2/\text{ZrO}_2$ のモル比として、0.02乃至0.4がよく、これより多くてもよいが ZrO_2 の優れた特性である耐光性が低下するため好ましくない。また、これより少ない場合は粒子径を制御する効果が顕著でないため好ましくない。

[0020] 一般に加水分解法による酸化ジルコニウムの製造は単に加熱を行うだけでは反応熟成に長時間を有することが知られている。鋭意検討を行った結果、ジルコニウム塩の加水分解時に酸化第二スズ又はその前駆体を添加・複合化することで加水分解が容易となり、かつ粒子径を制御できることがわかった。

[0021] 本発明の目的はハードコート膜の性能向上成分として、そのハードコートまたはプライマー用塗料に混合して用いることができるゾルを提供することにある。

[0022] 本発明は、酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体ゾルをプラスチックレンズ表面に施されるハードコート膜の性能向上成分として、そのハードコートまたはプライマー用塗料に混合して用いると従来の金属酸化物ゾルを用いたときに見られる紫外線照射による黄変、耐水性、相溶性などの問題を克服することができる。

[0023] 本発明による酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体コロイド粒子のゾルは無色透明であって、その乾燥塗膜から算出した屈折率は約1.85乃至1.95を示し、また、結合強度、硬度のいずれも高く、耐候性、帯電防止性、耐熱性、耐摩耗性等も良好である。また、特に耐候性、耐湿性が従来のものに比べ格段に向上している。

[0024] このゾルは、pHが1乃至10、好ましくは2乃至9において安定であり、工業製品として供給されるに十分な安定性も与えることができる。

[0025] このような性質を有する本発明のゾルは、プラスチックレンズ上にハードコート膜を形成させるための屈折率、染色性、耐薬品性、耐水性、耐湿性、耐光性、耐候性、耐摩耗性等の向上成分として特に有効であるが、その他種々の用途に用いることが

できる。

[0026] このゾルを有機質の繊維、繊維製品、紙などの表面に適用することによって、これらの材料の難燃性、表面滑り防止性、帯電防止性、染色性等を向上させることができる。また、これらのゾルは、セラミックファイバー、ガラスファイバー、セラミックス等の結合剤として用いることができる。更に、各種塗料、各種接着剤等に混入して用いることによって、それらの硬化塗膜の耐水性、耐薬品性、耐光性、耐候性、耐摩耗性、難燃性等を向上させることができる。その他、これらのゾルは、一般に、金属材料、セラミックス材料、ガラス材料、プラスチック材料などの表面処理剤としても用いることができる。更に触媒成分としても有用である。

[0027] 本発明で得られるゾルはメガネレンズ用の衝撃吸収膜にも使用することができる。衝撃吸収膜は耐衝撃性を向上させる。この衝撃吸収膜は本発明の製法によるゾルと、ポリアクリル酸系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリビニールアルコール系樹脂等とで構成される。

[0028] また、本発明で得られるゾルを用いたコーティング組成物よりなるメガネレンズ上の硬化膜は高屈折率膜として反射膜に使用でき、さらに、防曇、フォトクロミック、防汚等の機能成分を加えることにより、多機能膜として使用することもできる。

[0029] 本発明で得られるゾルとシランカップリング剤(例えば、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤及びその加水分解物)を含むコーティング組成物よりなる硬化膜を有する光学部材は、眼鏡レンズのほか、カメラ用レンズ、自動車の窓ガラス、液晶ディスプレイやプラズマディスプレイなどに付設する光学フィルターなどに使用することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0030] 本発明の酸化ジルコニウムのコロイド粒子と酸化第二スズのコロイド粒子とがこれらの酸化物のモル比に基づいて $\text{SnO}_2/\text{ZrO}_2$ として0.02乃至0.4の比率に結合した構造と2乃至100nmの粒子径を有するアミン含有 Sb_2O_5 を含む酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合体のコロイド粒子(A2)を核としてその表面が、0.1乃至100の WO_3/SnO_2 質量比と、0.1乃至100の $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ 質量比と2乃至7nmの粒子径を有する酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体のコロイド粒子(B2)で

被覆され、且つ(B2)/(A2)の質量比がそれらの金属酸化物の質量比に基づき0.02乃至1の割合であり、そして2.5乃至100nmの粒子径を有する変性された酸化ジルコニウム-酸化第二スズの複合体コロイド粒子(C)を含む水性ゾルは、以下の(a)工程、(b)工程、(c)工程、(d)工程、及び(e)工程を含む連続した工程を経て得られる。

[0031] (a)工程では、第4級アンモニウムの炭酸塩を含む水性媒体中で、 $\text{SnO}_2/\text{ZrO}_2$ モル比に換算して0.02乃至0.4の比率のジルコニウム化合物とスズ化合物を60乃至110°Cで加熱し、得られた水性媒体を110乃至300°Cで水熱処理を行い酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合体のコロイド粒子(A)を含むゾルを生成する工程である。

[0032] 第4級アンモニウムの炭酸塩は、 $(\text{NR}_4)_2\text{CO}_3$ 、 NR_4HCO_3 があげられ、それらを単独で用いる事も、混合物として用いる事も可能である。これら第4級アンモニウム炭酸塩中の第4級アンモニウムイオンは炭素原子数1から炭素原子数18の炭化水素基を有するものがあげられ、それらの炭化水素基は飽和又は不飽和の鎖式炭化水素基、脂環式又は芳香族の環式炭化水素基が例示される。例えば、飽和又は不飽和の鎖式炭化水素基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、オクチル基、デシル基、オクタデシル基、エチニル基、プロペニル基等があげられる。また、環式炭化水素基としてはフェニル基、トリル基、スチリル基、ベンジル基、ナフチル基、アントリル基等があげられる。中でも、これら第4級アンモニウムイオンは炭素原子数1から炭素原子数4の炭化水素基が好ましく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基があげられ、4つのメチル基で構成される、炭酸水素テトラメチルアンモニウムが好適に使用できる。

本発明において、上記の炭酸塩が第4級アンモニウムイオン以外のアンモニウムイオンを含有する炭酸塩を用いた場合は、やはり安定な金属酸化物ゾルが得られない。例えば、 $(\text{CH}_3)_3\text{HN}$ 等の第3級アンモニウムイオン、 $(\text{CH}_3)_2\text{HN}$ 等の第2級アンモニウムイオン、 $(\text{CH}_3)\text{HN}$ 等の第1級アンモニウムイオン、 NH_4 となるアンモニウムイオンを用いた場合は十分に安定な金属酸化物ゾルが得られない。

[0033] 本発明の(a)工程では第4級アンモニウムの炭酸塩を水性媒体に添加し、アルカリ性の水性媒体とする。このとき、第4級アンモニウムの炭酸塩ではなく、水酸化第4級

アンモニウムを使用した場合は、十分に安定な金属酸化物ゾルは得られず、スラリー状の二層分離した状態になる。また、アルカリ性の水性媒体とするために、その他のアルカリ源、例えば水酸化ナトリウム等を用いた場合は、やはり安定な金属化合物の加水分解物が得られず、それらの加水分解物を水熱処理しても安定な金属酸化物ゾルは得られない。しかし、第4級アンモニウムの炭酸塩とその他のアルカリ源、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、アンモニア等の水溶性無機塩、*n*-プロピルアミン、モノエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアミン、水酸化モノメチルトリエチルアンモニウム、水酸化テトラメチルアンモニウム等の水溶性有機塩基等、また第4級アンモニウムの炭酸塩以外の炭酸塩、例えば炭酸アンモニウム等を併用して使用することは可能である。アルカリ性物質を混合物で使用する場合は、第4級アンモニウムの炭酸塩と、その他のアルカリ性物質との質量割合は、(第4級アンモニウムの炭酸塩):(その他のアルカリ性物質)=1:0.01乃至1が好ましい。

[0034] 本発明において、第4級アンモニウムの炭酸塩は、30乃至60質量%の割合で有する水溶液の形態で入手可能であり、特に第4級アンモニウムの炭酸塩を水酸化第4級アンモニウムに換算した割合で44.5質量%含有する水溶液は市販品として容易に入手可能である。第4級アンモニウムの炭酸塩の濃度は、水酸化第4級アンモニウムに換算して測定する方法によって得られる。

[0035] (a) 工程で用いるジルコニウム化合物はジルコニウム化合物として、例えば硝酸ジルコニウム $[\text{Zr}(\text{NO}_3)_4]$ 、オキシ塩化ジルコニウム $[\text{ZrOCl}_2]$ 、オキシ硝酸ジルコニウム $[\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2]$ 、オキシ硫酸ジルコニウム $[\text{ZrO}(\text{SO}_4)]$ 、オキシ炭酸ジルコニウム $[\text{ZrO}(\text{CO}_3)]$ 等のジルコニウム塩が挙げられるが、ジルコニウムのオキシ塩が好ましく、特にオキシ炭酸ジルコニウムが好ましい。

[0036] スズ化合物は、例えば硝酸スズ $[\text{Sn}(\text{NO}_3)_4]$ 、硫酸スズ $[\text{Sn}(\text{SO}_4)_2]$ 、スズ酸カリウム $[\text{K}_2\text{SnO}_3]$ 、スズ酸ナトリウム $[\text{Na}_2\text{SnO}_3]$ 、オルトスズ酸 $[\text{H}_4\text{SnO}_4]$ 、メタスズ酸 $[\text{H}_2\text{SnO}_3]$ 、ヘキサヒドロオクソスズ酸 $[\text{H}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]]$ 等が挙げられるが、メタスズ酸が好ましい。

