

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年12月7日(07.12.2017)



(10) 国際公開番号

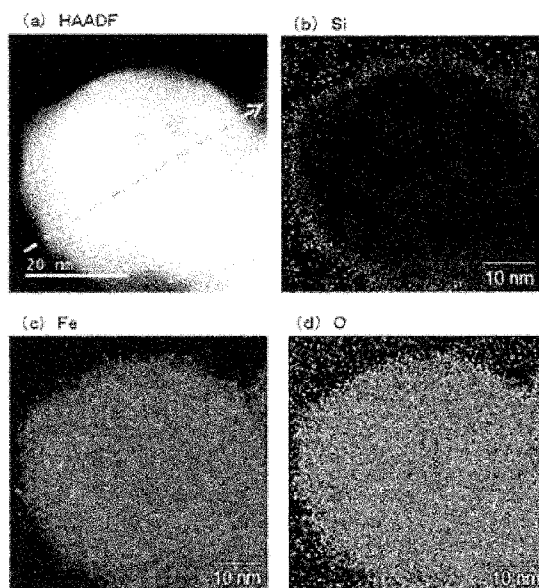
WO 2017/209306 A1

- (51) 国際特許分類:
C01G 9/02 (2006.01) C09C 1/24 (2006.01)
C01B 13/14 (2006.01) C09C 3/06 (2006.01)
C01G 49/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/020727
- (22) 国際出願日: 2017年6月2日(02.06.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-111346 2016年6月2日(02.06.2016) JP
PCT/JP2016/066542 2016年6月3日(03.06.2016) JP
PCT/JP2016/083001 2016年11月7日(07.11.2016) JP
PCT/JP2017/003876 2017年2月2日(02.02.2017) JP
- (71) 出願人: エム・テクニック株式会社 (M. TECHNIQUE CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5941144 大阪府和泉市テクノステージ二丁目2番16号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 榎村 真一 (ENOMURA Masakazu); 〒5941144 大阪府和泉市テクノステージ二丁目2番16号 エム・テクニック株式会社内 Osaka (JP). 本田大介 (HONDA Daisuke); 〒5941144 大阪府和泉市テクノステージ二丁目2番16号 エム・テクニック株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 坂本 智弘 (SAKAMOTO Tomohiro); 〒1600004 東京都新宿区四谷2丁目13番地 Tokyo (JP).

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING OXIDE PARTICLES WITH CONTROLLED COLOR CHARACTERISTICS

(54) 発明の名称: 色特性を制御された酸化物粒子の製造方法

【図1】



(57) Abstract: In order to provide a method for producing oxide particles with controlled color characteristics and also provide oxide particles with controlled color characteristics, the present invention provides a manufacturing method for oxide particles, said method characterized in that color characteristics of the oxide particles are controlled by controlling the ratio of M-OH bonds that are bonds between M and a hydroxyl group (OH), or the M-OH bond / M-O bond ratio, where M is oxygen or one or multiple different elements other than hydrogen contained in oxide particles selected from



WO 2017/209306 A1



(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, 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, KH, 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, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

metal oxide particles and metalloid oxide particles. With the present invention, it is possible to provide oxide particles in which color characteristics such as reflectance, transmittance, molar extinction coefficient, hue or saturation are controlled by controlling the ratio of M-OH bonds included in the metal oxide particles or metalloid oxide particles, or the M-OH bond / M-O bond ratio.

(57) 要約: 本発明は、色特性を制御された酸化物粒子の製造方法、及び色特性を制御された酸化物粒子を提供することを目的とし、金属酸化物粒子及び半金属酸化物粒子から選ばれる酸化物粒子に含まれる酸素又は水素以外の単数又は異なる複数の元素(M)と水酸基(OH)との結合であるM-OH結合の比率又はM-OH結合/M-O結合比率を制御することによって、上記酸化物粒子の色特性を制御することの特徴とする酸化物粒子の製造方法を提供する。本発明によると、金属酸化物粒子又は半金属酸化物粒子に含まれるM-OH結合の比率又はM-OH結合/M-O結合比率を制御することによって、反射率、透過率、モル吸光係数、色相又は彩度の何れかの色特性を制御された酸化物粒子を提供できる。

明 細 書

発明の名称：色特性を制御された酸化物粒子の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、色特性を制御された酸化物粒子の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 酸化物粒子は、当該酸化物粒子に含まれる金属元素又は半金属元素の種類を選択することによって紫外線吸収特性、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、乗り物やガラス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。

[0003] そのため、酸化鉄や酸化亜鉛等の酸化物について、それらを微粒子化する方法や（特許文献1及び特許文献2参照）、酸化物を構成する酸素以外の元素として、鉄又は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3及び特許文献4参照）等の方法で、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。

[0004] しかしながら、微粒子化によって微粒子分散体の透明性を向上させることはできても、反射率や透過・吸収特性、及び色相・彩度といった色特性等については制御することが難しい。また、複合酸化物化においては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に特に色特性に関する制御が難しい。これらのことから、酸化物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。

[0005] また、特許文献5には、シリカ被覆金属酸化物粒子をさらにジメチルエトキシシランのような疎水性付与材にて表面処理した粒子が記載されているが

、化粧料を目的としてトリイソステアリン酸ポリグリセリンやシリコンオイル、スクワラン等の油性分散媒への分散性を高めるために粒子を疎水性付与材で処理しているに過ぎない。また、特許文献5には、赤外吸収スペクトルにおける $1150\sim1250\text{ cm}^{-1}$ に見られるピークが、 $\text{Si}-\text{OH}$ の変角振動の吸収であると記載されているが、通常は $\text{Si}-\text{O}$ の結合に帰属されるべきであり、 $\text{Si}-\text{OH}$ との記載は明らかな誤記である。そのため、特許文献5においてはシリカ被覆金属酸化物に含まれる $\text{Si}-\text{OH}$ 基の量並びに $\text{M}-\text{O}$ 結合に対する $\text{M}-\text{OH}$ 結合の比率を制御するものではない。すなわち特許文献5においても、色特性を制御された酸化物粒子については開示されていなかった。

[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鉄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して記載されており、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、色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。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2009-263547号公報

特許文献2：国際公開第1998/026011号パンフレット

特許文献3：特表2010-530448号公報

特許文献4：特開2013-249393号公報

特許文献5：国際公開第2000/42112号パンフレット

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、色特性を制御された酸化物粒子の製造方法を提供することを目的とする。本発明では、このような事情に照らし、低エネルギー且つ省資源で、安定的に供給可能な酸化物粒子又は酸化物粒子の製造方法を提供することを課題とする。酸化物粒子の表面においては原子の規則的配列が途切れているため、粒子の表面に存在する原子は非常に反応性に富み、多くの場合周囲の適当な物質と反応して表面化合物を形成する。特に100nm以下の微小な粒子の場合、表面の原子の影響が大きく顕著になるため精密に制御する必要がある。酸化物粒子の表面化合物を制御し期待され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、酸化物に含まれる水酸基量、又は水酸基量の比率を制御し、色特性を制御することを課題とする。酸化物に含まれるM-OH結合又はM-OH結合/M-O結合比率が、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。波長780nmから2500nmの近赤外領域に対しては、反射率を制御することを課題とする。また、波長380nmから780nmの可視領域においては反射率、透過率、色相、又は彩度を制御することを課題とする。さらに、波長190nmから380nmの紫外領域においては、反射率又はモル吸光係数を制御することを課題とする。本願発明者は、酸化物粒子に含まれるM-OH結合の比率又はM-OH結合/M-O結合比率と、当該酸化物粒子である酸化鉄粒子、酸化亜鉛粒子、酸化セリウム粒子及びコバルト亜鉛複合酸化物粒子等の透過特性、吸収特性、反射特性、色相、又は彩度との関連性を見出し、酸化物粒子に含まれるM-OH結合の比率又はM-OH結合/M-O結合比率を制御することで酸化物粒子の色特性を向上させることを見出して本発明を完成させた。また本発明では、上記の事情に照らし、色特性を制御された酸化物粒子を含む塗布用又はフィルム状組成物を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本願発明者は、金属酸化物粒子又は半金属酸化物粒子（以下、総称して、

「酸化物粒子」と称することがある）に含まれるM－OH結合の比率又はM－OH結合／M－O結合比率が、当該酸化物粒子の透過特性、吸収特性、反射特性、色相、又は彩度等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。

[0010] すなわち本発明は、金属酸化物粒子及び半金属酸化物粒子から選ばれる酸化物粒子に含まれる酸素又は水素以外の単数又は異なる複数の元素（M）と水酸基（OH）との結合であるM－OH結合の比率を制御することによって、上記酸化物粒子の色特性を制御する酸化物粒子の製造方法である。

[0011] また本発明は、金属酸化物粒子及び半金属酸化物粒子から選ばれる酸化物粒子に含まれる酸素又は水素以外の単数又は異なる複数の元素（M）と酸素（O）との結合であるM－O結合の比率に対する上記元素（M）と水酸基（OH）との結合であるM－OH結合の比率であるM－OH結合／M－O結合比率を制御することによって、上記酸化物粒子の色特性を制御する酸化物粒子の製造方法である。

[0012] また本発明は、上記M－OH結合の比率が、全反射法（ATR法）を用いて測定した上記酸化物粒子の赤外吸収スペクトルにおける波数 100 cm^{-1} から 1250 cm^{-1} の領域におけるピークを波形分離することによって得られたピークの総面積に対する、波数 800 cm^{-1} から 1250 cm^{-1} の領域に波形分離されたM－OH結合に由来するピークの面積の比率であることが好ましい。

[0013] また本発明は、上記M－O結合の比率が、全反射法（ATR法）を用いて測定した上記ケイ素化合物被覆金属微粒子の赤外吸収スペクトルにおける波数 100 cm^{-1} から 1250 cm^{-1} の領域におけるピークを波形分離することによって得られた、波数 100 cm^{-1} 以上 800 cm^{-1} 未満の領域に波形分離されたSi－O結合に由来するピークの面積比率であり、上記M－OH結合の比率が、波数 800 cm^{-1} から 1250 cm^{-1} の領域に波形分離されたM－OH結合に由来するピークの面積比率であり、上記M－O結合の面積比率に対する上記M－OH結合の面積比率であるM－OH結合／M－O結合

比率を制御することによって、色特性を制御することが好ましい。

[0014] また本発明は、上記色特性が、反射率、透過率、モル吸光係数、色相、又は彩度の何れかであることが好ましい。

[0015] また本発明は、上記酸化物粒子に含まれる官能基の変更処理を行うことによって、上記酸化物粒子に含まれるM-OH結合の比率又はM-OH結合/M-O結合比率を制御することが好ましい。

[0016] また本発明は、上記官能基の変更処理が、置換反応、付加反応、脱離反応、脱水反応、縮合反応又は酸化反応の何れかであることが好ましい。

[0017] また本発明は、上記官能基の変更処理が、エステル化処理であることが好ましい。

[0018] また本発明は、上記M-OH結合の比率又はM-OH結合/M-O結合比率を、上記酸化物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。

[0019] また本発明は、上記M-OH結合の比率又はM-OH結合/M-O結合比率を、濾過膜を用いた除去部を備えた分散液改質装置を用いて制御することが好ましい。

[0020] 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、上記酸化物粒子の色特性を制御することが好ましい。

[0021] また本発明は、上記酸化物粒子が、単一の酸化物粒子の表面、又は複数個の酸化物粒子が凝集した凝集体の表面の少なくとも一部をケイ素化合物で被覆された酸化物粒子であることが好ましい。

[0022] また本発明は、上記酸化物粒子又は酸化物粒子の凝集体の粒子径が1 nm以上50 nm以下であることが好ましい。

[0023] また本発明は、上記M-OH結合の比率又はM-OH結合/M-O結合比率を低く制御することで、波長780 nmから2500 nmの光線に対する平均反射率が高くなるように制御することが好ましい。

[0024] また本発明は、上記M-OH結合の比率又はM-OH結合/M-O結合比率を低く制御することで、波長190 nmから380 nmの光線に対する平

均モル吸光係数が高くなるように制御することが好ましい。

発明の効果

[0025] 本発明によると、金属酸化物粒子又は半金属酸化物粒子に含まれるM－OH結合の比率又はM－OH結合／M－O結合比率を制御することによって、反射率、透過率、モル吸光係数、色相又は彩度の何れかの色特性を制御された酸化物粒子を提供できたものである。当該M－OH結合の比率又はM－OH結合／M－O結合比率を制御することによって、酸化物粒子の色特性を厳密に制御することが可能であるため、酸化物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。

図面の簡単な説明

[0026] [図1]本発明の実施例1－5で得られた酸化鉄粒子の表面をケイ素化合物で被覆したケイ素化合物被覆酸化鉄粒子のSTEMマッピング結果である。

[図2]本発明の実施例1－5で得られた酸化鉄粒子の表面をケイ素化合物で被覆したケイ素化合物被覆酸化鉄粒子の線分析結果である。

[図3]本発明の実施例1で得られた酸化鉄粒子の表面の一部をケイ素化合物で被覆したケイ素化合物被覆酸化鉄粒子のSTEMマッピング結果である。

[図4]本発明の実施例1で得られた酸化鉄粒子の表面の一部をケイ素化合物で被覆したケイ素化合物被覆酸化鉄粒子の線分析の結果である。

[図5]本発明の実施例1及び実施例1－5で得られたケイ素化合物被覆酸化鉄粒子のIR測定結果である。

[図6]本発明の実施例1で得られたケイ素化合物被覆酸化鉄粒子のIR測定結果における波数 100 cm^{-1} から 1250 cm^{-1} の領域の波形分離の結果である。

[図7]本発明の実施例1－5で得られたケイ素化合物被覆酸化鉄粒子のIR測定結果における波数 100 cm^{-1} から 1250 cm^{-1} の領域の波形分離の結果である。

[図8]本発明の実施例1－5で得られたケイ素化合物被覆酸化鉄粒子のXRD

測定結果である。

[図9]本発明の実施例によって得られた、ケイ素化合物被覆酸化鉄粒子の波長200nmから2500nmの光線に対する反射スペクトル測定結果である。

[図10]本発明の実施例によって得られた、ケイ素化合物被覆酸化鉄粒子のM-OH結合/M-O結合比率に対する波長780nmから2500nmの光線に対する平均反射率のグラフである。

[図11]本発明のケイ素化合物被覆酸化鉄粒子の水分散液を加熱処理した実施例によって得られた、ケイ素化合物被覆酸化鉄粒子のM-OH結合/M-O結合比率に対する波長780nmから2500nmの光線に対する平均反射率のグラフである。

[図12]本発明の実施例1及び実施例1-5で得られた、ケイ素化合物被覆酸化鉄粒子、及び実施例4で得られた酸化鉄粒子をプロピレングリコールに分散させた分散液の透過スペクトルである。

[図13]本発明の実施例によって得られた、ケイ素化合物被覆酸化鉄粒子のM-OH結合/M-O結合比率に対する波長780nmから2500nmの光線に対する平均反射率のグラフである。

[図14]本発明の実施例によって得られた、ケイ素化合物被覆酸化鉄粒子のM-OH結合/M-O結合比率に対する波長400nmから620nmの光線に対する最大反射率のグラフである。

[図15]本発明の実施例によって得られた、ケイ素化合物被覆酸化鉄粒子のM-OH結合/M-O結合比率に対する波長620nmから750nmの光線に対する平均反射率のグラフである。

[図16]本発明の実施例によって得られた、ケイ素化合物被覆酸化鉄粒子のM-OH結合/M-O結合比率に対するL*a*b*表色系における色相のグラフである。

[図17]本発明の実施例1、実施例1-5によって得られた、ケイ素化合物被覆酸化鉄粒子をプロピレングリコール分散させた分散液、及び実施例4によ

って得られた酸化鉄粒子をプロピレングリコール分散させた分散液のモル吸光係数のグラフである。

[図18]本発明の実施例1、1-3、1-4、1-5で得られたケイ素化合物被覆酸化鉄粒子のM-OH結合/M-O結合比率に対する上記ケイ素化合物被覆酸化鉄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190nmから380nmの光線に対する平均モル吸光係数のグラフである。

[図19]本発明の実施例1、実施例1-9、及び実施例1-10によって得られた、ケイ素化合物被覆酸化鉄粒子の波長200nmから2500nmの光線に対する反射スペクトル測定結果である。

[図20]本発明の実施例1、実施例1-9で得られたケイ素化合物被覆酸化鉄粒子のIRスペクトル測定結果である。

[図21]本発明の実施例2で得られた酸化亜鉛粒子の表面をケイ素化合物で被覆したケイ素化合物被覆酸化亜鉛粒子のSTEMマッピング結果である。

[図22]本発明の実施例2で得られた酸化亜鉛粒子の表面をケイ素化合物で被覆したケイ素化合物被覆酸化亜鉛粒子の線分析結果である。

[図23]本発明の実施例2-4で得られた酸化亜鉛粒子の表面の一部をケイ素化合物で被覆したケイ素化合物被覆酸化亜鉛粒子のSTEMマッピング結果である。

[図24]本発明の実施例2-4で得られた酸化亜鉛粒子の表面の一部をケイ素化合物で被覆したケイ素化合物被覆酸化亜鉛粒子の線分析の結果である。

[図25]本発明の実施例によって得られた、ケイ素化合物被覆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である。

[図26]本発明の実施例によって得られた、ケイ素化合物被覆酸化亜鉛粒子のM-OH結合/M-O結合比率に対する波長780nmから2500nmの光線に対する平均反射率のグラフである。

[図27]本発明の実施例によって得られた、ケイ素化合物被覆酸化亜鉛粒子のM-OH結合/M-O結合比率に対する波長200nmから780nmの光

線に対する反射スペクトル測定結果である。

[図28]本発明の実施例によって得られた、ケイ素化合物被覆酸化亜鉛粒子のM-OH結合/M-O結合比率に対するL*a*b*表色系における彩度のグラフである。

[図29]本発明の実施例によって得られたケイ素化合物被覆酸化亜鉛粒子のM-OH結合/M-O結合比率に対するL*a*b*表色系におけるL*値のグラフである。

[図30]本発明の実施例2、2-2、2-3、2-4で得られた、ケイ素化合物被覆酸化亜鉛粒子、及び実施例5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透過スペクトル測定結果である。

[図31]本発明の実施例2、2-2、2-3、2-4で得られた、ケイ素化合物被覆酸化亜鉛粒子、及び実施例5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モル吸光係数のグラフである。

[図32]本発明の実施例3で得られた酸化セリウムの表面をケイ素化合物で被覆したケイ素化合物被覆酸化セリウム粒子のTEM写真である。

[図33]本発明の実施例3によって得られたケイ素化合物被覆酸化セリウム粒子、及び実施例8で得られた酸化セリウム粒子をプロピレングリコールに分散させた分散液のモル吸光係数のグラフである。

[図34]本発明の酸化物粒子のM-OH結合/M-O結合比率の制御方法に用いた装置の概略図である。

[図35]本発明の実施例4で得られた酸化鉄粒子のXRD測定結果である。

[図36]本発明の実施例4、及び実施例4-4で得られた酸化鉄粒子の波数500 cm⁻¹から4000 cm⁻¹の範囲におけるIR測定結果である。

[図37]本発明の実施例4で得られた酸化鉄粒子の波数100 cm⁻¹から1250 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38]本発明の実施例4-4で得られた酸化鉄粒子の波数100 cm⁻¹から1250 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39]本発明の実施例4、及び実施例4-2から4-4で得られた酸化鉄粒

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190nmから780nmの測定波長に対するモル吸光係数のグラフである。

[図40]本発明の実施例4、及び実施例4-2から4-4で得られた酸化鉄粒子のM-OH結合/M-O結合比率に対する波長190nmから380nmの光線に対する平均モル吸光係数のグラフである。

[図41]本発明の実施例4、及び実施例4-2から4-4で得られた酸化鉄粒子の波長200nmから2500nmの光線に対する反射スペクトル測定結果である。

[図42]本発明の実施例4、及び実施例4-2から4-4で得られた酸化鉄粒子のM-OH結合/M-O結合比率に対する波長780nmから2500nmの光線に対する平均反射率のグラフである。

[図43]本発明の実施例5で得られた酸化亜鉛粒子のTEM写真である。

[図44]本発明の実施例5-4で得られた酸化亜鉛粒子のTEM写真である。

[図45]本発明の実施例5で得られた酸化亜鉛粒子のXRD測定結果である。

[図46]本発明の実施例5、及び実施例5-4で得られた酸化亜鉛粒子の波数50cm⁻¹から4000cm⁻¹の範囲におけるIR測定結果である。

[図47]本発明の実施例5で得られた酸化亜鉛粒子の波数100cm⁻¹から1250cm⁻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48]本発明の実施例5-2で得られた酸化亜鉛粒子の波数100cm⁻¹から1250cm⁻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49]本発明の実施例5-4で得られた酸化亜鉛粒子の波数100cm⁻¹から1250cm⁻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50]本発明の実施例5、及び実施例5-2から5-4並びに比較例2-1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200nmから780nmの測定波長に対するモル吸光係数のグラフである。

[図51]本発明の実施例5、及び実施例5-2から5-4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

結果である。

[図52]本発明の実施例5、及び実施例5-2から5-4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200nmから780nmの光線に対する透過スペクトルである。

[図53]本発明の実施例5-6で得られた酸化亜鉛粒子のTEM写真である。

[図54]本発明の実施例5、及び実施例5-6で得られた酸化亜鉛粒子の波数50cm⁻¹から4000cm⁻¹の範囲におけるIR測定結果である。

[図55]本発明の実施例5及び実施例5-5から実施例5-7及び比較例2-1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200nmから780nmの測定波長に対するモル吸光係数のグラフである。

[図56]本発明の実施例5及び実施例5-5から実施例5-7で得られた酸化亜鉛粒子粉末の波長200nmから2500nmの光線に対する反射スペクトル測定結果である。

[図57]本発明の実施例5及び実施例5-5から実施例5-7で得られた酸化亜鉛粒子粉末のM-OH結合/M-O結合比率に対する波長780nmから2500nmの光線に対する平均反射率のグラフである。

[図58]本発明の実施例5及び実施例5-5から実施例5-7で得られた酸化亜鉛粒子粉末の波長200nmから780nmの光線に対する反射スペクトルである。

[図59]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60]本発明の比較例3-1で得られた酸化亜鉛粒子のTEM写真である。

[図61]本発明の比較例3-2で得られた酸化亜鉛粒子のTEM写真である。

[図62]本発明の実施例9で得られたコバルト亜鉛複合酸化物粒子のSTEMマッピング結果である。

[図63]本発明の実施例9で得られたコバルト亜鉛複合酸化物粒子の線分析結果である。

[図64]本発明の実施例11で得られたコバルト亜鉛複合酸化物粒子のSTE

Mマッピング結果である。

[図65]本発明の実施例11で得られたコバルト亜鉛複合酸化物粒子の線分析結果である。

[図66]本発明の実施例9、実施例10、及び実施例11で得られたコバルト亜鉛複合酸化物粒子をプロピレングリコールに分散させた分散液の透過スペクトルである。

[図67]本発明の実施例9から実施例11で得られたコバルト亜鉛複合酸化物粒子の反射スペクトルである。

[図68]本発明の実施例13で得られたケイ素コバルト亜鉛複合酸化物粒子のSTEMマッピング結果である。

[図69]本発明の実施例13で得られたケイ素コバルト亜鉛複合酸化物粒子の線分析結果である。

[図70]本発明の実施例9から実施例11で得られたコバルト亜鉛複合酸化物粒子、及び実施例12から実施例14で得られたケイ素コバルト亜鉛複合酸化物粒子の反射スペクトルである。

発明を実施するための形態

[0027] 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。

[0028] (酸化物粒子)

本発明に係る酸化物粒子は、上記酸化物粒子に含まれるM-OH結合の比率又はM-OH結合/M-O結合比率を制御することで反射率、透過率、モル吸光係数、色相又は彩度の色特性が制御された酸化物粒子であり、本発明に係る酸化物粒子を、塗膜や塗装体、人体の皮膚等に塗布する目的の組成物、又はガラス等に用いる目的のためのフィルム状組成物に用いた場合には、意匠性若しくは美観や質感を損なわないだけでなく効果的に発色することも可能であるため、被塗布物に対して効果的に用いることができる塗布用又はフィルム状酸化物組成物を提供できる。

[0029] (酸化物粒子の形態-1)

本発明に係る酸化物粒子は、反応、晶析、析出、共沈等の方法で得られた酸素若しくは水素以外の単数又は異なる複数の元素を含む酸化物粒子である。上記酸素若しくは水素以外の単数又は異なる複数の元素としては、化学周期表上における金属元素又は半金属元素であることが好ましい。また、本発明における半金属元素は、特に限定されないが、好ましくは、Si、Ge、As、Sb、Te、Se等の半金属元素を挙げることができる。これらの金属や半金属について、単一の元素からなる酸化物粒子であってもよく、複数の元素からなる複合酸化物粒子や金属元素と半金属元素とを含む複合酸化物粒子であってもよい。異なる元素を含む酸化物粒子として実施する場合には、上記複合酸化物粒子の形態としても実施できるし、後述するように酸化物粒子の表面の少なくとも一部を、当該酸化物粒子に含まれた酸素以外の元素とは異なる元素を含む酸化物で被覆した酸化物粒子としても実施できる。

[0030] (酸化物粒子の形態－２)

本発明に係る酸化物粒子は、酸化物によってのみ構成されるものに限定するものではない。本発明に影響を与えない程度に酸化物以外の化合物を含むものとしても実施できる。例えば酸化物に酸化物以外の化合物を含む酸化物粒子又は複合酸化物粒子や、表面の少なくとも一部を酸化物以外の化合物によって被覆された酸化物粒子としても実施できる。上記酸化物以外の化合物としては、水酸化物や水酸化酸化物、窒化物、炭化物、硝酸塩や硫酸塩等の各種塩類、及び水和物や有機溶媒和物を挙げることができる。

[0031] (酸化物粒子の形態－３)

本発明の酸化物粒子の一例として、後述する実施例１－５で得られた酸化物粒子の表面の少なくとも一部をケイ素化合物の一つであるケイ素酸化物を被覆した酸化鉄粒子について示す。図１は、実施例１－５で得られたケイ素酸化物被覆酸化鉄粒子のSTEMを用いたマッピング結果である。図１において、(a)は暗視野像(HAADF像)であり、(b)はケイ素(Si)、(c)は鉄(Fe)、(d)は酸素(O)のそれぞれマッピング結果である。図１に見られるように、粒子の全体には鉄と酸素が検出され、ケイ素は主に

粒子の表面に検出されている。図2は、図1のHAADF像において、破線を施した位置での線分析の結果であり、粒子の端から端までの線部分において検出された元素の原子%（モル%）を示した結果である。図2に見られるように、酸素とケイ素については、線分析における分析範囲の両端まで検出されたが、鉄については粒子の端から数nm程度内側までは検出されておらず、酸化鉄の表面をケイ素酸化物で被覆されていることがわかる。図3に後述する実施例1で得られたケイ素酸化物被覆酸化鉄粒子のSTEMを用いたマッピング結果を、図4に図3のHAADF像における破線を施した位置での線分析の結果を示す。図3、4に見られるように、実施例1で得られた粒子は、実施例1-5で得られた粒子とは異なり、酸化鉄粒子の全体をケイ素酸化物によって覆われたものではなく、酸化鉄粒子の表面の一部をケイ素酸化物によって被覆したケイ素酸化物被覆酸化鉄粒子である。このように本発明の酸化物の一例として、酸化物粒子の表面の少なくとも一部をケイ素化合物で被覆したケイ素化合物被覆酸化物粒子として実施することができる。

[0032] (M-OH結合の説明-1)

図5に実施例1及び実施例1-5で得られたケイ素化合物被覆酸化物粒子の全反射法(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)。ここで、IRとは赤外吸収分光法の略である。実施例1-5で得られたケイ素化合物被覆酸化物粒子のIR測定結果は、実施例1で得られたケイ素化合物被覆酸化物のIR測定結果に比べて、 1650 cm^{-1} 付近及び 3400 cm^{-1} 付近のブロードなピークが小さくなり、 800 cm^{-1} 付近から 1250 cm^{-1} 付近のブロードなピークが高波数側にシフトしているように見られる。本発明においては、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、 800 cm^{-1} 付近から 1250 cm^{-1} 付近のピークはM-OH結合に由来するピークを含むピークと考えており、 100 cm^{-1} から付近から 800 cm^{-1} 付近のピークはM-O結合に由来するピークを含むピークと考えている。本発明においては、酸化物粒子に含まれるM-OH結合の比率又はM-OH結合／

M-O結合比率を制御することで各種色特性を制御するものであり、上記M-OH結合の比率又はM-OH結合/M-O結合比率は、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M-OH結合の比率又はM-OH結合/M-O結合比率は、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)等の方法が挙げられる。

[0033] (M-OH結合の説明-2)

上記IR測定結果における波数 100 cm^{-1} から 1250 cm^{-1} のピークを波形分離した結果を実施例1について図6に、実施例1-5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6、及び図7においては縦軸を吸光度で示す。本発明においては、上記IR測定結果における波数 100 cm^{-1} から 1250 cm^{-1} のピークを波形分離した結果、波数 800 cm^{-1} から 1250 cm^{-1} に波形分離されたピークの内、 936 cm^{-1} 付近に波形分離されたピーク(図6:M-OH結合1)をM-OH結合に由来するピークに帰属することができ、波数 100 cm^{-1} から 800 cm^{-1} に波形分離されたピークの内、 472 cm^{-1} 付近(図6:M-O結合1)及び 592 cm^{-1} 付近(図6:M-O結合2)に波形分離されたピークをM-O結合に由来するピークに帰属することができる。本発明においては、波数 100 cm^{-1} から 1250 cm^{-1} の領域において波形分離された各ピークの総面積に対する、上記M-OH結合に波形分離されたピークの面積比率をM-OH結合の比率として制御し、上記M-O結合に波形分離されたピークの面積比率をM-O結合の比率として制御し、上記M-O結合の比率に対するM-OH結合の比率であるM-OH結合/M-O結合比率を制御することで、酸化物粒子の色特性を制御することが好ましい。ここで、上記波形分離された各ピークに対する上記M-OH結合又はM-O結合への帰属は、公知の文献やデータベースより行うことが可能である。また、同種のMからなるM-O結合に由来するピークが複数現れる場合にあっては、上記波形分離され

た各ピークの総面積に対するM-O結合のピークの面積比率が最も大きいピークを用いて、また同様にM-OH結合についても同種のMからなるM-OH結合のピークが複数現れる場合にあっては、上記波形分離された各ピークの総面積に対するM-O結合の面積比率が最も大きいピークを用いて、上記M-OH結合/M-O結合を導き出すことが好ましい。また、例えば上記MがFeとSiのように異種のMからなるM-O結合のピークが複数現れる場合、並びに異種のMからなるM-OH結合が複数現れる場合には、上記M-OH結合又は上記M-O結合について異なる複数のピークそれぞれにおける上記面積比率を算出し、その総計をM-OH結合の比率又はM-O結合の比率とすることで、上記M-OH結合/M-O結合を導き出すことが好ましい。なお、図において帰属できないピークにおいては構成ピークとしている。

[0034] 図6、図7に見られるように、実施例1-5は実施例1に比べて、波形分離されたピークの全ピーク成分に対する上記M-OH結合に波形分離された各ピークの総面積の比率が小さいことがわかる。すなわち、実施例1-5の酸化物粒子に含まれるM-OH結合の比率又はM-OH結合/M-O結合比率が、実施例1の酸化物粒子に含まれるM-OH結合の比率又はM-OH結合/M-O結合比率に比べて低いことが示されたものである。本発明においては、M-OH結合の比率又はM-OH結合/M-O結合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 100 cm^{-1} から 1250 cm^{-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、波数 800 cm^{-1} から 1250 cm^{-1} に波形分離されたM-OH結合の面積の総計より算出される面積比率（M-OH比率 [%]）をM-OH結合の比率とし、波数 100 cm^{-1} 以上 800 cm^{-1} 以下に波形分離されたM-O結合の総面積であるM-O結合の比率に対する上記M-OH結合の比率であるM-OH結合/M-O結合比率（M-OH結合/M-O結合比率 [%]）とし、これらを制御することで、当該酸化物粒子の色特性を制御できることを見出したものである。

[0035] （M-OH結合の説明-4）

図8に実施例1-5で得られた酸化物粒子のXRD測定結果を示す。図8に見られるように $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に由来するピーク以外にはピークが見られていない。また上記実施例1においてもXRD測定結果では $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に由来するピーク以外にはピークが見られておらず（図示無）、それにもかかわらず、IR測定結果においては上記M-OH結合に由来するピークが検出されたことから、上記M-OH結合は、粒子の内部よりも、主に酸化物粒子の表面に存在するために、XRD測定結果においては、水酸化物等のピークが検出されなかったものと考えている。また、上記XRD測定結果から、上記IR測定にて確認されたケイ素化合物が非晶質を含むことが示されたものである。

[0036] (M-OH結合の比率と色特性の具体例)

図9に実施例1及び実施例1-2から1-5で得られた酸化物粒子の波長200nmから2500nmの光線に対する反射スペクトルを示す。まず波長780nmから2500nmの近赤外領域の光線に対する反射率が、実施例1-5で得られたケイ素化合物被覆酸化物粒子の方が実施例1で得られたケイ素化合物被覆酸化物粒子よりも高いことがわかる。上記IRスペクトルにおける、波数 100 cm^{-1} から 1250 cm^{-1} の範囲のピークを波形分離することで算出されたM-OH比率([%])並びにM-OH結合/M-O結合比率([%])は、実施例1-5<1-4<1-3<1-2<1の順に小さく、波長780nmから2500nmの光線に対する平均反射率は、実施例1-5>1-4>1-3>1-2>1の順に大きい。ここで、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、全ての測定波長それぞれの反射率の単純平均値をいう。図10に、上記のM-OH結合/M-O結合比率に対する波長780nmから2500nmの光線に対する平均反射率のグラフを示す。図10に見られるようにM-OH比率並びにM-OH結合/M-O結合比率が低い方が、波長780nmから2500nmの光線に対する平均反射率が高くなる傾向が見られた。すなわち、本発明の酸化物粒子は、酸化物粒子に含まれ

るM-OH結合の比率を制御することによって、色特性の一つである波長780nmから2500nmの光線に対する平均反射率を制御された酸化物粒子であり、さらに、上記M-OH結合の比率並びにM-OH結合/M-O結合比率を低くすることによって、上記波長780nmから2500nmの光線に対する平均反射率を高められた酸化物粒子であることが好ましい。

[0037] (M-OH結合の比率と色特性の制御)

本発明においては、近赤外領域である上記波長780nmから2500nmの光線に対する反射率や平均反射率と同様に、酸化物粒子に含まれるM-OH結合の比率M-OH結合/M-O結合比率を制御することによって、紫外領域である波長190nm(200nm)から380nmの光線に対するモル吸光係数や平均モル吸光係数又は透過率、可視領域である波長380nmから780nmにおける反射率や平均反射率又は透過率や平均透過率、 $L^*a^*b^*$ 表色系における色相H(= b^*/a^*)又は彩度C(= $\sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2}$)等の色特性についても的確かつ厳密に制御できるものであり、特に塗布用又はフィルム状組成物に用いた場合に好適な酸化物粒子を提供できるものである。

[0038] (色特性：平均モル吸光係数)

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190nm(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190nm(200nm)

から380nmの測定波長領域における、全ての測定波長それぞれ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。

[0039] (色特性：平均反射率又は平均透過率)

また、上記に示した通り、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の波長領域の反射スペクトルにおける、全ての測定波長それぞれにおける反射率の単純平均値であり、また、波長380nmから780nmの平均透過率とは、波長380nmから780nmの波長領域の透過スペクトルにおける、全ての測定波長それぞれにおける透過率の単純平均である。

[0040] これらの平均モル吸光係数や平均反射率、及び平均透過率は上記の波長領域に限定するものではなく、目的の色特性に応じて平均する波長領域を適宜設定することができる。

[0041] (色特性：色相又は彩度)

本発明における色相又は彩度は、 $L^*a^*b^*$ 表色系における色相 $H (= b^* / a^*, b^* > 0, a^* > 0)$ 、彩度 $C = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2}$ で示すことができる。ここで、 $L^*a^*b^*$ 表色系は、均等色空間の一つであり、 L^* は明るさを表す値であり、数値が大きい程明るいことを示す。また、 a^* 、 b^* は色度を表す。本発明においては、上記表色系を $L^*a^*b^*$ 表色系に限定するものではない。XYZ系等他の表色系を用いて色特性を評価してもよい。

[0042] (M-OH結合の比率の制御：方法の説明-1)

本発明においては、上記M-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、酸化物粒子に含まれる官能基の変更処理によって、上記M-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、酸化物粒子に含まれる官能基に対して、従来公知の置換反応、付加反応、脱離反応、脱水反応、縮合反応、還元反応又は酸化反応等を用いた反応等を行う方法によって上記M-OH結合の比率を制御することが可能である。M-OH結合の比率を制御するにあたり、M-OH結合/M-O結合比率を増やしてもよいし、減らしてもよい。一例として、酸化物粒子に含まれるM-O

H結合に対して、例えば無水酢酸のようなカルボン酸を作用させ、カルボキシル基（ $-\text{COOH}$ ）からOHが、 $\text{M}-\text{OH}$ 基における水酸基（ $-\text{OH}$ ）からHが脱離する脱水・縮合反応により達成されるエステル化によって $\text{M}-\text{OH}$ 結合の比率又は $\text{M}-\text{OH}$ 結合/ $\text{M}-\text{O}$ 結合の比率を制御する方法が挙げられ、エステル化において、酸無水物を用いる方法の他、混合酸無水物、酸ハライド等、又はカルボジイミド等の脱水剤を用いる方法等を用いることもできる。上記エステル化以外には、アルキルハライド、アリールハライド若しくはヘテロアリールハライドを、 $\text{M}-\text{OH}$ 基に好ましくは酸触媒の存在下において作用させることで脱水によって上記アルキルハライド等の物質とMとの間にエーテル結合を生じさせる方法や、イソシアネート又はチオイソシアネートを上記 $\text{M}-\text{OH}$ に作用させることで（チオ）ウレタン結合を生じさせる方法等によって、上記 $\text{M}-\text{OH}$ 結合の比率又は $\text{M}-\text{OH}$ 結合/ $\text{Si}-\text{O}$ 結合の比率を制御することも可能である。

[0043] 上記 $\text{M}-\text{OH}$ 結合に作用させる物質について、フッ素を含む官能基や、親水性又は親油性等の官能基を含む物質を用いて、酸化物粒子に含まれる $\text{M}-\text{OH}$ 結合の比率又は $\text{M}-\text{OH}$ 結合/ $\text{M}-\text{O}$ 結合の比率を制御しても良い。本発明においては $\text{M}-\text{OH}$ 結合又は $\text{M}-\text{O}$ 結合に直接他の物質又は官能基を作用させることによって、新たな結合を生むことに限定されるものではなく、例えば粒子に含まれるカルボン酸等にカルボジイミドを作用させる方法によって、上記 $\text{M}-\text{OH}$ 結合の比率又は $\text{M}-\text{OH}$ 結合/ $\text{M}-\text{O}$ 結合の比率を制御する方法や $\text{M}-\text{OH}$ 結合に、エチレンオキサイド等を作用させることによって、 $\text{M}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$ のような結合を生むことやエピハロヒドリンを作用させる等の方法によって、上記 $\text{M}-\text{OH}$ 結合の比率又は $\text{M}-\text{OH}$ 結合/ $\text{M}-\text{O}$ 結合の比率を制御することも可能である。その他にも、過酸化水素やオゾンに酸化物粒子に作用させる方法によって上記 $\text{M}-\text{OH}$ 結合の比率又は $\text{M}-\text{OH}$ 結合/ $\text{M}-\text{O}$ 結合比率を制御することもできる。また、酸化物粒子を液中において析出させる際に、当該酸化物粒子を析出させる際の処方や、pHを制御する等の方法によって上記 $\text{M}-\text{OH}$ 結合の比率又は $\text{M}-\text{OH}$ 結

合／M－O結合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、酸化物粒子を熱処理する方法によって上記比率を制御することもできる。酸化物粒子を熱処理する方法によってM－OH結合の比率又はM－OH結合／M－O結合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、酸化物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。また、後述するように、酸化物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上記比率の制御を実施してもよいし、析出させた酸化物粒子を含む分散液中において攪拌等の処理を施して上記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クロスフロー方式の膜濾過による処理によって酸化物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。この場合にあっては、当該酸化物粒子の一次粒子、特にそれぞれの一次粒子の表面に対して均一な改質処理を行うことが出来るために、本発明における酸化物粒子に含まれるM－OH結合の比率の制御と色特性との制御をより厳密かつ均質に行うことが可能となる利点がある。

[0044] 上記酸化物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つに酸性物質又は塩基性物質等のpH調整剤を含むことによって調整してもよいし、酸化物原料液を含む流体と酸化物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。

[0045] 本発明にかかる酸化物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。酸化物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、酸化物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。

[0046] 官能基を含む物質としては、特に限定されないが、酸化物粒子に含まれる

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；ジメル硫酸や炭酸ジメチル等のメチル化剤；及び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。

[0047] 上述のとおり、過酸化水素やオゾンに酸化物粒子に作用させる方法によっても上記M-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に酸化物粒子に作用させる方法としては、特に限定されない。酸化物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又はそれらを含む水溶液等の溶液を加え攪拌等の処理を施して実施してもよいし、酸化物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。

[0048] 上記分散体としては、水や有機溶媒、樹脂等の液状の分散媒に酸化物粒子を分散させた、液状の分散体としても実施できるし、酸化物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。酸化物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号公報及び特開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物粒子を用いた場合には、酸化物粒子を当該積層塗膜又は複層塗膜とした後に、熱処理等の方法で酸化物粒子に含まれるM-OH結合／M-O結合比率を制御することで酸化物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号公報及び特開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させること、及び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、酸化物等の紫外線遮蔽特性、及び近赤外線反射特性を

有する物質を含む塗膜は、酸化物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、酸化物粒子分散体としての塗膜の透明性を高めることができ、また酸化物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。

[0049] 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等の中間膜を挟み接着するあわせガラスや、建造物のガラス等に用いるフィルムやガラスに貼付けするシートなどのフィルム状組成物、又はガラスや透明樹脂等の透明材にケイ素化合物被覆酸化亜鉛粒子等の酸化物粒子を分散させることによって透明材用組成物としても、紫外線の吸収や近赤外線の反射等にも好適に用いることができ、さらに可視光線に対する透過特性を高めることができるために、紫外線防御及び近赤外防御目的透明材用組成物としても好適に用いることができる。また、上記積層塗膜と同様にガラスや透明樹脂等に酸化物粒子を分散させてフィルム状又は透明材とした後に、熱処理等による官能基の変更処理を行うことによって酸化物粒子に含まれるM-OHの結合の比率を制御することで酸化物粒子の色特性を制御することも可能であり、上記積層塗膜と同様に工程数の削減や、厳密な色特性の制御に好適である。

[0050] (酸化物粒子の好ましい形態-1)

