

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02017/134910

発行日 平成30年11月22日(2018.11.22)

(43) 国際公開日 平成29年8月10日(2017.8.10)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 1 G 9/02 (2006.01)	C O 1 G 9/02 A	4 G O 4 7
B 8 2 Y 30/00 (2011.01)	B 8 2 Y 30/00	
B 8 2 Y 40/00 (2011.01)	B 8 2 Y 40/00	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 41 頁)

出願番号	特願2016-571763 (P2016-571763)	(71) 出願人	595111804 エム・テクニク株式会社 大阪府和泉市テクノステージ二丁目2番1 6号
(21) 国際出願番号	PCT/JP2016/085460	(74) 代理人	100086346 弁理士 鮫島 武信
(22) 国際出願日	平成28年11月29日(2016.11.29)	(72) 発明者	榎村 真一 大阪府和泉市テクノステージ二丁目2番1 6号 エム・テクニク株式会社内
(31) 優先権主張番号	PCT/JP2016/066542	(72) 発明者	本田 大介 大阪府和泉市テクノステージ二丁目2番1 6号 エム・テクニク株式会社内
(32) 優先日	平成28年6月3日(2016.6.3)	Fターム(参考)	4G047 AA02 AB04 AC03 AD04
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
(31) 優先権主張番号	PCT/JP2016/079709		
(32) 優先日	平成28年10月5日(2016.10.5)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
(31) 優先権主張番号	PCT/JP2016/079710		
(32) 優先日	平成28年10月5日(2016.10.5)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
(31) 優先権主張番号	PCT/JP2016/079700		
(32) 優先日	平成28年10月5日(2016.10.5)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

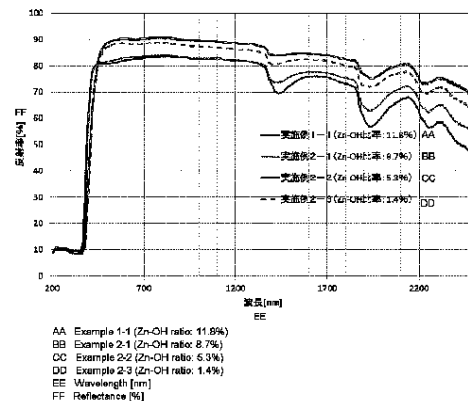
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 色特性を制御された酸化亜鉛粒子、及びその製造方法並びにその酸化亜鉛粒子を含む塗布用組成物

(57) 【要約】

人体に塗布された際の美観並びに製品の意匠性を損なわず、塗布物に用いるのに好適な酸化亜鉛粒子並びに当該酸化亜鉛粒子を含む塗布用酸化亜鉛粒子組成物を提供することを課題とする。

一次粒子径が50nm以下の酸化亜鉛粒子であり、上記酸化亜鉛粒子の赤外吸収スペクトルにおける波数1000 cm^{-1} から1200 cm^{-1} の酸化亜鉛粒子由来のピークを波形分離し、上記波形分離された各ピークの総面積に対する、上記波形分離されたZn-OH結合に由来するピークの面積比率であるZn-OH結合の比率が、12%以下であり、上記酸化亜鉛粒子を分散媒に分散させて得られた酸化亜鉛粒子分散液の波長200nmから380nmの光線に対する平均モル吸光係数が、500 $\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ 以上であることを特徴とする酸化亜鉛粒子を提供する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一次粒子径が 50 nm 以下の酸化亜鉛粒子であり、
上記酸化亜鉛粒子の赤外吸収スペクトルにおける波数 100 cm^{-1} から 1200 cm^{-1} の酸化亜鉛粒子由来のピークを波形分離し、上記波形分離された各ピークの総面積に対する、上記波形分離された Zn-OH 結合に由来するピークの面積比率である Zn-OH 結合の比率が、12% 以下であり、
上記酸化亜鉛粒子を分散媒に分散させて得られた酸化亜鉛粒子分散液の波長 200 nm から 380 nm の光線に対する平均モル吸光係数が、 $500\text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 以上であることを特徴とする酸化亜鉛粒子。

10

【請求項 2】

一次粒子径が 50 nm 以下の酸化亜鉛粒子であり、
上記酸化亜鉛粒子の赤外吸収スペクトルにおける波数 100 cm^{-1} から 1200 cm^{-1} の酸化亜鉛粒子由来のピークを波形分離し、上記波形分離された各ピークの総面積に対する、上記波形分離された Zn-OH 結合に由来するピークの面積比率である Zn-OH 結合の比率が、11.2% 以下であり、
上記酸化亜鉛粒子を分散媒に分散させて得られた酸化亜鉛粒子分散液の波長 200 nm から 380 nm の光線に対する平均モル吸光係数が、 $650\text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 以上であることを特徴とする酸化亜鉛粒子。

20

【請求項 3】

一次粒子径が 50 nm 以下の酸化亜鉛粒子であり、
上記酸化亜鉛粒子の赤外吸収スペクトルにおける波数 100 cm^{-1} から 1200 cm^{-1} の酸化亜鉛粒子由来のピークを波形分離し、上記波形分離された各ピークの総面積に対する、上記波形分離された Zn-OH 結合に由来するピークの面積比率である Zn-OH 結合の比率が、12% 以下であり、
上記酸化亜鉛粒子の波長 780 nm から 2500 nm の光線に対する平均反射率が 65% 以上であることを特徴とする酸化亜鉛粒子。

【請求項 4】

一次粒子径が 50 nm 以下の酸化亜鉛粒子であり、
上記酸化亜鉛粒子の赤外吸収スペクトルにおける波数 100 cm^{-1} から 1200 cm^{-1} の酸化亜鉛粒子由来のピークを波形分離し、上記波形分離された各ピークの総面積に対する、上記波形分離された Zn-OH 結合に由来するピークの面積比率である Zn-OH 結合の比率が、12% 以下であり、
上記酸化亜鉛粒子を分散媒に分散させて得られた酸化亜鉛粒子分散液の、波長 330 nm の光線に対する透過率が 10% 以下であり、波長 380 nm から 780 nm の光線に対する平均透過率が 90% 以上であることを特徴とする酸化亜鉛粒子。

30

【請求項 5】

上記酸化亜鉛粒子を分散媒に分散させて得られた酸化亜鉛粒子分散液のヘーズ値が 1% 以下であることを特徴とする請求項 1 から 4 の何れかに記載の酸化亜鉛粒子。

【請求項 6】

請求項 1 から 5 の何れかに記載の酸化亜鉛粒子を含むことを特徴とする塗布用酸化亜鉛粒子組成物。

40

【請求項 7】

請求項 1 ～ 6 の何れかに記載の酸化亜鉛粒子を製造する方法であり、上記酸化亜鉛粒子に含まれる上記 Zn-OH 結合の比率を制御することによって、色特性を制御することを特徴とする酸化亜鉛粒子の製造方法。

【請求項 8】

上記色特性が反射率、透過率、及びモル吸光係数からなる群から選択された少なくとも何れか 1 つであることを特徴とする請求項 7 に記載の酸化亜鉛粒子の製造方法。

【請求項 9】

50

上記酸化亜鉛粒子に含まれる官能基の変更処理を行うことによって、上記酸化亜鉛粒子に含まれる上記 $Zn-OH$ 結合の比率を制御することを特徴とする請求項 7 または 8 の何れかに記載の酸化亜鉛粒子の製造方法。

【請求項 10】

上記酸化亜鉛粒子に含まれる上記 $Zn-OH$ 結合の比率を、上記酸化亜鉛粒子を分散媒に分散させた分散体の状態で制御することを特徴とする請求項 7 から 9 の何れかに記載の酸化亜鉛粒子の製造方法。

【請求項 11】

上記分散体が塗膜状であり、上記塗膜状の分散体を熱処理することによって、上記酸化亜鉛粒子の色特性を制御することを特徴とする請求項 10 に記載の酸化亜鉛粒子の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、色特性を制御された酸化亜鉛粒子、及び色特性を制御された酸化亜鉛粒子の製造方法、並びにその酸化亜鉛粒子を含む塗布用組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

酸化物粒子は、当該酸化物粒子に含まれる酸素以外の元素の種類を選択することによって紫外線吸収特性や、遮熱性の要因の一つである近赤外線の反射特性等の特性が変化するため、化粧品分野におけるサンスクリーン剤や口紅、ファンデーション、又は建築材の外壁や看板、ガラス、乗り物等に使用される塗料等、広範囲の分野において用いられている材料であるが、同時に化粧料等のように人体に塗布することを目的とする場合においては美観や質感、安全性に対する要求が非常に高く、建築材や外壁や看板、乗り物等に用いる塗料等に用いる場合においては色味の鮮やかさや意匠性に対する要求も非常に高まっている。

20

【0003】

そのため、酸化亜鉛などの酸化物について、それらを微粒子化する方法や（特許文献 1 参照）、酸化物を構成する酸素以外の元素として、亜鉛以外に複数の元素で酸化物を作製する複合酸化物化（特許文献 2、特許文献 3 参照）などの方法で、色特性や紫外線吸収特性、近赤外線の反射特性等の特性を向上させる方法が提供されている。

30

【0004】

特許文献 1 から 3 に記載の酸化物は特許文献 4 または特許文献 5 に記載されるような高意匠複層塗膜並びに積層塗膜に用いることが可能であるが、高意匠複層塗膜並びに積層塗膜においては、特定色について塗装体に光が当たった際のハイライト（明、鮮やかさ）とシェード（暗）の差を大きくすることによって、反射光の強度が観察角度によって大きく変化することから、深み感及び緻密感並びに強い陰影感（ハイライトとシェードのコントラスト）を実現するものである。そのため、例えば積層塗膜のトップコートに塗布される酸化亜鉛等の紫外線遮蔽を目的とした酸化物を含む塗膜には、着色層によって得られるハイライトとシェードの大きな差に影響を与えないために高い透明性が要求される。

40

【0005】

しかしながら、特許文献 1 に記載された酸化亜鉛は高い白色度を目的としており、また記載された比表面積 10 から $30\text{ m}^2/\text{g}$ は、球形の粒子径に換算すると 100 nm から 300 nm であり、また記載された 400°C 以上の熱処理では粒子が粗大化するため、白色隠蔽性は確保できるが高い透明性を実現することは困難であった。また紫外域でのモル吸光係数が大きな酸化亜鉛粒子を用いた場合には、薄い塗膜であっても高い紫外線吸収能を得ることができる。そして、塗膜を薄くできる結果、塗膜の透明性を高めることができ、かつヘーズ値も小さくすることができる。しかしながら、特許文献 1 に記載されたような従来の酸化亜鉛を用いた場合には波長 200 nm から 380 nm の光線に対するモル吸光係数が小さいために、可視領域における透過率が低くなりやすく、ヘーズ値が大きくな

50

りやすいために、積層塗膜製品の場合には意匠性を損なうものであり、人体に塗布することを目的とする場合においては美観や質感を損なうものであった。また、特許文献2並びに特許文献3に記載されたような複合酸化物化においては製造コストが高くなりやすいだけでなく、複合させる金属の種類によって当該酸化物の特性が大きく変化するため、酸化亜鉛粒子に対する繊細かつ厳密な特性の制御が困難であった。さらに特許文献3の図2に記載された透過型電子顕微鏡の画像より当該酸化亜鉛粒子の一次粒子径は実質的に50nmより大きいために高い透明性を実現することは困難であった。

【0006】

また、本願出願人による発明を開示する、特許文献6及び特許文献7には、接近離反可能な相対的に回転する処理用面間において酸化亜鉛等の各種ナノ粒子を析出させる方法を用いて均一な酸化物ナノ粒子を製造する方法が記載されている。しかし、特許文献6においては、酸化物と水酸化物の作り分けに関する記載、及び特許文献7においては均一な酸化物の製造に関して記載されているが、特性の制御に関する酸化物の製造方法については記載されていなかった。すなわち、酸化物粒子そのものの発色する色特性については、これまで十分に検討がなされていなかった。そのため、紫外線から防御する能力と、美観又は意匠性との両方について好適に用いることができる塗布用組成物が求められていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2013-1578号公報

【特許文献2】特開平6-9358号公報

【特許文献3】特開2013-170113号公報

【特許文献4】特開2014-042891号公報

【特許文献5】特開2016-107427号公報

【特許文献6】特許第4868558号公報

【特許文献7】国際公開第2009/008393号パンフレット

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明では、このような事情に照らし、人体に塗布された際の美観並びに製品の意匠性を損なわず、塗布物に用いるのに好適な酸化亜鉛粒子並びに当該酸化亜鉛粒子を含む塗布用酸化亜鉛粒子組成物を提供することを課題とする。特に、透明性を目的とする塗布物に対して有効な、一次粒子径が50nm以下である酸化亜鉛粒子を含むことを特徴とする塗布用酸化亜鉛粒子組成物であり、上記酸化亜鉛粒子を含む分散体の波長200nmから380nmの光線に対する平均モル吸光係数が500L/(mol・cm)以上である酸化亜鉛粒子分散体を含むことを特徴とする塗布用酸化亜鉛粒子組成物を提供することを課題とする。すなわち本来から酸化亜鉛がもっている特性を最大限向上させることや、そのような特性を補うことを目的として酸化亜鉛を作製し、色特性を制御することを課題とする。酸化亜鉛粒子に含まれるZn-OH結合が、作製方法や作製後の環境変化において比率や形態が変化することを利用するものである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本願発明者は、酸化亜鉛粒子の一次粒子径が50nm以下となると、酸化亜鉛粒子に含まれるZn-OH結合の比率が、当該酸化亜鉛粒子の透過特性、吸収特性、反射特性、色相、又は彩度などの色特性に対して関連性を有するものとなることを見出し、本発明を完成させたものである。本発明は、一次粒子径が50nm以下の酸化亜鉛粒子にあっては、酸化亜鉛粒子に含まれるZn-OH結合の比率を制御することで、所定の色特性（特に、塗布物として用いるのに好適な色特性）を発揮させることができるとの新たな知見に基づき完成されたものである。

【0010】

すなわち、本発明は、一次粒子径が50 nm以下の酸化亜鉛粒子であり、上記酸化亜鉛粒子の赤外吸収スペクトルにおける波数 100 cm^{-1} から 1200 cm^{-1} の酸化亜鉛粒子由来のピークを波形分離し、上記波形分離された各ピークの総面積に対する、上記波形分離されたZn-OH結合に由来するピークの面積比率であるZn-OH結合の比率が12%以下であり、上記酸化亜鉛粒子を分散媒に分散させて得られた酸化亜鉛粒子分散液の波長200 nmから380 nmの光線に対する平均モル吸光係数が、 $500\text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 以上である酸化亜鉛粒子を提供するものである。また本発明においては、一次粒子径が50 nm以下の酸化亜鉛粒子であり、上記酸化亜鉛粒子の赤外吸収スペクトルにおける波数 100 cm^{-1} から 1200 cm^{-1} の酸化亜鉛粒子由来のピークを波形分離し、上記波形分離された各ピークの総面積に対する、上記波形分離されたZn-OH結合に由来するピークの面積比率であるZn-OH結合の比率が、11.2%以下であり、上記酸化亜鉛粒子を分散媒に分散させて得られた酸化亜鉛粒子分散液の波長200 nmから380 nmの光線に対する平均モル吸光係数が、 $650\text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 以上であることがより好ましい。

10

【0011】

また本発明は、一次粒子径が50 nm以下の酸化亜鉛粒子であり、上記酸化亜鉛粒子の赤外吸収スペクトルにおける波数 100 cm^{-1} から 1200 cm^{-1} の酸化亜鉛粒子由来のピークを波形分離し、上記波形分離された各ピークの総面積に対する、上記波形分離されたZn-OH結合に由来するピークの面積比率であるZn-OH結合の比率が12%以下であり、上記酸化亜鉛粒子の波長780 nmから2500 nmの光線に対する平均反射率が65%以上であることを特徴とする酸化亜鉛粒子を提供するものである。

20

【0012】

また本発明は、一次粒子径が50 nm以下の酸化亜鉛粒子であり、上記酸化亜鉛粒子の赤外吸収スペクトルにおける波数 100 cm^{-1} から 1200 cm^{-1} の酸化亜鉛粒子由来のピークを波形分離し、上記波形分離された各ピークの総面積に対する、上記波形分離されたZn-OH結合に由来するピークの面積比率であるZn-OH結合の比率が12%以下であり、上記酸化亜鉛粒子を分散媒に分散させて得られた酸化亜鉛粒子分散液の、波長330 nmの光線に対する透過率が10%以下であり、波長380 nmから780 nmの光線に対する平均透過率が90%以上である酸化亜鉛粒子を、提供するものである。

30

【0013】

また本発明は、上記酸化亜鉛粒子を分散媒に分散させて得られた酸化亜鉛粒子分散液のヘーズ値が1%以下であることが好ましい。また本発明は、上記酸化亜鉛粒子を含む塗布用酸化亜鉛粒子組成物として実施できる。

【0014】

また本発明は、上記に記載した酸化亜鉛粒子を製造する方法であり、上記酸化亜鉛粒子に含まれる上記Zn-OH結合の比率を制御することによって、色特性を制御することの特徴とする酸化亜鉛粒子の製造方法である。

【0015】

また本発明は、上記色特性が反射率、透過率、及び吸光係数から群から選択された少なくとも何れか1つであることが好ましい。また本発明は、上記酸化亜鉛粒子に含まれる官能基の変更処理を行うことによって、上記酸化亜鉛粒子に含まれる上記Zn-OH結合の比率を制御することが好ましい。

