

(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
2014 年 1 月 16 日(16.01.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/010671 A1

- (51) 国際特許分類:
C09C 3/12 (2006.01) C09C 3/08 (2006.01)
C09C 3/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/068970
- (22) 国際出願日: 2013 年 7 月 11 日(11.07.2013)
- (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 2012-157206 2012 年 7 月 13 日(13.07.2012) JP
- (71) 出願人: 石原産業株式会社 (ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD.) [JP/JP]; 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀 1 丁目 3 番 1 5 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 實藤 憲彦 (SANEFUJI Norihiko); 〒5100842 三重県四日市市石原町 1 番地 石原産業株式会社 四日市工場内 Mie (JP). 高御堂 玲子 (TAKAMIDO Reiko); 〒5100842 三重県四日市市石原町 1 番地 石原産業株式会社 四日市工場内 Mie (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人浅村特許事務所 (ASAMURA PATENT OFFICE, P.C.); 〒1408776 東京都品川区東品川 2 丁目 2 番 2 4 号 天王洲セントラルタワー Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, 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:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING COATED INORGANIC PARTICLES

(54) 発明の名称: 被覆無機粒子の製造方法

(57) Abstract: Provided is a method for coating the surfaces of inorganic particles with a silicone compound; wherein the method makes it possible to readily produce a more uniform coating, to reduce residual Si-H groups in the coating even when methyl hydrogen polysiloxane or another such silicone compound having Si-H groups is used, and to reduce the amount of hydrogen gas generated. A solution containing a silicone compound modified by the addition of an alkali, and an inorganic particle slurry are mixed in a wet grinding machine or a wet mixing machine, or a solution containing a silicone compound to which an alkali has been added, and an inorganic particle powder are mixed in a dry grinding machine or a dry mixing machine, and the surfaces of the inorganic particles are coated with the silicone compound. Dimethyl polysiloxane, methyl hydrogen polysiloxane, or the like is used as the silicone compound. Microparticulate titanium oxide, microparticulate zinc oxide, titanium dioxide, and zinc oxide are best as the inorganic particles.

(57) 要約: 無機粒子の表面にシリコン化合物を被覆する方法において、より均一な被覆を簡便に作製し、しかも、メチルヒドロジェンポリシロキサン等の Si-H 基を有するシリコン化合物を用いてもその被覆には Si-H 基の残存がより少なく、水素ガス発生量を低減できる方法を提供する。アルカリを添加し改質したシリコン化合物を含む液と無機粒子スラリーとを湿式粉碎機又は湿式混合機で混合するか、あるいは、アルカリを添加したシリコン化合物を含む液と無機粒子粉体とを乾式粉碎機又は乾式混合機で混合して、シリコン化合物を無機粒子表面に被覆する。シリコン化合物としては、ジメチルポリシロキサン、メチルヒドロジェンポリシロキサン等を用いる。無機粒子としては、微粒子酸化チタン、微粒子酸化亜鉛、二酸化チタン、酸化亜鉛が最適である。

WO 2014/010671 A1

明 細 書

発明の名称：被覆無機粒子の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、被覆無機粒子の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 無機粒子の表面に有機化合物を被覆すると、無機粒子の分散性、貯蔵安定性、使用適性を高めたり、粉体の機能、例えば、皮膚への付着力（付着性）、感触（使用感）、光沢、隠蔽力、着色力、透明性、紫外線や赤外線の遮蔽能、導電性、蛍光性、発光性、触媒活性、疎水性あるいは親水性等を飛躍的に向上させることができる。このため、有機化合物を被覆した無機粒子は、化粧品、プラスチックの添加剤、インク、塗料、トナー（磁性粉、外添剤）、化学繊維、包装材料、電子材料等の各種分野で広く使用されている。

[0003] このような有機化合物被覆無機粒子の製造方法として例えば、特許文献 1 には、粉体にジメチコン（ジメチルポリシロキサン）とジメチコン／メチコンコポリマー（メチルヒドロジェンシロキサンのジメチルシロキサン共重合体）との混合物をミキサーで混合して、粉体の表面に前記混合物を被覆することを記載している。また、特許文献 2 には、無機粒子粉末と表面改質剤とをあらかじめ混合し、次いで、高速せん断作用を有する装置で処理することを開示している。表面改質剤として、無機粒子の粒子表面を疎水化できるもの、具体的にはフルオロアルキルシラン、アルコキシシラン、シラン系カップリング剤及びオルガノポリシロキサン等の有機ケイ素化合物が好適に用いられること、及び高速せん断作用を有する装置として、例えば、高速せん断ミル、ブレード型混練機、遊星ミル等を用いることを記載している。

一方、特許文献 3 には、メチルヒドロジェンポリシロキサンの分子鎖中にある Si-H 結合の水素原子をアルコキシ基で置換した変性表面改質剤を開示している。表面改質すべき粉体に必要に応じて水を含ませた後、この変性表面改質剤を添加して攪拌し、次いで乾燥させることによって、表面改質

された粉体を得ている。また、この変性表面改質剤は、メタノールに溶解させた水酸化ナトリウム溶液にメチルヒドロジェンポリシロキサンを添加し反応させて製造している。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2007-56082号公報

特許文献2：特開2008-143725号公報

特許文献3：特開2009-138084号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献1、2の方法では、粉体に予め強度な粉砕を行う必要がある。しかも、粉砕を行っても無機粒子が凝集した粉体状態である。このため、シリコン化合物を被覆処理しても、その被覆が不均一となりやすい。一方、特許文献3の方法では、メチルヒドロジェンポリシロキサンの分子鎖中にあるSi-H結合の水素原子を予めアルコキシ基で置換した変性表面改質剤を用いているため、Si-H基の残存が少なく、それに伴い水素ガス発生は少ない。しかし、変性表面処理剤の製造コストや処理コストの低減化が求められている。

課題を解決するための手段

[0006] そこで、本発明者らは、無機粒子の表面にシリコン化合物を被覆する方法において、アルカリ改質したシリコン化合物を用いることにより、より均一な被覆を簡便に作製できること、しかも、メチルヒドロジェンポリシロキサンやジメチコン／メチコンコポリマー等のSi-H基を有するシリコン化合物を用いてもアルカリ改質によりその被覆にはSi-H基の残存がより少なく、水素ガス発生量を低減できること、更に、シリコン化合物の被覆に加えて、無機化合物の被覆、脂肪酸化合物の被覆を行うことができることなどを見出し、本発明を完成した。

