

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5921960号
(P5921960)

(45) 発行日 平成28年5月24日 (2016. 5. 24)

(24) 登録日 平成28年4月22日 (2016. 4. 22)

(51) Int. Cl.		F I	
CO8L	1/04	(2006.01)	CO8L 1/04
CO8K	3/00	(2006.01)	CO8K 3/00
CO8B	15/04	(2006.01)	CO8B 15/04
CO9D	101/04	(2006.01)	CO9D 101/04

請求項の数 4 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2012-127293 (P2012-127293)	(73) 特許権者	000003506
(22) 出願日	平成24年6月4日 (2012. 6. 4)		第一工業製薬株式会社
(65) 公開番号	特開2013-249448 (P2013-249448A)		京都府京都市下京区西七条東久保町55番地
(43) 公開日	平成25年12月12日 (2013. 12. 12)	(74) 代理人	100079382
審査請求日	平成27年1月8日 (2015. 1. 8)		弁理士 西藤 征彦
		(72) 発明者	後居 洋介
			京都府京都市下京区西七条東久保町55番地 第一工業製薬株式会社内
		(72) 発明者	野田 広司
			京都府京都市下京区西七条東久保町55番地 第一工業製薬株式会社内
		(72) 発明者	神野 和人
			京都府京都市下京区西七条東久保町55番地 第一工業製薬株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無機微粒子含有組成物およびそれを用いた被膜

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記の(A)および(B)を含有することを特徴とする無機微粒子含有組成物。

(A) 平均粒径が1 μm以下の無機微粒子。

(B) 数平均繊維径が2 ~ 150 nmのセルロース繊維であって、そのセルロースが、セルロースI型結晶構造を有すると共に、セルロース分子中の各グルコースユニットのC6位が選択的にアルデヒド基、ケトン基およびカルボキシル基のいずれかとなったものであり、カルボキシル基の含量が1.2 ~ 2.5 mmol/g、セミカルバジド法による測定でのアルデヒド基とケトン基の合計含量が0.3 mmol/g以下であり、フェーリング試薬によるアルデヒド基の検出が認められない、セルロース繊維。

10

【請求項2】

(A)が、B、C、N、Ce、Co、Mg、Ca、Sr、Ba、Y、Ti、Zr、Hf、Nb、Ta、Cr、W、Fe、Ni、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Al、Ga、In、Si、SnおよびSbからなる群から選ばれた少なくとも一つの元素、またはその化合物からなる無機物である請求項1記載の無機微粒子含有組成物。

【請求項3】

(A)と(B)の固形分の比が、(A)/(B) = 1/99 ~ 85/15の範囲である請求項1または2記載の無機微粒子含有組成物。

【請求項4】

請求項1 ~ 3のいずれか一項に記載の無機微粒子含有組成物からなることを特徴とする

20

被膜。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、無機微粒子含有組成物およびそれを用いた被膜に関するものであり、詳しくは、高屈折率材料、高硬度材料、透明導電性材料等に使用される無機微粒子含有組成物およびそれを用いた被膜に関するものである。

【背景技術】

【0002】

無機微粒子はこれを含有する被膜（無機微粒子含有被膜）として、高屈折率材料、高硬度材料、透明導電性材料、高熱伝導性材料、絶縁材料、耐蝕材料、半導体材料、磁性材料、誘電材料、生体適合材料等に使われている。従来、このような無機微粒子含有被膜を形成する方法としては、蒸着やスパッタリングによるドライコーティング法（特許文献1参照）や、金属アルコキシドの加水分解物、部分縮合物を含む組成物を塗布、乾燥するウェットコーティング法（特許文献2参照）が行われている。上記スパッタリング法は、緻密で均質な金属化合物薄膜を形成することが可能であるが、基板表面が入り組んだ形状を有する場合、影となっている部分に金属化合物薄膜を形成させることは不可能である。また、上記ドライコーティング法では、高真空の大型設備が必要で、生産性も低いという問題がある。一方、上記ウェットコーティング法は、設備が簡便で、大面積化も容易であり、生産性にも優れているが、塗布液の安定性、塗布環境の制御等の工業的課題が多い。

【0003】

そこで、無機微粒子とバインダーとを複合化した塗布液を用いる技術が提案されている。しかしながら、無機微粒子をバインダーに添加すると、無機微粒子が凝集しやすくなる。特に高機能化を達成する目的で粒子径1 μm以下の無機微粒子を添加した場合は、その比表面積が大きいため非常に凝集しやすい。このような無機微粒子の凝集は、透明性の低下や、膜の均一性の悪化に起因する強度、抵抗の低下等、被膜性能劣化の原因となる。したがって、上記塗布液には、無機微粒子が十分な分散性（均一分散性）を有することが求められている。また、長期にわたって安定に保存できるように、その均一分散性を長期間維持することが求められている。

【0004】

これらの課題を解決する手段として、無機微粒子に表面処理を施す方法（特許文献3参照）や、分散剤を添加する方法（特許文献4，5参照）等が提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開昭63-261646号公報

【特許文献2】特開2000-336313号公報

【特許文献3】特開2007-84374号公報

【特許文献4】特開平5-120921号公報

【特許文献5】特開2006-73300号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、上記無機微粒子に表面処理を施す方法では、求められる性能を保持したまま、無機微粒子の凝集が完全に抑制されるレベルまで表面処理を行なうことは非常に困難である。また、上記分散剤を添加する方法では、無機微粒子が小さいほどその表面積が増大するため、無機微粒子を十分に安定化させるためには大量の分散剤が必要になる。しかし、塗布液に大量の分散剤を配合すると、形成した被膜にも分散剤が残存するため、屈折率、硬度、導電性、熱伝導性等の被膜性能の悪化が生じるといった問題がある。

【0007】

10

20

30

40

50

本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、無機微粒子の均一分散性に優れた無機微粒子含有組成物およびそれを用いた被膜の提供をその目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、無機微粒子の凝集を抑制して、均一分散性に優れた無機微粒子含有組成物を得るため、鋭意研究を重ねた。その研究の過程で、数平均繊維径が2～150nmのセルロース繊維であって、そのセルロースが、セルロースI型結晶構造を有すると共に、セルロース分子中の各グルコースユニットのC6位の水酸基が選択的に酸化変性されてアルデヒド基、ケトン基およびカルボキシル基のいずれかとなったものであり、カルボキシル基の含量が1.2～2.5mmol/gの範囲である、微細なセルロース繊維に着目した。そして、このセルロース繊維を更に還元させて、セミカルバジド法による測定でのアルデヒド基とケトン基の合計含量が0.3mmol/g以下であり、フェーリング試薬によるアルデヒド基の検出が認められない、特殊なセルロース繊維とし、それをバインダーとして、無機微粒子と組み合わせてなる無機微粒子含有組成物を使用すると、無機微粒子の凝集が抑制されて、均一に分散するとともに、透明性、屈折率、導電性、硬度等に優れた被膜が得られることを見だし、本発明に到達した。

10

【0009】

すなわち、本発明は、下記の(A)および(B)を含有する無機微粒子含有組成物を第1の要旨とする。

(A) 平均粒径が1μm以下の無機微粒子。

20

(B) 数平均繊維径が2～150nmのセルロース繊維であって、そのセルロースが、セルロースI型結晶構造を有すると共に、セルロース分子中の各グルコースユニットのC6位が選択的にアルデヒド基、ケトン基およびカルボキシル基のいずれかとなったものであり、カルボキシル基の含量が1.2～2.5mmol/g、セミカルバジド法による測定でのアルデヒド基とケトン基の合計含量が0.3mmol/g以下であり、フェーリング試薬によるアルデヒド基の検出が認められない、セルロース繊維。