本発明においては、酸化物粒子の一次粒子径が1 nm以上100 nm以下であることが好ましく、1 nm以上50 nm以下であることがより好ましい。上述したように酸化物粒子に含まれるM-OH結合の比率が主に粒子の表面に存在することが想定されるため、一次粒子径が100 nm以下の酸化物粒子は、一次粒子径が100 nmを超える酸化物粒子に比べて表面積が増大されており、酸化物粒子のM-OH結合の比率又はM-OH結合/M-O結合比率を制御することによる当該酸化物粒子の透過特性、吸収特性、反射特性、色相、又は彩度等の色特性に対して与える影響が大きいことが考えられる。そのため一次粒子径が100 nm以下の酸化物粒子にあっては、酸化物粒子に含まれるM-OH結合の比率又はM-OH結合/M-O結合比率を制御することで、所定の色特性（特に、塗布物又はフィルム状として用いるの

に好適な色特性)を好適に発揮させることができる利点がある。

[0051] (酸化物粒子の好ましい形態－２)

本発明においては、酸化物粒子が上記ケイ素化合物被覆酸化鉄粒子のように粒子の表面の少なくとも一部を被覆された酸化物粒子にあっては、上記被覆前の上記酸化物粒子の平均一次粒子径に対する化合物による被覆後の酸化物粒子の平均一次粒子径の割合が１００．５％以上１９０％以下であることが好ましい。酸化物粒子に対する化合物の被覆が薄すぎると、化合物によって被覆された酸化物粒子が有する色特性に関する効果等を発揮し得なくなるおそれがあることから、化合物による被覆後の酸化物粒子の平均一次粒子径が、酸化物粒子の平均一次粒子径の１００．５％以上であることが好ましく、被覆が厚すぎる場合や、粗大な凝集体を被覆した場合には色特性の制御が困難となることから、化合物による被覆後の酸化物粒子の平均一次粒子径が、酸化物粒子の平均一次粒子径の１９０％以下であることが好ましい。本発明に係る化合物によって被覆された酸化物粒子は、コアとなる酸化物粒子の表面全体を化合物で均一に被覆したコアシェル型の化合物被覆酸化物粒子であってもよい。また、上記化合物被覆酸化物粒子は、複数個の酸化物粒子が凝集していない、単一の酸化物粒子の表面の少なくとも一部を化合物で被覆した化合物被覆酸化物粒子であることが好ましいが、複数個の酸化物粒子が凝集した凝集体の表面の少なくとも一部を化合物で被覆した化合物被覆酸化物粒子であってもかまわない。

[0052] (酸化物粒子の好ましい形態－３)

本発明における酸化物の表面の少なくとも一部を被覆する化合物は、ケイ素化合物であることが好ましく、ケイ素酸化物を含むものであることがより好ましく、非晶質のケイ素酸化物を含むものであることが更に好ましい。ケイ素化合物が非晶質のケイ素酸化物を含むことによって、ケイ素化合物被覆酸化物粒子の反射率、透過率、モル吸光係数、色相、彩度等の色特性を厳密に制御することが可能である。ケイ素化合物が、結晶性のケイ素酸化物の場合には、 $M-OH$ ($Si-OH$) を存在させることが極めて困難となるため

、本発明の色特性の制御が困難となる場合がある。

[0053] (酸化物粒子の製造方法：装置)

本発明に係る酸化物粒子の製造方法の一例としては、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等して酸化物粒子を作製し、作製と同時又は作製した後に反応容器内等で酸化物粒子に含まれるM-OH結合の比率を制御する等の方法が挙げられる。また酸化物粒子の作製又は酸化物粒子の作製とM-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及び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。また上記マイクロリアクターの一例としては、特許文献6及び7に記載の流体処理装置と同様の原理の装置が挙げられる。

[0054] 本発明に係る酸化物粒子の製造方法の一例として、酸化物粒子の原料を少なくとも含む酸化物原料液と、酸化物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物析出溶媒とを用意し、酸化物原料液と酸化物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、酸化物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、酸化物粒

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、M-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。

[0055] 本発明における酸化物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物となるものであれば実施できる。例えば金属若しくは半金属の単体、又は化合物が例示できる。また、本発明において、上記の金属又は半金属の化合物を化合物と総称する。化合物としては特に限定されないが、一例を挙げると、金属若しくは半金属の塩や酸化物、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、有機化合物又はそれらの水和物、有機溶媒和物等が挙げられる。金属又は半金属の塩としては、特に限定されないが、金属若しくは半金属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又はそれらの水和物、有機溶媒和物等が挙げられ、有機化合物としては金属又は半金属のアルコキシド等が挙げられる。以上、これらの金属又は半金属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よい。

[0056] また、酸化物粒子がケイ素化合物被覆酸化物のように、ケイ素化合物を含む酸化物粒子の場合におけるケイ素化合物の原料としては、ケイ素の酸化物や水酸化物、その他ケイ素の塩やアルコキシド等の化合物やそれらの水和物が挙げられる。特に限定されないが、ケイ酸ナトリウム等のケイ酸塩や、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、テトラメトキシシラン（TMOS）、テトラエトキシシラン（TEOS）、及びTEOSのオリゴマ縮合物、例えば、エチルシリケート40、テトライソプロピルシラン、テトラプロポキシシラン、テトライソブトキシシラン、テトラブトキシシラン、及び同様の物質が挙げられる。さらにケイ素化合物の原料として、その他のシロキサン化合物、ビス（トリエトキシシリル）メタン、1、9-ビス（トリエトキシシリル）ノナン、ジエトキシジク

ロロシラン、トリエトキシクロロシラン等を用いてもかまわない。本発明における酸化物粒子がケイ素化合物被覆酸化物粒子の場合には、被覆される酸化物粒子を構成する酸素以外の元素に対して、ケイ素が2%から80%含まれていることが好ましく、より好ましくは5%から50%含まれていることが好ましい。上記ケイ素化合物原料は、目的とする酸化物粒子の種類によって、適宜その使用量や種類を選択して使用できる。

[0057] また、酸化物粒子又はケイ素化合物の原料の原料が固体の場合には、酸化物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。酸化物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。

[0058] 酸化物析出物質としては、酸化物原料液に含まれる酸化物粒子の原料を酸化物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。少なくとも酸化物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。

[0059] 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。

[0060] 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。なお、上記塩基性物質及び酸性物質は、酸化物粒子を析出させるために使用することもできるし、上述したように酸化物粒子に含まれるM-OH結合の比率を制御するための上記pH調整剤としても使用することができる。

[0061] （溶媒）

酸化物原料液、酸化物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。

[0062] （分散剤等）

本発明においては、酸化物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、酸化物原料液、酸化物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、酸化物原料液、酸化物析出溶媒とも異なる、別の流体に含まれていてもよい。

[0063] （M-OH結合の比率の制御：方法概要）

本発明においては、上述した通り上記酸化物粒子に含まれる酸素若しくは水素以外の単数又は異なる複数の元素（M）と水酸基（OH）との結合であるM-OH結合の比率を制御するものであり、具体的な方法としてM-OH結合の比率又はM-OH結合/M-O結合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物粒子を用意するステップと、未処理の酸化物粒子に対してM-OH結合の比率又はM-OH結合/M-O結合比率を

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。ただし、未処理の酸化物粒子を用意するステップにおいて、析出等によって酸化物粒子を製造するに際して、上記M-OH結合の比率又はM-OH結合/M-O結合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。

[0064] (塗布用組成物又はフィルム状組成物)

本発明の塗布用酸化物組成物又はフィルム状酸化物組成物は、特開2014-042891号公報及び特開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、例えば溶剤系塗料、水性塗料等種々の塗装を目的とした塗布用又はフィルム状組成物に適用することができる。上記塗布用酸化物組成物は、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物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号公報及び特開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。上記フィルム状組成物を目的とする場合には、必要に応じてバインダー樹脂や硬化剤、硬化触媒やレベリング剤、界面活性剤やシランカップリング剤、消泡剤や顔料又は染料のような着色剤、酸化防止剤等を含有することが出来る。

[0065] (塗布用組成物、フィルム状組成物又は透明材用組成物)

本発明に係る塗布用酸化物組成物、フィルム状酸化物組成物又は透明材用組成物は、酸化物粒子の粉末；液状の分散媒に酸化物粒子を分散させた分散

体；及びガラスや透明樹脂等の固体（又は固化する前の液体等）に酸化物粒子を分散させた分散体等の酸化物粒子を含むものである。上記塗布用酸化物組成物又はフィルム状酸化物組成物に含まれる酸化物粒子は、1個の酸化物粒子から構成されていてもよく、複数個の酸化物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。複数個の酸化物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以下であることが好ましい。また、上記酸化物組成物は、各種の顔料とともに、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、酸化物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オイル、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。

[0066] （塗布用組成物又はフィルム状組成物の色）

塗布物、フィルム、又はガラス等の透明材の色としては、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物組成物又はフィルム状組成物を用いることができる。白色系、グレー系、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、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、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、又は青色から紫色系、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るが、これに限定されるものではなく、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、本発明の酸化物粒子を

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。塗布用組成物に必要な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に分類される顔料及び染料；青色を構成する顔料にあっては、C. I. Pigment Blueに分類される顔料及び染料；白色を構成する顔料にあってはC. I. Pigment Whiteに分類される顔料及び染料；黄色を構成する顔料にあってはC. I. Pigment Yellowに分類される顔料及び染料；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に分類される顔料及び染料；並びに紫色を構成する顔料や染料にあってはC. I. Pigment VioletやC. I. Pigment Orangeに分類される顔料及び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のようなジケトピロロピロール系顔料、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、単独で用いてもよいし、複数を混合して使用してもよい。なお、本発明の酸化物組成物は、上記顔料及び染料等と混合せずに、単独で塗布用又はフィルム状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物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号公報及び特開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

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等が可能となるため、好適である。また建物や乗り物、ディスプレイ等に用いられるガラス等の透明基材に用いるためのフィルム状組成物に上記酸化物粒子を含むことによって、紫外線を効果的に吸収することで遮蔽できるために人体への安全性を高め、建物や乗り物内の有機物等の分解を抑制でき、また近赤外線を効果的に反射することで遮蔽できるために建物や乗り物内の高温化を抑制でき、尚かつ可視光線に対して高い透過特性を示すために透明感の高いフィルム又はガラスとできるため、好適である。

実施例

[0067] 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、特に記載のないものについては導電率が $0.86\ \mu\text{S}/\text{cm}$ （測定温度： 25°C ）の純水を用いた。

[0068] （TEM観察用試料作製とSTEM観察用試料作製）

実施例で得られた酸化物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観察用試料又はSTEM観察用試料とした。

[0069] （透過型電子顕微鏡及びエネルギー分散型X線分析装置：TEM-EDS分析）

TEM-EDS分析による酸化物粒子の観察及び定量分析には、エネルギー分散型X線分析装置、JED-2300（日本電子株式会社製）を備えた透過型電子顕微鏡、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80 kV、観察倍率を2万5千倍以上とした。

TEMによって観察された酸化物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。TEM-EDSによって、酸化物粒子における酸化物を構成する元素成分のモル比を算出し、10個以上の粒子についてモル比を算出

した結果の平均値を算出した。

- [0070] (走査透過型電子顕微鏡及びエネルギー分散型X線分析装置：STEM-EDS分析)

STEM-EDS分析による、酸化物粒子中に含まれる元素のマッピング及び定量には、エネルギー分散型X線分析装置、Centurio（日本電子株式会社製）を備えた、原子分解能分析電子顕微鏡、JEM-ARM2000F（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80 kV、観察倍率を5万倍以上とし、直径0.2 nmのビーム径を用いて分析した。

- [0071] (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 [$^{\circ}$ 2Theta] 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物粒子の乾燥粉体を用いてXRD測定を行った。

- [0072] (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1250 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物粒子の乾燥粉体を用いて測定した。

- [0073] (透過スペクトル、吸収スペクトル、反射スペクトル、色相及び彩度)

透過スペクトル、吸収スペクトル、反射スペクトル、色相、及び彩度は、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は190 nmから800 nm、又は200 nmから800 nmとし、吸収スペクトルの測定範囲は190 nmから

800 nm、又は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透過率を単純平均し、平均透過率とした。

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物濃度より、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。測定には、厚み1 cmの液体用セルを用いた。また、波長190 nm（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。

[0074] 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。各実施例で得られケイ素化合物被覆酸化鉄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。色相及び彩度は反射スペクトル測定結果より、表色系をL*a*b*表色系、視野を2（deg）、光源をD65-2、等色関数をJIS Z 8701：1999、データ間隔を5 nmとして測定し、取得されたL*、a*、b*それぞれの値より、色相 $H = b^* / a^*$ 、彩度 $C = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2}$ の式を用いて算出した。

[0075] （実施例1）

以下、実施例1においては、酸化物粒子として酸化鉄粒子の表面の少なくとも一部をケイ素化合物で被覆したケイ素化合物被覆酸化鉄粒子について記載する。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・テクニク株式会社製）を用いて、酸化物原料液（A液）、酸化物析出溶媒（B液）、及びケイ素化合物原料液（C液）を調製した。具体的には表1の実施例1に示す酸化物原料液の処方に基づいて、酸化物原

料液の各成分を、クレアミックスを用いて、調製温度 40°C 、ローター回転数を 20000rpm にて 30 分間攪拌することにより均質に混合し、酸化物原料液を調製した。また、表 1 の実施例 1 に示す酸化物析出溶媒の処方に基づいて、酸化物析出溶媒の各成分を、クレアミックスを用いて、調製温度 45°C 、ローターの回転数 15000rpm にて 30 分間攪拌することにより均質に混合し、酸化物析出溶媒を調製した。さらに、表 1 の実施例 1 に示すケイ素化合物原料液の処方に基づいて、ケイ素化合物原料液の各成分を、クレアミックスを用いて、調製温度 20°C 、ローターの回転数 6000rpm にて 10 分間攪拌することにより均質に混合し、ケイ素化合物原料液を調製した。

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、 $97\text{wt}\%$ H_2SO_4 は濃硫酸（キシダ化学株式会社製）、 NaOH は水酸化ナトリウム（関東化学株式会社製）、 TEOS はテトラエチルオルトシリケート（和光純薬工業株式会社製）、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ は硝酸鉄九水和物（関東化学株式会社製）を使用した。

[0076] 次に調製した酸化物原料液、酸化物析出溶媒、及びケイ素化合物原料液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（B）に記載の装置であって、第 2 及び第 3 導入部の開口部 $d20$ 、 $d30$ がリング状に形成された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を用いた。具体的には、A 液として酸化物原料液を第 1 導入部 $d1$ から処理用面 1，2 間に導入し、処理用部 10 を回転数 1130rpm で運転しながら、B 液として酸化物析出溶媒を第 2 導入部 $d2$ から処理用面 1，2 間に導入して、酸化物原料と酸化物析出溶媒とを薄膜流体中で混合し、処理用面 1，2 間において、コアとなる酸化鉄粒子を析出させた。次に、C 液としてケイ素化合物原料液を第 3 導入部 $d3$ から処理用面 1，2 間に導入し、薄膜流体中においてコアとなる酸化鉄粒子を含む混合流体と混合した。コアとなる酸化鉄粒子の表面にケイ素化合物が析出され、ケイ素化合物被

覆酸化鉄粒子を含む吐出液（以下、ケイ素化合物被覆酸化鉄粒子分散液）を流体処理装置の処理用面 1、2 間から吐出させた。吐出させたケイ素化合物被覆酸化鉄粒子分散液を、ベッセル v を介してビーカー b に回収した。

[0077] 表 2 に、流体処理装置の運転条件、並びに得られたケイ素化合物被覆酸化鉄粒子の TEM 観察結果より算出した平均一次粒子径及び TEM-EDS 分析より算出した Si / Fe のモル比を A 液、B 液、C 液の処方及び導入流量より計算した計算値とともに示す。表 2 に示した A 液、B 液及び C 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 と第 2 導入部 d 2、及び第 3 導入部 d 3）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 液の温度であり、C 液の導入温度は、第 3 導入部 d 3 内の導入圧力下における実際の C 液の温度である。

[0078] pH 測定には、株式会社堀場製作所製の型番 D-51 の pH メーターを用いた。A 液、B 液、及び C 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、酸化物原料液と酸化物析出溶媒との混合直後の混合流体の pH、及びコアとなる酸化鉄粒子を含む流体とケイ素化合物原料液との混合直後の 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 b に回収したケイ素化合物被覆酸化鉄粒子分散液の pH を室温にて測定した。

[0079] 流体処理装置から吐出させ、ビーカー b に回収したケイ素化合物被覆酸化鉄粒子分散液から、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、吐出されたケイ素化合物被覆酸化鉄粒子分散液を回収し、ケイ素化合物被覆酸化鉄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 回行うことでケイ素化合物被覆酸化鉄粒子を洗浄し、最終的に得られたケイ素化合物被覆酸化鉄粒

子のウェットケーキの一部を -0.10 MPa G にて 25°C 、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。

[0080]

[表1]

実施例	第1流体(A液:酸化物原料液)の処方						第2流体(B液:酸化物析出溶媒)の処方						第3流体(C液:ケイ素化合物原料液)の処方								
	処方			pH			処方			pH			処方			pH					
	原料	[wt%]	原料	[wt%]	pH [°C]		原料	[wt%]	原料	[wt%]	pH [°C]		原料	[wt%]	原料	[wt%]	pH [°C]				
1	Fe(NO ₃) ₃ ・9H ₂ O	2.00	純水	98.00	1.8	26.6		NaOH	9.00	純水	91.00	>14	-	純水	96.35	97wt%H ₂ SO ₄	2.46	TEOS	1.19	<1	-

[0081]

[表2]

	導入流量 (送液流量) [ml/min]			導入温度 (送液温度) [°C]			導入圧力 (送液圧力) [MPaG]			吐出液		シェール／コア Si／Fe [モル比]	平均一 次粒子 径 [nm]		
	A液	B液	C液	A液	B液	C液	A液	B液	C液	pH	温度 [°C]	[計算値] [EDS]			
実 施 例	1	400	40	50	141	87	86	0.412	0.10	0.20	11.02	30.6	0.14	0.14	9.60

[0082] 図3に実施例1で得られたケイ素化合物被覆酸化鉄粒子のSTEMを用いたマッピング結果を、図4に図3のHAADF像における破線を施した位置での線分析の結果を示す。図3、4に見られるように、実施例1で得られたケイ素化合物被覆酸化鉄粒子には、粒子の全体をケイ素化合物によって覆われたものではない粒子も見られ、酸化鉄粒子の表面の一部をケイ素化合物によって被覆したケイ素化合物被覆酸化鉄粒子が観察された。

[0083] 実施例1で得られたケイ素化合物被覆酸化鉄粒子を、ケイ素化合物被覆酸化鉄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による

脱水反応を行った。熱処理条件は、実施例 1 : 未処理、実施例 1 - 2 : 200℃、実施例 1 - 3 : 400℃、実施例 1 - 4 : 600℃、実施例 1 - 5 : 800℃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 1 に実施例 1 - 5 で得られたケイ素化合物被覆酸化鉄の STEM を用いたマッピング結果を、図 2 に図 1 の HAADF 像における破線を施した位置での線分析の結果を示す。図 1、2 に見られるように、実施例 1 - 5 で得られたケイ素化合物被覆酸化鉄粒子は、粒子の全体をケイ素化合物によって覆われた酸化鉄粒子として観察された。

[0084] 図 5 に実施例 1 及び実施例 1 - 5 で得られたケイ素化合物被覆酸化鉄粒子の ATR 法にて測定した IR 測定結果を示す。実施例 1 - 5 で得られたケイ素化合物被覆酸化鉄粒子の IR 測定結果は、実施例 1 で得られたケイ素化合物被覆酸化鉄粒子の IR 測定結果に比べて、 1650 cm^{-1} 付近及び 3400 cm^{-1} 付近のブロードなピークが小さくなり、 800 cm^{-1} 付近から 1250 cm^{-1} 付近のブロードなピークが高波数側にシフトしているように見られる。

[0085] 上記実施例 1 又は実施例 1 - 5 の IR 測定結果における波数 100 cm^{-1} から 1250 cm^{-1} のピークを波形分離した結果を実施例 1 について図 6 に、実施例 1 - 5 について図 7 に示す。図 6、図 7 に見られるように、実施例 1 - 5 は実施例 1 に比べて、波形分離されたピークの全ピーク成分における M-O 結合に波形分離された各ピークの総面積の比率に対する M-OH 結合に波形分離された各ピークの総面積の比率である M-OH 結合/M-O 結合比率が小さいことがわかる。すなわち、実施例 1 - 5 の酸化鉄粒子における M-OH 結合/M-O 結合比率が、実施例 1 の酸化鉄粒子の M-OH 結合/M-O 結合比率に比べて低いことが示されたものである。また、先述したケイ素化合物被覆酸化鉄粒子の IR 測定結果（図 5）において、 800 cm^{-1} 付近から 1250 cm^{-1} 付近のブロードなピークが高波数側にシフトしているように見られた要因が、ケイ素化合物被覆酸化鉄粒子に含まれる M-OH 結合の比率、特に M-OH 結合 1 に波形分離されたピークの比率（実施例 1

: 936 cm^{-1} 付近、実施例1-5: 912 cm^{-1} 付近) が下がったことによるものであることが示されたものである。

[0086] 図8に実施例1-5で得られたケイ素化合物被覆酸化鉄粒子のXRD測定結果を示す。図8に見られるように、XRD測定においては、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に由来するピークのみが検出された。すなわち上記STEM、及びIR測定において確認されたケイ素化合物が非晶質であることが確認された。

[0087] 図9に実施例1、及び実施例1-2から1-5で得られたケイ素化合物被覆酸化鉄粒子の波長 200 nm から 2500 nm の光線に対する反射スペクトルを示す。まず波長 780 nm から 2500 nm の近赤外領域の光線に対する反射率が、実施例1-5で得られたケイ素化合物被覆酸化鉄粒子の方が実施例1で得られたケイ素化合物被覆酸化鉄粒子よりも高いことが見て取れる。上記IRスペクトルにおける、波数 100 cm^{-1} から 1250 cm^{-1} の範囲のピークを波形分離し、波形分離された各ピークの総面積に対するM-OHの結合のピークの面積比率(M-OH比率[%])は、実施例1-5<1-4<1-3<1-2<1の順に小さく、波長 780 nm から 2500 nm の光線に対する平均反射率は、実施例1-5>1-4>1-3>1-2>1の順に大きい。図10に、M-OH結合/M-O結合比率に対する波長 780 nm から 2500 nm の光線に対する平均反射率のグラフを示す。なお、図10においては、実施例1及び実施例1-2から1-5以外に、熱処理温度を変更し、M-OH比率を変更したケイ素化合物被覆酸化鉄粒子の波長 780 nm から 2500 nm の光線に対する平均反射率のデータについても示した。図10に見られるようにM-OH結合/M-O結合比率が低い方が、波長 780 nm から 2500 nm の光線に対する平均反射率が高くなる傾向が見られた。すなわち、本発明の酸化物粒子の一つであるケイ素化合物被覆酸化鉄粒子は、ケイ素化合物被覆酸化鉄粒子に含まれるM-OH結合の比率又はM-OH結合/M-O結合比率を制御することによって、色特性の一つである波長 780 nm から 2500 nm の光線に対する平均反射率を制御されたケイ素化合物被覆酸化鉄粒子であり、さらに上記M-OH結合の比率又

はM-OH結合/M-O結合比率を下げることによって、上記波長780nmから2500nmの光線に対する平均反射率を高められたケイ素化合物被覆酸化鉄粒子であることが好ましく、上記M-OH結合/M-O結合比率を1%以上30%以下とすることによって、上記波長780nmから2500nmの光線に対する平均反射率を50%以上に高められたケイ素化合物被覆酸化鉄粒子であることがより好ましい。このようなケイ素化合物被覆酸化鉄粒子を塗布用組成物に用いた場合にあっては、太陽光を照射された塗装体の温度上昇を抑制する効果が高い等、塗料として用いるに好適である。

[0088] 図11に、実施例1で得られたケイ素化合物被覆酸化鉄粒子の水分散液を100℃で0.5時間、1.0時間、2.0時間静置することによって加熱処理を行ったケイ素化合物被覆酸化鉄粒子について、M-OH結合/M-O結合比率に対する波長780nmから2500nmに対する平均反射率のグラフを示す。IR測定及び波形分離より求めた各処理時間のM-OH結合/M-O結合比率は、実施例1（処理無）が31.0%、0.5時間処理が23.4%、1.0時間処理が22.1%、2.0時間処理が18.1%であった。図11に見られるように、M-OH比率が低い方が波長780nmから2500nmに対する平均反射率が高くなることがわかった。本発明においては、ケイ素化合物被覆酸化鉄粒子に含まれるM-OH結合/M-O結合比率を熱処理によって制御する場合、乾式でもよいし、分散媒に分散させた状態として実施してもよい。

[0089] 図12に、実施例1及び実施例1-5で得られたケイ素化合物被覆酸化鉄粒子をプロピレングリコールにFe₂O₃として0.05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。

[0090] 図12に見られるように、ケイ素化合物被覆酸化鉄粒子のM-OH結合/M-O結合比率を変化させることによって、透過スペクトルの形状に変化が見られることがわかる。実施例1-2から実施例1-4についても実施例1並びに実施例1-5と同様の結果が得られており、本発明においては、上記ケイ素化合物被覆酸化鉄粒子のM-OH結合/M-O結合比率が1%以上3

1%以下であり、上記ケイ素化合物被覆酸化鉄粒子を分散媒に分散させた分散液の透過スペクトルにおいて、波長380nmの光線に対する透過率が5%以下、かつ波長600nmの光線に対する透過率が80%以上であることが好ましい。

[0091] 次に、実施例1においてケイ素化合物被覆酸化鉄粒子を作製する際の、第二流体（B液）の流量を変更することで、吐出液のpHを変化させてケイ素化合物被覆酸化鉄粒子を作製した。表3には、作成条件及びに各実施例で得られたケイ素化合物被覆酸化鉄粒子のM-OH結合の比率及びM-OH結合／M-O結合比率を記載した。ケイ素化合物被覆酸化物粒子を析出させる際のpHを制御することでM-OH結合／M-O結合比率は変化した。

[0092]

[表3]

	導入力 (送液圧力) [MPaG]			導入温度 (送液温度) [°C]			吐出液		シエル／コア Si／Fe [モル比]		平均一 次粒子 径 [nm]	M—OH結 合／M—O 結合比率 [%]
	A液	B液	C液	A液	B液	C液	pH	温度 [°C]	[計算値]	[EDS]		
1-6 実施例	400	50	50	141	87	86	12.17	29.6	0.14	0.14	9.58	28.6
1-7 実施例	400	39	50	141	87	86	9.42	32.9	0.14	0.14	9.67	29.2
1-8 実施例	400	38	50	141	87	86	6.87	31.8	0.14	0.14	9.59	28.4

[0093] 図13に実施例1-6から1-8で得られたケイ素化合物被覆酸化鉄粒子のM—OH結合／M—O結合比率に対する波長780nmから2500nmの光線に対する平均反射率のグラフを示す。図13に見られるように実施例1から1-5と同様に、M—OH結合／M—O結合比率が低い方が、波長780nmから2500nmの光線に対する平均反射率が高くなる傾向が見ら

れた。

[0094] また図14に、実施例1及び実施例1のケイ素化合物被覆酸化鉄粒子に含まれる官能基の変更処理によって得られたケイ素化合物被覆酸化鉄粒子について、波長400nmから620nmの光線に対する反射率の最大値（最大反射率）のグラフを示す。図14に見られるように、実施例1及び実施例1のケイ素化合物被覆酸化鉄粒子に含まれるケイ素化合物の官能基の変更処理によって得られたケイ素化合物被覆酸化鉄粒子は、当該ケイ素化合物被覆酸化鉄粒子のM-OH結合/M-O結合比率が、14%以上35%以下の範囲においては、上記ケイ素化合物被覆酸化鉄粒子の波長400nmから620nmの光線に対する最大反射率が18%以下であるケイ素化合物被覆酸化鉄粒子であり、赤以外の光の反射を抑える効果が見られる。そのようなケイ素化合物被覆酸化鉄粒子は赤以外の光を低減できているため、例えば赤色を呈する積層塗膜等の塗布用組成物に用いるに好適である。

[0095] 図15に、実施例1及び実施例1のケイ素化合物被覆酸化鉄粒子に含まれる官能基の変更処理によって得られたケイ素化合物被覆酸化鉄粒子について、ケイ素化合物被覆酸化鉄粒子に含まれるM-OH比率に対する波長620nmから750nmの光線に対する平均反射率を示す。図15に見られるように、ケイ素化合物被覆酸化鉄粒子のM-OH結合/M-O結合比率が10%以上28%以下の範囲において、波長620nmから750nmの光線に対する平均反射率が22%以下となっており、このようなケイ素化合物被覆酸化鉄粒子は、赤色の領域の反射率を低減できているため、積層塗膜用に用いた場合には、ハイライトとシェードの差を大きくする効果が大きいため好ましい。また図15に示した実施例の内、ケイ素化合物被覆酸化鉄粒子のM-OH結合/M-O結合比率が1%以上10%未満、又は28%よりも大きく35%以下で、波長620nmから750nmの光線に対する平均反射率が22%より高いケイ素化合物被覆酸化鉄粒子は、波長620nmから750nmの光線に対する平均反射率が22%以下のケイ素化合物被覆酸化鉄に比して赤色を強く発色するために、赤色の顔料として用いる場合や、一般塗

料に用いる場合の、赤色の塗膜を形成する場合に別途用いる赤色の顔料の低減や、色の微調整等に好適に用いることができる。

[0096] 図16に、実施例1及び実施例1のケイ素化合物被覆酸化鉄粒子に含まれる官能基の変更処理によって得られたケイ素化合物被覆酸化鉄粒子について、M-OH結合/M-O結合比率に対する $L^*a^*b^*$ 表色系における色相H ($=b^*/a^*$) のグラフを示す。また、表4に、実施例1及び実施例1-2から1-5で得られたケイ素化合物被覆酸化鉄粒子の色相Hを示した。表4に見られるようにM-OH結合/M-O結合比率を制御することによって、色相Hを制御できることがわかった。本発明のケイ素化合物被覆酸化鉄粒子は、ケイ素化合物被覆酸化鉄粒子のM-OH結合/M-O結合比率が2%以上25%以下であり、 $L^*a^*b^*$ 表色系における、色相H ($=b^*/a^*$) が0.5から0.9の範囲であることが好ましい。

[0097] [表4]

実施例	1	1-2	1-3	1-4	1-5
M-OH結合/M-O結合比率[%]	31.0	25.6	21.2	13.2	5.3
色相H($=b^*/a^*$)	0.81	0.72	0.68	0.67	0.58

[0098] 図17に、実施例1及び実施例1-5で得られたケイ素化合物被覆酸化鉄粒子プロピレングリコールに分散させた分散液の吸収スペクトルと測定に用いた分散液中のケイ素化合物被覆酸化鉄粒子 (Fe_2O_3 として) の濃度より算出したモル吸光係数を測定波長に対するグラフとした図を示す。また、図18には、実施例1、及び実施例1-3から1-5で得られたケイ素化合物被覆酸化鉄粒子のM-OH結合/M-O結合比率に対する波長190nmから380nmにおける平均モル吸光係数のグラフを示す。さらに、表5に、実施例1、及び実施例1-3から1-5で得られたケイ素化合物被覆酸化鉄粒子のM-OH結合/M-O結合比率と波長190nmから380nmにおける平均モル吸光係数を示す。

[0099]

[表5]

実施例	1	1-3	1-4	1-5
M-OH結合/M-O結合比率[%]	31.0	21.2	13.2	5.3
平均モル吸光係数 [L/(cm・mol)] (190-380nm)	2255	2467	2756	3129

[0100] 図18及び表5に見られるように、M-OH結合/M-O結合比率が低くなるとともに、波長190nmから380nmにおける平均モル吸光係数が高くなる傾向が見られた。本発明におけるケイ素化合物被覆酸化鉄粒子は、上記ケイ素化合物被覆酸化鉄粒子に含まれるM-OH結合の比率が5%以上35%以下であり、上記ケイ素化合物被覆酸化鉄粒子を分散媒に分散させた分散液において、波長190nmから380nmの光線に対する平均モル吸光係数が2200L/(mol・cm)以上であることが好ましい。このレベルにまでモル吸光係数が上がると、塗布用又はフィルム状組成物の設計が容易になる。すなわち非常に少量のケイ素化合物被覆酸化鉄を配合するだけで、紫外線の防御が可能となる。また上記酸化鉄の赤色発色を利用して淡い肌色から高発色の赤色まで意匠性の高い特性の塗布物及びフィルム、並びにガラスを作製可能とする。

[0101] 図19に、ケイ素化合物被覆酸化鉄粒子の官能基の変更処理として、実施例1で得られたケイ素化合物被覆酸化鉄粒子に含まれる水酸基とアセチル基とを反応させて、ケイ素化合物被覆酸化鉄粒子にアセトキシシル基を付与した実施例1-9のケイ素化合物被覆酸化鉄粒子の反射スペクトルを示す。また、表6に、IRスペクトルと波形分離より算出したM-OH結合/M-O結合比率と、波長780nmから2500nmの光線に対する平均反射率を示す。実施例1-9のケイ素化合物被覆酸化鉄粒子は、実施例1で得られたケイ素化合物被覆酸化鉄粒子に、エステル基であるアセトキシシル基を付与するために、以下の操作を行った。まず実施例1で得られた1重量部のケイ素化合物被覆酸化鉄粒子を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

: C L M-2, 2 S、エム・テック株式会社製)を用いて、65℃、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。上記ケイ素化合物被覆酸化鉄粒子のプロピレングリコール分散液に1重量部のケイ素化合物被覆酸化鉄粒子に対して2重量部のピリジン(関東化学株式会社製)と1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、65℃、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26000G、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1-9で得られたケイ素化合物被覆酸化鉄粒子は、実施例1で得られたケイ素化合物被覆酸化鉄粒子と略同様の粒子であることを確認した。

[0102] 図20には、実施例1及び実施例1-9で得られたケイ素化合物被覆酸化鉄粒子の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1で得られたケイ素化合物被覆酸化鉄粒子にアセトキシリル基を付与した実施例1-9で得られたケイ素化合物被覆酸化鉄粒子のFT-IR測定結果から、実施例1で得られたケイ素化合物被覆酸化鉄粒子のFT-IR測定結果に見られた 2900 cm^{-1} から 3600 cm^{-1} 付近の水酸基に由来するブロードなピークが小さくなり、 1450 cm^{-1} 付近と 1600 cm^{-1} 付近に新規なピークが検出された。実施例1で得られたケイ素化合物被覆酸化鉄粒子に含まれる水酸基とアセチル基とが反応してエステル結合を生じ、ケイ素化合物被覆酸化鉄粒子にアセトキシリル基を付与されたと考えられる。さらに、 800 cm^{-1} 付近から 1250 cm^{-1} 付近のピークにも変化が見られた。実施例1及び実施例1-9のIRスペクトルにおける波数 100 cm^{-1} から 1250 cm^{-1} の範囲を波形分離し、M-OH結合/M-O結合比率を算出した。結果を波長780nmから2500nmの光線に対する平均反射率とともに表6に示す。また、実施例1-9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、65℃、ローター回転数20

000rpmにて1時間分散処理した工程における、温度を80℃、分散処理時間を2時間とした以外は全て同じ条件とした実施例1-10で得られたケイ素化合物被覆酸化鉄粒子の結果についても表6及び図19に示す。

[0103] 図19及び表6に見られるようにケイ素化合物被覆酸化鉄粒子に含まれる水酸基にアセチル基を作用させることによって、M-OH結合/M-O結合比率が低減し、波長780nmから2500nmの光線に対する平均反射率が上がったことがわかる。表6に見られるように、実施例1に比べて、M-OH結合/M-O結合比率が低い、実施例1-9及び1-10の方が、波長780nmから2500nmの光線に対する平均反射率が高くなる傾向であった。本発明においては、ケイ素化合物被覆酸化鉄粒子のケイ素化合物がエステル結合を含むものであって、M-OH結合/M-O結合比率が5%以上30%以下であり、波長780nmから2500nmの光線に対する平均反射率が50%以上であるケイ素化合物被覆酸化鉄粒子であることが好ましい。

[0104] [表6]

実施例	1	1-9	1-10
M-OH結合/M-O結合比率[%]	31.0	23.4	6.4
平均反射率[%] (780-2500nm)	48.8	56.9	67.4

[0105] (実施例1-11から実施例1-13)

次に、実施例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ケイ素化合物被覆酸化鉄粒子分散液を図34に示した分散液改質装置100を用いて処理した以外は実施例1と同じ方法にてケイ素化合物被覆酸化鉄粒子を作製した。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100である。図34の分散液改質装置100は、ケイ素化合物被覆酸化鉄粒子分散液より、不純物を除去し、ケイ素化合物被覆酸化鉄粒子分散液のpH、及び導電率を調整するに際して本発明の実施の形態に係るM-OH結合/M-O結合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100は、分散処理装置1

10と濾過膜を備えた除去部120と收容容器130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110は、分散用容器101と、これに敷設された分散機102とを主たる構成要素として備える。

[0106] 実施例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ケイ素化合物被覆酸化鉄粒子分散液をケイ素化合物被覆酸化鉄粒子分散液L1として收容容器130に投入しポンプ104の運転を開始することで、ケイ素化合物被覆酸化鉄粒子分散液L1を分散用容器101に供給する。ポンプ104によって送液されたケイ素化合物被覆酸化鉄粒子分散液L1は、分散用容器101内を満たしてオーバーフローし、除去部120に送液されて、一部はクロスフロー用洗浄液L2とともに濾液L3として排出され、一部は再び收容容器130に投入される。なお、收容容器130には分散液の濃度を均一にするための攪拌機200を備えた方が好適である。收容容器130に再び投入されたケイ素化合物被覆酸化鉄粒子分散液は、分散用容器101に供給され、上記の分散と不純物除去とが連続的かつ繰り返し行われる。

[0107] 図34に記載の原理の装置を用いてケイ素化合物被覆酸化鉄粒子分散液を改質処理することによって、ケイ素化合物被覆酸化鉄粒子分散液中に含まれるケイ素化合物被覆酸化鉄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、ケイ素化合物被覆酸化鉄粒子が均一に分散した状態において個々のケイ素化合物被覆酸化鉄粒子に対して厳密なM-OH結合の比率の制御並びにM-OH結合/M-O結合比率の制御ができるために効果的である。

[0108] 表7に、図34の分散液改質装置100を用いてM-OH結合/M-O結合比率を制御した条件を示す。

[0109] まず図34に示す收容容器130に15kgの純水（表7：（1）、pH 5.89（測定温度：22.4℃）、導電率 0.80 $\mu\text{S}/\text{cm}$ （測定温度22.4℃））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7：（3）、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・テック株式会社製）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1.5 L/min、21℃（表7：（2）、pH 5.89（測定温度：22.4℃）、導電率 0.80 μ S/cm（測定温度 22.4℃））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7：（4）、膜面積：2.2 m²、材質：ポリスルフォン、日機装株式会社製）に送液されて、一部はクロスフロー用洗浄液とともに濾液L3として排出され、一部は再び収容容器130に戻された。

[0110] 次に、分散機102の運転を開始し、ローター回転数を20000 rpm（表7：（5）、周速度：31.4 m/s）に設定した。収容容器130内の純水が1 L（ $\equiv$ 1 kg）になるまで純水が排出された段階で、実施例1で得られたケイ素化合物被覆酸化鉄粒子分散液（pH 11.02（測定温度 30.6℃））の14 L（ $\equiv$ 14 kg）を収容容器130に投入した（表7：（6）、（7））。ケイ素化合物被覆酸化鉄粒子分散液は、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、及び濾過膜を経由して容器に循環された。この時、収容容器130内のケイ素化合物被覆酸化鉄粒子分散液のpHは10.88（測定温度：26.6℃）（表7：（8））、導電率は8120 μ S/cm（測定温度：26.6℃）（表7：（9））であった。

[0111] ケイ素化合物被覆酸化鉄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、不純物を含む濾液L3がクロスフロー用洗浄液とともに排出された。ポンプ104によって8.8 L/minの流量に送液されたケイ素化合物被覆酸化鉄粒子分散液は（表7：（10））、7.3 L/minにて再び収容容器130に戻されていたため（表7：（11））、除去部120の濾過膜によって1.5 L/minの流量にて不純物を含む濾液L3が排出されていることとなる（表7：（12））。

[0112] 収容容器 130 内のケイ素化合物被覆酸化鉄粒子分散液が 1.5 L ($\div$ 1.5 kg) にまで濃縮された段階で、収容容器 130 に純水 (pH 5.89 (測定温度: 22.4°C)、導電率 0.80 μ S/cm (測定温度 22.4°C)) を 13.5 L ($\div$ 13.5 kg) 投入した (表 7: (13)、(14))。投入中及びその前後でも運転状態を変化させることなく継続し、ケイ素化合物被覆酸化鉄粒子分散液中の不純物を除去した。濃縮時 (分散液が 1.5 L) と希釈時 (分散液が 15 L) との間に、ケイ素化合物被覆酸化鉄粒子分散液中のケイ素化合物被覆酸化鉄粒子の濃度は、0.4 から 2.0 wt% の間を変動した (表 7: (15))。図 34 における圧力計について、Pa は 2 本共に 0.10 MPa G、Pb は 0.15 MPa G、Pc は 0.02 MPa G を指していた (表 7: (16)、(17)、(18))。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、0.3 m (表 7: (19))、配管内径 (Leb) が 0.0105 m であった (表 7: (20))。直前移送経路におけるケイ素化合物被覆酸化鉄粒子分散液の流速は 1.2 m/sec であり (表 7: (21))、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 0.24 sec (0.24 秒) であり (表 7: (22))、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°C から 26°C (表 7: (23))、収容容器 130 内のケイ素化合物被覆酸化鉄粒子分散液の温度は処理中 23 から 26°C であった (表 7: (24))。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 7: (25))。

[0113] 上記ケイ素化合物被覆酸化鉄粒子分散液の分散処理と、ケイ素化合物被覆酸化鉄粒子分散液中の不純物の除去する操作を、ケイ素化合物被覆酸化鉄粒子分散液の pH が 6.91 (測定温度: 24.6°C)、導電率が 7.14 μ S/cm となるまで繰り返し行い、ケイ素化合物被覆酸化鉄粒子の凝集体に含まれていた不純物も除去し、またケイ素化合物被覆酸化鉄粒子分散液中におけるそれぞれのケイ素化合物被覆酸化鉄粒子を改質した。

[0114]

[表7]