[0007] すなわち、本発明は、（１）アルカリを添加したシリコン化合物を含む液と無機粒子（粉体またはスラリー）とを混合して、無機粒子の表面を、アルカリを添加したシリコン化合物に由来するシリコン化合物で被覆する工程を含む、被覆無機粒子の製造方法、（２）アルカリを添加したシリコン化合物を含む液と無機化合物と無機粒子（粉体またはスラリー）とを混合して、無機粒子の表面を、アルカリを添加したシリコン化合物に由来するシリコン化合物と無機化合物とで被覆する工程を含む、被覆無機粒子の製造方法、（３）アルカリを添加したシリコン化合物を含む液と脂肪酸化合物と無機粒子（粉体またはスラリー）とを混合して、無機粒子の表面を、アルカリを添加したシリコン化合物に由来するシリコン化合物と脂肪酸化合物とで被覆する工程を含む、被覆無機粒子の製造方法、（４）アルカリを添加したシリコン化合物を含む液と脂肪酸化合物と無機化合物と無機粒子（粉体またはスラリー）とを混合して、無機粒子の表面を、アルカリを添加したシリコン化合物に由来するシリコン化合物と脂肪酸化合物と無機化合物とで被覆する工程を含む、被覆無機粒子の製造方法、（５）無機粒子（粉体またはスラリー）と無機化合物とを混合して、無機粒子の表面を無機化合物で被覆し、次いで、前記無機粒子（粉体またはスラリー）と、アルカリを添加したシリコン化合物を含む液とを混合して、無機粒子の表面を、無機化合物とアルカリを添加したシリコン化合物に由来するシリコン化合物とで被覆する、被覆無機粒子の製造方法。（６）無機粒子（粉体またはスラリー）と無機化合物とを混合して、無機粒子の表面に無機化合物で被覆し、次いで、前記無機粒子（粉体またはスラリー）と、アルカリを添加したシリコン化合物を含む液と脂肪酸化合物とを混合して、無機粒子の表面を、無機化合物とアルカリを添加したシリコン化合物に由来するシリコン化合物と脂肪酸化合物とで被覆する、被覆無機粒子の製造方法などである。

発明の効果

[0008] 本発明の被覆無機粒子の製造方法によれば、アルカリを添加したシリコン化合物を含む液と無機粒子とを混合して、無機粒子の表面にシリコン化

合物を簡便に処理することができ、より均一な被覆を簡便に作製できる。しかも、メチルヒドロジェンポリシロキサンやジメチコン／メチコンコポリマー等のSi-H基を有するシリコン化合物を用いてもアルカリ改質によりその被覆にはSi-H基の残存が少なくなり、水素ガス発生量を低減できる。

また、本発明の被覆無機粒子の製造方法では、シリコン化合物の被覆に加えて、無機化合物の被覆や脂肪酸化合物の被覆を行うことができる。

また、本発明の無機粒子スラリーを用いる方法では、無機粒子を湿式製造した後、乾燥を行わずに、シリコン化合物の被覆、無機化合物の被覆や脂肪酸化合物の被覆を行うことができる。このため、湿式製造後の乾燥エネルギーの削減によって一層処理コストの低減化を図ることができる。

このようにして製造した被覆無機粒子は、アルカリにより改質されたシリコン化合物の被覆が均一性に優れていることから、疎水性（親油性）に優れている。しかも、Si-H基を有するシリコン化合物を用いる場合、アルカリにより改質されSi-H基の残存が少なくなり、それに伴い水素ガス発生は少なくなる。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明は、被覆無機粒子の製造方法であり、無機粒子の表面の少なくとも一部にシリコン化合物を被覆する。

無機粒子としては、種々の物質を用いることができる。例えば、体質顔料として、マイカ、セリサイト、タルク、クレー、カオリン、合成マイカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウム、リン酸カルシウム、無水ケイ酸、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、ケイ酸アルミン酸マグネシウム、メタケイ酸アルミン酸マグネシウム、窒化ホウ素、ゼオライト、ヒドロキシアパタイト、セラミックパウダー等を挙げることができる。また、白色顔料としては、塩基性炭酸鉛、塩基性硫酸鉛、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化セリウム、リン酸亜鉛、リン酸アルミニウム等を挙げることができる。

着色顔料としては、ベンガラ、黄酸化鉄、黒酸化鉄、酸化コバルト、酸化クロム、水酸化クロム、紺青、群青、カーボンブラック、低次酸化チタン、マンゴバイオレット、亜酸化銅、黒鉛、黄鉛、カドミウムイエロー、カドミウムレッド、コバルトブルー、モリブデートオレンジ等を挙げることができる。蛍光顔料としては、硫化亜鉛、珪酸亜鉛、硫酸亜鉛カドミウム、硫化カルシウム、硫化ストロンチウム、タングステン酸カルシウム等を挙げることができる。パール顔料としては、オキシ塩化ビスマス、雲母チタン、魚鱗箔等を挙げることができる。微粒子粉体としては、微粒子酸化チタン、微粒子酸化亜鉛、微粒子酸化鉄、微粒子酸化セリウム等を挙げることができる。金属光沢顔料としては、アルミニウムパウダー、亜鉛粉、金粉、銀粉、スズ粉、ステンレスパウダー、ダイヤモンドパウダー、銅粉、ニッケルパウダー、ブロンズパウダー等を挙げることができる。蛍光顔料としては硫化亜鉛、タングステン酸カルシウム等を挙げることができる。その他の粉体としては、酸化錫、ATO（アンチモンドープ酸化錫）、ITO（錫ドープ酸化インジウム）、Alドープ酸化亜鉛等をそれぞれ挙げることができる。

これらのなかでも微粒子酸化チタン、微粒子酸化亜鉛、二酸化チタン、酸化亜鉛等が最適であり、微粒子酸化チタン、微粒子酸化亜鉛は紫外線遮蔽剤に用いられ、二酸化チタン、酸化亜鉛は白色顔料や各種フィラー等に用いられる。

また、必要に応じてこれらの無機粒子を複合化したもの又は無機化合物で被覆したものをを用いることができる。例えば、微粒子酸化チタン、微粒子酸化亜鉛、微粒子酸化鉄、微粒子酸化セリウム等の微粒子粉体をアルミニウム、カルシウム、マグネシウム、セリウム、ケイ素、ジルコニウム、チタン、亜鉛、鉄、コバルト、マンガン、ニッケル及びスズの少なくとも1種の酸化物又は含水酸化物で被覆した粉体、ベンガラ等の無機着色顔料を無水ケイ酸で被覆した粉体、体質顔料を微粒子白色顔料で被覆した粉体等を挙げることができる。