【0010】

また、本発明は、上記無機微粒子含有組成物からなる被膜を第2の要旨とする。

【発明の効果】

【0011】

30

このように、本発明の無機微粒子含有組成物は、数平均繊維径が2～150nmのセルロース繊維であって、そのセルロースが、セルロースI型結晶構造を有すると共に、セルロース分子中の各グルコースユニットのC6位が選択的にアルデヒド基、ケトン基およびカルボキシル基のいずれかとなったものであり、カルボキシル基の含量が1.2～2.5mmol/g、セミカルバジド法による測定でのアルデヒド基とケトン基の合計含量が0.3mmol/g以下であり、フェーリング試薬によるアルデヒド基の検出が認められない、特殊なセルロース繊維(B)を、無機微粒子(A)とともに含有している。本発明の無機微粒子含有組成物においては、上記セルロース繊維(B)が無機微粒子を安定に担持するため、界面活性剤等の分散剤を使用することなく、上記無機微粒子(A)の凝集を抑制することができ、上記無機微粒子(A)が均一に分散する。また、本発明の無機微粒子含有組成物は、上記無機微粒子(A)の均一分散状態を長期間保持することができるため、長期の保存性にも優れている。このような本発明の無機微粒子含有組成物を用いてなる被膜(無機微粒子含有被膜)は、透明性に優れ、膜厚が均一であるとともに、被膜中に界面活性剤等の分散剤が残存しないため、屈折率、硬度、導電性、熱伝導性等の被膜性能にも優れている。

40

【0012】

また、上記無機微粒子(A)が、B、C、N、Ce、Co、Mg、Ca、Sr、Ba、Y、Ti、Zr、Hf、Nb、Ta、Cr、W、Fe、Ni、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Al、Ga、In、Si、SnおよびSbからなる群から選ばれた少なくとも一つの元素、またはその化合物からなる無機物であると、均一分散性が向上するとともに、化

50

合物の種類に応じた屈折率、硬度、導電性、熱伝導性等の被膜性能も向上する。

【0013】

そして、上記(A)と(B)の固形分の比が、 $(A)/(B) = 1/99 \sim 85/15$ の範囲であると、均一分散性と被膜性能のバランスが良好となる。

【発明を実施するための形態】

【0014】

つぎに、本発明の実施の形態を詳しく説明する。

【0015】

本発明の無機微粒子含有組成物は、下記の(A)および(B)を用いて得ることができる。

(A) 平均粒径が1 μm以下の無機微粒子。

(B) 数平均繊維径が2 ~ 150 nmのセルロース繊維であって、そのセルロースが、セルロースI型結晶構造を有すると共に、セルロース分子中の各グルコースユニットのC6位が選択的にアルデヒド基、ケトン基およびカルボキシル基のいずれかとなったものであり、カルボキシル基の含量が1.2 ~ 2.5 mmol/g、セミカルバジド法による測定でのアルデヒド基とケトン基の合計含量が0.3 mmol/g以下であり、フェーリング試薬によるアルデヒド基の検出が認められない、セルロース繊維。

【0016】

《無機微粒子(A)》

上記無機微粒子(A)は、平均粒径が1 μm以下であることが必要であり、好ましくは0.001 ~ 1 μm、特に好ましくは0.002 ~ 0.5 μmである。平均粒径が大きすぎると、無機粒子の種類に応じた機能発現性が悪くなる。

【0017】

なお、上記平均粒径は、例えば、レーザー回折・光散乱式粒度分布測定装置を用いて測定することができる。

【0018】

上記平均粒径が1 μm以下の無機微粒子(A)の具体例としては、例えば金属微粒子、金属酸化物微粒子、セラミックス微粒子、天然の粘土鉱物、その他の無機化合物等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

【0019】

上記金属微粒子としては、例えば、Ag(銀)、Au(金)、Cu(銅)、Al(アルミニウム)、Taタンタル、W(タングステン)、Si(ケイ素)、Ti(チタン)、V(バナジウム)、Cr(クロム)、Mn(マンガン)、Fe(鉄)、Co(コバルト)、Ni(ニッケル)、Zn(亜鉛)、Ga(ガリウム)、Ge(ゲルマニウム)、As(ヒ素)、Se(セレン)、Y(イットリウム)、Zr(ジルコニウム)、Nb(ニオブ)、Mo(モリブデン)、Tc(テクネチウム)、Ru(ルテニウム)、Rh(ロジウム)、Pd(パラジウム)、Cd(カドミウム)、In(インジウム)、Sn(スズ)、Sb(アンチモン)、Te(テルル)、Hf(ハフニウム)、Re(レニウム)、Os(オスミウム)、Ir(イリジウム)、Pt(白金)、Tl(タリウム)、Pb(鉛)、Bi(ビスマス)、およびこれら金属を含む合金等があげられる。

【0020】

上記金属酸化物微粒子、セラミックス微粒子としては、例えば、BeO、MgO、Al₂O₃、SiO₂、ZnO、ZrO₂、SnO₂、ThO₂、LiNbO₃、SrO・Fe₂O₃、Y₃Al₅O₁₂、Y₃Fe₅O₁₂、Gd₃Ga₅O₁₂、LaCrO₃、ZnO-Bi₂O₃、BaTiO₃、PbTiO₃、Pb(Zr,Ti)O₃、TiO₂、Fe₂O₂、Fe₃O₄、B₄C、SiC、TiC、ZrC、HfC、TaC、WC、ThC、3ZrC・WC、4TaC・ZrC、ボラゾン、TiB₄、ZrB₄、LaB₆、六方晶窒化ホウ素、立方晶窒化ホウ素、熱分解窒化ホウ素、AlN、Si₃N₄、TiN、サイアロン等があげられる。

【0021】

上記天然の粘土鉱物としては、例えば、カオリン鉱物、蛇紋石、パイロフェライト、タ

10

20

30

40

50

ルク、雲母粘土鉱物、緑泥石、パーミキュライト、スメクタイト、セピオライト、パリゴルスカイト、アロフェン、イモゴライト、シリカ鉱物、長石、沸石、チタンの酸化鉱物、鉄およびアルミニウムの酸化鉱物と含水酸化鉱物、硫化鉱物、炭酸塩鉱物、硫酸塩鉱物等があげられる。

【0022】

上記その他の無機化合物としては、例えば、 CaCO_3 、 BaSO_4 、塩基性炭酸マグネシウム、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、フラーレン、鉛丹、黄鉛、黄色酸化鉄、チタンエロー、カドミウムエロー、モリブデートオレンジ、カドミウムレッド、群青、紺青、コバルトブルー、 Cr_2O_3 、コバルトグリーン、コバルト紫、緑青、辰砂等があげられる。

10

【0023】

これらの中でも、均一分散性が向上するとともに、化合物の種類に応じた屈折率、硬度、導電性、熱伝導性等の被膜性能も向上するという点から、上記無機微粒子(A)としては、B、C、N、Ce、Co、Mg、Ca、Sr、Ba、Y、Ti、Zr、Hf、Nb、Ta、Cr、W、Fe、Ni、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Al、Ga、In、Si、SnおよびSbからなる群から選ばれた少なくとも一つの元素、またはその化合物からなる無機物が好ましい。