[0037] 本発明の(a)工程は先ず第4級アンモニウムの炭酸塩を含む水性媒体中でジルコニウム塩を60乃至110°Cで加熱する。

- [0038] (a) 工程に用いられる水性媒体のpHは9乃至12であり、この水性媒体中では第4級アンモニウムの炭酸塩の含量は、3乃至50質量%である。また、ジルコニウム化合物とスズ化合物は、この水性媒体中で($\text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$)に換算して1乃至20質量%である。(a) 工程では加熱温度が60℃以下では十分な加水分解が進行せずに、これら水熱処理しても安定な酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体ゾルは得られない。また、(a) 工程が110℃以上では、加水分解の熟成時間がなくなり、直接に水熱処理することとなり好ましくない。この(a) 工程の時間は、通常は1乃至20時間で行われる。
- [0039] 第4級アンモニウムの炭酸塩を含有する水性媒体への、ジルコニウム化合物とスズ化合物の添加は、どちらを先に添加することも可能であるが、好ましくは先にジルコニウム化合物を添加し60乃至110℃で1乃至2時間熟成し、その後スズ化合物を添加し60乃至110℃で4乃至6時間程度加熱し、ジルコニウム化合物とスズ化合物を含有する水性媒体が得られる。
- [0040] ジルコニウム化合物及びスズ化合物は、それぞれ粉末状で第4級アンモニウムの炭酸塩を含有する水溶液中に添加する方法、又はそれぞれが水溶液の形態で第4級アンモニウムの炭酸塩を含有する水溶液中に添加することができる。ジルコニウム化合物及びスズ化合物をそれぞれが水溶液の形態で第4級アンモニウムの炭酸塩を含有する水溶液中に添加する場合は、濃度として20乃至50質量%濃度で用いることができる。
- [0041] 本発明の(a) 工程では、上記水性媒体を110乃至300℃で水熱処理を行う工程である。110℃以下では十分な水熱処理とならず、また300℃以上では装置的に大がかりなものとなる。この水熱処理はオートクレーブ装置を用いて行われる。(a) 工程の水熱処理を行う時間は、通常は1乃至20時間で行われる。この水熱処理を経て、ジルコニウム化合物とスズ化合物の加水分解物が酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体のコロイド粒子(A)となる。この工程を経て得られる酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体のコロイド粒子(A)は、透過型電子顕微鏡観察により2乃至500nm、好ましくは2乃至100nm、より好ましくは2乃至50nmの範囲の粒子径を有する。
- [0042] (a) 工程を経た液体はpH8乃至12のアルカリ性である。このままでも十分に金属酸

化物ゾルとして使用できるが、限外ろ過装置等を用いて純水による洗浄を行う工程を付与することにより不要な塩類を除去することができ、高純度のアルカリ性の酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体のコロイド粒子(A)を含有するゾルを得ることが出来る。

[0043] この(a)工程を経たアルカリ性の金属酸化物ゾルは、pH8乃至12、比表面積 $50\text{m}^2/\text{g}$ 乃至 $300\text{m}^2/\text{g}$ 、濃度3乃至60質量%、電導度1000乃至10000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、粘度1乃至300 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ の物性値を有するものである。また、粒子径分布は2乃至100nmの範囲である。

[0044] また、この(a)工程の際、第4級アンモニウムの炭酸塩を含む濾水が排出されるが、この濾水中には多量の第4級アンモニウムの炭酸塩成分と若干の金属酸化物成分のみ含まれており、これに含まれる第4級アンモニウムの炭酸塩成分は(a)工程を経た後でも、ほとんど分解せずに元の形のままで存在する。したがって、この濾水を単独で又は第4級アンモニウムの炭酸塩の新しいものと併用したものを水溶性媒体として、新たに本発明の(a)工程に使うことが可能である。このように、濾水を繰り返し利用することにより、原材料及び廃水処理の両面でコストダウンに繋げる事が可能である。

[0045] 本発明の(a)工程では、原料となる金属化合物が複数の金属化合物を用いて反応させることにより複合金属酸化物粒子による金属酸化物ゾルが得られる。

[0046] 本発明の(b)工程において、上記の酸化ジルコニウム－酸化第二スズの複合体コロイド粒子(A)を含むゾルは、アミン含有五酸化アンチモンコロイド、そのオリゴマー、又はそれらの混合物(B1)で被覆する事ができる。即ち、本発明では酸化ジルコニウムのコロイド粒子と酸化スズのコロイド粒子とがこれらの酸化物のモル比に基づいて $\text{SnO}_2/\text{ZrO}_2$ として0.02乃至0.4の比率に結合した構造と2乃至100nmの粒子径を有する酸化ジルコニウム－酸化第二スズの複合体コロイド粒子(A)を核としてその表面が、0.02乃至4.00の $\text{M}/\text{Sb}_2\text{O}_5$ のモル比(ただしMはアミン分子を示す。)を有するアミン含有 Sb_2O_5 コロイド粒子、そのオリゴマー、又はそれらの混合物(B1)で被覆され、且つ(B1)/(A)の質量比がそれら金属酸化物の質量比に基づいて0.01乃至0.50の割合であり、そして2.5乃至100nmの粒子径を有するアミン含有 Sb_2O_5

を含む酸化ジルコニウム－酸化第二スズの複合体コロイド粒子(A1)を含むゾルを核ゾルとして用いることができる。このアミン含有 Sb_2O_5 を含む酸化ジルコニウム－酸化第二スズの複合体コロイド粒子(A1)を含むゾルのpHは1乃至10である。

- [0047] このアミン含有 Sb_2O_5 を含む酸化ジルコニウム－酸化第二スズの複合体コロイド粒子(A1)を含むゾルの製造方法は、(a)工程の後に、
 (b)工程：(a)工程で得られた酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体コロイド粒子(A)を含むゾルの粒子表面を、0.02乃至4.00の $\text{M}/\text{Sb}_2\text{O}_5$ のモル比(ただしMはアミン分子を示す。)を有するアミン含有 Sb_2O_5 コロイド粒子、そのオリゴマー、又はそれらの混合物(B1)で、その金属酸化物に換算した(B1)/(A)の質量比に基づいて0.01乃至0.50の割合に被覆し、得られた水性媒体を20乃至100℃で0.1乃至50時間熟成し、そして該溶液から電解質を除去する(b)工程を含む製造方法により得られる。

- [0048] 上記アミン含有五酸化アンチモンコロイド、そのオリゴマー、又はそれらの混合物(B1)は下記に示す方法(酸化法、酸分解法等)で得ることができる。酸分解法の例としてはアンチモン酸アルカリを無機酸と反応させた後にアミンで解膠する方法(特開昭60-41536号、特開昭61-227918号、特開2001-123115号)、酸化法の例とアミンやアルカリ金属の共存下で三酸化アンチモンを過酸化水素で酸化する方法(特公昭57-11848号、特開昭59-232921号)や三酸化アンチモンを過酸化水素で酸化した後、アミンやアルカリ金属を添加する方法で得ることができる。

- [0049] 上記のアミン含有五酸化アンチモンコロイド、そのオリゴマー、又はそれらの混合物(B1)のアミンの例としてはアンモニウム、第四級アンモニウム又は水溶性のアミンが挙げられる。これらの好ましい例としてはイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、n-プロピルアミン、ジイソブチルアミン等のアルキルアミン、ベンジルアミン等のアラルキルアミン、ピペリジン等の脂環式アミン、モノエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド等の第4級アンモニウムが挙げられる。特にジイソプロピルアミンおよびジイソブチルアミンが好ましい。上記アミン含有五酸化アンチモンコロイド中のアルカリ成分と五酸化アンチモンのモル比は $\text{M}/\text{Sb}_2\text{O}_5$ が0.02乃至4.00が好ましく、これより少ないと得られたコロイド

の安定性が乏しくなり、また多すぎるとこのようなゾルを用いて得られる乾燥塗膜の耐水性が低くなり実用上好ましくない。

- [0050] アミン含有五酸化アンチモンコロイド粒子、そのオリゴマー、又はそれらの混合物(B1)は、微小な五酸化アンチモンのコロイド粒子、そのオリゴマー、又はそれらの混合物である。コロイド粒子は電子顕微鏡観察で10nm以下の粒子が見られた。オリゴマーは重合体であり電子顕微鏡では観察することができない。
- [0051] 本発明ではコロイド粒子(A)の粒子径は2乃至100nmであり、(B1)を被覆することによるアミン含有 Sb_2O_5 を含む酸化ジルコニウム－酸化第二スズの複合体コロイド粒子(A1)の粒子径は2.5乃至100nmである。この粒子径の増大分は負(マイナス)に帯電した(B1)のコロイド粒子、そのオリゴマー、又はそれらの混合物が、陽(プラス)に帯電したコロイド粒子(A)の表面で化学的な結合を生じ、それによって被覆されたものである。本発明では、粒子表面での化学的な結合を生成するために、核粒子の粒子径と被覆粒子の粒子径を合わせたものが得られる変性粒子の粒子径には必ずしもなく、生成する変性粒子の粒子径は化学結合によっていくぶん変化する。
- [0052] アミン成分としてジイソプロピルアミン等のアルキルアミン塩が好ましく、アミン/ Sb_2O_5 のモル比は0.02乃至4.00である。
- [0053] 本発明の(c)工程は、(b)工程で得られたアミン含有 Sb_2O_5 を含む酸化ジルコニウム－酸化第二スズの複合体コロイド粒子(A1)を含むゾルを、200乃至350℃の温度で0.1乃至50時間の水熱処理を行い、アミン含有 Sb_2O_5 を含む酸化ジルコニウム－酸化第二スズの複合体コロイド粒子(A2)を含むゾルを得る工程である。この(c)工程を経て得られたアミン含有 Sb_2O_5 を含む酸化ジルコニウム－酸化第二スズの複合体コロイド粒子(A2)を含むゾルを本発明では核ゾルとして用いることができる。このゾルのpHは1乃至10である。この(c)工程で得られるアミン含有 Sb_2O_5 を含む酸化ジルコニウム－酸化第二スズの複合体コロイド粒子(A2)の粒子径は2.5乃至100nmである。
- [0054] (c)工程では、(b)工程で得られたアミン含有 Sb_2O_5 を含む酸化ジルコニウム－酸化第二スズの複合体コロイド粒子(A1)を含むゾルを、オートクレーブ装置等を用いて200乃至350℃で水熱処理して得られるものである。この水熱処理によりアミン含

有 Sb_2O_5 を含む酸化ジルコニウム－酸化第二スズの複合体コロイド粒子(A2)を核に持つゾルは、結晶性が高くなり、その結果としてコート剤に用いた場合に塗膜の屈折率の向上が達成される。