		実施例1-11
	処理液	ケイ素化合物被覆酸化鉄粒子分散液
(1)	収容容器130に投入した最初の液体量	種類: 純水 pH 5.89 (測定温度: 22.4°C) 導電率 0.80 μ S/cm (測定温度 22.4°C) 投入量: 15kg
(2)	クロスフロー洗浄液の種類、流量並びに温度	種類: 純水 pH 5.89 (測定温度: 22.4°C) 導電率 0.80 μ S/cm (測定温度 22.4°C) 流量: 1.5L/min、21°C
(3)	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・テック製)
(4)	除去部120	中空糸型透析器 PN-220 (膜面積: 2.2m ² 、材質: ポリスルホン)、目機装製
(5)	ローター回転数	20000rpm (周速度: 31.4m/S)
(6)	酸化物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
(7)	酸化物粒子分散液の収容容器130への投入量	14L ($\approx$ 14kg)
(8)	収容容器130内の酸化物粒子分散液のpH	10.88 (測定温度: 26.6°C)
(9)	収容容器130内の酸化物粒子分散液の導電率	8120 μ S/cm (測定温度: 26.6°C)
(10)	ポンプ104の流量	8.8L/min
(11)	酸化物粒子分散液が収容容器130に戻される流量	7.3L/min
(12)	除去部120による濾液L3の排出量 (計算値)	1.5L/min
(13)	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
(14)	収容容器130への2度目の希釈液の種類、投入量	種類: 純水 pH 5.89 (測定温度: 22.4°C) 導電率 0.80 μ S/cm (測定温度 22.4°C) 投入量: 13.5L ($\approx$ 13.5kg)
(15)	酸化物粒子分散液中の酸化物粒子の濃度	0.4wt%から2.0wt%
(16)	圧力計	Pa: 2本共に0.10MPaG
(17)	圧力計	Pb: 0.15MPaG
(18)	圧力計	Pc: 0.02MPaG
(19)	経路長 (Lea)	0.3m
(20)	配管内径 (Leb)	0.0105m
(21)	直前移送経路における酸化物粒子分散液の流速	1.2m/sec
(22)	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	0.24sec
(23)	分散容器101内に敷設された温度計	23°Cから26°C
(24)	酸化物粒子分散液の温度	23°Cから26°C
(25)	導電率測定機	堀場製作所製の型番ES-51の電気導電率計

[0115] 表7における(23)(24)に示す、ケイ素化合物被覆酸化鉄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、実施例1-11から実施例1-13であるM-OH結合/M-O結合比率の異なるケイ素化合物被覆酸化鉄粒子を作製した。表8に、ケイ素化合物被覆酸化鉄粒子分散液の改質処理における処理温度、得られたケイ素化合物被覆酸化鉄粒子のM-OH結合/M-O結合比率と波長780nmから2500nmにおける平均反射率、及び波長190nmから380nmにおける平均モル吸光係数を実施例1の結果とともに示す。

[0116]

[表8]

実施例	1	1-11	1-12	1-13
処理温度(表7:(23))[°C]	—	23-26	43-46	59-61
処理温度(表7:(24))[°C]	—	23-26	43-46	59-61
M-OH結合/M-O結合比率[%]	31.0	28.6	12.5	5.1
平均反射率[%] (780-2500nm)	48.8	54.2	60.1	68.4
平均モル吸光係数 [L/(cm・mol)] (190-380nm)	2255	2314	2614	2946

[0117] 表8に見られるように、M-OH結合/M-O結合比率が低い方が、波長780nmから2500nmにおける平均反射率並びに波長190nmから380nmにおける平均モル吸光係数が高くなる傾向が見られ、M-OH結合/M-O結合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。

[0118] (実施例2)

実施例2においては、酸化物粒子として、酸化亜鉛粒子の表面の少なくとも一部をケイ素化合物で被覆したケイ素化合物被覆酸化亜鉛粒子について記載する。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・テクニク株式会社製）を用いて、酸化物析出溶媒（A液）、酸化物原料液（B液）、及びケイ素化合物原料液（C液）を調製した。具体的には表9の実施例2に示す酸化物原料液の処方に基づいて、酸化物原料液の各成分を、クレアミックスを用いて、調製温度40℃、ローター回転数を20000rpmにて30分間攪拌することにより均質に混合し、酸化物原料液を調製した。また、表9の実施例2に示す酸化物析出溶媒の処方に基づいて、酸化物析出溶媒の各成分を、クレアミックスを用いて、調製温度45℃、ローターの回転数15000rpmにて30分間攪拌することにより均質に混合し、酸化物析出溶媒を調製した。さらに、表9の実施例2に示すケイ素化合物原料液の処方に基づいて、ケイ素化合物原料液の各成分を、クレアミックスを用いて、調製温度20℃、ローターの回転数6000rpmにて10分間攪拌することにより均質に混合し、ケイ素化合物原料液を調製した。

なお、表 9 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（株式会社ゴードー製）、97 wt % H_2SO_4 は濃硫酸（キシダ化学株式会社製）、KOH は水酸化カリウム（日本曹達株式会社製）、35 wt % HCl は塩酸（関東化学株式会社製）、TEOS はテトラエチルオルトシリケート（和光純薬工業株式会社製）、ZnO は酸化亜鉛（関東化学株式会社製）を使用した。

[0119] 次に調製した酸化物原料液、酸化物析出溶媒、及びケイ素化合物原料液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。各流体の処理方法及び処理液の回収方法については実施例 1 と同様の手順で行った。

[0120] 表 10 に、実施例 1 と同様に、流体処理装置の運転条件、並びに得られたケイ素化合物被覆酸化亜鉛粒子の TEM 観察結果より算出した平均一次粒子径及び TEM-EDS 分析より算出した Si / Zn のモル比を A 液、B 液、C 液の処方及び導入流量より計算した計算値とともに示す。pH 測定や分析及び粒子の洗浄方法についても実施例 1 と同様の方法で行った。

[0121]

[表9]

	第1流体(A液:酸化物析出溶液)の処方						第2流体(B液:酸化物原料液)の処方						第3流体(C液:ケイ素化合物原料液)の処方										
	処方			pH			処方			pH			処方			pH							
	原料	[wt%]	原料	[wt%]	pH	[°C]	原料	[wt%]	原料	[wt%]	pH	[°C]	原料	[wt%]	原料	[wt%]	pH	[°C]					
実施例	2	97wt%H ₂ SO ₄	6.29	MeOH	93.71	<1	-	ZnO	3.00	KOH	46.56	純水	50.44	>14	-	MeOH	88.12	35%HCl	10.22	TEOS	1.66	<1	-

[0122]

[表10]

	導入流量 (送液流量) [ml/min]	導入温度 (送液温度) [°C]			導入圧力 (送液圧力) [MPaG]			吐出液		シェル/コア Si/Zn [モル比]	平均一 次粒子 径 [nm]
		A液	B液	C液	A液	B液	C液	pH	温度 [°C]		
実施例 2	A液	575						13.61	35.7	0.32	14.10
	B液	50								0.32	
	C液	75								0.32	

[0123] 図21に実施例2で得られたケイ素化合物被覆酸化亜鉛粒子のSTEMを用いたマッピング結果を、図22に図21のHAADF像における破線を施した位置での線分析の結果を示す。図21、図22に見られるように、実施例2で得られたケイ素化合物被覆酸化亜鉛粒子は、粒子の全体をケイ素化合物によって覆われたものではなく、酸化亜鉛粒子の表面の一部をケイ素化合物によって被覆したケイ素化合物被覆酸化亜鉛粒子も観察された。

[0124] 実施例2で得られたケイ素化合物被覆酸化亜鉛粒子を、ケイ素化合物被覆酸化亜鉛粒子に含まれる官能基の変更処理として、電気炉を用いて熱処理した。熱処理条件は、実施例2：未処理、実施例2-2：200℃、実施例2-3：400℃、実施例2-4：600℃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23に実施例2-4で得られたケイ素化合物被覆酸化亜鉛のSTEMを用いたマッピング結果を、図24に図23のHAADF像における破線を施した位置での線分析の結果を示す。図23、図24に見られるように、実施例2-4で得られたケイ素化合物被覆酸化亜鉛粒子は、粒子の全体をケイ素化合物によって覆われた酸化亜鉛粒子として観察された。

[0125] 図25に実施例2、実施例2-2から2-4で得られたケイ素化合物被覆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を示す。

[0126] 図25に見られるように、波長780nmから2500nmの近赤外領域の光線に対する反射率について、実施例2-4で得られたケイ素化合物被覆酸化亜鉛粒子の方が実施例2で得られたケイ素化合物被覆酸化亜鉛粒子よりも高いことが見て取れる。各実施例のM-OH結合/M-O結合比率は、実施例2-4<2-3<2-2<2の順に小さく、波長780nmから2500nmの光線に対する平均反射率は、実施例2-4>2-3>2-2>2の順に大きい。図26に、上記M-OH結合/M-O結合比率に対する波長780nmから2500nmの光線に対する平均反射率のグラフを示す。図26に見られるようにM-OH結合/M-O結合比率が低い方が、波長780nmから2500nmの光線に対する平均反射率が高くなる傾向が見られた。表11に、実施例2及び実施例2-2から2-4で得られたケイ素化合物被覆酸化亜鉛粒子のM-OH結合/M-O結合比率と波長780nmから2500nmにおける平均反射率を示す。

[0127]

[表11]

実施例	2	2-2	2-3	2-4
M-OH結合/M-O結合比率[%]	49.3	47.1	37.5	31.1
平均反射率[%] (780-2500nm)	56.4	72.8	76.0	79.3

[0128] 表 1 1 に見られるように、M-OH 結合/M-O 結合比率が低くなることによって波長 780 nm から 2500 nm における平均反射率が高くなることがわかった。本発明におけるケイ素化合物被覆酸化亜鉛粒子は、上記ケイ素化合物被覆酸化亜鉛粒子における M-OH 結合/M-O 結合比率が 30% 以上 43% 以下であり、波長 780 nm から 2500 nm の光線に対する平均反射率が 65% 以上であることが好ましい。このようなケイ素化合物被覆酸化亜鉛粒子を塗布用組成物に用いた場合にあっては、太陽光を照射された塗装体の温度上昇を抑制する効果が高い等、塗料として用いるに好適である。

[0129] 図 2 7 に、実施例 2、実施例 2-2 から 2-4 で得られたケイ素化合物被覆酸化亜鉛粒子、及び実施例 5 で得られた酸化亜鉛粒子の波長 200 nm から 780 nm の光線に対する反射スペクトルを示す。ケイ素化合物被覆酸化亜鉛粒子の M-OH 結合/M-O 結合比率を変更することで、波長 340 nm から 380 nm の吸収領域に変化が見られた。また実施例 2-3 から 2-4 で得られたケイ素化合物被覆酸化亜鉛粒子は、ケイ素化合物被覆酸化亜鉛粒子に含まれる M-OH 結合の比率が 30% 以上 40% 以下であり、反射率が 15% となる波長が 375 nm 以上であるため、より広い紫外領域の光を吸収しているため紫外線遮蔽を目的とする塗布用組成物、又はガラス等に用いるフィルム状組成物又は透明材用組成物として好適である。表 1 2 に、実施例 2、実施例 2-2 から実施例 2-4 で得られたケイ素化合物被覆酸化亜鉛粒子の M-OH 結合/M-O 結合比率と、波長 380 nm から 780 nm の光線に対する平均反射率を示す。

[0130] [表12]

実施例	2	2-2	2-3	2-4
M-OH結合/M-O結合比率[%]	49.3	47.1	37.5	31.1
平均反射率[%] (380-780nm)	89.0	86.4	82.6	83.5

- [0131] 実施例 2、実施例 2-2 で得られたケイ素化合物被覆酸化亜鉛粒子は、ケイ素化合物被覆酸化亜鉛粒子における M-OH 結合/M-O 結合比率が 45% 以上 50% 以下であり、波長 380 nm から 780 nm の光線に対する平均反射率が 86% 以上であり、可視領域の全域について光を反射しており、白色の顔料として好適である。
- [0132] 図 28 に上記ケイ素化合物被覆酸化亜鉛粒子の M-OH 結合/M-O 結合比率に対する、 $L^*a^*b^*$ 表色系における彩度 $C (= \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2})$ のグラフを示す。図 28 に見られるように、M-OH 結合/M-O 結合比率が高い方が、彩度が下がる傾向に見られた。本発明においては、上記ケイ素化合物被覆酸化亜鉛粒子に含まれる M-OH 結合/M-O 結合比率が 31% 以上 50% 以下であり、 $L^*a^*b^*$ 表色系における、彩度 $C (= \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2})$ が 0.5 から 1.3 の範囲であるケイ素化合物被覆酸化亜鉛粒子であることが好ましい。
- [0133] 図 29 に上記ケイ素化合物被覆酸化亜鉛粒子の M-OH 結合/M-O 結合比率に対する、 $L^*a^*b^*$ 表色系における L^* 値のグラフを示す。図 29 に見られるように、M-OH 結合/M-O 結合比率が高い方が、 L^* 値が下がる傾向に見られた。本発明においては、上記ケイ素化合物被覆酸化亜鉛粒子の M-OH 結合/M-O 結合比率が 31% 以上 50% 以下であり、 $L^*a^*b^*$ 表色系における、彩度 $C (= \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2})$ が 0.5 から 1.3 の範囲であり、 $L^*a^*b^*$ 表色系における L^* 値が 95 から 97 の範囲であるケイ素化合物被覆酸化亜鉛粒子であることが好ましい。これによって、白色度の高いケイ素化合物被覆酸化亜鉛粒子となり、白色顔料としての使用が好適となる。
- [0134] 図 30 に、実施例 2、及び実施例 2-2 から 2-4 で得られたケイ素化合物被覆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。また、表 13 に実施例 2、及び実施例 2-2 から 2-4 で得られたケイ素化合物被覆酸化亜鉛粒子の M-OH 結合/M-O 結合比率と、透過スペクトルにおける波長 380

nmから780nmの光線に対する平均透過率を示す。

[0135] [表13]

実施例	2	2-2	2-3	2-4
M-OH結合/M-O結合比率[%]	49.3	47.1	37.5	31.1
平均透過率[%] (380-780nm)	95.7	92.4	91.1	89.9

[0136] 実施例2及び実施例2-2から2-4においてはM-OH結合/M-O結合比率が下がるとともに、波長380nm以下の領域における吸収端が長波長側にシフトしていることがわかる。また、実施例2から実施例2-4で得られたケイ素化合物被覆酸化亜鉛粒子は、実施例5で得られた酸化亜鉛粒子に比して、波長380nmから780nmの透過率が高くなっており、紫外領域である波長200nmから380nmの光線を効率良く吸収し、さらに透明性も高いことがわかる。本発明においては、上記ケイ素化合物被覆酸化亜鉛粒子のM-OH結合/M-O結合比率が47%以上50%以下であり、上記ケイ素化合物被覆酸化亜鉛粒子を分散媒に分散させた分散液の透過スペクトルにおいて、波長340nmの光線に対する透過率が10%以下、かつ波長380nmから780nmの光線に対する平均透過率が92%以上であるケイ素化合物被覆酸化亜鉛粒子であることが好ましい。これによって、口紅やファンデーション、サンスクリーン剤等の化粧料や皮膚に塗布することを目的とした塗布用組成物、並びに塗膜や塗装体及びガラス等に用いるフィルム状組成物に用いた場合に、波長380nm以下の紫外線を吸収する能力と透明性とをバランスされた塗布用組成物を実現するために好適である。また、実施例2-3、2-4で得られたケイ素化合物被覆酸化物の透過スペクトルより、実施例2に比べて波長200nmから380nmの紫外領域における吸収領域が長波長側にシフトしている。本発明においては、ケイ素化合物被覆酸化亜鉛粒子のM-OH結合/M-O結合比率が、30%以上40%以下であり、ケイ素化合物被覆酸化亜鉛粒子を分散媒に分散させた分散液の透過スペクトルにおいて、透過率が15%となる波長が365nm以上であることが好ましい。これによって、波長200nmから380nmの紫外領域の光線を広範囲に吸収することが可能である。

[0137] 図31に実施例2、及び実施例2-2から2-4で得られたケイ素化合物被覆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吸収スペクトル測定結果と測定に用いた分散液中のケイ素化合物被覆酸化亜鉛粒子の濃度（ZnOとして）から算出したモル吸光係数のグラフを示す。また、表14に各実施例で得られたケイ素化合物被覆酸化亜鉛粒子のM-OH結合/M-O結合比率と、波長200nmから380nmにおける平均モル吸光係数を実施例5で得られた酸化亜鉛粒子の波長200nmから380nmにおける平均モル吸光係数とともに示す。

[0138] [表14]

実施例	2	2-2	2-3	2-4
M-OH結合/M-O結合比率[%]	49.3	47.1	37.5	31.1
平均モル吸光係数 [L/(cm・mol)] (200-380nm)	951	943	1038	1040

[0139] 表14に見られるように、M-OH結合/M-O結合比率が下がるに伴って、平均モル吸光係数が上がる傾向が見られた。また、実施例2から実施例2-4で得られたケイ素化合物被覆酸化亜鉛粒子は、実施例5で得られた酸化亜鉛粒子に比して、波長200nmから380nmにおける平均モル吸光係数が高いことがわかる。本発明においては、上記ケイ素化合物被覆酸化亜鉛粒子のM-OH結合/M-O結合比率が、30%以上50%以下であり、上記ケイ素化合物被覆酸化亜鉛粒子を分散媒に分散させた分散液において、波長200nmから380nmの光線に対するモル吸光係数が、700L/(mol・cm)以上であるケイ素化合物被覆酸化亜鉛粒子であることが好ましい。それによって、UVA、UVB、UVCである紫外線の波長200nmから380nmの光線を効率よく吸収することが可能になるため、塗布用又はフィルム状組成物に用いる場合にあっては、使用量の低減、更なる透明性を実現できること等好適である。

[0140] (実施例2-5から実施例2-7)

次に、実施例2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ケイ素化合物被覆酸化亜鉛粒子分散液を図34に示した分散液改質装置10

0を用いて処理した以外は実施例1と同じ方法にてケイ素化合物被覆酸化亜鉛粒子を作製した。表15に、図34の分散液改質装置100を用いて上記ケイ素化合物被覆酸化亜鉛粒子のM-OH結合/M-O結合比率を制御した条件を示す。表15に記載した内容以外は実施例1-11から実施例1-13と同じ方法でM-OH結合の比率を制御したケイ素化合物被覆酸化亜鉛粒子を得た。

[0141] 上記ケイ素化合物被覆酸化亜鉛粒子分散液の分散処理と、ケイ素化合物被覆酸化亜鉛粒子分散液中の不純物の除去する操作を、ケイ素化合物被覆酸化亜鉛粒子分散液のpHが7.02（測定温度：23.1℃）、導電率が0.06 $\mu\text{S}/\text{cm}$ となるまで繰り返し行い、ケイ素化合物被覆酸化亜鉛粒子の凝集体に含まれていた不純物も除去し、またケイ素化合物被覆酸化亜鉛粒子分散液中におけるそれぞれのケイ素化合物被覆酸化亜鉛粒子を改質した。

[0142] [表15]

	実験例2-5
処理液	ケイ素化合物被覆酸化亜鉛粒子分散液
(1) 収容容器130に投入した最初の液体量	種類: MeOH pH 7.00 (測定温度: 23.5℃) 導電率 0.01 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (測定温度 23.5℃) 投入量: 15L (= 12kg)
(2) クロスフロー用洗浄液の種類、流量並びに温度	種類: MeOH pH 7.00 (測定温度: 23.5℃) 導電率 0.01 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (測定温度 23.5℃) 流量: 0.7L/min, 24℃
(3) 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)
(4) 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)、目機装製
(5) ローター回転数	10000rpm (周速度: 15.7m/s)
(6) 酸化物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
(7) 酸化物粒子分散液の収容容器130への投入量	15L (= 12kg)
(8) 収容容器130内の酸化物粒子分散液のpH	14より大 (測定温度: 23.2℃)
(9) 収容容器130内の酸化物粒子分散液の導電率	3636 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (測定温度: 23.2℃)
(10) ポンプ104の流量	8.8L/min
(11) 酸化物粒子分散液が収容容器130に戻される流量	7.3L/min
(12) 除去部120による濾液L3の排出量 (計算値)	1.5L/min
(13) 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
(14) 収容容器130への2度目の希釈液の種類、投入量	種類: MeOH pH 7.00 (測定温度: 23.5℃) 導電率 0.01 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (測定温度 23.5℃) 流量: 0.7L/min, 24℃
(15) 酸化物粒子分散液中の酸化物粒子の濃度	1.0wt% から 10.0wt%
(16) 圧力計	Pa: 2本共に 0.10MPaG
(17) 圧力計	Pb: 0.15MPaG
(18) 圧力計	Pc: 0.02MPaG
(19) 経路長 (Lea)	0.3m
(20) 配管内径 (Leb)	0.0105m
(21) 直前移送経路における酸化物粒子分散液の流速	1.2m/sec
(22) 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	0.24sec
(23) 分散容器101内に敷設された温度計	23℃ から 24℃
(24) 酸化物粒子分散液の温度	23℃ から 24℃
(25) 導電率測定機	堀場製作所製の型番ES-51の電気導電率計

[0143] 表 1 5 における (2 3) (2 4) に示す、ケイ素化合物被覆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、実施例 2-5 から実施例 2-7 である M-OH 結合/M-O 結合比率の異なるケイ素化合物被覆酸化亜鉛粒子を作製した。表 1 6 に、ケイ素化合物被覆酸化亜鉛粒子分散液の改質処理における処理温度、得られたケイ素化合物被覆酸化亜鉛粒子の M-OH 結合/M-O 結合比率と波長 780 nm から 2500 nm における平均反射率、波長 380 nm から 780 nm における平均反射率、波長 380 nm から 780 nm における平均透過率、波長 200 nm から 380 nm における平均モル吸光係数を実施例 2 の結果とともに示す。

[0144] [表16]

実施例	2	2-5	2-6	2-7
処理温度(表15:(23))[°C]	-	23-24	35-37	45-48
処理温度(表15:(24))[°C]	-	23-24	35-37	45-48
M-OH結合/M-O結合比率[%]	49.2	48.6	47.2	37.3
平均反射率[%] (780-2500nm)	56.4	70.4	74.3	75.3
平均反射率[%] (380-780nm)	89.0	87.4	86.4	84.3
平均透過率[%] (380-780nm)	95.7	93.4	92.3	91.7
平均モル吸光係数 [L/(cm・mol)] (200-380nm)	951	965	969	1020

[0145] 表 1 6 に見られるように、M-OH 結合/M-O 結合比率が低い方が、波長 780 nm から 2500 nm における平均反射率、波長 380 nm から 780 nm における平均反射率、波長 380 nm から 780 nm における平均透過率、波長 200 nm から 380 nm における平均モル吸光係数が高くなる傾向が見られ、M-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。

[0146] (実施例 3)

実施例 3 においては、酸化セリウム粒子の表面の少なくとも一部をケイ素化合物で被覆したケイ素化合物被覆酸化セリウム粒子について記載する。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・テクニク株式会社製）を用いて、酸化物析出溶媒（A 液）、酸化物

原料液（B液）、及びケイ素化合物原料液（C液）を調製した。具体的には表17の実施例3に示す酸化物原料液の処方に基づいて、酸化物原料液の各成分を、クレアミックスを用いて、調製温度40℃、ローター回転数を20000rpmにて30分間攪拌することにより均質に混合し、酸化物原料液を調製した。また、表17の実施例3に示す酸化物析出溶媒の処方に基づいて、酸化物析出溶媒の各成分を、クレアミックスを用いて、調製温度45℃、ローターの回転数15000rpmにて30分間攪拌することにより均質に混合し、酸化物析出溶媒を調製した。さらに、表17の実施例3に示すケイ素化合物原料液の処方に基づいて、ケイ素化合物原料液の各成分を、クレアミックスを用いて、調製温度20℃、ローターの回転数6000rpmにて10分間攪拌することにより均質に混合し、ケイ素化合物原料液を調製した。

なお、表17に記載の化学式や略記号で示された物質については、DMAEはジメチルアミノエタノール（キシダ化学株式会社製）、60wt% HNO₃は濃硝酸（キシダ化学株式会社製）、Ce(NO₃)₃・6H₂Oは硝酸セリウム(III)六水和物（和光純薬工業株式会社製）、TEOSはテトラエチルオルトシリケート（和光純薬工業株式会社製）を使用した。

[0147] 次に調製した酸化物原料液、酸化物析出溶媒、及びケイ素化合物原料液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。各流体の処理方法及び処理液の回収方法については実施例1と同様の手順で行った。

[0148] 表18に、実施例1と同様に、流体処理装置の運転条件並びに得られたケイ素化合物被覆酸化セリウム粒子のTEM観察結果より算出した平均一次粒子径及びTEM-EDS分析より算出したSi/Ceのモル比をA液、B液、C液の処方及び導入流量より計算した計算値とともに示す。pH測定や分析及び粒子の洗浄方法についても実施例1と同様の方法で行った。

[0149]

[表17]

	第1流体(A液:酸化物析出溶媒)の処方						第2流体(B液:酸化物原料液)の処方						第3流体(C液:ケイ素化合物原料液)の処方							
	処方			pH			処方			pH			処方			pH				
	原料	[wt%]	原料	[wt%]	pH	[°C]	原料	[wt%]	原料	[wt%]	pH	[°C]	原料	[wt%]	原料	[wt%]	pH	[°C]		
実施例	3 DMAE	1.40	純水	98.60	11.4	26.7	Ce(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O	9.00	純水	91.00	3.2	29.0	純水	99.49	60%HNO ₃	0.01	TEOS	0.40	3.0	25.1

[0150] [表18]

	導入流量 (送液流量) [ml/min]	導入温度 (送液温度) [°C]	導入圧力 (送液圧力) [MPaG]	吐出液		シェル／コア Si／Ce [モル比]	平均一 次粒子 径 [nm]
				pH	温度 [°C]		
実施例	A液	100	0.296	7.33	22.9	0.12	5.26
	B液	40	0.10			0.12	
	C液	50	0.10			0.12	

[0151] 図32に実施例3で得られたケイ素化合物被覆酸化セリウム粒子のTEM写真を示す。実施例3で得られたケイ素化合物被覆酸化セリウム粒子には、粒子の全体をケイ素化合物によって覆われたものではなく、酸化セリウム粒子の表面の一部をケイ素化合物によって被覆したケイ素化合物被覆酸化セリウム粒子も観察された。

[0152] 実施例3で得られたケイ素化合物被覆酸化セリウム粒子を、ケイ素化合物被覆酸化セリウム粒子に含まれる官能基の変更処理として、電気炉を用いて熱処理した。熱処理条件は、実施例3：未処理、実施例3-2：200℃、

実施例 3-3 : 400℃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。

[0153] 図33に実施例3で得られたケイ素化合物被覆酸化セリウム粒子をプロピレングリコールに分散させた分散液の吸収スペクトル測定結果と分散液中の酸化セリウムの濃度から算出したモル吸光係数のグラフを示す。また、表19に各実施例で得られたケイ素化合物被覆酸化セリウム粒子のM-OH結合/M-O結合比率と、波長200nmから380nmにおける平均モル吸光係数を比較として実施例8で得られた酸化セリウム粒子の波長200nmから380nmにおける平均モル吸光係数とともに示す。

[0154] [表19]

実施例	3	3-2	3-3
M-OH結合/M-O結合比率[%]	38.6	36.4	27.8
平均モル吸光係数 [L/(cm・mol)] (200-380nm)	951	943	1038

[0155] 表19に見られるように、M-OH結合/M-O結合比率が下がるに伴って、平均モル吸光係数が上がる傾向が見られた。また、実施例で得られたケイ素化合物被覆酸化セリウム粒子は、実施例8で得られた酸化セリウム粒子に比して、波長200nmから380nmにおける平均モル吸光係数が高いことがわかる。本発明においては、上記ケイ素化合物被覆酸化セリウム粒子のM-OH結合/M-O結合比率が、25%以上40%以下であり、上記ケイ素化合物被覆酸化セリウム粒子を分散媒に分散させた分散液において、波長200nmから380nmの光線に対するモル吸光係数が、4000L/(mol・cm)以上であるケイ素化合物被覆酸化セリウム粒子であることが好ましい。それによって、UVA、UVB、UVCである紫外線の波長200nmから380nmの光線を効率よく吸収することが可能になるため、塗布用組成物に用いる場合にあっては、使用量の低減、更なる透明性を実現できること等好適である。

[0156] 以上、本発明の酸化物粒子の製造方法によって、ケイ素化合物被覆酸化物粒子の繊細かつ厳密な色特性制御を可能とした。それによって、塗布用組成

物に用いた場合には、紫外、可視、近赤外の各領域の光線に対する透過、吸収、色相、彩度、及びモル吸光係数を厳密に制御できるため、人体に塗布する場合においては質感や美観を損なわず、塗装体に用いる場合には意匠性を損なわずに紫外線や近赤外線から人体や塗装体を防御できたものである。

[0157] (実施例4)

実施例4においては、酸化鉄粒子について記載する。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・テクニク株式会社製）を用いて、酸化物原料液（A液）及び酸化物析出溶媒（B液）を調製した。具体的には表20の実施例4に示す酸化物原料液の処方に基づいて、酸化物原料液の各成分を、クレアミックスを用いて、調製温度40℃、ローター回転数を20000rpmにて30分間攪拌することにより均質に混合し、酸化物原料液を調製した。また、表20の実施例4に示す酸化物析出溶媒の処方に基づいて、酸化物析出溶媒の各成分を、クレアミックスを用いて、調製温度45℃、ローターの回転数15000rpmにて30分間攪拌することにより均質に混合し、酸化物析出溶媒を調製した。

なお、表20に記載の化学式や略記号で示された物質について、NaOHは水酸化ナトリウム（関東化学株式会社製）、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ は硝酸鉄九水和物（関東化学株式会社製）を使用した。

[0158] 次に調製した酸化物原料液及び酸化物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。各流体の処理方法及び処理液の回収方法については実施例1と同様の手順で行った。なお、実施例4においては第3導入部d3及びC液を用いなかった（図示無）。

[0159] 表21に、実施例1と同様に、流体処理装置の運転条件並びに得られた酸化鉄粒子のTEM観察結果より算出した平均一次粒子径を示す。pH測定や分析及び粒子の洗浄方法についても実施例1と同様の方法で行った。TEM観察の結果、一次粒子径が5nmから15nm程度であり、表21に記載したように平均一次粒子径は9.53nmであった。

[0160]

[表20]

	第1流体(A液: 酸化物原料液)の処方	第2流体(B液: 酸化物析出溶媒)の処方					
		処方				pH	
		原料	[wt%]	原料	[wt%]	pH	[°C]
実施例	4	Fe(NO ₃) ₃ ・9H ₂ O	2.00	純水	98.00	1.8	26.6
				純水	9.00	>14	-

[0161]

[表21]

		導入流量 (送液流量) [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	4	400	40	142	86	0.436	0.10	11.59	29.9	9.53

- [0162] 実施例4において得られた酸化鉄粒子について、酸化鉄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4：未処理、実施例4-2：100℃、実施例4-3：200℃、実施例4-4：300℃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。実施例4-2から実施例4-4で得られた酸化鉄粒子についても、一次粒子径が5 nmから15 nm程度であった。
- [0163] 図35に、実施例4で得られた酸化鉄粒子のXRD測定結果を示す。図35に見られるように、XRD測定結果において、酸化鉄 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) に由来するピークのみが検出された。また実施例4-2から4-4におけるXRD測定の結果についても、図35のように酸化鉄に由来するピークしか検出されなかった。
- [0164] 図36に、実施例4並びに実施例4-4で得られた酸化鉄粒子のATR法にて測定したFTIR測定結果を示す。実施例4-4で得られた酸化鉄粒子のIR測定結果は、実施例4で得られた酸化鉄粒子のIR測定結果に比べて、M-OH結合に由来する800 cm⁻¹付近から1250 cm⁻¹付近のブロードなピーク並びにM-OH結合が二酸化炭素と反応することによって生じる1250 cm⁻¹付近から1750 cm⁻¹付近のピークが小さくなったように見られた。
- [0165] 上記IR測定結果における波数100 cm⁻¹から1250 cm⁻¹のピークを波形分離した結果を、実施例4について図37に、実施例4-4について図38に示す。なお、実施例4-4においてはM-OH結合に波形分離されたピークが非常に小さいため、波長800 cm⁻¹から1250 cm⁻¹の領域を拡大した図とともに示した。実施例4に比べて、実施例4-4で得られた酸化鉄粒子の方がM-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M-OH結合/M-O結合比率が小さいことがわかる。
- [0166] 図39に実施例4及び実施例4-2から実施例4-4で得られた酸化鉄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190 nmから780

n mのモル吸光係数のグラフを、表22に波長190nmから380nmの光線に対する平均モル吸光係数を、図40に実施例4並びに実施例4-2から実施例4-4で得られた酸化鉄粒子のM-OH結合/M-O結合比率に対する波長190nmから380nmの光線に対する平均モル吸光係数のグラフを示す。図39、表22に見られるように実施例4、4-2、4-3、4-4の順にM-OH比率が小さくなるに伴って、波長190nmから380nm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。

[0167] [表22]

実施例	4	4-2	4-3	4-4
M-OH/M-O結合比率[%]	22.2	18.6	8.6	1.2
平均モル吸光係数 [L/(cm・mol)] (190-380nm)	770	1477	1995	2048

[0168] また図40より、実施例1で得られたケイ素化合物被覆酸化鉄粒子とは異なり、酸化鉄粒子については、M-OH結合/M-O結合比率を1%以上21%以下とすることで、波長190nmから380nmの光線に対する平均モル吸光係数を1000L/(mol・cm)以上とできることがわかった。

[0169] 図41に実施例4及び実施例4-2から実施例4-4で得られた酸化鉄粒子の波長200nmから2500nmの光線に対する反射スペクトル測定結果を、図42に各実施例の上記IRスペクトルによって算出したM-OH結合/M-O結合比率に対する、近赤外領域である波長780nmから2500nmの光線に対する平均反射率のグラフを示す。

[0170] 表23に、実施例4及び実施例4-2から実施例4-4で得られた酸化鉄粒子の、波長780nmから2500nmの光線に対する平均反射率を示す。

[0171] [表23]

実施例	4	4-2	4-3	4-4
M-OH/M-O結合比率[%]	22.2	18.6	8.6	1.2
平均反射率[%] (780-2500nm)	54.4	59.2	66.4	70.7

[0172] 表23、図42に見られるように、M-OH結合/M-O結合比率が低く

なるに伴って、波長 780 nm から 2500 nm の光線に対する平均反射率が向上する傾向が見られた。酸化鉄粒子の M-OH 結合／M-O 結合比率が、1.0%以上21%以下の範囲においては波長 780 nm から 2500 nm の近赤外領域の光線に対する平均反射率は 55%以上の値を示した。

[0173] (実施例 4-5 から実施例 4-7)

次に、実施例 4 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鉄粒子分散液を図 34 に示した分散液改質装置 100 を用いて処理した以外は実施例 4 と同じ方法にて酸化鉄粒子を作製した。表 24 に、図 34 の分散液改質装置 100 を用いて上記酸化鉄粒子の M-OH 結合の比率を制御した条件を示す。表 24 に記載した内容以外は実施例 1-11 から実施例 1-13 と同じ方法で M-OH 結合／M-O 結合比率を制御した酸化鉄粒子を得た。

[0174] 上記酸化鉄粒子分散液の分散処理と、酸化鉄粒子分散液中の不純物の除去する操作を、酸化鉄粒子分散液の pH が 7.34 (測定温度: 23.6℃)、導電率が 6.99 $\mu\text{S}/\text{cm}$ となるまで繰り返し行い、酸化鉄粒子の凝集体に含まれていた不純物も除去し、また酸化鉄粒子分散液中におけるそれぞれの酸化鉄粒子を改質した。

[0175]

[表24]

		実施例4-5
	処理液	酸化鉄粒子分散液
(1)	収容容器130に投入した最初の液体量	種類: 純水 pH 5.89 (測定温度: 22.4°C) 導電率 0.80 μ S/cm (測定温度 22.4°C) 投入量: 15kg
(2)	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 5.89 (測定温度: 22.4°C) 導電率 0.80 μ S/cm (測定温度 22.4°C) 流量: 1.5L/min、21°C
(3)	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)
(4)	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
(5)	ローター回転数	20000rpm (周速度: 31.4m/S)
(6)	酸化物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
(7)	酸化物粒子分散液の収容容器130への投入量	14L ($\approx$ 14kg)
(8)	収容容器130内の酸化物粒子分散液のpH	11.23 (測定温度: 25.9°C)
(9)	収容容器130内の酸化物粒子分散液の導電率	6999 μ S/cm (測定温度: 25.8°C)
(10)	ポンプ104の流量	8.8L/min
(11)	酸化物粒子分散液が収容容器130に戻される流量	7.3L/min
(12)	除去部120による濾液3の排出量 (計算値)	1.5L/min
(13)	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
(14)	収容容器130への2度目の希釈液の種類、投入量	種類: 純水 pH 5.89 (測定温度: 22.4°C) 導電率 0.80 μ S/cm (測定温度 22.4°C) 投入量: 13.5L ($\approx$ 13.5kg)
(15)	酸化物粒子分散液中の酸化物粒子の濃度	0.4wt%から2.0wt%
(16)	圧力計	Pa: 2本共に0.10MPaG
(17)	圧力計	Pb: 0.15MPaG
(18)	圧力計	Pc: 0.02MPaG
(19)	経路長 (Lea)	0.3m
(20)	配管内径 (Leb)	0.0105m
(21)	直前移送経路における酸化物粒子分散液の流速	1.2m/sec
(22)	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	0.24sec
(23)	分散容器101内に敷設された温度計	23°Cから26°C
(24)	酸化物粒子分散液の温度	23°Cから26°C
(25)	導電率測定機	堀場製作所製の型番ES-51の電気導電率計

[0176] 表24における(23)(24)に示す、酸化鉄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、実施例4-5から実施例4-7であるM-OH結合/M-O結合比率の異なる酸化鉄粒子を作製した。表25に、酸化鉄粒子分散液の改質処理における処理温度、得られた酸化鉄粒子のM-OH結合/M-O結合比率と波長780nmから2500nmにおける平均反射率、波長380nmから780nmにおける平均反射率、波長190nmから380nmにおける平均モル吸光係数を実施例4の結果とともに示す。

[0177]

[表25]

実施例	4	4-5	4-6	4-7
処理温度(表24:(23))[°C]	–	23-26	43-46	59-61
処理温度(表24:(24))[°C]	–	23-26	43-46	59-61
M-OH結合/M-O結合比率[%]	22.2	18.6	16.5	11.2
平均反射率[%] (780-2500nm)	54.4	58.6	62.1	64.1
平均モル吸光係数 [L/(cm・mol)] (190-380nm)	770	1468	1598	1798

[0178] 表25に見られるように、M-OH比率が低い方が、波長780nmから2500nmにおける平均反射率並びに波長190nmから380nmにおける平均モル吸光係数が高くなる傾向が見られ、M-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。

[0179] (実施例4-8)

実施例4-8として、特開2009-112892号公報に記載の装置並びにA液(酸化物原料液)、B液(酸化物析出溶媒)の混合・反応方法を用いた以外は、実施例4と同じ条件とすることで酸化鉄粒子を作製した。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80mm、攪拌具の外端と攪拌槽の内周側面と間隙が0.5mm、攪拌羽根の回転数は7200rpm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50nmから60nm程度の酸化鉄粒子が観察された。

[0180] 実施例4-8で得られた酸化鉄粒子を、酸化鉄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4-8：未処理、実施例4-9：100℃、実施例4-10：200℃、実施例4-11：300℃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26に、実施例4-8から実施例4-11で得られた酸化鉄粒子の平均一次粒子径、M-OH結合/M-O結合比率と波長780nmから2500nmにおける平均反射率、波長190nmから380nmにおける平均モル吸光係数を示す。なお、実施例4-8から実施例4-11で作製した

酸化鉄粒子のモル吸光係数については、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。

[0181] [表26]

実施例	4-8	4-9	4-10	4-11
平均一次粒子径[nm]	55.9	55.4	55.6	55.7
M-OH/M-O結合比率[%]	21.3	18.1	15.3	9.6
平均反射率[%] (780-2500nm)	53.1	59.1	63.1	69.2
平均モル吸光係数 [L/(cm・mol)] (190-380nm)	695	1402	1649	1888

[0182] 表 2 6 に見られるように、実施例 1 から実施例 4 とは異なる装置を用いて作製した酸化鉄粒子を用いた場合であっても、当該一次粒子径が 1 0 0 nm 以下の酸化鉄粒子に含まれる官能基の変更処理をすることによって、M-OH 結合/M-O 結合比率を制御することが可能であり、M-OH 結合/M-O 結合比率を制御することによって、波長 1 9 0 nm から 3 8 0 nm における平均モル吸光係数、及び波長 7 8 0 nm から 2 5 0 0 nm における平均反射率を制御できることがわかった。

[0183] (比較例 1)

一次粒子径が 1 5 0 nm から 2 5 0 nm である、酸化鉄粒子（和光純薬工業株式会社製 特級 酸化鉄 (III) ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)）について M-OH 結合/M-O 結合比率を変化させるための酸化鉄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 : 1 0 0 °C、比較例 1-3 : 3 0 0 °C であり、熱処理時間は各熱処理温度において、3 0 分間である。表 2 7 に、比較例 1-1 から 1-3 の酸化鉄粒子について、M-OH 結合/M-O 結合比率と実施例 4 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 1 9 0 nm から 3 8 0 nm の光線に対する平均モル吸光係数を示す。表 2 7 に見られるように、一次粒子径が 1 0 0 nm を超えた酸化鉄粒子の場合においては、M-OH 結合/M-O 結合比率を変化させても、上記平均モル吸光係数が低いものであり、また傾向が見られなかった。また、特に比較例 1-1 と実施例 4-4 との対比において、比較例 1-1 は、一次粒子径が 5 0 nm

m以下の実施例4-4で得られた酸化鉄粒子と同等のM-OH結合/M-O結合比率であるにも関わらず、上記波長190nm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、M-OH結合/M-O結合比率が、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鉄粒子に対して表面積が増大された状態において、当該M-OH結合/M-O結合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。

[0184] [表27]

比較例	1-1	1-2	1-3
M-OH/M-O結合比率[%]	1.3	1.2	1.1
平均モル吸光係数 [L/(cm・mol)] (190-380nm)	331	333	329

[0185] (実施例5)

実施例5においては、酸化亜鉛粒子について記載する。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・テクニク株式会社製）を用いて、酸化物原料液並びに酸化物析出溶媒を調製した。具体的には、表28の実施例5に示す酸化物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℃、ローター回転数を20000rpmにて30分間攪拌することにより均質に混合し、酸化物原料液を調製した。また、表28の実施例5に示す酸化物析出溶媒の処方に基づいて、酸化物析出溶媒の各成分を、クレアミックスを用いて、調製温度45℃、ローターの回転数15000rpmにて30分間攪拌することにより均質に混合し、酸化物析出溶媒を調製した。なお、表28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（株式会社ゴードー製）、97wt% H₂SO₄は濃硫酸（キシダ化学株式会社製）、KOHは水酸化カリウム（日本曹達株式会社製）、ZnOは酸化亜鉛（関東化学株式会社製）を使用した。

[0186] 次に調製した酸化物原料液及び酸化物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。各流体の処理方法及び処理液

の回収方法については実施例 1 と同様の手順で行った。なお、実施例 5 においては第 3 導入部 d 3 及び C 液を用いなかった（図示無）。

[0187] 表 2 9 に、実施例 1 と同様に、流体処理装置の運転条件並びに得られた酸化亜鉛粒子の T E M 観察結果より算出した平均一次粒子径を示す。p H 測定や分析及び粒子の洗浄方法についても実施例 2 と同様の方法で行った。

[0188] （ヘーズ値測定）

なお、実施例 5 の評価においては、酸化亜鉛粒子分散液のヘーズ値測定も行った。ヘーズ値測定には、ヘーズ値メーター（型式 H Z - V 3、スガ試験機株式会社製）を用いた。光学条件として J I S K 7 1 3 6、J I S K 7 3 6 1 に対応した、ダブルビーム方式で、光源として D 6 5 光を使用した。測定は厚み 1 m m 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。

[0189]

[表28]