[0010] このような無機粒子は粉体の状態（ある程度の水分を含んだ湿潤状態を含

む) で用いることも、スラリー（懸濁液）の状態 で用いることもできるが、スラリーの状態 で用いるのが好ましい。

粉体の状態 で用いる場合、通常の粉砕機で粉砕しておくのが好ましく、例えば、乾式粉砕機、クラッシャー等を用いることができる。乾式粉砕機としては、例えば、ボールミル、ビーズミル、コロイドミル、コニカルミル、ディスクミル、エッジミル、製粉ミル、ハンマーミル、乳鉢、ペレットミル、縦軸インパクト（V S I）ミル、ウィリーミル、ローラーミル、ジェットミル、クロスジェットミル、セレンミラー、高圧粉砕ロール、ヘンシェルミキサー、プラネタリーミキサー、ナウタミキサー等が挙げられる。また、クラッシャーとしては、ジョークラッシャー、バケットクラッシャー、ジャイレトリクラッシャー、コーンクラッシャー、シングルロールクラッシャー、ダブルロールクラッシャー、インパクトクラッシャーなどが挙げられる。

無機粒子の大きさは、粒径 D 5 0 で表して 0.01 ~ 10 μm の範囲に調整するのが好ましく、0.01 ~ 4.0 μm の範囲にするのがより好ましい。

本明細書において粒径 D 5 0 は、累積 5 0 % 粒径（メジアン径）のことであり、レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置（堀場製作所社製 LA-950）を用いて測定する。

[0011] スラリーの状態 で用いる場合、溶媒は、水を主成分とするのが好ましく、水が 8 0 質量% 程度以上含有されているのがより好ましい。水以外の他の成分としては、エタノール、メタノール、イソプロパノール等のアルコール類、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、塩酸、硫酸及びこれらの混合物等を含んでもよい。

無機粒子スラリーの pH はアルカリや酸を加えて適宜設定することができる。

無機粒子スラリーを調製するには、公知の方法を用いることができる。例えば、ニーダー混練、ヘンシル混練、ロール混練、エクストルーダー混練等の混練混合機、プロペラミキサー、ハイスピードミキサー、ディゾルバー、ホモジナイザー、アルテマイザー、湿式ジェットミル、コロイドミル、マス

コロイダー、ビーズミル、サンドミル、ボールミル、サンドグラインダー、インラインミル、メディアレス型高速攪拌分散機等の湿式混合分散機を使用して無機粒子を溶媒に分散することができる。

スラリー中の無機粒子の大きさは、粒径 D_{50} で表して $0.01 \sim 4.0 \mu\text{m}$ の範囲に調整するのが好ましく、 $0.01 \sim 0.2 \mu\text{m}$ の範囲にするのがより好ましい。

[0012] 無機粒子スラリーとしては、無機粒子を湿式で製造した状態のスラリー、あるいは、そのスラリーを必要に応じて分別し洗浄した後、乾燥を行わずに、再分散したスラリーを用いるのが好ましい。具体的には、微粒子酸化チタン、微粒子酸化亜鉛、微粒子酸化鉄、微粒子酸化セリウム等の無機粒子を例えば、チタン、亜鉛、鉄、セリウム等の硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩、塩化物の溶液を加水分解又は中和して、各金属の酸化物、水酸化物又は含水酸化物を製造したスラリーが好ましく、そのスラリーを必要に応じて分別し洗浄した後、乾燥を行わずに、溶媒に再分散したスラリーがより好ましい。

[0013] 次に、無機粒子（粉体又はスラリー）のシリコン化合物被覆処理について詳述する。

[0014] アルカリを添加したシリコン化合物を含む液の調製

本発明の方法では、シリコン化合物に予めアルカリを添加した液を調製する。

アルカリを添加するとシリコン化合物が改質され、無機粒子の表面に被覆されやすくなる。例えば、シリコン化合物が $\text{Si}-\text{H}$ 基を有する場合、アルカリにより $\text{Si}-\text{OH}$ 基又は $\text{Si}-\text{OA}$ 基（ここで、Aはアルカリ金属又はアルカリ土類金属等を示す）となり、無機粒子の表面にある OH 基と反応してシリコン化合物が被覆される。

アルカリはどのようなものでも用いることができ、例えば、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属化合物、水酸化カルシウム等のアルカリ土類金属化合物、水酸化アンモニウム、炭酸アンモニウム等のアンモニウム化合物などを用いることができる。ア

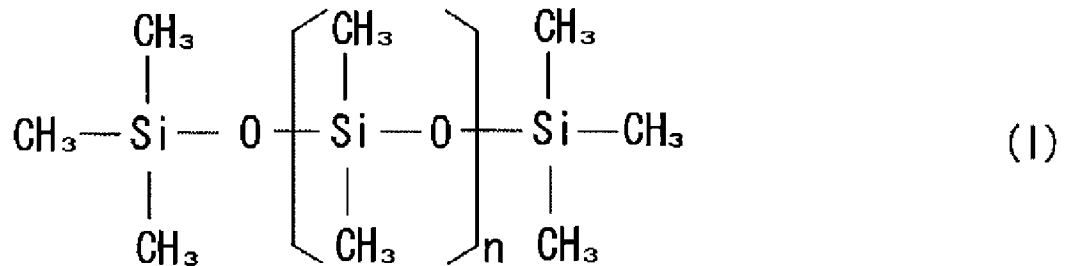
ルカリの添加量はシリコン化合物を改質できる程度であればよく、具体的にシリコン化合物に対して0.5～20質量%が好ましく、0.5～5質量%がより好ましく、0.5～2質量%が更に好ましい。シリコン化合物はコロイド等の固体の状態であってもよく、必要に応じて溶媒に溶解していてもよい。溶媒としては、エタノール、メタノール、イソプロパノール等のアルコール類、エーテル類等の有機溶媒、水溶媒又はそれらの混合溶媒を用いることができ、シリコン化合物を溶解できるアルコール類等の有機溶媒がより好ましい。シリコン化合物を必要に応じて溶媒で希釈した後に攪拌下アルカリを添加して、アルカリを添加したシリコン化合物を含む液を調製する。調製の際の液温度は、適宜設定することができ、例えば0～100℃程度の範囲が適当である。

[0015] シリコン化合物はポリシロキサンとも言われ、ジクロロジメチルシラン等のシラン類を加水分解し、生成したシラノールが脱水縮合したオリゴマー又はポリマーである。具体的には例えば、ジメチルポリシロキサン、ジメトキシポリシロキサン、変性オルガノポリシロキサン等のオルガノポリシロキサン、メチルヒドロジェンポリシロキサン等のオルガノヒドロジェンポリシロキサン、メチルヒドロジェンシロキサノージメチルシロキサン共重合体等のシロキサンコポリマー、シリコンポリマー、トリオルガノシロキシケイ酸などのシラノールが脱水縮合したオリゴマー又はポリマーが挙げられる。このようなシリコン化合物から選ばれる少なくとも一種を用いることができ、本発明の方法、特に(1)～(6)の方法においてSi-H基を有するシリコン化合物を用いるのが好ましく、ジメチコン／メチコンコポリマーがより好ましい。また、Si-H基を有するシリコン化合物とSi-H基を有しないシリコン化合物とを併用してもよく、また、Si-H基を有しないシリコン化合物とジメチコン／メチコンコポリマーを併用してもよい。

