(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2009-155496
(P2009-155496A)
(43)公開日　平成21年7月16日(2009.7.16)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C09C 1/36	(2006.01)	C09C	1/36	2K009
C09C 3/06	(2006.01)	C09C	3/06	4J037
C09D 5/02	(2006.01)	C09D	5/02	4J038
C09D 7/12	(2006.01)	C09D	7/12	
C09D 183/06	(2006.01)	C09D	183/06	

審査請求 未請求　請求項の数 21　ＯＬ　（全 46 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2007-335796 (P2007-335796)
(22)出願日　平成19年12月27日 (2007.12.27)

(71)出願人　000190024
日揮触媒化成株式会社
神奈川県川崎市幸区堀川町５８０番地
(74)代理人　100094341
弁理士　石田　政久
(72)発明者　西田　広泰
福岡県北九州市若松区北湊町１３－２　触媒化成工業株式会社北九州事業所内
(72)発明者　内野　龍久
福岡県北九州市若松区北湊町１３－２　触媒化成工業株式会社北九州事業所内
(72)発明者　石原　庸一
福岡県北九州市若松区北湊町１３－２　触媒化成工業株式会社北九州事業所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】コアシェル構造を有する無機酸化物微粒子、該微粒子を含む分散ゾルおよび光学基材用塗布液

(57)【要約】　（修正有）
【課題】高い屈折率と耐候性とを兼ね備えた硬化性塗膜を形成するための光学基材用塗布液および該塗布液中に含有させる無機酸化物微粒子を提供する。
【解決手段】チタニウムの酸化物微粒子、および／またはチタニウムと、ジルコニウム、スズ、タングステン、ニオブ、セリウムおよびケイ素から選ばれた１種または２種以上の金属元素を含む複合酸化物微粒子からなる核粒子の表面を、ケイ素と、ジルコニウム、アルミニウムおよびアンチモンから選ばれた１種または２種以上の金属元素の酸化物および／または複合酸化物で被覆した無機酸化物微粒子であって、該微粒子中にカリウム化合物をK_2O換算基準で１．０～８．０重量％含ませた無機酸化物微粒子、該微粒子を含む分散液および光学基材用塗布液。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
チタニウムの酸化物微粒子、および／またはチタニウムと、ジルコニウム、スズ、タングステン、ニオブ、セリウムおよびケイ素から選ばれた１種または２種以上の金属元素を含む複合酸化物微粒子からなる核粒子の表面を、ケイ素と、ジルコニウム、アルミニウムおよびアンチモンから選ばれた１種または２種以上の金属元素の酸化物および／または複合酸化物で被覆した無機酸化物微粒子であって、該微粒子中にカリウム化合物（酸化物としてのK_2Oを除く）をK_2O換算基準で１．０～８．０重量％含ませたことを特徴とするコアシェル構造を有する無機酸化物微粒子。
【請求項２】
前記無機酸化物微粒子中に、前記金属元素の酸化物からなる固体酸を含むことを特徴とする請求項１に記載のコアシェル構造を有する無機酸化物微粒子。
【請求項３】
前記無機酸化物微粒子中に含まれるカリウム化合物の少なくとも一部が、前記固体酸と化合した形態で存在することを特徴とする請求項２に記載のコアシェル構造を有する無機酸化物微粒子。
【請求項４】
前記カリウム化合物を、前記核粒子中にK_2O換算基準で０．０～５．０重量％含み、前記被覆層中にK_2O換算基準で１．０～７．０重量％含むことを特徴とする請求項１～３のいずれかに記載のコアシェル構造を有する無機酸化物微粒子。
【請求項５】
前記核粒子が、アナターゼ型の結晶構造を有するチタン系複合酸化物微粒子であることを特徴とする請求項１～４のいずれかに記載のコアシェル構造を有する無機酸化物微粒子。
【請求項６】
前記核粒子が、ルチル型の結晶構造を有するチタン系複合酸化物微粒子であることを特徴とする請求項１～４のいずれかに記載のコアシェル構造を有する無機酸化物微粒子。
【請求項７】
前記核粒子上への被覆を、前記核粒子の重量をＣで表し、前記被覆層の重量をＳで表したとき、その重量比（Ｓ／Ｃ）が、酸化物基準で７／１００～１５０／１００の範囲となるように行うことを特徴とする請求項１～６のいずれかに記載のコアシェル構造を有する無機酸化物微粒子。
【請求項８】
前記無機酸化物微粒子の平均粒子径が、動的光散乱法で測定したとき、４～４０ｎｍの範囲にあることを特徴とする請求項１～７のいずれかに記載のコアシェル構造を有する無機酸化物微粒子。
【請求項９】
前記無機酸化物微粒子の比表面積が、７０～４５０m^2／ｇの範囲にあることを特徴とする請求項１～８のいずれかに記載のコアシェル構造を有する無機酸化物微粒子。
【請求項１０】
請求項１～９のいずれかに記載のコアシェル構造を有する無機酸化物微粒子を水中に分散させてなる水分散ゾル。
【請求項１１】
請求項１～９のいずれかに記載のコアシェル構造を有する無機酸化物微粒子を水に可溶な有機溶媒中に分散させてなる有機溶媒分散ゾル。
【請求項１２】
（１）チタニウムの酸化物微粒子、および／またはチタニウムと、ジルコニウム、スズ、タングステン、ニオブ、セリウムおよびケイ素から選ばれた１種または２種以上の金属元素を含む複合酸化物微粒子からなる核粒子の表面を、ケイ素と、ジルコニウム、アルミニウムおよびアンチモンから選ばれた１種または２種以上の金属元素の酸化物および／ま

たは複合酸化物で被覆した無機酸化物微粒子中に、カリウム化合物（酸化物としてのK_2Oを除く）をK_2O換算基準で１．０～８．０重量％含ませたコアシェル構造を有する無機酸化物微粒子、および

（２）下記一般式（Ｉ）で表される有機ケイ素化合物および／またはその加水分解物；

$R^1{}_aR^2{}_bSi(OR^3)_{4-(a+b)}$　　（Ｉ）

（式中、R^1は炭素数１～６のアルキル基、ビニル基を含有する炭素数８以下の有機基、エポキシ基を含有する炭素数８以下の有機基、メタクリロキシ基を含有する炭素数８以下の有機基、メルカプト基を含有する炭素数１～５の有機基またはアミノ基を含有する炭素数１～５の有機基であり、R^2は炭素数１～３のアルキル基、アルキレン基、シクロアルキル基もしくはハロゲン化アルキル基またはアリル基であり、R^3は炭素数１～３のアルキル基、アルキレン基またはシクロアルキル基である。また、ａは０または１の整数、ｂは０、１または２の整数である。）

を含むことを特徴とする光学基材用塗布液。

【請求項１３】

前記無機酸化物微粒子が、有機ケイ素化合物またはアミン系化合物で表面処理されたものであることを特徴とする請求項１２に記載の光学基材用塗布液。

【請求項１４】

前記光学基材用塗布液中に、さらに未架橋エポキシ化合物を含むことを特徴とする請求項１２～１３のいずれかに記載の光学基材用塗布液。

【請求項１５】

前記光学基材用塗布液が、ハードコート層形成用塗布液であることを特徴とする請求項１２～１４のいずれかに記載の光学基材用塗布液。

【請求項１６】

（１）チタニウムの酸化物微粒子、および／またはチタニウムと、ジルコニウム、スズ、タングステン、ニオブ、セリウムおよびケイ素から選ばれた１種または２種以上の金属元素を含む複合酸化物微粒子からなる核粒子の表面を、ケイ素と、ジルコニウム、アルミニウムおよびアンチモンから選ばれた１種または２種以上の金属元素の酸化物および／または複合酸化物で被覆した無機酸化物微粒子中に、カリウム化合物（酸化物としてのK_2Oを除く）をK_2O換算基準で１．０～８．０重量％含ませたコアシェル構造を有する無機酸化物微粒子、および

（２）熱硬化性樹脂または熱可塑性樹脂

を含むことを特徴とする光学基材用塗布液。

【請求項１７】

前記無機酸化物微粒子が、有機ケイ素化合物またはアミン系化合物で表面処理されたものであることを特徴とする請求項１６に記載の光学基材用塗布液。

【請求項１８】

前記熱硬化性樹脂が、ウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、メラミン系樹脂およびシリコーン系樹脂から選ばれた１種または２種以上の熱硬化性樹脂であることを特徴とする請求項１６～１７のいずれかに記載の光学基材用塗布液。

【請求項１９】

前記熱可塑性樹脂が、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂およびエステル系樹脂から選ばれた１種または２種以上の熱可塑性樹脂であることを特徴とする請求項１６～１７のいずれかに記載の光学基材用塗布液。

【請求項２０】

前記光学基材用塗布液が、プライマー層形成用塗布液であることを特徴とする請求項１６～１９のいずれかに記載の光学基材用塗布液。

【請求項２１】

前記光学基材が、プラスチックレンズであることを特徴とする請求項１２～２０のいずれかに記載の光学基材用塗布液。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】
【０００１】
本発明は、比較的高い屈折率を有し、さらには耐擦傷性、耐摩耗性、耐衝撃性、耐候性、耐光性、耐汗性、耐熱水性、密着性、透明性、染色性などの性状に優れた硬化性塗膜を基材上に形成するための塗布液や塗料を調製する際に使用されるコアシェル構造を有する無機酸化物微粒子、該微粒子を含む分散ゾルおよび光学基材用塗布液に関するものである。
【背景技術】
【０００２】
近年、眼鏡レンズなどの光学基材の材料としては、無機ガラス基材に代わってプラスチック基材が使用されることが多くなっている。これは、プラスチック基材が軽量性、耐衝撃性、加工性、染色性などの面で優れた特性を備えているためである。しかし、該プラスチック基材は、無機ガラス基材に較べて傷つきやすいという欠点を有している。
【０００３】
そこで、この欠点を回避するため、プラスチック基材を用いた光学レンズの表面には、通常、シリコーン系の硬化性塗膜、すなわちハードコート層が設けられている。さらに、比較的高い屈折率を有するプラスチック基材を光学レンズの材料として使用した場合には、該プラスチック基材とハードコート層との間に起こる光の干渉（干渉縞として現れる）を避けるため、前記ハードコート層に無機酸化物微粒子を含ませて、その屈折率を前記プラスチック基材の屈折率に合わせるような処置が施されている。
【０００４】
このような特性を備えたシリコーン系硬化性塗膜、例えばハードコート層をプラスチック基材上に形成するための塗布液や塗料については、様々な開発が行われ、数多くの出願がなされている。
また、眼鏡レンズなどの光学基材（プラスチックレンズ）を製造する際には、無色透明で屈折率が高く、しかも耐擦傷性、耐摩耗性、耐衝撃性、耐候性、耐光性、耐汗性、耐熱水性、密着性、染色性などの性状に優れた硬化性塗膜を形成するための塗布液が求められており、これについても、現在に至るまで数多くの出願がなされている。
【０００５】
例えば、特許文献１には、シリカ、酸化鉄、酸化チタン、酸化セリウム、酸化ジルコニウム、酸化アンチモン、酸化亜鉛または酸化スズの少なくともいずれかを含む酸化物微粒子もしくはそれらの混合物またはそれらの複合酸化物からなる微粒子と有機ケイ素化合物とを含有する高屈折率コーティング組成物が開示されている。しかしながら、これらの微粒子を含む塗布液を用いて形成された硬化性塗膜は、比較的高い屈折率を有するものの、耐候性に優れているとは云えなかった。
【０００６】
その背景としては、眼鏡レンズなどの光学基材においては、軽量化を求めてプラスチックレンズなどの厚さが薄くなり、これに伴って塗膜の高屈折率化が進められたため、高屈折率特性を有するチタン酸化物の含有量を増加させる傾向にあったが、その反面、光触媒活性を有するチタン酸化物によって塗膜の耐候性が損ねられることになった。
【０００７】
そこで、本出願人らは、チタン系酸化物を含む核粒子の表面に、ケイ素、ジルコニウムおよび／またはアルミニウムの複合酸化物で被覆してなる微粒子と有機ケイ素化合物とを含有する塗膜形成用塗布液を開発し、これを出願している。すなわち、チタン系酸化物を含む核粒子を前記複合酸化物で被覆することによって、該核粒子中に含まれるチタン酸化物の光触媒活性を抑えたものである。
【０００８】
例えば、特許文献２には、（１）酸化チタン微粒子を核として、その表面を酸化ジルコニウムおよび酸化ケイ素で被覆した微粒子、（２）酸化チタンおよび酸化ジルコニウムの固溶体からなる複合酸化物微粒子を核として、その表面を酸化ケイ素で被覆した微粒子、（

３）チタンとケイ素との複合酸化物微粒子を核として、その表面を酸化ケイ素と、酸化ジルコニウムおよび／または酸化アルミニウムで被覆した微粒子、（４）チタン、ケイ素およびジルコニウムの複合酸化物微粒子を核として、その表面を酸化ケイ素、酸化ジルコニウムおよび酸化アルミニウムの少なくとも１種で被覆した微粒子と、有機ケイ素化合物とを含む被膜形成用塗布液が開示されている。すなわち、この特許文献２に係る発明では、アナターゼ型の結晶構造を有するチタン含有核粒子の表面を酸化ケイ素、酸化ジルコニウムおよび酸化アルミニウムから選ばれた少なくとも１種で被覆して得られる、コアシェル構造を有する無機酸化物微粒子が用いられている。

【０００９】

また、特許文献３には、チタンおよびスズの複合固溶体酸化物を核粒子として、その表面をケイ素酸化物とジルコニウムおよび／またはアルミニウムの酸化物との複合酸化物で被覆した複合酸化物微粒子と、有機ケイ素化合物とを含む被膜形成用塗布液が開示されている。すなわち、この特許文献３に係る発明では、ルチル型の結晶構造を有するチタン含有核粒子の表面をケイ素酸化物とジルコニウムおよび／またはアルミニウムの酸化物との複合酸化物で被覆して得られる、コアシェル構造を有する無機酸化物微粒子が用いられている。

【００１０】

これらの特許文献２および特許文献３に記載された発明によれば、屈折率１．５２～１．６７の範囲においては、優れた耐候性を有しているばかりでなく、その他の性状、例えば耐擦傷性、耐摩耗性、耐衝撃性、耐光性、耐汗性、耐熱水性、密着性、透明性、染色性などの性状においても優れた特性を有する硬化性塗膜を得ることができる。

しかし、昨今では、１．７０以上、さらに詳しくは１．７１～１．７６の屈折率を有する光学基材（プラスチックレンズ）が開発され、これに見合った硬化性塗膜を形成するための塗布液が求められているが、塗膜の屈折率を高めるためには、前記核粒子中に含まれるチタン含有量をさらに増加させるか、あるいは前記被覆層の厚さをさらに薄くする必要があった。その結果、上記の高い屈折率を有する硬化性塗膜は得られるものの、その耐候性は損なわれる傾向にあった。

【００１１】

一方、プラスチック基材の表面に前記のハードコート層を形成して、さらにその上に反射防止膜を設けた、眼鏡レンズなどの光学レンズは、耐衝撃性に劣るという欠点を有している。

この欠点を解決する手段としては、（１）熱硬化性ウレタン樹脂と酸化チタンを含有するコロイド状金属酸化物微粒子とを含むプライマー層を形成する方法（たとえば、特許文献４）や、（２）ポリウレタン樹脂と酸化亜鉛、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化ベリリウム、酸化アンチモン、酸化タングステン、酸化セリウム等の金属酸化物微粒子とを含むプライマー層を形成する方法（たとえば、特許文献５）などが知られている。ここで、前記金属酸化物微粒子は、塗膜の屈折率調整（光の干渉抑制）や塗膜強度を向上させるために添加されているが、上記のハードコート層の場合と同様に、光学レンズの高屈折率化に対応させることを目的として該微粒子中のチタン含有量を高めると、塗膜の耐候性が悪化するという問題があった。

【００１２】

【特許文献１】特開平７－３２５２０１号公報
【特許文献２】特開平８－０４８９４０号公報
【特許文献３】特開２０００－２０４３０１号公報
【特許文献４】特開平６－１１８２０３号公報
【特許文献５】特開平６－３３７３７６号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【００１３】

本発明者らは、上記のような問題を解決して高い屈折率と耐候性とを兼ね備えた硬化性

塗膜を形成するための塗布液が得られないかどうかについて鋭意研究を重ねた結果、上記のコアシェル構造を有する無機酸化物微粒子中にカリウム化合物（ただし、以下に述べる理由から、酸化物としてのK_2Oを除く）を含ませればよいことを見いだし、本発明を完成するに至った。
すなわち、本発明は、カリウム化合物（酸化物としてのK_2Oを除くものとし、以下同じ）を特定の範囲で含ませた、コアシェル構造を有する無機酸化物微粒子を提供することを目的としている。さらに、本発明は、前記無機酸化物微粒子を含む水分散ゾルや有機溶媒分散ゾルなどの分散液、および該分散液を用いて調製されたハードコート形成用塗布液やプライマー層形成用塗布液などの光学基材用塗布液を提供することを目的としている。
【課題を解決するための手段】
【００１４】
本発明に係るコアシェル構造を有する無機酸化物微粒子は、
チタニウムの酸化物微粒子、および／またはチタニウムと、ジルコニウム、スズ、タングステン、ニオブ、セリウムおよびケイ素から選ばれた１種または２種以上の金属元素を含む複合酸化物微粒子からなる核粒子の表面を、ケイ素と、ジルコニウム、アルミニウムおよびアンチモンから選ばれた１種または２種以上の金属元素の酸化物および／または複合酸化物で被覆した無機酸化物微粒子であって、
該微粒子中にカリウム化合物（酸化物としてのK_2Oを除く）をK_2O換算基準で１．０～８．０重量％含ませたことを特徴としている。
ここで、前記無機酸化物微粒子中には、前記金属元素の酸化物からなる固体酸を含むことが好ましい。
また、前記無機酸化物微粒子中に含まれるカリウム化合物の少なくとも一部は、固体酸と化合した形態で存在することが好ましい。
【００１５】
前記カリウム化合物は、前記核粒子中にK_2O換算基準で０．０～５．０重量％含み、前記被覆層中にK_2O換算基準で１．０～７．０重量％含むことが好ましい。
また、前記核粒子は、アナターゼ型の結晶構造を有するチタン系複合酸化物微粒子であることが好ましい。
さらに、前記核粒子は、ルチル型の結晶構造を有するチタン系複合酸化物微粒子であることが好ましい。
【００１６】
前記核粒子上への被覆は、前記核粒子の重量をＣで表し、前記被覆層の重量をＳで表したとき、その重量比（Ｓ／Ｃ）が、酸化物基準で７／１００～１５０／１００の範囲となるように行うことが好ましい。
また、前記微粒子の平均粒子径は、動的光散乱法で測定したとき、４～４０ｎｍの範囲にあることが好ましい。
さらに、前記微粒子の比表面積は、７０～４５０m^2／ｇの範囲にあることが好ましい。
【００１７】
本発明に係る分散ゾルは、上記のコアシェル構造を有する無機酸化物微粒子を水中に分散させてなる水分散ゾルであることが好ましい。
さらに、本発明に係る分散ゾルは、上記のコアシェル構造を有する無機酸化物微粒子を水に可溶な有機溶媒中に分散させてなる有機溶媒分散ゾルであることが好ましい。
【００１８】
本発明に係る光学基材用塗布液は、
（１）チタニウムの酸化物微粒子、および／またはチタニウムと、ジルコニウム、スズ、タングステン、ニオブ、セリウムおよびケイ素から選ばれた１種または２種以上の金属元素を含む複合酸化物微粒子からなる核粒子の表面を、ケイ素と、ジルコニウム、アルミニウムおよびアンチモンから選ばれた１種または２種以上の金属元素の酸化物および／または複合酸化物で被覆した無機酸化物微粒子中に、カリウム化合物（酸化物としてのK_2

Ｏを除く）をK_2O換算基準で１．０～８．０重量％含ませたコアシェル構造を有する無機酸化物微粒子、および
（２）下記一般式（Ｉ）で表される有機ケイ素化合物および／またはその加水分解物
を含むことを特徴としている。

$$R^1{}_aR^2{}_bSi(OR^3)_{4-(a+b)} \quad (I)$$

（式中、R^1は炭素数１～６のアルキル基、ビニル基を含有する炭素数８以下の有機基、エポキシ基を含有する炭素数８以下の有機基、メタクリロキシ基を含有する炭素数８以下の有機基、メルカプト基を含有する炭素数１～５の有機基またはアミノ基を含有する炭素数１～５の有機基であり、R^2は炭素数１～３のアルキル基、アルキレン基、シクロアルキル基もしくはハロゲン化アルキル基またはアリル基であり、R^3は炭素数１～３のアルキル基、アルキレン基またはシクロアルキル基である。また、ａは０または１の整数、ｂは０、１または２の整数である。）