40

【0016】

また本発明は、上記酸化亜鉛粒子に含まれる上記Zn-OH結合の比率を、上記酸化亜鉛粒子を分散媒に分散させた分散体の状態で制御することが好ましい。

【0017】

また本発明は、上記分散体が塗膜状であり、上記塗膜状の分散体を熱処理することによって、上記酸化亜鉛粒子の色特性を制御することが好ましい。上記分散体が塗膜状であるとは、上記分散体を塗装体に塗装することによって形成される塗膜をいう。例えば、上記分散体を塗装体に塗装後、所定温度、所定時間焼き付ける場合を代表例として示すことが

50

できる。所定温度、所定時間としては、 $100^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ の温度で0.25時間～3.0時間を例示できる。

【0018】

本発明は、 $\text{Zn}-\text{OH}$ 結合の比率を制御する対象となる所定の一次粒子径を備えた未処理の酸化亜鉛粒子を用意するステップと、未処理の酸化亜鉛粒子に対して $\text{Zn}-\text{OH}$ 結合の比率を制御する処理を施すステップとに分けて実施することができる。但し、未処理の酸化亜鉛粒子を用意するステップにおいて、酸化亜鉛粒子を析出などで同粒子を製造するに際して、 $\text{Zn}-\text{OH}$ 結合の比率が所定の値に制御された粒子を製造してもかまわない。

【0019】

＜一次粒子径50nm以下の酸化亜鉛粒子の製造方法：装置＞

本発明に係る酸化亜鉛粒子の製造方法は、例えば、マイクロリアクターを用いたり、バッチ容器内で希薄系での反応を行ったり、またビーズミル等の粉碎法を用いるなどして酸化亜鉛粒子を作製し、作製と同時にまたは作製した後に反応容器内等で酸化亜鉛粒子に含まれる $\text{Zn}-\text{OH}$ 結合の比率を制御する等の方法が挙げられる。また酸化亜鉛粒子の作製又は酸化亜鉛粒子の作製と $\text{Zn}-\text{OH}$ 結合の比率を制御するために、本願出願人によって提案された特開2009-112892号公報にて記載されたような装置並びに方法を用いてもよい。特開2009-112892号公報に記載の装置は、断面形状が円形である内周面を有する攪拌槽と、該攪拌槽の内周面と僅かな間隙を在して付設される攪拌具とを有し、攪拌槽には、少なくとも二箇所の流体入口と、少なくとも一箇所の流体出口とを備え、流体入口のうち一箇所からは、被処理流体のうち、反応物の一つを含む第一の被処理流体を攪拌槽内に導入し、流体入口のうちで上記以外の一箇所からは、前記反応物とは異なる反応物の一つを含む第二の被処理流体を、上記第一の被処理流体とは異なる流路より攪拌槽内に導入するものであり、攪拌槽と攪拌具の少なくとも一方が他方に対し高速回転することにより被処理流体を薄膜状態とし、この薄膜中で少なくとも上記第一の被処理流体と第二の被処理流体とに含まれる反応物同士を反応させるものであり、三つ以上の被処理流体を攪拌槽に導入するために、同公報の図4及び5に示すように導入管を三つ以上設けてもよいことが記載されている。本発明においては、少なくとも酸化亜鉛粒子の作製を、マイクロリアクターを用いて行うことが好ましく、特許文献6、7に記載の流体処理装置と同様の原理の装置を用いて、酸化亜鉛粒子を作製することが好ましい。

【0020】

本発明に係る酸化亜鉛粒子の製造方法の一例として、酸化亜鉛粒子の原料を少なくとも含む酸化物原料液と、酸化亜鉛粒子を析出させるための酸化物析出物質を少なくとも含む酸化亜鉛析出溶媒とを用意し、酸化物原料液と酸化亜鉛析出溶媒とを混合させた混合流体中で、反応、晶析、析出、共沈等の方法で、酸化亜鉛粒子を製造する方法を用いることが好ましい。上述のとおり、酸化亜鉛粒子を反応、晶析、析出、共沈等の方法で同粒子を製造するに際して、 $\text{Zn}-\text{OH}$ 結合の比率が所定の値に制御された粒子を製造してもかまわない。

【0021】

本発明に係る酸化亜鉛粒子の作製に用いる酸化亜鉛粒子の原料としては、特に限定されない。反応、晶析、析出、共沈等の方法で酸化亜鉛となるものであれば実施できる。本発明においては、以下、当該方法を析出と記載する。

【0022】

本発明における酸化亜鉛粒子の原料としては、特に限定されない。反応、晶析、析出、共沈等の方法で酸化亜鉛となるものであれば実施できる。例えば亜鉛の単体、亜鉛の化合物が例示できる。また、本発明において、上記の亜鉛の化合物を亜鉛化合物という。亜鉛化合物としては特に限定されないが、一例を挙げると、亜鉛の塩や酸化物、水酸化物、水酸化酸化物、窒化物、炭化物、錯体、有機塩、有機錯体、有機化合物またはそれらの水和物、有機溶媒和物などが挙げられる。亜鉛の塩としては、特に限定されないが、亜鉛の硝酸塩や亜硝酸塩、硫酸塩や亜硫酸塩、蟻酸塩や酢酸塩、リン酸塩や亜リン酸塩、次亜リン酸塩や塩化物、オキシ塩やアセチルアセトナート塩またはそれらの水和物、有機溶媒和物

などが挙げられ、有機化合物としては亜鉛のアルコキシドなどが挙げられる。具体的な一例としては、塩化亜鉛、酸化亜鉛、塩化亜鉛、硝酸亜鉛、酢酸亜鉛、亜鉛アセチルアセトナートやそれらの水和物などが挙げられる。以上、これらの亜鉛の化合物は単独で使用しても良く、複数以上の混合物として使用しても良い。

【0023】

また、酸化亜鉛粒子の原料が固体の場合には、酸化亜鉛粒子の原料を溶融させた状態、又は後述する溶媒に混合又は溶解された状態（分子分散させた状態も含む）で用いることが好ましい。酸化亜鉛粒子の原料が液体や気体の場合であっても、後述する溶媒に混合又は溶解された状態（分子分散させた状態も含む）で用いることが好ましい。

【0024】

酸化亜鉛析出物質としては、酸化亜鉛原料液に含まれる酸化亜鉛粒子の原料を酸化亜鉛粒子として析出させることができる物質であれば、特に限定されず、例えば、酸性物質又は塩基性物質を用いることができる。少なくとも酸化亜鉛析出物質を後述する溶媒に混合・溶解・分子分散させた状態で用いることが好ましい。

【0025】

塩基性物質としては、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等の金属水酸化物、ナトリウムメトキシドやナトリウムイソプロポキシドのような金属アルコキシド、トリエチルアミン、ジエチルアミノエタノールやジエチルアミン等のアミン系化合物やアンモニア等が挙げられる。

【0026】

酸性物質としては、王水、塩酸、硝酸、発煙硝酸、硫酸、発煙硫酸等の無機酸や、ギ酸、酢酸、クロロ酢酸、ジクロロ酢酸、シュウ酸、トリフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸、クエン酸等の有機酸が挙げられる。

【0027】

酸化亜鉛原料液、酸化亜鉛析出溶媒に用いる溶媒としては、例えば水や有機溶媒、又はそれらの複数からなる混合溶媒が挙げられる。上記水としては、水道水、イオン交換水、純水、超純水、RO水（逆浸透水）等が挙げられ、有機溶媒としては、アルコール化合物溶媒、アミド化合物溶媒、ケトン化合物溶媒、エーテル化合物溶媒、芳香族化合物溶媒、二硫化炭素、脂肪族化合物溶媒、ニトリル化合物溶媒、スルホキシド化合物溶媒、ハロゲン化合物溶媒、エステル化合物溶媒、イオン性液体、カルボン酸化合物、スルホン酸化合物等が挙げられる。上記の溶媒はそれぞれ単独で使用しても良く、又は複数を混合して使用してもよい。アルコール化合物溶媒としては、メタノールやエタノール等の1価アルコールや、エチレングリコールやプロピレングリコール等のポリオール等が挙げられる。

【0028】

本発明においては、酸化亜鉛粒子の作製に悪影響を及ぼさない範囲において、目的や必要に応じて各種の分散剤や界面活性剤を用いてもよい。特に限定されないが、分散剤や界面活性剤としては一般的に用いられる様々な市販品や、製品又は新規に合成したもの等を使用できる。一例として、陰イオン性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤や、各種ポリマー等の分散剤等を挙げることができる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。上記の界面活性剤及び分散剤は、酸化亜鉛原料液、酸化亜鉛析出溶媒の少なくともいずれか1つの流体に含まれていてもよい。また、上記の界面活性剤及び分散剤は、酸化亜鉛原料液、酸化亜鉛析出溶媒とも異なる、別の流体に含まれていてもよい。

【0029】

< Zn-OH結合の比率の制御 >

次に、用意された一次粒子径50nm以下の酸化亜鉛粒子に対して、Zn-OH結合の比率の制御を行う。

本発明においては、上記Zn-OH結合の比率の制御の方法については、特に限定されないが、酸化亜鉛粒子に含まれる官能基の変更処理によって、上記Zn-OH結合の比率を制御することが好ましい。上記官能基の変更処理は、酸化亜鉛粒子に含まれる官能基に

10

20

30

40

50

対して、置換反応や付加反応、脱離反応や脱水反応、縮合反応を用いた反応などを行う方法によって上記 $Zn-OH$ 結合の比率を制御することが可能である。 $Zn-OH$ 結合の比率を制御するにあたり、 $Zn-OH$ 結合の比率を増やしてもよいし、減らしてもよい。なお、本発明においては、上記の制御により、 $Zn-OH$ 結合のエステル化が達成されることが好ましい。エステル化は、例えば、カルボキシル基 ($-COOH$) から OH が、ヒドロキシル基 ($-OH$) から H が脱離する脱水・縮合反応により達成されるものである。その他にも、過酸化水素やオゾンで酸化亜鉛粒子作用させる方法によって上記 $Zn-OH$ 結合の比率を制御することもできる。また、酸化亜鉛粒子を液中において析出させる際に、当該酸化亜鉛粒子を析出させる際の処方や、 pH を制御するなどの方法によって上記 $Zn-OH$ 結合の比率を制御することも可能である。また、脱水反応の一例として、酸化亜鉛粒子を熱処理する方法によって上記 $Zn-OH$ 結合の比率を制御することもできる。酸化亜鉛粒子を熱処理する方法によって $Zn-OH$ 結合の比率を制御する場合には、乾式での熱処理によっても実施できるし、酸化亜鉛粒子を分散媒に分散させた分散体の状態で熱処理することによっても実施できる。乾式での熱処理は、 $100^{\circ}C \sim 350^{\circ}C$ で 0.25 時間 $\sim$ 3.0 時間行うことが好ましく、湿式での熱処理は、 $100^{\circ}C \sim 250^{\circ}C$ で 0.25 時間 $\sim$ 3.0 時間行うことが好ましい。乾式での熱処理においては、 $400^{\circ}C$ 以上で 0.25 時間以上熱処理を行うと、酸化亜鉛粒子同士が融着し、その一次粒子径が 50 nm を超えることから好ましくない。また、後述するように、酸化亜鉛粒子を目的の溶媒に分散し、当該分散液に官能基を含む物質を加え攪拌等の処理を施して $Zn-OH$ 結合の比率の制御を実施しても良いし、析出させた酸化亜鉛粒子を含む分散液中において攪拌等の処理を施して $Zn-OH$ 結合の比率の制御を実施しても良い。さらに、分散装置と濾過膜とを連続させた装置を構築し、粒子に対する分散処理と膜濾過並びにクロスフロー方式の膜濾過による処理によって酸化亜鉛粒子を含むスラリーから不純物を除去する等の方法を行う際のスラリー温度やクロスフローに用いる洗浄液の温度の変更等によっても実施できる。

【0030】

酸化亜鉛粒子を析出させる際の pH 調整については、本発明における各種溶液、溶媒の少なくとも 1 つに pH 調整剤を含むことによって調整してもよいし、酸化亜鉛原料液を含む流体と酸化亜鉛析出溶媒を含む流体とを混合する際の流量を変化させることによって調整してもよい。 pH 調整剤は、上述の酸性物質又は塩基性物質を用いることができ、酸性物質又は塩基性物質の塩を用いてもよい。

【0031】

上記分散体としては、水や有機溶媒などの液状の分散媒に酸化亜鉛粒子を分散させた、液状の分散体としても実施できるし、酸化亜鉛粒子を含む分散液を用いて作製した塗膜状とした分散体としても実施できる。酸化亜鉛粒子を含む分散体の状態として熱処理した場合には、乾式での熱処理に比べて粒子の凝集が抑制できることや、例えば特開 2014-042891 号公報や特開 2014-042892 号公報に記載の積層塗膜並びに高意匠複層塗膜に本発明の酸化亜鉛粒子を用いた場合には、酸化亜鉛粒子を当該積層塗膜または複層塗膜とした後に、熱処理などの方法で酸化亜鉛粒子に含まれる $Zn-OH$ の結合の比率を制御することで酸化亜鉛粒子の色特性を制御することが可能であるため、工程数の削減や、厳密な色特性の制御に好適である。なお、特開 2014-042891 号公報や特開 2014-042892 号公報に記載の積層塗膜並びに高意匠複層塗膜においては、特定色についてハイライトとシェードの差を大きくすることによって、反射光の強度が観察角度によって大きく変化することとなり、深み感及び緻密感を実現するものである。そのため、ハイライトを高めるために特定色について透過率を向上、並びにハイライトとシェードの差を大きくすることが要求されており、特にクリアー塗膜等の、酸化亜鉛等の紫外線遮蔽特性並びに近赤外線反射特性を有する物質を含む塗膜は、酸化亜鉛粒子の紫外線を吸収する能力である紫外域でのモル吸光係数が大きい程、酸化亜鉛粒子分散体としての塗膜の透明性を高めることができ、また酸化亜鉛粒子の使用量を低減することでヘーズ値も小さくすることができる。また上記積層塗膜用途以外にも、例えば複数の板ガラスの間に樹脂などの中間膜を挟み接着するあわせガラスにおいても、あわせガラスや樹脂に酸化亜

鉛粒子を分散させることによって、紫外線、近赤外線等の反射、吸収などにも好適に用いることができる。

【0032】

本発明にかかる酸化亜鉛粒子に含まれる官能基を変更する方法としては、特に限定されない。酸化亜鉛粒子を目的の溶媒に分散し、当該分散液に官能基を含む物質を加え攪拌等の処理を施して実施してもよいし、酸化亜鉛粒子を含む流体と官能基を含む物質を含む流体とを上述のマイクロリアクターを用いて混合することで実施してもよい。

【0033】

官能基を含む物質としては、特に限定されないが、酸化亜鉛粒子に含まれる水酸基と置換可能な官能基を含む物質であって、無水酢酸や無水プロピオン酸等のアシル化剤や、ジメル硫酸や炭酸ジメチル等のメチル化剤、並びにクロロトリメチルシラン、メチルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤等が挙げられる。

【0034】

上述のとおり、過酸化水素やオゾンで酸化亜鉛粒子作用させる方法によって上記 Zn-OH 結合の比率を制御することもできる。過酸化水素やオゾンで酸化亜鉛粒子作用させる方法としては、特に限定されない。酸化亜鉛粒子を目的の溶媒に分散し、当該分散液に過酸化水素又はオゾンまたそれらを含む水溶液などの溶液を加え攪拌等の処理を施して実施してもよいし、酸化亜鉛粒子を含む流体と過酸化水素又はオゾンを含む流体とを上述のマイクロリアクターを用いて混合することで実施してもよい。

【0035】

本発明においては、上記反射率、透過率、モル吸光係数等の色特性を制御された酸化亜鉛粒子を化粧料として用いる場合には、透明性やつや向上を目的とした塗布用組成物として好適に用いることができ、塗料として用いる場合には、塗装に対するクリアー塗膜用途目的の塗装用組成物や顔料としての使用、並びに他の顔料等と混ぜることで塗布用組成物として好適に用いることが可能となる。

【0036】

本発明の塗布用酸化亜鉛粒子組成物は、特開 2014-042891 号公報や特開 2014-042892 号公報に記載のもの他、特に限定されるものではなく、口紅やファンデーション、サンスクリーン剤等種々の皮膚に塗布することを目的とした塗布用組成物や、溶剤系塗料、水性塗料等種々の塗装を目的とした塗布用組成物に適用することができる。上記塗布用酸化亜鉛粒子組成物は、必要に応じて、顔料、染料の他、湿潤剤、分散剤、色分け防止剤、レベリング剤、粘度調整剤、皮張り防止剤、ゲル化防止剤、消泡剤増粘剤、タレ防止剤、防カビ剤、紫外線吸収剤、成膜助剤、界面活性剤、樹脂成分等の添加剤を、適宜、目的に応じてさらに含むことができる。塗装を目的とする場合の樹脂成分としては、ポリエステル系樹脂、メラミン系樹脂、フェノール系樹脂、エポキシ系樹脂、塩化ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂等を例示し得る。本発明の塗布用酸化亜鉛粒子組成物が含まれる塗料が適用される塗布物としては、単一の塗料組成物から構成される単層の塗布物であってもよく、特開 2014-042891 号公報や特開 2014-042892 号公報に記載のような積層塗膜用途のように、複数の塗料組成物から構成される複数層の塗布物であってもよく、また、顔料が含まれる塗料に含めて実施することもできるし、クリアー塗料等の塗料に含めて実施することもできる。