具体的には、オルガノポリシロキサンとしては、たとえばジメチルポリシロキサン（ジメチコンとも呼ばれる）が挙げられ、その基本化学構造は、次

の一般式（１）で表される。一般式（１）における n が、 $n = 1 \sim 400$ のものが好ましく、動粘度は 25°C で概ね $1 \sim 1000$ センチストークスのものが好ましい。

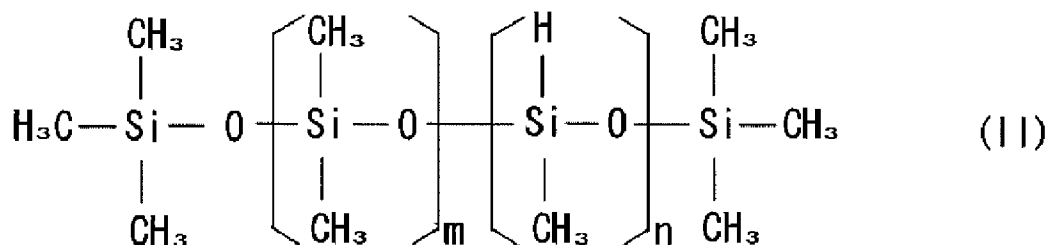
[0016] [化1]



[0017] また、オルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては、メチルハイドロジェンポリシロキサン等が挙げられ、重合度 n が $3 \sim 7$ の整数であることがより好ましい。

シロキサンコポリマーとしては、たとえばメチルハイドロジェンシロキサン—ジメチルシロキサン共重合体（ジメチコン／メチコンコポリマーとも呼ばれる）が挙げられ、その基本化学構造は、次の一般式（１１）で表され、本発明においては、一般式（１１）における m 、 n が、 $m = 7 \sim 14$ 、 $n = 3 \sim 8$ であり、 $m + n = 10 \sim 22$ のものが好ましい。

[0018] [化2]



[0019] （１）アルカリを添加したシリコン化合物を含む液と無機粒子（粉体又はスラリー）とを混合して、無機粒子の表面にシリコン化合物を被覆する。

方法（１）では、前記のアルカリを添加したシリコン化合物を含む液と無機粒子（粉体又はスラリー）とを混合し、無機粒子の表面をシリコン化

合物を被覆処理する。

混合は、どのような方法でもよいが、攪拌機、混合機、粉碎機等を用いるのが好ましい。無機粒子粉体を用いる場合は、乾式粉碎機や乾式混合機内でシリコン化合物液と混合するのが好ましく、例えば、ボールミル、ビーズミル、コロイドミル、コニカルミル、ディスクミル、エッジミル、製粉ミル、ハンマーミル、乳鉢、ペレットミル、縦軸インパクト（V S I）ミル、ウィリーミル、ローラーミル、ジェットミル、クロスジェットミル、セレンミラー、高圧粉碎ロール、ヘンシェルミキサー、スーパーミキサー、プラネタリーミキサー、ナウタミキサー等が挙げられる。乾式粉碎機等の運転条件等は適宜設定することができる。シリコン化合物液を混合するには、スプレー器、噴霧器、アトマイザー等を用いて少量ずつ添加するのが好ましい。無機粒子スラリーを用いる場合は、湿式混合機や湿式粉碎機内でシリコン化合物液と混合するのが好ましく、例えば、プロペラミキサー、ハイスピードミキサー、ディゾルバー、ホモジナイザー、アルテマイザー、湿式ジェットミル、コロイドミル、マスコロイダー、ビーズミル、サンドミル、ボールミル、サンドグラインダー、インラインミル、メディアレス型高速攪拌分散機等が挙げられる。湿式粉碎機等の運転条件等は適宜設定することができる。シリコン化合物液を混合するには、ノズルから少量ずつ添加するのが好ましい。混合条件は適宜設定することができ、例えば、混合温度は室温が好ましく、混合雰囲気は酸素ガス、大気中等の酸化性雰囲気、窒素ガス、アルゴンガス等の不活性ガス雰囲気、水素ガス等の還元性ガス雰囲気のいずれでもよい。特に酸化され易い無機粒子、例えば、銀、銅等の無機粒子であれば、不活性ガス雰囲気が好ましく、酸化され難い無機粒子、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛等の無機粒子であれば、大気中で行うのが経済的に好ましい。混合時間は適宜設定することができ、例えば0.1～10時間程度の範囲が適当である。また、混合のスラリー温度も適宜設定することができ、例えば0～100℃程度の範囲が適当である。混合の順序はいずれでもよく、無機粒子（粉体又はスラリー）にアルカリを添加したシリコン化合物を含む液を

添加し、混合するのが好ましい。各液を混合した後、スラリー pH をアルカリ又は酸で適宜調整してもよい。シリコン化合物の被覆量は、適宜設定することができ、例えば無機粒子に対して、1～50質量%が好ましく、5～20質量%がより好ましく、5～15質量%が更に好ましい。

[0020] (2) アルカリを添加したシリコン化合物を含む液と無機化合物と無機粒子（粉体又はスラリー）とを混合して、無機粒子の表面にシリコン化合物と無機化合物とを被覆する。

方法（2）では、シリコン化合物の他に無機化合物を無機粒子の表面に被覆処理する。

無機化合物としては、アルミニウム、カルシウム、マグネシウム、セリウム、ケイ素、ジルコニウム、チタン、亜鉛、鉄、コバルト、マンガン、ニッケル、スズ等の金属化合物あるいは非金属化合物が挙げられ、このような無機化合物の少なくとも1種を用いることができる。無機化合物は必要に応じて溶媒に溶解する。溶媒としては、水溶媒、有機溶媒、それらの混合溶媒を用いることができ、無機化合物を溶解できる水溶媒が好ましく用いられる。また、無機化合物はシリコン化合物液に添加しておいてもよい。

無機化合物と、前記のアルカリを添加したシリコン化合物を含む液と無機粒子（粉体又はスラリー）とを混合して、無機粒子の表面にシリコン化合物と無機化合物を被覆処理することができる。