		第1流体(A液: 酸化物析出溶媒)の処方						第2流体(B液: 酸化物原料液)の処方					
		処方			pH			処方			pH		
		原料	[wt%]	原料	[wt%]	pH	[°C]	原料	[wt%]	原料	[wt%]	pH	[°C]
実 施 例	5	MeOH	93.71	97wt%H ₂ SO ₄	6.29	<1	-	ZnO	3.00	KOH	46.56	<1	-

[0190] [表29]

		導入流量 (送液流量) [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	5	575	50	28	28	0.106	0.112	13.66	24.1	9.4

[0191] 図43に実施例5で得られた酸化亜鉛粒子のTEM写真を示す。実施例5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29に記載したように平均一次粒子径が9.4nmであった。

[0192] 実施例5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5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・テクニク株式会社製)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過酸化水素水(関東化学株式会社製 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℃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℃にて20時間乾燥させて乾燥粉体を得た。

[0193] 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5-2は酸化亜鉛粒子に対する過酸化水素のモル比($\text{H}_2\text{O}_2/\text{ZnO}$ [モル比])が0.01モル倍であり、実施例5-3は0.50モル倍、実施例5-4は1.00モル倍である。図44に実施例5-4で得られた酸化亜鉛粒子のTEM写真を示す。実施例5-4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。

[0194] 図45に、実施例5で得られた酸化亜鉛粒子のXRD測定結果を示す。図45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5-2から5-4におけるXRD測定の結果についても、図45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。

[0195] 図46に、実施例5並びに実施例5-4で得られた酸化亜鉛粒子のATR

法にて測定したFTIR測定結果を示す。実施例5-4で得られた酸化亜鉛粒子のIR測定結果は、実施例5で得られた酸化亜鉛粒子のIR測定結果に比べて、M-OH結合に由来する 750 cm^{-1} 付近から 1250 cm^{-1} 付近のブロードなピーク並びにM-OH結合が二酸化炭素と反応することによって生じると考えられる 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。

[0196] 上記IR測定結果における波数 100 cm^{-1} から 1250 cm^{-1} のピークを波形分離した結果を、実施例5について図47に、実施例5-2について図48に、実施例5-4について図49に示す。表30に酸化亜鉛粒子に対する過酸化水素のモル比($\text{H}_2\text{O}_2/\text{ZnO}$ [モル比])、並びに得られた酸化亜鉛粒子の平均一次粒子径、並びにM-OH結合/M-O結合比率を示す。表30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、M-OH比率を制御することが可能であることがわかった。

[0197] 図50に実施例5並びに実施例5-2から実施例5-4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 200 nm から 780 nm のモル吸光係数のグラフを、表30に波長 200 nm から 380 nm における平均モル吸光係数を示す。図50、表30に見られるように、M-OH結合/M-O結合比率を制御することによって、波長 200 nm から 380 nm 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。

[0198] 図51に実施例5及び実施例5-2から実施例5-4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、表30に、波長 780 nm から 2500 nm における平均反射率を示す。図51、表30に見られるように、M-OH結合/M-O結合比率を制御することによって、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。

[0199] 図52に実施例5及び実施例5-2から実施例5-4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。M-OH結合/M-O結合比率が低

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。M-OH結合/M-O結合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30に波長330 nmの光線に対する透過率、波長380 nmから780 nmにおける平均透過率、及びヘーズ値を示す。実施例5及び実施例5-2から実施例5-4の全てについて、波長330 nmの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。

[0200] [表30]

実施例	5	5-2	5-3	5-4
平均一次粒子径[nm]	9.4	9.5	9.5	9.6
H ₂ O ₂ /ZnO[モル比]	0.00	0.01	0.50	1.00
M-OH/M-O結合比率[%]	17.6	14.2	12.9	11.2
平均モル吸光係数 [L/(cm・mol)] (200-380nm)	623	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

[0201] 実施例5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5：未処理、実施例5-5：100℃、実施例5-6：200℃、実施例5-7：300℃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53に実施例5-6で得られた酸化亜鉛粒子のTEM写真を示す。実施例5-6で得られた酸化亜鉛粒子は、一次粒子径が5 nmから20 nm程度であり、平均一次粒子径が10.4 nmであった。また、実施例5-5で得られた酸化亜鉛粒子の平均一次粒子径は9.5 nmであり、実施例5-7の平均一次粒子径は9.6 nmであった。

[0202] 図54に、実施例5並びに実施例5-6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。実施例5の酸化亜鉛粒子に比べ

て、実施例 5－6 で得られた酸化亜鉛粒子の方が、M－OH 結合のピークからなる波長 800 cm^{-1} から 1250 cm^{-1} のピークが小さいこと、すなわち M－OH 結合／M－O 結合比率が小さいことがわかる。

[0203] 図 5 5 に実施例 5 及び実施例 5－5 から実施例 5－7 で得られた酸化亜鉛粒子、並びに後述する比較例 2－1 で得られた一次粒子径が 50 nm を超え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 200 nm から 380 nm のモル吸光係数のグラフを、表 3 1 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 5 5、表 3 1 に見られるように実施例 5、5－5、5－6、5－7 の順に M－OH 結合／M－O 結合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。

[0204] [表31]

実施例	5	5-5	5-6	5-7
M-OH/M-O結合比率[%]	17.6	10.2	5.9	1.6
平均モル吸光係数 [L/(cm・mol)] (200-380nm)	623	726	902	965

[0205] 表 3 1、図 5 5 に見られるように、酸化亜鉛粒子の M－OH 結合／M－O 結合比率が 14% 以下の範囲において、M－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。本発明においては、酸化亜鉛粒子の M－OH 結合／M－O 結合比率が 18% 以下であり、波長 200 nm から 380 nm の領域における平均モル吸光係数を 500 L/(cm・mol) 以上である酸化亜鉛粒子であることが好ましく、酸化亜鉛粒子の M－OH 結合／M－O 結合比率が 15% 以下であり、波長 200 nm から 380 nm の領域における平均モル吸光係数を 650 L/(cm・mol) 以上である酸化亜鉛粒子であることがより好ましい。

[0206] 図 5 6 に実施例 5 及び実施例 5－5 から実施例 5－7 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 5 7 に各実施例の上記 IR スペクトルによって算出した M－OH

結合／M－O結合比率に対する、近赤外領域である波長780nmから2500nmの光線に対する平均反射率のグラフを示す。

[0207] 図58に実施例5及び実施例5－5から実施例5－7で得られた酸化亜鉛粒子粉末の波長200nmから780nmの光線に対する反射スペクトル測定結果を示す。図58に見られるようにM－OH結合／M－O結合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。表32に、実施例5及び実施例5－5から実施例5－7で得られた酸化亜鉛粒子の、波長780nmから2500nmの光線に対する平均反射率、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。

[0208] [表32]

実施例	5	5-5	5-6	5-7
M-OH/M-O結合比率[%]	13.8	10.2	5.9	1.6
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

[0209] 図56、図57並びに表32に見られるように、M－OH結合／M－O結合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5及び実施例5－5から実施例5－7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。

[0210] (比較例 2)

一次粒子径が 150 nm から 300 nm である、酸化亜鉛粒子（関東化学株式会社製 特級 3N5）について M-OH 結合の比率を変化させた。図 59 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 2-1：未処理、比較例 2-2：100℃、比較例 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。表 33 に、比較例 2-1 から 2-3 の酸化亜鉛粒子について、M-OH 結合/M-O 結合比率と実施例 5 及び実施例 5-5 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 200 nm から 380 nm 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 330 nm における透過率、波長 380 nm から 780 nm の光線に対する平均透過率、並びにヘーズ値を示す。表 33 に見られるように、一次粒子径が 50 nm を超えた酸化亜鉛粒子の場合においては、M-OH 結合/M-O 結合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 2-1 と実施例 5-7 との対比において、比較例 2-1 は、一次粒子径が 50 nm 以下の実施例 5-7 で得られた酸化亜鉛粒子と同等の M-OH 比率であるにも関わらず、上記波長 200 nm から 380 nm 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、M-OH 結合/M-O 結合比率が、一次粒子径が 50 nm 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 M-OH 結合/M-O 結合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 2-1 の平均一次粒子径は 228 nm であり、比較例 2-2 の平均一次粒子径は 228 nm であり、比較例 2-3 の平均一次粒子径は 225 nm であった。

[0211]

[表33]

比較例	2-1	2-2	2-3
M-OH/M-O結合比率[%]	1.7	0.9	0.3
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

[0212] (比較例3)

実施例5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3-1)、600℃(比較例3-2)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60(比較例3-1)、図61(比較例3-2)に示す。図60、図61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34に、比較例3-1、比較例3-2で得られた酸化亜鉛粒子のM-OH結合/M-O結合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。

[0213] [表34]

比較例	3-1	3-2
M-OH/M-O結合比率[%]	0.7	0.3
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

[0214] 表34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、M-OH結合/M-O結合比率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。

[0215] (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(酸化物原料液)、B液(酸化物析出溶媒)の混合・反応方法を用いた以外は、実施例5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80mm、攪拌具の外端と攪拌槽の内周側面と間隙が0.5mm、攪拌羽根の回転数は7200rpm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30nm程度の酸化亜鉛粒子が観察された。

[0216] 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35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、M-OH結合/M-O結合比率と波長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。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5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。

[0217]

[表35]

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
M-OH/M-O結合比率[%]	17.2	13.4	11.1	8.3
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

[0218] 表35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50nm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、M-OH結合/M-O結合比率を制御することが可能であり、M-OH結合/M-O結合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、及び波長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6-1から実施例6-4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。

[0219] (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1mm、攪拌羽根の回転数を実施例6の回転数の6分の1となるように(1200rpm)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70nm程度の酸化亜鉛粒子が観察された。

[0220] 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36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、M-O

H結合／M－O結合比率と波長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、及び波長380nmから780nmにおける平均透過率並びにヘーズ値を示す。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5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。

[0221] [表36]

比較例	4-1	4-2	4-3
平均一次粒子径[nm]	115.6	116.2	116.7
M-OH/M-O結合比率[%]	15.6	15.3	15.5
平均モル吸光係数 [L/(cm・mol)] (200-380nm)	231	243	251
平均反射率[%] (780-2500nm)	55.9	56.8	57.1
透過率[%] (330nm)	11.1	11.3	11.5
平均透過率[%] (380-780nm)	76.9	75.1	73.9
ヘーズ値[%]	2.18	2.11	2.26

[0222] 表36に見られるように、一次粒子径が100nmを超えた酸化亜鉛粒子については、M－OH結合／M－O結合比率を変化させても、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は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330nmの光線に対する透過率は10%以上となり、波長380nmから780nmにおける平均透過率は90%未満となり、さらにヘーズ値が1%を超えるものであった。

[0223] (実施例7)

次に、実施例5において、流体処理装置から吐出させ、ピーカーに回収した酸化亜鉛粒子分散液を図34に示した分散液改質装置100を用いて処理した以外は実施例5と同じ方法にて酸化亜鉛粒子を作製した。表37に、図34の分散液改質装置100を用いて上記酸化亜鉛粒子のM－OH結合／M－O結合比率を制御した条件を示す。表37に記載した内容以外は実施例1－11から実施例1－13と同じ方法でM－OH結合／M－O結合比率を制

御した酸化亜鉛粒子を得た。

[0224] 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を除去する操作を、酸化亜鉛粒子分散液のpHが7.01（測定温度：23.2℃）、導電率が0.04 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 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。

[0225]

[表37]

		実験例7-1
	処理液	酸化亜鉛粒子分散液
(1)	収容容器130に投入した最初の液体量	種類: MeOH pH 7.00(測定温度: 23.5℃) 導電率: 0.01 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (測定温度23.5℃) 投入量: 15L(≒12kg)
(2)	クロスフロー用洗浄液の種類、流量並びに温度	種類: MeOH pH 7.00(測定温度: 23.5℃) 導電率: 0.01 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (測定温度23.5℃) 流量: 0.7L/min、24℃
(3)	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: S0.8-4B、エム・デクニク製)
(4)	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
(5)	ローター回転数	1000rpm(周速度: 15.7m/S)
(6)	酸化物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
(7)	酸化物粒子分散液の収容容器130への投入量	15L(≒12kg)
(8)	収容容器130内の酸化物粒子分散液のpH	14より大(測定温度: 23.2℃)
(9)	収容容器130内の酸化物粒子分散液の導電率	2999 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (測定温度: 23.1℃)
(10)	ポンプ104の流量	8.8L/min
(11)	酸化物粒子分散液が収容容器130に戻される流量	7.3L/min
(12)	除去部120による濾液L3の排出量(計算値)	1.5L/min
(13)	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
(14)	収容容器130への2度目の希釈液の種類、投入量	種類: MeOH pH 7.00(測定温度: 23.5℃) 導電率: 0.01 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (測定温度23.5℃) 流量: 0.7L/min、24℃
(15)	酸化物粒子分散液中の酸化物粒子の濃度	1.0wt%から10.0wt%
(16)	圧力計	Pa: 2本共に0.10MPaG
(17)	圧力計	Pb: 0.15MPaG
(18)	圧力計	Pc: 0.02MPaG
(19)	経路長(Lea)	0.3m
(20)	配管内径(Leb)	0.0105m
(21)	直前移送経路における酸化物粒子分散液の流速	1.2m/sec
(22)	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	0.24sec
(23)	分散容器101内に敷設された温度計	23℃から26℃
(24)	酸化物粒子分散液の温度	23℃から26℃
(25)	導電率測定機	堀場製作所製の型番ES-51の電気導電率計

[0226] 表37における(23)(24)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、M-OH結合/M-O結合比率の異なる酸化亜鉛粒子を作製した。表38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M-OH結合/M-O結合比率と波長780nmから2500nmにおける平均反射率、波長380nmか

ら 780 nm における平均反射率、波長 380 nm から 780 nm における平均透過率、波長 200 nm から 380 nm における平均モル吸光係数並びにヘーズ値を示す。

[0227]

[表38]

実施例	7-1	7-2	7-3
平均一次粒子径[nm]	8.5	8.5	8.4
処理温度(表37:(23))[°C]	23-26	43-46	59-61
処理温度(表37:(24))[°C]	23-26	43-46	59-61
M-OH/M-O結合比率[%]	12.2	11.1	9.3
平均モル吸光係数 [L/(cm・mol)] (200-380nm)	665	712	725
平均反射率[%] (780-2500nm)	69.9	71.6	73.6
平均透過率[%] (380-780nm)	97.3	97.5	97.6
ヘーズ値[%]	0.02	0.02	0.02

[0228] 表38に見られるように、M-OH結合/M-O結合比率が低い方が、波長780 nmから2500 nmにおける平均反射率、波長380 nmから780 nmにおける平均反射率、波長380 nmから780 nmにおける平均透過率、波長200 nmから380 nmにおける平均モル吸光係数が高くなる傾向が見られ、M-OH結合/M-O結合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。

[0229] (実施例8)

実施例8においては、酸化セリウム粒子について記載する。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・テクニク株式会社製）を用いて、酸化物原料液（A液）及び酸化物析出溶媒（B液）を調製した。具体的には表39の実施例8に示す酸化物原料液の処方に基づいて、酸化物原料液の各成分を、クレアミックスを用いて、調製温度40℃、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、酸化物原料液を調製した。また、表39の実施例8に示す酸化物析出溶媒の処方に基づいて、酸化物析出溶媒の各成分を、クレアミックスを用いて、調製温度45℃、ローターの回転数15000 rpmにて3

0分間攪拌することにより均質に混合し、酸化物析出溶媒を調製した。

なお、表39に記載の化学式や略記号で示された物質について、DMAEはジメチルアミノエタノール（キシダ化学株式会社製）、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ は硝酸セリウム(III)六水和物（和光純薬工業株式会社製）を使用した。

[0230] 次に調製した酸化物原料液及び酸化物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。各流体の処理方法及び処理液の回収方法については実施例1と同様の手順で行った。なお、実施例8においては第3導入部d3及びC液を用いなかった（図示無）。

[0231] 表40に、実施例1と同様に、流体処理装置の運転条件並びに得られた酸化セリウム粒子のTEM観察結果より算出した平均一次粒子径を示す。pH測定や分析及び粒子の洗浄方法についても実施例1と同様の方法で行った。TEM観察の結果、一次粒子径が5nmから15nm程度であり、表40に記載したように平均一次粒子径は5.19nmであった。

[0232]

[表39]

	実施例	第1流体(A液: 酸化物析出溶媒)の処方						第2流体(B液: 酸化物原料液)の処方					
		処方				pH		処方				pH	
		原料	[wt%]	原料	[wt%]	pH	[°C]	原料	[wt%]	原料	[wt%]	pH	[°C]
	8	DMAE	1.40	純水	98.60	11.4	26.7	Ce(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O	9.00	純水	91.00	3.2	29.0

[0233]

[表40]

		導入流量 (送液流量) [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	8	100	40	135	81	0.333	0.10	7.97	29.6	5.19

- [0234] 実施例 8 において得られた酸化セリウム粒子について、酸化鉄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 8：未処理、実施例 8-2：100℃、実施例 8-3：200℃、実施例 8-4：300℃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。実施例 8-2 から実施例 8-4 で得られた酸化セリウム粒子についても、一次粒子径が 5 nm から 15 nm 程度であった。
- [0235] 実施例 8 並びに実施例 8-2 から実施例 8-4 で得られた酸化セリウム粒子の XRD 測定結果においては、酸化セリウム (CeO_2) に由来するピークのみが検出された。
- [0236] 表 4 1 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、実施例 8 並びに実施例 8-2 から実施例 8-4 で得られた酸化セリウム粒子の M-OH 比率とともに示す。表 4 1 に見られるように実施例 8、8-2、8-3、8-4 の順に M-OH 結合/M-O 結合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。
- [0237] [表41]

実施例	8	8-2	8-3	8-4
M-OH/M-O 結合比率[%]	28.6	22.6	14.3	8.4
平均モル吸光係数 [L/(cm・mol)] (200-380nm)	3655	4074	4159	4218

- [0238] また表 4 1 より、実施例 3 で得られたケイ素化合物被覆酸化セリウム粒子とは異なり、酸化セリウム粒子については、M-OH 結合/M-O 結合比率を 23% 以下とすることで、波長 200 nm から 380 nm の光線に対する平均モル吸光係数を 4000 L/(mol・cm) 以上とできることがわかった。本発明においては、酸化セリウム粒子に含まれる M-OH 結合/M-O 結合比率が 30% 以下であり、波長 200 nm から 380 nm の光線に対する平均モル吸光係数を 3500 L/(mol・cm) 以上である酸化セリウム粒子であることが好ましく、酸化セリウム粒子に含まれる M-OH 結合/M-O 結合比率が 12% 以下であり、波長 200 nm から 380 nm の光

線に対する平均モル吸光係数を $4000\text{ L} / (\text{mol} \cdot \text{cm})$ 以上である酸化セリウム粒子であることがより好ましい。

[0239] (実施例 8-5 から実施例 8-7)

次に、実施例 8 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セリウム粒子分散液を図 34 に示した分散液改質装置 100 を用いて処理した以外は実施例 8 と同じ方法にて酸化セリウム粒子を作製した。表 42 に、図 34 の分散液改質装置 100 を用いて上記酸化セリウム粒子の M-OH 結合 / M-O 結合比率を制御した条件を示す。表 42 に記載した内容以外は実施例 1-11 から実施例 1-13 と同じ方法で M-OH 結合 / M-O 結合比率を制御した酸化セリウム粒子を得た。

[0240] 上記酸化セリウム粒子分散液の分散処理と、酸化セリウム粒子分散液中の不純物の除去する操作を、ケイ素化合物被覆酸化鉄粒子分散液の pH が 7.22 (測定温度: 25.6°C)、導電率が $7.77\text{ }\mu\text{S} / \text{cm}$ となるまで繰り返し行い、酸化セリウム粒子の凝集体に含まれていた不純物も除去し、また酸化セリウム粒子分散液中におけるそれぞれの酸化セリウム粒子を改質した。

[0241]

[表42]

		実施例8-5
	処理液	酸化セリウム粒子分散液
(1)	収容容器130に投入した最初の液体量	種類: 純水 pH 5.89 (測定温度: 22.4°C) 導電率 0.80 μ S/cm (測定温度 22.4°C) 投入量: 15kg
(2)	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 5.89 (測定温度: 22.4°C) 導電率 0.80 μ S/cm (測定温度 22.4°C) 流量: 1.5L/min, 21°C
(3)	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)
(4)	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
(5)	ローター回転数	2000rpm (周速度: 31.4m/S)
(6)	酸化物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
(7)	酸化物粒子分散液の収容容器130への投入量	14L ($\approx$ 14kg)
(8)	収容容器130内の酸化物粒子分散液のpH	7.69 (測定温度: 26.6°C)
(9)	収容容器130内の酸化物粒子分散液の導電率	3131 μ S/cm (測定温度: 26.6°C)
(10)	ポンプ104の流量	8.8L/min
(11)	酸化物粒子分散液が収容容器130に戻される流量	7.3L/min
(12)	除去部120による濾液L3の排出量(計算値)	1.5L/min
(13)	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
(14)	収容容器130への2度目の希釈液の種類、投入量	種類: 純水 pH 5.89 (測定温度: 22.4°C) 導電率 0.80 μ S/cm (測定温度 22.4°C) 投入量: 13.5L ($\approx$ 13.5kg)
(15)	酸化物粒子分散液中の酸化物粒子の濃度	0.4wt%から2.0wt%
(16)	圧力計	Pa2本共に0.10MPaG
(17)	圧力計	Pb: 0.15MPaG
(18)	圧力計	Pc: 0.02MPaG
(19)	経路長(L _{ea})	0.3m
(20)	配管内径(L _{eb})	0.0105m
(21)	直前移送経路における酸化物粒子分散液の流速	1.2m/sec
(22)	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	0.24sec
(23)	分散容器101内に敷設された温度計	23°Cから26°C
(24)	酸化物粒子分散液の温度	23°Cから26°C
(25)	導電率測定機	堀場製作所製の型番ES-51の電気導電率計

[0242] 表42における(23)(24)に示す、酸化セリウム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、実施例8-5から実施例8-7であるM-OH結合/M-O結合比率の異なる酸化セリウム粒子を作製した。表43に、酸化セリウム粒子分散液の改質処理における処理温度、得られた酸化セリウム粒子のM-OH結合/M-O結合比率と波長200nmから380nmにおける平均モル吸光係数を実施例8の結果とともに示す。

[0243]

[表43]

実施例	8	8-5	8-6	8-7
処理温度(表42:(23))[°C]	-	23-26	43-46	59-61
処理温度(表42:(24))[°C]	-	23-26	43-46	59-61
M-OH結合/M-O結合比率[%]	28.6	25.6	24.2	21.2
平均モル吸光係数 [L/(cm・mol)] (200-380nm)	3655	3888	4092	4123

[0244] 表43に見られるように、M-OH結合/M-O結合比率が低い方が、波長200nmから380nmにおける平均モル吸光係数が高くなる傾向が見られ、M-OH結合/M-O結合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。

[0245] (比較例5)

一次粒子径が120nmから200nmである、酸化セリウム粒子（和光純薬工業株式会社製 特級 酸化セリウム（IV）（ CeO_2 ））についてM-OH結合/M-O結合比率を変化させるための酸化セリウム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44に、比較例1-1から1-3の酸化セリウム粒子について、M-OH結合/M-O結合比率と実施例8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を示す。表44に見られるように、一次粒子径が50nmを超えた酸化セリウム粒子の場合においては、M-OH結合/M-O結合比率を変化させても、上記平均モル吸光係数が低いものであり、また傾向が見られなかった。また、特に比較例5-1と実施例8-4との対比において、比較例5-1は、一次粒子径が50nm以下の実施例8-4で得られた酸化セリウム粒子と同等のM-OH結合/M-O結合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、M-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セリウム粒子に対して表面積が増大された状態において、当該M-OH結合/M-O結合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。

[0246] [表44]

比較例	5-1	5-2	5-3
M-OH結合/M-O結合比率[%]	8.2	4.1	2.1
平均モル吸光係数 [L/(cm·mol)] (190-380nm)	946	951	933

[0247] (実施例 9 から実施例 11)

実施例 9 から 11 においては、酸化物粒子として、コバルト及び亜鉛を含む酸化物であるコバルト亜鉛複合酸化物粒子について記載する。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・テクニク株式会社製）を用いて、酸化物原料液（A 液）、酸化物析出溶媒（B 液）を調製した。具体的には表 45 の実施例 9 から実施例 11 に示す酸化物原料液の処方に基づいて、酸化物原料液の各成分を、クレアミックスを用いて、調製温度 40℃、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、酸化物原料液を調製した。また、表 45 の実施例 9 に示す酸化物析出溶媒の処方に基づいて、酸化物析出溶媒の各成分を、クレアミックスを用いて、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、酸化物析出溶媒を調製した。

なお、表 45 に記載の化学式や略記号で示された物質については、EG はエチレングリコール（キシダ化学株式会社製）、 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ は硝酸亜鉛六水和物（和光純薬工業株式会社製）、 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ は硝酸コバルト六水和物（和光純薬工業株式会社製）、NaOH は水酸化ナトリウム（関東化学株式会社製）を使用した。

[0248] 次に調製した酸化物原料液及び酸化物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。各流体の処理方法及び処理液の回収方法については実施例 1 と同様の手順で行った。なお、実施例 9 から実施例 11 においては第 3 導入部 d3 及び C 液を用いなかった（図示無）。

[0249] 表 46 に、実施例 1 と同様に、流体処理装置の運転条件、並びに得られたコバルト亜鉛複合酸化物粒子の TEM 観察結果より算出した平均一次粒子径及び TEM-EDS 分析より算出した Co/Zn のモル比を A 液、B 液の処方及び導入流量より計算した計算値とともに示す。pH 測定や分析及び粒子の洗浄方法についても実施例 1 と同様の方法で行った。

[0250]

[表45]

	第1流体(A液:酸化物原料液)の処方										第2流体(B液:酸化物析出溶媒)の処方			
	処方[wt%]					pH		処方[wt%]					pH	
	原料	[wt%]	原料	[wt%]	原料	[wt%]	pH [°C]	原料	[wt%]	原料	[wt%]	原料	[wt%]	pH [°C]
実施例 9	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3.0000	$\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.0447	EG	96.955	4.21	NaOH	9.00	純水	91.00		>14	-
実施例 10	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3.0000	$\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.3650	EG	96.635	4.10	NaOH	9.00	純水	91.00		>14	-
実施例 11	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3.0000	$\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.9783	EG	96.022	3.87	NaOH	9.00	純水	91.00		>14	-

[0251]

[表46]

		導入流量 (送液流量) [ml/min]		導入温度 (送液温度) [°C]		導入圧力 (送液圧力) [MPaG]		吐出液		Co/Zn [モル比]		平均一 次粒子 径 [nm]
		A液	B液	A液	B液	A液	B液	pH	温度 [°C]	[計算値]	[EDS]	
実施 例	9	400	45	160	87	0.103	0.10	11.87	29.3	0.02	0.02	9.79
実施 例	10	400	45	159	87	0.093	0.10	11.86	28.8	0.11	0.11	9.89
実施 例	11	400	50	161	86	0.087	0.10	11.78	28.9	0.33	0.33	10.16

[0252] 図62に実施例9で得られたコバルト亜鉛複合酸化物粒子のSTEMを用いたマッピング結果を、図63に図62のBF像（明視野像）における破線を施した位置での線分析の結果を示す。また、図64に実施例11で得られたコバルト亜鉛複合酸化物粒子の、図65に図64のBF像（明視野像）における破線を施した位置での線分析の結果を示す。図62から図65に見られるように、実施例9及び実施例11で得られたコバルト亜鉛複合酸化物粒子は、粒子の全体にコバルトと亜鉛が検出され、コバルトと亜鉛が均一に固溶したコバルト亜鉛複合酸化物粒子として観察された。後述する実施例9-2、実施例9-3、実施例10、実施例10-2、実施例10-3、実施例11-2、及び実施例11-3についても同様の粒子が観察された、

[0253] 実施例9から実施例11で得られたコバルト亜鉛複合酸化物粒子を、コバルト亜鉛複合酸化物粒子に含まれる官能基の変更処理として、電気炉を用いて熱処理した。熱処理条件は、実施例9、実施例10、実施例11：未処理、実施例9-2、実施例10-2、実施例11-2：100℃、実施例9-3、実施例10-3、実施例11-3：200℃、実施例9-4、実施例10-4、実施例11-4：300℃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。

[0254] 図66に実施例9、実施例10、実施例11で得られたコバルト亜鉛複合酸化物粒子を0.05wt%でプロピレングリコールに分散させた分散液の

波長 380 nm から 780 nm の光線に対する透過スペクトルのグラフを、図 67 に実施例 9、実施例 10、実施例 11 で得られたコバルト亜鉛複合酸化物粒子粉末の波長 200 nm から 780 nm の光線に対する反射スペクトルのグラフを示す。これに見られるように、コバルト亜鉛複合酸化物粒子は、水色から緑色を呈する。

[0255] 表 47 に実施例 9 及び実施例 9-2 から実施例 9-4、表 48 に実施例 10 及び実施例 10-2 から実施例 10-4、並びに表 49 に実施例 11 及び実施例 11-2 から実施例 11-4 で得られたコバルト亜鉛複合酸化物について、M-OH 結合/M-O 結合比率及びコバルト亜鉛複合酸化物粒子をプロピレングリコールに分散させた分散液の吸収スペクトルと、測定液中のコバルト亜鉛複合酸化物粒子の濃度（ZnO+Coとして）から算出した波長 200 nm から波長 380 nm の光線に対する平均モル吸光係数を示す。また、比較として実施例 5 で得られた酸化亜鉛粒子についても示す。

[0256] [表47]

実施例	5	9	9-2	9-3	9-4
M-OH結合/M-O結合比率[%]	17.6	29.3	18.6	12.3	2.3
平均モル吸光係数 [L/(cm・mol)] (200-380nm)	623	781	896	923	999

[0257] [表48]

実施例	5	10	10-2	10-3	10-4
M-OH結合/M-O結合比率[%]	17.6	30.2	19.2	13.3	2.2
平均モル吸光係数 [L/(cm・mol)] (200-380nm)	623	779	879	919	987

[0258] [表49]

実施例	5	11	11-2	11-3	11-4
M-OH結合/M-O結合比率[%]	17.6	31.1	19.3	12.9	1.8
平均モル吸光係数 [L/(cm・mol)] (200-380nm)	623	772	864	906	979

[0259] 表 47 から表 49 に見られるように、コバルト亜鉛複合酸化物粒子についても、M-OH 結合/M-O 結合比率が低くなるに伴って、波長 200 nm から波長 380 nm の光線に対する平均モル吸光係数が向上した。コバルト

亜鉛複合酸化物粒子においては、 $M-OH$ 結合/ $M-O$ 結合比率が1%以上33%以下とすることによって、波長200nmから波長380nmの光線に対する平均モル吸光係数が、 $700L/(mol \cdot cm)$ 以上であることが好ましい。また、酸化亜鉛粒子に比べてコバルト亜鉛複合酸化物粒子の方が、波長200nmから波長380nmの光線に対する平均モル吸光係数が高くなることがわかった。また上記 $M-OH$ 結合/ $M-O$ 結合比率を制御されたコバルト亜鉛複合酸化物粒子は、水色から緑色を呈しているため、塗布物やガラス等、フィルム状組成物に用いた場合には透明性、紫外線遮蔽能に対して効果的に利用することとともに、青色や水色を着色させる目的等に好適である。

[0260] (実施例12から実施例14)

実施例12から実施例14においては、酸化物粒子として、ケイ素コバルト亜鉛複合酸化物粒子について記載する。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・テクニク株式会社製）を用いて、酸化物原料液（A液）、酸化物析出溶媒（B液）、及びケイ素化合物原料液（C液）を調製した。具体的には表50の実施例12から実施例14に示す酸化物原料液の処方に基づいて、酸化物原料液の各成分を、クレアミックスを用いて、調製温度40℃、ローター回転数を20000rpmにて30分間攪拌することにより均質に混合し、酸化物原料液を調製した。また、表50の実施例12から実施例14に示す酸化物析出溶媒の処方に基づいて、酸化物析出溶媒の各成分を、クレアミックスを用いて、調製温度45℃、ローターの回転数15000rpmにて30分間攪拌することにより均質に混合し、酸化物析出溶媒を調製した。さらに、表50の実施例12から実施例14に示すケイ素化合物原料液の処方に基づいて、ケイ素化合物原料液の各成分を、クレアミックスを用いて、調製温度20℃、ローターの回転数6000rpmにて10分間攪拌することにより均質に混合し、ケイ素化合物原料液を調製した。

なお、表50に記載の化学式や略記号で示された物質については、EGは

エチレングリコール（キシダ化学株式会社製）、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ は硝酸亜鉛六水和物（和光純薬工業株式会社製）、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ は硝酸コバルト六水和物（和光純薬工業株式会社製）、 NaOH は水酸化ナトリウム（関東化学株式会社製）、 $60\text{wt}\% \text{HNO}_3$ は濃硝酸（キシダ化学株式会社製）、 TEOS はテトラエチルオルトシリケート（和光純薬工業株式会社製）を使用した。

[0261] 次に調製した酸化物原料液、酸化物析出溶媒、及びケイ素化合物原料液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。各流体の処理方法及び処理液の回収方法については実施例1と同様の手順で行った。

[0262] 表51に、実施例1と同様に、流体処理装置の運転条件、並びに得られたケイ素コバルト亜鉛複合酸化物粒子のTEM観察結果より算出した平均一次粒子径及びTEM-EDS分析より算出した $\text{Si}/\text{Co}/\text{Zn}$ のモル比をA液、B液、C液の処方及び導入流量より計算した計算値とともに示す。pH測定や分析及び粒子の洗浄方法についても実施例1と同様の方法で行った。

[0263] [表50]

		第1流体(A液:酸化物原料液)の処方								第2流体(B液:酸化物析出溶媒)の処方					
		処方[wt%]						pH		処方[wt%]				pH	
		原料	[wt%]	原料	[wt%]	原料	[wt%]	pH	[°C]	原料	[wt%]	原料	[wt%]	pH	[°C]
実施例	12	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3.0000	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.0447	EG	96.955	4.21	21.9	NaOH	9.00	純水	91.00	>14	-
実施例	13	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3.0000	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.3650	EG	96.635	4.10	22.2	NaOH	9.00	純水	91.00	>14	-
実施例	14	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3.0000	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.9783	EG	96.022	3.87	23.1	NaOH	9.00	純水	91.00	>14	-

		第3流体(C液:ケイ素化合物原料液)の処方									
		処方[wt%]						pH			
		原料	[wt%]	原料	[wt%]	原料	[wt%]	原料	[wt%]	pH	[°C]
実施例	12	純水	9.4222	EG	90.0000	$60\% \text{HNO}_3$	0.0100	TEOS	0.5678	2.13	15.9
実施例	13	純水	9.4222	EG	90.0000	$60\% \text{HNO}_3$	0.0100	TEOS	0.5678	2.13	15.9
実施例	14	純水	9.4222	EG	90.0000	$60\% \text{HNO}_3$	0.0100	TEOS	0.5678	2.13	15.9

[0264]

[表51]

		導入流量 (送液流量) [ml/min]			導入温度 (送液温度) [°C]			導入圧力 (送液圧力) [MPaG]			吐出液		Si/Co/Zn [モル比]		平均一 次粒子 径 [nm]
		A液	B液	C液	A液	B液	C液	A液	B液	C液	pH	温度 [°C]	[計算値]	[EDS]	
実施例	12	400	39	100	160	86	25	0.068	0.10	0.10	10.95	20.8	Si/Co/Zn = 20.7/1.2/78.1	Si/Co/Zn = 20.7/1.2/78.1	9.64
実施例	13	400	40	100	161	85	25	0.065	0.10	0.10	10.02	22.6	Si/Co/Zn = 19.3/8.1/72.6	Si/Co/Zn = 19.3/8.1/72.6	9.57
実施例	14	400	49	100	160	87	25	0.071	0.10	0.10	8.34	22.3	Si/Co/Zn = 16.7/20.8/62.5	Si/Co/Zn = 16.7/20.8/62.5	9.34

[0265] 図68に実施例13で得られたケイ素コバルト亜鉛複合酸化物粒子のSTEMを用いたマッピング結果を、図69に図68のBF像（明視野像）における破線を施した位置での線分析の結果を示す。図68及び図69に見られるように、実施例13で得られたケイ素コバルト亜鉛複合酸化物粒子は、粒子の全体にケイ素、コバルト、亜鉛及び酸素が検出され、ケイ素、コバルト及び亜鉛が均一に固溶したケイ素コバルト亜鉛複合酸化物粒子として観察された。後述する実験例12、実施例12-2、実施例12-3、実施例13-2、実施例13-3、並びに実施例14及び実施例14-2、実施例14-3についても同様の粒子が観察された。

[0266] 実施例12から実施例14で得られたケイ素コバルト亜鉛複合酸化物粒子を、ケイ素コバルト亜鉛複合酸化物粒子に含まれる官能基の変更処理として、電気炉を用いて熱処理した。熱処理条件は、実施例12、実施例13、実施例14：未処理、実施例12-2、実施例13-2、実施例14-2：100°C、実施例12-3、実施例13-3、実施例14-3：200°C、実施例12-4、実施例13-4、実施例14-4：300°C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。

[0267] 図70に実施例12、実施例13、実施例14で得られたケイ素コバルト亜鉛複合酸化物粒子粉末の波長200nmから780nmの光線に対する反射スペクトルのグラフを、比較として粒子に含まれるCo/Zn（モル比）

を同じとした実施例 9、実施例 10、実施例 11 で得られたコバルト亜鉛複合酸化物粒子粉末の結果とともに示す。これに見られるように、水色から緑色を呈したコバルト亜鉛複合酸化物粒子（実施例 9 から実施例 11）に対して、ケイ素コバルト亜鉛複合酸化物粒子（実施例 12 から実施例 14）は、400 nm から 450 nm の光線に対する反射率が高くなっているため、より強く青色を発するものである。

[0268] 表 52 に実施例 12 及び実施例 12-2 から実施例 12-4 及び得られたケイ素コバルト亜鉛複合酸化物粒子及び粒子に含まれる Co/Zn （モル比）が同じでケイ素が含まれない実施例 9 のコバルト亜鉛複合酸化物粒子、表 53 に実施例 13 及び実施例 13-2 から実施例 13-4 及び得られたケイ素コバルト亜鉛複合酸化物粒子及び粒子に含まれる Co/Zn （モル比）が同じでケイ素が含まれない実施例 10 のコバルト亜鉛複合酸化物粒子、並びに表 54 に実施例 14 及び実施例 14-2 から実施例 14-4 で得られたケイ素コバルト亜鉛複合酸化物粒子及び粒子に含まれる Co/Zn （モル比）が同じでケイ素が含まれない実施例 11 のコバルト亜鉛複合酸化物粒子について、 $\text{M}-\text{OH}$ 結合/ $\text{M}-\text{O}$ 結合比率及びケイ素コバルト亜鉛複合酸化物粒子をプロピレングリコールに分散させた分散液の吸収スペクトルと、測定液中のコバルト亜鉛複合酸化物粒子の濃度（ $\text{ZnO} + \text{Co}$ として）から算出した波長 200 nm から波長 380 nm の光線に対する平均モル吸光係数を示す。また、比較として実施例 5 で得られた酸化亜鉛粒子についても示す。

[0269] [表52]

実施例	9	12	12-2	12-3	12-4
M-OH結合/M-O結合比率[%]	29.3	34.6	25.9	28.6	14.2
平均モル吸光係数 [L/(cm・mol)] (200-380nm)	781	849	931	1009	1126

[0270] [表53]

実施例	10	13	13-2	13-3	13-4
M-OH結合/M-O結合比率[%]	30.2	35.8	26.1	22.3	13.9
平均モル吸光係数 [L/(cm・mol)] (200-380nm)	779	841	925	1023	1159

[0271] [表54]

実施例	11	14	14-2	14-3	14-4
M-OH結合/M-O結合比率[%]	31.1	38.6	33.4	27.6	22.1
平均モル吸光係数 [L/(cm・mol)] (200-380nm)	772	834	819	1064	1202

[0272] 表52から表54に見られるように、ケイ素コバルト亜鉛複合酸化物粒子についても、粒子のM-OH結合/M-O結合比率が低くなるに伴って、波長200nmから波長380nmの光線に対する平均モル吸光係数が向上した。ケイ素コバルト酸化亜鉛粒子においては、粒子のM-OH結合/M-O結合比率が13%以上40%以下とすることによって、波長200nmから波長380nmの光線に対する平均モル吸光係数が、800L/(mol・cm)以上であることが好ましい。また、コバルト亜鉛複合酸化物粒子に比べてケイ素化合物被覆コバルト亜鉛複合酸化物粒子の方が、波長200nmから波長380nmの光線に対する平均モル吸光係数が高くなることがわかった。また上記M-OH結合/M-O結合比率を制御されたケイ素コバルト亜鉛複合酸化物粒子は、水色から青（青緑）色を呈しているため、塗布物やガラス等、フィルム状組成物に用いた場合には透明性、紫外線遮蔽能を効果的に利用することとともに、青色や水色を着色させる目的等に好適である。

[0273] 以上、本発明の酸化物粒子の製造方法によって、酸化物粒子の繊細かつ厳密な色特性制御を可能とした。それによって、塗布用若しくはフィルム状組成物に用いた場合には、紫外、可視、近赤外の各領域の光線に対する透過、吸収、色相、彩度、及びモル吸光係数を厳密に制御できるため、人体に塗布する場合においては質感や美観を損なわず、塗装体に用いる場合、又はガラス等に用いる場合のようにフィルム状として用いる場合には意匠性を損なわずに紫外線や近赤外線から人体や塗装体を防御できたものである。

請求の範囲

- [請求項1] 金属酸化物粒子及び半金属酸化物粒子から選ばれる酸化物粒子に含まれる酸素又は水素以外の単数又は異なる複数の元素（M）と水酸基（OH）との結合であるM—OH結合の比率を制御することによって、上記酸化物粒子の色特性を制御することを特徴とする酸化物粒子の製造方法。
- [請求項2] 金属酸化物粒子及び半金属酸化物粒子から選ばれる酸化物粒子に含まれる酸素又は水素以外の単数又は異なる複数の元素（M）と酸素（O）との結合であるM—O結合の比率に対する上記元素（M）と水酸基（OH）との結合であるM—OH結合の比率であるM—OH結合／M—O結合比率を制御することによって、上記酸化物粒子の色特性を制御することを特徴とする酸化物粒子の製造方法。
- [請求項3] 上記M—OH結合の比率が、全反射法（ATR法）を用いて測定した上記酸化物粒子の赤外吸収スペクトルにおける波数 100 cm^{-1} から 1250 cm^{-1} の領域におけるピークを波形分離することによって得られたピークの総面積に対する、波数 800 cm^{-1} から 1250 cm^{-1} の領域に波形分離されたM—OH結合に由来するピークの面積の比率であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の酸化物粒子の製造方法。
- [請求項4] 上記M—O結合の比率が、全反射法（ATR法）を用いて測定した上記ケイ素化合物被覆金属微粒子の赤外吸収スペクトルにおける波数 100 cm^{-1} から 1250 cm^{-1} の領域におけるピークを波形分離することによって得られた、波数 100 cm^{-1} 以上 800 cm^{-1} 未満の領域に波形分離されたSi—O結合に由来するピークの面積比率であり、上記M—OH結合の比率が、波数 800 cm^{-1} から 1250 cm^{-1} の領域に波形分離されたM—OH結合に由来するピークの面積比率であり、上記M—O結合の面積比率に対する上記M—OH結合の面積比率であるM—OH結合／M—O結合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請求項 1 から 3 の何れかに記載の酸化物粒子の製造方法。