【0037】

本発明に係る塗布用酸化亜鉛粒子組成物は、酸化亜鉛粒子の粉末；液状の分散媒に酸化亜鉛粒子を分散させた分散体；及びガラスや樹脂等の固体に酸化亜鉛粒子を分散させた分散体等の酸化亜鉛粒子を含むものである。上記塗布用酸化亜鉛粒子組成物に含まれる酸化亜鉛粒子は、1 個の酸化亜鉛粒子から構成されていてもよく、複数個の酸化亜鉛粒子が凝集した凝集体から構成されていてもよく、両者の混合物であってもよい。複数個の酸化亜鉛粒子が凝集した凝集体から構成される場合、その凝集体の大きさが 50 nm 以下であることが好ましい。また、上記酸化亜鉛粒子組成物は、各種の顔料と共に、化粧料や塗料に

分散して使用してもよいし、塗膜にオーバーコートしてもよい。さらに、酸化亜鉛粒子を単独の顔料として用いることもできる。液状である分散媒としては、水道水、蒸留水、RO水（逆浸透水）、純水、超純水等の水；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール系溶媒；プロピレングリコール、エチレングリコール、ジエチレングリコールやグリセリン等の多価アルコール系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒；アセトニトリル等のニトリル系溶媒；シリコンオイルや植物油、ワックス等が挙げられる。これらは単独で使用してもよいし、複数を混合して使用してもよい。

【0038】

塗布物の色としては、特に限定されず、目的の色相に対して本発明の塗布用酸化亜鉛粒子組成物を用いることができる。白色系やグレー系、または黒色系、例えばマンセル表色系における明度10の白色から明度0の黒色を備えた色や、赤色系、例えばマンセル色相環でRPからYRの色相を備えた色や、黄色から緑色系、例えばマンセル色相環でYからBGの色相を備えた色や、青色から紫色系、例えばマンセル色相環でBからPの色素を備えた色（それぞれ、メタルカラーを含む）の塗布物に用いられる塗布用組成物に好適に配合することができ、これに限るものではなく、他の色相の色であってもかまわない。また、特にそれらの色を呈する塗膜や塗装体のトップコートに、本発明の酸化亜鉛粒子を含む塗布用組成物を用いることによって、各色の発色を損なうことを著しく低減できるため、塗装体の意匠性を向上することができるために好適である。塗布組成物に必要に応じて含まれる顔料や染料は、種々の顔料や染料を用いることができ、例えばカラーインデックスに登録される全ての顔料や染料を用いることができる。その中でも例えば、緑色を構成する顔料にあってはC. I. Pigment Greenに分類される顔料並びに染料、青色を構成する顔料にあっては、C. I. Pigment Blueに分類される顔料並びに染料、白色を構成する顔料にあってはC. I. Pigment Whiteに分類される顔料並びに染料、黄色を構成する顔料にあってはC. I. Pigment Yellowに分類される顔料並びに染料、赤色を構成する顔料や染料にあっては、カラーインデックスにおいてC. I. Pigment Redに分類される顔料並びに染料、C. I. Pigment VioletやC. I. Pigment Orangeに分類される顔料並びに染料等が挙げられる。より具体的にはC. I. Pigment Red 122やC. I. Pigment Violet 19のようなキナリドン系顔料やC. I. Pigment Red 254やC. I. Pigment Orange 73のようなジクトピロピロール系顔料、C. I. Pigment Red 150やC. I. Pigment Red 170のようなナフトール系顔料やC. I. Pigment Red 123やC. I. Pigment Red 179のようなペリレン系顔料やC. I. Pigment Red 144のようなアゾ系顔料等が挙げられる。これらの顔料並びに染料は、単独で用いても良いし、複数を混合して使用しても良い。なお、本発明の酸化亜鉛粒子組成物は、上記顔料並びに染料等と混合せずに単独で塗布用組成物に配合することも可能である。なお、本発明の酸化亜鉛粒子は、上記顔料及び染料等と混合せずに単独で塗布用組成物に配合することも可能である。本発明に係る塗布用組成物に上記酸化亜鉛粒子を含むことによって、より彩度が高く、例えば特開2014-042891号公報や特開2014-042892号公報に記載されるような積層塗装に用いる場合のハイライトとシェードの差が大きい塗布物を構成でき、シェードにおいて白ボケを起こさず、漆黒度を高めてシャープな金属質感を得ることができるため、好適である。

なお、本発明に係る酸化亜鉛粒子の粉体の近赤外線スペクトルを測定した際に、 $L^*a^*b^*$ 表色系を代表とする表色系での測定を行ったところ、酸化亜鉛粒子に含まれるZn-OH結合の比率を変化させることによって、色相及び彩度が変化したことを確認している。

【発明の効果】

【0039】

本発明によると、一次粒子径が50 nm以下の酸化亜鉛粒子であって、当該酸化亜鉛粒子に含まれるZn-OH結合の比率を制御することによって、反射率、透過率、及びモル吸光係数からなる群から選択された少なくとも何れか1つの色特性を制御された酸化亜鉛粒子を提供できたものである。当該Zn-OH結合の比率を制御することによって、酸化亜鉛粒子の色特性を厳密に制御することが可能であるため、酸化亜鉛粒子に対して多様化する用途、及び目的の特性に対して従来に比べてよりの確な組成物の設計を容易とできたものである。特に、紫外領域でのモル吸光係数を制御された、酸化亜鉛粒子を塗布用組成物に適用することによって、製品の意匠性を損なわない、被塗布物に対して効果的に用いることができる塗布用酸化亜鉛組成物を提供することができたものである。特に、波長200 nmから380 nmの光線に対する平均モル吸光係数が、500 L/(mol·cm)以上、より好ましくは650 L/(mol·cm)以上にまでモル吸光係数が上がると、塗布用組成物の設計が容易になる。すなわち非常に少量の酸化亜鉛粒子を配合するだけで、紫外線の防御が可能となる。

10

【図面の簡単な説明】

【0040】

【図1】本発明の実施例1-1で得られた酸化亜鉛粒子のTEM写真である。

【図2】本発明の実施例1-4で得られた酸化亜鉛粒子のTEM写真である。

【図3】本発明の実施例1-1で得られた酸化亜鉛粒子のXRD測定結果である。

【図4】本発明の実施例1-1並びに実施例1-4で得られた酸化亜鉛粒子の波数50 cm⁻¹から4000 cm⁻¹の範囲におけるIR測定結果である。

20

【図5】本発明の実施例1-1で得られた酸化亜鉛粒子の波数100 cm⁻¹から1200 cm⁻¹の範囲におけるIR測定結果を波形分離した結果である。

【図6】本発明の実施例1-2で得られた酸化亜鉛粒子の波数100 cm⁻¹から1200 cm⁻¹の範囲におけるIR測定結果を波形分離した結果である。

【図7】本発明の実施例1-4で得られた酸化亜鉛粒子の波数100 cm⁻¹から1200 cm⁻¹の範囲におけるIR測定結果を波形分離した結果である。

【図8】本発明の実施例1-1から1-4並びに比較例1-1で得られた酸化亜鉛粒子をプロピレングリコールに分散させた分散体における、波長200 nmから780 nmの測定波長に対するモル吸光係数のグラフである。

【図9】本発明の実施例1-1から1-4で得られた酸化亜鉛粒子粉末の波長200 nmから2500 nmの光線に対する反射スペクトルである。

30

【図10】本発明の実施例1-1から1-4で得られた酸化亜鉛粒子をプロピレングリコールに分散させた分散体における、波長200 nmから780 nmの光線に対する透過スペクトルである。

【図11】本発明の実施例2-2で得られた酸化亜鉛粒子のTEM写真である。

【図12】本発明の実施例1-1並びに実施例2-2で得られた酸化亜鉛粒子の波数50 cm⁻¹から4000 cm⁻¹の範囲におけるIR測定結果である。

【図13】本発明の実施例2-2で得られた酸化亜鉛粒子の波数100 cm⁻¹から1200 cm⁻¹の範囲におけるIR測定結果を波形分離した結果である。

【図14】本発明の実施例1-1及び実施例2-1から実施例2-3及び比較例1-1で得られた酸化亜鉛粒子をプロピレングリコールに分散させた分散体における、波長200 nmから780 nmの測定波長に対するモル吸光係数のグラフである。

40

【図15】本発明の実施例1-1及び実施例2-1から実施例2-3で得られた酸化亜鉛粒子粉末の波長200 nmから2500 nmの光線に対する反射スペクトルである。

【図16】本発明の実施例1-1及び実施例2-1から実施例2-3で得られた酸化亜鉛粒子粉末の、Zn-OH比率[%]に対する波長780 nmから2500 nmの光線に対する平均反射率のグラフである。

【図17】本発明の実施例1-1および実施例2-1から実施例2-3で得られた酸化亜鉛粒子粉末の波長200 nmから780 nmの光線に対する反射スペクトルである。

【図18】本発明の比較例1-1で得られた酸化亜鉛粒子のTEM写真である。

50

【図 19】本発明の比較例 2-1 で得られた酸化亜鉛粒子の TEM 写真である。

【図 20】本発明の比較例 2-2 で得られた酸化亜鉛粒子の TEM 写真である。

【図 21】本発明の実施例 3-1 並びに実施例 5-1 で得られた酸化亜鉛粒子の波数 50 cm^{-1} から 4000 cm^{-1} の範囲における IR 測定結果である。

【図 22】本発明の酸化亜鉛粒子に含まれる Zn-OH 結合の比率の制御方法に用いた装置の概略図である。

【図 23】本発明の実施例 1～7 および比較例 3 で得られた酸化亜鉛粒子における、Zn-OH 比率に対する波長 200 nm から 380 nm における平均モル吸光係数のグラフである。

【図 24】本発明の実施例 1～7 および比較例 3 で得られた酸化亜鉛粒子における、Zn-OH 比率に対する波長 780 nm から 2500 nm における平均反射率のグラフである。

【図 25】本発明の実施例 3-1 で得られた酸化亜鉛粒子の TEM 写真である。

【発明を実施するための形態】

【0041】

以下、図面に基づき本発明の実施の形態の一例を取り上げて説明する。なお、本発明の態様は以下に記載の実施形態にのみ限定するものではない。

【0042】

<酸化亜鉛粒子>

本発明に係る酸化亜鉛粒子は、上記酸化亜鉛粒子に含まれる Zn-OH 結合の比率を制御することで反射率、透過率、及びモル吸光係数からなる群から選択された少なくとも 1 つの色特性が制御された酸化亜鉛粒子であり、本発明に係る酸化亜鉛粒子は、人体の皮膚等に塗布する目的に用いる組成物や、塗膜や塗装体に塗布する目的に用いる組成物に対して特に好適である。

【0043】

本発明における酸化亜鉛粒子の一例として、後述する実施例 1-1 で得られた酸化亜鉛粒子並びに実施例 1-1 に過酸化水素を作用させて作製した実施例 1-4 で得られた酸化亜鉛粒子について示す。図 1 は実施例 1-1 で得られた酸化亜鉛粒子の、図 2 は実施例 1-4 で得られた酸化亜鉛粒子の TEM 観察結果である。図 1 および図 2 に見られるように、本発明における酸化亜鉛粒子は、一次粒子径が 50 nm 以下、好ましくは一次粒子径が 25 nm 以下である。

【0044】

図 3 は、実施例 1-1 で得られた酸化亜鉛粒子の X 線回折 (XRD) 測定結果である。図 3 に見られるように、本発明における酸化亜鉛粒子は、XRD 測定結果において、酸化亜鉛 (ZnO) に由来するピークのみが検出されることが好ましい。本発明の実施例 1-1、並びに実施例 1-4 においては XRD 測定の結果、図 3 のように酸化亜鉛に由来するピークしか検出されていない (図示無し)。但し、本発明に影響を与えない程度の不純物として、亜鉛または酸素以外の元素を、酸化亜鉛粒子、特に酸化亜鉛粒子の内部に含まないことに限定するものではない。

【0045】

図 4 に、実施例 1-1 並びに実施例 1-4 で得られた酸化亜鉛粒子の ATR 法にて測定した FT-IR 測定結果を示す (以下、単に IR 測定結果と略す)。ここで、IR とは赤外吸収分光法の略である。実施例 1-4 で得られた酸化亜鉛粒子の IR 測定結果は、実施例 1-1 で得られた酸化亜鉛粒子の IR 測定結果に比べて、 750 cm^{-1} 付近から 1200 cm^{-1} 付近のブロードなピーク、 1300 cm^{-1} 付近から 1500 cm^{-1} 付近のブロードなピーク、 3400 cm^{-1} 付近のブロードなピークが、全て小さくなったように見られる。本発明は、これらのピークの内、 3400 cm^{-1} 付近のピークは、水を含む水酸基 (-OH) に由来するピーク、 750 cm^{-1} 付近から 1200 cm^{-1} 付近のピークは Zn-OH 結合に由来するピーク、 1300 cm^{-1} 付近から 1500 cm^{-1} 付近のピークは、先述した Zn-OH 結合が二酸化炭素と反応することによって生じる

炭酸塩のC=O結合に由来するピークと考えている。すなわち、先に示したXRD測定結果においては、酸化亜鉛(ZnO)に由来するピークしか検出されなかったにも関わらず、IR測定結果においては、Zn-OH結合並びにZn-OH結合と二酸化炭素との反応によって生じるC=O結合に由来するピークが検出されたと考えおり、これらの結合は、酸化亜鉛粒子の内部よりも、主に酸化亜鉛粒子の表面に存在するために、XRD測定結果においては、水酸化亜鉛(Zn(OH)₂)や炭酸亜鉛(ZnCO₃)のピークが検出されなかったものと考えている。

【0046】

本発明において、酸化亜鉛粒子の表面の少なくとも一部を各種化合物によって被覆しても良い。一例として、酸化アルミニウムなどのアルミニウム化合物、リン酸カルシウム、アパタイトなどのカルシウム化合物、酸化チタンなどのチタン化合物や、酸化ケイ素などのケイ素化合物等が挙げられる。それらの被覆によって、本発明の色特性の制御に加えて更なる色特性の制御を行うことも可能であるし、本発明の制御方法だけでは不可能な範囲にまで色特性を制御することも可能である。また必要に応じ光触媒能から塗装体に含まれる樹脂などを防御することも可能である。なお、被覆された酸化亜鉛粒子においても、酸化亜鉛粒子自体の一次粒子径が50nm以下であればよく、酸化亜鉛粒子が複数の酸化亜鉛粒子が凝集した凝集体から構成される場合、その凝集体の大きさが50nm以下であればよい。また、Zn-OH結合の比率の制御のための処理は、被覆前の酸化亜鉛粒子に対して行ってもよく、被覆後の酸化亜鉛粒子に対して行ってもかまわない。さらに被覆する処理を施すことによって、Zn-OH結合の比率を制御することも可能である。

【0047】

上記IR測定結果における波数100cm⁻¹から1200cm⁻¹のピークを波形分離した結果を実施例1-1について図5に、実施例1-4について図7に示す。なお、先の説明においては、IR測定結果の縦軸を透過率(%T)で示したが、波形分離は縦軸を吸光度として行ったために、図5、並びに図7においては縦軸を吸光度で示す。実施例1-1において、900cm⁻¹付近に波形分離されたピーク(Zn-OH結合1)、並びに1100cm⁻¹付近に波形分離されたピーク(Zn-OH結合2)は、いずれもZn-OH結合の振動に帰属されるピークであり、400cm⁻¹から500cm⁻¹付近に波形分離された2本のピークはいずれもZn-Oの振動に帰属されるピークである。また、実施例1-4においては、900cm⁻¹付近に波形分離されたピーク(Zn-OH結合1)は、Zn-OH結合の振動に帰属されるピークであり、400cm⁻¹から500cm⁻¹付近に波形分離された2本のピークはいずれもZn-Oの振動に帰属されるピークである。実施例1-4においては、実施例1-1で確認された1100cm⁻¹付近に波形分離されたピーク(Zn-OH結合2)は確認されていない。実施例1-4においては、これらのピークのうち1100cm⁻¹付近に波形分離されたピーク(Zn-OH結合2)は確認されていないので、図5に示した実施例1-1の酸化亜鉛粒子よりも、図7に示した実施例1-4で得られた酸化亜鉛粒子の方が、主に1100cm⁻¹付近に波形分離されたZn-OH結合のピーク(Zn-OH結合2)が小さくなることによって、Zn-OH結合のピークの総面積が、波形分離された全てのピークの総面積に対して小さいこと、すなわちZn-OH結合の比率が少ないことがわかる。本発明においては、Zn-OH結合の比率を算出する一例として、上記IR測定結果における波数100cm⁻¹から1200cm⁻¹のピークを波形分離し、波形分離された全てのピークの総面積に対する、900cm⁻¹付近および1100cm⁻¹付近に波形分離されたZn-OH結合の面積の総計より算出される面積比率(Zn-OH比率[%])をZn-OH結合の比率として示す。

【0048】

本発明においては、酸化亜鉛粒子に含まれる上記Zn-OH結合の比率を制御することによって、当該酸化亜鉛粒子の色特性を制御する酸化亜鉛粒子の製造方法であり、本発明の酸化亜鉛粒子の製造方法によって色特性を制御された酸化亜鉛粒子である。上記Zn-OH結合の比率は、一例としてIR測定結果より判断することができる。また、上記Zn

－OH結合の比率は、IR測定以外の方法で測定してもよく、一例としてX線光電子分光法（XPS）や、固体核磁気共鳴（固体NMR）、電子エネルギー損失分光法（EELS）などの方法が挙げられる。

【0049】

本発明においては、上記Zn－OH結合の比率（Zn－OH比率 [%]）を、好ましくは12%以下、より好ましくは11.2%以下に制御することによって、後述する酸化亜鉛粒子の波長780nmから2500nmの光線に対する平均反射率や、酸化亜鉛粒子を分散させた分散液における波長200nmから380nmの光線に対するモル吸光係数、並びに上記分散液における波長380nmから780nmの光線に対する透過率を向上でき、更に上記分散液におけるヘーズ値を低減できるために好ましい。