【００１９】
前記無機酸化物微粒子は、有機ケイ素化合物またはアミン系化合物で表面処理されたものであることが好ましい。
また、前記光学基材用塗布液中に、さらに未架橋エポキシ化合物を含むことが好ましい。
さらに、前記光学基材用塗布液は、ハードコート層形成用塗布液であることが好ましい。

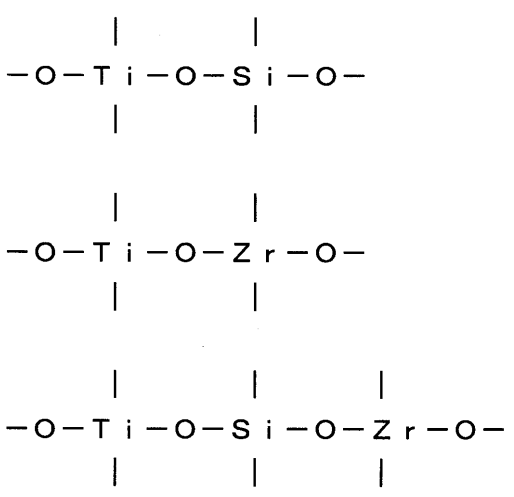
【００２０】
本発明に係る光学基材用塗布液は、
（１）チタニウムの酸化物微粒子、および／またはチタニウムと、ジルコニウム、スズ、タングステン、ニオブ、セリウムおよびケイ素から選ばれた１種または２種以上の金属元素を含む複合酸化物微粒子からなる核粒子の表面を、ケイ素と、ジルコニウム、アルミニウムおよびアンチモンから選ばれた１種または２種以上の金属元素の酸化物および／または複合酸化物で被覆した無機酸化物微粒子中に、カリウム化合物（酸化物としてのK_2Oを除く）をK_2O換算基準で１．０～８．０重量％含ませたコアシェル構造を有する無機酸化物微粒子、および
（２）熱硬化性樹脂または熱可塑性樹脂
を含むことを特徴としている。

【００２１】
前記無機酸化物微粒子は、有機ケイ素化合物またはアミン系化合物で表面処理されたものであることが好ましい。
また、前記熱硬化性樹脂は、ウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、メラミン系樹脂およびシリコーン系樹脂から選ばれた１種または２種以上の熱硬化性樹脂であることが好ましい。
さらに、前記熱可塑性樹脂は、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂およびエステル系樹脂から選ばれた１種または２種以上の熱可塑性樹脂であることが好ましい。
また、前記光学基材用塗布液は、プライマー層形成用塗布液であることが好ましい。
なお、上記の光学基材用塗布液を塗布するための光学基材は、プラスチックレンズであることが好ましい。

【発明の効果】
【００２２】
本発明に係るコアシェル構造を有する無機酸化物微粒子によれば、該微粒子中に含まれるカリウム化合物によってチタン酸化物の持つ光触媒活性を抑えることができるので、該チタン酸化物の含有量を高めることができる。これにより、光触媒活性能が比較的低く、しかも高屈折率特性を備えた無機酸化物微粒子が得られる。
また、本発明に係る前記無機酸化物微粒子を含む塗布液、例えばハードコート層形成用塗布液を用いれば、１．５２以上、特に１．７０以上の比較的高い屈折率を有し、しかも耐候性に優れた硬化性塗膜を基材上に容易に形成することができる。さらに、耐擦傷性、

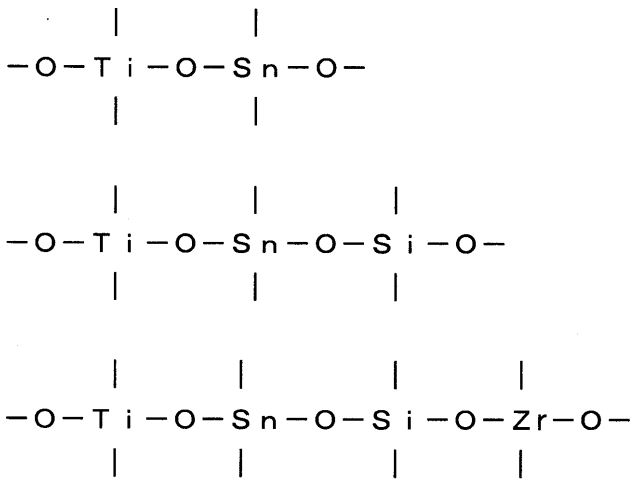
耐摩耗性、耐衝撃性、耐光性、耐汗性、耐熱水性、密着性、染色性などの性状に優れた無色透明な硬化性塗膜を形成することができる。
よって、本発明に係る光学基材用塗布液は、プラスチックレンズなどの光学基材上に、ハードコート層やプライマー層を形成する際に好適に使用することができる。
【発明を実施するための最良の形態】
【００２３】
以下、本発明に係るコアシェル構造を有する無機酸化物微粒子、該微粒子を含む分散ゾルおよび光学基材用塗布液について具体的に説明する。
【００２４】
［無機酸化物微粒子］
本発明に係るコアシェル構造を有する無機酸化物微粒子は、
チタニウムの酸化物微粒子、および／またはチタニウムと、ジルコニウム、スズ、タングステン、ニオブ、セリウムおよびケイ素から選ばれた１種または２種以上の金属元素を含む複合酸化物微粒子からなる核粒子の表面を、ケイ素と、ジルコニウム、アルミニウムおよびアンチモンから選ばれた１種または２種以上の金属元素の酸化物および／または複合酸化物で被覆した無機酸化物微粒子であって、
該微粒子中にカリウム化合物（酸化物としてのK_2Oを除く）をK_2O換算基準で１．０～８．０重量％含ませたものである。
【００２５】
本発明において、コアシェル構造を有する無機酸化物微粒子とは、金属元素の酸化物微粒子および／または複合酸化物微粒子からなる核粒子の表面を、金属元素の酸化物および／または複合酸化物で被覆した無機酸化物微粒子を意味し、これらの成分についてさらに詳しく述べれば、以下の通りである。
核粒子としての前記チタニウム酸化物微粒子は、化学式TiO_2で表される化合物の微粒子である。しかし、前記チタン系複合酸化物微粒子には、チタニウムと前記元素とを組み合わせて得られる様々な化合物の微粒子があり、これらの化合物の一部を化学式で模式的に表せば、［化１］および［化２］に示す通りである。
また、その結晶構造は、該化合物の調製条件（使用元素や各元素の含有量等を含む）によっても異なるが、主にアナターゼ型、ルチル型またはその混在型に分類される。しかし、本発明においては、アナターゼ型の結晶構造を有するチタン系複合酸化物の微粒子またはルチル型の結晶構造を有するチタン系複合酸化物の微粒子であることが好ましい。
【００２６】
【化１】

<u>アナターゼ型結晶構造を有するチタン系複合酸化物からなる核粒子の一例</u>



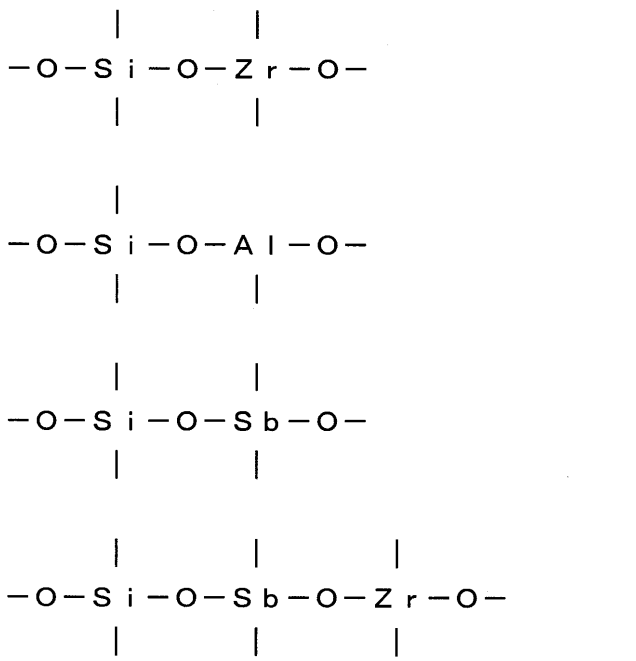
【００２７】
【化２】

ルチル型結晶構造を有するチタン系複合酸化物からなる核粒子の一例



【００２８】
また、被覆物としての前記複合酸化物には、ケイ素と前記元素とを組み合わせて得られる複数の化合物があり、これらの化合物の一部を化学式で模式的に表せば、［化３］に示す通りである。
【００２９】
【化３】

被覆物としての複合酸化物の一例



【００３０】
上記の無機酸化物微粒子において、前記核粒子上への前記複合酸化物の被覆は、核粒子の重量をＣで表し、被覆層の重量をＳで表したとき、その重量比（Ｓ／Ｃ）が、酸化物基準で７／１００～１５０／１００、好ましくは１２／１００～４０／１００の範囲となる

ように行うことが望ましい。ここで、前記重量比が７／１００未満であると、チタン酸化物による光触媒活性を抑えることが難しくなり、結果として塗膜の耐候性が悪くなったり、あるいは紫外線照射時に塗膜の変色（たとえば、青灰色に変化）が起こったりするので、好ましくない。また、前記重量比が１５０／１００を超えると、前記核粒子を含む水分散ゾルと前記被覆層を形成するための水溶液を混合したとき、該水分散ゾルの安定性が悪くなるばかりでなく、被覆層が厚くなって前記核粒子中に含まれるチタン系酸化物を遮蔽する度合いが高まるため、結果として塗膜の屈折率を低くしてしまうので、好ましくない

【００３１】

本発明において、前記無機酸化物微粒子中には、カリウム化合物をK_2O換算基準で１．０～８．０重量％、好ましくは１．５～６．５重量％含ませることが必要である。ここで、前記含有量が１．０重量％未満であると、塗膜の耐候性を向上させることが難しくなったり、あるいは塗膜の変色を抑えることが難しくなったりするので、好ましくない。また、前記含有量が８．０重量％を超えると、該カリウム化合物が溶出して水分散ゾルのｐＨを高めてしまうため、結果として該水分散ゾルの安定性が悪くなるので、好ましくない。

しかし、本発明においては、カリウム酸化物としてのK_2Oは、前記カリウム化合物の中から除外される。これは、K_2O自体が比較的安定であるため、本発明でいう「塗膜の耐候性」を向上させる効能は殆どないからである。さらに付言すれば、本発明に係る前記無機酸化物微粒子の調製工程において、前記のK_2Oが該微粒子中に形成されることもない。

【００３２】

さらに、前記カリウム化合物は、前記核粒子中にK_2O換算基準で０．０～５．０重量％、好ましくは１．０～４．５重量％含み、前記被覆層中にK_2O換算基準で１．０～７．０重量％、好ましくは１．５～６．５重量％含むことが望ましい。ここで、前記核粒子中には、カリウム化合物を必ずしも含ませる必要はないが、チタン系酸化物（チタニウム酸化物のほかに、チタン系複合酸化物を含む）の光触媒活性を抑えるためには、K_2O換算基準で５．０重量％以下の範囲から適宜選択して含ませることが好ましい。しかし、当該含有量が５．０重量％を超えると、水分散ゾルの安定性が悪くなるので、好ましくない。一方、前記被覆層中に含ませるカリウム含有量は、前記核粒子中に含まれるカリウム含有量などによっても異なるが、K_2O換算基準で１．０重量％以上とすることが好ましい。ここで、当該含有量が１．０重量％未満であると、粒子の成長が必要以上に促進されることがあり、また前記含有量が７．０重量％を超えると、粒子の安定性が悪くなるので、好ましくない。

【００３３】

前記無機酸化物微粒子中には、該微粒子の調製時に副生される前記金属元素の酸化物からなる固体酸、すなわちZrO_2・TiO_2、ZrO_2・SiO_2、SiO_2・TiO_2、SnO_2・TiO_2、SnO_2・SiO_2、SiO_2・Al_2O_3、SiO_2・Sb_2O_5、Sb_2O_5・ZrO_2などの固体酸が含まれることが好ましい。これは、前記カリウム化合物の共存下でこれらの固体酸が多く含まれると、塗膜の耐候性を向上させるばかりでなく、紫外線照射時の塗膜の変色（たとえば、青灰色への変色）を抑えることができるためである。その理由は、必ずしも明らかではないが、前記固体酸の作用により、紫外線を照射した時に起こる種々の反応（たとえば、$Ti^{4+} + e^- \rightarrow Ti^{3+}$）が抑制されるためと考えられる。また、チタン系酸化物（チタニウム酸化物のほかに、チタン系複合酸化物を含む）の表面には、塩基として働くＯＨ基と、酸として働くＯ・Ｈ基が存在していると言われている。そこで、前者の活性基（すなわち、ＯＨ基）に対しては、前記の固体酸が作用し、さらに後者の活性基（すなわち、Ｏ・Ｈ基）に対しては、前記のカリウムイオンが作用して、前記チタン系酸化物の表面活性を抑制していることが考えられる。さらに、これらの相互作用は、ＯＨ基のフリーラジカル化（・ＯＨ）を抑制して、種々の有機物（たとえば、プラスチックレンズやプライマー組成物など）との反応を阻害していることも考えられる。

【００３４】

さらに、前記無機酸化物微粒子中に含まれるカリウム化合物の少なくとも一部は、該微粒子中に含まれる前記固体酸と化合した形態で存在することが好ましい。すなわち、該微粒子中に上記のような固体酸が形成されると、前記無機酸化物微粒子の調製時に加えられたカリウム化合物に由来するカリウムイオンがこれらの固体酸と反応して固定化され易いため、たとえカリウムイオンの量を増加させても、分散液中のｐＨ変動は小さく、またゾルの安定性に対しても余り大きな影響を及ぼすことがないためである。
なお、このように、カリウムイオンと固体酸とが反応して得られる化合物としては、例えば、ｘSiO_2・ｙＫ・ｚZrO_2、ｘSiO_2・ｙＫ・ｚTiO_2、ｘSiO_2・ｙＫ・ｚSnO_2などが挙げられる。
このようにして、前記無機酸化物微粒子の調製工程で加えられたカリウム化合物は、イオン化されて上記のような作用効果をもたらし、結果として塗膜の耐候性を向上させているものと察せられる。なお、カリウム酸化物としてのK_2Oの場合は、結晶性でもあり、上記のような作用効果をもたらすことができないばかりか、前記微粒子中に固定することが難しいので、これを多く含むとゾルの安定性にも大きな影響を及ぼすことになる。

【００３５】

前記無機酸化物微粒子の平均粒子径は、下記に記載する動的光散乱法で測定したとき、４～４０ｎｍの範囲にあることが好ましい。ここで、前記平均粒子径が４ｎｍ未満であると、この無機酸化物微粒子を含むゾルを所望の濃度まで濃縮したとき、該ゾルの安定性が悪くなり、また前記平均粒子径が４０ｎｍを超えると、塗膜の透過率が悪くなるので、好ましくない。

また、前記無機酸化物微粒子の比表面積は、７０～４５０m^2／ｇの範囲にあることが好ましい。ここで、前記比表面積が７０m^2／ｇ未満であると、塗膜の透過率が悪くなり、また前記比表面積が４５０m^2／ｇを超えると、この無機酸化物微粒子を含むゾルを所望の濃度まで濃縮したとき、該ゾルの安定性が悪くなるので、好ましくない。

【００３６】

［分散ゾル］

水分散ゾル

本発明に係るコアシェル構造を有する無機酸化物微粒子を含む水分散ゾルは、前記無機酸化物微粒子を純水などの水中に均一に分散させてなるもので、該無機酸化物微粒子の固形分含有量が５～３０重量％の範囲にあることが好ましい。ここで、前記固形分含有量が５重量％未満であると、表面処理剤との反応性が悪くなるばかりでなく、溶媒置換に使用する溶媒使用量が多くなって、経済的でなくなる。また、前記固形分含有量が３０重量％を超えると、水分散ゾルの安定性が悪くなるので、好ましくない。

【００３７】

有機溶媒分散ゾル

本発明に係るコアシェル構造を有する無機酸化物微粒子を含む有機溶媒分散ゾルは、前記無機酸化物微粒子を水に可溶な有機溶媒などの中に均一に分散させてなるもので、該無機酸化物微粒子の固形分含有量が２０～４０重量％の範囲にあることが好ましい。
このような水に可溶な有機溶媒としては、メタノ-ル、エタノ-ル、ブタノール、プロパノール、イソプロピルアルコ-ルなどのアルコール類や、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルなどのエーテル類から選択して使用することが好ましい。その理由は、塗布膜の乾燥速度が比較的速く、成膜し易いためである。ただし、必要に応じて前記の水に可溶な有機溶媒の一部または全部を、水に難溶性な有機溶媒と置換して使用してもよいことは勿論である。ここで、前記固形分含有量が２０重量％未満であると、光学基材用塗布液の固形分含有量が低下するため、塗膜の膜厚が薄くなって、膜硬度が低下するので、好ましくない。また、前記固形分含有量が４０重量％を超えると、有機溶媒分散ゾルの安定性が悪くなるので、好ましくない。

【００３８】

［調製方法］

本発明に係るコアシェル構造を有する無機酸化物微粒子および該微粒子を含む分散ゾルの調製方法を述べれば、概ね以下の通りである。ただし、本発明は、前記無機酸化物微粒子中にカリウム化合物（酸化物としてのK_2Oを除く）を特定の範囲で含ませることを特徴とするものであるので、これらの調製方法に限定されるものではない。

【００３９】

アナターゼ型結晶構造を有するチタン系複合酸化物微粒子

（１）核粒子としての無機酸化物微粒子を含む水分散ゾルの調製例

四塩化チタンをTiO_2換算基準で約１～３重量％含む四塩化チタン水溶液と、アンモニア（NH_3）を約１０～２０重量％含むアンモニア水とを混合して、ｐＨ約８～９の白色スラリー液を得る。次いで、このスラリーを濾過した後、純水で洗浄して、固形分含有量が約８～１０重量％の含水チタン酸ケーキを得る。

次に、このケーキに、過酸化水素を約３０～４０重量％含む過酸化水素水と純水とを加えた後、約７０～９０℃の温度で約０．５～５時間、撹拌下で加熱して、過酸化チタン酸をTiO_2換算基準で約１～３重量％含む過酸化チタン酸水溶液を得る。この過酸化チタン酸水溶液は、透明な黄褐色でｐＨは約７．５～８．５である。

【００４０】

次いで、前記過酸化チタン酸水溶液に、平均粒子径が約４～１２ｎｍのシリカ微粒子を含む、酸化ケイ素（SiO_2）を約１０～２０重量％含むシリカゾルと純水とを混合して、オートクレーブ中で約１６０～１７０℃の温度で約１５～４０時間、加熱する。

次に、得られたゾルを室温まで冷却した後、限外濾過膜装置を用いて濃縮して、固形分含有量が約５～３０重量％の水分散ゾルを得る。この水分散ゾル中に含まれる無機酸化物微粒子は、アナターゼ型の結晶構造を有する、チタンとケイ素とを含む複合酸化物微粒子であり、本発明でいう「核粒子」として使用される。

【００４１】

しかし、この方法から得られる無機酸化物微粒子には、カリウム化合物が含まれていないので、該微粒子中にカリウム化合物を含ませるためには、前記前記過酸化チタン酸水溶液にシリカゾルと純水とを加える際に、水酸化カリウム水溶液などを所望量、添加してオートクレーブ中で加熱処理するか、あるいは得られた水分散ゾル中に水酸化カリウム水溶液を所望量、添加すればよい。ただし、核粒子として使用される当該無機酸化物微粒子中には、必ずしもカリウム化合物を含む必要はないので、このような添加操作を行わなくてもよい。

【００４２】

なお、前記無機酸化物微粒子中に含まれるカリウム化合物の量が、K_2O換算基準で５．０重量％を超える場合、あるいは所望量以上のカリウム化合物を含む場合には、添加される水酸化カリウムの量を調整するか、あるいはオートクレーブから得られた前記ゾル中に陽イオン交換樹脂を加えて撹拌した後、カリウムイオンを取り込んだ陽イオン交換樹脂を分離することによって、カリウム化合物の含有量を低減させることが好ましい。

このようにして、カリウム化合物をK_2O換算基準で０．０～５．０重量％含む無機酸化物微粒子（核粒子）を含む水分散ゾルを得ることができる。

さらに、前記無機酸化物微粒子中に、その他の金属成分、たとえばジルコニウムやセリウムなどを含ませる場合には、前記前記過酸化チタン酸水溶液にシリカゾルと純水とを加える際に、これらの金属を含む水溶液を所望量、添加してオートクレーブ中で加熱処理すればよい。これにより、チタンとこれらの金属とを含む複合酸化物微粒子を含む水分散ゾルが得られる。

【００４３】

（２）被覆した無機酸化物微粒子を含む水分散ゾルの調製例

オキシ塩化ジルコニルをZrO_2換算基準で約１～３重量％含むオキシ塩化ジルコニウム水溶液に、アンモニア（NH_3）を約１０～２０重量％含むアンモニア水を撹拌下で徐々に添加して、ジルコニウム含有ゲルを含むｐＨ約８～９のスラリー液を得る。次いで、このスラリーを濾過した後、純水で洗浄して、ジルコニウム成分をZrO_2換算基準で約９