【0024】

上記無機微粒子(A)の含有量は、均一分散性、被膜性能の点から、無機微粒子含有組成物全体の0.01~90重量%の範囲が好ましく、特に好ましくは0.1~70重量%の範囲である。

20

【0025】

《セルロース繊維(B)》

上記セルロース繊維(B)としては、数平均繊維径が2~150nmのセルロース繊維であって、そのセルロースが、セルロースI型結晶構造を有すると共に、セルロース分子中の各グルコースユニットのC6位の水酸基が選択的に酸化変性されてアルデヒド基、ケトン基およびカルボキシル基のいずれかとなったものであり、上記アルデヒド基およびケトン基の一部ないし全部は還元されており、カルボキシル基の含量が1.2~2.5mmol/g、セミカルバジド法による測定でのアルデヒド基とケトン基の合計含量が0.3mmol/g以下であり、フェーリング試薬によるアルデヒド基の検出が認められない、微細なセルロース繊維が用いられる。上記セルロース繊維は、I型結晶構造を有する天然由来のセルロース固体原料を表面酸化し微細化した繊維である。すなわち、天然セルロースの生合成の過程においては、ほぼ例外なくマイクロフィブリルと呼ばれるナノファイバーがまず形成され、これらが多束化して高次な固体構造を構成するが、上記マイクロフィブリル間の強い凝集力の原動となっている表面間の水素結合を弱めるために、その水酸基(セルロース分子中の各グルコースユニットのC6位の水酸基)の一部が酸化され、カルボキシル基やアルデヒド基やケトン基に変換されている。

30

【0026】

ここで、上記セルロース繊維(B)を構成するセルロースがI型結晶構造を有することは、例えば、広角X線回折像測定により得られる回折プロファイルにおいて、2シータ=14~17°付近と、2シータ=22~23°付近の2つの位置に典型的なピークをもつことから同定することができる。

40

【0027】

上記セルロース繊維(B)の数平均繊維径は2~150nmの範囲であることが必要であるが、分散安定性の点から、好ましくは2~100nmであり、特に好ましくは3~80nmである。上記数平均繊維径が小さすぎると、本質的に分散媒体に溶解してしまい、上記数平均繊維径が大きすぎると、セルロース繊維が沈降してしまい、セルロース繊維を配合することによる機能性を発現することができなくなる。

【0028】

上記セルロース繊維(B)の最大繊維径は、1000nm以下であることが好ましく、

50

特に好ましくは500nm以下である。上記セルロース繊維(B)の最大繊維径が大きすぎると、セルロース繊維が沈降してしまい、セルロース繊維の機能性の発現が低下する傾向がみられる。

【0029】

上記セルロース繊維(B)の数平均繊維径および最大繊維径は、例えば、つぎのようにして測定することができる。すなわち、固形分率で0.05~0.1重量%の微細セルロースの水分散体を調製し、その分散体を、親水化処理済みのカーボン膜被覆グリッド上にキャストして、透過型電子顕微鏡(TEM)の観察用試料とする。なお、大きな繊維径の繊維を含む場合には、ガラス上へキャストした表面の走査型電子顕微鏡(SEM)像を観察してもよい。そして、構成する繊維の大きさに応じて5000倍、10000倍あるいは50000倍のいずれかの倍率で電子顕微鏡画像による観察を行う。その際に、得られた画像内に縦横任意の画像幅の軸を想定し、その軸に対し、20本以上の繊維が交差するよう、試料および観察条件(倍率等)を調節する。そして、この条件を満たす観察画像を得た後、この画像に対し、1枚の画像当たり縦横2本ずつの無作為な軸を引き、軸に交錯する繊維の繊維径を目視で読み取っていく。このようにして、最低3枚の重複しない表面部分の画像を、電子顕微鏡で撮影し、各々2つの軸に交錯する繊維の繊維径の値を読み取る(したがって、最低20本×2×3=120本の繊維径の情報が得られる)。このようにして得られた繊維径のデータにより、最大繊維径および数平均繊維径を算出する。

10

【0030】

上記セルロース繊維(B)は、セルロース分子中の各グルコースユニットのC6位の水酸基が選択的に酸化変性されてアルデヒド基、ケトン基およびカルボキシル基のいずれかとなったものであり、カルボキシル基の含量(カルボキシル基量)が1.2~2.5mmol/gの範囲であり、好ましくは1.5~2.0mmol/gの範囲である。上記カルボキシル基量が小さすぎると、セルロース繊維の沈降や凝集を生じる場合があり、上記カルボキシル基量がおきすぎると、水溶性が強くなり過ぎるおそれがある。

20

【0031】

上記セルロース繊維(B)のカルボキシル基量の測定は、例えば、乾燥重量を精秤したセルロース試料から0.5~1重量%スラリーを60ml調製し、0.1Mの塩酸水溶液によってpHを約2.5とした後、0.05Mの水酸化ナトリウム水溶液を滴下して、電気伝導度測定を行う。測定はpHが約11になるまで続ける。電気伝導度の変化が緩やかな弱酸の中和段階において消費された水酸化ナトリウム量(V)から、下記の式(1)に従いカルボキシル基量を求めることができる。

30

$$\text{カルボキシル基量}(\text{mmol/g}) = V(\text{ml}) \times [0.05 / \text{セルロース重量}] \dots \dots (1)$$

【0032】

なお、カルボキシル基量の調整は、後述するように、セルロース繊維の酸化工程で用いる共酸化剤の添加量や反応時間を制御することにより行うことができる。

【0033】

上記セルロース繊維(B)は、上記酸化変性後、還元剤により還元させる。これにより、アルデヒド基およびケトン基の一部ないし全部が還元され、水酸基に戻る。なお、カルボキシル基は還元されない。そして、上記還元により、上記セルロース繊維(B)の、セミカルバジド法による測定でのアルデヒド基とケトン基の合計含量を、0.3mmol/g以下とし、好ましくは0~0.1mmol/gの範囲とし、最も好ましくは実質的に0mmol/gとする。これにより、単に酸化変性させたものよりも、分散安定性が増し、特に気温等に左右されず長期にわたり分散安定性に優れるようになる。また、上記のように、セミカルバジド法による測定でのアルデヒド基とケトン基の合計含量が0.3mmol/g以下であるセルロース繊維を、上記(B)のセルロース繊維として本発明の無機微粒子含有組成物に用いると、長期保存による凝集物の発生をより抑えることができる。

40

【0034】

上記セルロース繊維(B)が、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン(TEMPO)等のN-オキシル化合物の存在下、共酸化剤を用いて酸化されたものであり、上記酸化

50

反応により生じたアルデヒド基およびケトン基が、還元剤により還元されたものであると、上記セルロース繊維（B）を容易に得ることができるようになり、無機微粒子含有組成物として、より良好な結果を得ることができるようになるため好ましい。また、上記還元剤による還元が、水素化ホウ素ナトリウム（ NaBH_4 ）によるものであると、上記観点からより好ましい。