混合の順序はいずれでもよく、無機粒子（粉体又はスラリー）に無機化合物を添加し、次に、アルカリを添加したシリコン化合物を含む液を添加し、混合してもよく、別の順序として、無機粒子（粉体又はスラリー）にアルカリを添加したシリコン化合物を含む液を添加し、次に、無機化合物を添加し混合してもよい。更には、無機粒子（粉体又はスラリー）にアルカリを添加したシリコン化合物と無機化合物の混合液を添加し、混合してもよい。混合方法、混合時間、混合温度等の条件は前記の（1）と同様にすることができ、各液を混合した後、スラリー pH をアルカリ又は酸で適宜調整してもよい。無機化合物の被覆は、使用した無機化合物、あるいは無機化合物の

酸化物、水酸化物、含水酸化物又は塩の状態であってもよい。無機化合物の被覆量は、適宜設定することができ、例えば無機粒子に対して、1～50質量%が好ましく、5～20質量%がより好ましく、5～15質量%が更に好ましい。

[0021] (3) アルカリを添加したシリコン化合物を含む液と脂肪酸化合物と無機粒子（粉体又はスラリー）とを混合して、無機粒子の表面にシリコン化合物と脂肪酸化合物を被覆する。

方法（3）では、シリコン化合物の他に脂肪酸化合物を無機粒子の表面に被覆処理する。

脂肪酸化合物としては、例えばカプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、イソミリスチン酸、パルミチン酸、イソパルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、アラキン酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、ミリストレイン酸、エライジン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、ヤシ油脂肪酸、牛脂脂肪酸、樹脂酸（アビエチン酸）、それらの塩、それらの金属塩等を挙げることができ、このような脂肪酸化合物の少なくとも1種を用いることができる。例えば、N-アシル体を構成する脂肪酸は、長鎖脂肪酸が好ましく、例えばカプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、イソミリスチン酸、パルミチン酸、イソパルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、アラキン酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、ミリストレイン酸、エライジン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、ヤシ油脂肪酸、牛脂脂肪酸、樹脂酸（アビエチン酸）等を挙げることができる。塩の形態としてはNa、K、Ba、Zn、Ca、Mg、Fe、Zr、Co、Al、Zr、Ti等の金属塩や、アンモニウム塩、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、2-アミノ-2-メチルプロパノール、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール、トリイソプロパノールアミン等の各種アルカノールアミン塩等を挙げることができる。また、デキストリン脂肪酸エステルとしては、デキストリンと脂肪酸とで構成されるエステルあるいはその誘導体から選択することができる。好ましく

は、デキストリン 1 分子に対し、その水酸基の 1 つに炭素数 8 ～ 24 の脂肪酸の 1 分子がエステル化した部分構造を少なくとも有するエステル体あるいはその誘導体、例えばデキストリン 1 分子に対し炭素数 8 ～ 24 の脂肪酸が 1 個又は複数個、その水酸基の 1 個又は複数個にエステル結合した構造を有するエステル体や当該エステル体において水酸基が更に別種の脂肪酸でエステル化された誘導体等を挙げることができる。

脂肪酸化合物は必要に応じて溶媒に溶解又は乳化する。溶媒としては、水溶媒、有機溶媒、それらの混合溶媒を用いることができ、水溶媒が好ましく用いられる。また、脂肪酸化合物はシリコン化合物液に添加しておいてもよい。

脂肪酸化合物と、前記のアルカリを添加したシリコン化合物を含む液と無機粒子（粉体又はスラリー）とを混合して、無機粒子の表面にシリコン化合物と脂肪酸化合物を被覆処理することができる。混合の順序はいずれでもよく、無機粒子（粉体又はスラリー）に脂肪酸化合物を添加し、次に、アルカリを添加したシリコン化合物を含む液を添加し、混合してもよく、別の順序として、無機粒子（粉体又はスラリー）にアルカリを添加したシリコン化合物を含む液を添加し、次に、脂肪酸化合物を添加し混合してもよい。更には、無機粒子（粉体又はスラリー）にアルカリを添加したシリコン化合物と脂肪酸化合物の混合液を添加し、混合してもよい。混合方法、混合時間、混合温度等の条件は前記の（１）と同様にすることができ、各溶液を混合した後、スラリー pH をアルカリ又は酸で適宜調整してもよい。脂肪酸化合物の被覆量は、適宜設定することができ、例えば無機粒子に対して、１～２０質量％が好ましく、１～１０質量％がより好ましく、１～５質量％が更に好ましい。

[0022] （４）アルカリを添加したシリコン化合物を含む液と脂肪酸化合物と無機化合物と無機粒子（粉体又はスラリー）とを混合して、無機粒子の表面にシリコン化合物と脂肪酸化合物と無機化合物を被覆する。

方法（４）では、シリコン化合物の他に脂肪酸化合物と無機化合物を無

機粒子の表面に被覆処理する。この方法等は前記の（１）、（２）、（３）に準じて行うことができる。

[0023] （５）無機粒子（粉体又はスラリー）と無機化合物とを混合して、無機粒子の表面を無機化合物を被覆し、次いで、前記無機粒子（粉体又はスラリー）とアルカリを添加したシリコン化合物を含む液とを混合して、無機粒子の表面に無機化合物とシリコン化合物を被覆する。

方法（５）では、無機粒子の表面に無機化合物を被覆した後、シリコン化合物を被覆処理する。この方法等は前記の（１）、（２）に準じて行うことができる。

まず、無機粒子（粉体又はスラリー）と無機化合物とを混合し、必要に応じて加水分解又は中和して、無機粒子の表面に無機化合物を被覆処理（１段目）する。その後、この無機化合物を被覆処理した無機粒子（粉体又はスラリー）を必要に応じて分別、洗浄し、再分散してスラリーにした後に、アルカリを添加したシリコン化合物を含む液を混合してシリコン化合物を被覆処理（２段目）する。

前記の１段目に無機粒子スラリーを用い、２段目に無機粒子粉体を用いるなど、１段目と２段目に用いる無機粒子は粉体又はスラリーの同じ状態でもよく、異なってもよい。

無機粒子は、粒子表面全体が無機化合物で被覆され、無機化合物を介して、シリコン化合物で被覆されていてもよく、粒子表面の一部が無機化合物で被覆され、無機化合物を介さず、シリコン化合物が被覆されている部分を含んでいてもよい。

[0024] （６）無機粒子（粉体又はスラリー）と無機化合物とを混合して、無機粒子の表面に無機化合物を被覆し、次いで、前記無機粒子（粉体又はスラリー）と、アルカリを添加したシリコン化合物を含む液と脂肪酸化合物とを混合して、無機粒子の表面に無機化合物とシリコン化合物と脂肪酸化合物を被覆する。