[請求項5] 上記色特性が、反射率、透過率、モル吸光係数、色相、又は彩度の何れか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物粒子の製造方法。

[請求項6] 上記酸化物粒子に含まれる官能基の変更処理を行うことによって、上記酸化物粒子に含まれる M-OH 結合の比率又は M-OH 結合/M-O 結合比率を制御することを特徴とする請求項 1 から 5 の何れかに記載の酸化物粒子の製造方法。

[請求項7] 上記官能基の変更処理が、置換反応、付加反応、脱離反応、脱水反応、縮合反応又は酸化反応の何れかであることを特徴とする請求項 6 に記載の酸化物粒子の製造方法。

[請求項8] 上記官能基の変更処理が、エステル化処理であることを特徴とする請求項 6 又は 7 に記載の酸化物粒子の製造方法。

[請求項9] 上記 M-OH 結合の比率又は M-OH 結合/M-O 結合比率を、上記酸化物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 1 から 8 の何れかに記載の酸化物粒子の製造方法。

[請求項10] 上記 M-OH 結合の比率又は M-OH 結合/M-O 結合比率を、濾過膜を用いた除去部を備えた分散液改質装置を用いて制御することを特徴とする請求項 1 から 9 の何れかに記載の酸化物粒子の製造方法。

[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、上記酸化物粒子の色特性を制御することを特徴とする請求項 9 に記載の酸化物粒子の製造方法。

[請求項12] 上記酸化物粒子が、単一の酸化物粒子の表面、又は複数個の酸化物粒子が凝集した凝集体の表面の少なくとも一部をケイ素化合物で被覆された酸化物粒子であることを特徴とする請求項 1 から 11 の何れかに記載の酸化物粒子の製造方法。

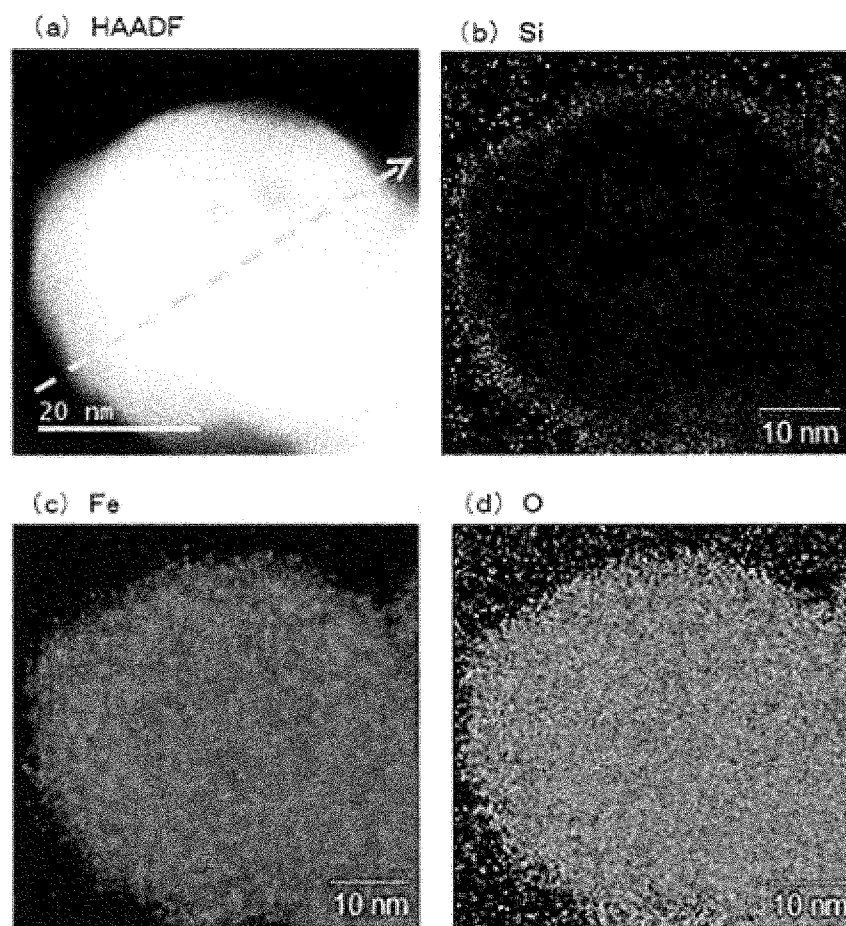
[請求項13] 上記酸化物粒子又は酸化物粒子の凝集体の粒子径が 1 nm 以上 50

n m以下であることを特徴とする請求項 1 から 1 2 の何れかに記載の酸化物粒子の製造方法。

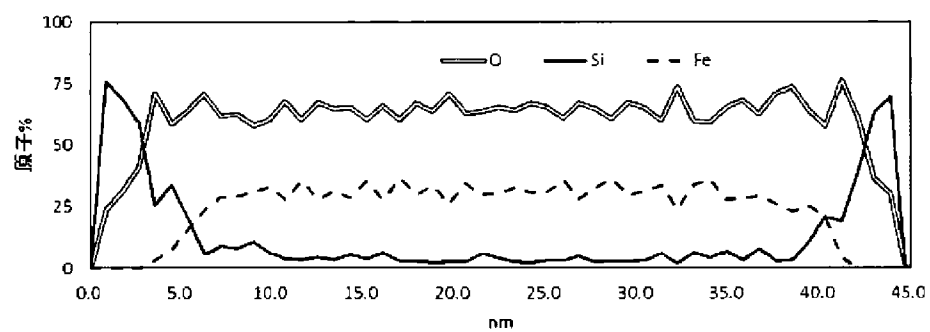
[請求項14] 上記M－O H結合の比率又はM－O H結合／M－O結合比率を低く制御することで、波長7 8 0 n mから2 5 0 0 n mの光線に対する平均反射率が高くなるように制御することを特徴とする請求項 1 から 1 3 に記載の酸化物粒子の製造方法。

[請求項15] 上記M－O H結合の比率又はM－O H結合／M－O結合比率を低く制御することで、波長1 9 0 n mから3 8 0 n mの光線に対する平均モル吸光係数が高くなるように制御することを特徴とする請求項 1 から 1 4 に記載の酸化物粒子の製造方法。

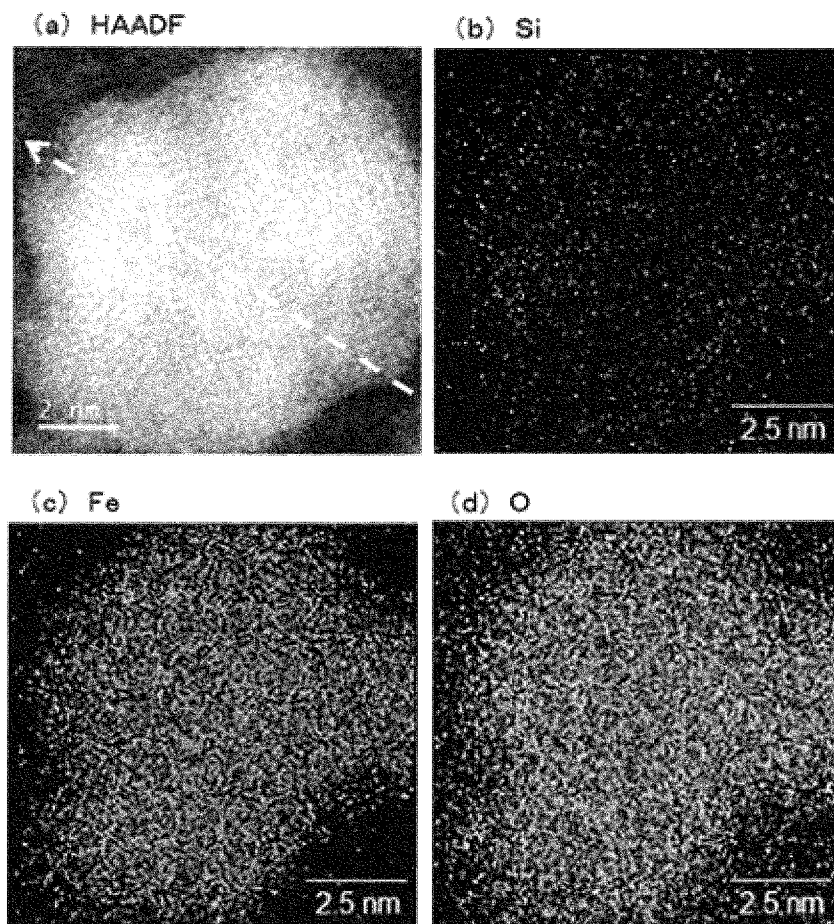
[図1]



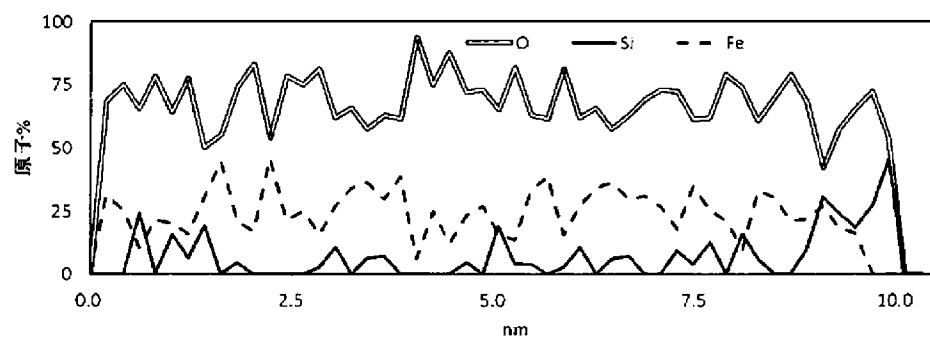
[図2]



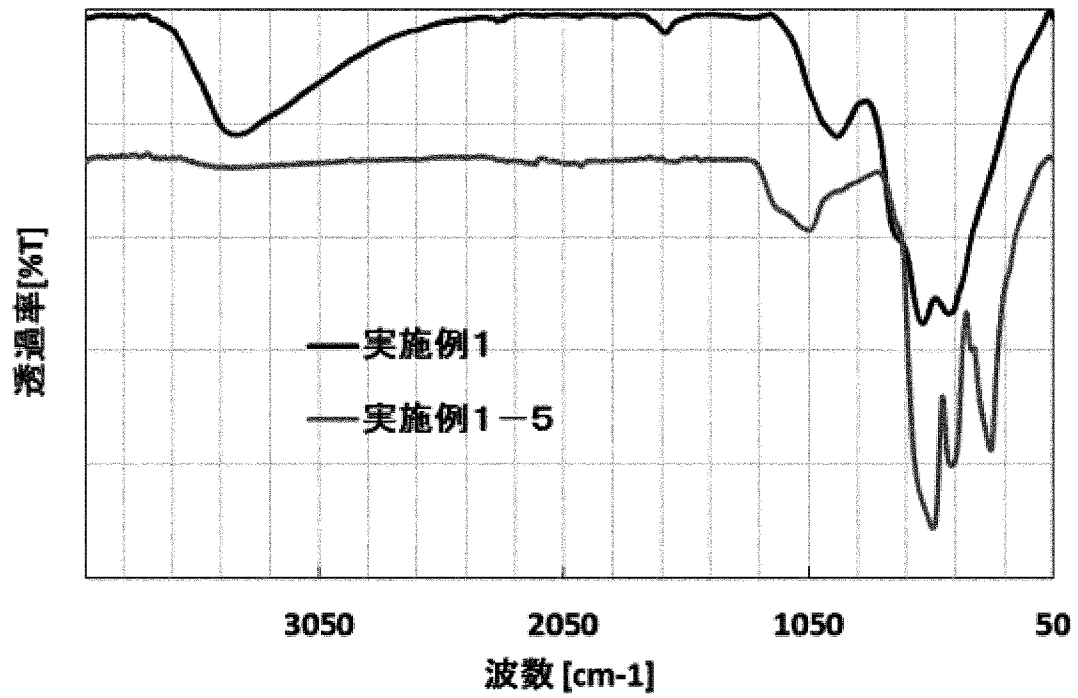
[図3]



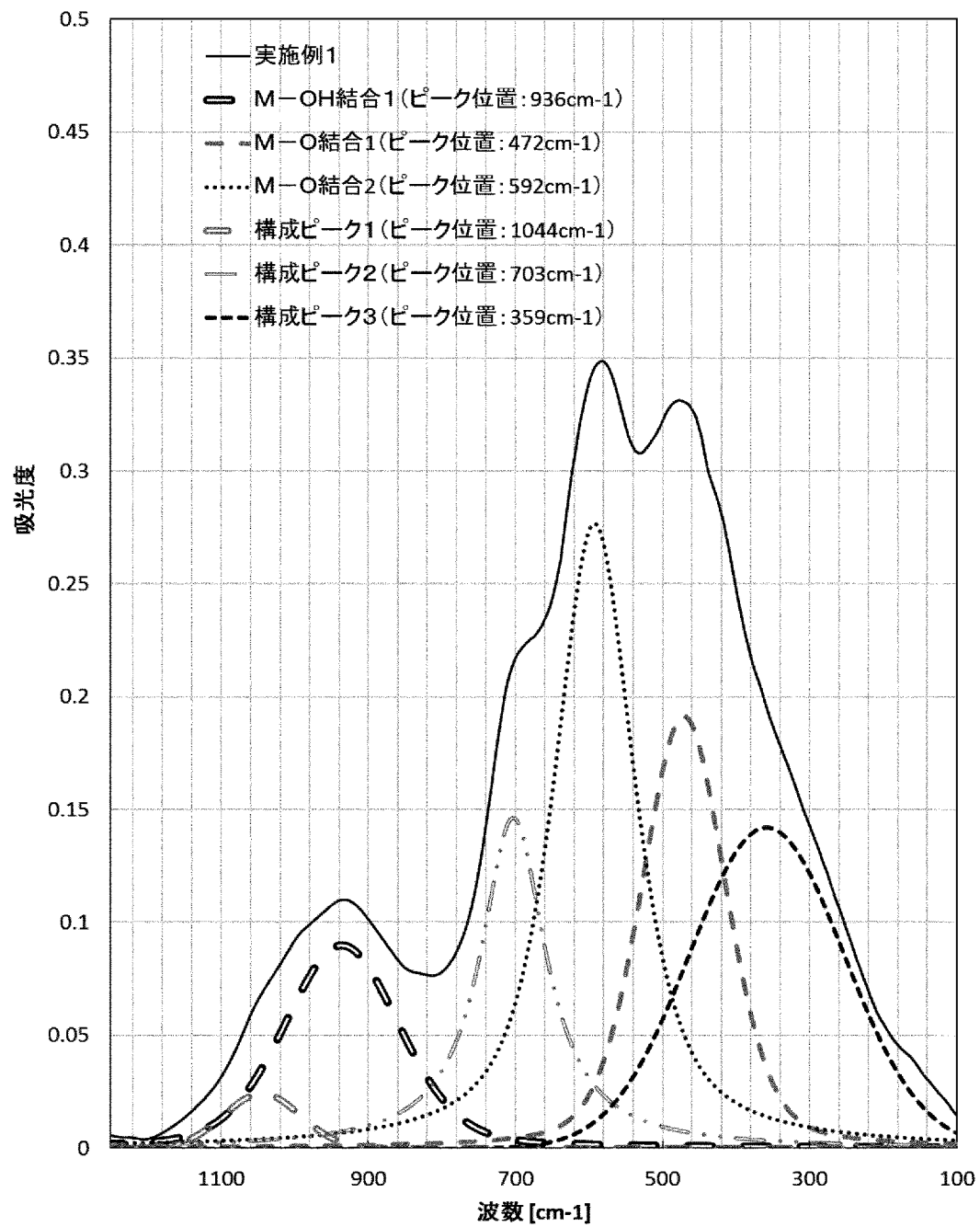
[図4]



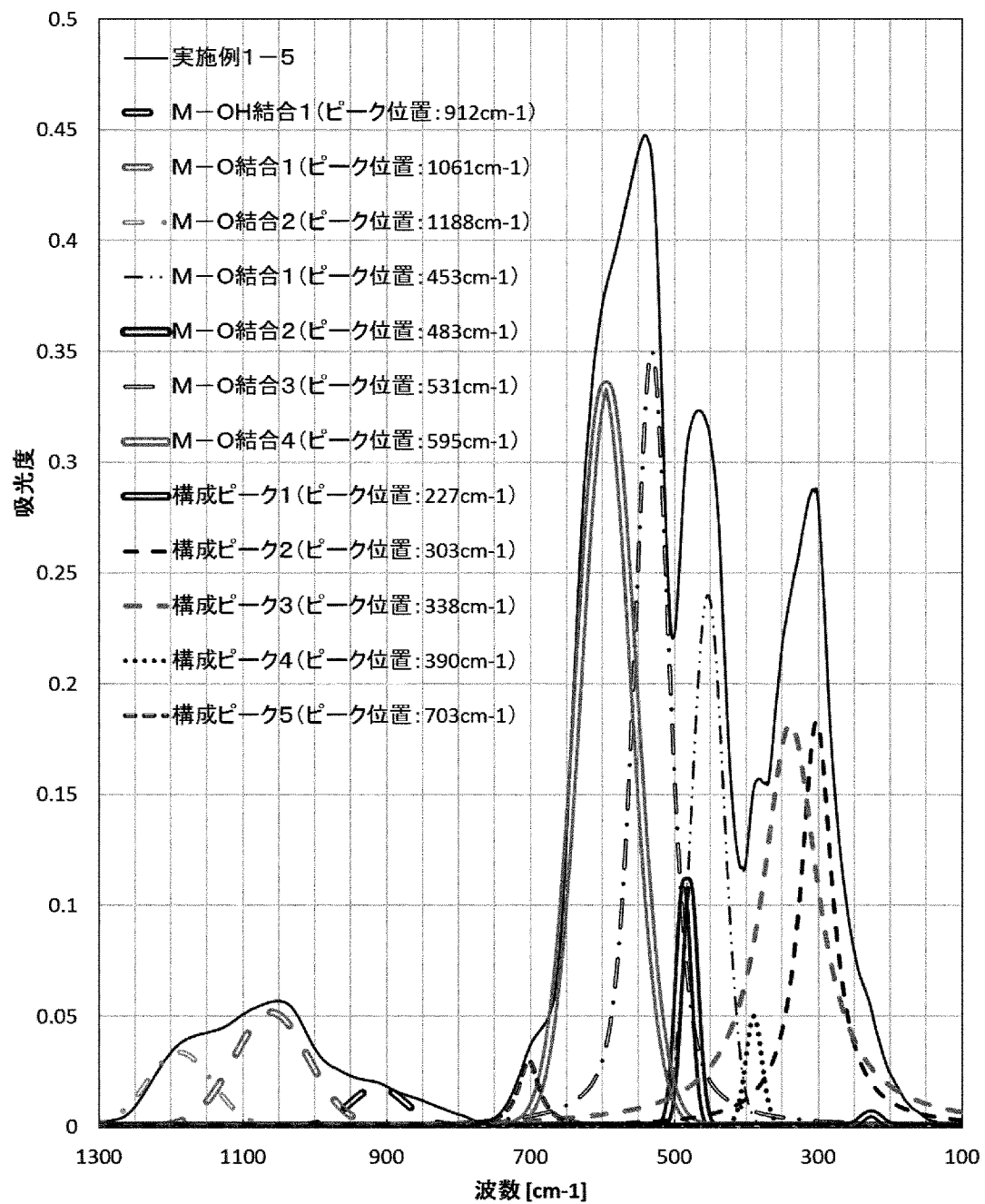
[図5]



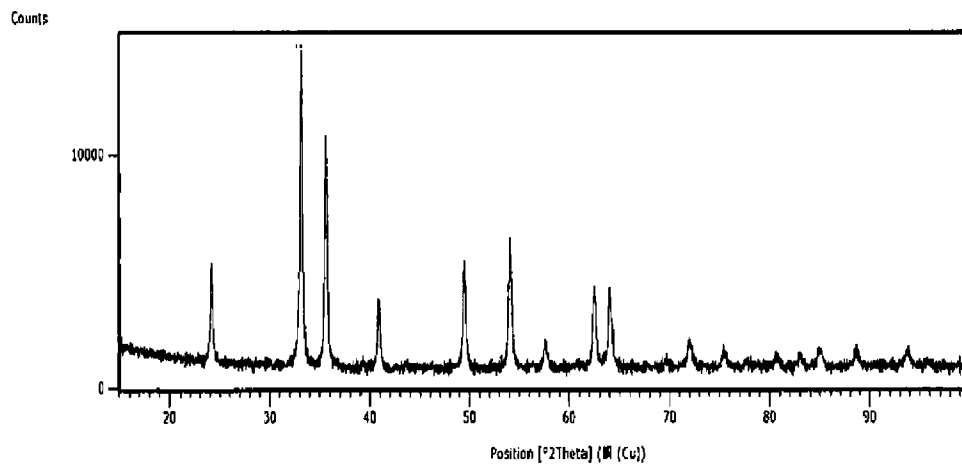
[図6]



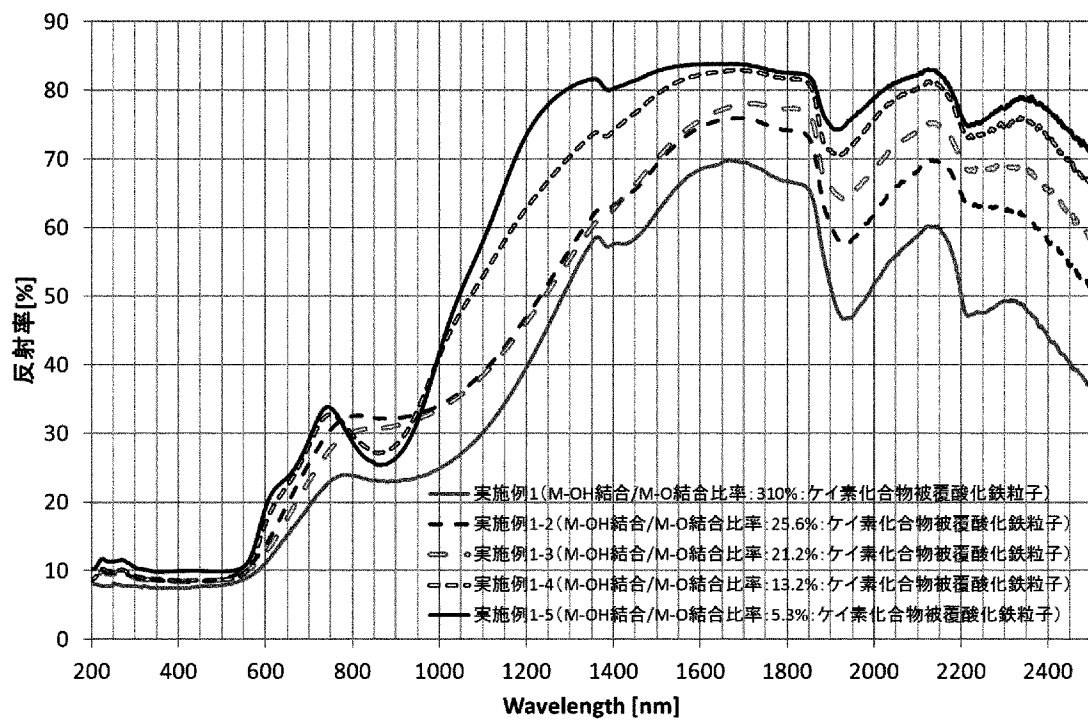
[図7]



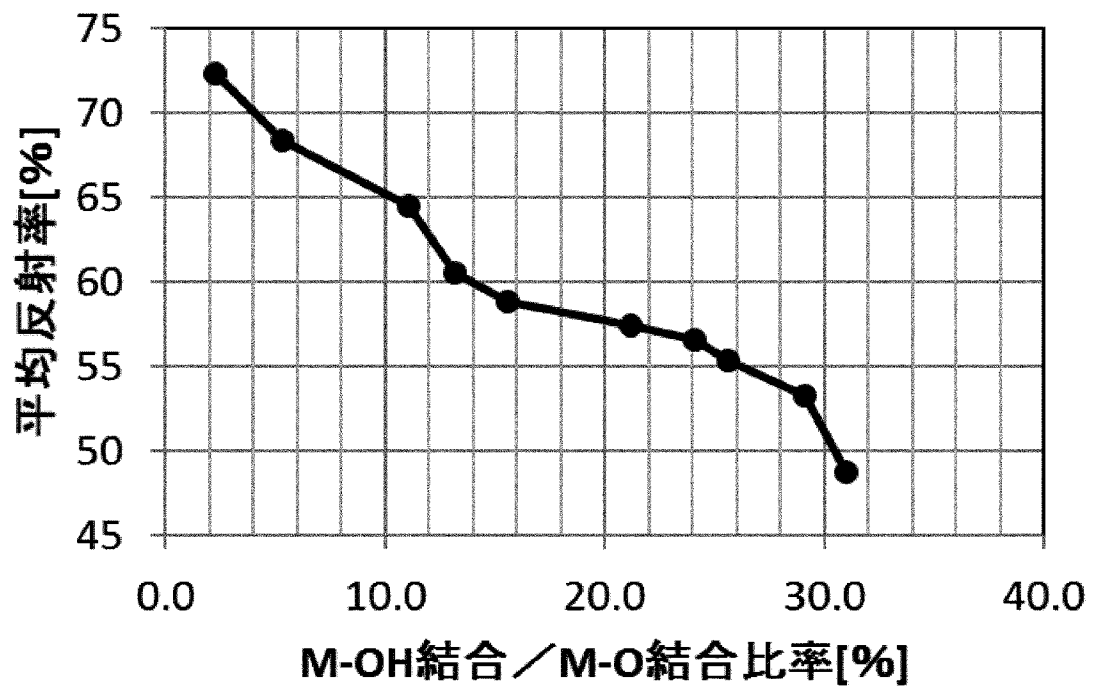
[図8]



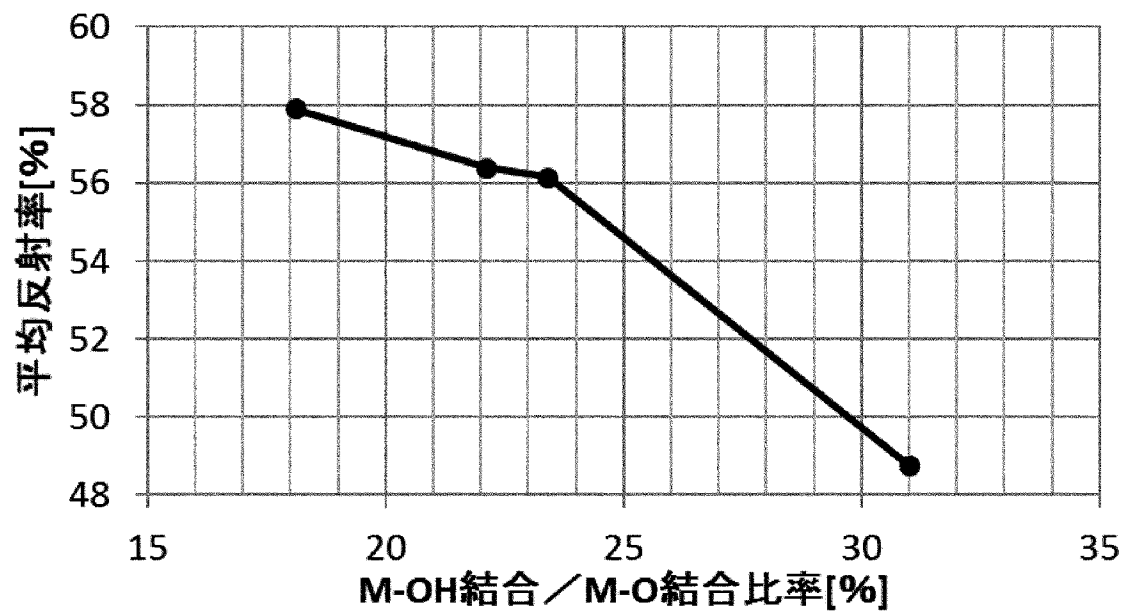
[図9]



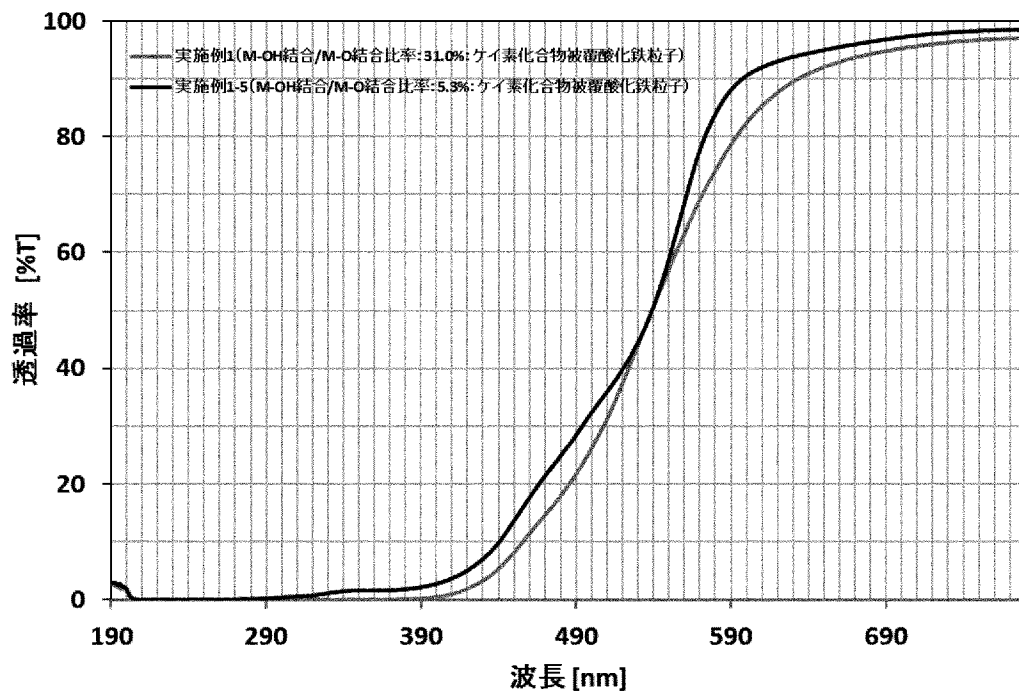
[図10]



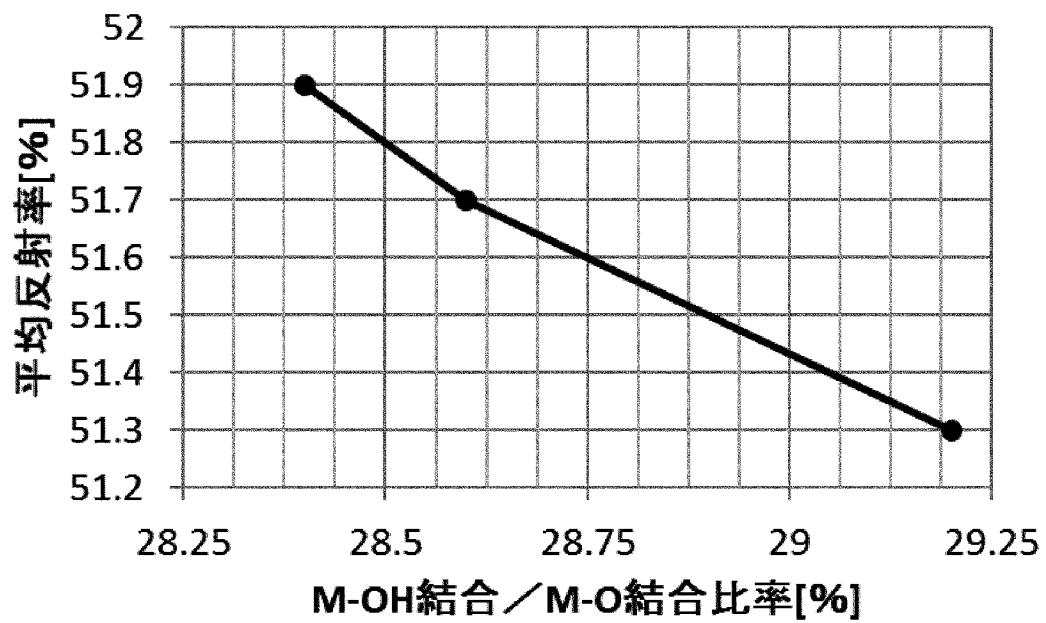
[図11]



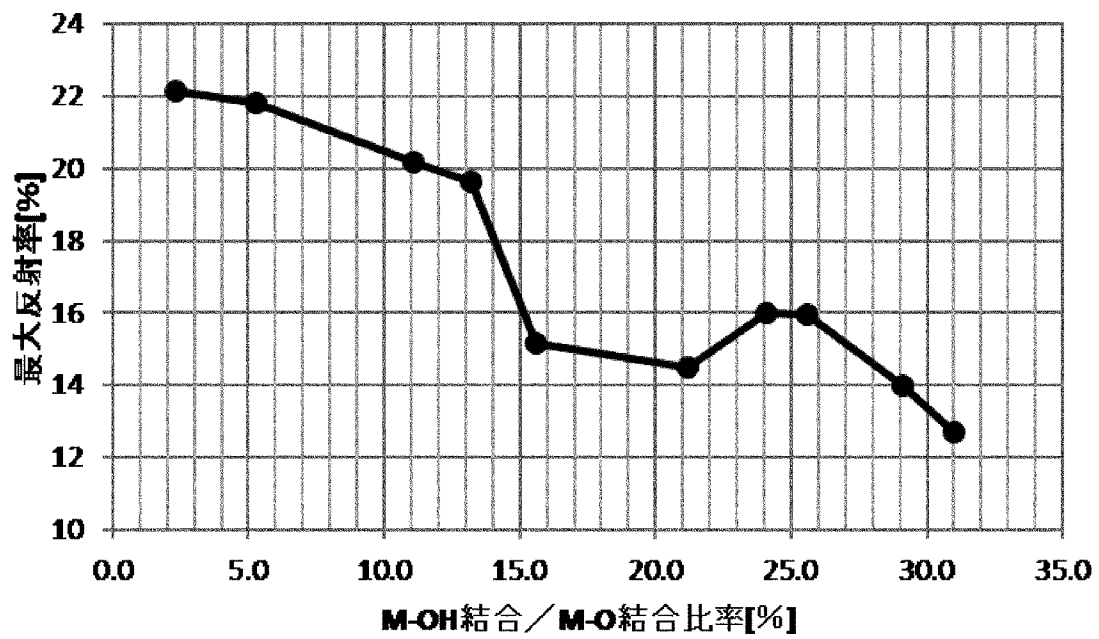
[図12]



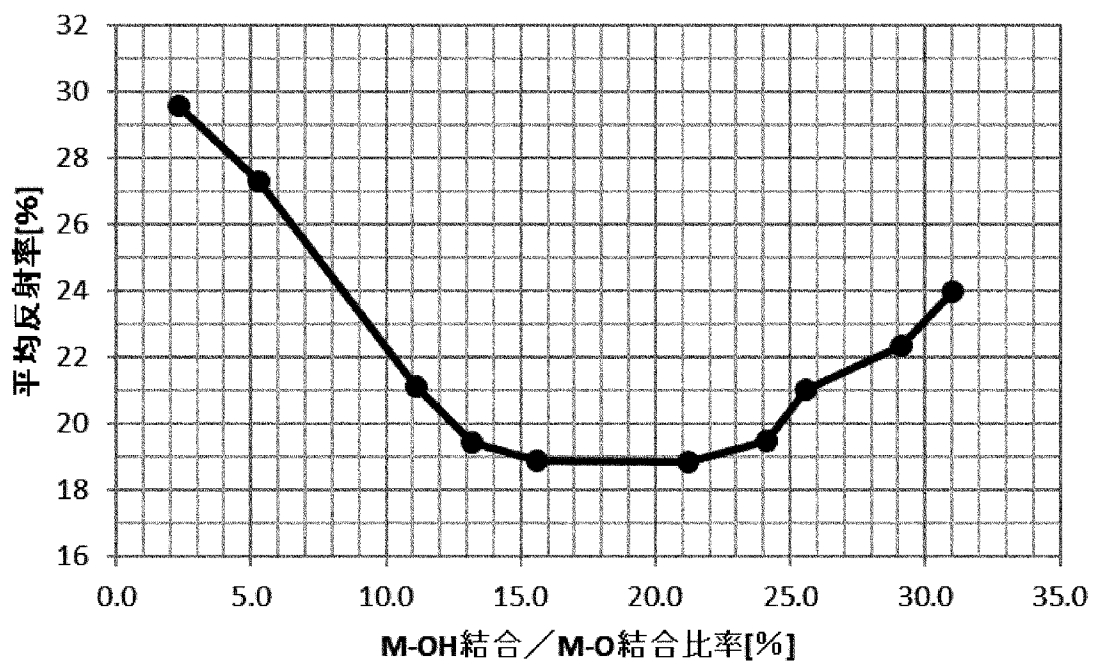
[図13]



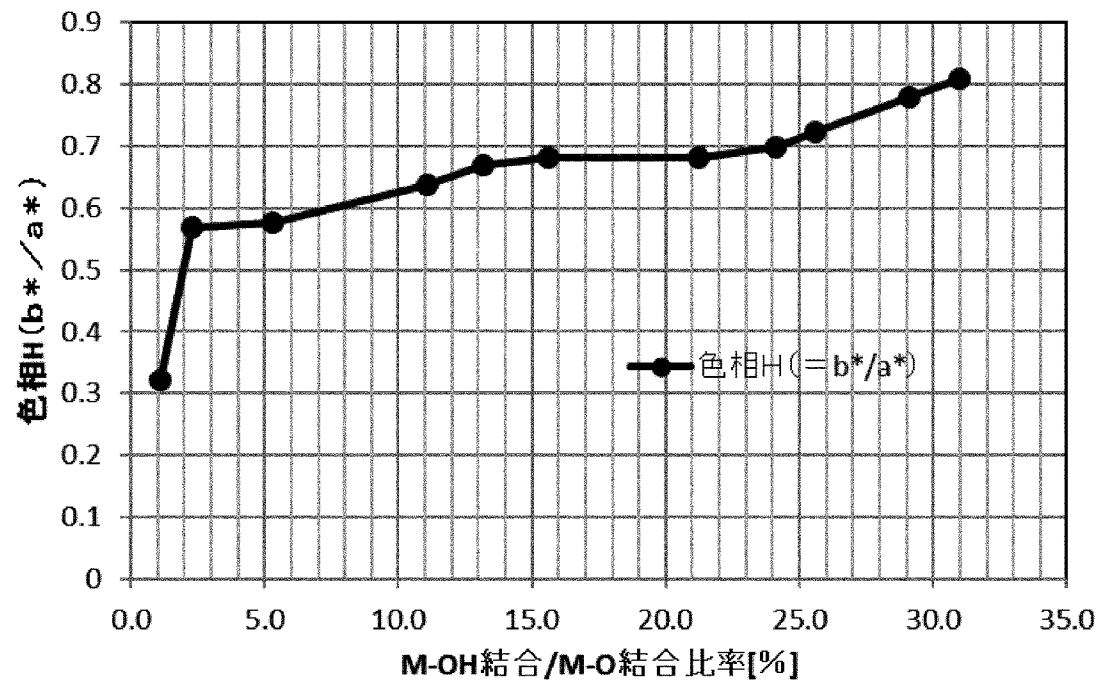
[図14]



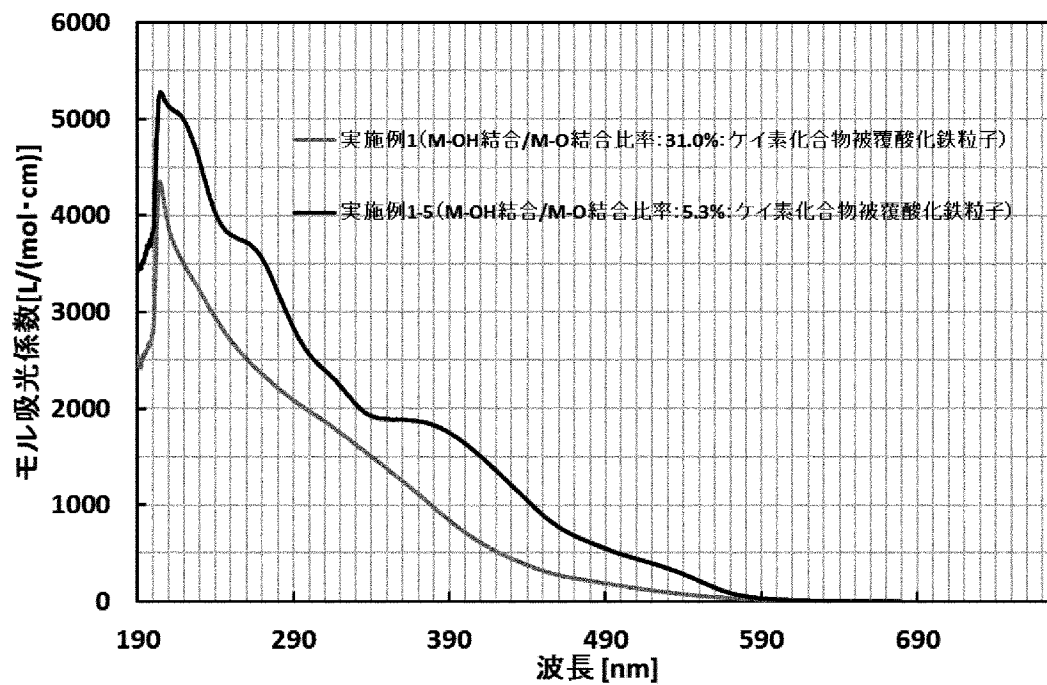
[図15]



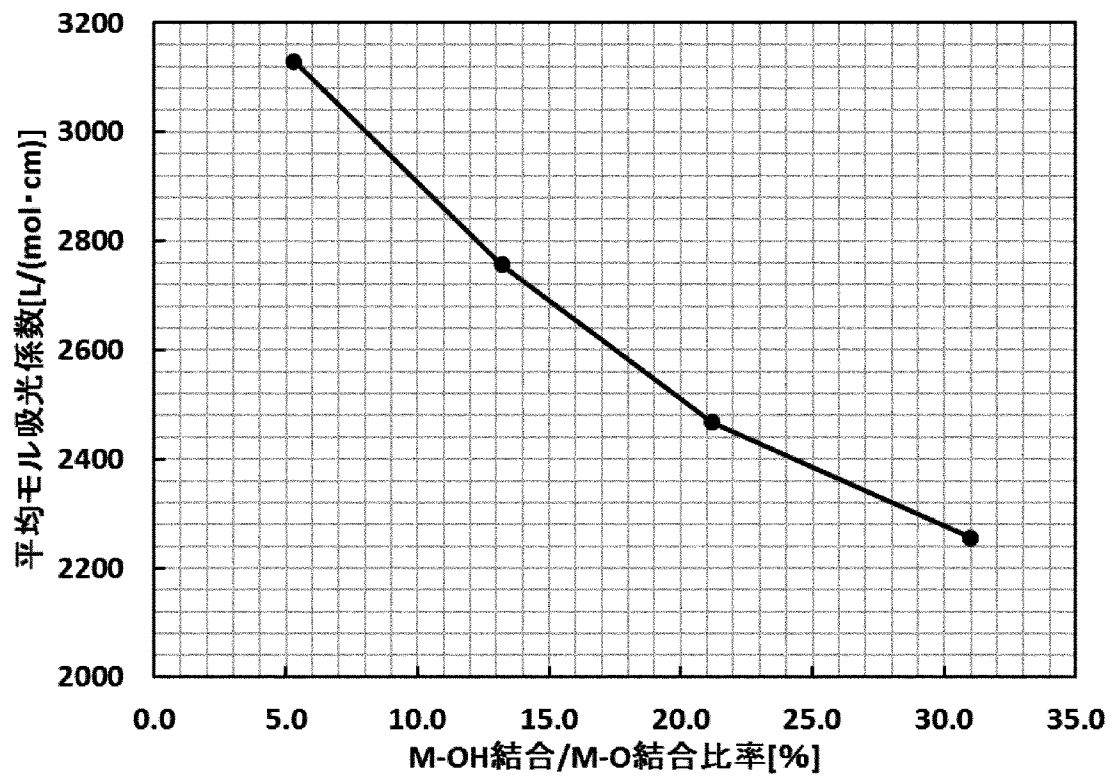
[図16]