【0035】

セミカルバジド法による、アルデヒド基とケトン基との合計含量の測定は、例えば、つぎのようにして行われる。すなわち、乾燥させた試料に、リン酸緩衝液により $\text{pH} = 5$ に調整したセミカルバジド塩酸塩 $3 \text{ g} / \text{l}$ 水溶液を正確に 50 ml 加え、密栓し、二日間振とうする。つぎに、この溶液 10 ml を正確に 100 ml ビーカーに採取し、 5 N 硫酸を 25 ml 、 0.05 N ヨウ素酸カリウム水溶液 5 ml を加え、 10 分間攪拌する。その後、 5% ヨウ化カリウム水溶液 10 ml を加えて、直ちに自動滴定装置を用いて、 0.1 N チオ硫酸ナトリウム溶液にて滴定し、その滴定量等から、下記の式（2）に従い、試料中のカルボニル基量（アルデヒド基とケトン基との合計含量）を求めることができる。なお、セミカルバジドは、アルデヒド基やケトン基と反応しシッフ塩基（イミン）を形成するが、カルボキシル基とは反応しないことから、上記測定により、アルデヒド基とケトン基のみを定量できると考えられる。

【0036】

$$\text{カルボニル基量 (mmol/g)} = (D - B) \times f \times [0.125 / w] \dots\dots (2)$$

D：サンプルの滴定量（ml）

B：空試験の滴定量（ml）

f： 0.1 N チオ硫酸ナトリウム溶液のファクター（-）

w：試料量（g）

【0037】

本発明における上記セルロース繊維（B）は、繊維表面上のセルロース分子中の各グルコースユニットのC6位の水酸基のみが選択的に酸化変性されてアルデヒド基、ケトン基およびカルボキシル基のいずれかとなっている。このセルロース繊維表面上のグルコースユニットのC6位の水酸基のみが選択的に酸化されているかどうかは、例えば、 ^{13}C -NMRチャートにより確認することができる。すなわち、酸化前のセルロースの ^{13}C -NMRチャートで確認できるグルコース単位の1級水酸基のC6位に相当する 62 ppm のピークが、酸化反応後は消失し、代わりにカルボキシル基等に由来するピーク（ 178 ppm のピークはカルボキシル基に由来するピーク）が現れる。このようにして、グルコース単位のC6位水酸基のみがカルボキシル基等に酸化されていることを確認することができる。

【0038】

また、上記セルロース繊維（B）におけるアルデヒド基の検出は、フェーリング試薬により行われる。すなわち、例えば、乾燥させた試料に、フェーリング試薬（酒石酸ナトリウムカリウムと水酸化ナトリウムとの混合溶液と、硫酸銅五水和物水溶液）を加えた後、 80°C で1時間加熱したとき、上澄みが青色、セルロース繊維部分が紺色を呈するものは、アルデヒド基は検出されなかったと判断することができ、上澄みが黄色、セルロース繊維部分が赤色を呈するものは、アルデヒド基は検出されたと判断することができる。

【0039】

上記セルロース繊維（B）は、例えば、(1)酸化反応工程、(2)還元工程、(3)精製工程、(4)分散工程（微細化処理工程）等により製造することができる。以下、各工程を順に説明する。

【0040】

(1)酸化反応工程

天然セルロースとN-オキシ化合物とを水（分散媒体）に分散させた後、共酸化剤を添加して、反応を開始する。反応中は 0.5 M の水酸化ナトリウム水溶液を滴下して pH を $10 \sim 11$ に保ち、 pH に変化が見られなくなった時点で反応終了と見なす。ここで、

共酸化剤とは、直接的にセルロース水酸基を酸化する物質ではなく、酸化触媒として用いられるN - オキシ化合物を酸化する物質のことである。

【0041】

上記天然セルロースは、植物、動物、バクテリア産生ゲル等のセルロースの生合成系から単離した精製セルロースを意味する。より具体的には、針葉樹系パルプ、広葉樹系パルプ、コットンリント、コットンリント等の綿系パルプ、麦わらパルプ、バガスパルプ等の非木材系パルプ、バクテリアセルロース(BC)、ホヤから単離されるセルロース、海藻から単離されるセルロース等をあげることができる。これらは単独でもしくは二種以上併せて用いられる。これらのなかでも、針葉樹系パルプ、広葉樹系パルプ、コットンリント、コットンリント等の綿系パルプ、麦わらパルプ、バガスパルプ等の非木材系パルプが好ましい。上記天然セルロースは、叩解等の表面積を高める処理を施すと、反応効率を高めることができ、生産性を高めることができるため好ましい。また、上記天然セルロースとして、単離、精製の後、乾燥させない(ネバードライ)で保存していたものを使用すると、マイクロフィブリルの集束体が膨潤しやすい状態であるため、反応効率を高め、微細化処理後の数平均繊維径を小さくすることができるため好ましい。

10

【0042】

上記反応における天然セルロースの分散媒体は水であり、反応水溶液中の天然セルロース濃度は、試薬(天然セルロース)の十分な拡散が可能な濃度であれば任意である。通常は、反応水溶液の重量に対して約5%以下であるが、機械的攪拌力の強い装置を使用することにより反応濃度を上げることができる。

20

【0043】

また、上記N - オキシ化合物としては、例えば、一般に酸化触媒として用いられるニトロキシラジカルを有する化合物があげられる。上記N - オキシ化合物は、水溶性の化合物が好ましく、なかでもピペリジニトロキシオキシラジカルが好ましく、特に2,2,6,6-テトラメチルピペリジノオキシラジカル(TEMPO)または4-アセトアミド-TEMPOが好ましい。上記N - オキシ化合物の添加は、触媒量で充分であり、好ましくは0.1~4mmol/l、さらに好ましくは0.2~2mmol/lの範囲で反応水溶液に添加する。

【0044】

上記共酸化剤としては、例えば、次亜ハロゲン酸またはその塩、亜ハロゲン酸またはその塩、過ハロゲン酸またはその塩、過酸化水素、過有機酸等があげられる。これらは単独でもしくは二種以上併せて用いられる。なかでも、次亜塩素酸ナトリウム、次亜臭素酸ナトリウム等のアルカリ金属次亜ハロゲン酸塩が好ましい。そして、上記次亜塩素酸ナトリウムを使用する場合は、反応速度の点から、臭化ナトリウム等の臭化アルカリ金属の存在下で反応を進めることが好ましい。上記臭化アルカリ金属の添加量は、上記N - オキシ化合物に対して約1~40倍モル量、好ましくは約10~20倍モル量である。

30

【0045】

上記反応水溶液のpHは約8~11の範囲で維持されることが好ましい。水溶液の温度は約4~40において任意であるが、反応は室温(25)で行うことが可能であり、特に温度の制御は必要としない。所望のカルボキシル基量等を得るためには、共酸化剤の添加量と反応時間により、酸化の程度を制御する。通常、反応時間は約5~120分、長くとも240分以内に完了する。

40

【0046】

(2)還元工程

上記セルロース繊維(B)は、上記酸化反応後に、さらに還元反応を行う。具体的には、酸化反応後の微細酸化セルロースを精製水に分散し、水分散体のpHを約10に調整し、各種還元剤により還元反応を行う。本発明に使用する還元剤としては、一般的なものを使用することが可能であるが、好ましくは、LiBH₄、NaBH₃CN、NaBH₄等があげられる。なかでも、コストや利用可能性の点から、NaBH₄が好ましい。

【0047】

50

還元剤の量は、微細酸化セルロースを基準として、0.1～4重量%の範囲が好ましく、特に好ましくは1～3重量%の範囲である。反応は、室温または室温より若干高い温度で、通常、10分～10時間、好ましくは30分～2時間行う。