10

【0050】

モル吸光係数は、紫外可視吸収スペクトル測定における、吸光度と測定試料中の測定対象となる物質のモル濃度より、以下の式1にて算出可能である。

$$\varepsilon = A / (c \cdot l) \quad (\text{式1})$$

ここで、 ε は物質固有の定数で、モル吸光係数と言い、1cmの厚みをもつ1mol/Lの分散液の吸光度であるため、単位はL/(mol・cm)である。Aは紫外可視吸収スペクトル測定における吸光度であり、cは試料のモル濃度（mol/L）である。lは光が透過する長さ（光路長）（cm）であり、通常は紫外可視吸収スペクトルを測定する際のセルの厚みである。本発明においては、波長200nmから380nmの紫外線領域の光線を吸収する能力を示すために、波長200nmから380nmの測定波長領域における複数の波長領域におけるモル吸光係数の単純平均を算出し、平均モル吸光係数として評価した。

20

【0051】

本発明において、一次粒子径が50nm以下の酸化亜鉛粒子は、上記Zn－OH結合の比率が好ましくは12%以下の範囲において、Zn－OH結合の比率を低く制御することによって、上記平均モル吸光係数を高く制御することが可能である。本発明においては当該酸化亜鉛粒子を用いた塗布用酸化亜鉛粒子組成物における透明性や、紫外線吸収能、並びに美観や質感の向上や、意匠性を損なわないために、上記酸化亜鉛粒子を分散媒に分散させて得られた酸化亜鉛粒子分散液の波長200nmから380nmの光線に対する平均モル吸光係数が、500L/(mol・cm)以上であることが好ましく、650L/(mol・cm)以上であることがより好ましい。

30

【0052】

また、波長780nmから2500nmの光線に対する平均反射率とは、波長780nmから2500nmの波長領域における、各測定波長の反射率の単純平均値をいう。また、波長380nmから780nmの測定波長領域における複数の測定波長における透過率の単純平均を算出し、平均透過率として評価した。

【0053】

一次粒子径が50nm以下の酸化亜鉛粒子は、上記Zn－OH結合の比率が好ましくは12%以下の範囲において、Zn－OH結合の比率を低く制御することによって、上記波長780nmから2500nmの光線に対する平均反射率を高く制御することも可能である。本発明においては、特に耐候性を求められる塗料や塗装体において、太陽光に含まれる近赤外線反射特性による遮熱特性の向上のために、酸化亜鉛粒子の上記波長780nmから2500nmの光線に対する平均反射率が65%以上であることが好ましい。波長780nmから2500nmの光線に対する平均反射率が65%以上である酸化亜鉛粒子を含む塗布用組成物を例えば建物や乗り物、ガラスなどの塗装体に用いた場合、熱線遮蔽効果が高く、断熱性や室内の温度上昇の防止等に好適である。

40

【0054】

さらに、本発明の酸化亜鉛粒子は、Zn－OH比率を制御することによって、当該酸化亜鉛粒子の反射スペクトルにおける波長200nmから360nm付近の紫外線吸収領域が長波長側にシフトする特性であることが好ましい。それによって、紫外領域の光線を広

50

い範囲に渡って吸収できるため、人体に塗布する場合や、乗り物や建築物への塗装体とした場合、またはガラスに用いた場合など、紫外線遮蔽を目的とする塗布用組成物に用いる場合に好適な酸化亜鉛粒子及び酸化亜鉛粒子組成物となる。同様の理由により、当該酸化亜鉛粒子の透過スペクトルにおける波長200nmから360nm付近の紫外線吸収領域が長波長側にシフトする特性であることが好ましい。

【0055】

また本発明においては、上記酸化亜鉛粒子を分散媒に分散させて得られた酸化亜鉛粒子分散液の、波長330nmの光線に対する透過率が10%以下であり、波長380nmから780nmの光線に対する平均透過率が90%以上であることが好ましい。さらに当該分散液のヘーズ値が1%以下であることが好ましい。これにより、高い紫外線吸収能を示し、可視領域の光線については高い透過率と、ヘーズ値が低いために高い透明性を示すものとなる。そのような酸化亜鉛粒子を含む塗布用組成物は人体や塗装体に塗布した場合には、紫外線が直接に人体における皮膚や塗装体に含まれる樹脂等を分解することから防御し、可視光全域を透過しやすいことと並びに透明性が高いことから人体においては美観や質感、塗装体においては意匠性を損なわないために好適である。

なお、本発明において酸化亜鉛粒子に関する上記色特定やヘーズ値の測定にあっては、酸化亜鉛粒子をプロピレングリコール又は酢酸ブチルに分散させた分散液にて測定したものであり、この分散液における酸化亜鉛粒子の濃度は酸化亜鉛として0.011重量%とした。

但し、本発明の実施に際して、酸化亜鉛粒子を分散体組成物として実施する場合、実施する分散体組成物は、その用途や求められる性能や特性によって種々変更して実施することができることは、前述の通りである。

【0056】

後述する実施例に記載されたように、一次粒子径が50nmを超えた酸化亜鉛粒子にあっては、Zn-OH結合の比率を変化させても、上記平均モル吸光係数に略違いが見られず、一次粒子径が50nm以下の粒子と同等のZn-OH比率とした場合にあっては平均モル吸光係数を向上させることが難しい。本願発明者は、Zn-OH比率が、一次粒子径が50nm以下と非常に小さい場合において、色特性に影響を与えること、すなわち同量の酸化亜鉛粒子に対して表面積が増大された状態において、当該Zn-OH比率を制御することによって色特性を制御できるものであると考えている。

【実施例】

【0057】

以下、本発明について実施例を掲げて更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、以下の実施例における純水は、導電率が0.86 μ S/cm（測定温度：25℃）の純水を用いた。

【0058】

（TEM観察用試料作製）

実施例で得られた洗浄処理後の酸化亜鉛粒子のウェットケーキサンプルの一部をプロピレングリコールに分散させ、更にイソプロピルアルコール（IPA）で100倍に希釈した。得られた希釈液をコロジオン膜又はマイクログリッドに滴下して乾燥させて、TEM観察用試料とした。

【0059】

（透過型電子顕微鏡：TEM分析）

透過型電子顕微鏡（TEM）分析による酸化亜鉛粒子の観察には、透過型電子顕微鏡、JEM-2100（日本電子株式会社製）を用いた。観察条件としては、加速電圧を80kV、観察倍率を1万倍以上、好ましくは2万5千倍以上とした。TEMによって観察された酸化亜鉛粒子の最大外周間の距離より粒子径を算出し、100個の粒子について粒子径を測定した結果の平均値（平均一次粒子径）を算出した。

【0060】

（X線回折測定）

X線回折（XRD）測定には、粉末X線回折測定装置 EMPYREAN（スペクトリス株式会社 PANAlytical 事業部製）を使用した。測定条件は、測定範囲：10 から 100 [$^{\circ}$ 2 Theta] Cu 対陰極、管電圧 45 kV、管電流 40 mA、走査速度 0.3 $^{\circ}$ /min とした。各実施例で得られた酸化亜鉛粒子の乾燥粉体を用いて XRD 測定を行った。

【0061】

（FT-IR 測定）

FT-IR 測定には、フーリエ変換赤外分光光度計、FT/IR-6600（日本分光株式会社製）を用いた。測定条件は、窒素雰囲気下における ATR 法を用いて、分解能 4.0 cm^{-1} 、積算回数 1024 回である。赤外吸収スペクトルにおける波数 100 cm^{-1} から 1200 cm^{-1} のピークの波形分離は、上記 FT/IR-6600 の制御用ソフトに付属のスペクトル解析プログラムを用いて、残差二乗和が 0.01 以下となるようにカーブフィッティングした。実施例で得られ酸化亜鉛粒子の乾燥粉体を用いて測定した。

10

【0062】

（透過スペクトル、吸収スペクトル）

透過スペクトル、吸収スペクトルは、紫外可視近赤外分光光度計（製品名：V-770、日本分光株式会社製）を使用した。透過スペクトルの測定範囲、並びに吸収スペクトルの測定範囲は 200 nm から 800 nm とし、サンプリングレートを 0.2 nm、測定速度を低速として、酸化亜鉛粒子の乾燥粉体またはウェットケーキをプロピレングリコールに ZnO として 0.011 重量% の濃度になるように分散させた分散液を測定した。測定には、厚み 1 cm の液体用セルを用いた。モル吸光係数は、吸収スペクトルを測定後、測定結果から得られた吸光度と分散液の酸化亜鉛濃度より、各測定波長におけるモル吸光係数を算出し、横軸に測定波長、縦軸にモル吸光係数を記載したグラフとした。また、波長 200 nm から 380 nm の複数の測定波長におけるモル吸光係数を単純平均し、平均モル吸光係数を算出した。また、波長 380 nm から 780 nm の複数の測定波長における透過率を単純平均し、平均透過率を算出した。

20

【0063】

（反射スペクトル）

反射スペクトルは、測定範囲を 200 nm から 2500 nm とし、サンプリングレートを 2.0 nm、測定速度を中速、測定方式はダブルビーム測光方式として測定し、正反射と拡散反射とを測定する全反射測定を行った。また粉末を測定する際のバックグラウンド測定（ベースライン設定）には、標準白板（製品名：Spectralon（商標）、LabSphere 製）を使用した。各実施例で得られ酸化亜鉛粒子の乾燥粉体を用いて反射スペクトルを測定した。特定の波長領域について、複数の測定波長における反射率を単純平均し、平均反射率とした。

30

【0064】

（ヘーズ値測定）

ヘーズ値測定には、ヘーズ値メーター（型式 HZ-V3、スガ試験機製）を用いた。光学条件として JIS K 7136、JIS K 7361 に対応した、ダブルビーム方式で、光源として D65 光を使用した。測定は厚み 1 mm の液体用セルに透過スペクトル測定に用いた分散液と同じ分散液について測定した。

40

【0065】

（実施例 1-1）

高速回転式分散乳化装置であるクレアミックス（製品名：CLM-2.2S、エム・テクニック製）を用いて、酸化亜鉛原料液並びに酸化亜鉛析出溶媒を調製した。具体的には、表 1 の実施例 1 に示す酸化亜鉛原料液の処方に基づいて、酸化亜鉛原料液の各成分を、クレアミックスを用いて、調製温度 40 $^{\circ}\text{C}$ 、ローター回転数を 20000 rpm にて 30 分間攪拌することにより均質に混合し、酸化亜鉛原料液を調製した。また、表 1 の実施例 1 に示す酸化亜鉛析出溶媒の処方に基づいて、酸化亜鉛析出溶媒の各成分を、クレアミッ

50

クスを用いて、調製温度 45℃、ローターの回転数 15000 rpm にて 30 分間攪拌することにより均質に混合し、酸化亜鉛析出溶媒を調製した。なお、表 1 に記載の化学式や略記号で示された物質については、MeOH はメタノール（ゴードー製）、97 wt % H₂SO₄ は濃硫酸（キシダ化学製）、KOH は水酸化カリウム（日本曹達製）、ZnO は酸化亜鉛（関東化学製）を使用した。

【0066】

次に調製した酸化亜鉛原料液並びに酸化亜鉛析出溶媒を本願出願人による特許文献 7 に記載の流体処理装置を用いて混合した。ここで、特許文献 7 に記載の流体処理装置とは、同公報の図 1（A）に記載の装置であって、第 2 入部の開口部 d 20 がリング状ディスクである処理用面 2 の中央の開口を取り巻く同心円状の円環形状であるものである。具体的には、A 液として酸化亜鉛析出溶媒を第 1 導入部 d 1 から処理用面 1、2 間に導入し、処理用部 10 を回転数 1700 rpm で運転しながら、B 液として酸化亜鉛原料液を第 2 導入部 d 2 から処理用面 1、2 間に導入して、酸化亜鉛析出溶媒と酸化亜鉛原料液とを薄膜流体中で混合し、処理用面 1、2 間において、酸化亜鉛粒子を析出させ、酸化亜鉛粒子を含む流体（以下、酸化亜鉛粒子分散液）を流体処理装置の処理用面 1、2 間から吐出させた。吐出させた酸化亜鉛粒子分散液を、ビーカーに回収した。酸化亜鉛原料液の pH は、1.4 より高いものであり、酸化亜鉛析出溶媒の pH は 1 未満であった。

【0067】

表 2 に、流体処理装置の運転条件を示す。表 2 に示した A 液並びに B 液の導入温度（送液温度）と導入圧力（送液圧力）は、処理用面 1、2 間に通じる密封された導入路（第 1 導入部 d 1 並びに第 2 導入部 d 2）内に設けられた温度計と圧力計とを用いて測定したものであり、表 2 に示した A 液の導入温度は、第 1 導入部 d 1 内の導入圧力下における実際の A 液の温度であり、同じく B 液の導入温度は、第 2 導入部 d 2 内の導入圧力下における実際の B 液の温度である。

【0068】

pH 測定には、HORIBA 製の型番 D-51 の pH メーターを用いた。A 液及び B 液を流体処理装置に導入する前に、その pH を室温にて測定した。また、酸化亜鉛原料液と酸化亜鉛析出溶媒との混合直後の混合流体の pH を測定することは困難なため、同装置から吐出させ、ビーカーに回収した酸化亜鉛粒子分散液の pH を室温にて測定した。

【0069】

流体処理装置から吐出させ、ビーカーに回収した酸化亜鉛粒子分散液から、乾燥粉体とウェットケーキサンプルを作製した。作製方法は、この種の処理の常法に従ったもので、吐出された酸化亜鉛粒子分散液を回収し、酸化亜鉛粒子を沈降させて上澄み液を除去し、その後、純水 100 重量部とメタノール 100 重量部とを混合した混合液での洗浄と沈降とを繰り返し 3 回行い、その後に純水での洗浄と沈降とを繰り返し 3 回行うことで酸化亜鉛粒子を洗浄し、最終的に得られた酸化亜鉛粒子のウェットケーキの一部を 0.10 MPa G にて 25℃、20 時間乾燥させて乾燥粉体とした。残りをウェットケーキサンプルとした。

【0070】

【表 1】

		第1流体(A液の処方)				第2流体(B液の処方)					
実施例	1-1	酸化亜鉛析出溶媒	原料	[wt%]	原料	[wt%]	酸化亜鉛原料液	原料	[wt%]	原料	[wt%]
			MeOH	93.71	97wt%H ₂ SO ₄	6.29		ZnO	3.00	KOH	46.56
										純水	50.44

【0071】

【表 2】

		導入流量 [ml/min]		導入温度 (送液温度) [°C]		導入圧力 (送液圧力) [MPaG]		吐出液		平均一次 粒子径 [nm]
		A液	B液	A液	B液	A液	B液	pH	温度 [°C]	
実施例	1-1	575	50	28	28	0.106	0.112	13.66	24.1	9.4

【0072】

図1に実施例1-1で得られた酸化亜鉛粒子のTEM写真を示す。実施例1-1で得られた酸化亜鉛粒子は、一次粒子径が5nmから15nm程度であり、表4に記載したように平均一次粒子径が9.4nmであった。

10

【0073】

実施例1-1において得られた酸化亜鉛粒子について、酸化亜鉛粒子に含まれる官能基の変更処理として過酸化水素を作用させた。具体的には、実施例1-1で得られた酸化亜鉛粒子1重量部をプロピレングリコール99重量部(キシダ化学株式会社製)に投入し、高速回転式分散乳化装置であるクレアミックス(製品名:CLM-2.2S、エム・テック株式会社製)を用いて、25°C、ローター回転数2000rpmにて1時間分散処理し、分散液を調製した。上記酸化亜鉛粒子のプロピレングリコール分散液に過酸化水素水(関東化学製 純度:30.9%)を加えて上記高速回転式分散乳化装置を用いて、25°Cにて15分間分散処理した。得られた処理液を26,000G、15分の条件で遠心分離し、上澄み液を分離して沈降物を得た。その沈降物の一部を0.10MPaG、25°Cにて20時間乾燥させて乾燥粉体を得た。

20

【0074】

上記過酸化水素水の量を変更し、酸化亜鉛粒子に対する過酸化水素のモル比を変更して処理した。実施例1-2は酸化亜鉛粒子に対する過酸化水素のモル比(H_2O_2/ZnO [mol比])が0.01モル倍であり、実施例1-3は0.50モル倍、実施例1-4は1.00モル倍である。図2に実施例1-4で得られた酸化亜鉛粒子のTEM写真を示す。実施例1-4で得られた酸化亜鉛粒子についても、一次粒子径が5nmから15nm程度であり、平均一次粒子径が9.5nmであった。

30

【0075】

図3に、実施例1-1で得られた酸化亜鉛粒子のXRD測定結果を示す。図3に見られるように、XRD測定結果において、酸化亜鉛(ZnO)に由来するピークのみが検出された。また実施例1-2から1-4におけるXRD測定の結果についても、図3のように酸化亜鉛に由来するピークしか検出されなかった。

【0076】

図4に、実施例1-1並びに実施例1-4で得られた酸化亜鉛粒子のATR法にて測定したFT-IR測定結果を示す(以下、単にIR測定と略す)。実施例1-4で得られた酸化亜鉛粒子のIR測定結果は、実施例1-1で得られた酸化亜鉛粒子のIR測定結果に比べて、 $Zn-OH$ 結合に由来する 750 cm^{-1} 付近から 1200 cm^{-1} 付近のブロードなピーク並びに $Zn-OH$ 結合が二酸化炭素と反応することによって生じる 1300 cm^{-1} 付近から 1500 cm^{-1} 付近のピークが小さくなったように見られた。