[0055] 本発明の被覆ゾルとして用いられ、(d)工程で得られる酸化タングステン－酸化第二スズ－二酸化珪素複合体のコロイド粒子(B2)を含むゾルに含まれる WO_3 、 SnO_2 及び SiO_2 複合体コロイド粒子(B2)は、電子顕微鏡によって粒子径を観測することができ、その粒子径は1乃至50nm、好ましくは2乃至7nm、特に好ましくは2乃至5nmである。このゾルのコロイド粒子の分散溶媒としては、水、親水性有機溶媒のいずれも可能である。このゾルは、 WO_3 、 SnO_2 及び SiO_2 を WO_3/SnO_2 質量比として0.1乃至100、 $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ 質量比として0.1乃至100の比率に含有する。このゾルに含まれる WO_3 、 SnO_2 及び SiO_2 の合計の濃度は、通常40質量%以下、実用上好ましくは2質量%以上、好ましくは5乃至30質量%である。このゾルは、1乃至9のpHを示し、無色透明乃至僅かにコロイド色を有する液である。そして、室温では3ヶ月以上、60℃でも1ヶ月以上安定であり、このゾル中に沈降物が生成することがなく、また、このゾルが増粘したり、ゲル化を起すようなことはない。

[0056] (d)工程で準備する酸化タングステン(WO_3)、酸化第二スズ(SnO_2)及び二酸化珪素(SiO_2)の複合体コロイド粒子を含有する安定な酸化タングステン－酸化第二スズ－二酸化珪素複合体のコロイド粒子(B2)を含むゾルの製造方法は、
(d-1)工程: タングステン酸塩、スズ酸塩及び珪酸塩を WO_3/SnO_2 質量比として0.1乃至100、 $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ 質量比として0.1乃至100の比率に含有した水溶液を調製する工程、及び
(d-2)工程: (d-1)工程で得られた水溶液中に存在する陽イオンを除去する工程からなる。

[0057] (d-1)工程で用いられるタングステン酸塩、スズ酸塩および珪酸塩の例としては、アルカリ金属、アンモニウム、アミン等のタングステン酸塩、スズ酸塩および珪酸塩等が挙げられる。これらアルカリ金属、アンモニウム及びアミンの好ましい例としては、Li、Na、K、Rb、Cs、 NH_4 、エチルアミン、トリエチルアミン、イソプロピルアミン、n-プロピルアミン、イソブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ(2-エチルヘキシル)アミン等

のアルキルアミン;ベンジルアミン等のアラルキルアミン;ピペリジン等の脂環式アミン;モノエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミンが挙げられる。特に、タングステン酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、スズ酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)及び珪酸ナトリウム(水ガラス)が好ましい。また、酸化タングステン、タングステン酸、スズ酸、珪酸等をアルカリ金属水酸化物の水溶液に溶解したのもも使用することが出来る。また珪酸塩として活性珪酸にエチルアミン、トリエチルアミン、イソプロピルアミン、n-プロピルアミン、イソブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ(2-エチルヘキシル)アミン等のアルキルアミンを添加して得られるアミンシリケートや第4級アンモニウムシリケートも使用する事ができる。

[0058] (d-1)工程の水溶液の調製方法としては、タングステン酸塩、スズ酸塩、珪酸塩の各粉末を水に溶解させ水溶液を調製する方法や、タングステン酸塩水溶液、スズ酸塩水溶液、及び珪酸塩水溶液を混合して水溶液を調製する方法や、タングステン酸塩とスズ酸塩の粉末及び珪酸塩の水溶液を水に添加して水溶液を調製する方法等が挙げられる。

[0059] (d)工程のゾルの製造に用いられるタングステン酸塩の水溶液としては、 WO_3 の濃度が0.1乃至15質量%のものが好ましいが、これ以上の濃度のものも使用可能である。

[0060] (d)工程のゾルの製造に用いられるスズ酸塩の水溶液としては、 SnO_2 の濃度が0.1乃至30質量%程度のものが好ましいが、これ以上の濃度のものも使用可能である。

[0061] 本発明のゾルの製造に用いられる珪酸塩の水溶液としては、 SiO_2 の濃度が0.1乃至30質量%程度のものが好ましいが、これ以上の濃度のものも使用可能である。

[0062] (d-1)工程での水溶液の調製は攪拌下で、室温(20℃)乃至100℃、好ましくは、室温乃至60℃位で行うのがよい。混合すべき水溶液は、 WO_3/SnO_2 質量比として0.1乃至100、 $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ 質量比として0.1乃至100が好ましい。

[0063] (d-2)工程では(d-1)工程で得られた水溶液中に存在する陽イオンを除去する工程である。脱陽イオン処理の方法としては水素型イオン交換体と接触させる方法や塩析により行うことができる。ここで用いられる水素型陽イオン交換体は、通常用い

られるものであり、市販品の水素型陽イオン交換樹脂を都合良く用いることが出来る。

- [0064] (d-1) 工程及び(d-2) 工程を経て得られた水性ゾルは、濃度が低いときには所望に応じ、この水性ゾルを通常の濃縮方法、例えば、蒸発法、限外濾過法等により、ゾルの濃度を高めることができる。特に、限外濾過法が好ましい。この濃縮においても、ゾルの温度は約100℃以下、特に60℃以下に保つことが好ましい。
- [0065] (d) 工程で得られた酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体のコロイド粒子(B2)を含むゾルは、酸化第二スズと酸化タングステンと二酸化珪素が原子レベルで均一に複合(固溶)して得られた酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素からなる複合体粒子を含有する。従って、酸化タングステンゾル、酸化第二スズゾル及び二酸化珪素ゾルの3種のゾルを単に混合して得られるものではない。
- [0066] 酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体のコロイド粒子(B2)を含むゾルは、酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素の複合体コロイド粒子(B2)が固溶体を形成している為に、溶媒置換によっても酸化タングステン粒子、酸化第二スズ粒子及び二酸化珪素粒子に分解する事はない。
- [0067] 酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体のコロイド粒子(B2)を含むゾルは、酸化タングステン-酸化第二スズの複合体ゾルに比べ、基材に被覆して被膜を形成した際に、耐水性、耐湿性、及び耐候性が向上する。
- [0068] (d) 工程で得られたゾル中の WO_3/SnO_2 質量比が0.1未満では、不安定であり、また、この質量比が100を越えると、やはりゾルは安定性を示さない。高いpHの水性ゾルから上記オルガノゾルをつくる際に加えられるオキシカルボン酸も、ゾルの安定化に貢献するが、その添加量がゾル中の WO_3 、 SnO_2 及び SiO_2 の合計に対し30質量%以上と多いと、このようなゾルを用いて得られる乾燥塗膜の耐水性が低下する。用いられるオキシカルボン酸の例としては、乳酸、酒石酸、クエン酸、グルコン酸、リンゴ酸、グリコール等が挙げられる。また、アルカリ成分としては、Li、Na、K、Rb、Cs等のアルカリ金属水酸化物、 NH_4 、エチルアミン、トリエチルアミン、イソプロピルアミン、n-プロピルアミン等のアルキルアミン；ベンジルアミン等のアラルキルアミン；ピペリジン等の脂環式アミン；モノエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノール

アミン等が挙げられる。これらの2種類以上を混合して含有することもできる。また、これらを上記の酸性成分と併用することもできる。ゾル中のアルカリ金属、アンモニウム、アミン、オキシカルボン酸等の量に対応して、そのゾルのpHが変わる。ゾルのpHが1未満ではゾルは不安定であり、pHが9を越えると、酸化タングステン、酸化第二スズおよび二酸化珪素の複合体コロイド粒子が液中で溶解し易い。ゾル中の WO_3 、 SnO_2 及び SiO_2 の合計濃度が40質量%以上であると、ゾルはやはり安定性に乏しい。この濃度が薄すぎると非実用的であり、工業製品として好ましい濃度は5乃至30質量%である。

[0069] 濃縮法として限外濾過法を用いると、ゾル中に共存しているポリアニオン、極微小粒子等が水と一緒に限外濾過膜を通過するので、ゾルの不安定化の原因であるこれらポリアニオン、極微小粒子等をゾルから除去することができる。

[0070] 本発明の(e)工程は、(c)工程で得られたアミン含有 Sb_2O_5 を含む酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体のコロイド粒子(A2)を含む水性ゾルを、それに含まれる金属酸化物(ZrO_2 と SnO_2 と Sb_2O_5)の合計として100質量部と、(d)工程で得られた2乃至7nmの粒子径と0.1乃至100の WO_3/SnO_2 質量比と0.1乃至100の $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ 質量比を有する酸化タングステン－酸化第二スズ－二酸化珪素複合体のコロイド粒子(B2)を含むゾルを、これに含まれる金属酸化物(WO_3 と SnO_2 と SiO_2)の合計として2乃至100質量部の比率に0乃至100℃で混合する工程である。

[0071] (e)工程により、酸化タングステン－酸化第二スズ－二酸化珪素複合体ゾルのコロイド粒子(B2)を、アミン含有 Sb_2O_5 を含む酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体水性ゾルのコロイド粒子(A2)の表面に結合させて、当該表面を上記酸化タングステン－酸化第二スズ－二酸化珪素複合体のコロイド粒子で被覆することにより、そのコロイド粒子を核としてその表面が酸化タングステン－酸化第二スズ－二酸化珪素複合体の性質を有するように変性された酸化ジルコニウム－酸化第二スズの複合体コロイド粒子(C)を生成させることができ、そしてこの変性された酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体コロイド粒子(C)が液媒体に安定に分散したゾルとして得ることができる。

[0072] (e)工程では、(d)工程で調製した酸化タングステン－酸化第二スズ－二酸化珪素

複合体ゾルと、(c)工程で調製した酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体ゾルを混合した後、更にアミンで安定化した活性ケイ酸を添加して1乃至3時間攪拌することにより、(e)工程の複合体コロイド粒子が液媒体に分散したゾルとすることもできる。アミンで安定化した活性ケイ酸は、例えばケイ酸ソーダを陽イオン交換した後に、以下に例示されるアミンを添加して得られる。そのアミンは例えばエチルアミン、トリエチルアミン、イソプロピルアミン、n-プロピルアミン、ジイソブチルアミン等のアルキルアミン；ベンジルアミン等のアラルキルアミン；ピペリジン等の脂環式アミン；モノエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミンが例示され、好ましくはジイソブチルアミン等のアルキルアミンが例示される。