方法（６）では、無機粒子の表面に無機化合物を被覆した後、シリコン

化合物と脂肪酸化合物を被覆処理する。この方法等は前記の（１）～（４）に準じて行うことができる。

まず、無機粒子（粉体又はスラリー）と無機化合物とを混合し、必要に応じて加水分解又は中和して、無機粒子の表面に無機化合物を被覆処理（１段目）する。その後、この無機化合物を被覆処理した無機粒子（粉体又はスラリー）を必要に応じて分別、洗浄し、再分散してスラリーにした後に、アルカリを添加したシリコン化合物を含む液と脂肪酸化合物を混合して、シリコン化合物と脂肪酸化合物を被覆処理（２段目）する。

前記の１段目に無機粒子スラリーを用い、２段目に無機粒子粉体を用いるなど、１段目と２段目に用いる無機粒子は粉体又はスラリーの同じ状態でもよく、異なってもよい。

無機粒子は、粒子表面全体が無機化合物で被覆され、無機化合物を介して、シリコン化合物で被覆されていてもよく、粒子表面の一部が無機化合物で被覆され、無機化合物を介さず、シリコン化合物が被覆されている部分を含んでいてもよい。

[0025] 方法（１）～（６）に記載したシリコン化合物や脂肪酸化合物以外にも、さらにアルコキシシラン、アルキルシラン、トリメチルシロキシケイ酸等の有機ケイ素化合物、ポリオレフィン、水添レシチン、Ｎ－アシルアミノ酸等の有機化合物を被覆してもよい。アルコキシシランとしては、メチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン等が挙げられる。アルキルシランとしては、メチルシラン、エチルシラン、オクチルシラン等が挙げられる。また、トリメチルシロキシケイ酸は、水ガラスのナトリウムをトリメチルシリル基で置換して得られたものを溶媒に溶解したものである。また、ポリオレフィンとしてはポリエチレン、ポリプロピレン等を用いることができ、例えば、分子量５００～２００００で融点が４０℃以上の低分子ポリエチレンや、ポリプロピレンを酸化して得られる酸化ポリエチレン、マレイン化ポリエチレン、酸化ポリプロピレン等の市販品を使用することができる。また、水添レシチンとしては、卵黄、大豆、コー

ン、菜種等から抽出された天然のレシチンや合成レシチンを水素添加したもので、ヨウ素価が好ましくは30以下、より好ましくは15以下の水添レシチンであり、リン酸基を有するグリセライドである。塩の形態にあるものとしては、Al、Mg、Ca、Zn、Zr、Ti等の水不溶性水添レシチン金属塩が好ましい。また、N-アシルアミノ酸は、アミノ酸のアミノ基及び／又はイミノ基がアシル化されたものである。アミノ酸の種類としては、グリシン、アラニン、 β -アラニン、バリン、ロイシン、イソロイシン、フェニルアラニン、プロリン、スレオニン、セリン、アルギニン、ヒスチジン、リジン、アスパラギン酸、グルタミン酸、チロシン、メチオニン、シスチン、システイン等を挙げることができる。

[0026] 前記の(1)～(6)で被覆処理して得られた乾燥粉や湿潤粉は、必要に応じて、乾式粉碎機や乾式混合機等を用いて粉碎して乾式粉碎粉としてもよい。乾式粉碎機等としては前記の粉碎機、混合機を用いることができ、気流粉碎機が好ましい。気流粉碎機は、高速でアルゴンガスや窒素ガス等をノズルから噴出させ、このガス流によって粉末粒子を加速、互いに衝突させて粉碎する機械であり、ジェットミル、クロスジェットミル、セレンミラー等を用いることができる。また、ヘンシルミキサーやスーパーミキサー等の混合機、ボールミルやサンドグラインダー等のミルで粉碎するのが好ましい。粉碎条件は適宜設定することができ、例えば、粉碎温度は室温が好ましく、混合雰囲気は酸素ガス、大気中等の酸化性雰囲気、窒素ガス、アルゴンガス等の不活性ガス雰囲気、水素ガス等の還元性ガス雰囲気のいずれでもよい。特に酸化され易い無機粒子、例えば、銀、銅等の無機粒子であれば、不活性ガス雰囲気が好ましく、酸化され難い無機粒子、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛等の無機粒子であれば、大気中で行うのが経済的に好ましい。

[0027] 前記の(1)～(6)で被覆処理した後の乾燥粉や湿潤粉あるいは前記の乾式粉碎粉は、必要に応じて、乾燥あるいは焼成を行ってもよい。他方、前記の(1)～(6)で被覆処理した後の無機粒子スラリーは、必要に応じて、分別し、洗浄した後に、乾燥あるいは焼成を行ってもよい。乾燥温度は5

0～200℃程度の範囲であり、焼成温度は200～500℃程度の範囲が好ましく、乾燥、焼成の雰囲気は大気、酸素ガス等の酸素含有雰囲気、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気で行うことができる。乾燥又は焼成した被覆無機粒子は使用用途に応じて、乾式粉碎機や乾式混合機等を用いて粉碎してもよい。乾式粉碎機等としては前記の粉碎機、混合機を用いることができ、ジェットミル、クロスジェットミル、セレンミラー等の気流粉碎機が好ましい。また、ヘンシルミキサーやスーパーミキサー等の混合機、ボールミルやサンドグラインダー等のミルで粉碎するのが好ましい。粉碎条件は適宜設定することができ、例えば、粉碎温度は室温が好ましく、混合雰囲気は酸素ガス、大気中の酸化性雰囲気、窒素ガス、アルゴンガス等の不活性ガス雰囲気、水素ガス等の還元性ガス雰囲気のいずれでもよい。特に酸化され易い無機粒子、例えば、銀、銅等の無機粒子であれば、不活性ガス雰囲気が好ましく、酸化され難い無機粒子、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛等の無機粒子であれば、大気中で行うのが経済的に好ましい。

[0028] 次に、本発明の被覆無機粒子は、必要に応じて分散媒に分散して分散体としてもよい。被覆無機粒子の濃度は適宜調整することができるが、より高い濃度が好ましい。具体的には、10～75質量%が好ましく、10～65質量%がより好ましく、30～60質量%が更に好ましい。分散媒としては、特に限定されず、適宜種々のものを用いることができ、親油性分散媒を好適に用いることができる。

具体的には、エタノール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブタノール、アミルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、カプリルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、フェノール、ベンジルアルコール等の一価アルコール系溶剤類、ノルマルペンタン、ノルマルヘキサン、ノルマルヘプタン、ノルマルオクタン、イソヘキサン、イソオクタン、ガソリン、ミネラルスピリット等の石油系炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、エチルベンゼン、アミルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶剤類、ジペンテン、テレ