40

【0077】

上記IR測定結果における波数 100 cm^{-1} から 1200 cm^{-1} のピークを波形分離した結果を、実施例1-1について図5に、実施例1-2について図6に、実施例1-4について図7に示す。 $Zn-OH$ 結合に波形分離されたピークにおいて、実施例1-2、実施例1-4においては、実施例1-1で確認された 1100 cm^{-1} 付近に波形分離されたピーク($Zn-OH$ 結合2)が確認されていないことから、主に 1100 cm^{-1} 付近に波形分離されたピーク($Zn-OH$ 結合2)が小さくなり $Zn-OH$ 結合の比率が小さくなったことがわかる。表3に酸化亜鉛粒子に対する過酸化水素のモル比(H_2O_2

50

／ZnO[mol比]）、並びに得られた酸化亜鉛粒子の平均一次粒子径、並びにZn－OH比率を示す。表3に見られるように、酸化亜鉛粒子を過酸化水素によって処理することで、Zn－OH比率を制御することが可能であることがわかった。

【0078】

図8に実施例1－1から実施例1－4で得られた酸化亜鉛粒子をプロピレングリコールに分散させた分散液の波長200nmから780nmのモル吸光係数のグラフを、表3に波長200nmから380nmにおける平均モル吸光係数を示す。図8、表3に見られるように、Zn－OH比率を制御することによって、波長200nmから380nmにおける平均モル吸光係数を制御できることがわかった。

【0079】

図9に実施例1－1から実施例1－4で得られた酸化亜鉛粒子の波長200nmから2500nmの光線に対する反射スペクトル測定結果、表3に、波長780nmから2500nmにおける平均反射率を示す。図9、表3に見られるように、Zn－OH比率を制御することによって、波長780nmから2500nmにおける平均反射率を制御できることがわかった。

【0080】

図10に実施例1－1から実施例1－4で得られた酸化亜鉛粒子をプロピレングリコールにZnOとして0.011重量%の濃度で分散させた分散液の透過スペクトルを示す。Zn－OH比率が低くなるに伴って、200nmから360nm付近の紫外線吸収領域が長波長側にシフトする傾向が見られた。Zn－OH比率を制御することによって、紫外線遮蔽を目的とする塗布用組成物に用いる場合に好適な酸化亜鉛粒子を製造することが可能であることがわかった。表3に波長330nmの光線に対する透過率並びに波長380nmから780nmにおける平均透過率並びにヘーズ値を示す。実施例1－1～1－4の全てについて、波長330nmに光線に対する透過率は10%以下であり、波長380nmから780nmにおける平均透過率は90%以上であり、ヘーズ値が1%以下であった。

【0081】

【表3】

実施例	1-1	1-2	1-3	1-4
平均一次粒子径[nm]	9.4	9.5	9.5	9.6
H ₂ O ₂ ／ZnO[mol比]	0.00	0.01	0.50	1.00
Zn-OH比率[%]	11.8	9.0	8.3	8.2
平均モル吸光係数 [L／(cm・mol)] (200-380nm)	615	723	739	744
平均反射率[%] (780-2500nm)	68.3	72.4	74.8	75.3
透過率[%] (330nm)	7.0	7.5	7.4	7.4
平均透過率[%] (380-780nm)	96.4	96.5	97.0	96.9
ヘーズ値[%]	0.02	0.02	0.04	0.02

【0082】

(実施例2)

実施例1－1で得られた酸化亜鉛粒子を、酸化亜鉛粒子に含まれる官能基の変更処理として、電気炉を用いた熱処理を行った。熱処理条件は、実施例1－1：未処理、実施例2－1：100℃、実施例2－2：200℃、実施例2－3：300℃であり、熱処理時間は各熱処理温度において、30分間である。図11に実施例2－2で得られた酸化亜鉛粒子のTEM写真を示す。実施例2－2で得られた酸化亜鉛粒子は、一次粒子径が5nmから20nm程度であり、平均一次粒子径が10.4nmであった。また、実施例2－1で得られた酸化亜鉛粒子の平均一次粒子径は9.5nmであり、実施例2－3の平均一次粒

10

20

30

40

50

子径は9.6 nmであった。

【0083】

図12に、実施例1-1並びに実施例2-2で得られた酸化亜鉛粒子のATR法にて測定したFT-IR測定結果を示す（以下、単にIR測定と略す）。実施例2-2で得られた酸化亜鉛粒子における上記IR測定結果における波数 100 cm^{-1} から 1200 cm^{-1} のピークを波形分離した結果を図13に示す。図5に示した実施例1-1の酸化亜鉛粒子に比べて、図13に示した実施例2-2で得られた酸化亜鉛粒子の方が、Zn-OH結合のピークの総面積が、波形分離された全てのピークの総面積に対して小さいこと、すなわちZn-OH結合の比率が小さいことがわかる。

【0084】

図14に実施例1-1及び実施例2-1から実施例2-3で得られた酸化亜鉛粒子をプロピレングルコールに分散させた分散液の波長200 nmから780 nmのモル吸光係数のグラフを、表4に、波長200 nmから380 nmの光線に対する平均モル吸光係数を示す。図14、表4に見られるように実施例1-1、2-1、2-2、2-3の順にZn-OH比率が小さくなるに伴って、波長200 nmから380 nmの領域における平均モル吸光係数が向上していることがわかる。

【0085】

【表4】

実施例	1-1	2-1	2-2	2-3
Zn-OH比率[%]	11.8	8.7	5.3	1.4
平均モル吸光係数 [L/(cm・mol)] (200-380nm)	615	726	902	965

【0086】

表4、図14に見られるように、酸化亜鉛粒子のZn-OH結合の比率（Zn-OH比率）が12%以下の範囲において、Zn-OH比率が小さくなるに従って、波長200 nmから380 nmの光線に対する平均モル吸光係数が大きくなることがわかった。

【0087】

図15に実施例1-1及び実施例2-1から実施例2-3で得られた酸化亜鉛粒子の波長200 nmから2500 nmの光線に対する反射スペクトル測定結果を、図16に各実施例の上記IRスペクトルによって算出したZn-OH比率に対する、近赤外領域である波長780 nmから2500 nmの光線に対する平均反射率のグラフを示す。

【0088】

図17に実施例1-1及び実施例2-1から実施例2-3で得られた酸化亜鉛粒子粉末の波長200 nmから780 nmの光線に対する反射スペクトル測定結果を示す。図17に見られるようにZn-OH比率が低くなるに伴って、200 nmから360 nm付近の紫外線吸収領域が長波長側にシフトする傾向が見られた。表5に、実施例1-1及び実施例2-1から実施例2-3で得られた酸化亜鉛粒子の、波長780 nmから2500 nmの光線に対する平均反射率、並びに同実施例にて得られた酸化亜鉛粒子をプロピレングリコールにZnOとして0.011重量%の濃度で分散させた分散液の透過スペクトルにおける波長330 nmにおける透過率並びに波長380 nmから780 nmの光線に対する複数の測定波長における透過率を単純平均して算出した平均透過率、並びにヘーズ値を示す。

【0089】

【表 5】

実施例	1-1	2-1	2-2	2-3
Zn-OH比率[%]	11.8	8.7	5.3	1.4
平均反射率[%] (780-2500nm)	68.3	74.1	79.8	82.7
透過率[%] (330nm)	7.0	7.5	6.9	7.4
平均透過率[%] (380-780nm)	96.4	97.0	96.5	96.5
ヘーズ値[%]	0.02	0.02	0.03	0.04

10

【0090】

図15、図16並びに表5に見られるように、Zn-OH比率が低くなるに伴って、波長780nmから2500nmの光線に対する平均反射率が向上する傾向が見られた。実施例1-1及び実施例2-1から実施例2-3で得られた酸化亜鉛粒子については、波長780nmから2500nmの近赤外領域の光線に対する平均反射率は65%以上であり、また同酸化亜鉛粒子分散液の透過率が波長330nmの光線に対して10%以下であるにも関わらず、波長380nmから780nmの光線に対する平均透過率が90%以上であった。さらにヘーズ値が0.02%から0.04%と非常に低い値を示した。

【0091】

(比較例1)

20

一次粒子径が150nmから300nmである、酸化亜鉛粒子（関東化学製 特級 3N5）についてZn-OH結合の比率を変化させた。図18に比較例1のTEM写真を示す。酸化亜鉛粒子に含まれる官能基の変更処理として、電気炉を用いた熱処理を行った。熱処理条件は、比較例1-1：未処理、比較例1-2：100℃、比較例1-3：300℃であり、熱処理時間は各熱処理温度において、30分間である。表6に、比較例1-1から1-3の酸化亜鉛粒子について、Zn-OH比率と実施例1-1及び実施例2-1と同様にプロピレングリコールに分散させて得られた分散液における波長200nmから380nmの光線に対する平均モル吸光係数、同実施例にて得られた酸化亜鉛粒子をプロピレングリコールにZnOとして0.011重量%の濃度で分散させた分散液の透過スペクトルにおける波長330nmにおける透過率、波長380nmから780nmの光線に対する平均透過率、並びにヘーズ値を示す。表6に見られるように、一次粒子径が50nmを超えた酸化亜鉛粒子の場合においては、Zn-OH結合の比率を変化させても、上記平均モル吸光係数、透過率並びにヘーズ値に略違いが見られず、紫外線吸収能が低く、透明性が低いものであった。また、特に比較例1-1と実施例2-3との対比において、比較例1-1は、一次粒子径が50nm以下の実施例2-3で得られた酸化亜鉛粒子と同等のZn-OH比率であるにも関わらず、上記波長200nmから380nmの波長領域における平均モル吸光係数が低いことがわかる。本発明においては、Zn-OH比率が、一次粒子径が50nm以下と小さい場合に色特性に影響を与えること、すなわち同量の酸化亜鉛粒子に対して表面積が増大された状態において、当該Zn-OH比率を制御することによって色特性を制御できるものと考えられた。また、比較例1-1の平均一次粒子径は228nmであり、比較例1-2の平均一次粒子径は228nmであり、比較例1-3の平均一次粒子径は225nmであった。

30

40

【0092】

【表 6】

比較例	1-1	1-2	1-3
Zn-OH比率[%]	1.6	0.8	0.2
平均モル吸光係数 [L/(cm・mol)] (200-380nm)	196	197	199
透過率[%] (330nm)	15.1	15.6	15.3
平均透過率[%] (380-780nm)	65.1	66.4	66.5
ヘーズ値[%]	3.68	3.81	3.78

10

【0093】

(比較例2)

実施例1-1で得られた酸化亜鉛粒子について、酸化亜鉛粒子に含まれる官能基の変更処理として、電気炉を用いた熱処理を行った。熱処理条件は、400℃(比較例2-1)、600℃(比較例2-2)であり、熱処理時間は各熱処理温度において、30分間である。これらの熱処理条件にて処理した酸化亜鉛粒子のTEM写真を図19(比較例2-1)、図20(比較例2-2)に示す。図19、図20に示すように酸化亜鉛粒子同士の明らかな融着が見られ、一次粒子径が50nmを超えるものであった。表7に、比較例2-1、比較例2-2で得られた酸化亜鉛粒子のZn-OH比率と同酸化亜鉛粒子をプロピレングリコールに分散させて得られた分散液における波長200nmから380nmの光線に対する平均モル吸光係数、同実施例にて得られた酸化亜鉛粒子をプロピレングリコールにZnOとして0.011重量%の濃度で分散させた分散体の透過スペクトルにおける波長330nmにおける透過率、波長380nmから780nmの光線に対する平均透過率、並びにヘーズ値を示す。

20

【0094】

【表 7】

比較例	2-1	2-2
Zn-OH比率[%]	0.6	0.2
平均モル吸光係数 [L/(cm・mol)] (200-380nm)	239	237
透過率[%] (330nm)	13.2	13.1
平均透過率[%] (380-780nm)	66.4	64.9
ヘーズ値[%]	2.35	2.39

30

【0095】

表7に見られるように、比較例1と同様に、一次粒子径が50nmを超えた酸化亜鉛粒子の場合においては、Zn-OH結合の比率を変化させても、上記平均モル吸光係数、透過率並びにヘーズ値に略違いが見られず、紫外線吸収能が低く、透明性が低いものであった。

40

【0096】

(実施例3)

実施例3においては、酸化亜鉛析出溶媒と酸化亜鉛原料液の処方並びに第一流体と第二流体の送液条件を表8、表9の条件に変更した以外は、実施例1-1と同じ方法にて酸化亜鉛粒子を作製した。なお、表8に記載の化学式や略記号で示された物質については、Zn(NO₃)₂・6H₂Oは硝酸亜鉛六水和物(キシダ化学製)、EGはエチレングリコール(三菱化学製)、NaOHは水酸化ナトリウム(関東化学製)を使用した。酸化亜鉛原料液のpHは、3.58(測定温度:19.7℃)であり、酸化亜鉛析出溶媒のpHは

50

14より高いものであった。

【0097】

【表8】

		第1流体(A液の処方)				第2流体(B液の処方)			
実施例	3	酸化亜鉛原料液	原料	[wt%]	原料	[wt%]	酸化亜鉛析出溶媒	原料	[wt%]
			Zn(NO ₃) ₂ ・6H ₂ O	3.0	EG	97.0		NaOH	9.00
								純水	91.0

【0098】

【表9】

		導入流量 [ml/min]		導入温度 (送液温度) [°C]		導入圧力 (送液圧力) [MPaG]		吐出液		平均一次 粒子径 [nm]
実施例	3-1	A液	B液	A液	B液	A液	B液	pH	温度 [°C]	
		400	42	137	90	0.105	0.114	11.06	31.2	8.4
	3-2	400	41	137	90	0.107	0.113	10.8	31.7	8.6
	3-3	400	40	137	90	0.108	0.115	7.52	30.9	8.9
	3-4	400	39	137	90	0.106	0.116	6.73	31.4	8.8
	3-5	400	42	106	60	0.105	0.112	11.12	28.5	9.1
	3-6	400	42	50	40	0.104	0.115	11.09	30.6	9.3
	3-7	400	42	25	25	0.103	0.111	11.08	29.9	9.2

【0099】

実施例3-1から実施例3-7で得られた酸化亜鉛粒子について、実施例1-1から実施例1-4と同様の分析方法によって得られたZn-OH比率、波長200nmから380nmにおける平均モル吸光係数、波長780nmから2500nmにおける平均反射率、波長330nmの光線に対する透過率並びに波長380nmから780nmにおける平均透過率並びにヘーズ値を実施例1-1の結果と共に示す。また、図25に実施例3-1で得られた酸化亜鉛粒子のTEM写真を示す。

【0100】

【表10】

実施例	1-1	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7
Zn-OH比率[%]	11.8	10.4	9.5	7.9	7.5	10.6	11.1	11.6
平均モル吸光係数 [L/(cm・mol)] (200-380nm)	615	686	708	759	784	671	661	643
平均反射率[%] (780-2500nm)	68.3	70.9	71.3	76.4	77.1	70.0	69.8	69.2
透過率[%] (330nm)	7.0	7.4	7.1	6.8	7.5	7.9	6.9	7.1
平均透過率[%] (380-780nm)	96.4	97.1	96.9	97.4	97.6	98.1	97.1	97.6
ヘーズ値[%]	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03	0.04	0.04	0.04

【0101】

表10に見られるように、酸化亜鉛粒子を作製する際の酸化亜鉛原料液や酸化亜鉛析出溶媒の処方、送液温度、並びに酸化亜鉛原料液や酸化亜鉛析出溶媒のpHを変更することによって、Zn-OH比率を制御することが可能であり、Zn-OH比率を制御することによって、波長200nmから780nmにおける平均モル吸光係数並びに波長780nmから2500nmにおける平均反射率を制御できることがわかった。また、実施例3-1～3-7全てについて、波長330nmに光線に対する透過率は10%以下であり、波長380nmから780nmにおける平均透過率は90%以上であり、ヘーズ値が1%以下であった。

【0102】

10

20

30

40

50

(実施例 4)

実施例 4 においては、実施例 3-1 において、流体処理装置から吐出させ、ビーカーに回収した pH が 11.06 の酸化亜鉛粒子分散液を 140℃または 180℃にて攪拌しながら保持した以外は実施例 3-1 と同じ方法にて酸化亜鉛粒子を作製した。表 11 に、保持温度、保持時間、並びに得られた酸化亜鉛粒子の平均一次粒子径、Zn-OH 比率と波長 200nm から 380nm における平均モル吸光係数、波長 780nm から 2500nm における平均反射率、波長 330nm の光線に対する透過率並びに波長 380nm から 780nm における平均透過率並びにヘーズ値を実施例 3-1 の結果と共に示す。

【0103】

【表 11】

実施例	3-1	4-1	4-2	4-3	4-4
平均一次粒子径[nm]	8.4	8.6	8.5	8.4	8.6
保持温度[℃]	0	140	140	140	180
保持時間[min]	-	20	40	60	20
Zn-OH 比率[%]	10.4	9.9	8.1	6.7	10.1
平均モル吸光係数 [L/(cm・mol)] (200-380nm)	686	704	754	814	691
平均反射率[%] (780-2500nm)	70.9	71.2	75.4	78.4	71.1
透過率[%] (330nm)	7.4	7.5	8.1	6.9	7.6
平均透過率[%] (380-780nm)	97.1	97.6	97.4	96.9	97.4
ヘーズ値[%]	0.02	0.03	0.03	0.02	0.03