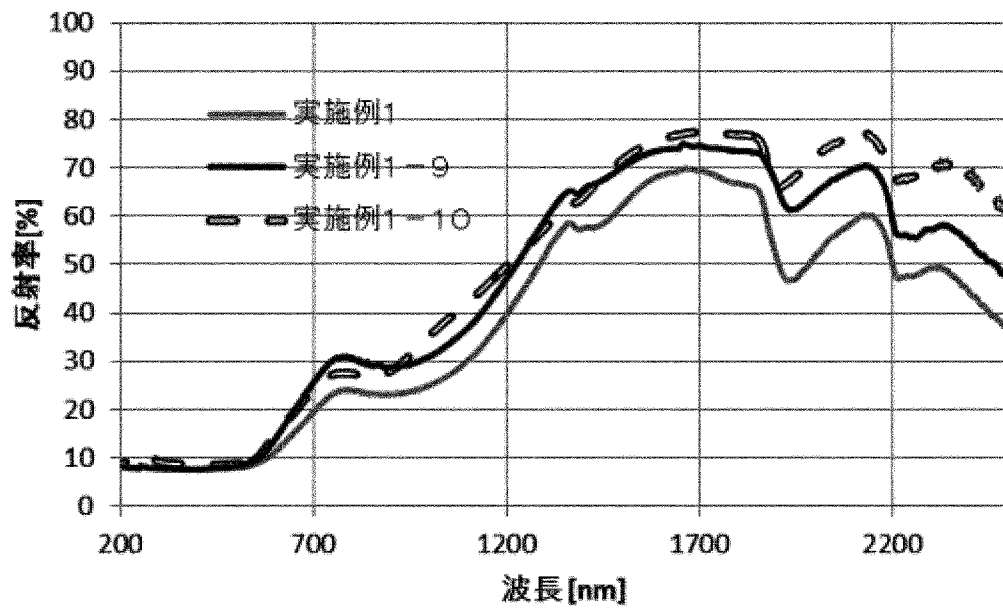
[図17]



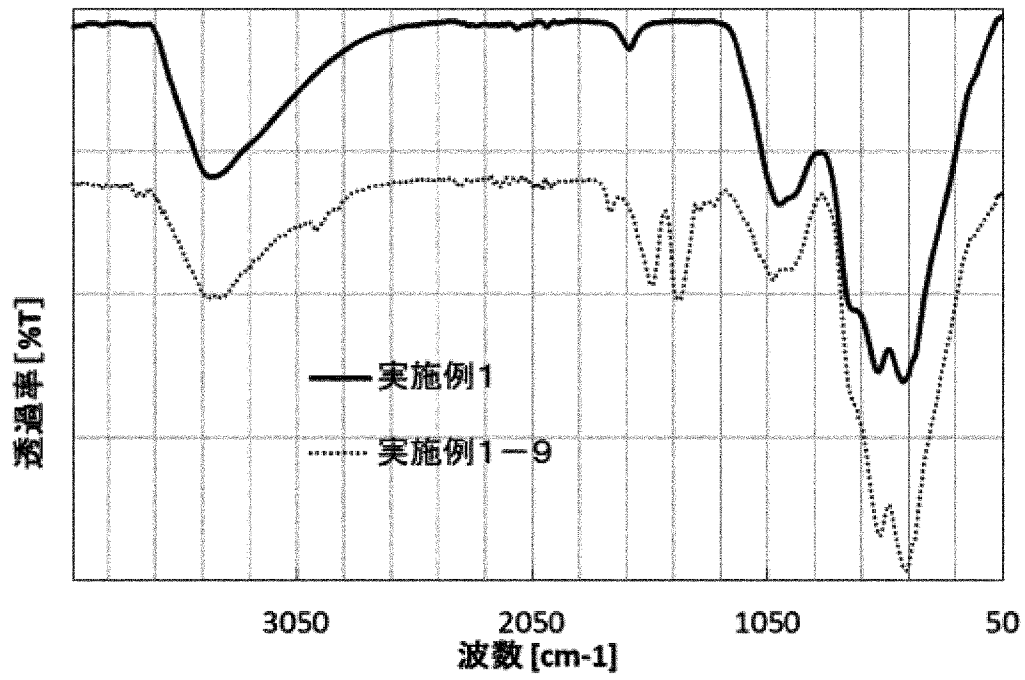
[図18]



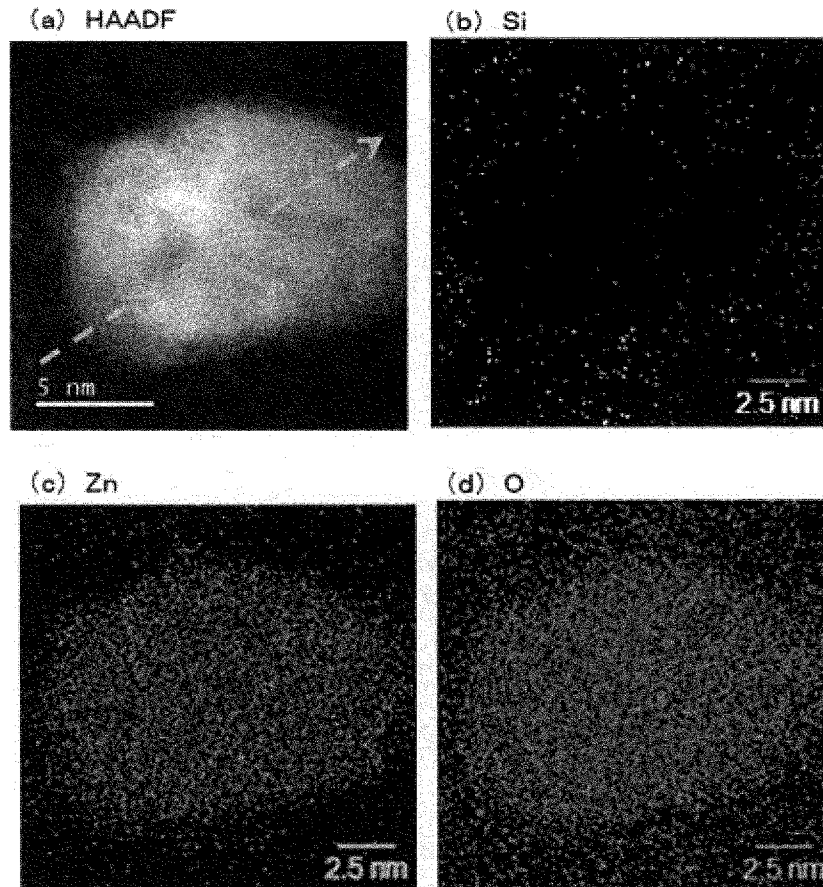
[図19]



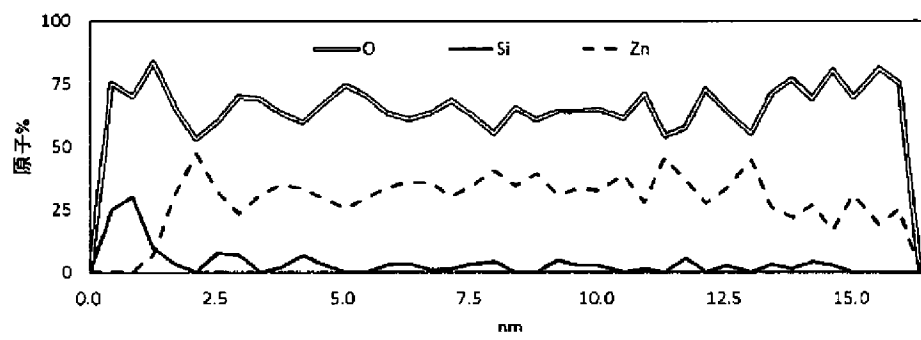
[図20]



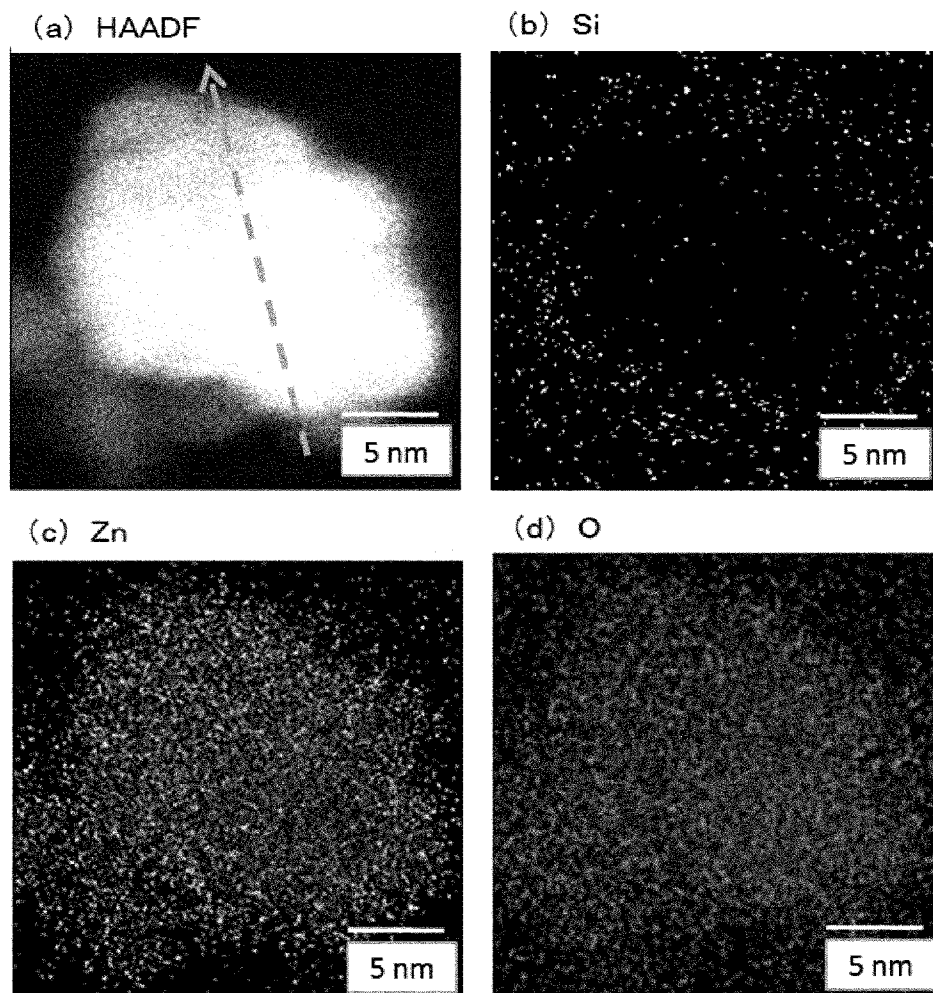
[図21]



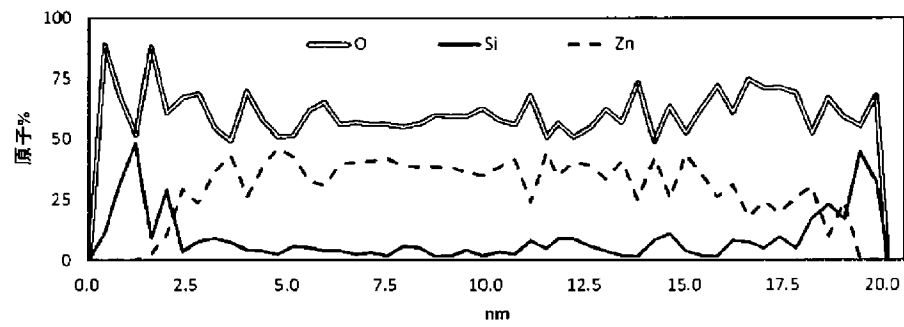
[図22]



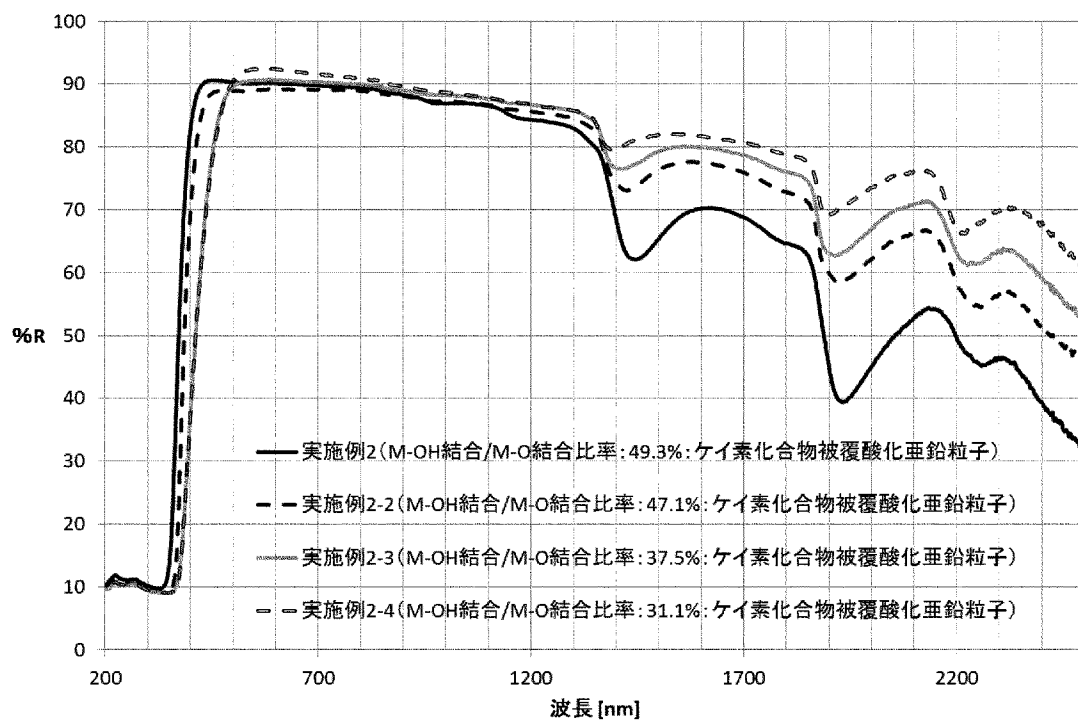
[図23]



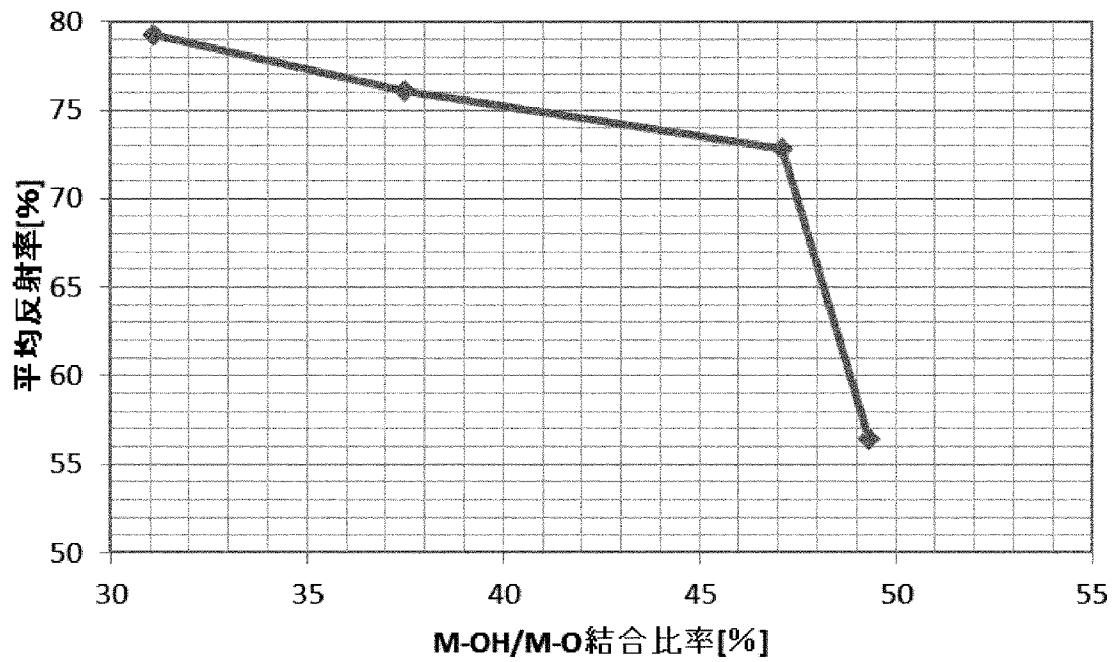
[図24]



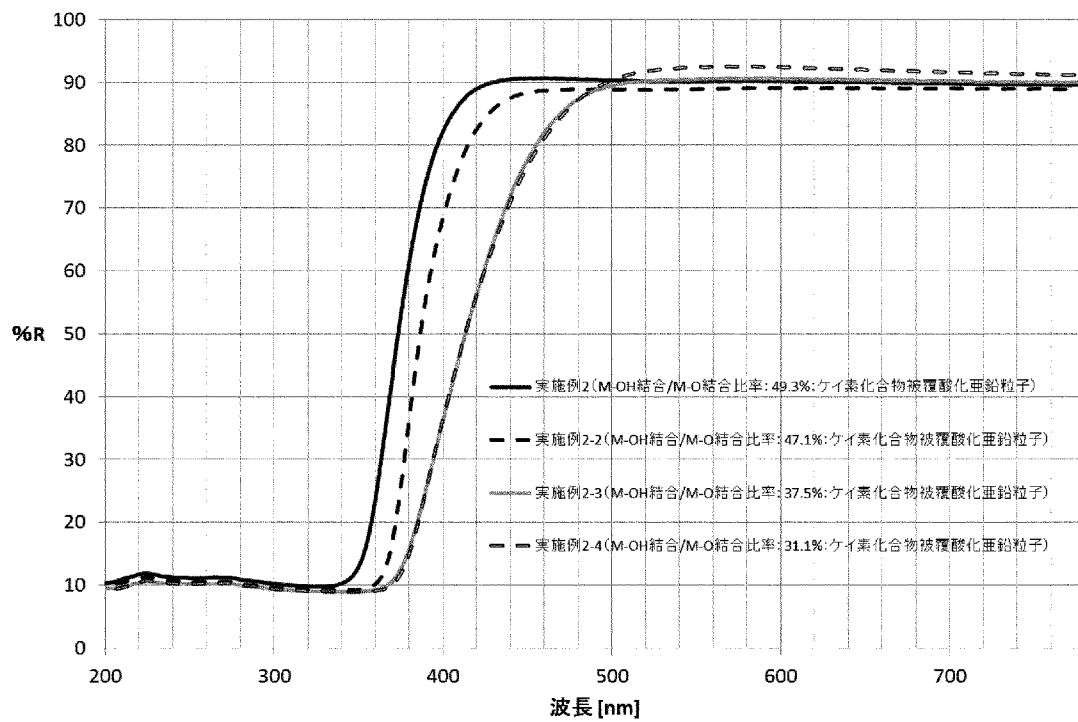
[図25]



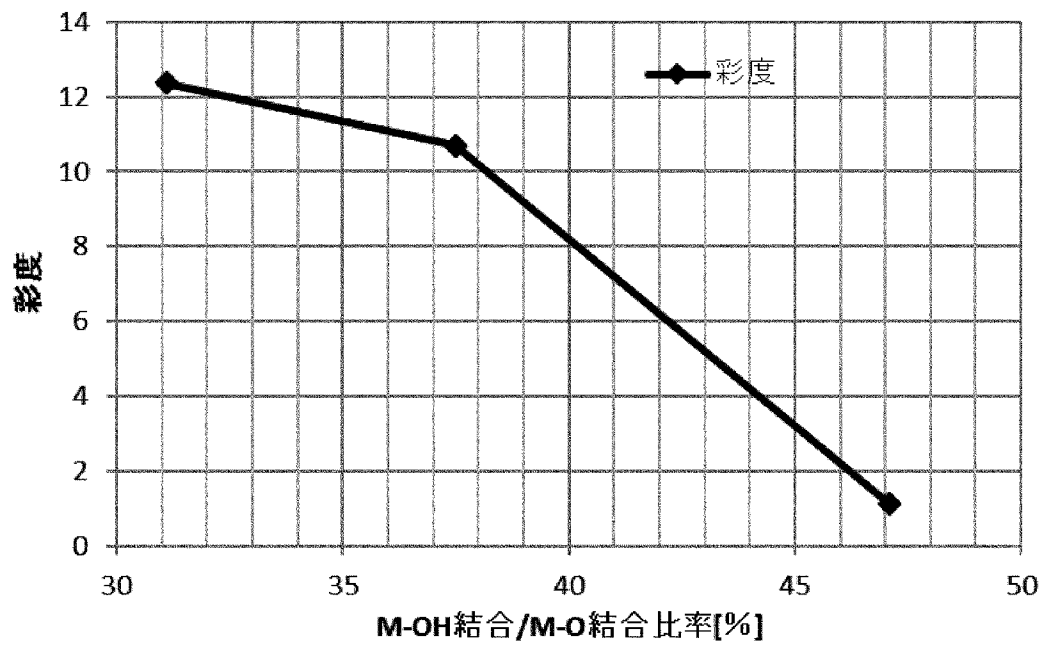
[図26]



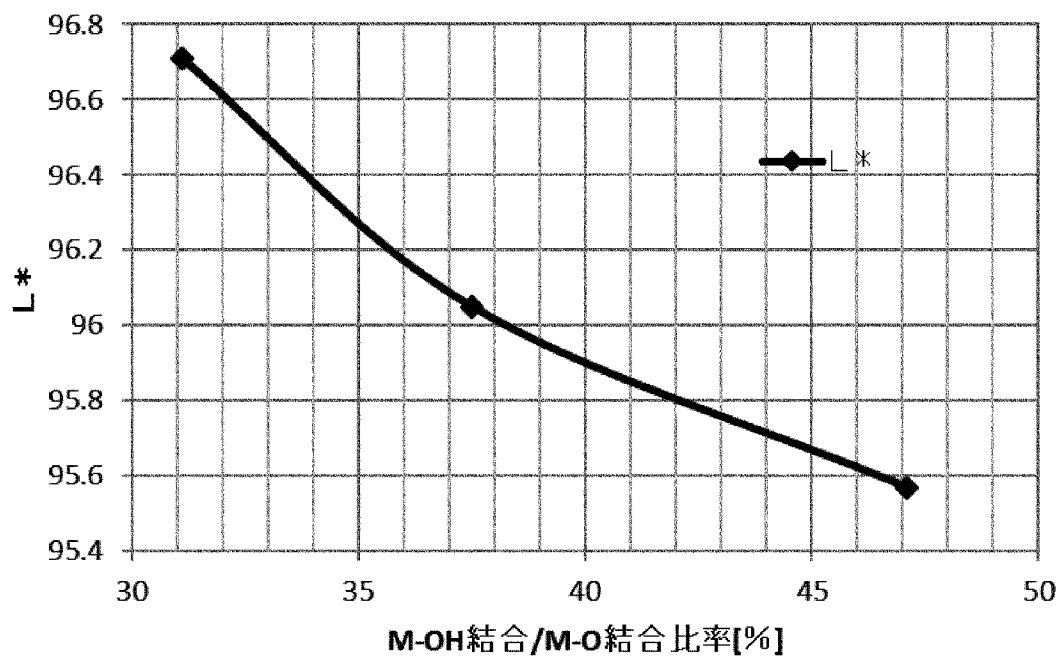
[図27]



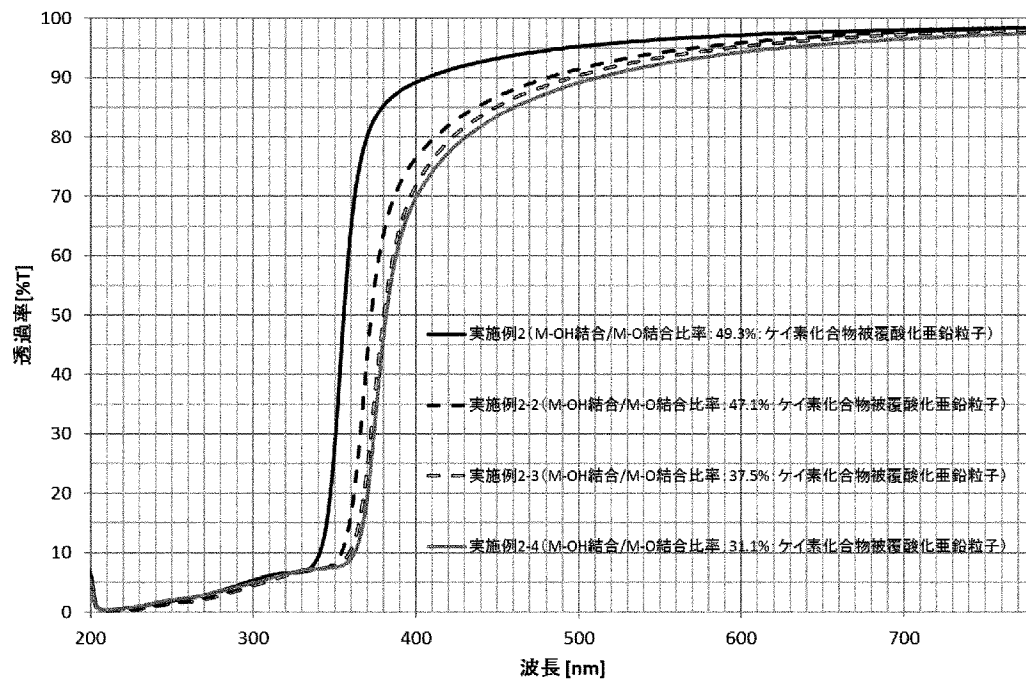
[図28]



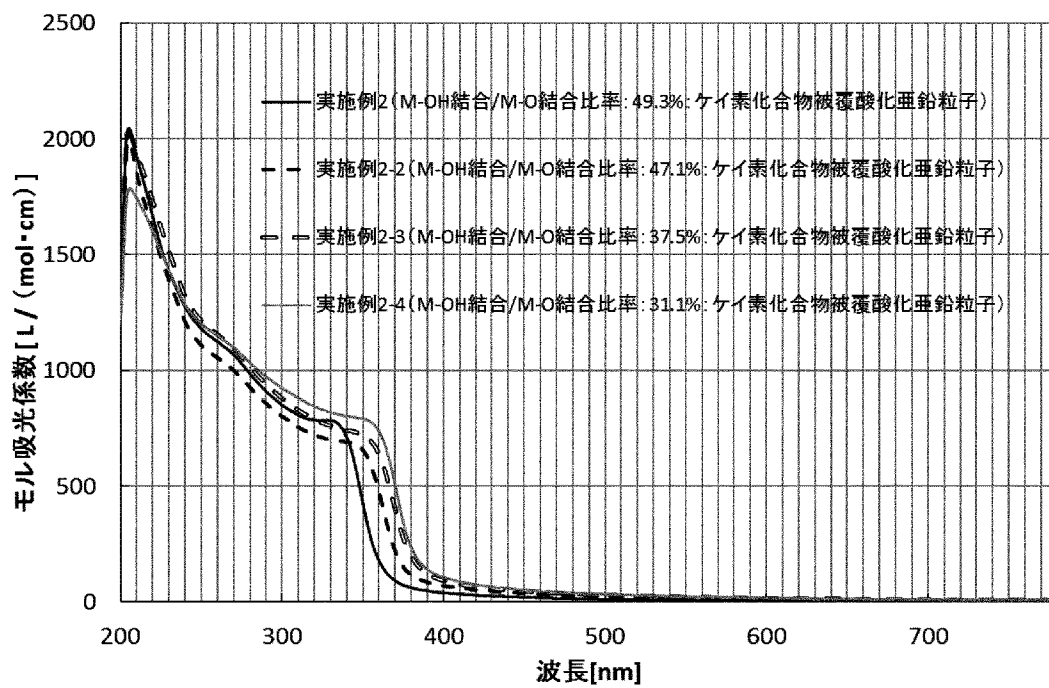
[図29]



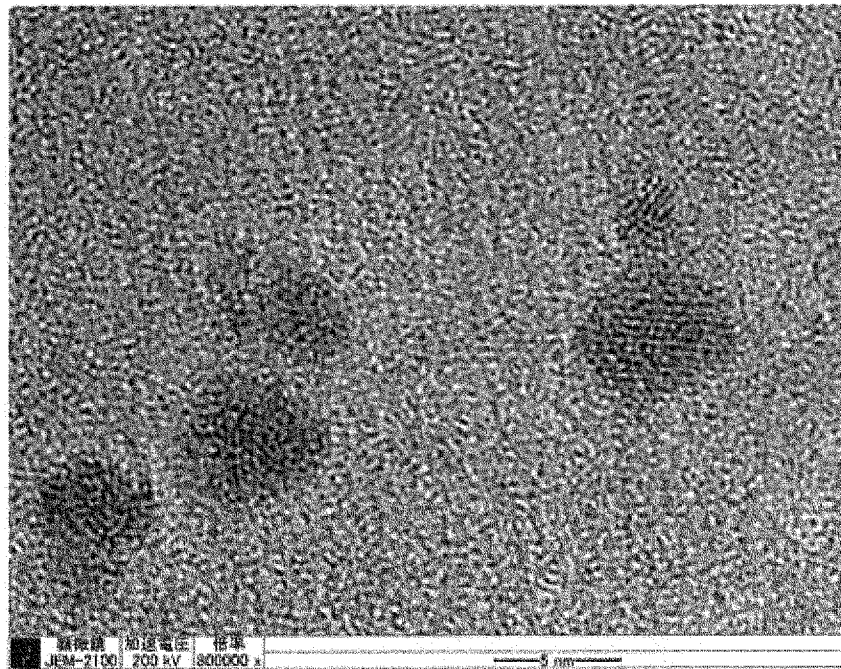
[図30]



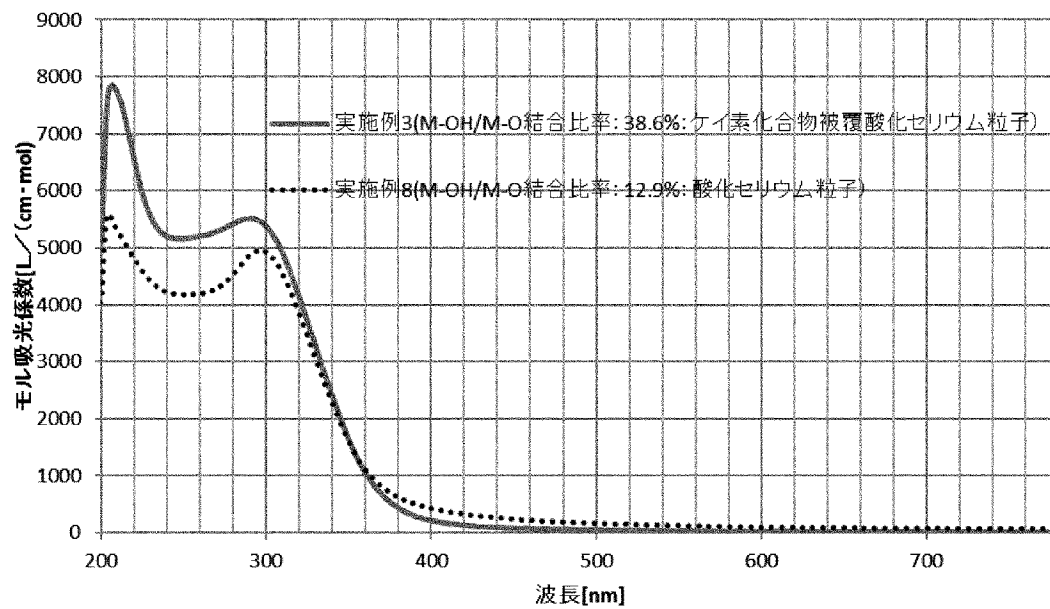
[図31]



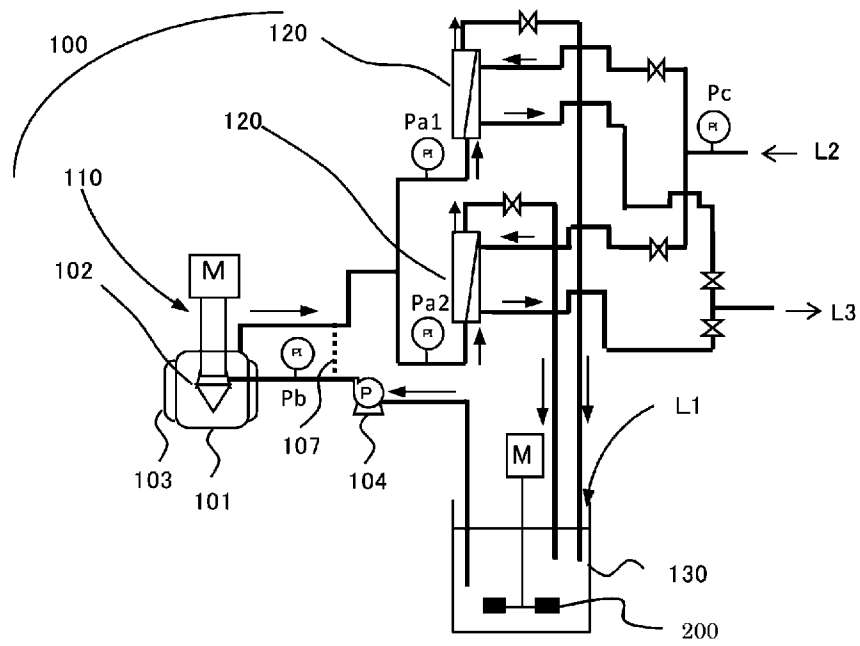
[図32]



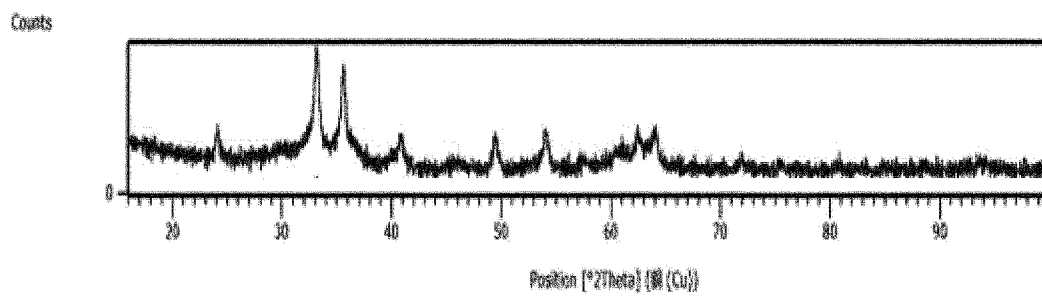
[図33]



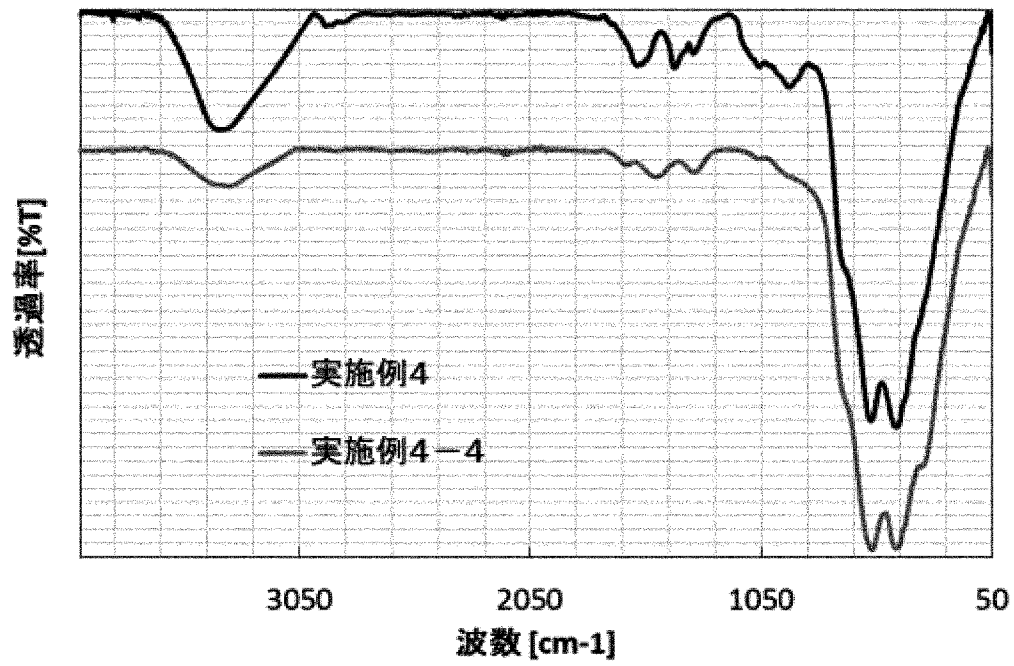
[図34]



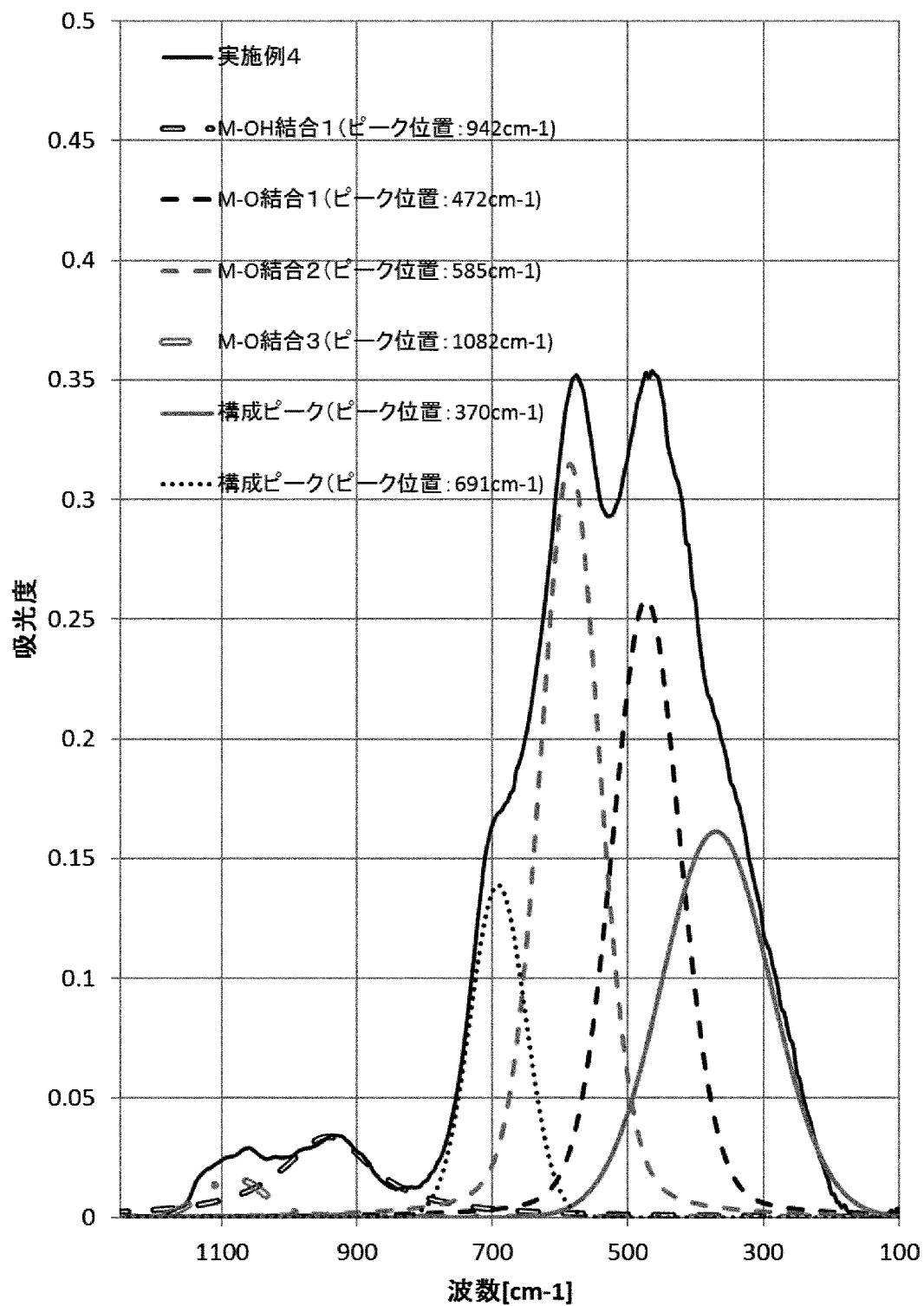
[図35]