[0073] 酸化タングステン－酸化第二スズ－二酸化珪素複合体のコロイド粒子(B2)によって変性された酸化ジルコニウム－酸化第二スズの複合体コロイド粒子(C)のゾルは、アミン含有 Sb_2O_5 を含む酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体コロイド粒子(A2)を含むゾルをその金属酸化物($\text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_5$)として100質量部と、上記酸化タングステン－酸化第二スズ－二酸化珪素複合体のコロイド粒子(B2)を含むゾルを、このゾルの($\text{WO}_3 + \text{SnO}_2 + \text{SiO}_2$)の合計として2乃至100質量部の比率に、好ましくは強攪拌下に混合する。

[0074] 上記(e)工程の混合によって得られたゾル中の変性された酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体コロイド粒子(C)は、電子顕微鏡によって観察することができ、2.5乃至100nm、特徴的には4.5乃至60nmの粒子径を有する。

[0075] (a)乃至(e)工程により得られた変性された酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体コロイド粒子(C)のゾルの濃度を更に高めたいときには、最大約50質量%まで常法、例えば蒸発法、限外濾過法等により濃縮することができる。またこのゾルのpHを調整したい時には、濃縮後に、前記アルカリ金属、アンモニウム等の水酸化物、前記アミン、オキシカルボン酸等をゾルに加えることができる。特に、上記金属酸化物($\text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_5$)と($\text{WO}_3 + \text{SnO}_2 + \text{SiO}_2$)の合計濃度が10乃至50質量%であるゾルは実用的に好ましい。

[0076] (e)工程より得られた変性された酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体ゾル中のコロイド粒子(C)は、エチルシリケート、メチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロ

ピルトリメトキシシラン等のシラン化合物又はその加水分解物で、部分的に又は全面的に表面を被覆する事ができる。

- [0077] 上記混合によって得られた変性された酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体ゾルが水性ゾルであるときは、この水性ゾルの水媒体を親水性有機溶媒で置換する(f)工程によってオルガノゾルが得られる。この置換は、蒸留法、限外濾過法等通常の方法により行うことができる。この親水性有機溶媒の例としてはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール；ジメチルホルムアミド、N, N'－ジメチルアセトアミド等の直鎖アミド類；N－メチル－2－ピロリドン等の環状アミド類；エチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコール等のグリコール類等が挙げられる。

- [0078] 上記水と親水性有機溶媒との置換は、通常の方法、例えば、蒸留置換法、限外濾過法等によって容易に行うことができる。

- [0079] 本発明は別法として、一連の上記(a)工程、(b)工程、(d)工程、及び(e)工程を経る方法がある。

この方法により、酸化ジルコニウムのコロイド粒子と酸化第二スズのコロイド粒子とがこれらの酸化物のモル比に基づいて $\text{SnO}_2/\text{ZrO}_2$ として0.02乃至0.4の比率に結合した構造と2.5乃至100nmの粒子径を有するアミン含有 Sb_2O_5 を含む酸化ジルコニウム－酸化第二スズの複合体コロイド粒子(A1)を核としてその表面が、0.1乃至100の WO_3/SnO_2 質量比と、0.1乃至100の $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ 質量比と2乃至7nmの粒子径を有する酸化タングステン－酸化第二スズ－二酸化珪素複合体のコロイド粒子(B2)で被覆され、且つ(B2)/(A1)の質量比がそれらの金属酸化物の質量比に基づき0.02乃至1の割合であり、そして2.5乃至100nmの粒子径を有する変性された酸化ジルコニウム－酸化第二スズの複合体コロイド粒子(C)を含む水性ゾルが得られる。

- [0080] この方法では(c)工程を行わずに、(b)工程であるアミン含有 Sb_2O_5 が被覆された酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体のコロイド粒子(A1)を得る工程の後に、(d)工程：タングステン酸塩、スズ酸塩及び珪酸塩を WO_3/SnO_2 質量比として0.1乃

至100、 $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ 質量比として0.1乃至100の比率に含む水溶液を調製し、その水溶液中に存在する陽イオンを除去して得られる酸化タングステン－酸化第二スズ－二酸化珪素複合体のコロイド粒子(B2)を含むゾルを生成する工程と、(e)工程：(b)工程で得られたアミン含有 Sb_2O_5 が被覆された酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体のコロイド粒子(A1)を含むゾルと、(d)工程で得られた酸化タングステン－酸化第二スズ－二酸化珪素複合体のコロイド粒子(B2)を含むゾルとを、その金属酸化物に換算した(B2)/(A1)の質量比で0.02乃至1の比率に混合し、得られた水性媒体を20乃至100℃で0.1乃至50時間の熟成を行う工程を行う製造方法である。更に上記(f)工程を続けることができる。

[0081] この方法では先の製造方法に比べて核ゾル中の粒子の結晶性が低いため屈折率は高くないが、核ゾルの粒子の表面反応性が高く被覆ゾルの粒子との反応性が高く安定な複合体ゾルが得られる。

[0082] 本発明による酸化タングステン－酸化第二スズ－二酸化珪素複合体のコロイド粒子(B2)によって表面が被覆された変性された酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体コロイド粒子(C)はゾル中で負に帯電している。核となる酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体コロイド粒子(A1、又はA2)は負に帯電しており、被覆となる酸化タングステン－酸化第二スズ－二酸化珪素複合体のコロイド粒子(B2)も負に帯電している。

[0083] 負に帯電した核粒子と負に帯電した被覆粒子との静電的反発が生ずるにもかかわらず、予想外にも負に帯電している核粒子の周りに、負に帯電している被覆粒子が被覆される。これは酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体コロイド粒子(A1、又はA2)がそれらの表面に存在するアミン含有 Sb_2O_5 のアルカリ成分(アミン成分)によって、ごく一部分の Sb_2O_5 が溶出し、その部分に酸化タングステン－酸化第二スズ－二酸化珪素複合体のコロイド粒子(B2)が付着し被覆が始まることによって、酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体コロイド粒子(A1、又はA2)の核の表面に、酸化タングステン－酸化第二スズ－二酸化珪素複合体のコロイド粒子(B2)が被覆され、変性された酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体コロイド粒子(C)が得られるものと考えられる。

[0084] 酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体コロイド粒子(A1、又はA2)の表面を、酸化タングステン－酸化第二スズ－二酸化珪素複合体のコロイド粒子(B2)で被覆された変性された酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体コロイド粒子(C)は、続く(f)工程で水性媒体から有機溶媒への溶媒置換の工程でも、(C)粒子は、(A1、又はA2)粒子と(B2)粒子に分解せず、また(B2)粒子も酸化タングステン、酸化第二スズ、二酸化珪素の各成分に分解することはない。それは、溶媒置換後の有機溶媒ゾル(オルガノゾル)においても、該ゾルはどの部分の液体を採取しても、(A1、又はA2)粒子と(B2)粒子の配合比率に変化はない点から判る。従って、これら(A1、又はA2)粒子と(B2)粒子間の化学的結合は強固に形成されているものと考えられる。

[0085] けれども、核ゾルとしての粒子径2.5乃至100nmの酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体コロイド粒子(A1又はA2)と、被覆ゾルとしての酸化タングステン－酸化第二スズ－二酸化珪素複合体コロイド粒子(B2)とを混合するときに、核ゾルの金属酸化物(ZrO_2 と SnO_2 と Sb_2O_5)100質量部に対し、被覆ゾルの金属酸化物(WO_3 + SnO_2 + SiO_2)の合計量が2質量部より少ないと、この複合体のコロイド粒子(B2)による酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体コロイド粒子(A1又はA2)を核とするその表面の被覆が不十分となる。従って、混合すべき酸化タングステン－酸化第二スズ－二酸化珪素複合体コロイド粒子(B2)の量は、酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体コロイド粒子(A1又はA2)の全表面を覆う量より少なくてもよいが、安定な変性された酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体コロイド粒子(C)のゾルを生成せしめるに必要な最小量以上の量である。この表面被覆に用いられる量を越える量の酸化タングステン－酸化第二スズ－二酸化珪素複合体コロイド粒子(B2)が上記混合に用いられたときには、得られたゾルは、酸化タングステン－酸化第二スズ－二酸化珪素複合体コロイド粒子(B2)のゾルと、生じた変性された酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体コロイド粒子(C)のゾルの安定な混合ゾルに過ぎない。

[0086] 好ましくは、酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体コロイド粒子(A1又はA2)をその表面被覆によって変性するには、用いられる酸化タングステン－酸化第二スズ－二酸化珪素複合体のコロイド粒子(B2)の量は、核ゾルの金属酸化物(ZrO_2 + SnO_2 + Sb_2O_5)100質量部に対し、被覆ゾル中の金属酸化物(WO_3 + SnO_2 + SiO_2)の

合計として100質量部以下がよい。

- [0087] 本発明による変性された酸化ジルコニウム－酸化第二スズのコロイド粒子(C)を含む好ましいゾルは、pH3乃至11を有し、pHが3より低いと不安定となり易い。また、このpHが11を越えると、変性された酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体コロイド粒子(A1又はA2)を覆っている酸化タングステン－酸化第二スズ－二酸化珪素複合体コロイド粒子(B2)が液中に溶解し易い。更に変性された酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体コロイド粒子(C)のゾル中の上記金属酸化物($\text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_5$)と($\text{WO}_3 + \text{SnO}_2 + \text{SiO}_2$)の合計濃度が60質量%を越えるときにも、このようなゾルは不安定となり易い。工業製品として好ましい濃度は10乃至50質量%程度である。

- [0088] 酸化タングステン－酸化第二スズ－二酸化珪素複合体コロイド粒子(B2)は高温で加水分解を受け易いことから、(e)工程の混合後の濃縮、pH調整、溶媒置換等の(g)工程の際には100℃以下が好ましい。