～１１重量％含むケーキを得る。
次に、このケーキに、水酸化カリウム水溶液と純水を加えてアルカリ性にした後、過酸化水素（H_2O_2）を約３０～４０重量％含む過酸化水素水を加えて、約３０～５０℃の温度で加熱する。これにより、過酸化ジルコン酸をZrO_2換算基準で約０．３～１重量％含む過酸化ジルコン酸水溶液を得る。この過酸化ジルコン酸水溶液のｐＨは、約１１～１３である。
【００４４】
一方、市販の水ガラスを純水にて希釈した後、陽イオン交換樹脂を用いて脱アルカリして、ケイ素成分をSiO_2換算基準で約１～３重量％含む珪酸水溶液を得る。この珪酸水溶液のｐＨは、約２～３である。
次に、上記で得られた無機酸化物微粒子（核粒子）を含む水分散ゾルに純水を加えて撹拌することにより、固形分含有量が約１～３重量％の水分散ゾルを得る。次いで、この水分散ゾルを約８０～９５℃の温度に加熱した後、これに前記過酸化ジルコン酸水溶液と珪酸水溶液を徐々に添加し、さらに添加終了後約０．５～２時間熟成する。
次いで、得られた混合液のｐＨを必要に応じて７～１０に調整した後、この混合液をオートクレーブに入れて、約１６０～１７０℃の温度で約１６～２０時間、加熱する。
【００４５】
次に、得られたゾルを室温まで冷却した後、限外濾過膜装置を用いて濃縮して、固形分含有量が約１０～３０重量％の水分散ゾルを得る。この水分散ゾル中に含まれる無機酸化物微粒子は、アナターゼ型の結晶構造を有する、チタンとケイ素とを含む複合酸化物微粒子（核粒子）の表面を、ジルコニウムとケイ素とを含む複合酸化物で被覆してなる無機酸化物微粒子である。この無機酸化物微粒子を含む水分散ゾルの外観は、通常、透明な淡乳白色を呈している。
【００４６】
なお、前記無機酸化物微粒子の被覆層中に含まれるカリウム化合物の量が、K_2O換算基準で７．０重量％を超える場合、あるいは所望量以上のカリウム化合物を含む場合には、添加される水酸化カリウムの量を調整するか、あるいはオートクレーブから得られた前記ゾル中に陽イオン交換樹脂を加えて撹拌した後、カリウムイオンを取り込んだ陽イオン交換樹脂を分離することによって、カリウム化合物の含有量を低減させることが好ましい。一方、前記カリウム化合物の含有量が、K_2O換算基準で１．０重量％未満である場合には、添加される水酸化カリウムの量を調整することが好ましい。
【００４７】
このようにして、カリウム化合物をK_2O換算基準で１．０～７．０重量％含む複合酸化物（被覆層）で被覆してなる無機酸化物微粒子を含む水分散ゾルを得ることができる。
さらに、前記無機酸化物微粒子の被覆層中に、その他の金属成分、たとえばアルミニウムやアンチモンなどを含ませる場合には、前記過酸化ジルコン酸水溶液に、予め調製したこれらの金属を含む水溶液と前記珪酸水溶液を添加してオートクレーブ中で加熱処理すればよい。これにより、ケイ素とこれらの金属とを含む複合酸化物微粒子を含む水分散ゾルが得られる。
【００４８】
（３）被覆した無機酸化物微粒子を含むメタノール分散ゾルの調製例
上記で得られた無機酸化物微粒子を含む水分散ゾルを、表面処理剤としてのテトラエトキシシランを溶解させたメタノール溶液に撹拌下で添加した後、約４０～６０℃の温度で約１～２０時間、加熱する。
次に、この混合溶液を室温まで冷却してから、限外濾過膜装置を用いて分散媒を水からメタノールに置換する。
【００４９】
さらに、得られたメタノール分散液を限外濾過膜装置で濃縮して、固形分含有量が１０～３０重量％の無機酸化物微粒子を含むメタノール分散ゾルを調製する。
このようにして得られる無機酸化物微粒子（すなわち、アナターゼ型の結晶構造を有する

、チタンとケイ素とを含む複合酸化物微粒子の表面を、ジルコニウムとケイ素とを含む複合酸化物で被覆してなる微粒子）を含むメタノール分散ゾルの外観は、透明な淡青白色である。また、前記無機酸化物微粒子の平均粒子径は、動的光散乱法で測定したとき、約４～４０ｎｍの範囲にある。

【００５０】

ルチル型結晶構造を有するチタン系複合酸化物微粒子

（１）核粒子としての無機酸化物微粒子を含む水分散ゾルの調製例

四塩化チタンをTiO_2換算基準で約７～８重量％含む四塩化チタン水溶液と、アンモニア（NH_3）を約１０～２０重量％含むアンモニア水とを混合して、ｐＨ約９～１０の白色スラリー液を得る。次いで、このスラリーを濾過した後、純水で洗浄して、固形分含有量が約８～１４重量％の含水チタン酸ケーキを得る。

次に、このケーキに、過酸化水素（H_2O_2）を約３０～４０重量％含む過酸化水素水と純水とを加えた後、約７０～９０℃の温度で約０．５～５時間、撹拌下で加熱して、過酸化チタン酸をTiO_2に換算基準で約１～３重量％含む過酸化チタン酸水溶液を得る。この過酸化チタン酸水溶液は、透明な黄褐色でｐＨは約７．５～８．５である。

【００５１】

次いで、前記過酸化チタン酸水溶液に陽イオン交換樹脂を混合して、これに、スズ酸カリウムをSnO_2換算基準で約０．５～２重量％含むスズ酸カリウム水溶液を撹拌下で徐々に添加する。

次に、カリウムイオンなどを取り込んだ陽イオン交換樹脂を分離した後、平均粒子径が約４～１２ｎｍのシリカ微粒子を含む、酸化ケイ素（SiO_2）を約１０～２０重量％含むシリカゾルと純水とを混合して、オートクレーブ中で約１６０～１７０℃の温度で約１５～２０時間、加熱する。

次に、得られたゾルを室温まで冷却した後、限外濾過膜装置で濃縮して、固形分含有量が約５～３０重量％の水分散ゾルを得る。この水分散ゾル中に含まれる無機酸化物微粒子は、ルチル型の結晶構造を有する、チタン、スズおよびケイ素を含む複合酸化物微粒子であり、本発明でいう「核粒子」として使用される。

【００５２】

この方法から得られる無機酸化物微粒子（核粒子）には、カリウム化合物が含まれているが、従来において、このカリウム化合物は塗膜の屈折率などに悪影響を及ぼす不純物として考えられていたため、陽イオン交換樹脂を用いてその含有量がK_2O換算基準で約０．５重量％以下となるように可能な限り除去されていた。しかし、本願発明においては、前記カリウム化合物の含有量がK_2O換算基準で５重量％以下であればよく、できれば１．０～４．５重量％の範囲にあることが好ましい。すなわち、前記含有量がK_2O換算基準で５重量％を超えなければ、高価な陽イオン交換樹脂を用いてこれを必ずしも除去する必要はない。ただし、前記含有量がK_2O換算基準で１．０重量％未満である場合は、以下で述べる被覆層中に含まれるカリウム化合物の含有量を増加させて調整することが好ましい。

【００５３】

なお、前記無機酸化物微粒子（核粒子）に含まれるカリウム化合物の含有量を増減させる方法については、上記の「アナターゼ型結晶構造を有するチタン系複合酸化物微粒子」に関する説明のところで述べた方法と同様である。

このようにして、カリウム化合物をK_2O換算基準で０．０～５．０重量％含む無機酸化物微粒子（核粒子）を含む水分散ゾルを得ることができる。

さらに、前記無機酸化物微粒子中に、その他の金属成分、たとえばジルコニウムやセリウムなどを含ませる場合には、前記前記過酸化チタン酸水溶液にシリカゾルと純水とを加える際に、これらの金属を含む水溶液を所望量、添加してオートクレーブ中で加熱処理すればよい。これにより、チタンとこれらの金属とを含む複合酸化物微粒子を含む水分散ゾルが得られる。

【００５４】

（２）被覆した無機酸化物微粒子を含む水分散ゾルの調製例
上記の「アナターゼ型結晶構造を有するチタン系複合酸化物微粒子」に関する説明のところで述べた方法と同様な方法で、過酸化ジルコン酸水溶液および珪酸水溶液を得る。
一方、上記で得られた無機酸化物微粒子（核粒子）を含む水分散ゾルに純水を加えて撹拌することにより、固形分含有量が約１～３重量％の水分散ゾルを得る。次いで、この水分散ゾルを約８０～９５℃の温度に加熱した後、これに前記過酸化ジルコン酸水溶液と前記珪酸水溶液を徐々に添加し、さらに添加終了後約０．５～２時間熟成する。
次いで、得られた混合液のｐＨを必要に応じて７～１０に調整した後、この混合液をオートクレーブに入れて、約１６０～１７０℃の温度で約１６～２０時間、加熱する。
【００５５】
次に、得られたゾルを室温まで冷却した後、限外濾過膜装置で濃縮して、固形分含有量が約１０～３０重量％の水分散ゾルを得る。この水分散ゾル中に含まれる無機酸化物微粒子は、ルチル型の結晶構造を有する、チタン、スズおよびケイ素を含む複合酸化物微粒子（核粒子）の表面を、ジルコニウムとケイ素とを含む複合酸化物で被覆してなる無機酸化物微粒子である。この無機酸化物微粒子を含む水分散ゾルの外観は、通常、透明な淡乳白色を呈している。
【００５６】
なお、前記無機酸化物微粒子の被覆層中に含まれるカリウム化合物の含有量を増減させる方法については、上記の「アナターゼ型結晶構造を有するチタン系複合酸化物微粒子」関する説明のところで述べた方法と同様である。
このようにして、カリウム化合物をK_2O換算基準で１．０～７．０重量％含む複合酸化物（被覆層）で被覆してなる無機酸化物微粒子を含む水分散ゾルを得ることができる。
さらに、前記無機酸化物微粒子の被覆層中に、その他の金属成分、たとえばアルミニウムやアンチモンなどを含ませる場合には、前記過酸化ジルコン酸水溶液に、予め調製したこれらの金属を含む水溶液と前記珪酸水溶液を添加してオートクレーブ中で加熱処理すればよい。これにより、ケイ素とこれらの金属とを含む複合酸化物微粒子を含む水分散ゾルが得られる。
【００５７】
（３）被覆した無機酸化物微粒子を含むメタノール分散ゾルの調製例
上記で得られた無機酸化物微粒子を含む水分散ゾルを、表面処理剤としてのテトラエトキシシランを溶解させたメタノール溶液に撹拌下で添加した後、約４０～６０℃の温度で約１～２０時間、加熱する。
次に、この混合溶液を室温まで冷却してから、限外濾過膜装置を用いて分散媒を水からメタノールに置換する。
【００５８】
さらに、得られたメタノール分散液を限外濾過膜装置で濃縮して、固形分含有量が１０～３０重量％の無機酸化物微粒子を含むメタノール分散ゾルを調製する。
このようにして得られる無機酸化物微粒子（すなわち、ルチル型の結晶構造を有する、チタン、スズおよびケイ素を含む複合酸化物微粒子の表面を、ジルコニウムとケイ素とを含む複合酸化物で被覆してなる微粒子）を含むメタノール分散ゾルの外観は、透明な淡青白色である。また、前記無機酸化物微粒子の平均粒子径は、動的光散乱法で測定したとき、約４～４０ｎｍの範囲にある。
【００５９】
［光学基材用塗布液］
光学基材用塗布液Ａ
本発明に係る光学基材用塗布液Ａは、
（１）チタニウムの酸化物微粒子、および／またはチタニウムと、ジルコニウム、スズ、タングステン、ニオブ、セリウムおよびケイ素から選ばれた１種または２種以上の金属元素を含む複合酸化物微粒子からなる核粒子の表面を、ケイ素と、ジルコニウム、アルミニウムおよびアンチモンから選ばれた１種または２種以上の金属元素の酸化物および／ま

たは複合酸化物で被覆した無機酸化物微粒子中に、カリウム化合物（酸化物としてのK_2Oを除く）をK_2O換算基準で１．０～８．０重量％含ませたコアシェル構造を有する無機酸化物微粒子、および
（２）下記一般式（Ｉ）で表される有機ケイ素化合物および／またはその加水分解物
を含むものである。

$$R^1{}_aR^2{}_bSi(OR^3)_{4-(a+b)} \quad (I)$$

（式中、R^1は炭素数１～６のアルキル基、ビニル基を含有する炭素数８以下の有機基、エポキシ基を含有する炭素数８以下の有機基、メタクリロキシ基を含有する炭素数８以下の有機基、メルカプト基を含有する炭素数１～５の有機基またはアミノ基を含有する炭素数１～５の有機基であり、R^2は炭素数１～３のアルキル基、アルキレン基、シクロアルキル基もしくはハロゲン化アルキル基またはアリル基であり、R^3は炭素数１～３のアルキル基、アルキレン基またはシクロアルキル基である。また、ａは０または１の整数、ｂは０、１または２の整数である。）

【００６０】

前記無機酸化物微粒子は、有機ケイ素化合物（以下、「有機ケイ素化合物（１）」という）またはアミン系化合物で表面処理されたものであることが好ましい。

前記の表面処理に使用される有機ケイ素化合物としては、加水分解性基を有する従来公知のシランカップリング剤を用いることができ、その種類は、用途や溶媒の種類などに応じて適宜選定される。これらのシランカップリング剤は、1種類だけでなく２種類以上を使用してもよい。この有機ケイ素化合物（１）としては、具体的には、以下の（ａ）～（ｄ）の化合物が挙げられる。

【００６１】

（ａ）一般式R_3SiXで表される単官能性シラン
（式中、Ｒは、アルキル基、フェニル基、ビニル基、メタクリロキシ基、メルカプト基、アミノ基またはエポキシ基を有する有機基を表し、Ｘは、アルコキシ基、クロロ基等の加水分解性基を表す。）

その代表例としては、トリメチルエトキシシラン、ジメチルフェニルエトキシシラン、ジメチルビニルエトキシシラン等が挙げられる。

（ｂ）一般式R_2SiX_2で表される二官能性シラン
（式中、ＲおよびＸは前記同様である。）

その代表例としては、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン等が挙げられる。

【００６２】

（ｃ）一般式$RSiX_3$で表される三官能性シラン
（式中、ＲおよびＸは前記同様である。）

その代表例としては、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン等が挙げられる。

（ｄ）一般式SiX_4で表される四官能性シラン
（式中、Ｘは前記同様である。）

その代表例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等のテトラアルコキシシランなどが挙げられる。

【００６３】

この表面処理に際し、前記有機ケイ素化合物（１）は、前記無機酸化物微粒子と混合した後にその加水分解性基を加水分解させてもよく、あるいはその加水分解性基を部分加水分解または加水分解させた後に前記無機酸化物微粒子と混合して更に必要に応じて加水分解させてもよい。

また、この表面処理の操作が終了した段階では、前記加水分解性基のすべてが、前記無機酸化物微粒子の被覆層の表面に存在する－ＯＨ基と反応した状態となっていることが好ましいが、その一部が未反応のまま残存した状態であってもよい。なお、この表面処理を行なう場合には、前記無機酸化物微粒子として、その被覆層表面に－ＯＨ基を有する無機

酸化物微粒子を使用することが望ましい。

【００６４】

前記アミン系化合物としては、アンモニア；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；テトラメチルアンモニウム塩、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド等の第４級アンモニウム塩または第４級アンモニウムハイドロオキサイドなどが挙げられる。

【００６５】

前記無機酸化物微粒子と混合して使用される、上記一般式（Ｉ）で表される有機ケイ素化合物（以下、「有機ケイ素化合物（２）」という）としては、アルコキシシラン化合物がその代表例として挙げられ、具体的には、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、γ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、トリメチルクロロシラン、α－グルシドキシメチルトリメトキシシラン、α－グリシドキシエチルトリメトキシシラン、β－グリシドキシエ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、γ－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、β－（３，４－エポキシシクロヘキシル）－エチルトリメトキシシラン、β－（３，４－エポキシシクロヘキシル）－エチルトリエトキシシラン、γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、γ－アミノプロピルトリエトキシシラン、Ｎ－β（アミノエチル）－γ－アミノプロピルメチルジメトキキシラン、Ｎ－β（アミノエチル）－γ－アミノプロピルメチルジエトキキシランなどがある。これらの中でも、テトラエトキシシラン、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、γ－グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、β－（３，４－エポキシシクロヘキシル）－エチルトリメトキシシランなどを使用することが好ましい。また、これらの有機ケイ素化合物（２）は、1種類だけでなく２種類以上を使用してもよい。

【００６６】

また、本発明に係る光学基材用塗布液Ａを調製する際に、前記有機ケイ素化合物（２）は、無溶媒下またはアルコール等の極性有機溶媒中で、酸および水の存在下で部分加水分解または加水分解した後に、前記無機酸化物微粒子と混合することが好ましい。ただし、有機ケイ素化合物（２）は、前記無機酸化物微粒子と混合した後に、部分加水分解または加水分解してもよい。

【００６７】

このようにして、本発明に係る光学基材用塗布液Ａは、前記有機ケイ素化合物（２）および／またはその加水分解物と前記無機酸化物微粒子とを混合して調製されるが、その混合割合は、前記有機ケイ素化合物（２）をSiO_2基準に換算した重量をＸで表し、前記無機酸化物微粒子の重量をＹで表したとき、その重量比（Ｘ／Ｙ）が３０／７０～９０／１０の範囲にあることが好ましい。ここで、前記重量比が３０／７０未満であると、光学基材との密着性が低下し、また前記重量比が９０／１０を超えると、塗膜の屈折率が低くなってしまうので、好ましくない。

【００６８】

本発明に係る光学基材用塗布液Ａは、ハードコート層の染色性や、プラスチックレンズ基材等への密着性を向上させ、更にはクラック発生を防止するために、上記の成分に加えて、未架橋エポキシ化合物を含有していてもよい。

この未架橋エポキシ化合物としては、たとえば１，６－ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、グリセロールトリグリシジルエーテル等が挙げられる。これらの中でも１，６－ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、グリセロールトリグリシジルエーテルなどを使用することが好ましい。また、これらの未架橋エポキシ化合物は、1種類だけでなく２種類以上を使

用してもよい。

【００６９】

さらに、本発明に係る光学基材用塗布液Ａは、上記以外の成分、たとえば界面活性剤、レベリング剤または紫外線吸収剤、さらには特許文献２、特許文献３、特開平１１－３１０７５５号公報、国際出願公報ＷＯ2007/046357などの従来公知の文献に記載されている有機化合物や無機化合物などを含んでいてもよい。

また、このようにして調製された光学基材用塗布液Ａは、ハードコート層形成用塗布液として好適に使用することができる。

【００７０】

光学基材用塗布液Ｂ

本発明に係る光学基材用塗布液Ｂは、

（１）チタニウムの酸化物微粒子、および／またはチタニウムと、ジルコニウム、スズ、タングステン、ニオブ、セリウムおよびケイ素から選ばれた１種または２種以上の金属元素を含む複合酸化物微粒子からなる核粒子の表面を、ケイ素と、ジルコニウム、アルミニウムおよびアンチモンから選ばれた１種または２種以上の金属元素の酸化物および／または複合酸化物で被覆した無機酸化物微粒子中に、カリウム化合物（酸化物としてのK_2Oを除く）をK_2O換算基準で１．０～８．０重量％含ませたコアシェル構造を有する無機酸化物微粒子、および

（２）熱硬化性樹脂または熱可塑性樹脂

を含むものである。

【００７１】

前記無機酸化物微粒子は、有機ケイ素化合物またはアミン系化合物で表面処理されたものであることが好ましい。

前記の表面処理に使用される有機ケイ素化合物やアミン系化合物については、上記のものから適宜選択して使用することができるので、ここではその説明を省略する。

【００７２】

前記無機酸化物微粒子と混合して使用される熱硬化性樹脂としては、たとえばウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、メラミン系樹脂、シリコーン系樹脂などが挙げられる。これらの中でも、ウレタン系樹脂やエポキシ系樹脂などを使用するこが好ましい。また、これらの熱硬化性樹脂は、1種類だけでなく２種類以上を使用してもよい。

【００７３】

前記無機酸化物微粒子と混合して使用される熱可塑性樹脂としては、たとえばアクリル系樹脂、ウレタン系樹脂およびエステル系樹脂などが挙げられる。これらの中でも、ウレタン系樹脂やエステル系樹脂などを使用するこが好ましい。また、これらの熱可塑性樹脂は、1種類だけでなく２種類以上を使用してもよい。

【００７４】

さらに、本発明に係る光学基材用塗布液Ｂは、上記以外の成分、たとえば中和剤、界面活性剤または紫外線吸収剤、さらには国際出願公報ＷＯ2007/026529などの従来公知の文献に記載されている有機化合物や無機化合物などを含んでいてもよい。