ビン油等の植物系炭化水素系溶剤類、ニトロパラフィン、ニトロベンゼン等のニトロ炭化水素系溶剤類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、エチルブチルケトン、ジイソブチルケトン等のケトン系溶剤類、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、パークロルエチレン、モノクロルベンゼン等のハロゲン化炭化水素系溶剤類、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、ヘキシルエーテル、プロピレンオキシド、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル系溶剤類、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸ブチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸イソブチル、酪酸エチル、酪酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸アミル等のエステル系溶剤類、サフラワー油、大豆油、月見草油、ブドウ種子油、ローズヒップ油、ククイナッツ油、アルモンド油、ゴマ油、コムギ胚芽油、トウモロコシ油、綿実油、アボガド油、オリーブ油、ツバキ油、パーシック油、ヒマシ油、ラッカセイ油、ヘーゼルナッツ油、マカデミアナッツ油、メドフォーム油、カカオ脂、シア脂、木ロウ、ヤシ油、パーム油、パーム核油、牛脂、馬脂、ミンク油、乳脂、卵黄油、タートル油等の油脂類、流動パラフィン、流動イソパラフィン、スクワラン、スクワレン、ワセリン、パラフィン、セレシン、マイクロクリスタリンワックス等の炭化水素油類、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、オレイン酸、リノール酸、ウンデシレン酸、ヒドロキシステアリン酸、ラノリン脂肪酸等の脂肪酸、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、セトステアリルアルコール、ステアリルアルコール、アラルキルアルコール、ベヘニルアルコール、オレイルアルコール、ホホバアルコール、バチルアルコール、コレステロール、フィトステロール、ラノリンアルコール、イソステアリルアルコール等の高級アルコール類、イソステアリン酸イソプロピル、オレイン酸エチル、ミリスチン酸イソプロピル、パルミチン酸イソイソプロピル、オクタン酸セチル、リンゴ酸ジイソステアリル、トリカプリル酸グ

リセリル、イソノナン酸イソオクチル、イソノナン酸イソノニル、イソノナン酸イソトリデシル、ネオペンタン酸オクチルドデシル、ネオペンタン酸イソトリデシル、ネオペンタン酸ミリスチル、ジイソノナン酸プロピレングリコール、トリ2-エチルヘキサン酸グリセリル、トリ2-エチルヘキサン酸トリメチロールプロパン等のエステル油類、ミツロウ、カンデリラロウ、鯨ロウ、綿ロウ、カルナウバロウ、ベイベリーロウ、ヌカロウ、イボタロウ、オレンジラッフィー油、モンタンロウ、サトウキビロウ、セラックロウ、ラノリン、ホホバオイル、等のロウ類、メチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、デカメチルシクロテトラシロキサン、アルキル変性シリコーン、アルコール変性シリコーン、アミノ変性シリコーン、エポキシ変性シリコーン、オレフィン変性シリコーン、カルボキシル変性シリコーン、カルビノール変性シリコーン、フェノール変性シリコーン、メタクリル変性シリコーン、メルカプト変性シリコーン、リン酸変性シリコーン、フッ素変性シリコーン、高級脂肪酸変性シリコーン、ポリエーテル変性シリコーン等のシリコーン類、パーフルオロポリエーテル、ハイドロフルオロエーテル、パーフルオロメチルシクロペンタン、パーフルオロジメチルシクロヘキサン、パーフルオロジメチルシクロブタン、メトキシノナフルオロブタン、エトキシノナフルオロブタン、ドデカフルオロペンタン、テトラデカフルオロヘキサン、パーフルオロデカン、パーフルオロオクタン、4-トリトリフルオロメチルパーフルオロモルホリン、4-ペンタフルオロエチルパーフルオロモルホリン等のフッ素系油剤、UV吸収剤としてパラアミノ安息香酸、パラアミノ安息香酸モノグリセリンエステル、N,N-ジメチルパラアミノ安息香酸エチルエステル、N,N-ジエトキシパラアミノ安息香酸エチルエステル、N,N-ジプロポキシパラアミノ安息香酸エチルエステル等の安息香酸類、ホモメンチルーN-アセチルアントラニレート等のアントラニル酸類、アミルサリシレート、メンチルサリシレート、ホモメンチルサリシレート、オクチルサリシレート、フェニルサリシレート、ベンジルサリシレート等のサリチル酸類、オクチルシンナメート、エチルー4-イソプロピルシンナメー

ト、メチルー 2, 5-ジイソプロピルシンナメート、エチルー 2, 4-ジイソプロピルシンナメート、プロピルー p-メトキシシンナメート、イソプロピルー p-メトキシシンナメート、イソアミルー p-メトキシシンナメート、オクチルー p-メトキシシンナメート、2-エトキシエチルー p-メトキシシンナメート、シクロヘキシルー p-メトキシシンナメート等の桂皮酸類、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸塩、4-フェニルベンゾフェノン、4-ヒドロキシ-3-カルボキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン類、3-ベンジリデン-d,l-カンファー、ウロカニン酸、ウロカニン酸エチルエステル、2-フェニル-5-メチルベンゾキサゾール、ジベンザラジン、ジアニソイルメタン、4-tert-ブチルー 4'-メトキシジベンゾイルメタン、シリコーン変性紫外線吸収剤、フッ素変性紫外線吸収剤等が挙げられる。これらのうち 1 種又は 2 種以上を本発明において親油性溶媒として使用できる。

[0029] また、本発明の分散体には、顔料分散剤、油剤、界面活性剤、紫外線吸収剤、防腐剤、酸化防止剤、皮膜形成剤、保湿剤、増粘剤、染料、顔料、香料等を適宜配合することができる。

例えば POE ラウリル硫酸トリエタノールアミン等のアルキルエーテル硫酸エステル塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸カリウム等の高級アルキル硫酸エステル塩、N-アシルサルコシン酸、N-ミリストイル-N-メチルタウリンナトリウム等の高級脂肪酸アミドスルホン酸塩、硬化ヤシ油脂肪酸グリセリン硫酸ナトリウム等の高級脂肪酸エステル硫酸エステル塩、高級脂肪酸エステルスルホン酸塩、高級脂肪酸アルキロールアミド硫酸エステル塩、脂肪酸セッケン、スルホコハク酸塩、二級アルコール硫酸エステル塩、POE アルキルエーテルカルボン酸、POE アルキルアリルエーテルカルボン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、ラウロイルモノエタノールア