実施例

- [0089] 実施例1

(a)工程: 1m³のベッセルに、炭酸水素テトラメチルアンモニウム(多摩化学工業(株)製、水酸化テトラメチルアンモニウムに換算して42.4質量%を含有する。)水溶液251.85kgと、純水95.6kgとを投入し希釈水溶液とする。この水溶液を攪拌しながら、オキシ炭酸ジルコニウム粉末(ZrOCO_3 、AMR製、 ZrO_2 として40.11質量%を含有する。)を水溶液中に徐々に添加し、トータル491.85kg投入した。添加終了後、85℃に加温後、メタスズ酸8.23kg(昭和化工(株)製、 SnO_2 として7.08kg含有する。)を徐々に添加し、105℃にて5時間加温熟成を行った。この加熱熟成終了時点では混合液はゾル状であった。

更に145℃にて5時間の水熱処理を行った。水熱処理後に得られたものは、酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体のコロイド粒子(A)を含有するゾルであり、($\text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$)濃度として12.86質量%、比重1.180、pH10.62であった。

ついでこのゾルを限外ろ過装置にて純水を添加しながら、ゾルを洗浄、濃縮したところ、濃度6.03質量%の比重1.052、pH9.43の酸化ジルコニウム－酸化スズ複

合体コロイド(A)を含むゾル1040kgが得られた。得られた酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体コロイド(A)は、電子顕微鏡観察による粒子径が5乃至15nmであった。

[0090] (b)工程:

200リットルのベッセルに三酸化アンチモン(広東三国製、 Sb_2O_3 として99.5質量%を含有する。)を25kg、純水124kgおよび48%水酸化カリウム水溶液20.6kgを添加し、攪拌下で、35%過酸化水素を20kg徐々に添加した。得られたアンチモン酸カリウム水溶液は Sb_2O_5 として14.6質量%、水酸化カリウムとして5.2質量%、 $\text{K}_2\text{O}/\text{Sb}_2\text{O}_5$ のモル比は1.0であった。

得られたアンチモン酸カリウムの水溶液を2.4質量%に希釈し、カチオン型イオン交換樹脂を充填したカラムに通液した。イオン交換後のアンチモン酸の溶液にジイソプロピルアミンを攪拌下で14.9kg添加し、アミン含有五酸化アンチモンコロイド(B1)の溶液を得た。濃度は Sb_2O_5 として1.58質量%、ジイソプロピルアミンとして0.90質量%、透過型電子顕微鏡観察された粒子径は1乃至10nmであった。

アミン含有五酸化アンチモンコロイド(B1)のゾル384kg(Sb_2O_5 として6.05kg)に、攪拌下に得られた酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体コロイド粒子(A)のゾル922kg($\text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$ として55.0kg)を純水738kgで希釈した後、($\text{Sb}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$)質量比が0.11の割合で添加混合し、ついで95℃にて2時間加温熟成を行った。そして、アミン含有 Sb_2O_5 を含む酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体コロイド粒子(A1)を含むゾルを得た。得られたアミン含有 Sb_2O_5 を含む酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体コロイド粒子(A1)は電子顕微鏡観察された粒子径が5乃至20nmであった。

[0091] (c)工程: (b)工程で得られたアミン含有 Sb_2O_5 を含む酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体コロイド粒子(A1)を含むゾルを、300℃、19.6MPaで流速660g/min(反応管4L)で連続的に水熱処理を行った。そして、アミン含有 Sb_2O_5 を含む酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体コロイド粒子(A2)を含むゾルを得た。得られたアミン含有 Sb_2O_5 を含む酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体コロイド粒子(A2)は電子顕微鏡観察された粒子径が5乃至20nmであった。

[0092] (d) 工程: 珪酸ナトリウム水溶液(SiO_2 として14.6質量%含有する。)20.68kgを水157kgに溶解し、ついでタングステン酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (WO_3 として69.5質量%含有する)2.17kgおよびスズ酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (SnO_2 として55.6質量%含有する)2.72kgを溶解する。次いでこれを水素型陽イオン交換樹脂(IR-120B)のカラムに通すことにより酸性の酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体のコロイド粒子(B2)を含むゾル(pH2.1、 WO_3 として0.6質量%、 SnO_2 として0.6質量%、 SiO_2 として1.2質量%を含有し、 WO_3/SnO_2 質量比1.0、 $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ 質量比2.0)249kgを得た。得られた酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体のコロイド粒子(B2)は電子顕微鏡観察された粒子径が2乃至7nmであった。

[0093] (e) 工程: (c) 工程で得られたアミン含有 Sb_2O_5 を含む酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合体コロイド粒子(A2)を含むゾルに、(d) 工程で得られた酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体コロイド粒子(B2)を含むゾル($\text{WO}_3 + \text{SnO}_2 + \text{SiO}_2$ として2.4質量%)を攪拌下に、($\text{WO}_3 + \text{SnO}_2 + \text{SiO}_2$)/($\text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_5$)質量比が0.1の割合で徐々に添加混合しついで95°Cにて2時間加温熟成を行い、変性された酸化ジルコニウム-酸化第二スズの複合体コロイド粒子(C)を含む水性ゾルを得た。得られた変性された酸化ジルコニウム-酸化第二スズの複合体コロイド粒子(C)は電子顕微鏡観察された粒子径が5乃至20nmであった。

[0094] (f) 工程: 得られた変性された酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合体コロイド粒子(C)を含む水性ゾル(希薄液)を限外ろ過装置により濃縮し、高濃度の変性された酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合体水性ゾル207kgを得た。このゾルは比重1.300、粘度5.0mPa・s、pH8.8、動的光散乱法による粒子径は28nm、電子顕微鏡観察された粒子径は5乃至20nm、全金属酸化物濃度25.1質量%で安定であった。動的光散乱法ではゾル中の粒子の粒子径が観測され、粒子同士の凝集があるときはそれらの凝集粒子の平均粒子径が観測される。

[0095] 上記高濃度の変性された酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合体コロイド粒子(C)を含む水性ゾル約205kgに、メタノール約5000Lを連続的に加えながら水を留去することにより水性ゾルをメタノールで置換した変性された酸化ジルコニウム-酸化

第二スズ複合体コロイド粒子(C)を含むメタノールゾル120kgを得た。この変性された酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体のメタノールゾルは、動的光散乱法による粒子径は25nm、電子顕微鏡観察された粒子径は5乃至20nm、 $(\text{WO}_3 + \text{SnO}_2 + \text{SiO}_2) / (\text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_5)$ 質量比が0.1であり、比重1.221、粘度5.1mPa・s、pH7.2(水との等質量混合物)、金属酸化物に換算した濃度は40.1質量%、水分0.49質量%であった。このゾルはコロイド色を呈し、透明性が高く、冷蔵(約7℃)で3ヶ月放置後も沈降物の生成、白濁、増粘等の異常は認められず安定であった。

[0096] 実施例2

(a) 工程: 実施例1と同様に行った。

(b) 工程: 実施例1の(b)工程と同様の方法で得られたアミン含有五酸化アンチモンコロイド粒子(B1)を含むゾル384g(Sb_2O_5 として6.05gを含有する。)に、攪拌下に実施例1で得られた酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体のコロイド粒子(A)を含むゾル829.2g($\text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$ として50gを含有する。)を純水837.5gで希釈した後、 $(\text{Sb}_2\text{O}_5 / \text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2)$ 質量比が0.121の割合で添加混合し、ついで95℃にて2時間加温熟成を行った。アミン含有 Sb_2O_5 を含む酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体のコロイド粒子(A1)を含むゾルを得た。得られたアミン含有 Sb_2O_5 を含む酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体のコロイド粒子(A1)は電子顕微鏡観察された粒子径が5乃至20nmであった。

[0097] (c) 工程: (b)工程で得られたアミン含有 Sb_2O_5 を含む酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体コロイド粒子(A1)を含むゾルを、バッチ式のオートクレーブ装置で240℃4時間の水熱処理を行った。そして、アミン含有 Sb_2O_5 を含む酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体コロイド粒子(A2)を含むゾルを得た。得られたアミン含有 Sb_2O_5 を含む酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体コロイド粒子(A2)は電子顕微鏡観察された粒子径が5乃至20nmであった。

[0098] (d) 工程: 実施例1の(d)工程と同様の方法で酸化タングステン－酸化第二スズ－二酸化珪素複合体のコロイド粒子(B2)を含むゾルを得た。

[0099] (e) 工程: (c)工程で得られたアミン含有 Sb_2O_5 を含む酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体コロイド粒子(A2)を含むゾルに、(d)工程で得られた酸化タングステン

ー酸化第二スズー二酸化珪素複合体コロイド粒子(B2)を含むゾル($\text{WO}_3 + \text{SnO}_2 + \text{SiO}_2$ として2.4質量%)を攪拌下に、 $(\text{WO}_3 + \text{SnO}_2 + \text{SiO}_2) / (\text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_5)$ 質量比が0.2の割合で徐々に添加混合しついで95°Cにて2時間加温熟成を行い、変性された酸化ジルコニウムー酸化第二スズの複合体コロイド粒子(C)を含む水性ゾルを得た。得られた変性された酸化ジルコニウムー酸化第二スズの複合体コロイド粒子(C)は電子顕微鏡観察された粒子径が5乃至20nmであった。

[0100] (f)工程: (e)工程で得られた変性された酸化ジルコニウムー酸化第二スズ複合体コロイド粒子(C)を含む水性ゾル(希薄液)を限外ろ過装置により濃縮し、高濃度の変性された酸化ジルコニウムー酸化第二スズ複合体コロイド粒子(C)の水性ゾル426.9gを得た。このゾルは比重1.118、粘度1.7mPa・s、pH7.4、電子顕微鏡観察された粒子径は5乃至20nm、全金属酸化物濃度14.1質量%で安定であった。動的光散乱法ではゾル中の粒子の粒子径が観測され、粒子同士の凝集があるときはそれらの凝集粒子の平均粒子径が観測される。

[0101] 得られた高濃度の変性された酸化ジルコニウムー酸化第二スズ複合体コロイド粒子(C)を含む水性ゾルを、メタノール約8Lを連続的に加えながら水を留去することにより水性ゾルをメタノールで置換した変性された酸化ジルコニウムー酸化第二スズ複合体コロイド粒子(C)のメタノールゾル140gを得た。この変性された酸化ジルコニウムー酸化第二スズ複体のメタノールゾルは、 $(\text{WO}_3 + \text{SnO}_2 + \text{SiO}_2) / (\text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_5)$ 質量比が0.2、動的光散乱法による粒子径は41nm、電子顕微鏡観察された粒子径は5乃至20nm、比重1.210、粘度4.7mPa・s、pH7.5(水との等質量混合物)、金属酸化物に換算した濃度は40.4質量%、水分1.0質量%であった。このゾルはコロイド色を呈し、透明性が高く、室温で3ヶ月放置後も沈降物の生成、白濁、増粘等の異常は認められず安定であった。