また、このようにして調製された光学基材用塗布液Ｂは、プライマー層形成用塗布液として好適に使用することができる。

【００７５】

［光学基材］

本発明で使用される光学基材としては、各種のプラスチック基材があり、これを光学レンズとして使用する場合には、ポリスチレン樹脂、アリル樹脂（特に、芳香族系アリル樹脂）、ポリカーボネート樹脂、ポリチオウレタン樹脂、ポリチオエポキシ樹脂などで構成されたプラスチックレンズ基材がある。また、光学レンズ以外に用いられるプラスチック基材としては、ＰＭＭＡ樹脂、ＡＢＳ樹脂、エポキシ樹脂、ポリサルフォン樹脂などで構成されたプラスチック基材がある。

なお、本発明において使用される光学基材は、現在、市販または試験供給されているこ

れらのプラスチック基材から適宜選択して使用することができる。

【００７６】

［測定方法］

次に、本発明の実施例その他で使用された測定方法および評価試験法を具体的に述べれば、以下の通りである。

（１）粒子の平均粒子径

無機酸化物微粒子の水分散ゾル（固形分含有量２０重量％）７．０ｇを長さ３ｃｍ、幅２ｃｍ、高さ２ｃｍの透過窓付き円柱状ステンレスセルに入れて、動的光散乱法による超微粒子粒度分析装置（Honeywell社製、型式９３４０-ＵＰＡ１５０）を用いて、粒子径分布を測定し、これより平均粒子径を算出する。

【００７７】

（２）粒子の比表面積

無機酸化物微粒子の乾燥粉体を磁性ルツボ（Ｂ－２型）に約３０ｍｌ採取し、３００℃の温度で２時間乾燥後、デシケータに入れて室温まで冷却する。次に、サンプルを１ｇ取り、全自動表面積測定装置（湯浅アイオニクス社製、マルチソーブ１２型）を用いて、比表面積（m^2／ｇ）をＢＥＴ法にて測定する。

【００７８】

（３）粒子中に含まれる固体酸の有無

無機酸化物微粒子の水分散ゾルを磁性ルツボ（Ｂ－２型）に約３０ｍｌ採取し、２００℃で３時間乾燥後、デシケータに入れて室温まで冷却する。次に、サンプルを１．５ｇ取り、ＭＵＬＴＩ　ＭＩＣＲＯ　ＣＡＬＯＲＩＭＥＴＥＲ（(株)東京理工製、ＭＭＣ－５１１ＳＶ）を用いて、フリーの固体酸量（すなわち、固体酸残量）をアンモニアの吸着量として測定する。これにより、前記無機酸化物微粒子中に存在する固体酸の有無を確認する。しかし、この測定方法から得られる固体酸量は、前記無機酸化物微粒子中に含まれる固体酸の総量を示すものではない。すなわち、前記微粒子の調製過程で前記カリウム化合物などと化合した固体酸は、アンモニアを吸着しないため、これを測定することができないからである。

【００７９】

（４）核粒子の結晶形態

無機酸化物微粒子の水分散ゾルを磁性ルツボ（Ｂ－２型）に約３０ｍｌ採取し、１１０℃１２時間乾燥後、デシケータに入れて室温まで冷却する。次に、乳鉢にて１５分粉砕後、Ｘ線回折装置（理学電気(株)製、ＲＩＮＴ１４００）を用いて結晶形態を測定する。

【００８０】

（５）粒子中に含まれる金属酸化物の含有量

無機酸化物微粒子の水分散ゾル(試料)をジルコニアボールに採取し、乾燥、焼成した後、Na_2O_2とＮａＯＨを加えて溶融する。さらに、H_2SO_4とＨＣｌで溶解し、純水で希釈した後、ＩＣＰ装置（島津製作所(株)製、ＩＣＰＳ－８１００）を用いて、チタニウム、スズおよびシリカの含有量を酸化物換算基準（TiO_2、SnO_2およびSiO_2）で測定する。

次いで、前記試料を白金皿に採取し、ＨＦとH_2SO_4を加えて加熱し、ＨＣｌで溶解する。さらに、これを純水で希釈した後、ＩＣＰ装置（(株)島津製作所製、ＩＣＰＳ－８１００）を用いてジルコニウムの含有量を酸化物換算基準（ZrO_2）で測定する。

次に、前記試料を白金皿に採取し、ＨＦとH_2SO_4を加えて加熱し、ＨＣｌで溶解する。さらに、これを純水で希釈した後、原子吸光装置（(株)日立製作所製、Ｚ－５３００）を用いてカリウムの含有量を酸化物換算基準（K_2O）で測定する。

【００８１】

（６）外観（干渉縞）

内壁が黒色である箱の中に蛍光灯「商品名：メロウ５Ｎ」（東芝ライテック（株）製、三波長型昼白色蛍光灯）を取り付け、蛍光灯の光を以下に示す実施例基板および比較例基板の反射防止膜表面で反射させ、光の干渉による虹模様（干渉縞）の発生を目視にて確認

し、以下の基準で評価する。
Ｓ：干渉縞が殆ど無い
Ａ：干渉縞が目立たない
Ｂ：干渉縞が認められるが、許容範囲にある
Ｃ：干渉縞が目立つ
Ｄ：ぎらつきのある干渉縞がある。

【００８２】

（７）外観(曇り)

内壁が黒色である箱の中に蛍光灯「商品名：メロウ５Ｎ」（東芝ライテック（株）製、三波長型昼白色蛍光灯）を取り付け、以下に示す実施例基板および比較例基板を蛍光灯の直下に垂直に置き、これらの透明度（曇りの程度）を目視にて確認し、以下の基準で評価する。
Ａ：曇りが無い
Ｂ：僅かに曇りがある
Ｃ：明らかな曇りがある
Ｄ：著しい曇りがある。

【００８３】

（８）耐擦傷性試験

ハードコート層を形成した基板の表面をボンスタースチールウール＃０００００（日本スチールウール（株）製）で手擦りし、傷の入り具合を目視にて判定し、以下の基準で評価する。
Ａ：殆ど傷が入らない
Ｂ：若干の傷が入る
Ｃ：かなりの傷が入る
Ｄ：擦った面積のほぼ全面に傷が入る。

【００８４】

（９）密着性試験

ハードコート層を形成した基板のレンズ表面に、ナイフにより１ｍｍ間隔で切れ目を入れ、１平方ｍｍのマス目を１００個形成し、セロハン製粘着テープを強く押し付けた後、プラスチックレンズ基板の面内方向に対して９０度方向へ急激に引っ張り、この操作を合計５回行い、剥離しないマス目の数を数え、以下の基準で評価する。
良好：剥離していないマス目の数が９５個以上
不良：剥離していないマス目の数が９５個未満。

【００８５】

（１０）耐候性試験

ハードコート層を形成した基板をキセノンウエザーメーター（スガ試験機（株）製Ｘ－７５型）で曝露試験をした後、外観の確認および前記の密着性試験と同様の試験を行い、以下の基準で評価する。なお、曝露時間は、反射防止膜を有している基板は２００時間、反射防止膜を有していない基板は５０時間とする。
良好：剥離していないマス目の数が９５個以上
不良：剥離していないマス目の数が９５個未満。

【００８６】

（１１）耐光性試験

退色試験用水銀ランプ（東芝（株）製Ｈ４００－Ｅ）により紫外線を５０時間照射し、試験前後のレンズ色の目視確認を行い、以下の基準で評価する。なお、ランプと試験片との照射距離は、７０ｍｍとし、ランプの出力は、試験片の表面温度が４５±５℃となるように調整する。また、この試験は、反射防止膜をハードコート層の表面に施したプラスチックレンズを対象として行ったものである。
○：あまり変色が認められない
△：若干の変色が認められる

×：明らかな変色が認められる。

【実施例】

【００８７】

以下、本発明を実施例に基づき具体的に説明する。しかし、本発明は、これらの実施例に記載された範囲に限定されるものではない。

【００８８】

［実施例１］

アナターゼ型結晶構造を有するチタン系複合酸化物微粒子（１）およびゾル

（１）核粒子としての無機酸化物微粒子を含む水分散ゾルの調製

四塩化チタン（大阪チタニウムテクノロジ-ズ（株）製）をTiO_2換算基準で２．０重量％含む四塩化チタン水溶液１００ｋｇと、アンモニアを１５重量％含むアンモニア水（宇部興産（株）製）とを混合して、ｐＨ８．５の白色スラリー液を調製した。次いで、このスラリーを濾過した後、純水（触媒化成工業（株）製）で洗浄して、固形分含有量が１０重量％の含水チタン酸ケーキ２０ｋｇを得た。

次に、このケーキ２０ｋｇに、過酸化水素を３５重量％含む過酸化水素水（三菱瓦斯化学（株）製）２２．８４ｋｇと純水５７．１６ｋｇとを加えた後、８０℃の温度で１時間、撹拌下で加熱して、過酸化チタン酸をTiO_2換算基準で２重量％含む過酸化チタン酸水溶液１００ｋｇを得た。この過酸化チタン酸水溶液は、透明な黄褐色でｐＨは８．１であった。

【００８９】

次いで、前記過酸化チタン酸水溶液２２．５ｋｇに、平均粒子径が７ｎｍのシリカ微粒子を１５重量％含むシリカゾル（触媒化成工業（株）製）４９６．５ｇと純水２９．４５ｋｇとを混合して、オートクレーブ（耐圧硝子工業（株）製、１２０Ｌ）中にて１６５℃の温度で１８時間、加熱した。

次に、得られたゾルを室温まで冷却した後、限外濾過膜装置（旭化成（株）製、ＡＣＶ－３０１０）を用いて濃縮して、固形分含有量が１０重量％の水分散ゾル５．２４５ｋｇを得た。

このようにして得られた水分散ゾル中に含まれる無機酸化物微粒子を上記の方法で測定したところ、アナターゼ型結晶構造を有する、チタンおよびケイ素を含む複合酸化物微粒子（以下、「無機酸化物微粒子１Ａｃ」という）であった。さらに、この無機酸化物微粒子１Ａｃ中に含まれる金属成分の含有量を測定したところ、各金属成分の酸化物換算基準で、$TiO_2$８８．０重量％および$SiO_2$１２．０重量％であった。

【００９０】

（２）被覆した無機酸化物微粒子を含む水分散ゾルの調製

オキシ塩化ジルコニウム（太陽鉱工（株）製）をZrO_2換算基準で２重量％含むオキシ塩化ジルコニウム水溶液２６．３ｋｇに、アンモニアを１５重量％含むアンモニア水を撹拌下で徐々に添加して、ジルコニウムの水和物を含むｐＨ８．５のスラリー液を得た。次いで、このスラリーを濾過した後、純水で洗浄して、ジルコニウム成分をZrO_2換算基準で１０重量％のケーキ５．２６ｋｇを得た。

次に、このケーキ２００ｇに純水１．８０ｋｇを加え、さらに水酸化カリウム（関東化学（株）製）を１０重量％含む水酸化カリウム水溶液１２０ｇを加えてアルカリ性にした後、過酸化水素を３５重量％含む過酸化水素水４００ｇを加えて、５０℃の温度に加熱してこのケーキを溶解した。さらに純水１．４８ｋｇを加えて、過酸化ジルコン酸をZrO_2に換算基準で０．５重量％含む過酸化ジルコン酸水溶液４．０ｋｇを得た。なお、この過酸化ジルコン酸水溶液のｐＨは、１２であった。

【００９１】

一方、市販の水ガラス（ＡＧＣエスアイテック（株）製）を純水にて希釈した後、陽イオン交換樹脂（三菱化学（株）製）を用いて脱アルカリして、ケイ素成分をSiO_2換算基準で２重量％含む珪酸水溶液を得た。なお、この珪酸水溶液のｐＨは、２．３であった。

次に、前記工程（１）で得られた無機酸化物微粒子１Ａｃを含む水分散ゾル３．０ｋｇ

に純水１２．０ｋｇを加えて撹拌することにより、固形分含有量が２重量％の水分散ゾルを得た。次いで、この水分散ゾルを９０℃の温度に加熱した後、これに前記過酸化ジルコン酸水溶液１０２０ｇと珪酸水溶液７９５ｇを徐々に添加し、さらに添加終了後、９０℃の温度に保ちながら撹拌下で１時間熟成した。
次いで、この混合液をオートクレーブ（耐圧硝子工業（株）製、５０Ｌ）に入れて、１６５℃の温度で１８時間、加熱処理を行った。
次に、得られた混合液を室温まで冷却した後、限外濾過膜装置（旭化成（株）製、ＳＩＰ－１０１３）で濃縮して、固形分含有量が２０重量％の水分散ゾル１Ａを得た。

【００９２】

このようにして得られた水分散ゾル中に含まれる無機酸化物微粒子を上記の方法で測定したところ、アナターゼ型の結晶構造を有する、チタンおよびケイ素を含む複合酸化物微粒子（核粒子）の表面を、ジルコニウムおよびケイ素を含む複合酸化物で被覆してなる無機酸化物微粒子（以下、「無機酸化物微粒子１Ａｗ」という）であった。なお、この無機酸化物微粒子１Ａｗを含む水分散ゾルの外観は、透明な淡乳白色であった。

【００９３】

さらに、前記無機酸化物微粒子１Ａｗ中に含まれる金属成分を測定したところ、各金属成分の酸化物換算基準で、$TiO_2$８２．２重量％、$SiO_2$１４．６重量％、$ZrO_2$１．５重量％およびK_2O１．７重量％であった。この粒子全体の測定結果と、前記無機酸化物微粒子１Ａｃ（核粒子）の測定結果より、前記被覆層中に含まれる金属成分の含有比率を算出したところ、粒子全量に対して$ZrO_2$１．５重量％、$SiO_2$３．４重量％およびK_2O１．７重量％であった。
また、前記無機酸化物微粒子中に含まれる固体酸残量をNH_3吸着量として測定したところ、０．０６ｍｍｏｌ／ｇであった。
さらに、前記無機酸化物微粒子１Ａｗの平均粒子径は、上記の超微粒子粒度分析装置で測定したとき、１０ｎｍであり、またその乾燥粉体の比表面積は、２２３m^2／ｇであった。
また、該無機酸化物微粒子中にK_2Oが含まれているかどうかを、Ｘ線回折装置（理学電気(株)製、ＲＩＮＴ１４００）を用いて測定したところ、結晶物としてのK_2Oのピークは検出されなかった。

【００９４】

（３）被覆した無機酸化物微粒子を含むメタノール分散ゾルの調製
前記工程（２）で得られた無機酸化物微粒子１Ａｗを含む水分散ゾルを、表面処理剤としてのテトラエトキシシラン（多摩化学工業（株）製）を溶解させたメタノール溶液に撹拌下で添加した後、５０℃の温度で６時間、加熱した。
次に、この混合溶液を室温まで冷却してから、限外濾過膜を用いて分散媒を水からメタノール（中国精油（株）製）に置換した。
さらに、得られたメタノール分散液を限外濾過膜（旭化成（株）製、ＳＩＰ－１０１３）で濃縮して、固形分含有量が２０重量％の無機酸化物微粒子１Ａｗを含むメタノール分散ゾル１Ａを調製した。
このようにして得られる無機酸化物微粒子を含むメタノール分散ゾルの外観は、透明な淡青白色であった。

【００９５】

［実施例２］
アナターゼ型結晶構造を有するチタン系複合酸化物微粒子（２）およびゾル
（１）核粒子としての無機酸化物微粒子を含む水分散ゾルの調製
四塩化チタン（大阪チタニウムテクノロジ-ズ（株）製）をTiO_2換算基準で２．０重量％含む四塩化チタン水溶液１００ｋｇと、アンモニアを１５重量％含むアンモニア水（宇部興産（株）製）とを混合して、ｐＨ８．５の白色スラリー液を調製した。次いで、このスラリーを濾過した後、純水で洗浄して、固形分含有量が１０重量％の含水チタン酸ケーキ２０ｋｇを得た。

【００９６】
次に、このケーキ５．０ｋｇに、過酸化水素を３５重量％含む過酸化水素水（三菱瓦斯化学（株）製）５．７１ｋｇと純水１４．２９ｋｇとを加えた後、８０℃の温度で１時間、撹拌下で加熱して、過酸化チタン酸をTiO_2換算基準で２重量％含む過酸化チタン酸水溶液２５ｋｇを得た。さらに、純水２５．０ｋｇを加えて、過酸化チタン酸をTiO_2換算基準で１重量％含む過酸化チタン酸水溶液を得た。この過酸化チタン酸水溶液は、透明な黄褐色でｐＨは８．３であった。
【００９７】
次いで、前記過酸化チタン酸水溶液５０．０ｋｇに陰イオン交換樹脂（三菱化学(株)製）３．０ｋｇを加えた後、オキシ塩化ジルコニウムをZrO_2換算基準で１重量％含むオキシ塩化ジルコニウム水溶液（太陽鉱工(株)製）５．０ｋｇを徐々に添加して混合した。その後、前記陰イオン交換樹脂を分離除去した。さらに、平均粒子径が７ｎｍのシリカ微粒子を１５重量％含むシリカゾル（触媒化成工業（株）製）６０７ｇおよび純水（触媒化成工業（株）製）８．５ｋｇを加えて混合した後、水酸化カリウムを１重量％含む水酸化カリウム水溶液（関東化学（株）製）を１．６７ｋｇ加えて、オートクレーブ中にて１６５℃の温度で１８時間、加熱した。
【００９８】
次に、得られたゾルを室温まで冷却した後、限外濾過膜装置（旭化成（株）製、ＡＣＶ－３０１０）で濃縮して、固形分含有量が１０重量％の水分散ゾル６．４ｋｇを得た。
このようにして得られた水分散ゾル中に含まれる無機酸化物微粒子を上記の方法で測定したところ、アナターゼ型結晶構造を有する、チタン、ケイ素、およびジルコニウムを含む複合酸化物微粒子（以下、「無機酸化物微粒子２Ａｃ」という）であった。さらに、この無機酸化物微粒子２Ａｃ中に含まれる金属成分の含有量を測定したところ、各金属成分の酸化物換算基準で、$TiO_2$７８．４重量％、$SiO_2$１１．８重量％、$ZrO_2$７．８重量％およびK_2O２．０重量％であった。
【００９９】
（２）被覆した無機酸化物微粒子を含む水分散ゾルの調製
実施例１に示す方法と同様な条件下で、前記工程（１）で得られた無機酸化物微粒子２Ａｃの表面を、ジルコニウム、ケイ素およびカリウムを含む複合酸化物で被覆してなる無機酸化物微粒子を含む水分散ゾル２Ａを得た。
このようにして得られた水分散ゾル中に含まれる無機酸化物微粒子を上記の方法で測定したところ、アナターゼ型の結晶構造を有する、チタン、ケイ素およびジルコニウムを含む複合酸化物微粒子（核粒子）の表面を、ジルコニウムおよびケイ素を含む複合酸化物で被覆してなる無機酸化物微粒子（以下、「無機酸化物微粒子２Ａｗ」という）であった。なお、この無機酸化物微粒子２Ａｗを含む水分散ゾルの外観は、透明な淡乳白色であった。
【０１００】
また、前記無機酸化物微粒子２Ａｗ中に含まれる金属成分を測定したところ、各金属成分の酸化物換算基準で、$TiO_2$７３．５重量％、$SiO_2$１４．４重量％、$ZrO_2$８．８重量％およびK_2O３．３重量％であった。この粒子全体の測定結果と、前記無機酸化物微粒子２Ａｃ（核粒子）の測定結果より、前記被覆層中に含まれる金属成分の含有比率を算出したところ、粒子全量に対して$ZrO_2$１．５重量％、$SiO_2$３．３重量％およびK_2O１．４重量％であった。
さらに、前記無機酸化物微粒子中に含まれる固体酸残量をNH_3吸着量として測定したところ、０．０５ｍｍｏｌ／ｇであった。
さらに、前記無機酸化物微粒子２Ａｗの平均粒子径は、動的光散乱法で測定したとき、１５ｎｍであり、またその乾燥粉体の比表面積は、２０６m^2／ｇであった。
【０１０１】
（３）被覆した無機酸化物微粒子を含むメタノール分散ゾルの調製
前記工程（２）で得られた無機酸化物微粒子２Ａｗを含む水分散ゾルを、表面処理剤としてのテトラエトキシシラン（多摩化学工業（株）製）を溶解させたメタノール溶液に撹