【0104】

表 11 に見られるように、酸化亜鉛粒子を液中において酸化亜鉛粒子に含まれる官能基の変更処理をすることによっても、Zn-OH 比率を制御することが可能であり、Zn-OH 比率を制御することによって、波長 200nm から 780nm における平均モル吸光係数並びに波長 780nm から 2500nm における平均反射率を制御できることがわかった。また、実施例 4-1～4-4 の全てについて、波長 330nm の光線に対する透過率は 10% 以下であり、波長 380nm から 780nm における平均透過率は 90% 以上であり、ヘーズ値が 1% 以下であった。

【0105】

(比較例 3)

比較例 3 においては、実施例 4 における保持温度を 180℃、保持時間を 40min (比較例 3-1)、60min (比較例 3-2) とした条件である。表 12 に、保持における温度、時間、並びに得られた酸化亜鉛粒子の平均一次粒子径、Zn-OH 比率と波長 200nm から 380nm における平均モル吸光係数、波長 780nm から 2500nm における平均反射率、波長 330nm の光線に対する透過率並びに波長 380nm から 780nm における平均透過率並びにヘーズ値を示す。

【0106】

【表 1 2】

比較例	3-1	3-2
平均一次粒子径[nm]	8.3	8.9
保持温度[°C]	180	180
保持時間[min]	40	60
Zn-OH比率[%]	12.3	12.9
平均モル吸光係数 [L/(cm・mol)] (200-380nm)	491	465
平均反射率[%] (780-2500nm)	63.2	62.1
透過率[%] (330nm)	11.6	12.1
平均透過率[%] (380-780nm)	84.4	83.9
ヘーズ値[%]	1.12	1.16

10

【0107】

表 1 2に見られるように、pHが11.06の酸化亜鉛粒子分散液の保持温度を180℃、保持時間を40minまたは60minとした場合には、Zn-OH比率が高くなり、それに伴って、平均モル吸光係数、平均反射率が低下した。また、当該酸化亜鉛粒子分散液の透過率が低下し、ヘーズ値が高くなったため、明らかな濁りが見られた。プロピレングリコール中のpHが強塩基性の条件において、180℃の高温にて長時間の処理を行うことによって、酸化亜鉛粒子の表面に水酸基が供給され、Zn-OH結合比率が高くなったものと考えられる。

20

【0108】

(実施例5)

実施例5-1においては、実施例3-1で得られた酸化亜鉛粒子に含まれるZn-OH結合の水酸基とアセチル基とを反応させて、酸化亜鉛粒子にエステル結合を付与した。具体的には、実施例3-1で得られた酸化亜鉛粒子に、エステル結合を付与するために、以下の操作を行った。まず実施例3-1で得られた1重量部の酸化亜鉛粒子を99重量部のプロピレングリコール(キシダ化学株式会社製)に投入し、高速回転式分散乳化装置であるクレアミックス(製品名:CLM-2.2S、エム・テック株式会社製)を用いて、25℃、ローター回転数20000rpmにて1時間分散処理し、分散液を調製した。上記酸化亜鉛粒子のプロピレングリコール分散液に1重量部の酸化亜鉛粒子に対して0.5重量部のピリジン(関東化学株式会社製)を加えて上記高速回転式分散乳化装置を用いて、25℃にて15分間分散処理し、その後0.3重量部の無水酢酸(キシダ化学株式会社製)を投入し、上記高速回転式分散乳化装置を用いて、25℃、ローター回転数20000rpmにて1時間分散処理した。得られた処理液を26,000G、15分の条件で遠心分離し、上澄み液を分離して沈降物を得た。その沈降物の一部を-0.10MPaG、25℃にて20時間乾燥させて乾燥粉体を得た。TEM観察の結果、実施例5-1で得られた酸化亜鉛粒子は、図25に示す実施例3-1で得られた酸化亜鉛粒子と略同様の粒子であることを確認した。

30

40

【0109】

図21には、実施例3-1及び実施例5-1で得られた酸化亜鉛粒子のFT-IRスペクトル(赤外吸収スペクトル)測定結果を示す。実施例3-1で得られた酸化亜鉛粒子については、波数750cm⁻¹付近から1200cm⁻¹付近にZn-OH結合に由来するピークが見られた。また、実施例3-1で得られた酸化亜鉛粒子にエステル結合を付与した実施例5-1で得られた酸化亜鉛粒子のFT-IR測定結果から、実施例3-1で得られた酸化亜鉛粒子のFT-IR測定結果に見られた波数750cm⁻¹付近から1200cm⁻¹付近のZn-OH結合に由来するピークが小さくなり、1450cm⁻¹付近

50

と 1600 cm^{-1} 付近に新規なピークが検出された。実施例 3-1 で得られた酸化亜鉛粒子に含まれる Zn-OH 結合の水酸基とアセチル基とが反応してエステル結合を生じ、酸化亜鉛粒子にアセトキシリル基 ($\text{CH}_3\text{COO-}$) を付与されたと考えられる。また、実施例 5-2 にて、ピリジンと無水酢酸を投入し、上記高速回転式分散乳化装置を用いて、 25°C 、ローター回転数 20000 rpm にて 1 時間分散処理した工程における、分散処理時間を 2 時間とした以外は全て実施例 5-1 と同じ条件として、 Zn-OH 結合の比率を制御した酸化亜鉛粒子を作製した。

【0110】

表 13 に、実施例 5-1 並びに実施例 5-2 で得られた酸化亜鉛粒子の平均一次粒子径、 Zn-OH 比率と波長 200 nm から 380 nm における平均モル吸光係数、波長 780 nm から 2500 nm における平均反射率、波長 330 nm の光線に対する透過率並びに波長 380 nm から 780 nm における平均透過率並びにヘーズ値を実施例 3-1 の結果と共に示す。なお、実施例 5-1、実施例 5-2 で作製した酸化亜鉛粒子の透過率、モル吸光係数については、分散媒を実施例 1 から実施例 4 で用いていたプロピレングリコールから酢酸ブチルに変更して測定した。

【0111】

【表 13】

実施例	3-1	5-1	5-2
平均一次粒子径[nm]	8.4	8.5	8.5
Zn-OH比率[%]	10.4	4.3	2.5
平均モル吸光係数 [L/(cm・mol)] (200-380nm)	686	912	934
平均反射率[%] (780-2500nm)	70.9	80.5	81.2
透過率[%] (330nm)	7.4	8.2	8.4
平均透過率[%] (380-780nm)	97.1	95.9	96.1
ヘーズ値[%]	0.02	0.05	0.05

【0112】

表 13 に見られるように、酸化亜鉛粒子を液中において酸化亜鉛粒子に含まれる官能基の変更処理をすることによっても、 Zn-OH 比率を制御することが可能であり、 Zn-OH 比率を制御することによって、波長 200 nm から 780 nm における平均モル吸光係数並びに波長 780 nm から 2500 nm における平均反射率を制御できることがわかった。また、実施例 5-1 及び 5-2 について、波長 330 nm に光線に対する透過率は 10% 以下であり、波長 380 nm から 780 nm における平均透過率は 90% 以上であり、ヘーズ値が 1% 以下であった。

【0113】

(実施例 6)

実施例 6-1 として、特開 $2009-112892$ 号公報に記載の装置並びに A 液（酸化亜鉛原料液）、B 液（酸化亜鉛析出溶媒）の混合・反応方法を用いた以外は、実施例 1-1 と同じ条件とすることで酸化亜鉛粒子を作製した。ここで、特開 $2009-112892$ 号公報の装置とは、同公報の図 1 に記載の装置を用い、攪拌槽の内径が 80 mm 、攪拌具の外端と攪拌槽の内周側面と間隙が 0.5 mm 、攪拌羽根の回転数は 7200 rpm とした。また、攪拌槽に A 液を導入し、攪拌槽の内周側面に圧着された A 液からなる薄膜中に B 液を加えて混合し反応させた。TEM 観察の結果、一次粒子径が 30 nm 程度の酸化亜鉛粒子が観察された。

【0114】

実施例 6-1 で得られた酸化亜鉛粒子を、酸化亜鉛粒子に含まれる官能基の変更処理と

して、電気炉を用いた熱処理を行った。熱処理条件は、実施例 6-1：未処理、実施例 6-2：100℃、実施例 6-3：200℃、実施例 6-4：300℃であり、熱処理時間は各熱処理温度において、30分間である。表 14 に、実施例 6-1 から実施例 6-4 で得られた酸化亜鉛粒子の平均一次粒子径、Zn-OH 比率と波長 200 nm から 380 nm における平均モル吸光係数、波長 780 nm から 2500 nm における平均反射率、波長 330 nm の光線に対する透過率並びに波長 380 nm から 780 nm における平均透過率並びにヘーズ値を実施例 3-1 の結果と共に示す。なお、実施例 6-1 から実施例 6-4 で作製した酸化亜鉛粒子の透過率、モル吸光係数については、実施例 1 から実施例 4 と同様にプロピレングリコールを分散媒に用いて測定した。

【0115】

【表 14】

実施例	6-1	6-2	6-3	6-4
平均一次粒子径[nm]	35.6	36.4	35.8	35.9
Zn-OH比率[%]	11.2	9.2	4.8	1.0
平均モル吸光係数 [L/(cm・mol)] (200-380nm)	651	718	909	972
平均反射率[%] (780-2500nm)	69.4	71.9	80.2	83.2
透過率[%] (330nm)	8.6	8.8	9.1	9.2
平均透過率[%] (380-780nm)	92.1	93.1	92.4	93.3
ヘーズ値[%]	0.29	0.31	0.35	0.39

【0116】

表 14 に見られるように、実施例 1 から実施例 5 とは異なる装置を用いて作製した酸化亜鉛粒子を用いた場合であっても、当該一次粒子径が 50 nm 以下の酸化亜鉛粒子に含まれる官能基の変更処理をすることによって、Zn-OH 比率を制御することが可能であり、Zn-OH 比率を制御することによって、波長 200 nm から 780 nm における平均モル吸光係数並びに波長 780 nm から 2500 nm における平均反射率を制御できることがわかった。また、実施例 6-1 ～ 6-4 の全てについて、波長 330 nm に光線に対する透過率は 10 % 以下であり、波長 380 nm から 780 nm における平均透過率は 90 % 以上であり、ヘーズ値が 1 % 以下であった。

【0117】

(比較例 4)

比較例 4-1 として、攪拌具の外端と攪拌槽の内周面と間隙が 1 mm、攪拌羽根の回転数を実施例 6 の回転数の 3 分の 1 となるように (2400 rpm) とした以外は実施例 6-1 と同じ方法にて酸化亜鉛粒子を作製した。TEM 観察の結果、一次粒子径が 70 nm 程度の酸化亜鉛粒子が観察された。

【0118】

比較例 4-1 で得られた酸化亜鉛粒子を、酸化亜鉛粒子に含まれる官能基の変更処理として、電気炉を用いた熱処理を行った。熱処理条件は、比較例 4-1：未処理、比較例 4-2：100℃、比較例 4-3：200℃であり、熱処理時間は各熱処理温度において、30分間である。表 15 に、比較例 4-1 から比較例 4-3 で得られた酸化亜鉛粒子の平均一次粒子径、Zn-OH 比率と波長 200 nm から 380 nm における平均モル吸光係数、波長 780 nm から 2500 nm における平均反射率、波長 330 nm の光線に対する透過率並びに波長 380 nm から 780 nm における平均透過率並びにヘーズ値を示す。なお、比較例 4-1 から比較例 4-2 で作製した酸化亜鉛粒子の透過率、モル吸光係数については、実施例 1 から実施例 4 と同様にプロピレングリコールを分散媒に用いて測定した。

【 0 1 1 9 】

【表 1 5】

比較例	4-1	4-2	4-3
平均一次粒子径[nm]	71.6	71.6	71.9
Zn-OH比率[%]	8.1	6.4	3.1
平均モル吸光係数 [L/(cm・mol)] (200-380nm)	431	443	451
平均反射率[%] (780-2500nm)	56.9	57.3	58.1
透過率[%] (330nm)	10.9	11.2	11.4
平均透過率[%] (380-780nm)	84.6	84.9	83.1
ヘーズ値[%]	1.14	1.16	1.36

10

【 0 1 2 0 】

表 1 5に見られるように、一次粒子径が 5 0 n m から 1 0 0 n m の酸化亜鉛粒子については、Z n - O H 比率を変化させても、波長 2 0 0 n m から 7 8 0 n m における平均モル吸光係数並びに波長 7 8 0 n m から 2 5 0 0 n m における平均反射率大きく変化しないことがわかった。また、比較例 4 - 1 ~ 比較例 4 - 3 の条件について、波長 3 3 0 n m に光線に対する透過率は 1 0 % 以上となり、波長 3 8 0 n m から 7 8 0 n m における平均透過率は 9 0 % 未満となり、さらにヘーズ値が 1 % を超えるものであった。

20

【 0 1 2 1 】

(実施例 7)

実施例 3 - 1 において、流体処理装置から吐出させ、ビーカーに回収した酸化亜鉛粒子分散液を図 2 2 に示した分散液改質装置 1 0 0 を用いて処理した以外は実施例 3 - 1 と同じ方法にて酸化亜鉛粒子を作製した。上述の分散装置と濾過膜とを連続させた装置の一例が、分散液改質装置 1 0 0 である。図 2 2 の分散液改質装置 1 0 0 は、酸化亜鉛粒子分散液より、不純物を除去し、酸化亜鉛粒子分散液の p H 並びに導電率を調整するに際して本発明の実施の形態に係る Z n - O H 結合の比率の制御を実施するために用いることができる装置の代表例である。具体的には、分散液改質装置 1 0 0 は、分散処理装置 1 1 0 と濾過膜を備えた除去部 1 2 0 と収容容器 1 3 0 とを備え、これらが配管システムで接続されている。分散処理装置 1 1 0 は、分散用容器 1 0 1 と、これに敷設された分散機 1 0 2 とを主たる構成要素として備える。

30

実施例 3 - 1 において流体処理装置から吐出させ、ビーカーに回収した酸化亜鉛粒子分散液を酸化亜鉛粒子分散液 L 1 として収容容器 1 3 0 に投入しポンプ 1 0 4 の運転を開始することで、酸化亜鉛粒子分散液 L 1 を分散用容器 1 0 1 に供給する。ポンプ 1 0 4 によって送液された酸化亜鉛粒子分散液 L 1 は、分散用容器 1 0 1 内を満たしてオーバーフローし、クロスフロー用洗浄液 L 2 を通液された濾過膜を備えた除去部 1 2 0 に送液されて濾過される。濾過後の不純物を含む洗浄液 L 3 の一部はクロスフロー用洗浄液 L 2 と共に排出され、残りは酸化亜鉛粒子分散液と共に再び収容容器 1 3 0 に投入される。なお、収容容器 1 3 0 には分散液の濃度を均一にするための攪拌機 2 0 0 を備えた方が好適である。収容容器 1 3 0 に再び投入された酸化亜鉛粒子分散液は、分散用容器 1 0 1 に供給され、上記の分散と不純物除去とが連続的且つ繰り返行われる。

40

【 0 1 2 2 】

図 2 2 に記載の原理の装置を用いて酸化亜鉛粒子分散液を改質処理することによって、酸化亜鉛粒子分散液中に含まれる酸化亜鉛粒子の凝集体中の不純物を上記分散液中に放出させた後に、時間が経過するに従って再凝集が進行する前に、すなわちより多くの不純物が上記分散液の液体中に存在している間に、不純物を除去することができ、酸化亜鉛粒子が均一に分散した状態において個々の酸化亜鉛粒子に対して厳密な Z n - O H 結合の比率

50

を制御するために効果的である。

【0123】

表16に、図22の分散液改質装置100を用いてZn-OH結合の比率を制御した条件を示す。

【0124】

まず図22に示す収容容器130に15kgの純水(表16:(1)、pH 5.86(測定温度:23.2℃)、導電率 0.82 μS/cm(測定温度23.3℃))を投入し、ポンプ104の運転を開始することで純水を、分散機102(表16:(2)、高速回転式分散乳化装置であるクレアミックス、製品名:CLM-2.2S、ローター:R1、スクリーン:S0.8-48、エム・テック製)を敷設された分散用容器101に供給した。ポンプ104によって送液された純水は、分散用容器101内を満たしてオーバーフローし、クロスフロー用洗浄液として純水を1.5L/min、21℃(表16:(1)、pH 5.86(測定温度:23.2℃)、導電率 0.82 μS/cm(測定温度23.3℃))にて通液された除去部120の濾過膜として中空糸型透析器(表16:(3)、膜面積:2.2m²、材質:ポリスルホン、日機装製)に送液されて、一部はクロスフロー用洗浄液と共にL3として排出され、一部は再び収容容器130に戻された。

【0125】

次に、分散機102の運転を開始し、ローター回転数を20000rpm(表16:(4)、周速度:31.4m/s)に設定した。収容容器130内の純水が1L(1kg)になるまで純水が排出された段階で、実施例3-1で得られた酸化亜鉛粒子分散液(pH11.06)の14L(14kg)を収容容器130に投入した(表16:(5)、(6))。酸化物亜鉛粒子分散液は、装置内を循環している純水と混合されて上記純水と同様に容器から分散処理装置、並びに濾過膜を経由して容器に循環された。この時、収容容器130内の酸化亜鉛粒子分散液のpHは10.76(測定温度:24.6℃)(表16:(7))、導電率は8320 μS/cm(測定温度:21.6℃)(表16:(8))であった。

【0126】

酸化亜鉛粒子分散液は分散用容器101内で分散処理されてから除去部120に送液されて濾過され、不純物を含む洗浄液L3がクロスフロー用洗浄液と共に排出された。ポンプ104によって8.8L/minの流量に送液された酸化亜鉛粒子分散液は(表16:(9))、7.3L/minにて再び収容容器130に戻されていたため(表16:(10))、除去部120の濾過膜によって1.5L/minの流量にて不純物を含む洗浄液L3が排出されていることとなる(表16:(11))。