【0048】

上記の反応終了後、各種の酸により反応混合物のpHを約2に調整し、精製水をふりかけながら遠心分離機で固液分離を行い、ケーキ状の微細酸化セルロースを得る。固液分離は濾液の電気伝導度が5mS/m以下となるまで行う。

【0049】

(3)精製工程

つぎに、未反応の共酸化剤（次亜塩素酸等）や、各種副生成物等を除く目的で精製を行う。反応物繊維は通常、この段階ではナノファイバー単位までばらばらに分散しているわけではないため、通常の前製法、すなわち水洗とろ過を繰り返すことで高純度（99重量%以上）の反応物繊維と水の分散体とする。

【0050】

上記精製工程における精製方法は、遠心脱水を利用する方法（例えば、連続式デカンダー）のように、上述した目的を達成できる装置であればどのような装置を利用しても差し支えない。このようにして得られる反応物繊維の水分散体は、絞った状態で固形分（セルロース）濃度としておよそ10重量%～50重量%の範囲にある。この後の分散工程を考慮すると、50重量%よりも高い固形分濃度とすると、分散に極めて高いエネルギーが必要となることから好ましくない。

【0051】

(4)分散工程（微細化処理工程）

上記精製工程にて得られる水を含浸した反応物繊維（水分散体）を、分散媒体中に分散させ分散処理を行う。処理に伴って粘度が上昇し、微細化処理されたセルロース繊維の分散体を得ることができる。その後、上記セルロース繊維の分散体を乾燥することによって、セルロース繊維（B）を得ることができる。なお、上記セルロース繊維の分散体を乾燥することなく、分散体の状態で無機微粒子含有組成物に用いても差し支えない。

【0052】

本発明の無機微粒子含有組成物においては、上記セルロース繊維（B）の分散媒体として、水や、水と有機溶媒の混合溶液等が用いられる。

【0053】

上記分散工程で使用する分散機としては、高速回転下でのホモミキサー、高圧ホモジナイザー、超高压ホモジナイザー、超音波分散処理機、ビーター、ディスク型レファイナー、コニカル型レファイナー、ダブルディスク型レファイナー、グラインダー等の強力な叩解能力のある装置を使用することにより、より効率的かつ高度なダウンサイジングが可能となり、経済的に有利に無機微粒子含有組成物を得ることができる点で好ましい。なお、上記分散機としては、例えば、スクリュウ型ミキサー、パドルミキサー、ディスパー型ミキサー、タービン型ミキサー、ディスパー、プロペラミキサー、ニーダー、ブレンダー、ホモジナイザー、超音波ホモジナイザー、コロイドミル、ペブルミル、ビーズミル粉碎機等を用いても差し支えない。また、2種類以上の分散機を組み合わせ用いても差し支えない。

【0054】

必要に応じて上記セルロース繊維（B）を乾燥してもよく、上記セルロース繊維（B）の分散体の乾燥法としては、例えば、分散媒体が水である場合は、スプレードライ、凍結乾燥法、真空乾燥法等が用いられ、分散媒体が水と有機溶媒の混合溶液である場合は、ドラムドライヤーによる乾燥法、スプレードライヤーによる噴霧乾燥法等が用いられる。

【0055】

本発明の無機微粒子含有組成物における上記セルロース繊維（B）の固形分の含有量は、無機微粒子（A）の均一な分散性と保存安定性の点から、組成物全体の0.01～10重量%の範囲が好ましく、より好ましくは組成物全体の0.1～1.0重量%の範囲であ

10

20

30

40

50

る。

【0056】

本発明の無機微粒子含有組成物における、無機微粒子(A)とセルロース繊維(B)の固形分の比は、均一分散性と被膜性能のバランスの点から、 $(A)/(B) = 1/99 \sim 85/15$ の範囲が好ましく、特に好ましくは $(A)/(B) = 50/50 \sim 80/20$ の範囲、最も好ましくは $(A)/(B) = 65/35 \sim 80/20$ の範囲である。

【0057】

本発明の無機微粒子含有組成物には、無機微粒子(A)およびセルロース繊維(B)とともに、本発明の効果を損なわない範囲内で、水、有機溶媒、防腐剤、界面活性剤、増粘剤、樹脂、着色剤、無機塩、pH調整剤、有機化合物等を必要に応じて適宜に配合することができる。

10

【0058】

本発明の無機微粒子含有組成物は、例えば、無機微粒子(A)およびセルロース繊維(B)を配合し、さらに必要に応じてその他の材料を配合した後、これらを混合処理等することにより調製することができる。

【0059】

上記混合処理としては、例えば、真空ホモミキサー、ディスパー、プロペラミキサー、ニーダー等の各種混練器、ブレンダー、ホモジナイザー、超音波ホモジナイザー、コロイドミル、ペブルミル、ビーズミル粉砕機、高圧ホモジナイザー(超高圧ホモジナイザー等)等を用いた混合処理があげられる。

20

【0060】

本発明の無機微粒子含有組成物を用いてなる被膜(無機微粒子含有)は、例えば、上記無機微粒子含有組成物を、基板上に塗工し乾燥することにより得ることができる。上記無機微粒子含有組成物の塗工方法としては、例えば、ウェットコート方式、凸版印刷方式、フレクソ印刷方式、ドライオフセット印刷方式、グラビア印刷方式、グラビアオフセット印刷方式、オフセット印刷方式、スクリーン印刷方式、スプレー塗装方式、ダイコーター方式、インクジェット印刷方式、浸漬方式、刷毛塗り、バーコーター方式等があげられる。

【0061】

上記被膜(無機微粒子含有)の厚みは、光学部材、電池材料、電子部品等の使用用途により異なるが、通常、 $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$ である。

30

【実施例】

【0062】

以下、実施例をあげて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。なお、例中、「%」とあるのは、特に限定のない限り重量基準を意味する。

【0063】

まず、参考例、実施例および比較例に先立ち、参考例用、実施例用および比較例用のセルロース繊維をそれぞれ製造した。そして、各セルロース繊維の結晶構造の有無等の評価を、後述の基準に従って行い、その結果を後記の表1に併せて示した。

40

【0064】

〔セルロース繊維B1(参考例用)の製造〕

針葉樹パルプ2gに、水150ml、臭化ナトリウム0.25g、TEMPOを0.025gを加え、充分攪拌して分散させた後、13重量%次亜塩素酸ナトリウム水溶液(共酸化剤)を、上記パルプ1.0gに対して次亜塩素酸ナトリウム量が 5.2 mmol/g となるように加え、反応を開始した。反応の進行に伴いpHが低下するため、pHを $10 \sim 11$ に保持するように0.5N水酸化ナトリウム水溶液を滴下しながら、pHの変化が見られなくなるまで反応させた(反応時間:120分)。反応終了後、0.1N塩酸を添加して中和した後、ろ過と水洗を繰り返して精製し、繊維表面が酸化されたセルロース繊維を得た。つぎに、上記セルロース繊維に純水を加えて1%に希釈し、高圧ホモジナイザ