拌下で添加した後、５０℃の温度で６時間、加熱した。
次いで、実施例１に示す方法と同様な条件下で、溶媒置換を行い、固形分含有量が２０重量％の無機酸化物微粒子２Ａｗを含むメタノール分散ゾル２Ａを調製した。
【０１０２】
［実施例３および比較例１］
アナターゼ型結晶構造を有するチタン系複合酸化物微粒子（３）～（８）およびゾル
（１）核粒子としての無機酸化物微粒子を含む水分散ゾルの調製
実施例１に示す方法と同様な条件下で、過酸化チタン酸をTiO_2換算基準で２重量％含む過酸化チタン酸水溶液１００ｋｇを得た。
次いで、前記過酸化チタン酸水溶液から１２．８７ｋｇを取り、これらに平均粒子径が７ｎｍのシリカ微粒子を１５重量％含むシリカゾル（触媒化成工業（株）製）２８４ｇと純水（触媒化成工業（株）製）１６．８４６ｋｇを混合し、さらに水酸化カリウム（関東化学（株）製）を１重量％含む水酸化カリウム水溶液を表１に示す割合で加えて、オートクレーブ（耐圧硝子工業（株）製、５０Ｌ）中にて１６５℃の温度で１８時間、加熱した。さらに、表1に示す割合で、前記過酸化チタン酸水溶液に前記シリカゾルおよび前記水酸化カリウム水溶液を加えて、上記と同様な条件下で、オートクレーブ中にて加熱処理を行った。
【０１０３】
次に、得られたゾルを室温まで冷却した後、限外濾過膜装置（旭化成（株）製、ＳＩＰ－１０１３）で濃縮して、固形分含有量が１０重量％の水分散ゾルを得た。
このようにして得られた、それぞれの水分散ゾル中に含まれる無機酸化物微粒子を上記の方法で測定したところ、アナターゼ型結晶構造を有する、チタンおよびケイ素を含む複合酸化物微粒子（以下、「無機酸化物微粒子３Ａｃ～８Ａｃ」、という）であった。さらに、これらの無機酸化物微粒子３Ａｃ～８Ａｃ中に含まれる金属成分の含有量を、実施例１の場合と同様に測定した。その結果を表１に示す。
【０１０４】
（２）被覆した無機酸化物微粒子を含む水分散ゾルの調製
実施例１に示す方法と同様な条件下で、ジルコニウム成分をZrO_2換算基準で１０重量％含むケーキ５．２６ｋｇを得た。
次に、このケーキ５１ｇに純水４６１ｇを加えてジルコニウム成分をZrO_2換算基準で１重量％含むスラリー液を調製した後、さらに水酸化カリウム（関東化学（株）製）を１０重量％含む水酸化カリウム水溶液を１０２ｇ加えてアルカリ性にした後、過酸化水素を３５重量％含む過酸化水素水（三菱瓦斯化学（株）製）１０２ｇを加え、さらに純水を３０６ｇ加えて、５０℃の温度に加熱してこのケーキを溶解した。これにより、過酸化ジルコン酸をZrO_2換算基準で０．５重量％含む過酸化ジルコン酸水溶液１０２０ｇを得た。
さらに、表１に示す割合で、前記ケーキに前記水酸化カリウム水溶液および前記過酸化水素水を加えて、上記と同様な条件下で、過酸化ジルコン酸をZrO_2換算基準で０．５重量％含む過酸化ジルコン酸水溶液を得た。
【０１０５】
次いで、実施例１に示す方法と同様な条件下で、市販の水ガラス（ＡＧＣエスアイテック（株）製）を純水にて希釈した後、陽イオン交換樹脂（三菱化学（株）製）を用いて脱アルカリして、ケイ素成分をSiO_2換算基準で２重量％含む珪酸水溶液を得た。
次に、前記工程（１）で得られた無機酸化物微粒子３Ａｃ～８Ａｃを含む水分散ゾル３．０ｋｇにそれぞれ純水１２．０ｋｇを加えて撹拌することにより、固形分含有量が２重量％の水分散ゾルを得た。
【０１０６】
次いで、前記無機酸化物微粒子３Ａｃの水分散ゾルを９０℃の温度に加熱した後、これに前記過酸化ジルコン酸水溶液１０２０ｇと前記珪酸水溶液７９５ｇを徐々に添加し、さらに添加終了後、９０℃の温度に保ちながら攪拌下で１時間熟成した。

さらに、前記無機酸化物微粒子４Ａｃ～８Ａｃを含む水分散ゾルについても、表1に示す割合で、前記過酸化ジルコン酸水溶液および前記珪酸水溶液を添加して、上記と同様な条件下で熟成を行った。
次いで、これらの混合液をそれぞれオートクレーブに入れて、１６５℃の温度で１８時間、加熱処理を行った。
次に、得られた混合液を室温まで冷却した後、限外濾過膜装置（旭化成（株）製、ＳＩＰ－１０１３）を用いて濃縮して、固形分含有量が２０重量％の水分散ゾル３Ａ～８Ａを得た。

【０１０７】

このようにして得られた水分散ゾル中に含まれる無機酸化物微粒子を上記の方法で測定したところ、アナターゼ型の結晶構造を有する、チタンおよびケイ素を含む複合酸化物微粒子（核粒子）の表面を、ジルコニウムおよびケイ素を含む複合酸化物で被覆してなる無機酸化物微粒子（以下、「無機酸化物微粒子３Ａｗ～８Ａｗ」という）であった。
また、これらの無機酸化物微粒子３Ａｗ～８Ａｗ中に含まれる金属成分の含有量を、実施例１の場合と同様に測定した。さらに、実施例１の場合と同様に、該微粒子中に含まれる固体酸残量をNH_3吸着量として測定した。その結果を表１に示す。

【０１０８】

（３）被覆した無機酸化物微粒子を含むメタノール分散ゾルの調製
前記工程（２）で得られた無機酸化物微粒子３Ａｗ～８Ａｗを含む、それぞれの水分散ゾルを、表面処理剤としてのテトラエトキシシラン（多摩化学工業（株）製）を溶解させたメタノール溶液に撹拌下で添加した後、５０℃の温度で６時間、加熱した。
次いで、実施例１に示す方法と同様な条件下で、溶媒置換を行い、固形分含有量が２０重量％の無機酸化物微粒子３Ａｗ～８Ａｗを含むメタノール分散ゾル３Ａ～８Ａをそれぞれ調製した。

【０１０９】

【表１】

	各原料の添加量および各粒子等の組成（酸化物換算基準）	実施例			比較例		
		３Ａ	４Ａ	５Ａ	６Ａ	７Ａ	８Ａ
核粒子	シリカゾルの添加量（g）	284	284	284	284	284	284
	水酸化カリウム水溶液の添加量（g）	193	426	902	0	2230	387
	核粒子中のTiO_2含有量(Wt%)	87.6	87.0	86.0	88.0	83.2	87.1
	核粒子中のSiO_2含有量(Wt%)	11.9	11.9	11.7	12.0	11.3	11.9
	核粒子中のK_2O含有量(Wt%)	0.5	1.1	2.3	0.0	5.5	1.0
被覆層	ケーキの使用量(g)	51	183	695	7	183	1171
	純水の使用量(g)	459	1647	6255	63	1647	10539
	水酸化カリウム水溶液の添加量（g）	102	366	1391	15	366	2342
	過酸化水素水の添加量(g)	102	366	1391	15	366	2342
	純水の使用量(g)	306	1098	4168	40	1098	7026
	過酸化ｼﾞﾙｺﾝ酸水溶液の添加量(Kg)	1.02	3.66	13.9	0.15	3.66	23.4
	珪酸水溶液の添加量(Kg)	0.795	2.84	10.8	0.11	2.84	18.1
	被覆層中のZrO_2含有量(Wt%)	1.5	5.1	13.3	0.2	12.8	19.0
	被覆層中のSiO_2含有量(Wt%)	3.4	12.3	22.6	0.7	11.9	31.1
	被覆層中のK_2O含有量(Wt%)	1.7	4.7	5.7	0.3	4.7	8.6
全体	粒子全体のTiO_2含有量(Wt%)	81.8	67.7	50.3	86.9	65.4	36.0
	粒子全体のSiO_2含有量(Wt%)	14.5	21.6	29.4	12.6	20.8	36.0
	粒子全体のZrO_2含有量(Wt%)	1.5	5.1	13.3	0.2	12.8	19.0
	粒子全体のK_2O含有量(Wt%)	2.2	5.6	7.0	0.3	9.0	9.0
	固体酸残量(NH_3吸着量)　(mmol/g)	0.05	0.10	0.27	0.05	0.08	0.31

【０１１０】
［比較例２］
アナターゼ型結晶構造を有するチタン系複合酸化物微粒子（９）およびゾル
（１）被覆した無機酸化物微粒子中に含まれるカリウム含有量の調整
実施例１の前記工程（２）で得られた無機酸化物微粒子１Ａｗを含む水分散ゾル１Ａ２００ｇに、陽イオン交換樹脂（三菱化学（株）製）５０ｇを加えて、室温にて１時間撹拌した。
これにより、前記無機酸化物微粒子中に含まれるカリウム化合物の含有量を低減させた無機酸化物微粒子９Ａｗを含む水分散ゾル９Ａを得た。
このようにして得られた無機酸化物微粒子９Ａｗ中に含まれる金属成分を測定したところ、各金属成分の酸化物換算基準で、$TiO_2$８２．８重量％、$SiO_2$１５．１重量％、$ZrO_2$１．６重量％およびK_2O０．５重量％であった。この粒子全体の測定結果と、前記無機酸化物微粒子１Ａｃ（核粒子）の測定結果より、前記被覆層中に含まれる金属成分の含有比率を算出したところ、粒子全量に対して$ZrO_2$１．６重量％、$SiO_2$３．８重量％およびK_2O０．５重量％であった。
さらに、前記無機酸化物微粒子中に含まれる固体酸残量をNH_3吸着量として測定したところ、０．０９ｍｍｏｌ／ｇであった。
【０１１１】
（２）被覆した無機酸化物微粒子を含むメタノール分散ゾルの調製
上記で得られた無機酸化物微粒子９Ａｗを含む水分散ゾルを、表面処理剤としてのテトラエトキシシラン（多摩化学工業（株）製）を溶解させたメタノール溶液に撹拌下で添加した後、５０℃の温度で６時間、加熱した。
次いで、実施例１に示す方法と同様な条件下で、溶媒置換を行い、固形分含有量が２０重量％の無機酸化物微粒子９Ａｗを含むメタノール分散ゾル９Ａを調製した。
【０１１２】
［実施例４］
アナターゼ型結晶構造を有するチタン系複合酸化物微粒子（１０）およびゾル
（１）被覆した無機酸化物微粒子中に含まれるカリウム含有量の調整
比較例１の前記工程（２）で得られた無機酸化物微粒子８Ａｗを含む水分散ゾル８Ａ２００ｇに、陽イオン交換樹脂（三菱化学（株）製）１００ｇを加えて、室温にて１時間撹拌した。
【０１１３】
これにより、前記無機酸化物微粒子中に含まれるカリウム化合物の含有量を低減させた無機酸化物微粒子１０Ａｗを含む水分散ゾル１０Ａを得た。
このようにして得られた無機酸化物微粒子１０Ａｗ中に含まれる金属成分を測定したところ、各金属成分の酸化物換算基準で、$TiO_2$３７．１重量％、$SiO_2$３６．７重量％、$ZrO_2$１９．２重量％およびK_2O７．０重量％であった。この粒子全体の測定結果と、前記無機酸化物微粒子８Ａｃ（核粒子）の測定結果より、前記被覆層中に含まれる金属成分の含有比率を算出したところ、粒子全量に対して$ZrO_2$１９．２重量％、$SiO_2$３１．６重量％およびK_2O６．６重量％であった。ただし、この被覆層中に含まれるカリウム化合物の算定にあたっては、前記陽イオン交換樹脂による処理中に、前記前記無機酸化物微粒子８Ａｃの核粒子中からはカリウムイオンなどが溶出しないとみなした。
さらに、前記無機酸化物微粒子中に含まれる固体酸残量をNH_3吸着量として測定したところ、０．２８ｍｍｏｌ／ｇであった。
【０１１４】
（２）被覆した無機酸化物微粒子を含むメタノール分散ゾルの調製
上記で得られた無機酸化物微粒子１０Ａｗを含む水分散ゾルを、表面処理剤としてのテトラエトキシシラン（多摩化学工業（株）製）を溶解させたメタノール溶液に撹拌下で添加した後、５０℃の温度で６時間、加熱した。
次いで、実施例１に示す方法と同様な条件下で、溶媒置換を行い、固形分含有量が２０重

量％の無機酸化物微粒子１０Ａｗを含むメタノール分散ゾル１０Ａをそれぞれ調製した。

【０１１５】

［実施例５］

アナターゼ型結晶構造を有するチタン系複合酸化物微粒子（１１）およびゾル

（１）核粒子中に含まれるカリウム含有量の調整

実施例３の前記工程（１）で得られた無機酸化物微粒子３Ａｃを含む水分散ゾル３Ａ３．０ｋｇに、水酸化カリウム（関東化学（株）製）を１重量％含む水酸化カリウム水溶液２９０ｇを加えて、室温にて１時間撹拌した。

これにより、前記無機酸化物微粒子（核粒子）中に含まれるカリウム化合物の含有量を増加させた無機酸化物微粒子１１Ａｃを含む水分散ゾル１１Ａを得た。なお、このように外部から添加したカリウム化合物も、前記無機酸化物微粒子の表面に付着して、該微粒子中に取り込まれていることが分かった。これは、該微粒子の表面に存在するＯ・Ｈ基とカリウムイオンとが反応したことによるものと考えられる。

このようにして得られた無機酸化物微粒子１１Ａｃ中に含まれる金属成分を測定したところ、各金属成分の酸化物換算基準で、$TiO_2$８６．９重量％、$SiO_2$１１．８重量％およびK_2O１．３重量％であった。

【０１１６】

（２）被覆した無機酸化物微粒子を含む水分散ゾルの調製

実施例１に示す方法と同様な条件下で、前記工程（１）で得られた無機酸化物微粒子１１Ａｃの表面を、ジルコニウムおよびケイ素を含む複合酸化物で被覆してなる無機酸化物微粒子（以下、「無機酸化物微粒子１１Ａｗ」という）を含む水分散ゾル１１Ａを得た。

このようにして得られた無機酸化物微粒子１１Ａｗ中に含まれる金属成分を測定したところ、各金属成分の酸化物換算基準で、$TiO_2$８１．１重量％、$SiO_2$１４．５重量％、$ZrO_2$１．４重量％およびK_2O３．０重量％であった。この粒子全体の測定結果と、前記無機酸化物微粒子１１Ａｃ（核粒子）の測定結果より、前記被覆層中に含まれる金属成分の含有比率を算出したところ、粒子全量に対して$ZrO_2$１．４重量％、$SiO_2$３．５重量％およびK_2O１．８重量％であった。

さらに、前記無機酸化物微粒子中に含まれる固体酸残量をNH_3吸着量として測定したところ、０．０５ｍｍｏｌ／ｇであった。

【０１１７】

（３）被覆した無機酸化物微粒子を含むメタノール分散ゾルの調製

上記で得られた無機酸化物微粒子１１Ａｗを含む水分散ゾルを、表面処理剤としてのテトラエトキシシラン（多摩化学工業（株）製）を溶解させたメタノール溶液に撹拌下で添加した後、５０℃の温度で６時間、加熱した。

次いで、実施例１に示す方法と同様な条件下で、溶媒置換を行い、固形分含有量が２０重量％の無機酸化物微粒子１１Ａｗを含むメタノール分散ゾル１１Ａを調製した。

【０１１８】

［比較例３］

アナターゼ型結晶構造を有するチタン系複合酸化物微粒子（１２）およびゾル

実施例１の工程（１）に示す方法（すなわち、核粒子１Ａｃの調製）と同様な条件下で、アナターゼ型結晶構造を有する、チタンおよびケイ素を含む複合酸化物微粒子（以下、「無機酸化物微粒子１２Ａｃ」という）を含む水分散ゾルを調製した。

なお、該微粒子中に含まれる金属成分の含有量を測定したところ、各金属成分の酸化物換算基準で、$TiO_2$８８．０重量％および$SiO_2$１２．０重量％であった。

さらに、前記無機酸化物微粒子中に含まれる固体酸残量をNH_3吸着量として測定したところ、０．０２ｍｍｏｌ／ｇであった。

次いで、実施例１の工程（２）に示す手段（すなわち、該微粒子の被覆）を施すことなく、実施例１の工程（３）に示す方法と同様な条件下で、該微粒子を含む水分散ゾルを、表面処理剤としてのテトラエトキシシラン（多摩化学工業（株）製）を溶解させたメタノール溶液に撹拌下で添加した後、５０℃の温度で３時間、加熱した。

さらに、実施例１に示す方法と同様な条件下で、溶媒置換を行い、固形分含有量が２０重量％の無機酸化物微粒子１２Ａｗを含むメタノール分散ゾル１２Ａを調製した。

【０１１９】

［実施例６］

ルチル型結晶構造を有するチタン系複合酸化物微粒子（１）およびゾル

（１）核粒子としての無機酸化物微粒子を含む水分散ゾルの調製

四塩化チタン（大阪チタニウムテクノロジ-ズ（株）製）をTiO_2換算基準で７．７５重量％含む四塩化チタン水溶液９３．６６５ｋｇと、アンモニアを１５重量％含むアンモニア水（宇部興産（株）製）３６．２９５ｋｇとを混合し、ｐＨ９．５の白色スラリー液を調製した。次いで、このスラリーを濾過した後、純水（触媒化成工業（株）製）で洗浄して、固形分含有量が１０重量％の含水チタン酸ケーキ７２．６ｋｇを得た。

次に、このケーキに、過酸化水素を３５重量％含む過酸化水素水（三菱瓦斯化学（株）製）８３．０ｋｇと純水４１１．４ｋｇとを加えた後、８０℃の温度で１時間、撹拌下で加熱し、さらに純水１５９ｋｇを加えて、過酸化チタン酸をTiO_2換算基準で１重量％含む過酸化チタン酸水溶液を７２６ｋｇ得た。この過酸化チタン酸水溶液は、透明な黄褐色でｐＨは８．５であった。

【０１２０】

次いで、前記過酸化チタン酸水溶液７２．９ｋｇに陽イオン交換樹脂３．５ｋｇを混合して、これに、スズ酸カリウム（昭和化工(株)製）をSnO_2換算基準で１重量％含むスズ酸カリウム水溶液９．１１ｋｇを撹拌下で徐々に添加した。

次に、カリウムイオンなどを取り込んだ陽イオン交換樹脂（三菱化学（株）製）を分離した後、平均粒子径が７ｎｍのシリカ微粒子を１５重量％含むシリカゾル（触媒化成工業（株）製）１．２ｋｇと純水１８．０ｋｇとを混合して、オートクレーブ（耐圧硝子工業（株）製、１２０Ｌ）中で１６５℃の温度で１８時間、加熱した。

【０１２１】

次に、得られたゾルを室温まで冷却した後、限外濾過膜装置（旭化成（株）製、ＡＣＶ－３０１０）で濃縮して、固形分含有量が１０重量％の水分散ゾル１０．０ｋｇを得た。

このようにして得られた水分散ゾル中に含まれる無機酸化物微粒子を上記の方法で測定したところ、ルチル型結晶構造を有する、チタン、スズおよびケイ素を含む複合酸化物微粒子（以下、「無機酸化物微粒子１Ｂｃ」という）であった。さらに、この無機酸化物微粒子１Ｂｃ中に含まれる金属成分の含有量を測定したところ、各金属成分の酸化物換算基準で、$TiO_2$７３．７重量％、$SnO_2$９．３重量％、$SiO_2$１５．７重量％およびK_2O１．３重量％であった。

【０１２２】

（２）被覆した無機酸化物微粒子を含む水分散ゾルの調製

オキシ塩化ジルコニウム（太陽鉱工（株）製）をZrO_2換算基準で２重量％含むオキシ塩化ジルコニウム水溶液２６．３ｋｇに、アンモニアを１５重量％含むアンモニア水を撹拌下で徐々に添加して、ｐＨ８．５のスラリー液を得た。次いで、このスラリーを濾過した後、純水で洗浄して、ジルコニウム成分をZrO_2に換算基準で１０重量％含むケーキ５．２６ｋｇを得た。

次に、このケーキ２００ｇに純水１．８０ｋｇを加え、さらに水酸化カリウム（関東化学（株）製）を１０重量％含む水酸化カリウム水溶液１２０ｇを加えてアルカリ性にした後、過酸化水素を３５重量％含む過酸化水素水４００ｇを加えて、５０℃の温度に加熱してこのケーキを溶解した。さらに、純水１．４８ｋｇを加えて、過酸化ジルコン酸をZrO_2換算基準で０．５重量％含む過酸化ジルコン酸水溶液４．０ｋｇを得た。なお、この過酸化ジルコン酸水溶液のｐＨは、１２．２であった。

【０１２３】

一方、市販の水ガラス（ＡＧＣエスアイテック（株）製）を純水にて希釈した後、陽イオン交換樹脂（三菱化学（株）製）を用いて脱アルカリして、ケイ素成分をSiO_2換算基準で２重量％含む珪酸水溶液を得た。なお、この珪酸水溶液液のｐＨは、２．３であった