【0127】

収容容器130内の酸化亜鉛粒子分散液が1.5L(1.5kg)にまで濃縮された段階で、収容容器130にメタノール(pH 7.00(測定温度:23.5℃)、導電率 0.01 μS/cm(測定温度23.5℃))を13.5L(10.7kg)投入した(表16:(12)、(13))。投入中およびその前後でも運転状態を変化させることなく継続し、酸化亜鉛粒子分散液中の不純物を除去した。濃縮時(分散液が1.5L)と希釈時(分散液が15L)との間に、酸化亜鉛粒子分散液中の酸化亜鉛粒子の濃度は、0.4から2.0wt%の間を変動した(表16:(14))。図22における圧力計について、Paは2本共に0.10MPaG、Pbは0.15MPaG、Pcは0.02MPaGを指していた(表16:(15)、(16)、(17))。分散用容器101から、除去部120までの直前移送経路は、継路長(Lea)が、0.3m(表16:(18))、配管内径(Leb)が0.0105mであった(表16:(19))。直前移送経路における酸化亜鉛粒子分散液の流速は1.7m/secであり(表16:(20))、また分散用容器101から除去部120によって不純物の除去が開始されるまでの時間T1は0.18sec(0.18秒)であり(表16:(21))、3秒以下と考えられた。また、分散用容器101内に敷設された温度計(図示無し)は23℃から26℃(表

16 : (22))、収容容器130内の金属微粒子分散液の温度は処理中23から26℃であった(表16 : (23))。なお、導電率測定には、堀場製作所製の型番ES-51の電気導電率計を用いた(表16 : (24))。

【0128】

上記酸化亜鉛粒子分散液の分散処理と、酸化亜鉛粒子分散液中の不純物の除去する操作を、酸化亜鉛粒子分散液のpHが7.00(測定温度:24.6℃)、導電率が8.15μS/cmとなるまで繰り返し行い、酸化亜鉛粒子の凝集体に含まれていた不純物も除去し、また酸化亜鉛粒子分散液中におけるそれぞれの酸化亜鉛粒子を改質した。

【0129】

【表16】

		実験例6-1	
	処理液	酸化亜鉛粒子分散液	
	収容容器130に投入した最初の液体量	純水15kg	
(1)	クロスフロー用洗浄液の種類、流量並びに温度	種類:純水 pH 5.86(測定温度:23.2℃) 導電率 0.82μS/cm(測定温度23.3℃) 流量:1.5L/min、21℃	
(2)	分散機102	クレアミックス(製品名:CLM-2.2S、ローター:R1、スクリーン:S0.8-48、エム・テクニク製)	
(3)	除去部120	中空糸型透析器PN-220(膜面積:2.2m ² 、材質:ポリスルフォン)、日機装製	
(4)	ローター回転数	20000rpm(周速度:31.4m/S)	20
(5)	酸化亜鉛粒子分散液の投入開始	収容容器130内の最初の純水が1Lまで減少した時	
(6)	酸化亜鉛粒子分散液の収容容器130への投入量	14L(≒14kg)	
(7)	収容容器130内の酸化亜鉛粒子分散液のpH	10.76(測定温度:24.6℃)	
(8)	収容容器130内の酸化亜鉛粒子分散液の導電率	8320μS/cm(測定温度:24.6℃)	
(9)	ポンプ104の流量	8.8L/min	
(10)	酸化亜鉛粒子分散液が収容容器130に戻される流量	7.3L/min	
(11)	除去部120による濾液L3の排出量(計算値)	1.5L/min	
(12)	収容容器130への希釈液の投入のタイミング	収容容器130内の分散液量が1.5Lまで濃縮された時	
(13)	収容容器130への2度目の希釈液の種類、投入量	種類:メタノール pH 7.00(測定温度:23.5℃) 導電率0.01μS/cm(測定温度23.5℃) 投入量:13.5L(≒17kg)	30
(14)	酸化亜鉛粒子分散液中の酸化亜鉛粒子の濃度	0.4wt%から2.0wt%	
(15)	圧力計	Pa:2本共に0.10MPaG	
(16)	圧力計	Pb:0.15MPaG	
(17)	圧力計	Pc:0.02MPaG	
(18)	経路長(Lea)	0.3m	
(19)	配管内径(Leb)	0.0105m	
(20)	直前移送経路における酸化亜鉛粒子分散液の流速	1.7m/sec	
(21)	分散用容器101から除去部120によって不純物の除去が開始されるまでの時間T1	0.18sec	
(22)	分散容器101内に敷設された温度計	23℃から26℃	
(23)	酸化亜鉛粒子分散液の温度	23℃から26℃	40
(24)	導電率測定機	堀場製作所製の型番ES-51の電気導電率計	

【0130】

表16における(22)(23)に示す、酸化亜鉛粒子分散液の改質処理における処理温度を変更することによって、Zn-OH比率の異なる酸化亜鉛粒子を作製した。表17に、酸化亜鉛粒子分散液の改質処理における処理温度、得られた酸化亜鉛粒子のZn-OH比率と波長200nmから380nmにおける平均モル吸光係数、波長780nmから2500nmにおける平均反射率、波長330nmの光線に対する透過率並びに波長380nmから780nmにおける平均透過率並びにヘーズ値を実施例3-1の結果と共に示す。

【0131】

10

20

30

40

50

【表 17】

実施例	3-1	7-1	7-2	7-3
平均一次粒子径[nm]	8.4	8.5	8.5	8.4
処理温度(表16:(22))[°C]	—	23-26	43-46	59-61
処理温度(表16:(23))[°C]	—	23-26	43-46	59-61
Zn-OH比率[%]	10.4	10.9	9.4	8.8
平均モル吸光係数 [L/(cm・mol)] (200-380nm)	686	665	712	725
平均反射率[%] (780-2500nm)	70.9	69.9	71.6	73.6
透過率[%] (330nm)	7.4	6.8	6.6	6.8
平均透過率[%] (380-780nm)	97.1	97.3	97.6	97.5
ヘーズ値[%]	0.02	0.02	0.02	0.02

10

【0132】

実施例1から実施例7で得られた酸化亜鉛粒子、並びに比較例3で得られた酸化亜鉛粒子について、図23にZn-OH比率に対する波長200nmから780nmにおける平均モル吸光係数のグラフ、図24にZn-OH比率に対する波長780nmから2500nmにおける平均反射率のグラフを示す。図23並びに図24に見られるように、Zn-OH比率が低い方が、波長200nmから780nmにおける平均モル吸光係数並びに波長780nmから2500nmにおける平均反射率が高くなる傾向が見られ、Zn-OH比率を制御することによって、色特性が制御できることがわかった。また、Zn-OH結合の比率が12%以下の領域において、波長200nmから780nmにおける平均モル吸光係数が500L/(mol・cm)以上とできること、波長780nmから2500nmにおける平均反射率を65%以上とできることがわかった。また、何れの実施例においても、波長330nmに光線に対する透過率は10%以下であり、波長380nmから780nmにおける平均透過率は90%以上であり、ヘーズ値が1%以下となるよう制御することができることを確認した。

20

30

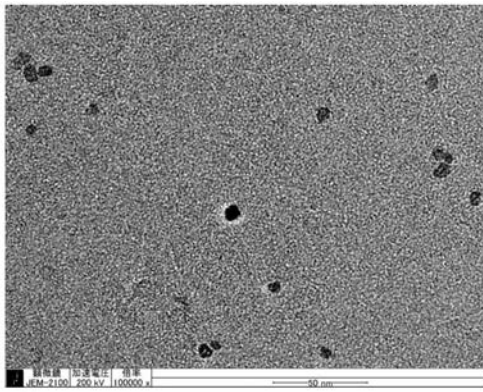
【符号の説明】

【0133】

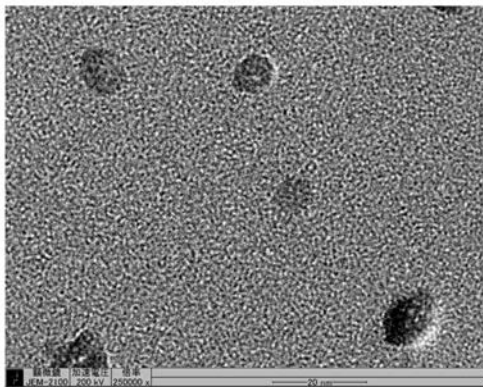
- 100 分散液改質装置
- 101 分散用容器
- 102 分散機
- 104 ポンプ
- 110 分散処理装置
- 120 除去部
- 130 収容容器
- 200 攪拌機
- Pa 圧力計
- Pb 圧力計
- Pc 圧力計
- L1 酸化亜鉛粒子分散液
- L2 クロスフロー用洗浄液
- L3 濾過後の不純物を含む洗浄液

40

【図 1】

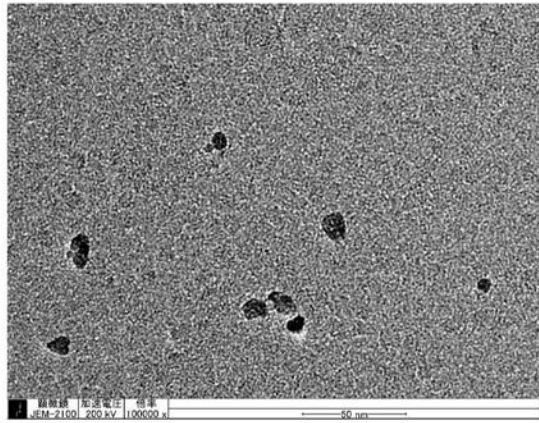


(B)

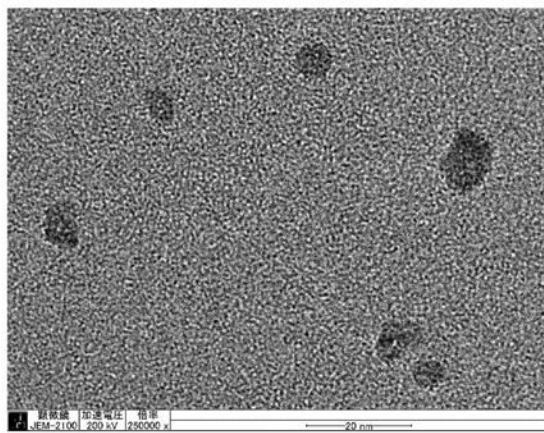


【図 2】

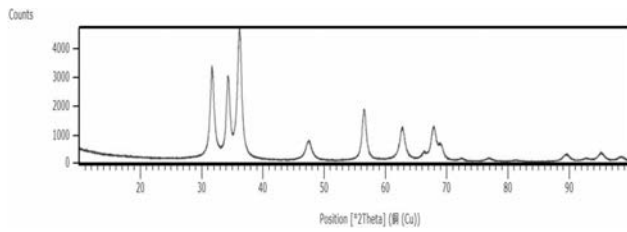
(A)



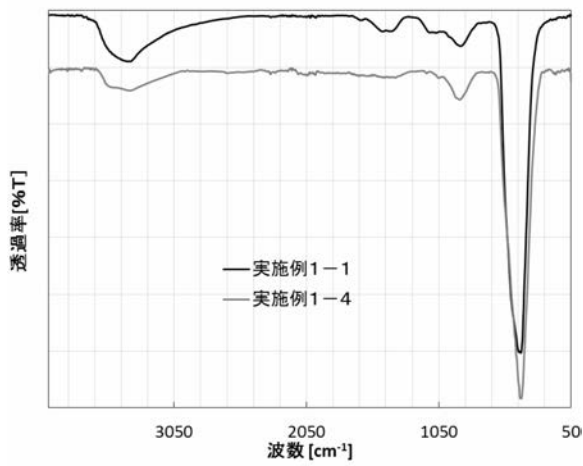
(B)



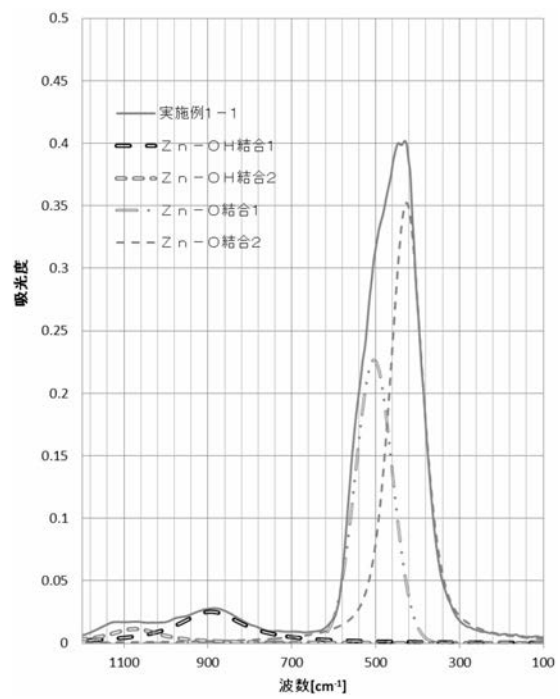
【図 3】



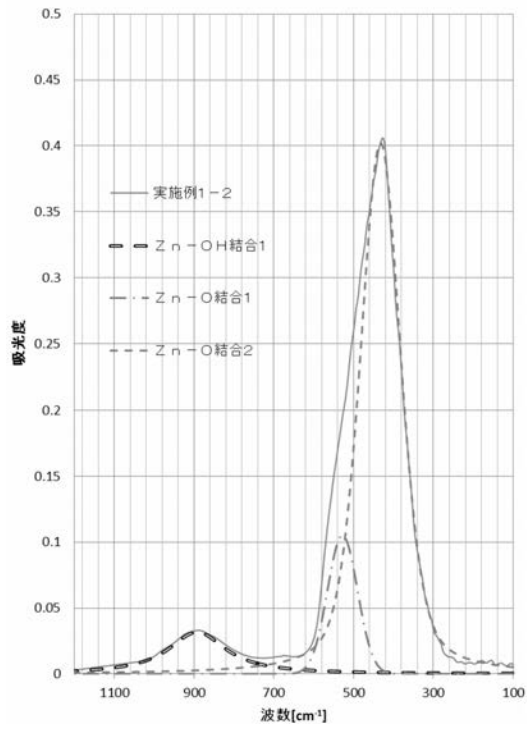
【図 4】



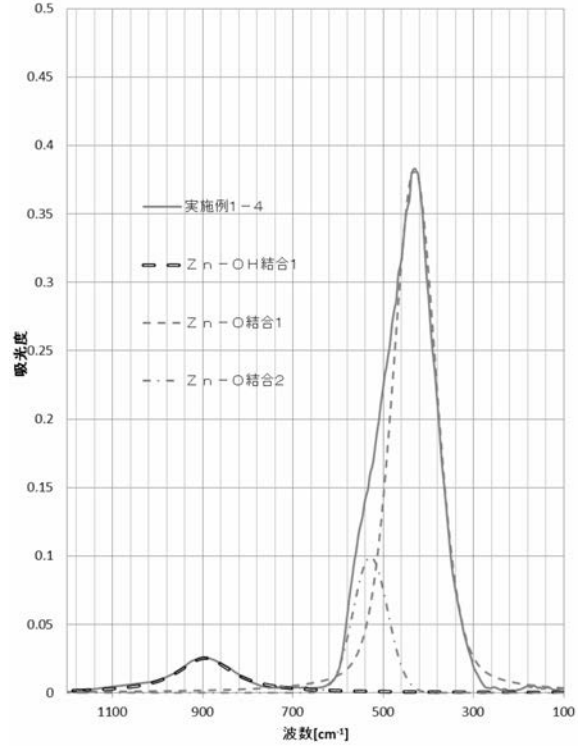
【図 5】



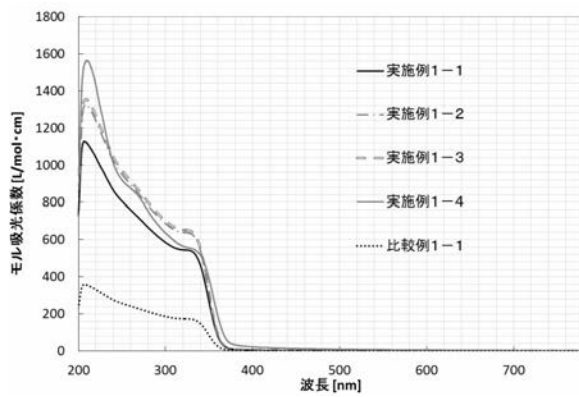
【図 6】



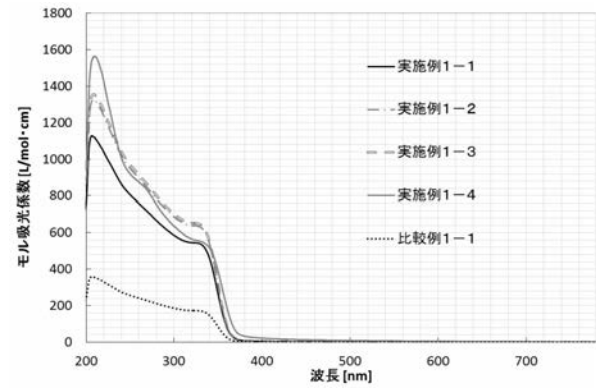
【図 7】



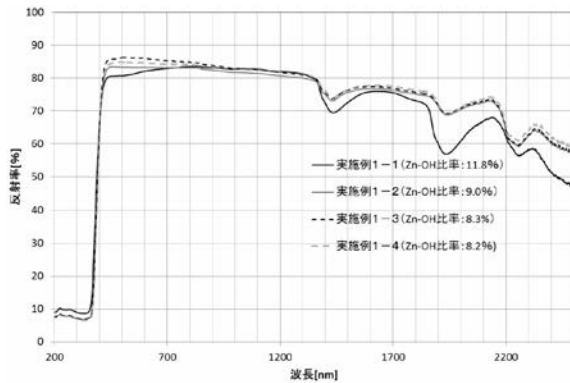
【図 8】



【図 10】

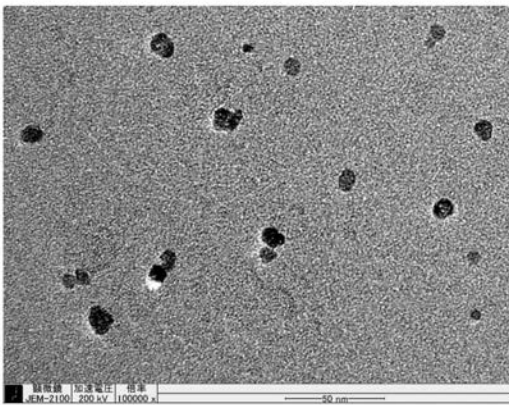


【図 9】

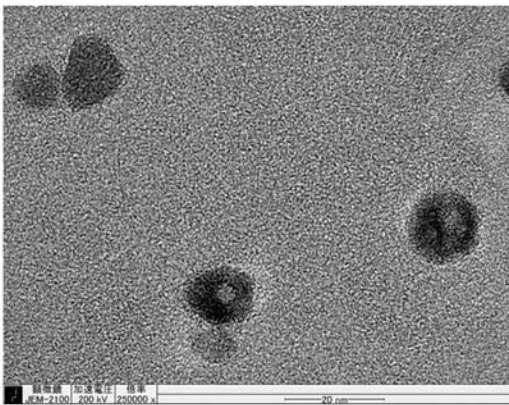


【図 1 1】

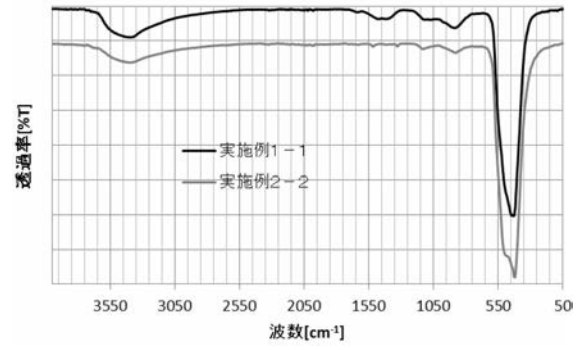
(A)