[0102] 実施例3

(a)工程: 実施例1と同様に行った。

(b)工程: 実施例1の(b)工程と同様の方法で得られたアミン含有五酸化アンチモンのコロイド粒子(B1)のゾル384g(Sb_2O_5 として6.05gを含有する。)に、攪拌下に(a)工程で得られた酸化ジルコニウムー酸化スズ複合体コロイド粒子(A)を含むゾル8

29. $2\text{g}(\text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2)$ として50gを含有する。)を純水837.5gで希釈した後、 $(\text{Sb}_2\text{O}_5 / \text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2)$ 質量比が0.121の割合で添加混合し、ついで95°Cにて2時間加温熟成を行った。そして、アミン含有 Sb_2O_5 を含む酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体コロイド粒子(A1)を含むゾルを得た。得られたアミン含有 Sb_2O_5 を含む酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体コロイド粒子(A1)は電子顕微鏡観察された粒子径が5乃至20nmであった。

[0103] (c)工程: (b)工程で得られたアミン含有 Sb_2O_5 を含む酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体コロイド粒子(A1)を含むゾルを、バッチ式のオートクレーブ装置で240°C4時間の水熱処理を行った。そして、アミン含有 Sb_2O_5 を含む酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体コロイド粒子(A2)を含むゾルを得た。得られたアミン含有 Sb_2O_5 を含む酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体コロイド粒子(A2)は電子顕微鏡観察された粒子径が5乃至20nmであった。

[0104] (d)工程: 実施例1の(d)工程と同様の方法で酸化タングステン－酸化第二スズ－二酸化珪素複合体のコロイド粒子(B2)を含むゾルを得た。

[0105] (e)工程: (c)工程で得られたアミン含有 Sb_2O_5 を含む酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体コロイド粒子(A2)を含むゾルに、(d)工程で得られた酸化タングステン－酸化第二スズ－二酸化珪素複合体のコロイド粒子(B2)を含むゾル($\text{WO}_3 + \text{SnO}_2 + \text{SiO}_2$ として2.4質量%を含有する。)を攪拌下に、 $(\text{WO}_3 + \text{SnO}_2 + \text{SiO}_2) / (\text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_5)$ 質量比が0.05の割合で徐々に添加混合しついで95°Cにて2時間加温熟成を行い、変性された酸化ジルコニウム－酸化第二スズの複合体コロイド粒子(C)を含む水性ゾルを得た。得られた変性された酸化ジルコニウム－酸化第二スズの複合体コロイド粒子(C)は電子顕微鏡観察された粒子径が5乃至20nmであった。

[0106] (f)工程: (e)工程で得られた変性された酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体のコロイド粒子(C)を含む水性ゾル(希薄液)を限外ろ過装置により濃縮し、高濃度の変性された酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体のコロイド粒子(C)を含む水性ゾル455.6gを得た。このゾルは比重1.106、粘度1.7mPa・s、pH8.1、電子顕微鏡観察された粒子径は5乃至20nm、全金属酸化物濃度11.5質量%で安定であつ

た。動的光散乱法ではゾル中の粒子の粒子径が観測され、粒子同士の凝集があるときはそれらの凝集粒子の平均粒子径が観測される。

- [0107] 得られた高濃度の変性された酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体のコロイド粒子(C)の水性ゾルを、メタノール約8Lを連続的に加えながら水を留去することにより水性ゾルをメタノールで置換した変性された酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体のコロイド粒子(C)のメタノールゾル125gを得た。この変性された酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合のメタノールゾルは、 $(\text{WO}_3 + \text{SnO}_2 + \text{SiO}_2) / (\text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_5)$ 質量比が0.05、動的光散乱法による粒子径は36nm、電子顕微鏡観察された粒子径は5乃至20nm、比重1.202、粘度3.3mPa・s、pH6.6(水との等質量混合物)、金属酸化物に換算した濃度は40.5質量%、水分1.0質量%であった。このゾルはコロイド色を呈し、透明性が高く、冷蔵(約7℃)で3ヶ月放置後も沈降物の生成、白濁、増粘等の異常は認められず安定であった。

[0108] 実施例4

実施例1の(a)乃至(e)工程を行った。

(f)工程: (e)工程で得られた高濃度の変性された酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体のコロイド粒子(C)の水性ゾル557.8gに、攪拌下で酒石酸1.4g、ジイソブチルアミン2.1gを添加して30分攪拌を続行した。その後、この変性された酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体のコロイド粒子(C)の水性ゾルを、メタノール約6.5Lを連続的に加えながら水を留去することにより水性ゾルをメタノールで置換した変性された酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体のコロイド粒子(C)のメタノールゾル340gを得た。

- [0109] この変性された酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体のコロイド粒子(C)のメタノールゾルは、 $(\text{WO}_3 + \text{SnO}_2 + \text{SiO}_2) / (\text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_5)$ 質量比が0.1、動的光散乱法による粒子径は40nm、電子顕微鏡観察された粒子径は5乃至20nm、比重1.222、粘度2.7mPa・s、pH6.4(水との等質量混合物)、金属酸化物に換算した濃度は40.3質量%であった。このゾルはコロイド色を呈し、透明性が高く、室温で1ヶ月放置後も沈降物の生成、白濁、増粘等の異常は認められず安定であった。

[0110] 比較例1

(a) 工程: しゅう酸($(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 37.5kgを純水363kgに溶解し、これを500Lベッセルにとり、攪拌下70℃まで加温し、35%過酸化水素水150kgと金属スズ(山石金属社製、AT-SN、No200N)75kgを添加した。

過酸化水素水と金属スズの添加は交代に行った。初めに35%過酸化水素水10kgを次いで金属スズ5kgを添加した。反応が終了するのを待って(5乃至10分)この操作を繰り返した。添加に要した時間は2.5時間で、添加終了後、35%過酸化水素水10kgを更に添加し、90℃で1時間加熱、反応を終了させた。過酸化水素水と金属スズのモル比、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Sn}$ は2.60であった。

得られた酸化スズゾルは非常に透明性が良好であった。この酸化スズゾルの収量は、626kgで比重1.154、pH1.56、 SnO_2 濃度は14.9%であった。

得られたゾルを電子顕微鏡で観察したところ、10乃至15nmの球状の分散性の良い粒子であった。このゾルは放置によりやや増粘傾向を示したが、ゲル化は認められず安定であった。

得られたゾル626kgを純水にて SnO_2 として5質量%に希釈し、イソプロピルアミンを4.66kg添加し、陰イオン交換樹脂(アンバーライトIRA-410)を充填したカラムに通液、ついで95℃で1時間加熱熟成、さらに陰イオン交換樹脂(アンバーライトIRA-410)を充填したカラムに通液し、アルカリ性の酸化スズゾル2535kgを得た。ついで、得られたゾルを140℃で5時間加熱処理した。

[0111] (b) 工程: オキシ塩化ジルコニウム水溶液(ZrO_2 濃度は17.68質量%)78.2kg(ZrO_2 として13.8kg含有する。)に純水300kgおよび35%塩酸3.3kgを添加し、ついで攪拌下に、室温で、(a)工程で得られたアルカリ性の酸化第二スズ水性ゾル2529kg(SnO_2 として91.0kg)を添加した。混合液は $\text{ZrO}_2/\text{SnO}_2$ 質量比0.15でコロイド色を有する透明性の良好なゾルであった。

[0112] (c) 工程: (b)工程で調製した混合液を攪拌下に、95℃で5時間加熱処理を行い、酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合ゾル3471kgを得た。このゾルは SnO_2 として2.62質量%、 ZrO_2 として0.40質量%、 $\text{SnO}_2 + \text{ZrO}_2$ として3.01質量%でコロイド色を有するが、透明性は良好であった。得られた酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合ゾルのコロイド粒子は、電子顕微鏡観察された粒子径が10乃至25nmであった。

- [0113] (d) 工程: 3号珪酸ナトリウム水溶液(SiO_2 として29.3質量%含有する。)49.8kgを純水898kgに溶解し、ついでタングステン酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (WO_3 として69.8質量%含有する)10.5kgおよびスズ酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (SnO_2 として55.7質量%含有する)13.1kgを溶解する。次いでこれを水素型陽イオン交換樹脂(IR-120B)のカラムに通すことにより酸性の酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合ゾル(pH2.0、 WO_3 として0.6質量%、 SnO_2 として0.6質量%、 SiO_2 として1.2質量%を含有し、 WO_3/SnO_2 質量比1.0、 $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ 質量比2.0であった。)1179kgを得た。得られた酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合ゾルのコロイド粒子は電子顕微鏡観察された粒子径が2乃至7nmであった。
- [0114] (e) 工程: (d) 工程で調製した酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合ゾル1179kg($\text{WO}_3 + \text{SnO}_2 + \text{SiO}_2$ として29.2kgを含有する。)に攪拌下に、室温で(c) 工程で調製した酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合ゾル3471kg($\text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$ として104.8kg含有する。)を60分で添加し、10分間攪拌を続行した。得られた変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合ゾルは、酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合コロイド($\text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$)と酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合コロイド($\text{WO}_3 + \text{SnO}_2 + \text{SiO}_2$)の比が($\text{WO}_3 + \text{SnO}_2 + \text{SiO}_2$)/($\text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$)質量比0.25、全金属酸化物は2.9質量%であり、コロイド粒子のマイクロ凝集による白濁傾向を示した。変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合ゾルのコロイド粒子は、電子顕微鏡観察された粒子径が10乃至25nmであった。
- [0115] (f) 工程: (e) 工程で得た混合液4650kgにジイソブチルアミンを2.3kg添加し、水酸基型陰イオン交換樹脂(アンバーライト410)を充填したカラムに室温で通液、次いで90℃で1時間加熱熟成することにより変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合水性ゾル(希薄液)を得た。このゾルは、pH9.10で、コロイド色は呈するが透明性は良好であった。