。
次に、前記工程（１）で得られた無機酸化物微粒子１Ｂｃを含む水分散ゾル３．０ｋｇに純水１２．０ｋｇを加えて撹拌することにより、固形分含有量が２重量％の水分散ゾルを得た。次いで、この水分散ゾルを９０℃の温度に加熱した後、これに前記過酸化ジルコン酸水溶液１０２０ｇと珪酸水溶液７９５ｇを徐々に添加し、さらに添加終了後、９０℃の温度に保ちながら撹拌下で１時間熟成した。
次いで、この混合液をオートクレーブ（耐圧硝子工業（株）製、５０Ｌ）に入れて、１６５℃の温度で１８時間、加熱処理を行った。
次に、得られた混合液を室温まで冷却した後、限外濾過膜装置（旭化成（株）製、ＳＩＰ－１０１３）を用いて濃縮して、固形分含有量が２０重量％の水分散ゾル１Ｂを得た。

【０１２４】
このようにして得られた水分散ゾル中に含まれる無機酸化物微粒子を上記の方法で測定したところ、ルチル型の結晶構造を有する、チタン、スズおよびケイ素を含む複合酸化物微粒子（核粒子）の表面を、ジルコニウムおよびケイ素を含む複合酸化物で被覆してなる無機酸化物微粒子（以下、「無機酸化物微粒子１Ｂｗ」という）であった。なお、この無機酸化物微粒子１Ｂｗを含む水分散ゾルの外観は、透明な淡乳白色であった。
さらに、前記無機酸化物微粒子１Ｂｗ中に含まれる金属成分を測定したところ、各金属成分の酸化物換算基準で、$TiO_2$６８．７重量％、$SnO_2$８．８重量％、$SiO_2$１７．９重量％、$ZrO_2$１．５重量％およびK_2O３．１重量％であった。この粒子全体の測定結果と、前記無機酸化物微粒子１Ｂｃ（核粒子）の測定結果より、前記被覆層中に含まれる金属成分の含有比率を算出したところ、粒子全量に対して$ZrO_2$１．５重量％、$SiO_2$３．３重量％およびK_2O１．９重量％であった。
また、前記無機酸化物微粒子中に含まれる固体酸残量をNH_3吸着量として測定したところ、０．０５ｍｍｏｌ／ｇであった。
さらに、前記無機酸化物微粒子１Ｂｗの平均粒子径は、動的光散乱法で測定したとき、１５ｎｍであり、またその乾燥粉体の比表面積は、２２４m^2／ｇであった。

【０１２５】
（３）被覆した無機酸化物微粒子を含むメタノール分散ゾルの調製
前記工程（２）で得られた無機酸化物微粒子１Ｂｗを含む水分散ゾルを、表面処理剤としてのテトラエトキシシラン（多摩化学工業（株）製）を溶解させたメタノール溶液に撹拌下で添加した後、５０℃の温度で６時間、加熱した。
次に、この混合溶液を室温まで冷却してから、限外濾過膜装置を用いて分散媒を水からメタノール（中国精油（株）製）に置換した。
さらに、得られたメタノール分散液を限外濾過膜装置（旭化成（株）製、ＳＩＰ－１０１３）で濃縮して、固形分含有量が２０重量％の無機酸化物微粒子１Ｂｗを含むメタノール分散ゾル１Ｂを調製した。
このようにして得られる無機酸化物微粒子を含むメタノール分散ゾルの外観は、透明な淡青白色であった。

【０１２６】
［実施例７および比較例４］
ルチル型結晶構造を有するチタン系複合酸化物微粒子（２）～（７）およびゾル
（１）核粒子としての無機酸化物微粒子を含む水分散ゾルの調製
実施例６に示す方法と同様な条件下で、過酸化チタン酸をTiO_2換算基準で１重量％含む過酸化チタン酸水溶液７２６ｋｇを得た。
次いで、前記過酸化チタン酸水溶液７２．９ｋｇに陽イオン交換樹脂３．５ｋｇを混合して、これに、スズ酸カリウム（昭和化工（株）製）をSnO_2換算基準で１重量％含むスズ酸カリウム水溶液９．１１ｋｇを撹拌下で徐々に添加した。

【０１２７】
次に、前記過酸化チタン酸水溶液と前記スズ酸カリウム水溶液との混合液に、平均粒子径が７ｎｍのシリカ微粒子を１５重量％含むシリカゾル（触媒化成工業（株）製）１．２０

ｋｇと純水（触媒化成工業（株）製）１８．０ｋｇを混合し、さらに水酸化カリウムを１重量％含む水酸化カリウム水溶液（関東化学（株）製）を１４３５ｇ加えて、オートクレーブ（耐圧硝子工業（株）製、１２０Ｌ）中にて１６５℃の温度で１８時間、加熱した。さらに、表２に示す割合で、前記過酸化チタン酸水溶液に前記シリカゾルおよび前記水酸化カリウム水溶液を加えて、上記と同様な条件下で、オートクレーブ中にて加熱処理を行った。

【０１２８】

次に、得られたゾルを室温まで冷却した後、限外濾過膜装置（旭化成（株）製、ＡＣＶ－３０１０）で濃縮して、固形分含有量が１０重量％の水分散ゾルを得た。

このようにして得られた、それぞれの水分散ゾル中に含まれる無機酸化物微粒子を上記の方法で測定したところ、ルチル型結晶構造を有する、チタン、スズおよびケイ素を含む複合酸化物微粒子（以下、「無機酸化物微粒子２Ｂｃ～７Ｂｃ」、という）であった。さらに、これらの無機酸化物微粒子２Ｂｃ～７Ｂｃ中に含まれる金属成分の含有量を、実施例６の場合と同様に測定した。その結果を表２に示す。

【０１２９】

（２）被覆した無機酸化物微粒子を含む水分散ゾルの調製

実施例６に示す方法と同様な条件下で、ジルコニウム成分をZrO_2に換算基準で１０重量％含むケーキ５．２６ｋｇを得た。

次に、このケーキ５１ｇに純水４５９ｇを加え、さらに水酸化カリウム（関東化学（株）製）を１０重量％含む水酸化カリウム水溶液を１０２ｇ加えてアルカリ性にした後、過酸化水素を３５重量％含む過酸化水素水（三菱瓦斯化学（株）製）１０２ｇを加え、さらに純水を３０６ｇ加えて、４５℃の温度に加熱してこのケーキを溶解した。これにより、過酸化ジルコン酸をZrO_2換算基準で０．５重量％含む過酸化ジルコン酸水溶液１０２０ｇを得た。

さらに、表２に示す割合で、前記ケーキに前記水酸化カリウム水溶液および前記過酸化水素水を加えて、上記と同様な条件下で、過酸化ジルコン酸をZrO_2換算基準で０．５重量％含む過酸化ジルコン酸水溶液を得た。

【０１３０】

さらに、実施例６に示す方法と同様な条件下で、市販の水ガラス（ＡＧＣエスアイテック（株）製）を純水にて希釈した後、陽イオン交換樹脂（三菱化学（株）製）を用いて脱アルカリして、ケイ素成分をSiO_2換算基準で２重量％含む珪酸水溶液を得た。

次に、前記工程（１）で得られた無機酸化物微粒子２Ｂｃ～７Ｂｃを含む水分散ゾル３．０ｋｇにそれぞれ純水１２．０ｋｇを加えて撹拌することにより、固形分含有量が２重量％の水分散ゾルを得た。

【０１３１】

次いで、前記無機酸化物微粒子２Ｂｃの水分散ゾルを９０℃の温度に加熱した後、これに前記過酸化ジルコン酸水溶液１０２０ｇと珪酸水溶液７９５ｇとを徐々に添加し、さらに添加終了後、９０℃の温度に保ちながら攪拌下で１時間熟成した。

さらに、前記無機酸化物微粒子３Ｂｃ～７Ｂｃを含む水分散ゾルについても、表２に示す割合で、前記過酸化ジルコン酸水溶液および前記珪酸水溶液を添加して、上記と同様な条件下で熟成を行った。

次いで、これらの混合液をそれぞれオートクレーブに入れて、１６５℃の温度で１８時間、加熱処理を行った。

次に、得られた混合液を室温まで冷却した後、限外濾過膜装置（旭化成（株）製、ＳＩＰ－１０１３）で濃縮して、固形分含有量が２０重量％の水分散ゾル２Ｂ～７Ｂを得た。

【０１３２】

このようにして得られた水分散ゾル中に含まれる無機酸化物微粒子を上記の方法で測定したところ、ルチル型の結晶構造を有する、チタン、スズおよびケイ素を含む複合酸化物微粒子（核粒子）の表面を、ジルコニウムおよびケイ素を含む複合酸化物で被覆してなる無機酸化物微粒子（以下、「無機酸化物微粒子２Ｂｗ～７Ｂｗ」という）であった。

また、これらの無機酸化物微粒子２Ｂｗ～７Ｂｗ中に含まれる金属成分の含有量を、実施例６の場合と同様に測定した。さらに、実施例６の場合と同様に、該微粒子中に含まれる固体酸残量をNH_3吸着量として測定した。その結果を表２に示す。

【０１３３】

（３）被覆した無機酸化物微粒子を含むメタノール分散ゾルの調製

前記工程（２）で得られた無機酸化物微粒子２Ｂｗ～７Ｂｗを含む、それぞれの水分散ゾルを、表面処理剤としてのテトラエトキシシラン（多摩化学工業（株）製）を溶解させたメタノール溶液に撹拌下で添加した後、５０℃の温度で６時間、加熱した。

次いで、実施例６に示す方法と同様な条件下で、溶媒置換を行い、固形分含有量が２０重量％の無機酸化物微粒子２Ｂｗ～７Ｂｗを含むメタノール分散ゾル２Ｂ～７Ｂをそれぞれ調製した。

【０１３４】

【表２】

	各原料の添加量および各粒子等の組成（酸化物換算基準）	実施例			比較例		
		２Ｂ	３Ｂ	４Ｂ	５Ｂ	６Ｂ	７Ｂ
核粒子	シリカゾルの添加量(g)	1200	349	905	349	905	349
	水酸化カリウム水溶液の添加量 (g)	1435	1168	3132	0	3857	2686
	核粒子中の TiO_2 含有量(Wt%)	73.2	81.8	75.2	83.3	74.3	81.8
	核粒子中の SnO_2 含有量(Wt%)	9.1	10.3	9.3	10.6	9.2	10.3
	核粒子中の SiO_2 含有量(Wt%)	15.3	5.6	12.2	5.8	12.2	5.6
	核粒子中の K_2O 含有量(Wt%)	2.4	2.3	3.3	0.3	4.3	2.3
被覆層	ケーキの使用量(g)	51	88	359	7	695	1171
	純水の使用量(g)	459	792	3231	63	6255	10539
	水酸化カリウム水溶液の添加量 (g)	102	176	717	15	1391	2342
	過酸化水素水の添加量(g)	102	176	717	15	1391	2342
	純水の使用量(g)	306	528	2156	40	4168	7026
	過酸化ｼﾞﾙｺﾝ酸水溶液の添加量(Kg)	1.02	1.76	7.17	0.15	13.9	23.4
	珪酸水溶液の添加量(Kg)	0.795	1.36	5.56	0.11	10.8	18.1
	被覆層中の ZrO_2 含有量(Wt%)	1.5	2.6	8.8	0.2	13.5	19.0
	被覆層中の SiO_2 含有量(Wt%)	3.1	5.8	17.3	0.7	23.2	33.8
	被覆層中の K_2O 含有量(Wt%)	2.0	2.3	4.6	0.3	6.0	8.1
全体	粒子全体の TiO_2 含有量(Wt%)	68.2	72.8	52.0	82.5	42.5	32.0
	粒子全体の SnO_2 含有量(Wt%)	8.7	9.5	6.6	10.3	5.3	4.0
	粒子全体の SiO_2 含有量(Wt%)	17.4	10.8	25.7	6.4	30.2	36.0
	粒子全体の ZrO_2 含有量(Wt%)	1.5	2.6	8.8	0.2	13.5	19.0
	粒子全体の K_2O 含有量(Wt%)	4.2	4.3	6.9	0.6	8.5	9.0
	固体酸残量(NH_3 吸着量) (mmol/g)	0.03	0.06	0.14	0.06	0.28	0.30

【０１３５】

［比較例５］

ルチル型結晶構造を有するチタン系複合酸化物微粒子（８）およびゾル

（１）核粒子としての無機酸化物微粒子に含まれるカリウム含有量の調整

実施例６の前記工程（１）で得られた無機酸化物微粒子１Ｂｃを含む水分散ゾル３０００ｇに、陽イオン交換樹脂（三菱化学（株）製）８０ｇを加えて、室温にて１時間撹拌した。

これにより、前記無機酸化物微粒子中に含まれるカリウム化合物の含有量を低減させた無機酸化物微粒子８Ｂｃを含む水分散ゾルを得た。

このようにして得られた無機酸化物微粒子８Ｂｃ（核粒子）中に含まれる金属成分を測定したところ、各金属成分の酸化物換算基準で、TiO_2 ７４．８重量％、SnO_2 ９．３重

量％、$SiO_2$１５．６重量％およびK_2O００．３重量％であった。
【０１３６】
（２）被覆した無機酸化物微粒子を含むメタノール分散ゾルの調製
前記工程（１）で得られた無機酸化物微粒子８Ｂｃ（核粒子）を含む水分散ゾルを用いて、実施例６の前記工程（２）と同様な条件下で、該核粒子の表面にジルコニウムおよびケイ素を含む複合酸化物で被覆してなる無機酸化物微粒子８Ｂｗを含む水分散ゾルを調製した。
次いで、得られた無機酸化物微粒子８Ｂｗを含む水分散ゾル３０００ｇに、陽イオン交換樹脂（三菱化学（株）製）２００ｇを加えて、室温にて１時間撹拌した。
【０１３７】
これにより、前記無機酸化物微粒子中に含まれるカリウム化合物の含有量を低減させた無機酸化物微粒子８Ｂｗを含む水分散ゾル８Ｂを得た。
このようにして得られた無機酸化物微粒子８Ｂｗ中に含まれる金属成分を測定したところ、各金属成分の酸化物換算基準で、$TiO_2$７０．６重量％、$SnO_2$８．９重量％、$SiO_2$１８．３重量％、$ZrO_2$１．６重量％およびK_2O００．６重量％であった。この粒子全体の測定結果と、前記無機酸化物微粒子８Ｂｃ（核粒子）の測定結果より、前記被覆層中に含まれる金属成分の含有比率を算出したところ、粒子全量に対して$ZrO_2$１．６重量％、$SiO_2$３．６重量％およびK_2O００．３重量％であった。
さらに、前記無機酸化物微粒子中に含まれる固体酸残量をNH_3吸着量として測定したところ、０．０８ｍｍｏｌ／ｇであった。
【０１３８】
（３）被覆した無機酸化物微粒子を含むメタノール分散ゾルの調製
上記で得られた無機酸化物微粒子８Ｂｗを含む水分散ゾルを、表面処理剤としてのテトラエトキシシラン（多摩化学工業（株）製）を溶解させたメタノール溶液に撹拌下で添加した後、５０℃の温度で３時間、加熱した。
次いで、実施例６に示す方法と同様な条件下で、溶媒置換を行い、固形分含有量が２０重量％の無機酸化物微粒子８Ｂｗを含むメタノール分散ゾル８Ｂをそれぞれ調製した。
【０１３９】
［実施例８］
ルチル型結晶構造を有するチタン系複合酸化物微粒子（９）およびゾル
（１）被覆した無機酸化物微粒子中に含まれるカリウム含有量の調整
比較例４の前記工程（２）で得られた無機酸化物微粒子６Ｂｗを含む水分散ゾル６Ｂ３０００ｇに、陽イオン交換樹脂（三菱化学（株）製）１５０ｇを加えて、室温にて１時間撹拌した。
これにより、前記無機酸化物微粒子中に含まれるカリウム化合物の含有量を低減させた無機酸化物微粒子９Ｂｗを含む水分散ゾル９Ｂを得た。
このようにして得られた無機酸化物微粒子９Ｂｗ中に含まれる金属成分を測定したところ、各金属成分の酸化物換算基準で、$TiO_2$４４．１重量％、$SnO_2$５．５重量％、$SiO_2$３１．１重量％、$ZrO_2$１３．８重量％およびK_2O５．５重量％であった。この粒子全体の測定結果と、前記無機酸化物微粒子６Ｂｃ（核粒子）の測定結果より、前記被覆層中に含まれる金属成分の含有比率を算出したところ、粒子全量に対して$ZrO_2$１３．８重量％、$SiO_2$２３．９重量％およびK_2O２．９重量％であった。ただし、この被覆層中に含まれるカリウム化合物の算定にあたっては、前記陽イオン交換樹脂による処理中に、前記前記無機酸化物微粒子６Ｂｃの核粒子中からはカリウムイオンなどが溶出しないとみなした。
さらに、前記無機酸化物微粒子中に含まれる固体酸残量をNH_3吸着量として測定したところ、０．２９ｍｍｏｌ／ｇであった。
【０１４０】
（２）被覆した無機酸化物微粒子を含むメタノール分散ゾルの調製
上記で得られた無機酸化物微粒子９Ｂｗを含む水分散ゾルを、表面処理剤としてのテト

ラエトキシシラン（多摩化学工業（株）製）を溶解させたメタノール溶液に撹拌下で添加した後、５０℃の温度で６時間、加熱した。
次いで、実施例６に示す方法と同様な条件下で、溶媒置換を行い、固形分含有量が２０重量％の無機酸化物微粒子９Ｂｗを含むメタノール分散ゾル９Ｂをそれぞれ調製した。
【０１４１】
［実施例９］
ルチル型結晶構造を有するチタン系複合酸化物微粒子（１０）およびゾル
（１）核粒子としての無機酸化物微粒子を含む水分散ゾルの調製
実施例６の工程（１）と同様な条件下で、ルチル型結晶構造を有する複合酸化物微粒子からなる無機酸化物微粒子１０Ｂｃ（核粒子）を含む水分散ゾルを調製した。なお、この無機酸化物微粒子１０Ｂｃ中に含まれる金属成分の含有量は、実施例６の場合と同様に、各金属成分の酸化物換算基準で、$TiO_2$７３．７重量％、$SnO_2$９．３重量％および$SiO_2$１５．７重量％およびK_2O１．３重量％であった。
【０１４２】
（２）被覆した無機酸化物微粒子を含む水分散ゾルの調製
実施例６に示す方法と同様な条件下で、ジルコニウム成分をZrO_2換算基準で１０重量％含むケーキ５．２６ｋｇを得た。
次に、このケーキ２００ｇに純水１．８０ｋｇを加え、さらに水酸化カリウム（関東化学（株）製）を１重量％含む水酸化カリウム水溶液１．２０ｋｇを加えてアルカリ性にした後、過酸化水素を３５重量％含む過酸化水素水（三菱瓦斯化学（株）製）４００ｇを加えて、４５℃の温度で加熱した。これにより、過酸化ジルコン酸をZrO_2換算基準で０．５重量％含む過酸化ジルコン酸水溶液４．０ｋｇを得た。
【０１４３】
さらに、水酸化カリウム（関東化学（株）製）を２．６重量％含む水酸化カリウム水溶液９．２９ｋｇに、三酸化アンチモン（日本精鉱（株）製）５５５ｇを撹拌下で加えて、三酸化アンチモンの懸濁液を得た。次いで、この懸濁液を９８℃の温度に加熱した後、これに過酸化水素を３５重量％含む過酸化水素水（三菱瓦斯化学（株）製）１１１０ｇを１４時間かけて撹拌下で添加した。これにより、過酸化アンチモン酸をSb_2O_5換算基準で５．６重量％含む過酸化アンチモン酸水溶液を得た。これを純水にて希釈して、過酸化アンチモン酸をSb_2O_5換算基準で１重量％含む過酸化アンチモン酸水溶液を得た。
次に、実施例６に示す方法と同様な条件下で、市販の水ガラス（ＡＧＣエスアイテック（株）製）を純水にて希釈した後、陽イオン交換樹脂（三菱化学（株）製）を用いて脱アルカリして、ケイ素成分をSiO_2換算基準で２重量％含む珪酸水溶液を得た。
【０１４４】
次に、前記工程（１）で得られた無機酸化物微粒子１０Ｂｃを含む水分散ゾル３．０ｋｇにそれぞれ純水２７．０ｋｇを加えて撹拌することにより、固形分含有量が１重量％の水分散ゾルを得た。次いで、この水分散ゾルを９０℃の温度に加熱した後、これに前記過酸化ジルコン酸水溶液３．６６ｋｇ、前記過酸化アンチモン酸水溶液１．８３ｋｇおよび前記珪酸水溶液２．８４ｋｇを徐々に添加し、さらに添加終了後、９０℃の温度に保ちながら撹拌下で１時間熟成した。
次いで、この混合液をオートクレーブに入れて、１６５℃の温度で１８時間、加熱処理を行った。
次に、得られた混合液を室温まで冷却した後、限外濾過膜装置（旭化成（株）製、ＳＩＰ－１０１３）で濃縮して、固形分含有量が２０重量％の水分散ゾル１０Ｂを得た。
【０１４５】
このようにして得られた水分散ゾル中に含まれる無機酸化物微粒子を上記の方法で測定したところ、ルチル型の結晶構造を有する、チタン、スズおよびケイ素を含む複合酸化物微粒子（核粒子）の表面を、ジルコニウム、アンチモンおよびケイ素を含む複合酸化物で被覆してなる無機酸化物微粒子（以下、「無機酸化物微粒子１０Ｂｗ」という）であった。
また、これらの無機酸化物微粒子１０Ｂｗ中に含まれる金属成分の含有量を測定したとこ