50

ー (三和エンジニアリング社製、H 1 1) を用いて圧力 1 0 0 M P a で 1 回処理することにより、セルロース繊維 B 1 を製造した。

【 0 0 6 5 】

〔セルロース繊維 B 2 (参考例用) の製造〕

次亜塩素酸ナトリウム水溶液の添加量を、上記パルプ 1 . 0 g に対して 6 . 5 m m o l / g とした以外は、セルロース繊維 B 1 の製造に準じて、セルロース繊維 B 2 を製造した。

【 0 0 6 6 】

〔セルロース繊維 B 3 (参考例用) の製造〕

次亜塩素酸ナトリウム水溶液の添加量を、上記パルプ 1 . 0 g に対して 1 2 . 0 m m o l / g とした以外は、セルロース繊維 B 1 の製造に準じて、セルロース繊維 B 3 を製造した。

10

【 0 0 6 7 】

〔セルロース繊維 B 4 (実施例用) の製造〕

セルロース繊維 B 1 の製造と同様の手法で針葉樹パルプを酸化した後、遠心分離機で固液分離し、純水を加えて固形分濃度 4 % に調整した。その後、2 4 % N a O H 水溶液にてスラリーの pH を 1 0 に調整した。スラリーの温度を 3 0 ° C として水素化ホウ素ナトリウムをセルロース繊維に対して 0 . 2 m m o l / g 加え、2 時間反応させることで還元処理した。反応後、0 . 1 N 塩酸を添加して中和した後、ろ過と水洗を繰り返して精製し、セルロース繊維を得た。つぎに、上記セルロース繊維に純水を加えて 1 % に希釈し、高圧ホモジナイザー (三和エンジニアリング社製、H 1 1) を用いて圧力 1 0 0 M P a で 1 回処理することにより、セルロース繊維 B 4 を製造した。

20

【 0 0 6 8 】

〔セルロース繊維 B 5 (実施例用) の製造〕

セルロース繊維 B 2 の製造と同様の手法で針葉樹パルプを酸化した後、セルロース繊維 B 4 の製造と同様の手法で還元、精製した。つぎに、上記セルロース繊維に純水を加えて 1 % に希釈し、高圧ホモジナイザー (三和エンジニアリング社製、H 1 1) を用いて圧力 1 0 0 M P a で 1 回処理することにより、セルロース繊維 B 5 を製造した。

【 0 0 6 9 】

〔セルロース繊維 B 6 (実施例用) の製造〕

セルロース繊維 B 3 の製造と同様の手法で針葉樹パルプを酸化した後、セルロース繊維 B 4 の製造と同様の手法で還元、精製した。つぎに、上記セルロース繊維に純水を加えて 1 % に希釈し、高圧ホモジナイザー (三和エンジニアリング社製、H 1 1) を用いて圧力 1 0 0 M P a で 1 回処理することにより、セルロース繊維 B 6 を製造した。

30

【 0 0 7 0 】

〔セルロース繊維 B 1 (比較例用) の製造〕

次亜塩素酸ナトリウム水溶液の添加量を、上記パルプ 1 . 0 g に対して 4 . 1 m m o l / g とした以外は、セルロース繊維 B 1 の製造に準じて、セルロース繊維 B 1 を製造した。

【 0 0 7 1 】

〔セルロース繊維 B 2 (比較例用) の製造〕

原料の針葉樹パルプに替えて再生セルロースを使用するとともに、次亜塩素酸ナトリウム水溶液の添加量を、再生セルロース 1 . 0 g に対して 2 7 . 0 m m o l / g とした以外は、セルロース繊維 B 1 の製造に準じて、セルロース繊維 B 2 を製造した。

40

【 0 0 7 2 】

【表 1】

《セルロース繊維(B)》

	参考例用			実施例用			比較例用	
	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B' 1	B' 2
次亜塩素酸ナトリウム添加量[mmol/g]	5.2	6.5	12.0	5.2	6.5	12.0	4.1	27.0
結晶構造	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	なし
数平均繊維径 [nm]	89	54	11	58	23	4	182	測定不可 (1以下)
カルボキシル基量[mmol/g]	1.2	1.6	2.0	1.2	1.6	2.0	1.0	3.1
カルボニル基量[mmol/g]	0.37	0.43	0.42	0.14	0.23	0.30	0.32	0.59
アルデヒド基の検出	あり	あり	あり	なし	なし	なし	あり	あり

10

【0073】

上記のようして得られた各セルロース繊維について、下記の基準に従って、各特性の評価を行った。その結果を、上記表1に併せて示した。

【0074】

〔結晶構造〕

X線回折装置(リガク社製、RINT-Ultima3)を用いて、各セルロース繊維の回折プロファイルを測定し、2シータ=14~17°付近と、2シータ=22~23°付近の2つの位置に典型的なピークが見られる場合は結晶構造(I型結晶構造)が「あり」と評価し、ピークが見られない場合は「なし」と評価した。

20

【0075】

〔数平均繊維径〕

セルロース繊維の数平均繊維径を、透過型電子顕微鏡(TEM)(日本電子社製、JEM-1400)を用いて観察した。すなわち、各セルロース繊維を親水化処理済みのカーボン膜被覆グリッド上にキャストした後、2%ウラニルアセテートでネガティブ染色したTEM像(倍率:10000倍)から、先に述べた方法に従い、数平均繊維径を算出した。

30

【0076】

〔カルボキシル基量の測定〕

セルロース繊維0.25gを水に分散させたセルロース水分散体60mlを調製し、0.1Mの塩酸水溶液によってpHを約2.5とした後、0.05Mの水酸化ナトリウム水溶液を滴下して、電気伝導度測定を行った。測定はpHが約1.1になるまで続けた。電気伝導度の変化が緩やかな弱酸の中和段階において消費された水酸化ナトリウム量(V)から、下の式(1)に従いカルボキシル基量を求めた。

$$\text{カルボキシル基量 (mmol/g)} = V(\text{ml}) \times [0.05 / \text{セルロース重量}] \dots\dots(1)$$

【0077】

〔カルボニル基量の測定(セミカルバジド法)〕

セルロース繊維を約0.2g精秤し、これに、リン酸緩衝液によりpH=5に調整したセミカルバジド塩酸塩3g/l水溶液を正確に50ml加え、密栓し、二日間振とうした。つぎに、この溶液10mlを正確に100mlビーカーに採取し、5N硫酸25ml、0.05Nヨウ素酸カリウム水溶液5mlを加え、10分間攪拌した。その後、5%ヨウ化カリウム水溶液10mlを加え、直ちに自動滴定装置を用いて、0.1Nチオ硫酸ナトリウム溶液にて滴定し、その滴定量等から、下記の式(2)に従い、試料中のカルボニル基量(アルデヒド基とケトン基との合計含量)を求めた。

40

$$\text{カルボニル基量 (mmol/g)} = (D - B) \times f \times [0.125 / w] \dots\dots(2)$$

D: サンプルの滴定量(ml)

B: 空試験の滴定量(ml)

50

f : 0.1 Nチオ硫酸ナトリウム溶液のファクター (-)

w : 試料量 (g)

【 0 0 7 8 】

〔アルデヒド基の検出〕

セルロース繊維を 0.4 g 精秤し、日本薬局方に従って調製したフェーリング試薬（酒石酸ナトリウムカリウムと水酸化ナトリウムとの混合溶液 5 ml と、硫酸銅五水和物水溶液 5 ml ）を加えた後、80 で1時間加熱した。そして、上澄みが青色、セルロース繊維部分が紺色を呈するものは、アルデヒド基は検出されなかったと判断し、「なし」と評価した。また、上澄みが黄色、セルロース繊維部分が赤色を呈するものは、アルデヒド基は検出されたと判断し、「あり」と評価した。