(f) 工程で得られた変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合水性ゾル(希薄液)を、分画分子量10万の限外濾過膜の濾過装置により40乃至50℃で濃縮し、高濃度の変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合水性ゾル358kgを得た。このゾルは全金属酸化物($\text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2 + \text{WO}_3 + \text{SiO}_2$)31.9質量%で、安定であ

った。また、この水性ゾルは全金属酸化物($\text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2 + \text{WO}_3 + \text{SiO}_2$)濃度として、46.8質量%まで濃縮したものを、100ccのメスシリンダーに入れ、B型粘度計のNo. 1ローターを用い60rpmの回転数で測定した粘度は、6.3mPa・sであった。

- [0116] 上記高濃度の変性された酸化第二スズー酸化ジルコニウム複合水性ゾル358kgに攪拌下に、室温で酒石酸1.1kg、ジイソブチルアミン1.7kg、消泡剤(サンノブコ社製SNディフォーマー483)1滴を加え、1時間攪拌した。このゾルを攪拌機付き反応容器で常圧下、メタノール5010リットルを添加しながら水を留去することにより、水性ゾルの水をメタノールで置換した変性された酸化第二スズー酸化ジルコニウム複合メタノールゾル220kgを得た。酸化第二スズー酸化ジルコニウム複合コロイド($\text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$)と酸化タングステンー酸化第二スズー二酸化珪素複合コロイド($\text{WO}_3 + \text{SnO}_2 + \text{SiO}_2$)の比が($\text{WO}_3 + \text{SnO}_2 + \text{SiO}_2$) / ($\text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$)質量比0.25、変性された酸化第二スズー酸化ジルコニウム複合ゾルのコロイド粒子は電子顕微鏡観察された粒子径が10乃至25nmであった。

- [0117] このメタノールを溶媒とするゾルは比重1.280、pH6.59(水との等質量混合物)、粘度2.1mPa・s、全金属酸化物($\text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2 + \text{WO}_3 + \text{SiO}_2$)は42.8質量%、水分0.43質量%、電子顕微鏡観察された粒子径は10乃至25nmであった。

このゾルはコロイド色を呈し、透明性が高く、室温で沈降物の生成、白濁、増粘などの異常は認められず安定であった。またこのゾルの乾燥物の屈折率は1.85であった。

- [0118] (コーティング組成物1の作成)

実施例1で得られた変性された酸化ジルコニウムー酸化第二スズ複合体コロイド粒子(C)を含むメタノールゾルを用いたコーティング組成物の製造。

マグネチックスターラーを備えたガラス製の容器に、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン105.3質量部を加え、攪拌しながら0.01規定の塩酸36.8質量部を3時間で滴下した。滴下終了後、0.5時間攪拌を行い、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランの部分加水分解物を得た。つぎに実施例1で得た変性酸化ジルコニウムー酸化第二スズ複合メタノールゾル(全金属酸化物に換算して40.1質量%を含有する)216.2質量部、更に硬化剤としてアルミニウムアセチルアセトネート1.7質量

部を前述したγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランの部分加水分解物142.1質量部に加え、さらにメタノールを68.0質量部加え、十分に攪拌した後、ろ過を行ってコーティング液を作製した。

[0119] (硬化膜1の形成)

市販のスライドガラス板を用意し、これにディップコート法で上記のコーティング組成物1を塗布し、120℃で2時間加熱処理をして、塗膜を硬化させた。

塗膜の屈折率は1.60であった。

[0120] (コーティング組成物2の作成)

コーティング組成物1において、実施例1で得られた変性された酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合体コロイド粒子(C)のメタノールゾルを、比較例1で製造した変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合ゾルのコロイド粒子のメタノールゾルに変えた以外は同様に行いコーティング組成物2を作成した。

[0121] (硬化膜2の作成)

市販のスライドガラス板を用意し、これにディップコート法で上記のコーティング組成物2を塗布し、120℃で2時間加熱処理をして、塗膜を硬化させた。

塗膜の屈折率は1.57であった。

[0122] (硬化膜の評価)

屈折率を測定する以外の塗膜の性能は、市販の屈折率 $n_D=1.59$ のポリカーボネートの板を用意し、これにスピコート法で上記のコーティング組成物を塗布し、120℃で2時間加熱処理をして、塗膜を硬化させたものを用いた。

なお、本実施例および比較例で得られた、硬化膜を有する光学部材は、以下に示す測定方法により諸物性を測定し、結果を表1に示した。

[0123] (1)耐擦傷性試験

スチールウール#0000で硬化膜表面を擦って傷の付きにくさを目視で判断した。判断基準は傷の付き難い順に、 $A>B>C$ のように評価した。

[0124] (2)密着性試験

硬化膜に1mm間隔で、100目クロスカットし、このクロスカットした所に粘着テープ(セロハンテープ、ニチバン(株)製品)と強く貼り付けた後、粘着テープを急速に剥が

し、粘着テープを剥がした後の硬化膜の剥離の有無を調べた。

剥離のないものを良好、剥離のあるものを不良とした。

[0125] (3)耐温水性試験

80℃の温水に光学部材を2時間浸漬し、前述した同様の密着性試験を行った。

[0126] (4)透明性試験

暗室内、蛍光灯下で硬化膜にくもりがあるかどうか目視で調べた。判断基準は次の通りである。くもりの発生がほとんど無いものがAであり、以下B、Cの順に発生し易くなった。

[0127] (5)耐候性試験

得られた光学部材を1ヶ月間屋外暴露を行い、暴露後の光学部材の外観の変化を目視で判断し、異常の有無を記載した。

[表1]

表 1

	耐擦傷性	密着性	耐温水性	透明性	耐候性
実施例 1	A	良好	良好	A	異常なし
比較例 1	A	良好	良好	A乃至B	異常なし

産業上の利用可能性

[0128] 本発明では、核粒子として酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体コロイド粒子(A)をアミン含有 Sb_2O_5 コロイド粒子、そのオリゴマー又はそれらの混合物(B1)で被覆することにより、アミン含有 Sb_2O_5 を含む酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体コロイド粒子(A1)が得られた。そしてこのコロイド粒子(A1)を水熱処理することによりコロイド粒子(A2)が得られた。コロイド粒子(A1)、コロイド粒子(A2)は被覆物(B1)で被覆されたことにより水性媒体中で高い分散性を示す。従って、後に続く酸化タンゲステン－酸化第二スズ－二酸化珪素複合体のコロイド粒子(B2)の被覆が効率よく行われ、コロイド粒子(A1)、コロイド粒子(A2)の粒子表面に均一な厚みの層としてコロイド粒子(B2)が被覆された。

コロイド粒子(A1)とコロイド粒子(A2)は負帯電のコロイド粒子であり、コロイド粒子

(B2)も負帯電のコロイド粒子であり、それら粒子間の電氣的反発にもかかわらず核粒子－被覆粒子の複合体が形成され、その核粒子－被覆粒子は新規な組み合わせである。

この様に均一な厚みの被覆層による核粒子－被覆粒子の複合体が形成されるため、これらのコロイド粒子(C)によるゾルを用いたコーティング液は、例えばメガネ用プラスチックレンズ表面に被覆した場合に、その均質性から耐擦傷性、密着性、耐温水性、透明性、及び耐候性等について高い性能を発揮することができた。

[0129] 本発明により得られたゾルはそれを塗膜成分とした場合に、従来のゾルを塗膜成分とした場合に比べ、新規な粒子構造とすることができ、その結果として屈折率が向上し、そしてその他の物性は同等かそれ以上であった。これにより、メガネ用プラスチックレンズのハードコート剤として十分な性能を発揮することができる。

請求の範囲

- [1] 下記(a)工程、(b)工程、(c)工程、(d)工程、及び(e)工程を含む、酸化ジルコニウムのコロイド粒子と酸化第二スズのコロイド粒子とがこれらの酸化物のモル比に基づいて $\text{SnO}_2/\text{ZrO}_2$ として0.02乃至0.4の比率に結合した構造と2.5乃至100nmの粒子径を有するアミン含有 Sb_2O_5 を含む酸化ジルコニウム－酸化第二スズの複合体コロイド粒子(A2)を核としてその表面が、0.1乃至100の WO_3/SnO_2 質量比と、0.1乃至100の $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ 質量比と2乃至7nmの粒子径を有する酸化タングステン－酸化第二スズ－二酸化珪素複合体のコロイド粒子(B2)で被覆され、且つ(B2)/(A2)の質量比がそれらの金属酸化物の質量比に基づき0.02乃至1の割合であり、そして2.5乃至100nmの粒子径を有する変性された酸化ジルコニウム－酸化第二スズの複合体コロイド粒子(C)を含む水性ゾルの製造方法であって、
- (a)工程: 第4級アンモニウムの炭酸塩を含む水性媒体中で、 $\text{SnO}_2/\text{ZrO}_2$ モル比に換算して0.02乃至0.4の比率のジルコニウム化合物とスズ化合物を60乃至110°Cで加熱し、得られた水性媒体を110乃至300°Cで水熱処理を行い酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体のコロイド粒子(A)を含むゾルを生成する工程、
- (b)工程: (a)工程で得られた酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体コロイド粒子(A)を含むゾルの粒子表面を、0.02乃至4.00の $\text{M}/\text{Sb}_2\text{O}_5$ のモル比(ただしMはアミン分子を示す。)を有するアミン含有 Sb_2O_5 コロイド粒子、そのオリゴマー、又はそれらの混合物(B1)で、その金属酸化物に換算した(B1)/(A)の質量比に基づいて、0.01乃至0.50の割合に被覆し、得られた水性媒体を20乃至100°Cで0.1乃至50時間熟成し、アミン含有 Sb_2O_5 を含む酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体のコロイド粒子(A1)を含むゾルを得る工程、
- (c)工程: (b)工程で得られたアミン含有 Sb_2O_5 を含む酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体のコロイド粒子(A1)を含むゾルを、200乃至350°Cの温度で0.1乃至50時間の水熱処理を行い、アミン含有 Sb_2O_5 が被覆された酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体のコロイド粒子(A2)を含むゾルを得る工程、
- (d)工程: タングステン酸塩、スズ酸塩及び珪酸塩を WO_3/SnO_2 質量比として0.1乃至100、 $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ 質量比として0.1乃至100の比率に含む水溶液を調製し、