ろ、各金属成分の酸化物換算基準で、$TiO_2$５６．８重量％、$SiO_2$２２．９重量％、$SnO_2$７．１重量％、$ZrO_2$４．７重量％、$Sb_2O_5$４．７重量％およびK_2O３．８重量％であった。この粒子全体の測定結果と、前記無機酸化物微粒子１０Ｂｃ（核粒子）の測定結果より、前記被覆層中に含まれる金属成分の含有比率を算出したところ、粒子全量に対して$ZrO_2$４．７重量％、$SiO_2$１０．８重量％、$Sb_2O_5$４．７重量％およびK_2O２．８重量％であった。

さらに、前記無機酸化物微粒子中に含まれる固体酸残量をNH_3吸着量として測定したところ、０．１８ｍｍｏｌ／ｇであった。

【０１４６】

（３）被覆した無機酸化物微粒子を含むメタノール分散ゾルの調製

前記工程（２）で得られた無機酸化物微粒子１０Ｂｗを含む、それぞれの水分散ゾルを、表面処理剤としてのテトラエトキシシラン（多摩化学工業（株）製）を溶解させたメタノール溶液に撹拌下で添加した後、５０℃の温度で３時間、加熱した。

次いで、実施例６に示す方法と同様な条件下で、溶媒置換を行い、固形分含有量が２０重量％の無機酸化物微粒子１０Ｂｗを含むメタノール分散ゾル１０Ｂをそれぞれ調製した。

【０１４７】

［実施例１０］

ルチル型結晶構造を有するチタン系複合酸化物微粒子（１１）およびゾル

（１）核粒子中に含まれるカリウム含有量の調整

実施例６の前記工程（１）で得られた無機酸化物微粒子１Ｂｃを含む水分散ゾル１Ｂ３０００ｇに、水酸化カリウム（関東化学（株）製）を１重量％含む水酸化カリウム水溶液２９０ｇを加えて、室温にて１時間撹拌した。

これにより、前記無機酸化物微粒子（核粒子）中に含まれるカリウム化合物の含有量を増加させた無機酸化物微粒子１１Ｂｃを含む水分散ゾル１１Ｂを得た。なお、このように外部から添加したカリウム化合物も、前記無機酸化物微粒子の表面に付着して、該微粒子中に取り込まれていることが分かった。これは、該微粒子の表面に存在するＯ・Ｈ基とカリウムイオンとが反応したことによるものと考えられる。

このようにして得られた無機酸化物微粒子１１Ｂｃ中に含まれる金属成分を測定したところ、各金属成分の酸化物換算基準で、$TiO_2$７３．０重量％、$SnO_2$９．２重量％、$SiO_2$１５．５重量％およびK_2O２．３重量％であった。

【０１４８】

（２）被覆した無機酸化物微粒子を含む水分散ゾルの調製

実施例６に示す方法と同様な条件下で、前記工程（１）で得られた無機酸化物微粒子１１Ｂｃの表面を、ジルコニウム、スズおよびケイ素を含む複合酸化物で被覆してなる無機酸化物微粒子（以下、「無機酸化物微粒子１１Ｂｗ」という）を含む水分散ゾル１１Ｂを得た。

このようにして得られた無機酸化物微粒子１１Ｂｗ中に含まれる金属成分を測定したところ、各金属成分の酸化物換算基準で、$TiO_2$６８．６重量％、$SnO_2$８．６重量％、$SiO_2$１７．６重量％、$ZrO_2$１．４重量％およびK_2O３．８重量％であった。この粒子全体の測定結果と、前記無機酸化物微粒子１１Ｂｃ（核粒子）の測定結果より、前記被覆層中に含まれる金属成分の含有比率を算出したところ、粒子全量に対して$ZrO_2$１．４重量％、$SiO_2$３．０重量％およびK_2O１．６重量％であった。

さらに、前記無機酸化物微粒子中に含まれる固体酸残量をNH_3吸着量として測定したところ、０．０４ｍｍｏｌ／ｇであった。

【０１４９】

（３）被覆した無機酸化物微粒子を含むメタノール分散ゾルの調製

上記で得られた無機酸化物微粒子１１Ｂｗを含む水分散ゾルを、表面処理剤としてのテトラエトキシシラン（多摩化学工業（株）製）を溶解させたメタノール溶液に撹拌下で添加した後、５０℃の温度で３時間、加熱した。

次いで、実施例６に示す方法と同様な条件下で、溶媒置換を行い、固形分含有量が２０重

量％の無機酸化物微粒子１１Ｂｗを含むメタノール分散ゾル１１Ｂを調製した。

【０１５０】

［比較例６］

ルチル型結晶構造を有するチタン系複合酸化物微粒子（１２）およびゾル

実施例６の工程（１）に示す方法（すなわち、核粒子１Ｂｃの調製）と同様な条件下で、ルチル型結晶構造を有する、チタンおよびケイ素を含む複合酸化物微粒子（以下、「無機酸化物微粒子１２Ｂｃ」という）を含む水分散ゾルを調製した。

なお、該微粒子中に含まれる金属成分の含有量を測定したところ、各金属成分の酸化物換算基準で、$TiO_2$７３．７重量％、$SnO_2$９．３重量％、$SiO_2$１５．７重量％およびK_2O１．３重量％であった。

さらに、前記無機酸化物微粒子中に含まれる固体酸残量をNH_3吸着量として測定したところ、０．０３ｍｍｏｌ／ｇであった。

次いで、実施例６の工程（２）に示す手段（すなわち、該微粒子の被覆）を施すことなく、実施例６の工程（３）に示す方法と同様な条件下で、該微粒子を含む水分散ゾルを、表面処理剤としてのテトラエトキシシラン（多摩化学工業（株）製）を溶解させたメタノール溶液に撹拌下で添加した後、５０℃の温度で６時間、加熱した。

さらに、実施例６に示す方法と同様な条件下で、溶媒置換を行い、固形分含有量が２０重量％の無機酸化物微粒子１２Ｂｗを含むメタノール分散ゾル１２Ｂを調製した。

【０１５１】

［実施例１１］

光学基材用塗布液（ハードコート層形成用塗布液）の調製（１）

γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（東レ・ダウコーニング（株）製Ｚ－６０４０）８０ｇ、γ－グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン（東レ・ダウコーニング（株）製Ｚ－６０４２）２０ｇおよびメタノール５０ｇの混合液を入れた容器を複数用意し、これらの混合液中に撹拌しながら０．０１Ｎの塩酸水溶液２５ｇを滴下した。更に、この混合液を室温で一昼夜撹拌して、シラン化合物の加水分解を行った。

次いで、これらの加水分解液が入った容器中に、実施例１～５で得られたメタノール分散ゾル１Ａ～５Ａ、１０Ａ、１１Ａをそれぞれ３５０ｇ、純水５０ｇ、トリス（２，４－ペンタンジオナト）アルミニウムIII（東京化成工業（株）製）２ｇ、グリセロールポリグリシジルエーテル（ナガセ化成工業（株）製、デナコールＥＸ－３１４、エポキシ当量１４５）５ｇおよびレベリング剤としてシリコーン系界面活性剤（東レ・ダウコーニング（株）製、Ｌ－７００１）０．５ｇを加え、室温で一昼夜撹拌して、本発明でいう光学基材用塗布液としてのハードコート層形成用の塗料組成物（以下、「ハードコート用塗料１Ａ(1)～５Ａ(1)、１０Ａ(1)、１１Ａ(1)」という）を調製した。

【０１５２】

［比較例７］

光学基材用塗布液（ハードコート層形成用塗布液）の調製（２）

γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（東レ・ダウコーニング（株）製、Ｚ－６０４０）８０ｇ、γ－グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン（東レ・ダウコーニング（株）製、Ｚ－６０４２）２０ｇおよびメタノール５０ｇの混合液を入れた容器を複数用意し、これらの混合液中に撹拌しながら０．０１Ｎの塩酸水溶液２５ｇを滴下した。更に、この混合液を室温で一昼夜撹拌して、シラン化合物の加水分解を行った。

次いで、これらの加水分解液が入った容器中に、比較例１～３で得られたメタノール分散ゾル６Ａ～９Ａ、１２Ａをそれぞれ３５０ｇ、純水５０ｇ、トリス（２，４－ペンタンジオナト）アルミニウムIII（東京化成工業（株）製）２ｇ、グリセロールポリグリシジルエーテル（ナガセ化成工業（株）製、デナコールＥＸ－３１４、エポキシ当量１４５）５ｇおよびレベリング剤としてシリコーン系界面活性剤（東レ・ダウコーニング（株）製、Ｌ－７００１）０．５ｇを加え、室温で一昼夜撹拌して、本発明でいう光学基材用塗布液としてのハードコート層形成用の塗料組成物（以下、「ハードコート用塗料６Ａ(1)～９Ａ(1)、１２Ａ(1)」という）を調製した。

【０１５３】
［実施例１２］
光学基材用塗布液（ハードコート層形成用塗布液）の調製（３）
γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（東レ・ダウコーニング（株）製、Ｚ－６０４０）１００ｇおよびメタノール５０ｇの混合液を入れた容器を複数用意し、これらの混合液中に攪拌しながら０．０１Ｎの塩酸水溶液２５ｇを滴下した。更に、これらの混合液を室温で一昼夜攪拌して、シラン化合物の加水分解を行った。
次いで、これらの加水分解液が入った容器中に、実施例１～５で得られたメタノール分散ゾル１Ａ～５Ａ、１０Ａ、１１Ａをそれぞれ３５０ｇ、トリス（２，４－ペンタンジオナト）鉄III（東京化成工業（株）製）３ｇおよびレベリング剤としてシリコーン系界面活性剤（東レ・ダウコーニング（株）製、Ｌ－７００１）０．５ｇを加えて、室温で一昼夜攪拌して、本発明でいう光学基材用塗布液としてのハードコート層形成用の塗料組成物（以下、「ハードコート用塗料１Ａ(2)～５Ａ(2)、１０Ａ(2)、１１Ａ(2)」という）を調製した。
【０１５４】
［比較例８］
光学基材用塗布液（ハードコート層形成用塗布液）の調製（４）
γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（東レ・ダウコーニング（株）製、Ｚ－６０４０）１００ｇおよびメタノール５０ｇの混合液を入れた容器を複数用意し、これらの混合液中に攪拌しながら０．０１Ｎの塩酸水溶液２５ｇを滴下した。更に、これらの混合液を室温で一昼夜攪拌して、シラン化合物の加水分解を行った。
次いで、これらの加水分解液が入った容器中に、比較例１～３で得られたメタノール分散ゾル６Ａ～９Ａ、１２Ａをそれぞれ３５０ｇ、トリス（２，４－ペンタンジオナト）鉄III（東京化成工業（株）製）３ｇおよびレベリング剤としてシリコーン系界面活性剤（東レ・ダウコーニング（株）製、Ｌ－７００１）０．５ｇを加えて、室温で一昼夜攪拌して、本発明でいう光学基材用塗布液としてのハードコート層形成用の塗料組成物（以下、「ハードコート用塗料６Ａ(2)～９Ａ(2)、１２Ａ(2)」という）を調製した。
【０１５５】
［実施例１３］
光学基材用塗布液（ハードコート層形成用塗布液）の調製（５）
γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（東レ・ダウコーニング（株）製、Ｚ－６０４０）８０ｇ、γ－グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン（東レ・ダウコーニング（株）製、Ｚ－６０４２）２０ｇおよびメタノール５０ｇの混合液を入れた容器を複数用意し、これらの混合液中に攪拌しながら０．０１Ｎの塩酸水溶液２５ｇを滴下した。更に、この混合液を室温で一昼夜攪拌して、シラン化合物の加水分解を行った。
次いで、これらの加水分解液が入った容器中に、実施例６～１０で得られたメタノール分散ゾル１Ｂ～４Ｂ、９Ｂ～１１Ｂをそれぞれ３５０ｇ、純水５０ｇ、トリス（２，４－ペンタンジオナト）アルミニウムIII（東京化成工業（株）製）２ｇ、グリセロールポリグリシジルエーテル（ナガセ化成工業（株）製、デナコールＥＸ－３１４、エポキシ当量１４５）５ｇおよびレベリング剤としてシリコーン系界面活性剤（東レ・ダウコーニング（株）製、Ｌ－７００１）０．５ｇを加え、室温で一昼夜攪拌して、本発明でいう光学基材用塗布液としてのハードコート層形成用の塗料組成物（以下、「ハードコート用塗料１Ｂ(3)～４Ｂ(3)、９Ｂ(3)～１１Ｂ(3)」という）を調製した。
【０１５６】
［比較例９］
光学基材用塗布液（ハードコート層形成用塗布液）の調製（６）
γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（東レ・ダウコーニング（株）製、Ｚ－６０４０）８０ｇ、γ－グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン（東レ・ダウコーニング（株）製、Ｚ－６０４２）２０ｇおよびメタノール５０ｇの混合液を入れた容器を複数用意し、これらの混合液中に攪拌しながら０．０１Ｎの塩酸水溶液２５ｇを滴下した

。更に、この混合液を室温で一昼夜攪拌して、シラン化合物の加水分解を行った。
次いで、これらの加水分解液が入った容器中に、比較例４～６で得られたメタノール分散ゾル５Ｂ～８Ｂ、１２Ｂをそれぞれ３５０ｇ、純水５０ｇ、トリス（２，４－ペンタンジオナト）アルミニウムIII（東京化成工業（株）製）２ｇ、グリセロールポリグリシジルエーテル（ナガセ化成工業（株）製、デナコールＥＸ－３１４、エポキシ当量１４５）５ｇおよびレベリング剤としてシリコーン系界面活性剤（東レ・ダウコーニング（株）製、Ｌ－７００１）０．５ｇを加え、室温で一昼夜攪拌して、本発明でいう光学基材用塗布液としてのハードコート層形成用の塗料組成物（以下、「ハードコート用塗料５Ｂ(3)～８Ｂ(3)、１２Ｂ(3)」という）を調製した。

【０１５７】

［実施例１４］

光学基材用塗布液（ハードコート層形成用塗布液）の調製（７）

γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン１００ｇ（東レ・ダウコーニング（株）製、Ｚ－６０４０）およびメタノール５０ｇの混合液を入れた容器を複数用意し、これらの混合液中に攪拌しながら０．０１Ｎの塩酸水溶液２５ｇを滴下した。更に、これらの混合液を室温で一昼夜攪拌して、シラン化合物の加水分解を行った。
次いで、これらの加水分解液が入った容器中に、実施例６～１０で得られたメタノール分散ゾル１Ｂ～４Ｂ、９Ｂ～１１Ｂをそれぞれ３５０ｇ、トリス（２，４－ペンタンジオナト）鉄III（東京化成工業（株）製）３ｇおよびレベリング剤としてシリコーン系界面活性剤（東レ・ダウコーニング（株）製、Ｌ－７００１）０．５ｇを加えて、室温で一昼夜攪拌して、本発明でいう光学基材用塗布液としてのハードコート層形成用の塗料組成物（以下、「ハードコート用塗料１Ｂ(4)～４Ｂ(4)、９Ｂ(4)～１１Ｂ(4)」という）を調製した。

【０１５８】

［比較例１０］

光学基材用塗布液（ハードコート層形成用塗布液）の調製（８）

γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン１００ｇ（東レ・ダウコーニング（株）製、Ｚ－６０４０）およびメタノール５０ｇの混合液を入れた容器を複数用意し、これらの混合液中に攪拌しながら０．０１Ｎの塩酸水溶液２５ｇを滴下した。更に、これらの混合液を室温で一昼夜攪拌して、シラン化合物の加水分解を行った。
次いで、これらの加水分解液が入った容器中に、比較例４～６で得られたメタノール分散ゾル５Ｂ～８Ｂ、１２Ｂをそれぞれ３５０ｇ、トリス（２，４－ペンタンジオナト）鉄III（東京化成工業（株）製）３ｇおよびレベリング剤としてシリコーン系界面活性剤（東レ・ダウコーニング（株）製、Ｌ－７００１）０．５ｇを加えて、室温で一昼夜攪拌して、本発明でいう光学基材用塗布液としてのハードコート層形成用の塗料組成物（以下、「ハードコート用塗料５Ｂ(4)～８Ｂ(4)、１２Ｂ(4)」という）を調製した。

【０１５９】

［実施例１５］

光学基材用塗布液（プライマー層形成用塗布液）の調製（９）

市販のポリウレタンエマルジョン「スーパーフレックス１５０」（第一工業製薬製、水分散型ウレタンエラストマー固形分含有量３０％）１２２ｇを入れた容器を複数用意し、これらに、実施例１～５で得られたメタノール分散ゾル１Ａ～５Ａ、１０Ａ、１１Ａをそれぞれ２４０ｇおよびメタノール４８０ｇを加え、１時間攪拌した。
次いで、これらの混合液に、レベリング剤としてシリコーン系界面活性剤（東レ・ダウコーニング（株）製、Ｌ－７６０４）０．５ｇを加えて、室温で一昼夜攪拌して、本発明でいう光学基材用塗布液としてのプライマー層形成用の塗料組成物（以下、「プライマー用塗料１Ａ(5)～５Ａ(5)、１０Ａ(5)、１１Ａ(5)」という）を調製した。

【０１６０】

［比較例１１］

光学基材用塗布液（プライマー層形成用塗布液）の調製（１０）

市販のポリウレタンエマルジョン「スーパーフレックス１５０」（第一工業製薬製、水分散型ウレタンエラストマー固形分含有量３０％）１２２ｇを入れた容器を複数用意し、これらに、比較例１～３で得られたメタノール分散ゾル６Ａ～９Ａ、１２Ａをそれぞれ２４０ｇおよびメタノール４８０ｇを加え、１時間攪拌した。
次いで、これらの混合液に、レベリング剤としてシリコーン系界面活性剤（東レ・ダウコーニング（株）製、Ｌ－７６０４）０．５ｇを加えて、室温で一昼夜攪拌して、本発明でいう光学基材用塗布液としてのプライマー層形成用の塗料組成物（以下、「プライマー用塗料６Ａ(5)～９Ａ(5)、１２Ａ(5)」という）を調製した。
【０１６１】
［実施例１６］
光学基材用塗布液（プライマー層形成用塗布液）の調製（１１）
市販のメラミン系化合物水溶液（昭和高分子（株）製、ミルベンＳＭ－８５０）１７．５ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテル（ダウ・ケミカル日本（株）製）６８２ｇ、市販のポリオール化合物（日本ポリウレタン（株）製　ニッポラン１３１）４４．９ｇおよび硬化触媒としてｐ－トルエンスルホン酸（キシダ化学（株）製）０．５ｇを入れた容器を複数用意し、これらに、実施例６～１０で得られたメタノール分散ゾル１Ｂ～４Ｂ、９Ｂ～１１Ｂをそれぞれ３１５ｇ加え、１時間攪拌した。
次いで、これらの混合液に、レベリング剤としてシリコーン系界面活性剤（東レ・ダウコーニング（株）製、Ｌ－７００１）０．５ｇを加えて、室温で一昼夜攪拌して、本発明でいう光学基材用塗布液としてのプライマー層形成用の塗料組成物（以下、「プライマー用塗料１Ｂ(6)～４Ｂ(6)、９Ｂ(6)～１１Ｂ(6)」という）を調製した。
【０１６２】
［比較例１２］
光学基材用塗布液（プライマー層形成用塗布液）の調製（１２）
市販のメラミン系化合物水溶液（昭和高分子（株）製、ミルベンＳＭ－８５０）１７．５ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテル（ダウ・ケミカル日本（株）製）６８２ｇ、市販のポリオール化合物（日本ポリウレタン（株）製　ニッポラン１３１）４４．９ｇおよび硬化触媒としてｐ－トルエンスルホン酸（キシダ化学（株）製）０．５ｇを入れた容器を複数用意し、これらに、比較例４～６で得られたメタノール分散ゾル５Ｂ～８Ｂ、１２Ｂをそれぞれ２４０ｇ加え、１時間攪拌した。
次いで、これらの混合液に、レベリング剤としてシリコーン系界面活性剤（東レ・ダウコーニング（株）製、Ｌ－７００１）０．５ｇを加えて、室温で一昼夜攪拌して、本発明でいう光学基材用塗布液としてのプライマー層形成用の塗料組成物（以下、「プライマー用塗料５Ｂ(6)～８Ｂ(6)、１２Ｂ(6)」という）を調製した。
【０１６３】
［調製例１］
＜試験用プラスチックレンズ基板の作成（１）＞
（１）プラスチックレンズ基材の前処理
以下に示す市販のプラスチックレンズ基材を、以下の試験および評価に必要な枚数準備した。
(ａ）三井化学（株）製の「モノマー名：ＭＲ－８」（屈折率１．６０のプラスチックレンズ基材）
(ｂ）三井化学（株）製の「モノマー名：ＭＲ－７」（屈折率１．６７のプラスチックレンズ基材）
(ｃ）三井化学（株）製の「モノマー名：ＭＲ－１７４」（屈折率１．７４のプラスチックレンズ基材）
次いで、これらのプラスチックレンズ基材を、４０℃に保った１０重量％濃度のＫＯＨ水溶液に２分間浸漬してエッチング処理を行った。更に、これらを取り出して水洗した後、十分に乾燥させた。
【０１６４】