10

【 0 0 7 9 】

前記表 1 の結果から、参考例用および実施例用のセルロース繊維 B 1 ~ B 6 は、いずれも数平均繊維径が 2 ~ 150 nm の範囲内で、セルロース I 型結晶構造を有すると共に、カルボキシル基の含量が 1.2 ~ 2.5 mmol / g の範囲であった。これに対して、比較例用のセルロース繊維 B 1 は、数平均繊維径が上限を超え、カルボキシル基量は下限未満であった。セルロース繊維 B 2 は、数平均繊維径が小さすぎて測定不可（1 nm 以下）であり、カルボキシル基量は上限を超えていた。

【 0 0 8 0 】

また、セルロース繊維 B 1 ~ B 6 に関し、セルロース繊維表面上のグルコースユニットの C 6 位の水酸基のみが選択的にカルボキシル基等に酸化されているかどうかについて、¹³C - NMR チャートで確認した結果、酸化前のセルロースの¹³C - NMR チャートで確認できるグルコース単位の 1 級水酸基の C 6 位に相当する 62 ppm のピークが、酸化反応後は消失し、代わりに 178 ppm にカルボキシル基に由来するピークが現れていた。このことから、セルロース繊維 B 1 ~ B 6 は、いずれもグルコース単位の C 6 位水酸基のみがアルデヒド基等に酸化されていることが確認された。

20

【 0 0 8 1 】

つぎに、上記で得た各セルロース繊維を用い、参考例、実施例および比較例の無機微粒子含有組成物を調製するとともに、この組成物を用いて無機微粒子含有被膜を形成した（ただし、比較例の一部は、無機微粒子を含有しない）。そして、各組成物および被膜について、後記の基準に従って、各特性の評価を行い、その結果を、後記の表 2 ~ 7 に併せて示した。

30

【 0 0 8 2 】

〔参考例 1〕

バインダーとしてのセルロース繊維 B 1 を 50 g（固形分量：0.5%）と、無機微粒子としての酸化ジルコニウム（ZrO₂）水分散液（堺化学工業製、SZR - CW、平均粒径 5 nm、固形分 30%）3.1 g（固形分量：0.93%）を混合し、精製水を加えて全量を 100 g とした後、ホモディスペーを用いて 3000 rpm で 10 分間攪拌し、無機微粒子含有組成物（分散液）を調製した。そして、この分散液をプラスチックシャーレにキャストし、40 で 15 時間乾燥した後、さらに 100 で 1 時間乾燥し、膜厚 20 μm の無機微粒子含有被膜を形成した。

40

【 0 0 8 3 】

〔参考例 2, 3、実施例 1 ~ 8、比較例 1 ~ 4〕

セルロース繊維の種類、配合量、もしくは酸化ジルコニウム水分散液の配合量を、下記の表 2 および表 3 に示すように変更した以外は、参考例 1と同様にして、無機微粒子含有組成物および無機微粒子含有被膜を得た。

【 0 0 8 4 】

【表 2】

	参考例			実施例								
	1	2	3	1	2	3	4	5	6	7	8	
組成	セルロース繊維(B)の種類											
	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B6	B6	B6	B6	B6	B6
	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.20	0.20	0.20	0.20	0.5	0.5	0.5
	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂
	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93	0.20	0.37	0.80	0.50	0.93	0.93	2.00
評価	無機微粒子(A)の配合量(固形分量:%)											
	65/35	65/35	65/35	65/35	65/35	50/50	65/35	80/20	50/50	65/35	80/20	80/20
	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	分散液の凝集状態											
	14	12	11	6	3	2	4	8	2	4	4	9
透明度(ヘイズ値:%)												
1.69	1.69	1.71	1.72	1.72	1.66	1.72	1.72	1.82	1.66	1.72	1.82	
屈折率												
488	474	477	491	485	375	489	595	375	488	488	591	
硬度(マルテンズ硬度:N/mm ²)												

【表 3】

		比較例			
		1	2	3	4
組成	セルロース繊維(B)の種類	B' 1	B' 2	B6	—
	セルロース繊維(B)の配合量(固形分量:%)	0.5	0.5	0.5	—
	無機微粒子(A)の種類	ZrO ₂	ZrO ₂	—	ZrO ₂
	無機微粒子(A)の配合量(固形分量:%)	0.93	0.93	—	2.00
	(A)/(B)[固形分の比]	65/35	65/35	0/100	100/0
評価	分散液の凝集状態	△	△	◎	◎
	透明性(ヘイズ値:%)	87	8	1	成型 不可
	屈折率	—	1.65	1.54	
	硬度(マルテンス硬さ:N/mm ²)	137	204	268	

10

【0086】

〔参考例 4〕

無機微粒子としての酸化ジルコニウム水分散液 3.1 g (固形分量: 0.93%) に代えて、酸化スズ(SnO₂)水分散液(ユニチカ社製、AS20I、平均粒径10nm、固形分20%) 4.7 g (固形分量: 0.93%) を使用した以外は、参考例 1と同様に

20

して、無機微粒子含有組成物および無機微粒子含有被膜を得た。

【0087】

〔参考例 5, 6, 実施例 9 ~ 16, 比較例 5 ~ 8〕

セルロース繊維の種類, 配合量, もしくは酸化スズ水分散液の配合量を、下記の表 4 および表 5 に示すように変更した以外は、参考例 4と同様にして、無機微粒子含有組成物および無機微粒子含有被膜を得た。

【0088】

【 表 4 】

	参 考 例					実 施 例											
	4	5	6	9	10	11	12	13	14	15	16						
組成	セルロース繊維(B)の種類											B6	B6	B6	B6	B6	B6
	セルロース繊維(B)の配合量(固形分量:%)											0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.5
	無機微粒子(A)の種類											SnO ₂	SnO ₂	SnO ₂	SnO ₂	SnO ₂	SnO ₂
	無機微粒子(A)の配合量(固形分量:%)											0.93	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93
	(A)／(B)[固形分の比]											65/35	65/35	65/35	65/35	65/35	65/35
評価	分散液の凝集状態											◎	◎	◎	◎	◎	◎
	透明性(ヘイズ値:%)											14	12	11	6	3	2
	導電性(表面抵抗値:Ω/□)											7.5×10 ⁹	1.5×10 ⁹	1.8×10 ⁹	9.6×10 ⁹	4.2×10 ⁹	1.1×10 ⁹
	硬度(マルテンズ硬さ:N/mm ²)											425	403	405	427	412	326
												416	518	326	415	502	

【表 5】

		比較例			
		5	6	7	8
組成	セルロース繊維(B)の種類	B' 1	B' 2	B6	—
	セルロース繊維(B)の配合量(固形分量:%)	0.5	0.5	0.5	—
	無機微粒子(A)の種類	SnO ₂	SnO ₂	—	SnO ₂
	無機微粒子(A)の配合量(固形分量:%)	0.93	0.93	—	2.00
	(A)/(B)[固形分の比]	65/35	65/35	0/100	100/0
評価	分散液の凝集状態	△	△	◎	◎
	透明性(ヘイズ値:%)	87	8	1	成型 不可
	導電性(表面抵抗値:Ω/□)	5.3× 10 ¹³	1.8× 10 ¹¹	8.9× 10 ¹¹	
	硬度(マルテンス硬さ:N/mm ²)	111	165	268	