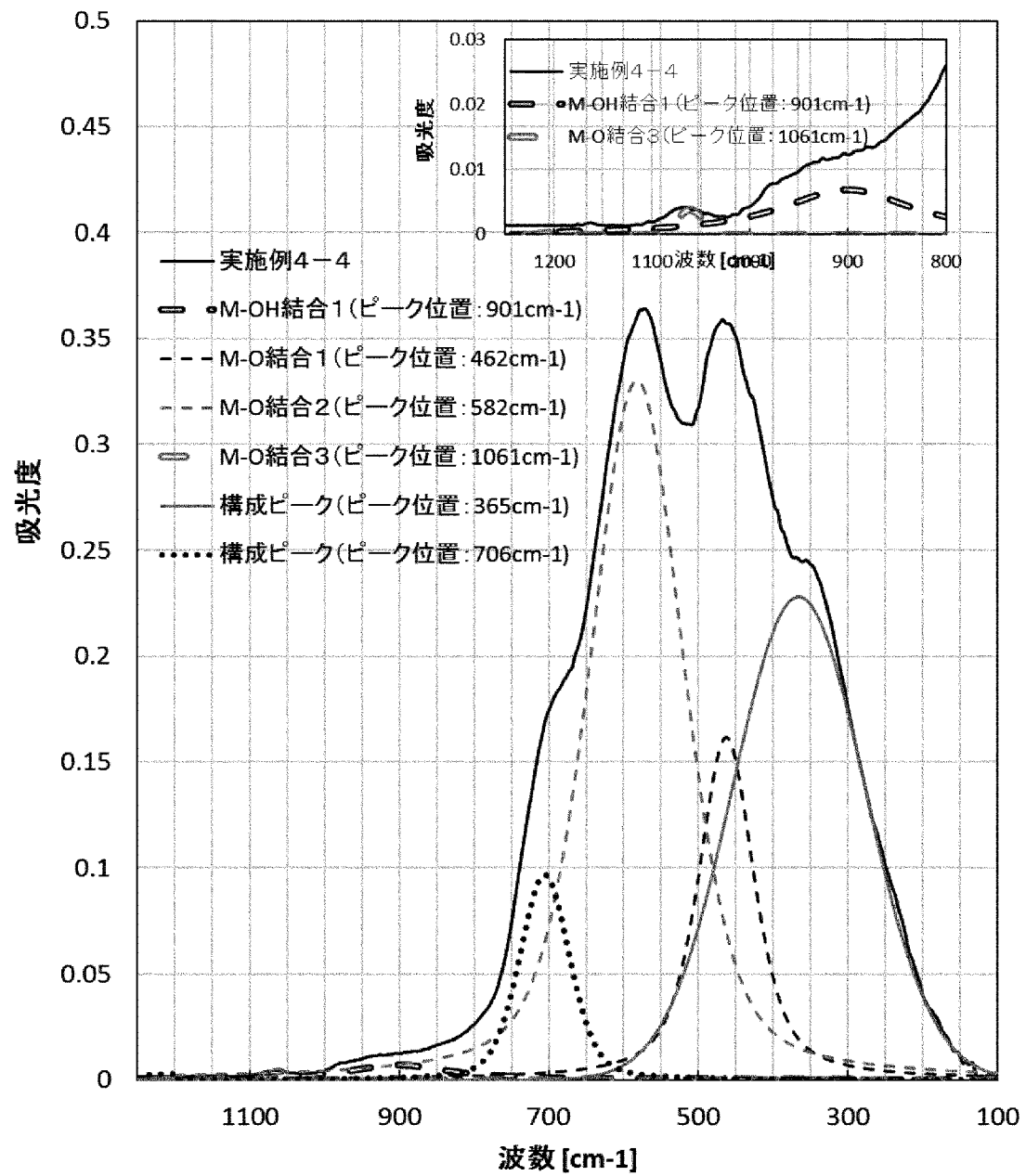
[図36]



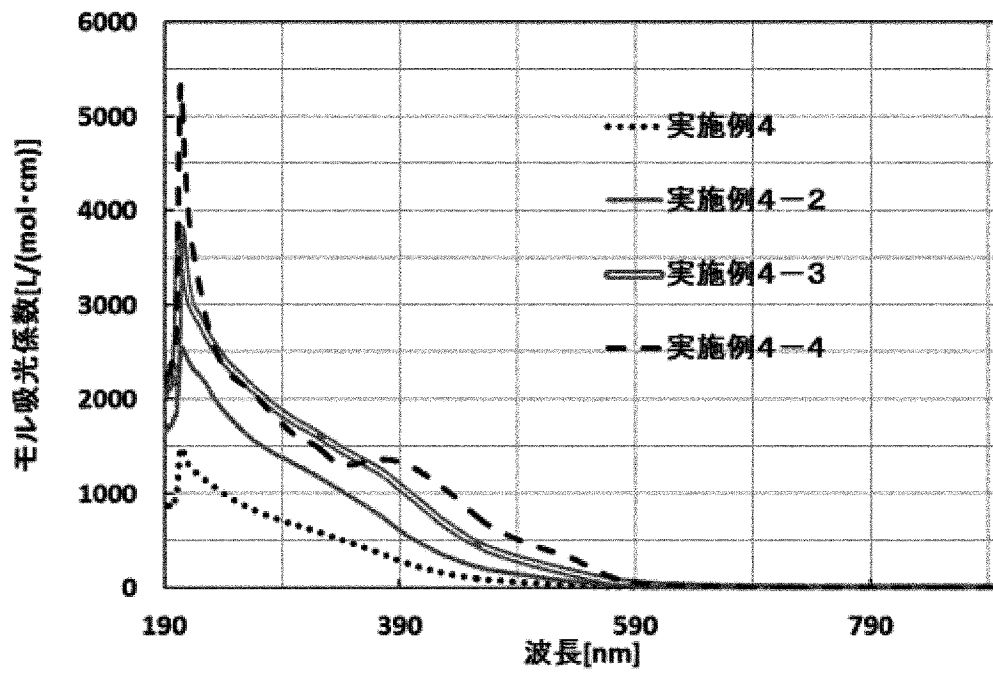
[図37]



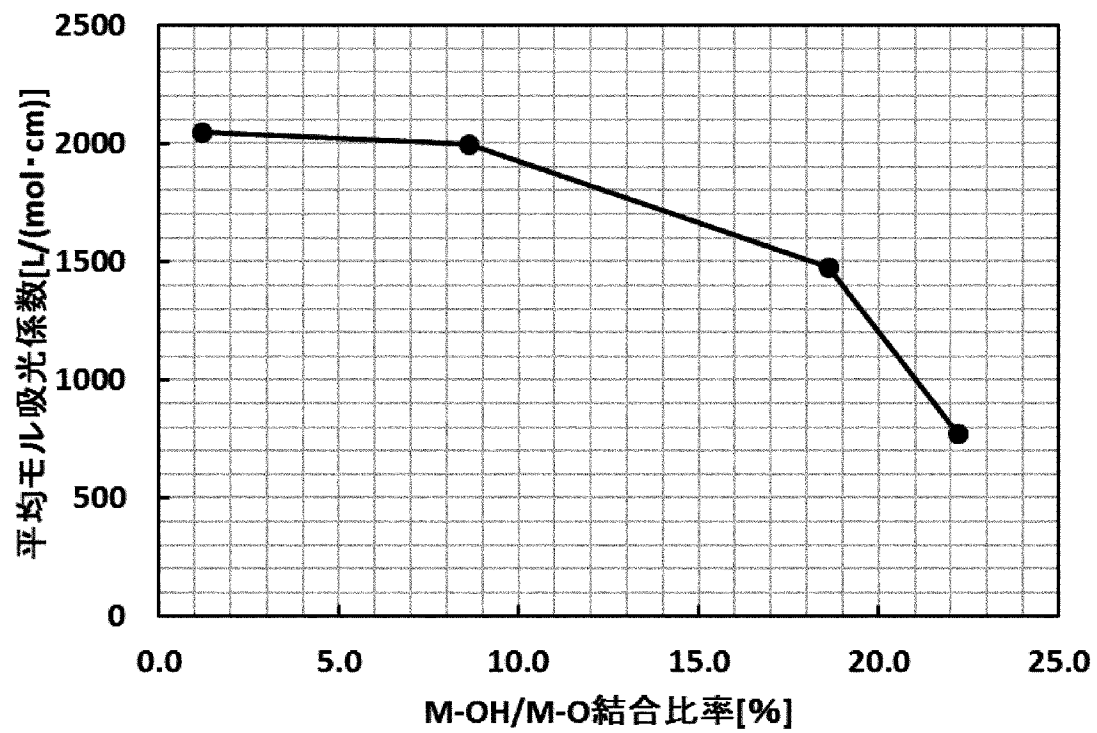
[図38]



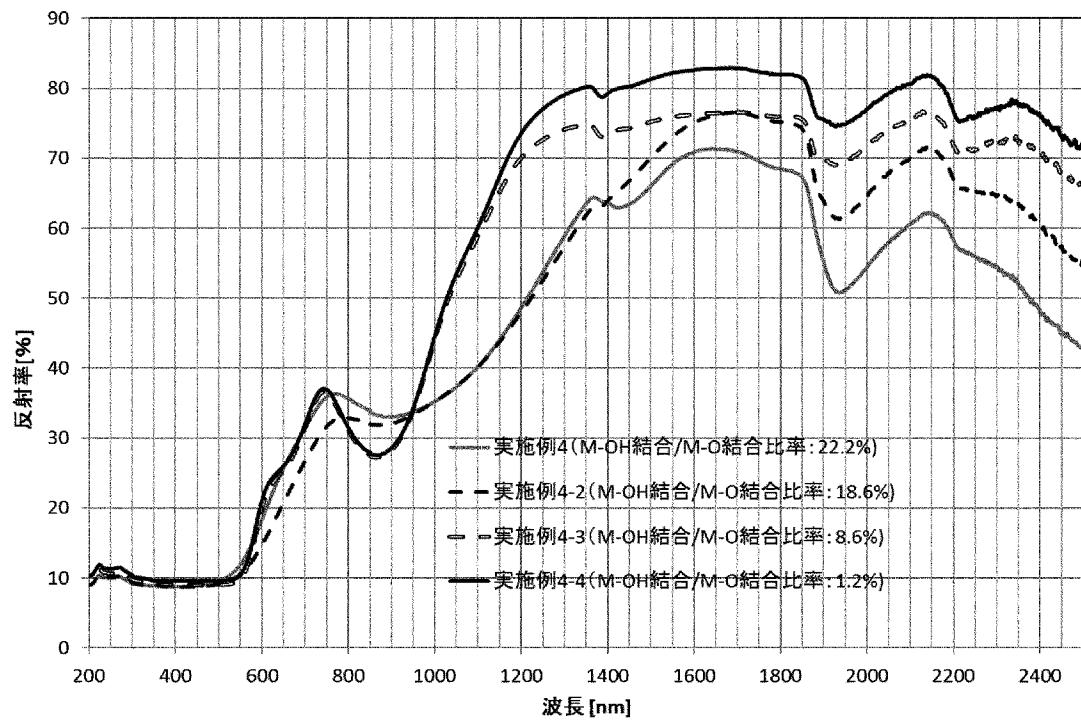
[図39]



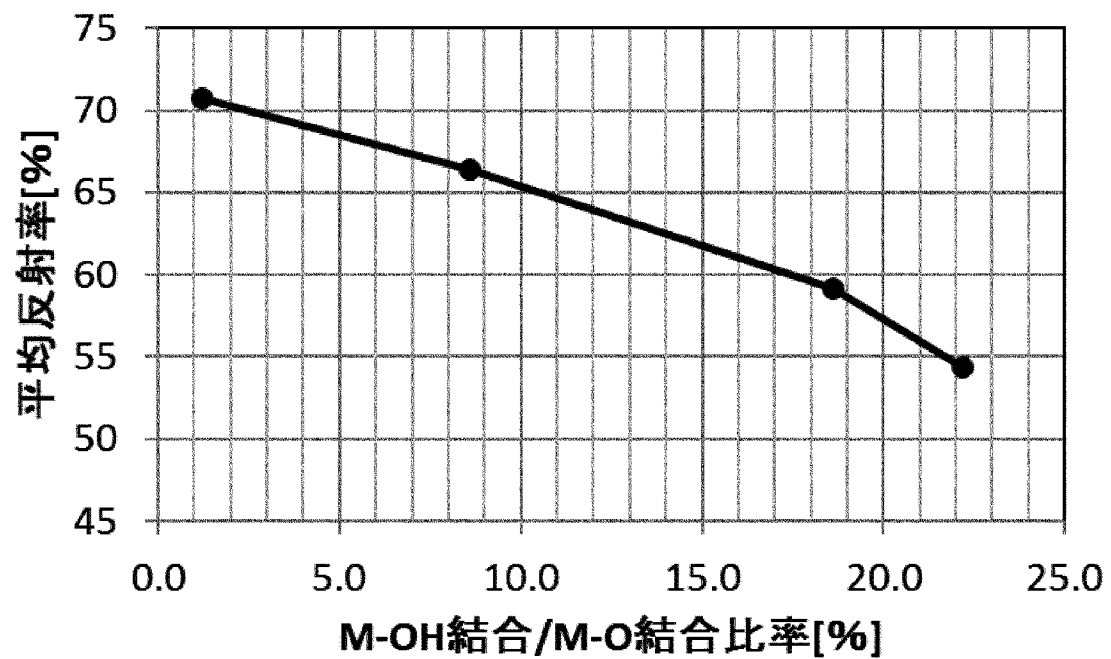
[図40]



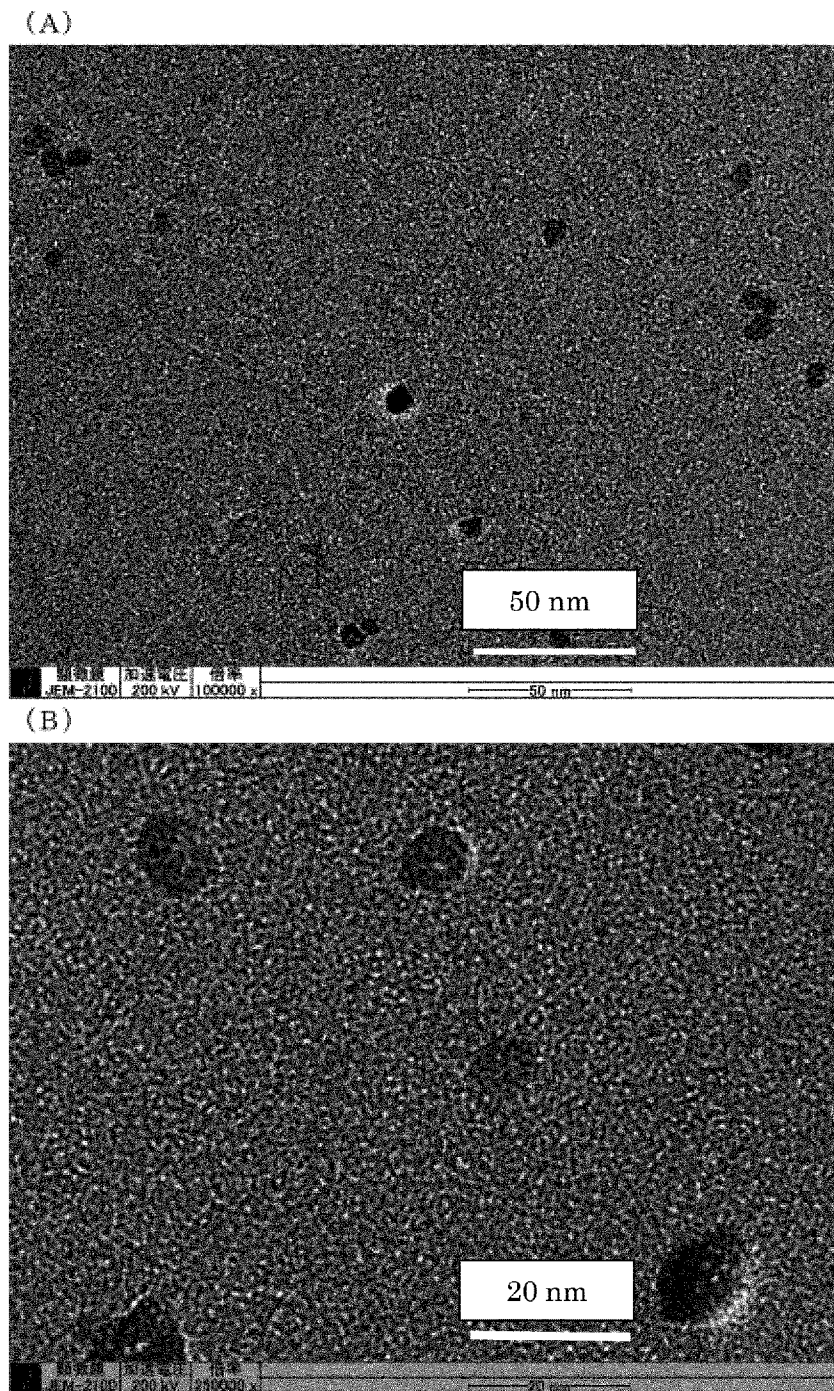
[図41]



[図42]

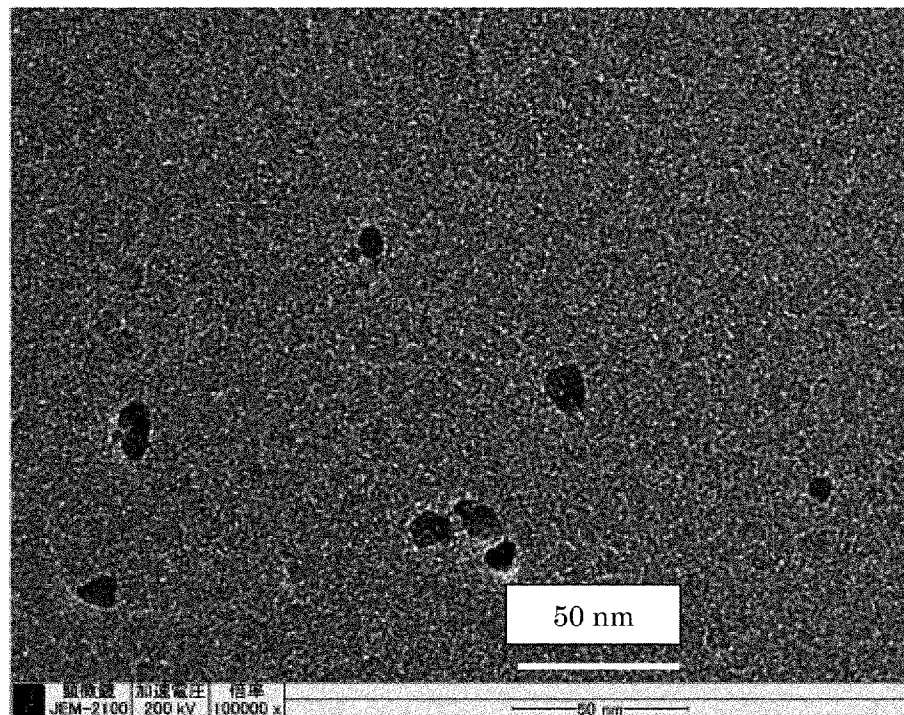


[図43]

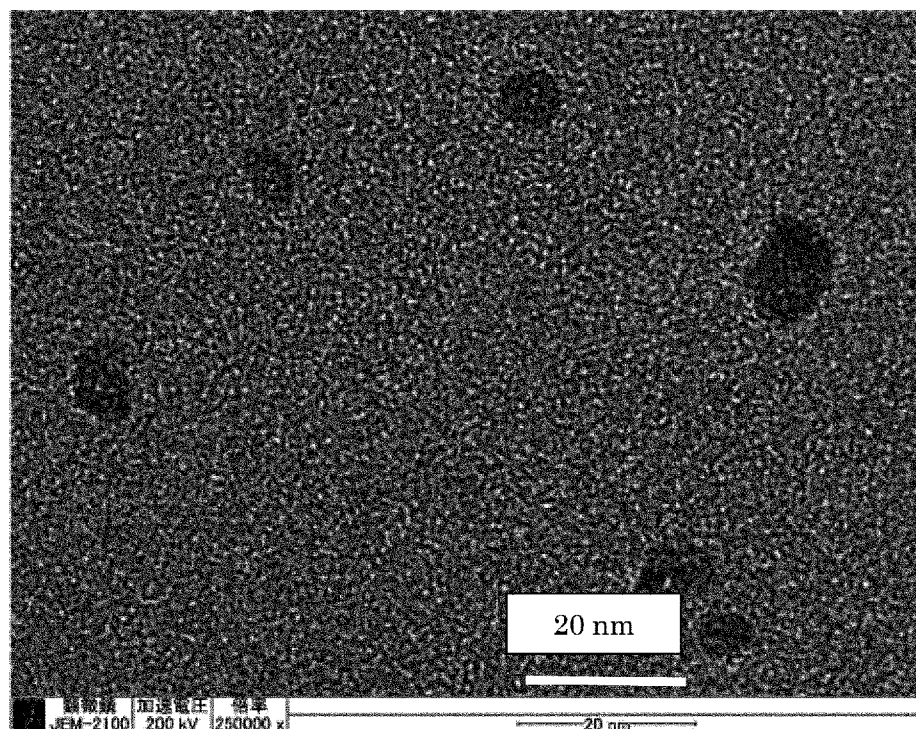


[図44]

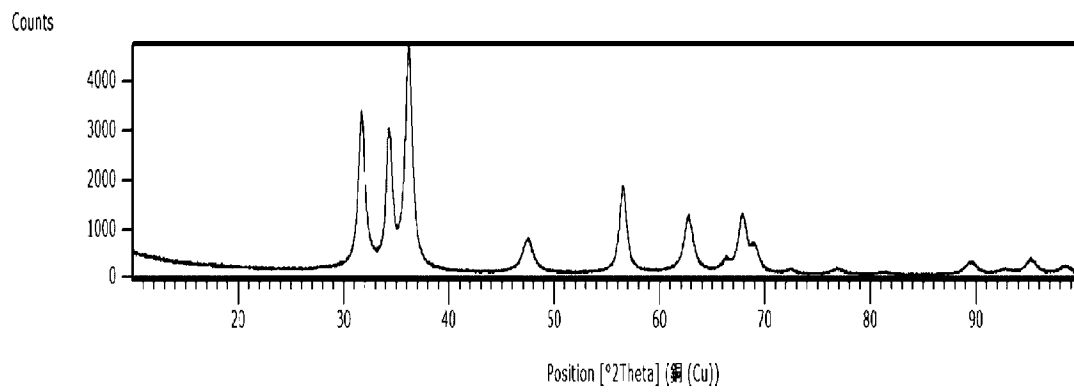
(A)



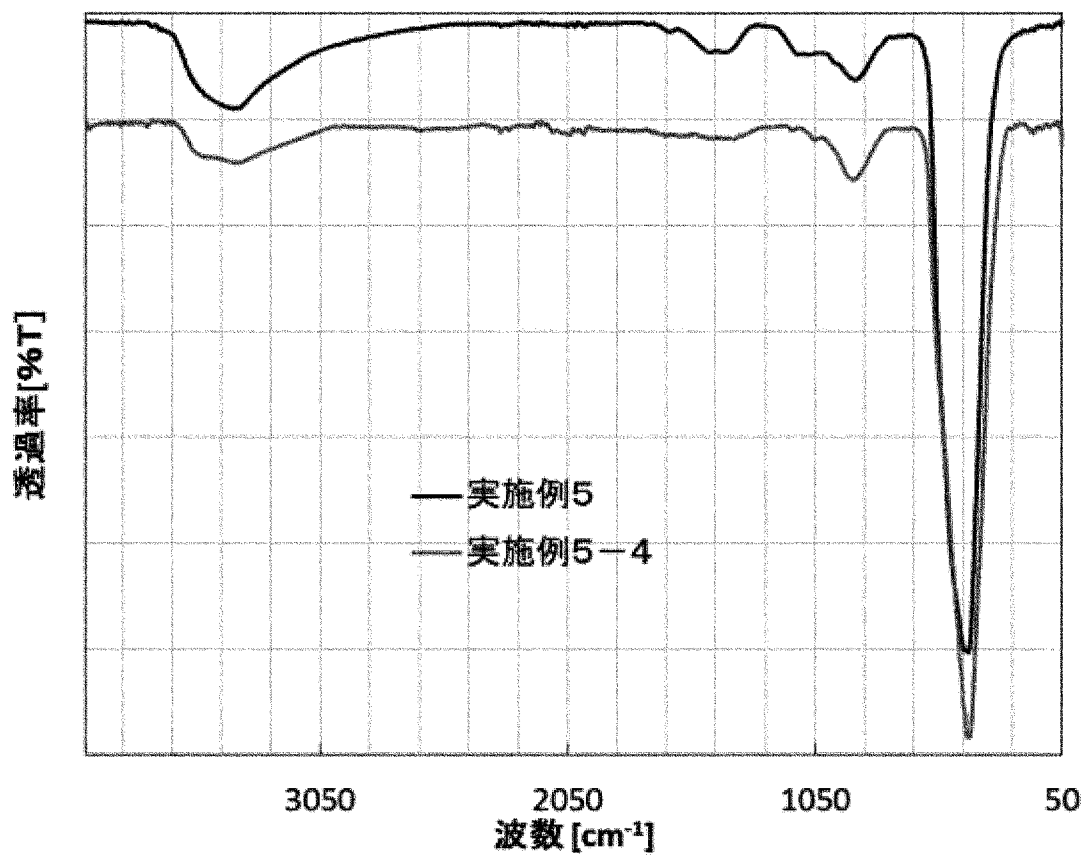
(B)



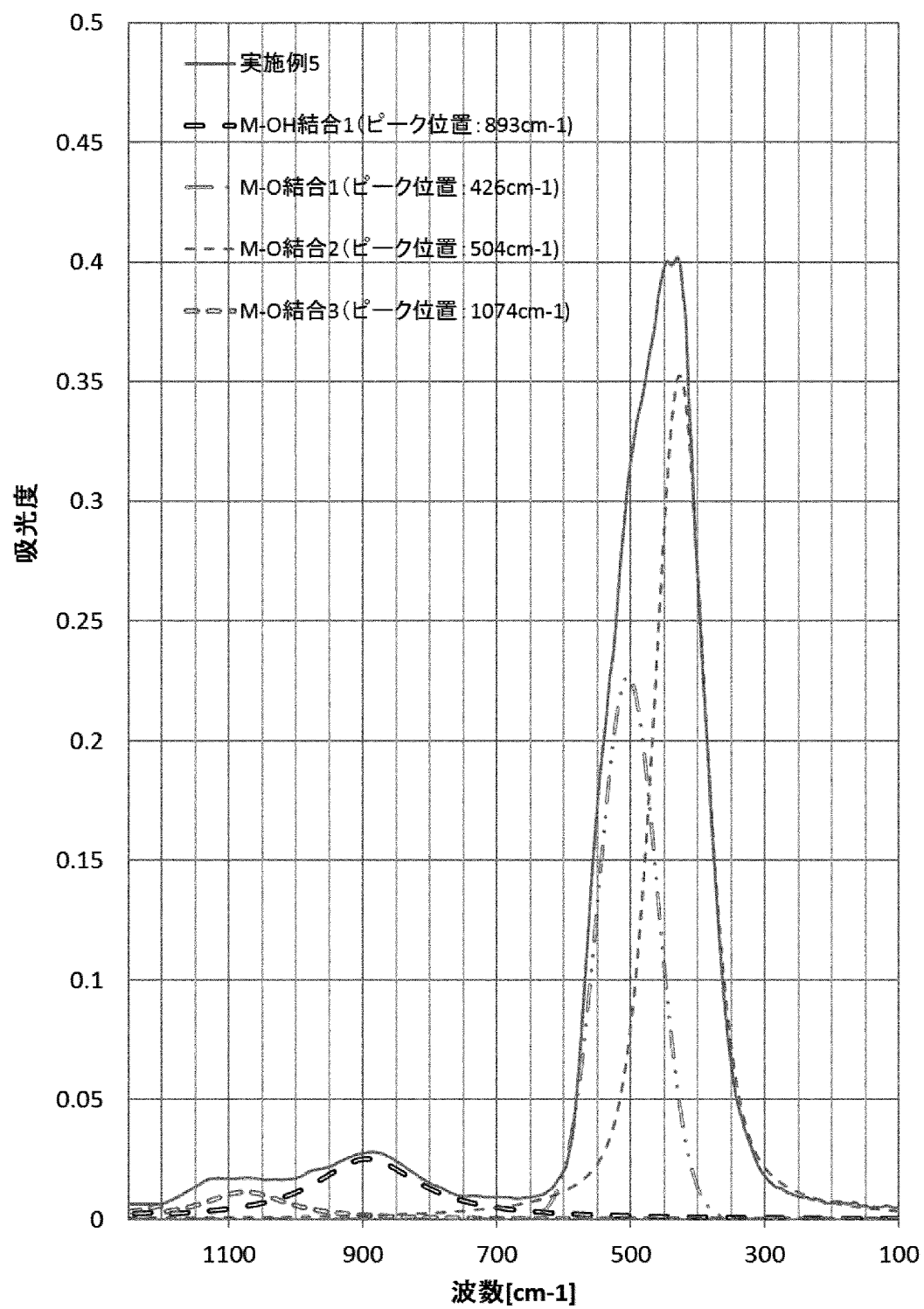
[図45]



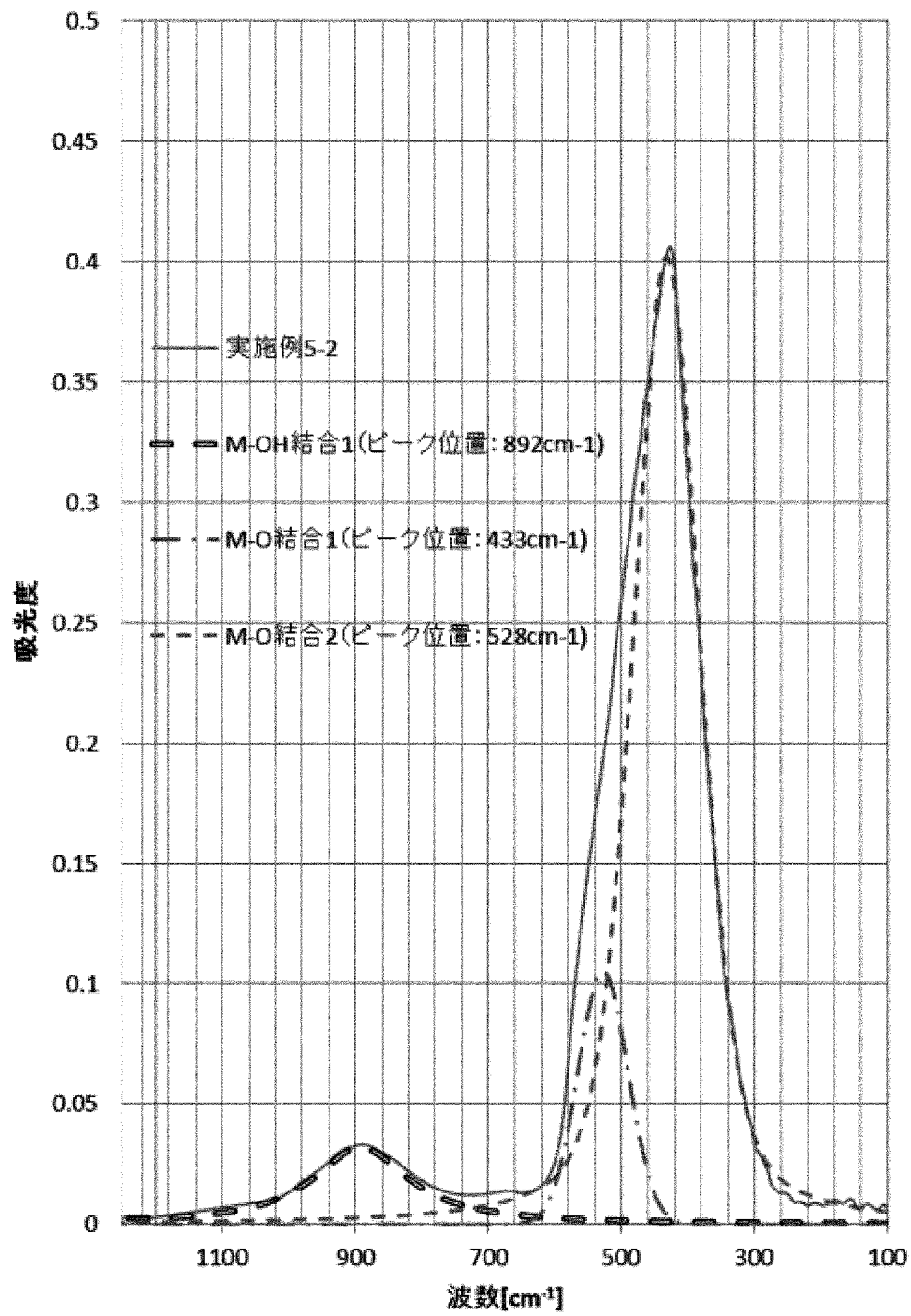
[図46]



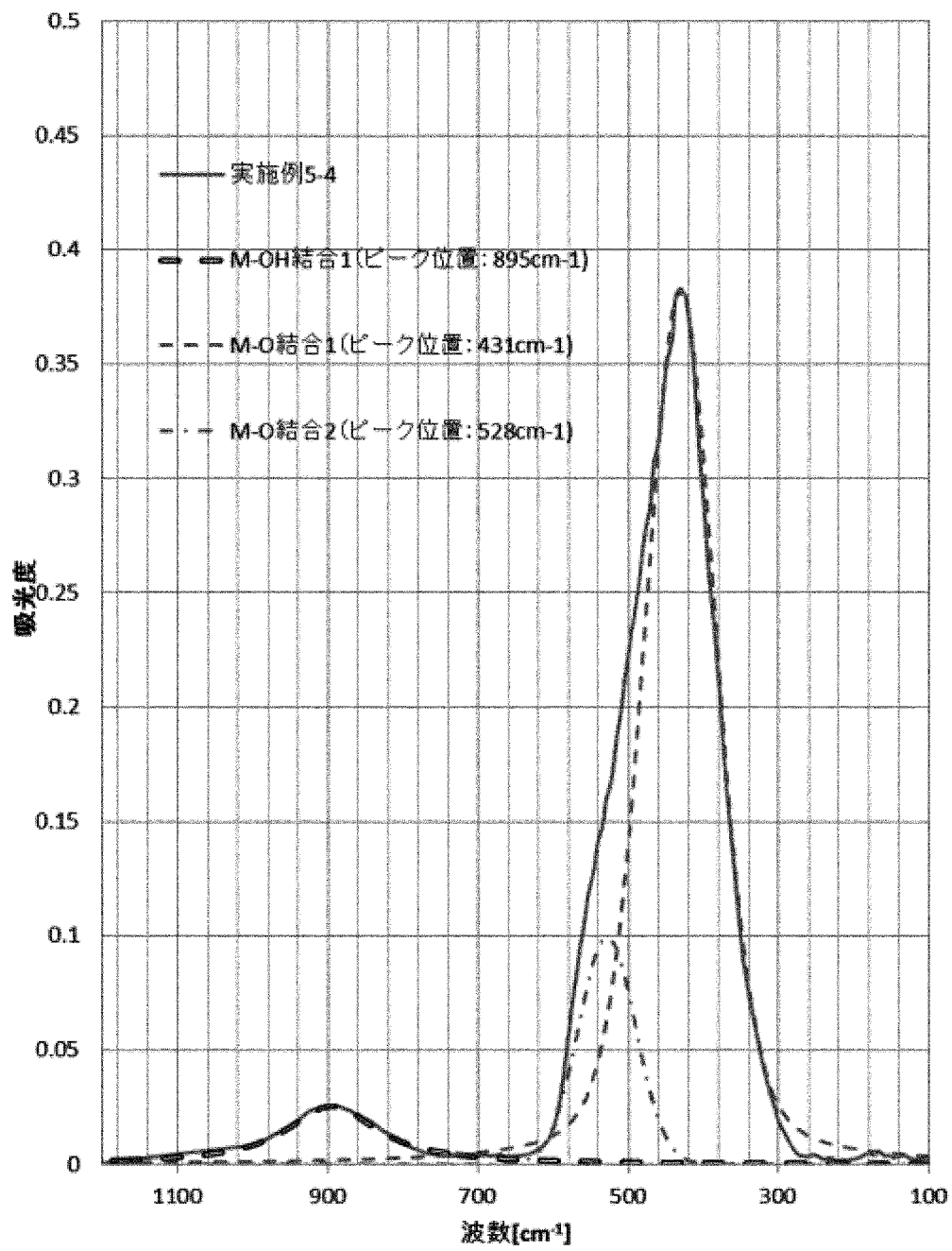
[図47]



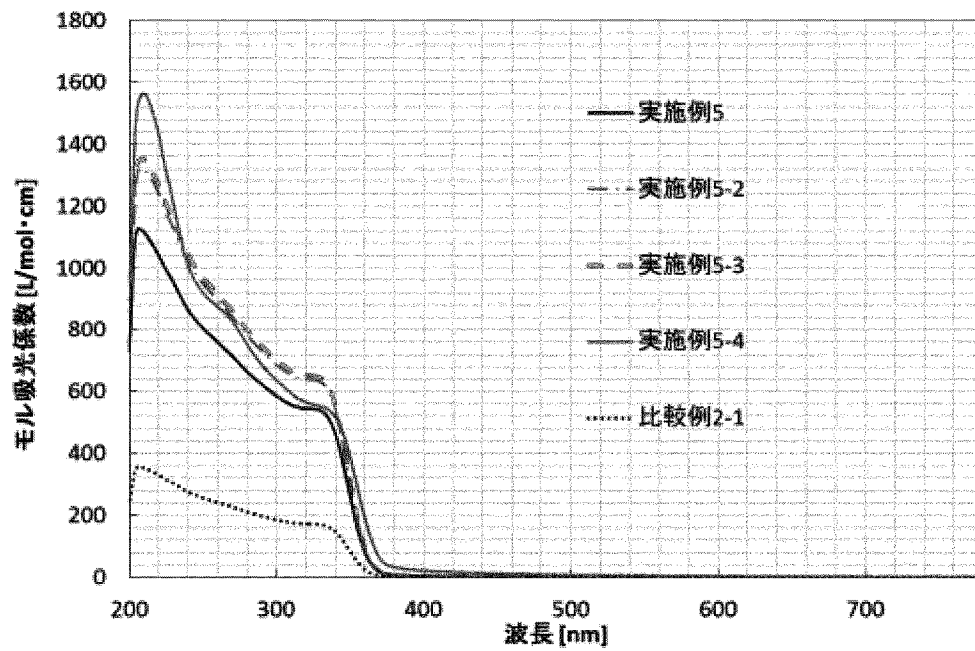
[図48]



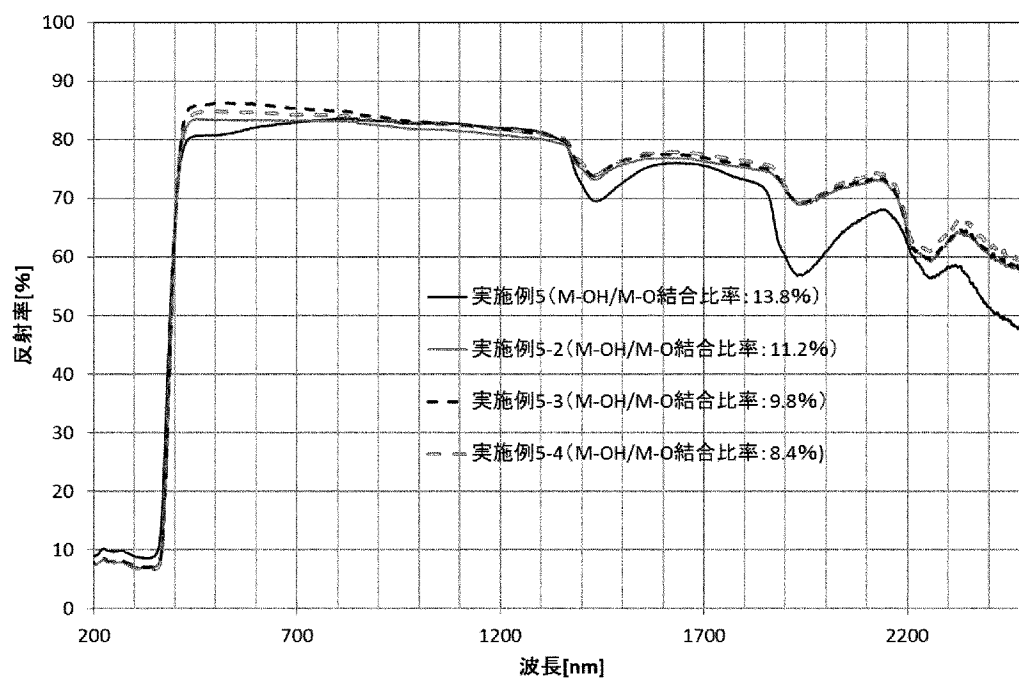
[図49]



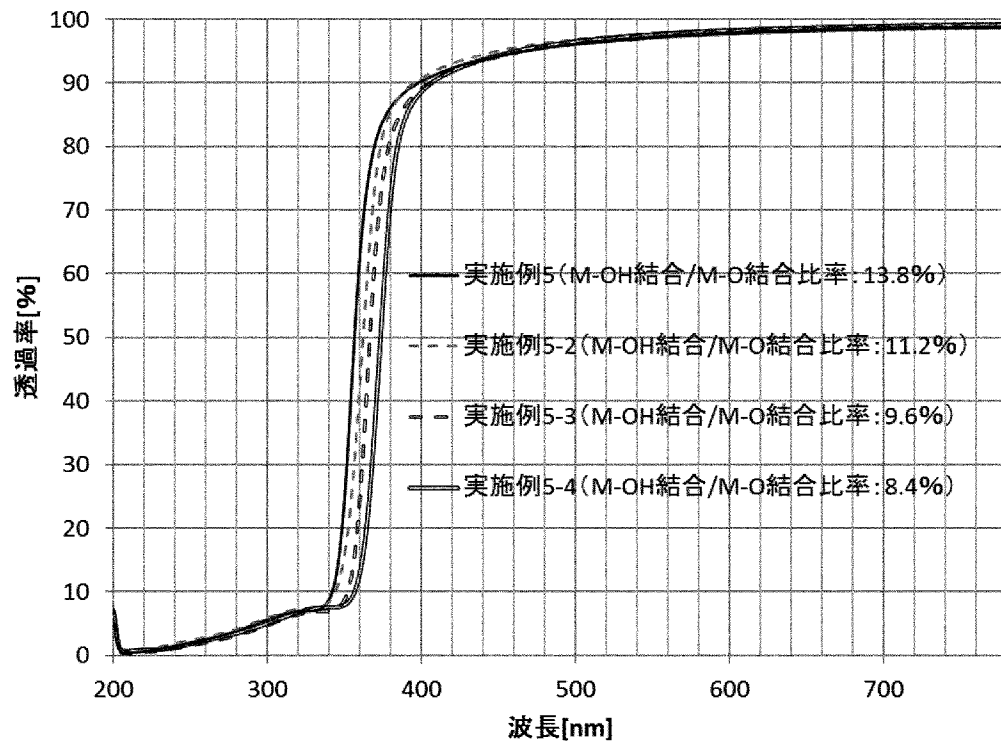
[図50]



[図51]

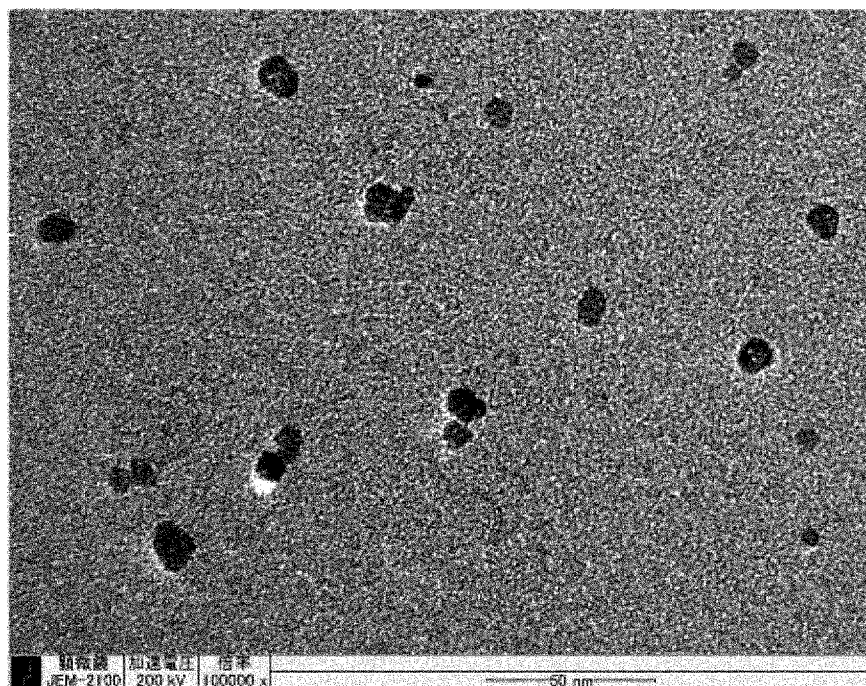


[図52]