（２）ハードコート層の形成
前記プラスチックレンズ基材の表面に、上記で得られたハードコート層形成用の塗料組成物（ハードコート用塗料）をそれぞれ塗布して塗膜を形成した。なお、この塗料組成物の塗布は、ディッピング法（引き上げ速度２５０ｍｍ／分）を用いて行った。
次に、前記塗膜を９０℃で１０分間、乾燥させた後、１１０℃で２時間、加熱処理して、塗膜（ハードコート層）の硬化を行った。
なお、このようにして形成された前記ハードコート層の硬化後の膜厚は、概ね２．０～２．６μｍであった。
【０１６５】
（３）反射防止膜層の形成
前記ハードコート層の表面に、以下に示す構成の無機酸化物成分を真空蒸着法によって蒸着させた。ここでは、ハードコート層側から大気側に向かって、SiO_2：０．０６λ、ZrO_2：０．１５λ、SiO_2：０．０４λ、ZrO_2：０．２５λ、SiO_2：０．２５λの順序で積層された反射防止膜の層をそれぞれ形成した。また、設計波長λは、５２０ｎｍとした。
なお、本発明の実施例および比較例においては、従来公知の蒸着法を用いて、前記ハードコート層の表面に反射防止膜層を形成したが、国際出願公報ＷＯ2006/095469などに記載された湿式法（すなわち、従来公知のビヒクル成分と低屈折率の中空シリカ微粒子とを含む塗料組成物などをハードコート層の表面に塗布する方法）を用いて、該反射防止膜層を形成してもよいことは勿論である。
【０１６６】
［調製例２］
＜試験用プラスチックレンズ基板の作成（２）＞
（１）プラスチックレンズ基材の前処理
調製例１と同様な条件下で、プラスチック基材の前処理を行なった。
（２）プライマー層の形成
前記プラスチックレンズ基材の表面に、上記で得られたプライマー層形成用の塗料組成物（プライマー用塗料）をそれぞれ塗布して塗膜を形成した。なお、この塗料組成物の塗布は、ディッピング法を用い、実施例１５および比較例１１で調製したプライマー塗料は、引き上げ速度１２０ｍｍ／分にて、実施例１６および比較例１２で調製したプライマー塗料は、２００ｍｍ／分にてプラスチックレンズ基材上に塗布を行った。
次に、前記塗膜を１００℃で１０分間、加熱処理して、塗膜（プライマー層）の予備硬化を行った。
なお、このようにして形成された前記プライマー層の予備硬化後の膜厚は、１２０ｍｍ／分にて引き上げたものは、概ね０．５～０．７μｍ、２００ｍｍ／分で引き上げたものは、概ね０．８～１．０μｍであった。
【０１６７】
（３）ハードコート層の形成
調製例１と同様な条件下で、前記プライマー層を形成してなるプラスチックレンズ基材の表面に、上記で得られたハードコート層形成用の塗料組成物（ハードコート用塗料）をそれぞれ塗布して塗膜を形成し、その硬化を行なった。この際、前記プライマー層の本硬化も同時に行った。
なお、このようにして形成された前記ハードコート層の膜厚は、概ね２．０～２．６μｍであった。
（４）反射防止膜層の形成
調製例１と同様な条件下で、前記ハードコート層の表面に、反射防止膜の層をそれぞれ形成した。
【０１６８】
［実施例１７］
実施例１１で得られたハードコート用塗料１Ａ(1)～５Ａ(1)、１０Ａ(1)および１１Ａ(

1)を用いて、調製例１に示す方法でプラスチックレンズ基材上にハードコート層および反射防止膜層をそれぞれ形成した。
このようにして得られた実施例基板１Ａ(1)～５Ａ(1)、１０Ａ(1)および１１Ａ(1)について、上記の評価試験法を用いて、外観（干渉縞）、外観（曇り）、耐擦傷性、密着性、耐候性および耐光性を試験して評価した。その結果を表３に示す。

【０１６９】

【表３】

実施例基板 No.			1A(1)	2A(1)	3A(1)	4A(1)	5A(1)	10A(1)	11A(1)
基材	使用されたレンズモノマー		MR-7	MR-7	MR-7	MR-8	MR-8	MR-8	MR-7
基材	基材の屈折率		1.67	1.67	1.67	1.60	1.60	1.60	1.67
評価試験結果	外観（干渉縞）		S	A	A	S	A	A	A
評価試験結果	外観（曇り）		A	A	A	A	A	A	A
評価試験結果	耐擦傷性		A	A	A	A	B	B	A
評価試験結果	密着性		良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
評価試験結果	耐候性	外観	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
評価試験結果	耐候性	密着性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
評価試験結果	耐光性	レンズの色変化	△	△	△	○	○	○	△

【０１７０】

［比較例１３］

比較例７で得られたハードコート用塗料６Ａ(1)～９Ａ(1)および１２Ａ(1)を用いて、調製例１に示す方法でプラスチックレンズ基材上にハードコート層および反射防止膜層をそれぞれ形成した。
このようにして得られた比較例基板６Ａ(1)～９Ａ(1)および１２Ａ(1)について、上記の評価試験法を用いて、外観（干渉縞）、外観（曇り）、耐擦傷性、密着性、耐候性および耐光性を試験して評価した。その結果を表４に示す。

【０１７１】

【表４】

比較例基板 No.			6A(1)	7A(1)	8A(1)	9A(1)	12A(1)
基材	使用されたレンズモノマー		MR-7	MR-8	MR-8	MR-7	MR-7
基材	基材の屈折率		1.67	1.60	1.60	1.67	1.67
評価試験結果	外観（干渉縞）		S	A	C	S	A
評価試験結果	外観（曇り）		A	A	A	A	A
評価試験結果	耐擦傷性		A	C	C	A	A
評価試験結果	密着性		良好	良好	良好	良好	良好
評価試験結果	耐候性	外観	良好	良好	良好	良好	良好
評価試験結果	耐候性	密着性	良好	良好	良好	良好	良好
評価試験結果	耐光性	レンズの色変化	×	○	○	×	×

【０１７２】

［実施例１８］

実施例１２で得られたハードコート用塗料１Ａ(2)～５Ａ(2)、１０Ａ(2)および１１Ａ(2)を用いて、調製例１に示す方法でプラスチックレンズ基材上にハードコート層および反射防止膜層をそれぞれ形成した。

このようにして得られた実施例基板１Ａ(2)～５Ａ(2)、１０Ａ(2)および１１Ａ(2)について、上記の評価試験法を用いて、外観（干渉縞）、外観（曇り）、耐擦傷性、密着性、耐候性および耐光性を試験して評価した。その結果を表５に示す。

【０１７３】

【表５】

実施例基板 No.			1A(2)	2A(2)	3A(2)	4A(2)	5A(2)	10A(2)	11A(2)
基材	使用されたレンズモノマー		MR-7	MR-7	MR-7	MR-8	MR-8	MR-8	MR-7
	基材の屈折率		1.67	1.67	1.67	1.60	1.60	1.60	1.67
評価試験結果	外観（干渉縞）		S	A	A	S	A	A	A
	外観（曇り）		A	A	A	A	A	A	A
	耐擦傷性		A	A	A	A	A	A	A
	密着性		良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
	耐候性	外観	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
		密着性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
	耐光性	レンズの色変化	△	△	△	○	○	○	△

【０１７４】

［比較例１４］

比較例８で得られたハードコート用塗料６Ａ(2)～９Ａ(2)および１２Ａ(2)を用いて、調製例１に示す方法でプラスチックレンズ基材上にハードコート層および反射防止膜層をそれぞれ形成した。

このようにして得られた比較例基板６Ａ(2)～９Ａ(2)および１２Ａ(2)について、上記の評価試験法を用いて、外観（干渉縞）、外観（曇り）、耐擦傷性、密着性、耐候性および耐光性を試験して評価した。その結果を表６に示す。

【０１７５】

【表６】

比較例基板 No.			6A(2)	7A(2)	8A(2)	9A(2)	12A(2)
基材	使用されたレンズモノマー		MR-7	MR-8	MR-8	MR-7	MR-7
	基材の屈折率		1.67	1.60	1.60	1.67	1.67
評価試験結果	外観（干渉縞）		S	A	C	S	A
	外観（曇り）		A	A	A	A	A
	耐擦傷性		A	C	C	A	A
	密着性		良好	良好	良好	良好	良好
	耐候性	外観	良好	良好	良好	良好	良好
		密着性	良好	良好	良好	良好	良好
	耐光性	レンズの色変化	×	○	○	×	×

【０１７６】

［実施例１９］

実施例１３で得られたハードコート用塗料１Ｂ(3)～４Ｂ(3)、９Ｂ(3)～１１Ｂ(3)を用いて、調製例１に示す方法でプラスチックレンズ基材上にハードコート層および反射防止膜層をそれぞれ形成した。

このようにして得られた実施例基板１Ｂ(3)～４Ｂ(3)および９Ｂ(3)～１１Ｂ(3)について、上記の評価試験法を用いて、外観（干渉縞）、外観（曇り）、耐擦傷性、密着性、耐候

性および耐光性を試験して評価した。その結果を表７に示す。

【０１７７】

【表７】

実施例基板No.			1B(3)	2B(3)	3B(3)	4B(3)	9B(3)	10B(3)	11B(3)
基材	使用されたレンズモノマー		MR-7	MR-7	MR-7	MR-8	MR-8	MR-8	MR-7
	基材の屈折率		1.67	1.67	1.67	1.60	1.60	1.60	1.67
評価試験結果	外観（干渉縞）		S	A	S	A	A	S	S
	外観（曇り）		A	A	A	A	A	A	A
	耐擦傷性		A	A	A	B	A	A	A
	密着性		良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
	耐候性	外観	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
		密着性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
	耐光性	レンズの色変化	△	△	△	○	○	△	△

【０１７８】

［比較例１５］

比較例９で得られたハードコート用塗料５Ｂ(3)～８Ｂ(3)および１２Ｂ(3)を用いて、調製例１に示す方法でプラスチックレンズ基材上にハードコート層および反射防止膜層をそれぞれ形成した。

このようにして得られた比較例基板５Ｂ(3)～８Ｂ(3)および１２Ｂ(3)について、上記の評価試験法を用いて、外観（干渉縞）、外観（曇り）、耐擦傷性、密着性、耐候性および耐光性を試験して評価した。その結果を表８に示す。

【０１７９】

【表８】

比較例基板No.			5B(3)	6B(3)	7B(3)	8B(3)	12B(3)
基材	使用されたレンズモノマー		MR-7	MR-8	MR-8	MR-7	MR-7
	基材の屈折率		1.67	1.60	1.60	1.67	1.67
評価試験結果	外観（干渉縞）		C	A	C	S	S
	外観（曇り）		A	A	A	A	A
	耐擦傷性		A	C	C	A	A
	密着性		良好	良好	良好	良好	良好
	耐候性	外観	良好	良好	良好	良好	良好
		密着性	良好	良好	良好	良好	良好
	耐光性	レンズの色変化	×	○	○	×	×

【０１８０】

［実施例２０］

実施例１４で得られたハードコート用塗料１Ｂ(4)～４Ｂ(4)、９Ｂ(4)～１１Ｂ(4)を用いて、調製例１に示す方法でプラスチックレンズ基材上にハードコート層をそれぞれ形成した。

このようにして得られた実施例基板１Ｂ(4)～４Ｂ(4)、９Ｂ(4)～１１Ｂ(4)について、上記の評価試験法を用いて、外観（干渉縞）、外観（曇り）、耐擦傷性、密着性および耐候性を試験して評価した。その結果を表９に示す。なお、ここでは、反射防止膜層をハードコート層上に設けなかったので、耐光性試験は行わなかった。

【０１８１】
【表９】

実施例基板No.			1B(4)	2B(4)	3B(4)	4B(4)	9B(4)	10B(4)	11B(4)
基材	使用されたレンズモノマー		MR-7	MR-7	MR-7	MR-8	MR-8	MR-8	MR-7
	基材の屈折率		1.67	1.67	1.67	1.60	1.60	1.60	1.67
評価試験結果	外観（干渉縞）		S	A	S	A	A	S	A
	外観（曇り）		A	A	A	A	A	A	A
	耐擦傷性		A	A	A	B	A	A	A
	密着性		良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
	耐候性	外観	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
		密着性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
	耐光性	レンズの色変化	－	－	－	－	－	－	－

【０１８２】
［比較例１６］
比較例１０で得られたハードコート用塗料５Ｂ(4)～８Ｂ(4)および１２Ｂ(4)を用いて、調製例１に示す方法でプラスチックレンズ基材上にハードコート層をそれぞれ形成した。
このようにして得られた比較例基板５Ｂ(4)～８Ｂ(4)および１２Ｂ(4)について、上記の評価試験法を用いて、外観（干渉縞）、外観（曇り）、耐擦傷性、密着性および耐候性を試験して評価した。その結果を表１０に示す。なお、ここでは、反射防止膜層をハードコート層上に設けなかったので、耐光性試験は行わなかった。
【０１８３】
【表１０】

比較例基板No.			5B(4)	6B(4)	7B(4)	8B(4)	12B(4)
基材	使用されたレンズモノマー		MR-7	MR-8	MR-8	MR-7	MR-7
	基材の屈折率		1.67	1.60	1.60	1.67	1.67
評価試験結果	外観（干渉縞）		C	A	C	S	S
	外観（曇り）		A	A	A	A	A
	耐擦傷性		A	C	C	A	A
	密着性		良好	良好	良好	良好	良好
	耐候性	外観	良好	良好	良好	良好	良好
		密着性	不良	良好	良好	不良	不良
	耐光性	レンズの色変化	－	－	－	－	－

【０１８４】
［実施例２１］
実施例１５で得られたプライマー用塗料１Ａ(5)～５Ａ(5)、１０Ａ(5)、１１Ａ(5)、および実施例１１で得られた表１１に示すハードコート用塗料を用いて、調製例２に示す方法でプラスチックレンズ基材上にプライマー層、ハードコート層および反射防止膜層をそれぞれ形成した。
このようにして得られた実施例基板１Ａ(5)～５Ａ(5)、１０Ａ(5)および１１Ａ(5)について、上記の評価試験法を用いて、外観（干渉縞）、外観（曇り）、耐擦傷性、密着性、耐候性および耐光性を試験して評価した。その結果を表１１に示す。

【０１８５】
【表１１】

実施例基板No.			1A(5)	2A(5)	3A(5)	4A(5)	5A(5)	10A(5)	11A(5)
基材	使用されたレンズモノマー		MR-174	MR-174	MR-7	MR-8	MR-8	MR-8	MR-7
	基材の屈折率		1.74	1.74	1.67	1.60	1.60	1.60	1.67
	使用したハードコート用塗料		1A(1)	2A(1)	3A(1)	4A(1)	5A(1)	10A(1)	11A(1)
評価試験結果	外観（干渉縞）		B	B	A	S	A	A	A
	外観（曇り）		B	B	B	B	B	B	B
	耐擦傷性		A	A	A	A	B	B	A
	密着性		良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
	耐候性	外観	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
		密着性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
	耐光性	レンズの色変化	△	△	△	○	○	○	△

【０１８６】
［比較例１７］
比較例１１で得られたプライマー用塗料６Ａ(5)～９Ａ(5)、１２Ａ(5)、および比較例７で得られた表１２に示すハードコート用塗料を用いて、調製例２に示す方法でプラスチックレンズ基材上にプライマー層、ハードコート層および反射防止膜層をそれぞれ形成した。
このようにして得られた比較例基板６Ａ(5)～９Ａ(5)および１２Ａ(5)について、上記の評価試験法を用いて、外観（干渉縞）、外観（曇り）、耐擦傷性、密着性、耐候性および耐光性を試験して評価した。その結果を表１２に示す。
【０１８７】
【表１２】

比較例基板No.			6A(5)	7A(5)	8A(5)	9A(5)	12A(5)
基材	使用されたレンズモノマー		MR-174	MR-8	MR-8	MR-174	MR-7
	基材の屈折率		1.74	1.60	1.60	1.74	1.67
	使用したハードコート用塗料		6A(1)	7A(1)	8A(1)	9A(1)	12A(1)
評価試験結果	外観（干渉縞）		B	A	C	B	A
	外観（曇り）		B	B	B	B	B
	耐擦傷性		A	C	C	A	A
	密着性		良好	良好	良好	良好	良好
	耐候性	外観	良好	良好	良好	良好	良好
		密着性	良好	良好	良好	良好	良好
	耐光性	レンズの色変化	×	○	○	×	×

【０１８８】
［実施例２２］
実施例１６で得られたプライマー用塗料１Ｂ(6)～４Ｂ(6)、９Ｂ(6)～１１Ｂ(6)、および実施例１３で得られた表１３に示すハードコート用塗料を用いて、調製例２に示す方法でプラスチックレンズ基材上にプライマー層、ハードコート層および反射防止膜層をそれぞれ形成した。
このようにして得られた実施例基板１Ｂ(6)～４Ｂ(6)、９Ｂ(6)～１１Ｂ(6)について、上

記の評価試験法を用いて、外観（干渉縞）、外観（曇り）、耐擦傷性、密着性、耐候性および耐光性を試験して評価した。その結果を表１３に示す。

【０１８９】

【表１３】

実施例基板No.			1B(6)	2B(6)	3B(6)	4B(6)	9B(6)	10B(6)	11B(6)
基材	使用されたレンズモノマー		MR-174	MR-7	MR-174	MR-8	MR-8	MR-8	MR-7
	基材の屈折率		1.74	1.67	1.74	1.60	1.60	1.60	1.67
	使用したハードコート用塗料		1B(3)	2B(3)	3B(3)	4B(3)	9B(3)	10B(3)	11B(3)
評価試験結果	外観（干渉縞）		B	A	B	A	A	S	A
	外観（曇り）		B	B	B	B	B	B	B
	耐擦傷性		A	A	A	B	A	A	A
	密着性		良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
	耐候性	外観	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
		密着性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
	耐光性	レンズの色変化	△	△	△	○	○	△	△

【０１９０】

［比較例１８］

比較例１２で得られたプライマー用塗料５Ｂ(6)～８Ｂ(6)、１２Ｂ(6)、および比較例９で得られた表１４に示すハードコート用塗料を用いて、調製例２に示す方法でプラスチックレンズ基材上にプライマー層、ハードコート層および反射防止膜層をそれぞれ形成した。

このようにして得られた比較例基板５Ｂ(6)～８Ｂ(6)および１２Ｂ(6)について、上記の評価試験法を用いて、外観（干渉縞）、外観（曇り）、耐擦傷性、密着性、耐候性および耐光性を試験して評価した。その結果を表１４に示す。

【０１９１】

【表１４】

比較例基板No.			5B(6)	6B(6)	7B(6)	8B(6)	12B(6)
基材	使用されたレンズ基材		MR-174	MR-8	MR-8	MR-174	MR-7
	基材の屈折率		1.74	1.60	1.60	1.74	1.67
	使用したハードコート用塗料		5B(3)	6B(3)	7B(3)	8B(3)	12B(3)
評価試験結果	外観（干渉縞）		B	A	C	B	A
	外観（曇り）		B	B	B	B	B
	耐擦傷性		A	C	C	A	A
	密着性		良好	良好	良好	良好	良好
	耐候性	外観	良好	良好	良好	良好	良好
		密着性	良好	良好	良好	良好	良好
	耐光性	レンズの色変化	×	○	○	×	×

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C09D 175/04	*(2006.01)*	C09D 175/04		
C09D 163/00	*(2006.01)*	C09D 163/00		
C09D 183/04	*(2006.01)*	C09D 183/04		
C09D 161/28	*(2006.01)*	C09D 161/28		
C09D 133/04	*(2006.01)*	C09D 133/04		
C09D 167/00	*(2006.01)*	C09D 167/00		
G02B 1/10	*(2006.01)*	G02B 1/10	Z	

(72)発明者　村井　幸雄
愛知県名古屋市守山区下志段穴ヶ洞２２６６－２２　触媒化成工業株式会社名古屋分室内

Ｆターム(参考) 2K009 AA15 BB11 CC09 CC42 DD02
4J037 AA22 CA09 CA10 CA14 CA15 DD05 DD07 EE03 EE43 FF02
FF22
4J038 CG031 DA161 DB001 DD001 DG001 DL031 DL051 DL071 DL081 DL091
DL111 HA216 JA69 JB01 JC30 MA08 MA10 NA01 NA03 PA14
PA19 PB08 PC08