その水溶液中に存在する陽イオンを除去して得られる酸化タングステン－酸化第二スズ－二酸化珪素複合体のコロイド粒子(B2)を含むゾルを準備する工程、

(e) 工程: (c) 工程で得られたアミン含有 Sb_2O_5 を含む酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体のコロイド粒子(A2)を含むゾルと、(d) 工程で得られた酸化タングステン－酸化第二スズ－二酸化珪素複合体のコロイド粒子(B2)を含むゾルとを、その金属酸化物に換算した(B2)/(A2)の質量比で0.02乃至1の比率に混合し、得られた水性媒体を20乃至100℃で0.1乃至50時間の熟成を行う工程を含む製造方法。

- [2] 下記(a)工程、(b)工程、(d)工程、及び(e)工程を含む、酸化ジルコニウムのコロイド粒子と酸化第二スズのコロイド粒子とがこれらの酸化物のモル比に基づいて $\text{SnO}_2/\text{ZrO}_2$ として0.02乃至0.4の比率に結合した構造と2.5乃至100nmの粒子径を有するアミン含有 Sb_2O_5 を含む酸化ジルコニウム－酸化第二スズの複合体コロイド粒子(A1)を核としてその表面が、0.1乃至100の WO_3/SnO_2 質量比と、0.1乃至100の $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ 質量比と2乃至7nmの粒子径を有する酸化タングステン－酸化第二スズ－二酸化珪素複合体のコロイド粒子(B2)で被覆され、且つ(B2)/(A1)の質量比がそれらの金属酸化物の質量比に基づき0.02乃至1の割合であり、そして2.5乃至100nmの粒子径を有する変性された酸化ジルコニウム－酸化第二スズの複合体コロイド粒子(C)を含む水性ゾルの製造方法であって、
- (a) 工程: 第4級アンモニウムの炭酸塩を含む水性媒体中で、 $\text{SnO}_2/\text{ZrO}_2$ モル比に換算して0.02乃至0.4の比率のジルコニウム化合物とスズ化合物を60乃至110℃で加熱し、得られた水性媒体を110乃至300℃で水熱処理を行い酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体のコロイド粒子(A)を含むゾルを生成する工程、
- (b) 工程: (a) 工程で得られた酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体コロイド粒子(A)を含むゾルの粒子表面を、0.02乃至4.00の $\text{M}/\text{Sb}_2\text{O}_5$ のモル比(ただしMはアミン分子を示す。)を有するアミン含有 Sb_2O_5 コロイド粒子、そのオリゴマー、又はそれらの混合物(B1)で、その金属酸化物に換算した(B1)/(A)の質量比に基づいて、0.01乃至0.50の割合に被覆し、得られた水性媒体を20乃至100℃で0.1乃至50時間熟成し、アミン含有 Sb_2O_5 が被覆された酸化ジルコニウム－酸化第二スズ複合体のコロイド粒子(A1)を得る工程、

(d) 工程: タングステン酸塩、スズ酸塩及び珪酸塩を WO_3/SnO_2 質量比として 0.1 乃至 100、 $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ 質量比として 0.1 乃至 100 の比率に含む水溶液を調製し、その水溶液中に存在する陽イオンを除去して得られる酸化タングステナー酸化第二スズー二酸化珪素複合体のコロイド粒子 (B2) を含むゾルを準備する工程、

(e) 工程: (b) 工程で得られたアミン含有 Sb_2O_5 が被覆された酸化ジルコニウムー酸化第二スズ複合体のコロイド粒子 (A1) を含むゾルと、(d) 工程で得られた酸化タングステナー酸化第二スズー二酸化珪素複合体のコロイド粒子 (B2) を含むゾルとを、その金属酸化物に換算した (B2)/(A1) の質量比で 0.02 乃至 1 の比率に混合し、得られた水性媒体を 20 乃至 100°C で 0.1 乃至 50 時間の熟成を行う工程を含む製造方法。

- [3] 前記第4級アンモニウムの炭酸塩が、 $(\text{NR})_4\text{CO}_3$ 、 NR_4HCO_3 (前記各式中、Rは炭化水素基を表す。)又はこれらの混合物である請求項1又は請求項2に記載の製造方法。
- [4] 前記第4級アンモニウムの炭酸塩が、炭酸水素テトラメチルアンモニウムである請求項1又は請求項2に記載の製造方法。
- [5] 前記ジルコニウム化合物が、オキシ炭酸ジルコニウムである請求項1乃至請求項4のいずれか1項に記載の製造方法。
- [6] 前記スズ化合物が、メタスズ酸である請求項1乃至請求項5のいずれか1項に記載の製造方法。
- [7] 上記(a)工程、(b)工程、(c)工程、(d)工程、及び(e)工程の終了後に、下記(f)工程を含む、酸化ジルコニウムのコロイド粒子と酸化第二スズのコロイド粒子とがこれらの酸化物のモル比に基づいて $\text{SnO}_2/\text{ZrO}_2$ として 0.02 乃至 0.4 の比率に結合した構造と 2.5 乃至 100nm の粒子径を有するアミン含有 Sb_2O_5 を含む酸化ジルコニウムー酸化第二スズの複合体コロイド粒子 (A2) を核としてその表面が、0.1 乃至 100 の WO_3/SnO_2 質量比と、0.1 乃至 100 の $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ 質量比と 2 乃至 7nm の粒子径を有する酸化タングステナー酸化第二スズー二酸化珪素複合体のコロイド粒子 (B2) で被覆され、且つ (B2)/(A2) の質量比がそれらの金属酸化物の質量比に基づき 0.02 乃至 1 の割合であり、そして 2.5 乃至 100nm の粒子径を有する変性された酸化

ジルコニウム－酸化第二スズの複合体コロイド粒子(C)を含むオルガノゾルの製造方法であって、

(f) 工程: (e) 工程で得られた変性された酸化ジルコニウム－酸化第二スズの複合体コロイド粒子(C)を含む水性ゾルの水性媒体を有機溶媒に置換する工程、を行う変性された酸化ジルコニウム－酸化第二スズの複合体コロイド粒子(C)を含むオルガノゾルの製造方法。

- [8] 上記(a) 工程、(b) 工程、(d) 工程、及び(e) 工程の終了後に、下記(f) 工程を含む、酸化ジルコニウムのコロイド粒子と酸化第二スズのコロイド粒子とがこれらの酸化物のモル比に基づいて $\text{SnO}_2/\text{ZrO}_2$ として0.02乃至0.4の比率に結合した構造と2.5乃至100nmの粒子径を有するアミン含有 Sb_2O_5 を含む酸化ジルコニウム－酸化第二スズの複合体コロイド粒子(A1)を核としてその表面が、0.1乃至100の WO_3/SnO_2 質量比と、0.1乃至100の $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ 質量比と2乃至7nmの粒子径を有する酸化タングステン－酸化第二スズ－二酸化珪素複合体のコロイド粒子(B2)で被覆され、且つ(B2)/(A1)の質量比がそれらの金属酸化物の質量比に基づき0.02乃至1の割合であり、そして2.5乃至100nmの粒子径を有する変性された酸化ジルコニウム－酸化第二スズの複合体コロイド粒子(C)を含むオルガノゾルの製造方法であって、

(f) 工程: (e) 工程で得られた変性された酸化ジルコニウム－酸化第二スズの複合体コロイド粒子(C)を含む水性ゾルの水性媒体を有機溶媒に置換する工程、を行う変性された酸化ジルコニウム－酸化第二スズの複合体コロイド粒子(C)を含むオルガノゾルの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/063823

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G25/00(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01G25/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2006-176392 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 06 July, 2006 (06.07.06), Claims; examples & US 2006/0116429 A1 & EP 1661861 A1	1-8
Y	WO 2006/019004 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 23 February, 2006 (23.02.06), Claims; Par. Nos. [0010], [0011]; examples (Family: none)	1-8
A	JP 3-217230 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 25 September, 1991 (25.09.91), & US 5094691 A	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
30 August, 2007 (30.08.07)

Date of mailing of the international search report
18 September, 2007 (18.09.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/063823

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 6-24746 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 01 February, 1994 (01.02.94), & US 5460738 A & EP 582386 A1	1-8
A	JP 2000-281344 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 10 October, 2000 (10.10.00), & US 6355694 B1 & EP 1041040 A2	1-8
A	JP 2005-15324 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 20 January, 2005 (20.01.05), & WO 2004/050560 A1 & US 2006/0025518 A1 & EP 1568659 A1	1-8
A	JP 2005-296940 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 27 October, 2005 (27.10.05), & US 2005/0209346 A1 & EP 1586538 A2	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C01G25/00(2006. 01) i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C01G25/00			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 0 7 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 0 7 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 0 7 年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） WPI			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
Y	JP 2006-176392 A（日産化学工業株式会社）2006.07.06, 特許請求の範囲, 実施例 & US 2006/0116429 A1 & EP 1661861 A1	1-8	
Y	WO 2006/019004 A1（日産化学工業株式会社）2006.02.23, 請求の範囲, [0010], [0011], 実施例（ファミリーなし）	1-8	
A	JP 3-217230 A（日産化学工業株式会社）1991.09.25 & US 5094691 A	1-8	
☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 3 0 . 0 8 . 2 0 0 7		国際調査報告の発送日 1 8 . 0 9 . 2 0 0 7	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号1 0 0 - 8 9 1 5 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 横山 敏志 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6	4 G 2 9 2 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 6-24746 A (日産化学工業株式会社) 1994. 02. 01 & US 5460738 A & EP 582386 A1	1-8
A	JP 2000-281344 A (日産化学工業株式会社) 2000. 10. 10 & US 6355694 B1 & EP 1041040 A2	1-8
A	JP 2005-15324 A (日産化学工業株式会社) 2005. 01. 20 & WO 2004/050560 A1 & US 2006/0025518 A1 & EP 1568659 A1	1-8
A	JP 2005-296940 A (日産化学工業株式会社) 2005. 10. 27 & US 2005/0209346 A1 & EP 1586538 A2	1-8