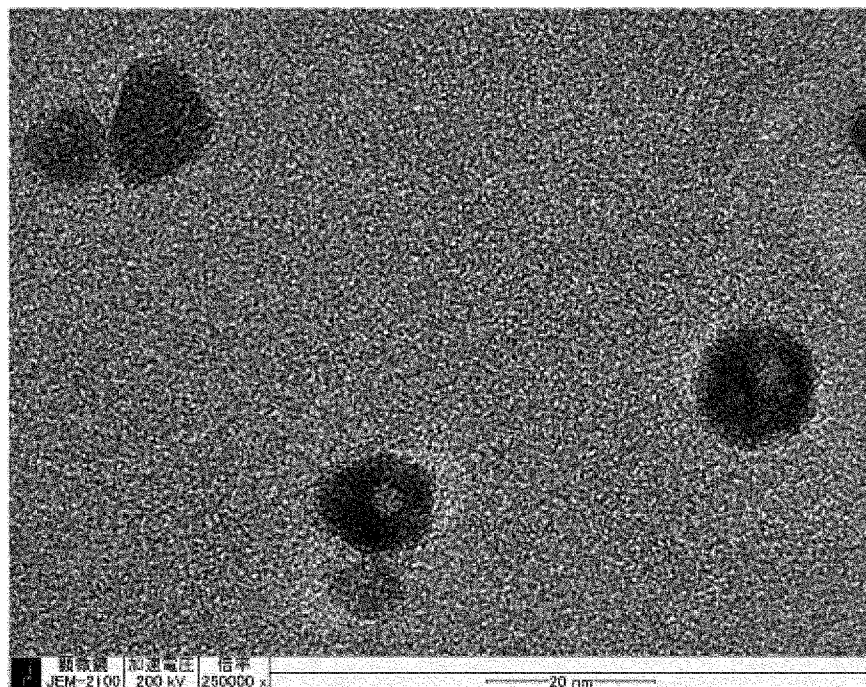


[図53]

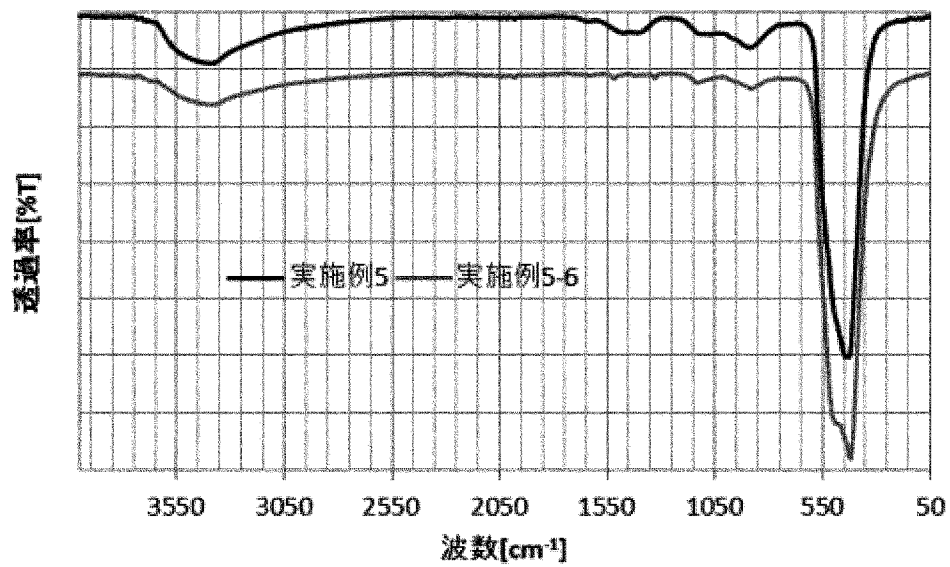
(A)



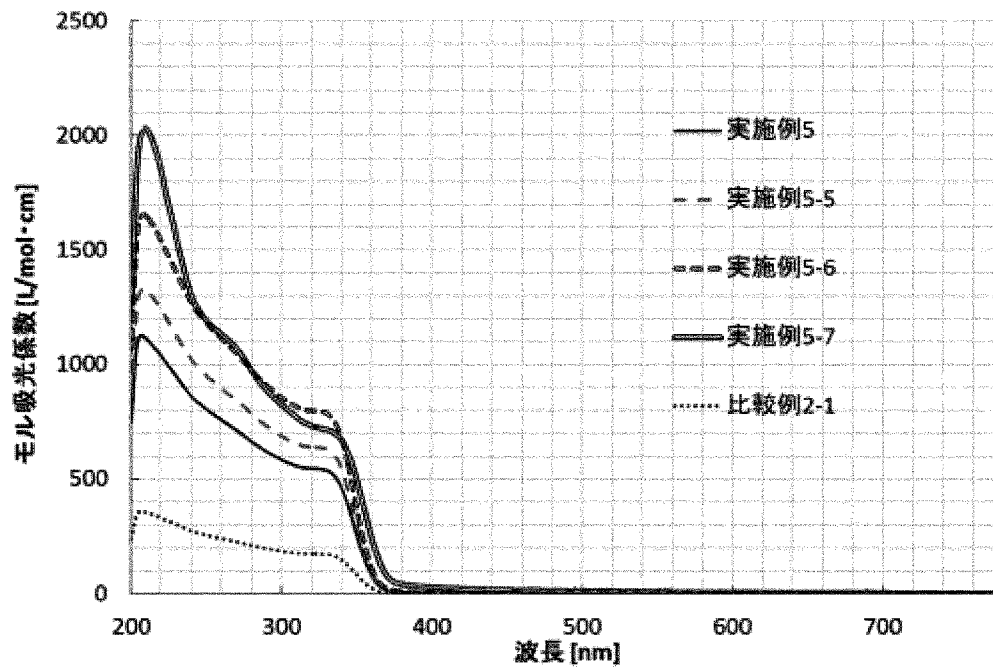
(B)



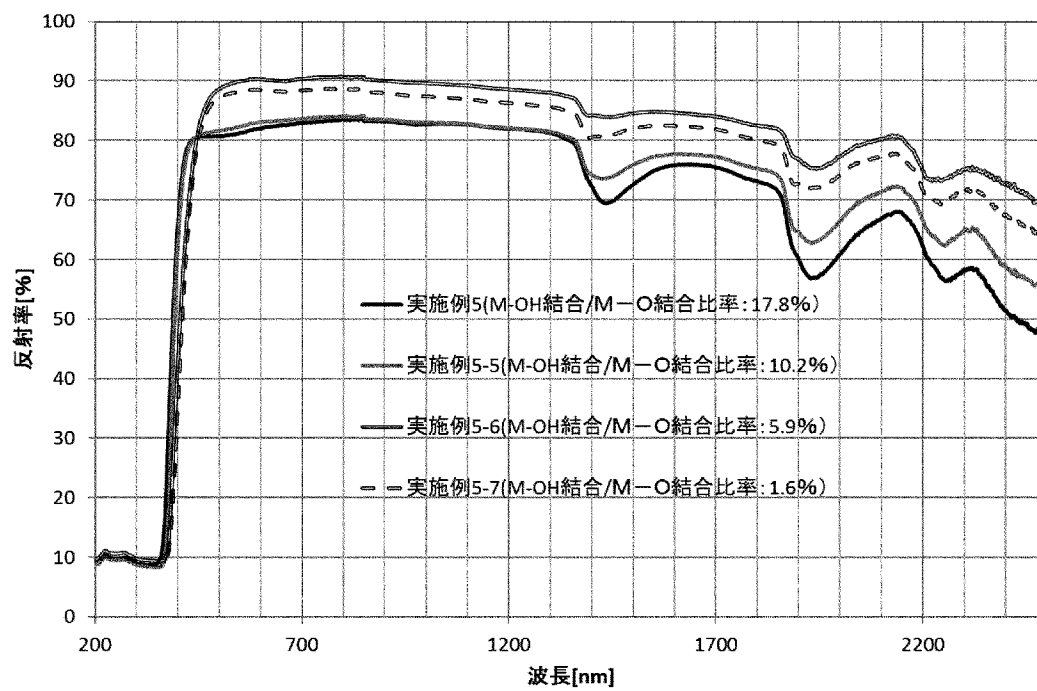
[図54]



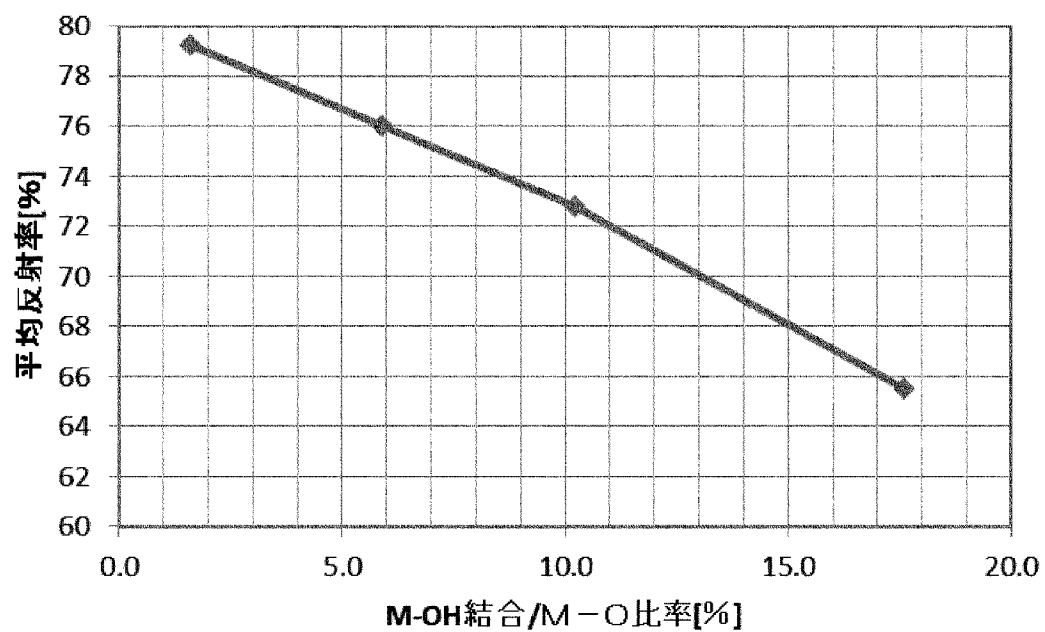
[図55]



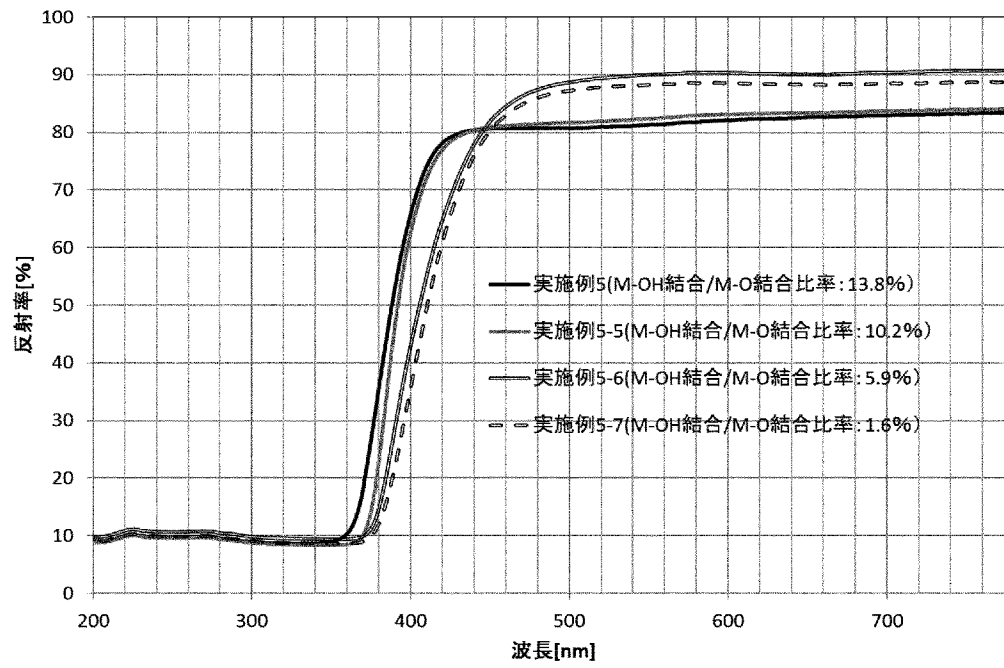
[図56]



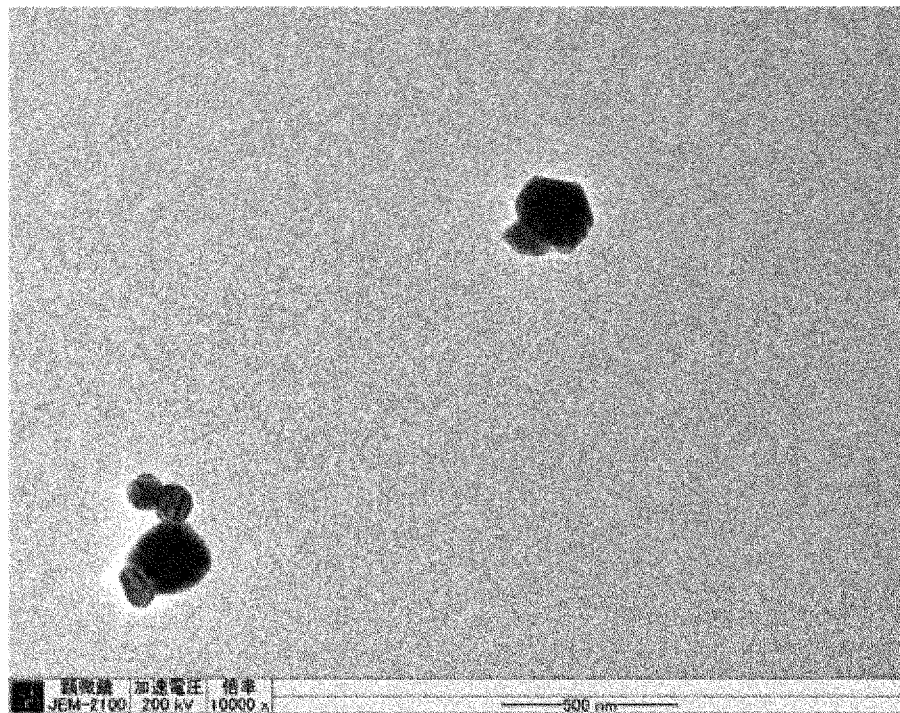
[図57]



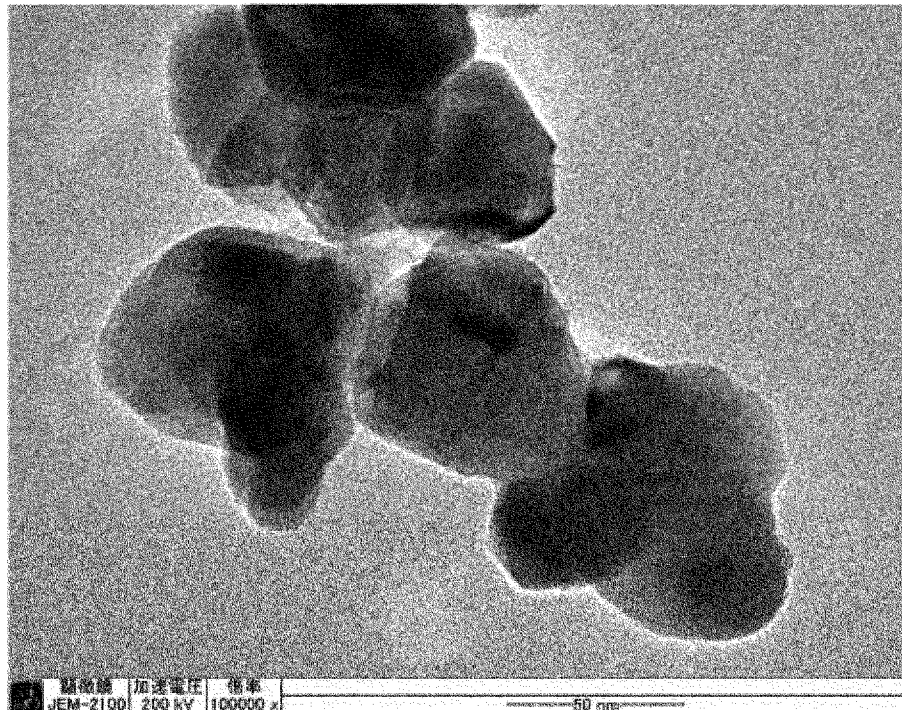
[図58]



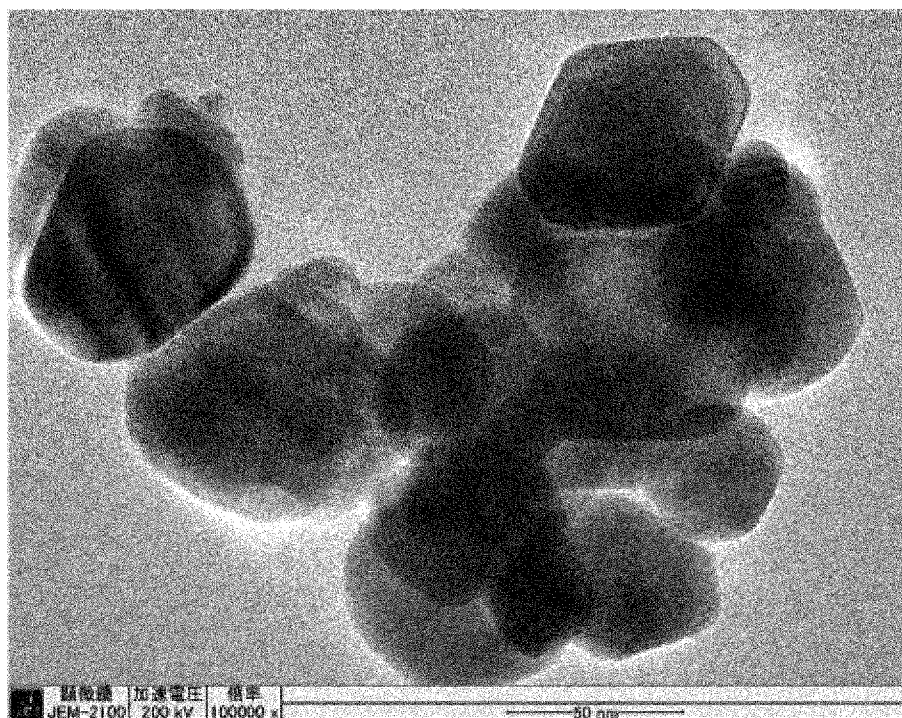
[図59]



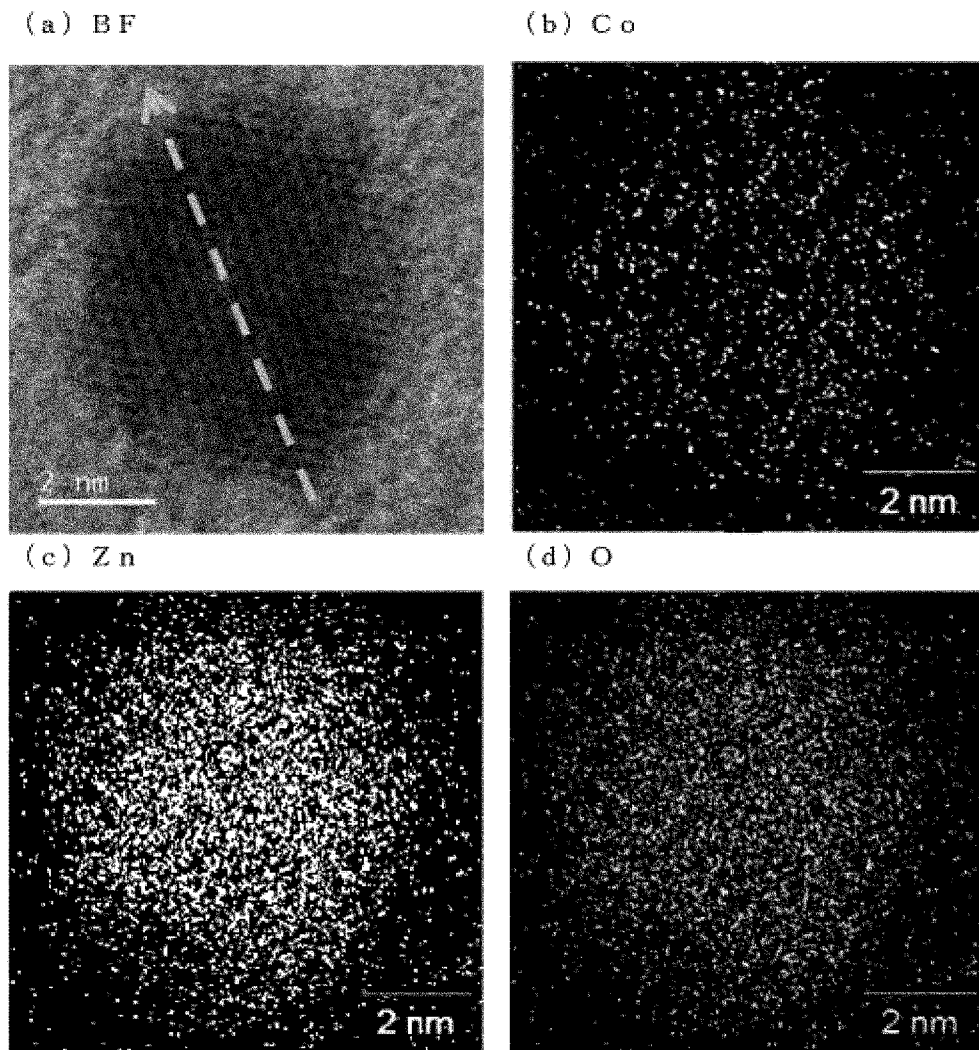
[図60]



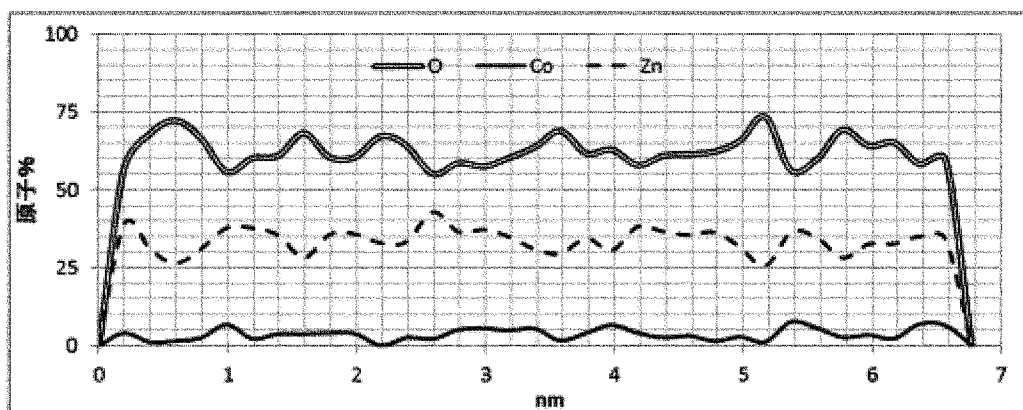
[図61]



[図62]

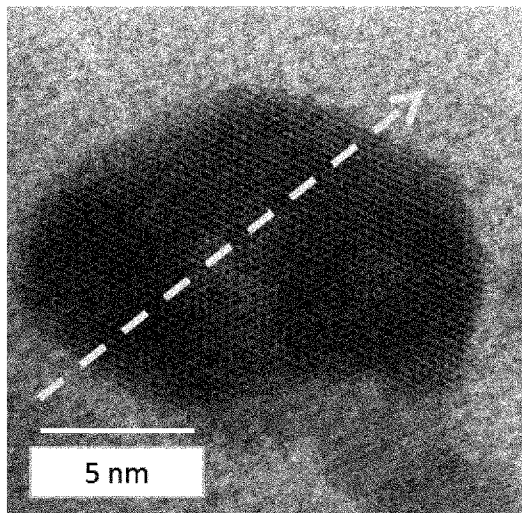


[図63]

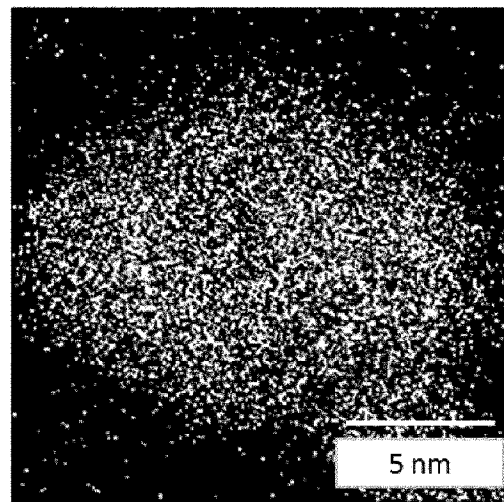


[図64]

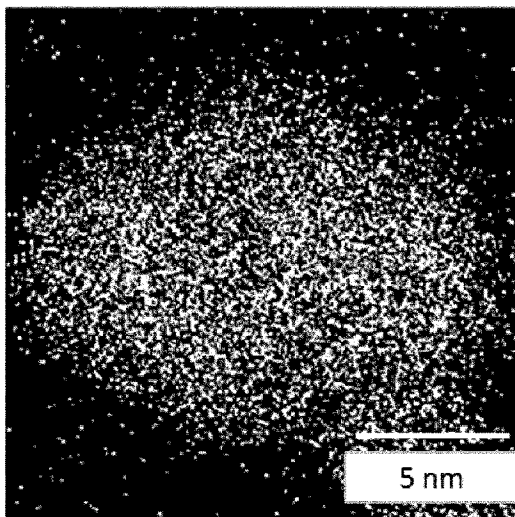
(a) B F



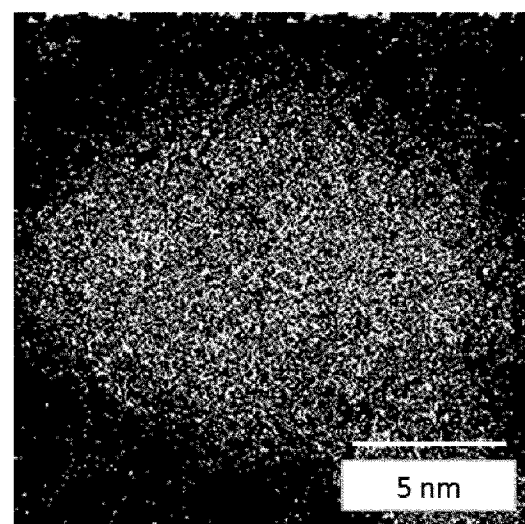
(b) C o



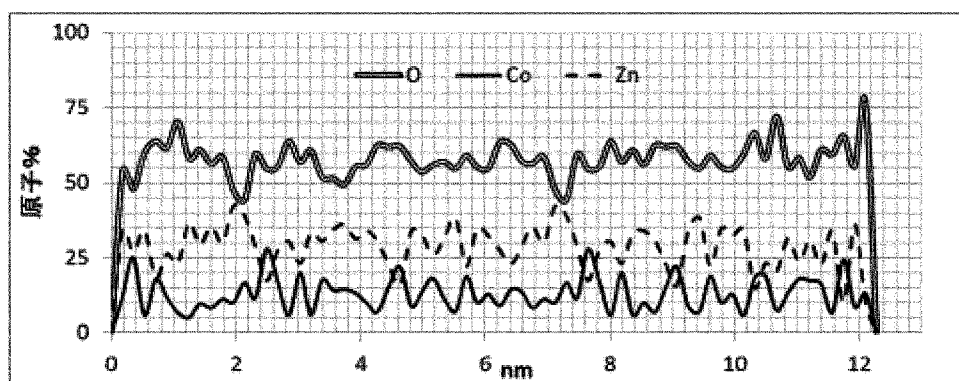
(c) Z n



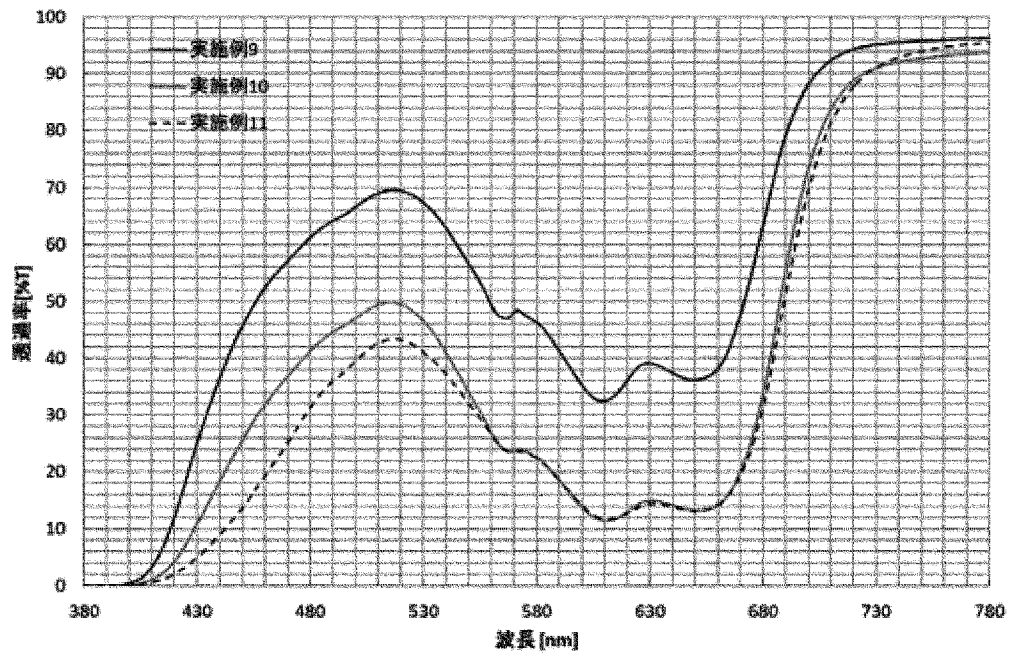
(d) O



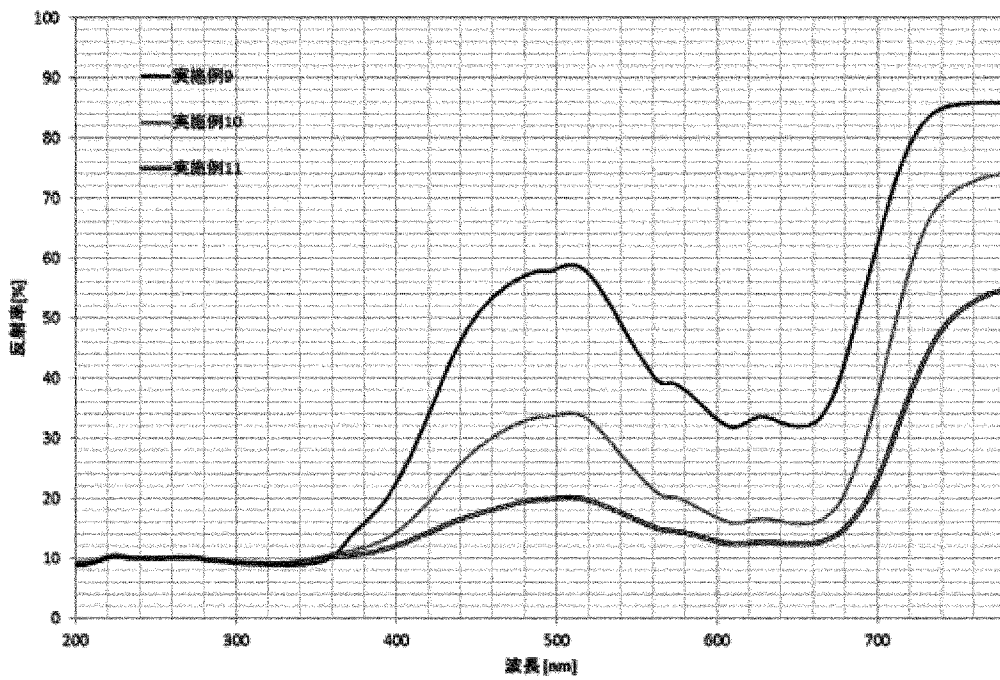
[図65]



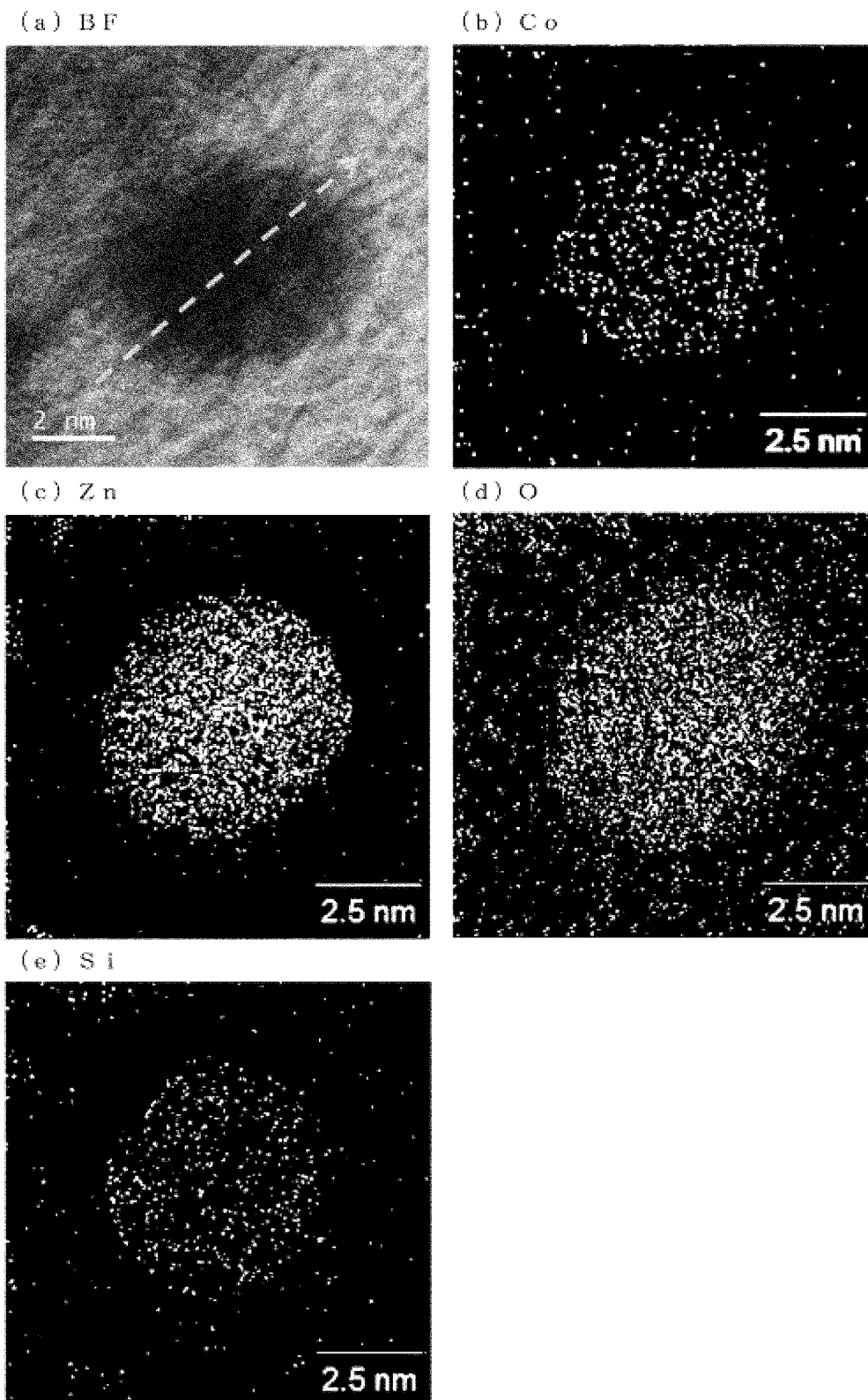
[図66]



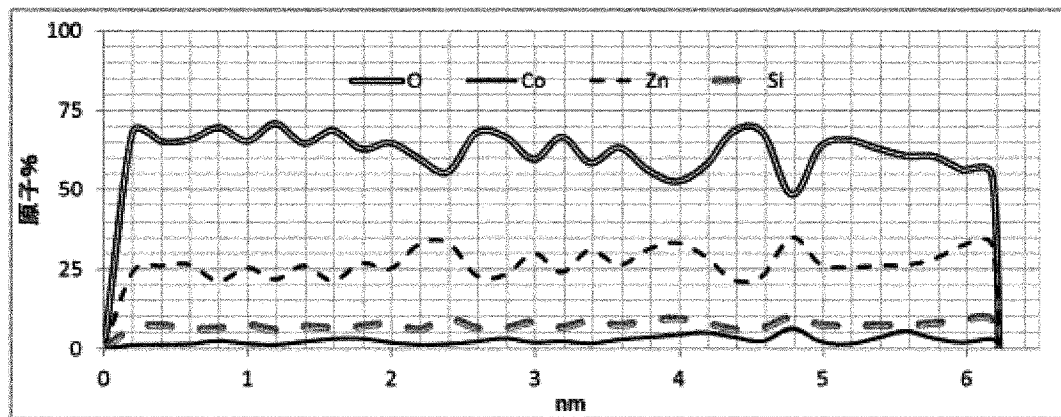
[図67]



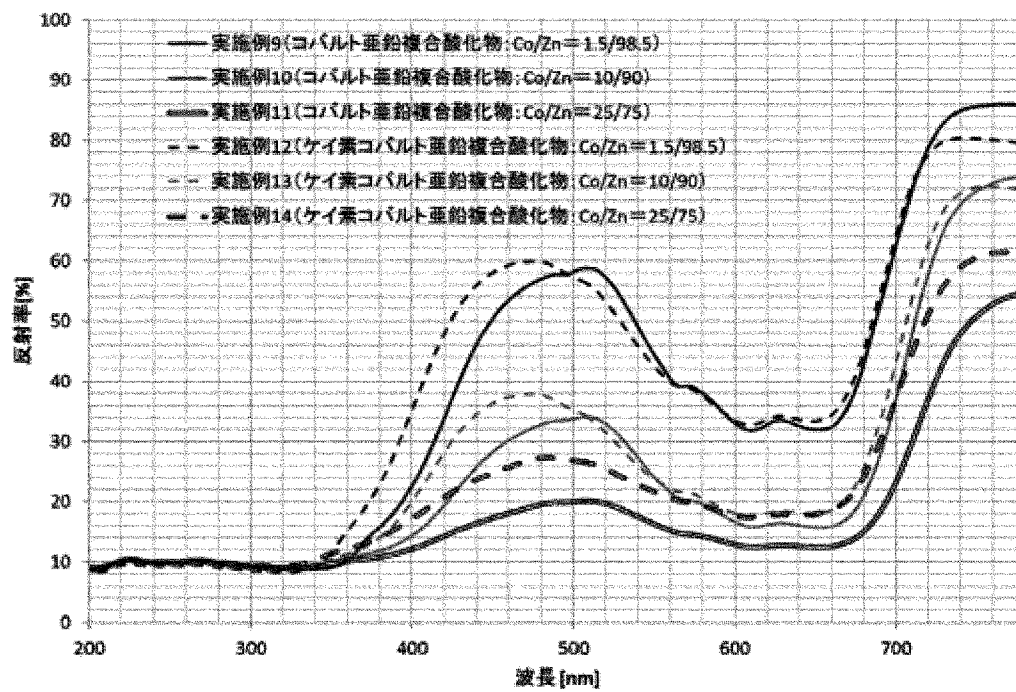
[図68]



[図69]



[図70]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/020727

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G9/02(2006.01)i, C01B13/14(2006.01)i, C01G49/06(2006.01)i, C09C1/24(2006.01)i, C09C3/06(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)

C01G9/02, C01B13/14, C01G49/06, C09C1/24, C09C3/06

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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 A	WO 00/42112 A1 (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 20 July 2000 (20.07.2000), claims; pages 15, 25 to 27, 32 to 33, 35, 42 to 43; examples; table 3 & US 6534044 B1 claims; columns 9, 14 to 15, 18 to 20, 24 to 25; examples; table 3 & EP 1167462 A1 & CN 1340086 A & JP 4740458 B2	1-7, 9, 12, 13 8, 10, 11, 14, 15
X A	WO 98/47476 A1 (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 29 October 1998 (29.10.1998), claims; pages 12, 15; examples; fig. 1 & US 6235270 B1 claims; columns 7, 9; examples; fig. 1 & EP 988853 A1 & JP 2004-115541 A	1-5, 12, 13 6-11, 14, 15

☒ 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
20 June 2017 (20.06.17)

Date of mailing of the international search report
11 July 2017 (11.07.17)

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/JP2017/020727

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2008/129901 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 30 October 2008 (30.10.2008), claims; examples & US 2010/0021712 A1 claims; examples & JP 5158078 B2 & EP 2141205 A1 & CN 101652434 A	1-15
A	JP 2008-260648 A (Yugen Kaisha Sprout Net Working), 30 October 2008 (30.10.2008), entire text; all drawings (Family: none)	1-15
A	WO 2016/060223 A1 (Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd.), 21 April 2016 (21.04.2016), claims; examples & TW 201619259 A	1-15

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C01G9/02(2006.01)i, C01B13/14(2006.01)i, C01G49/06(2006.01)i, C09C1/24(2006.01)i, C09C3/06(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. C01G9/02, C01B13/14, C01G49/06, C09C1/24, C09C3/06

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

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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 A	WO 00/42112 A1 (昭和電工株式会社) 2000.07.20, 請求の範囲、第 15 頁、第 25-27 頁、第 32-33 頁、第 35 頁、第 42-43 頁、実施例、表 3 & US 6534044 B1: 請求の範囲、第 9 欄、第 14-15 欄、第 18-20 欄、第 24-25 欄、実施例、表 3 & EP 1167462 A1 & CN 1340086 A & JP 4740458 B2	1-7, 9, 12, 13 8, 10, 11, 14, 15

☒ 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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

20.06.2017

国際調査報告の発送日

11.07.2017

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

4 G

3 7 7 3

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

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 A	WO 98/47476 A1 (昭和電工株式会社) 1998.10.29, 請求の範囲、第 12 頁、第 15 頁、実施例、図 1 & US 6235270 B1: 請求の範囲、第 7 欄、第 9 欄、実施例、図 1 & EP 988853 A1 & JP 2004-115541 A	1-5, 12, 13 6-11, 14, 15
A	WO 2008/129901 A1 (旭硝子株式会社) 2008.10.30, 請求の範囲、実施例 & US 2010/0021712 A1: 請求の範囲、実施例 & JP 5158078 B2 & EP 2141205 A1 & CN 101652434 A	1-15
A	JP 2008-260648 A (有限会社スプルート・ネット・ワーキング) 2008.10.30, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-15
A	WO 2016/060223 A1 (住友大阪セメント株式会社) 2016.04.21, 請求の範囲、実施例 & TW 201619259 A	1-15