10

【0090】

〔参考例7〕

無機微粒子としての酸化ジルコニウム水分散液 3.1 g (固形分量: 0.93%) に代えて、ガリウムドープ酸化亜鉛(GZO)分散液(ハクスイテック社製、パゼットGK、平均粒径 30 nm、固形分 20%) 4.7 g (固形分量: 0.93%) を使用した以外は、参考例 1 と同様にして、無機微粒子含有組成物および無機微粒子含有被膜を得た。

20

【0091】

〔参考例 8, 9, 実施例 17 ~ 24, 比較例 9 ~ 11〕

セルロース繊維の種類, 配合量, もしくはガリウムドープ酸化亜鉛水分散液の配合量を、下記の表 6 および表 7 に示すように変更した以外は、参考例 7 と同様にして、無機微粒子含有組成物および無機微粒子含有被膜を得た。

【0092】

【表 6】

	参 考 例							実 施 例						
	7	8	9	17	18	19	20	21	22	23	24			
組成	セルロース繊維(B)の種類													
	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B6	B6	B6	B6	B6	B6		
	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.20	0.20	0.20	0.5	0.5	0.5	0.5		
	無機微粒子(A)の種類													
	GZO	GZO	GZO	GZO	GZO	GZO	GZO	GZO	GZO	GZO	GZO	GZO	GZO	
評価	セルロース繊維(B)の配合量(固形分量:%)													
	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93	0.20	0.37	0.80	0.50	0.93	2.00			
	65/35	65/35	65/35	65/35	65/35	50/50	65/35	80/20	50/50	65/35	80/20			
	無機微粒子(A)の配合量(固形分量:%)													
	(A) / (B) [固形分の比]	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎		
分散液の凝集状態														
透明性(ヘイズ値:%)														
評価	14	12	11	6	3	2	4	8	2	4	9			
	1.2 × 10 ⁹	4.3 × 10 ⁹	7.2 × 10 ⁹	3.3 × 10 ⁹	3.6 × 10 ⁹	8.2 × 10 ⁹	2.7 × 10 ⁸	5.4 × 10 ⁸	1.1 × 10 ⁹	9.5 × 10 ⁸	3.2 × 10 ⁸			
	412	406	402	414	409	327	412	502	316	412	498			
導電性(表面抵抗値:Ω/□)														
硬度(マルテンズ硬さ:N/mm ²)														

【表 7】

		比較例		
		9	10	11
組成	セルロース繊維(B)の種類	B' 1	B' 2	—
	セルロース繊維(B)の配合量(固形分量:%)	0.5	0.5	—
	無機微粒子(A)の種類	GZO	GZO	GZO
	無機微粒子(A)の配合量(固形分量:%)	0.93	0.93	2.00
	(A)/(B)[固形分の比]	65/35	65/35	100/0
評価	分散液の凝集状態	△	△	◎
	透明性(ヘイズ値:%)	87	8	成型 不可
	導電性(表面抵抗値:Ω/□)	1.4× 10 ¹³	6.8× 10 ¹¹	
	硬度(マルテンス硬さ:N/mm ²)	102	172	

10

【0094】

このようにして得られた無機微粒子含有組成物および無機微粒子含有被膜について、下記の基準に従って、各特性の評価を行った。その結果を、上記表2～7に併せて示した。

【0095】

20

〔分散液の凝集状態〕

各分散液の凝集状態を、目視および光学顕微鏡(オムロン社製、デジタルマイクロスコプVC1000)を用いて倍率1000倍で観察し、以下の基準で凝集状態を判定した。

：光学顕微鏡観察で凝集物がみられない。

：光学顕微鏡観察で僅かに凝集物がみられる。

：光学顕微鏡観察で凝集物がみられるが、目視では凝集物がみられない。

×：目視で凝集物が見られる。

【0096】

〔透明性(ヘイズ値)〕

各被膜の透明性(ヘイズ値)を、直読ヘイズコンピューターHGM-2DP(スガ試験機社製)を用いて測定した。透明性の点からは、ヘイズ値は9%以下が好ましい。

30

【0097】

〔屈折率〕

各被膜の屈折率を、屈折率膜厚測定装置PRISM COUPLER Model 2010/M(メトリコン社製)を用いて測定した。屈折率は、1.66以上が好ましい。

【0098】

〔硬度〕

各被膜の硬度(アルテンス硬さ)を、微小硬度計ENB1100(エリオニクス社製)を用いて測定した。硬度(アルテンス硬さ)は、300N/mm²以上が好ましい。

【0099】

40

〔導電性(表面抵抗値)〕

各被膜について、超絶縁抵抗計(ADVANTEST社製、R8340)を用いて、印加電圧500V、25、20%RHにおける表面抵抗値(/)を測定した。表面抵抗値は、1×10¹⁰(/)以下が好ましい。

【0100】

上記表2および表3の結果より、実施例1～8品はいずれも、透明性、屈折率、硬度の全てが良好な被膜が得られた。特に参考例1～3品と比較しても、実施例1～8品は、カルボニル基量が0.3mmol/g以下で、アルデヒド基が検出されなかったセルロース繊維B4～B6を使用していることから、凝集の抑制効果が高く、より高い透明性の被膜が得られた。

50

【0101】

これに対して、比較例1～4品は、透明性、屈折率、硬度の全てが良好な被膜は得られなかった。特に、比較例1品は、繊維径が大きいセルロース繊維B1をバインダーとして用いているため、被膜が白濁し、透明性が劣っていた。比較例2品は、結晶構造を有していないセルロース繊維B2をバインダーとして用いているため、硬度が低い値となった。

【0102】

また、上記表4～7の結果より、実施例9～24品はいずれも、透明性、導電性、硬度の全てが良好な被膜が得られた。特に参考例4～9品と比較しても、実施例9～24品は、カルボニル基量が0.3 mmol/g以下で、アルデヒド基が検出されなかったセルロース繊維B4～B6を使用していることから、凝集の抑制効果が高く、より高い透明性の被膜が得られた。

10

【0103】

これに対して、比較例5～11品では、透明性、導電性、硬度の全てが良好な被膜は得られなかった。特に、比較例5品、9品は、繊維径が大きいセルロース繊維B1をバインダーとして用いているため、被膜が白濁し、さらに導電性も低かった。比較例6品、10品は、結晶構造を有していないセルロース繊維B2をバインダーとして用いているため、硬度が低い値となった。

【産業上の利用可能性】

【0104】

20

本発明の無機微粒子含有組成物は、無機微粒子の凝集が抑制されて均一分散性に優れるため、屈折率、導電性、硬度等の性能に優れた被膜を形成することができる。したがって、本発明の無機微粒子含有組成物およびそれを用いてなる被膜（無機微粒子含有被膜）は、屈折率、導電性、硬度等の性能が特に必要とされる用途、例えば、光学部材、電池材料、電子部品等の用途に好適に使用することができる。

フロントページの続き

審査官 佐藤 のぞみ

- (56)参考文献 特開2011-057912(JP,A)
特開2010-037348(JP,A)
特開2013-209779(JP,A)
国際公開第2011/118360(WO,A1)
国際公開第2013/042652(WO,A1)
特開平07-033909(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08L 1/00 - 1/32
C08K 3/00 - 13/08