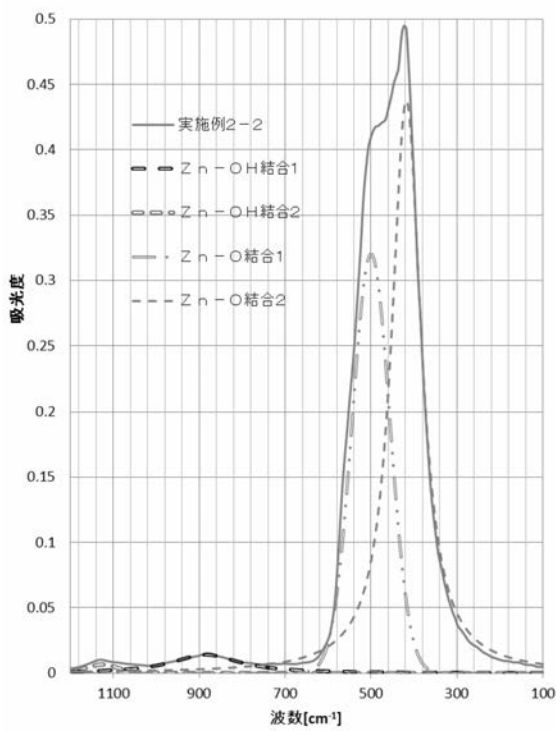
(B)



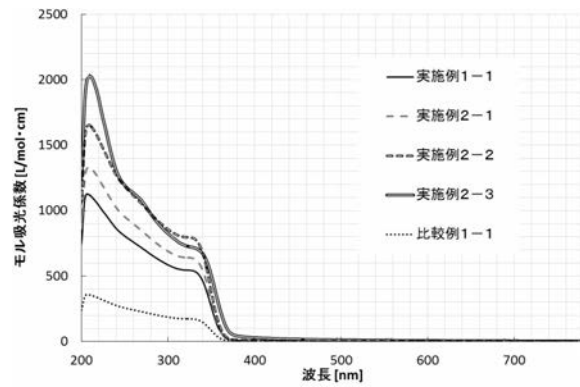
【図 1 2】



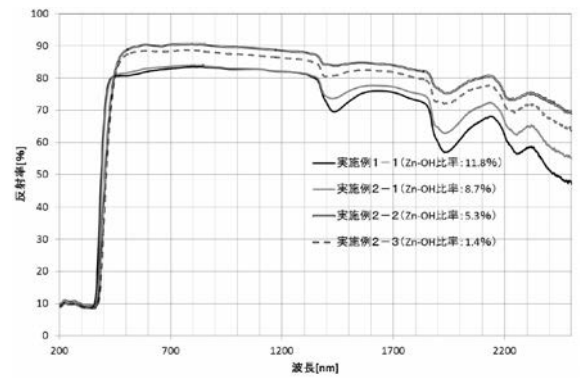
【図 1 3】



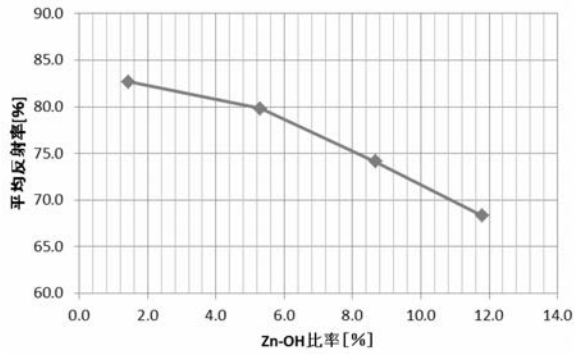
【図 1 4】



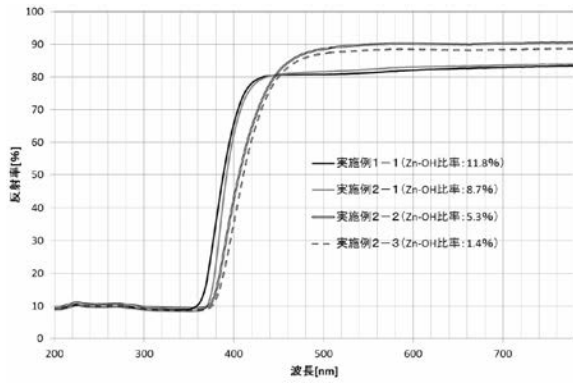
【図 1 5】



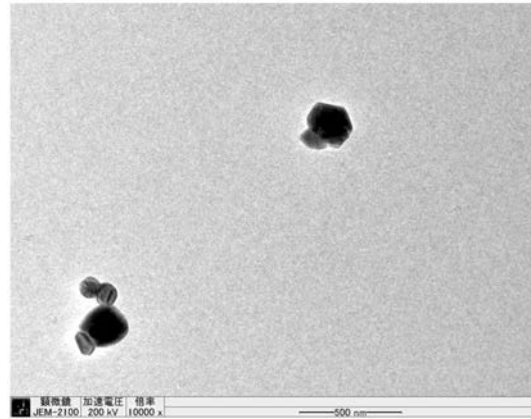
【図 16】



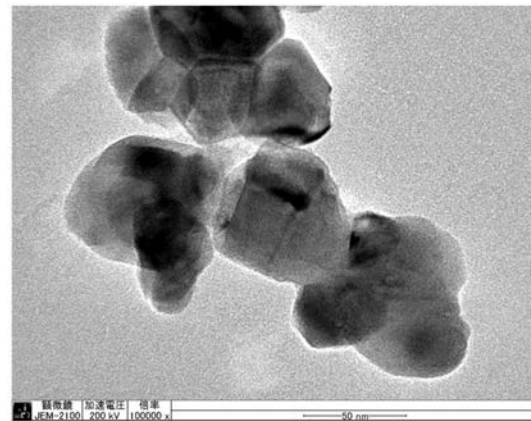
【図 17】



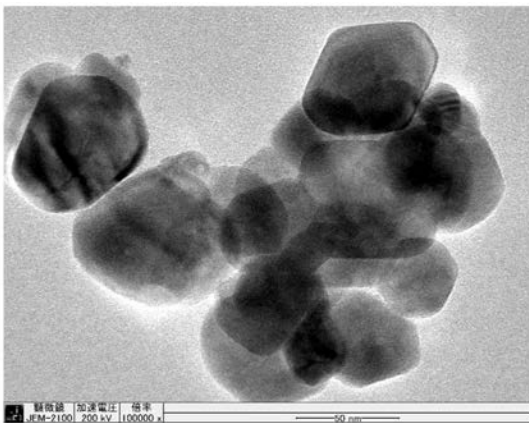
【図 18】



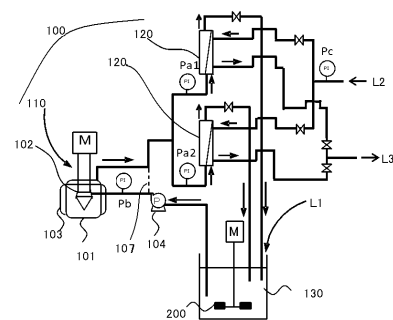
【図 19】



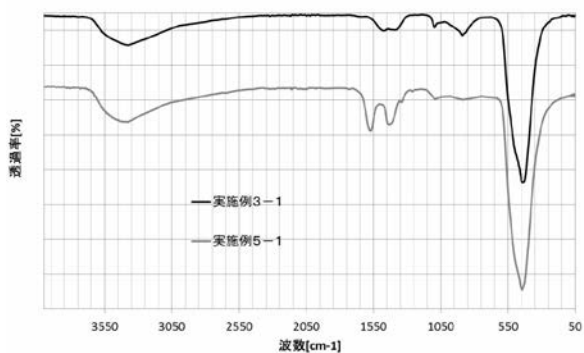
【図 20】



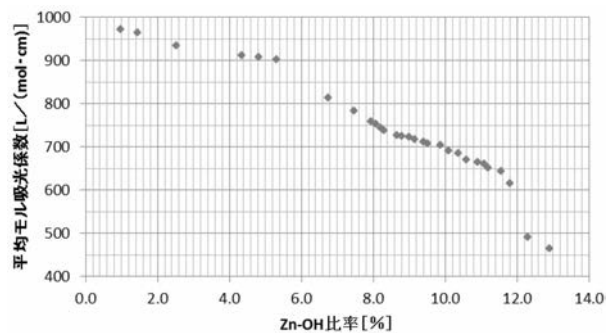
【図 22】



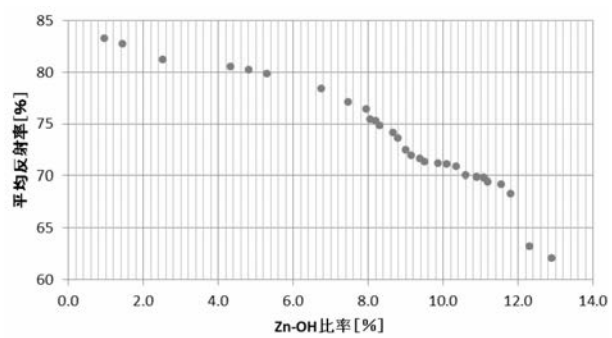
【図 21】



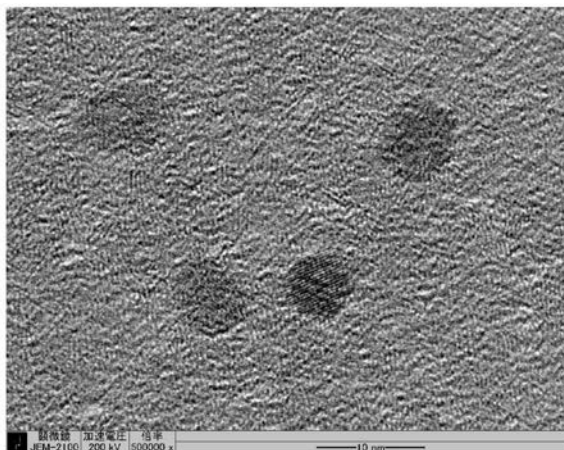
【図 23】



【図 2 4】



【図 2 5】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/085460

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B13/14(2006.01)i, C01G9/02(2006.01)i, C01G49/00(2006.01)i, C01G49/06(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)
C01B13/14, C01G9/02, C01G49/00, C01G49/06

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	WO 2016/010018 A1 (M Technique Co., Ltd.), 21 January 2016 (21.01.2016), claims; paragraphs [0002], [0073] to [0099] & CN 106068341 A	1-6 6 7-11
X Y A	WO 2009/008392 A1 (M Technique Co., Ltd.), 15 January 2009 (15.01.2009), claims; paragraphs [0174] to [0176] & US 2011/0015054 A1 claims; paragraphs [0396] to [0398] & EP 2179966 A1 & CN 101784484 A & JP 4363499 B2	1-5 6 7-11

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

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 December 2016 (22.12.16)Date of mailing of the international search report
10 January 2017 (10.01.17)Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/085460

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2012/147209 A1 (M Technique Co., Ltd.),	1-5
Y	01 November 2012 (01.11.2012),	6
A	claims; paragraphs [0078] to [0087] & EP 2703343 A1 claims; paragraphs [0089] to [0098] & CN 103097286 A	7-11
A	WO 2008/062871 A1 (Shiseido Co., Ltd.), 29 May 2008 (29.05.2008), entire text; all drawings & EP 2093193 A1 & US 2010/0074837 A1 & AT 555063 T	1-11
A	JP 10-120419 A (Kao Corp.), 12 May 1998 (12.05.1998), entire text (Family: none)	1-11
A	JP 2007-161539 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 28 June 2007 (28.06.2007), entire text; all drawings (Family: none)	1-11
A	WO 2009/107674 A1 (Murata Mfg. Co., Ltd.), 03 September 2009 (03.09.2009), entire text; all drawings & US 2011/0036268 A1 & JP 5446052 B2	1-11
A	WO 2008/044469 A1 (Sakai Chemical Industry Co., Ltd.), 17 April 2008 (17.04.2008), entire text; all drawings & EP 2088126 A1 & US 2010/0047590 A1 & KR 10-2009-0079920 A & CN 101522569 A	1-11
A	JP 8-253317 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 01 October 1996 (01.10.1996), entire text; all drawings & JP 2003-54947 A	1-11

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 6 / 0 8 5 4 6 0									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C01B13/14(2006.01)i, C01G9/02(2006.01)i, C01G49/00(2006.01)i, C01G49/06(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 (IPC)) Int.Cl. C01B13/14, C01G9/02, C01G49/00, C01G49/06											
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2016年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2016年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2016年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2016年	日本国実用新案登録公報	1996-2016年	日本国登録実用新案公報	1994-2016年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2016年										
日本国実用新案登録公報	1996-2016年										
日本国登録実用新案公報	1994-2016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)											
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 請求項の番号									
X Y A	WO 2016/010018 A1 (エム・テック株式会社) 2016.01.21 請求の範囲, [0002], [0073]-[0099] & CN 106068341 A	1-6 6 7-11									
X Y A	WO 2009/008392 A1 (エム・テック株式会社) 2009.01.15 請求の範囲, [0174]-[0176] & US 2011/0015054 A1: Clams, [0396]-[0398] & EP 2179966 A1 & CN 101784484 A & JP 4363499 B2	1-5 6 7-11									
☒ 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 の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 22.12.2016		国際調査報告の発送日 10.01.2017									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 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) 壺内 信吾 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4G 3773								

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 6 / 0 8 5 4 6 0
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 請求項の番号
X	WO 2012/147209 A1 (エム・テック株式会社) 2012.11.01	1-5
Y	請求の範囲, [0078]-[0087]	6
A	& EP 2703343 A1: Claims, [0089]-[0098] & CN 103097286 A	7-11
A	WO 2008/062871 A1 (株式会社 資生堂) 2008.05.29, 全文, 全図 & EP 2093193 A1 & US 2010/0074837 A1 & AT 555063 T	1-11
A	JP 10-120419 A (花王株式会社) 1998.05.12, 全文 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2007-161539 A (住友金属鉱山株式会社) 2007.06.28, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-11
A	WO 2009/107674 A1 (株式会社 村田製作所) 2009.09.03, 全文, 全図 & US 2011/0036268 A1 & JP 5446052 B2	1-11
A	WO 2008/044469 A1 (堺化学工業株式会社) 2008.04.17, 全文, 全図 & EP 2088126 A1 & US 2010/0047590 A1 & KR 10-2009-0079920 A & CN 101522569 A	1-11
A	JP 8-253317 A (株式会社日本触媒) 1996.10.01, 全文, 全図 & JP 2003-54947 A	1-11

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 PCT/JP2016/083001
(32)優先日 平成28年11月7日(2016.11.7)
(33)優先権主張国 日本国(JP)
(31)優先権主張番号 特願2016-18434(P2016-18434)
(32)優先日 平成28年2月2日(2016.2.2)
(33)優先権主張国 日本国(JP)
(31)優先権主張番号 特願2016-18435(P2016-18435)
(32)優先日 平成28年2月2日(2016.2.2)
(33)優先権主張国 日本国(JP)
(31)優先権主張番号 特願2016-111346(P2016-111346)
(32)優先日 平成28年6月2日(2016.6.2)
(33)優先権主張国 日本国(JP)

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。