ミドコハク酸ナトリウム、N-パルミトイルアスパラギン酸ジエタノールアミン、カゼインナトリウム等のアニオン系界面活性剤、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム等のアルキルトリメチルアンモニウム塩や、塩化ジステアリルジメチルアンモニウム塩、塩化ジアルキルジメチルアンモニウム塩等のアルキル四級アンモニウム塩や、アルキルピリジニウム塩、アルキルアミン塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、アルキルイソキノリニウム塩、ジアルキルモリホニウム塩、POEアルキルアミン、ポリアミン脂肪酸誘導体、アミルアルコール脂肪酸誘導体、塩化ベンザルコニウム、塩化ベンゼトニウム等のカチオン系界面活性剤、2-ココイル-2-イミタゾリニウムヒドロキサド-1-カルボキシエチロキシ2ナトリウム塩等のイミダゾリン系両性界面活性剤、アルキルベタイン、アミドベタイン、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン等のベタイン系両性界面活性剤、セスキオレイン酸グリセリン、モノステアリン酸グリセリン等のグリセリン脂肪酸エステル、ポリリシノール酸ヘキサグリセリル、モノステアリン酸ジグリセリル、デカオレイン酸デカグリセリル等のポリグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタンモノオレート、ソルビタンセスキオレエート等のソルビタン脂肪酸エステル、モノステアリン酸プロピレングリコール等のプロピレングリコール脂肪酸エステル、POEソルビタンモノオレート等のPOEソルビタン脂肪酸エステル、POEグリセリントリイソステアレート等のPOEグリセリン脂肪酸エステル、POEモノオレート、POEジステアレート等のPOE脂肪酸エステル、POEラウリルエーテル、POEステアリルエーテル等のPOEアルキルエーテル、POE・POP水添ラノリン等のPOE・POPアルキルエーテル、硬化ひまし油誘導体、グリセリンアルキルエーテル、アルカノールアミド、ショ糖脂肪酸エステル、デキストリン脂肪酸エステル、でんぷん脂肪酸エステル、ヒドロキシステアリン酸等のノニオン系界面活性剤、その他レシチン等のリン脂質類、トレハロースリピド等の糖脂質類、パーフルオロアルキルリン酸塩、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、パーフルオロアルキルカルボン酸塩等のフッ素系界面活性剤等、アクリル酸メタクリル酸

アルキル共重合体、ベントナイト、スメクタイト、カオリン等の天然又は合成の粘土鉱物、有機アミンカチオン変性ベントナイト等の有機変性粘土鉱物、アエロゾル等を挙げることができる。

[0030] 被覆無機粒子を分散媒に混練又は混合分散させる方法は、公知の方法を採用すればよく特に限定されない。例えば、ニーダー混練、ヘンシル混練、ロール混練、エクストルーダー混練等の混練混合機、プロペラミキサー、ハイスピードミキサー、ディゾルバー、ホモジナイザー、アルテマイザー、湿式ジェットミル、コロイドミル、マスコロイダー、ビーズミル、サンドミル、ボールミル、サンドグライNDER、インラインミル、メディアレス型高速攪拌分散機等の湿式混合分散機、湿式粉碎機を使用して分散体を製造することができる。

[0031] また、本発明の被覆無機粒子を配合して化粧料としたり、前記の分散体を用いて液体化粧料としたりしてもよい。例えば、パウダーファンデーション、リキッドファンデーション、油性ファンデーション、スティックファンデーション、プレストパウダー、フェイスパウダー、口紅、リップグロス、頬紅、アイシャドウ、アイブロウ、アイライナー、マスカラ、水性ネイルエナメル、油性ネイルエナメル、乳化型ネイルエナメル、エナメルトップコート、エナメルベースコート等の仕上用化粧品、エモリエントクリーム、コールドクリーム、美白クリーム、乳液、化粧水、美容液、カーマインローション、液状洗顔料、洗顔フォーム、洗顔クリーム、洗顔パウダー、メイククレンジング、ボディグロス等の皮膚用化粧品、ヘアグロス、ヘアクリーム、ヘアシャンプー、ヘアリンス、ヘアカラー、ヘアブラッシング剤等の頭髪用化粧品、その他として日焼け止め又は日焼け用クリームや乳液、石鹸、浴用剤、香水等を挙げることができる。

[0032] 被覆無機粒子の配合量は、化粧料の形態に応じて適宜配合することができ、例えば、液体化粧料には、1～20質量%が好ましく、1～15質量%がより好ましく、1～10質量%が更に好ましい。化粧料には、通常配合されるものを用いることができ、例えば、顔料分散剤、油剤、界面活性剤、紫外

線吸収剤、防腐剤、酸化防止剤、皮膜形成剤、保湿剤、増粘剤、染料、顔料、香料等を適宜配合することができる。

[0033] 本発明の被覆無機粒子は、分散体、化粧品以外の用途にも好適に用いることができ、プラスチックの添加剤、インク、塗料、トナー（磁性粉、外添剤）、化学繊維、包装材料、電子材料等の各種分野で広く使用される。

実施例

[0034] 以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれらに制限されるものではない。

[0035] 実施例 1

四塩化チタン水溶液を加水分解して、微粒子酸化チタンを得た。この酸化チタン水性スラリーをろ過し、洗浄し、再分散して酸化チタン水性スラリーを調製した。

スラリーは水を 90 質量% 含み、スラリー中の無機粒子の大きさは粒径 D₅₀ で表して 0.3 ~ 1.5 μm の範囲にあった。

この酸化チタン水性スラリーにアルミン酸ナトリウム水溶液を添加し、pH を 6.5 に調整して酸化チタンに対して 23 質量% の水酸化アルミニウムの被覆処理を行った。

一方、予めジメチコン／メチコンコポリマーをその質量の 4 倍量のエタノールに希釈した溶液に 20% 水酸化ナトリウム水溶液を 0.05 ml / g 添加し 15 分間攪拌して、ジメチコン／メチコンコポリマーを部分的に加水分解した。ジメチコン／メチコンコポリマーに添加した水酸化ナトリウムは 1 質量% であった。これをアルカリ添加シリコン化合物液とした。

前記の水酸化アルミニウム被覆酸化チタン水性スラリーに、前記のアルカリ添加シリコン化合物液を添加し（TiO₂ 換算の酸化チタンに対して 15 質量%）、70℃ にて 2 時間、ホモジナイザーにて攪拌して混合した。得られたスラリーをろ過し洗浄して水酸化アルミニウムとシリコン化合物を被覆した微粒子酸化チタンのケーキを得た。次に、このケーキを乾燥機にて 150℃ にて 4 時間加熱乾燥した後、気流粉碎機（ジェットミル）により仕上

げ粉碎を行って、本発明の被覆無機粒子（試料A）を得た。

[0036] 実施例 2

実施例 1 において、酸化チタンに対して 15 質量%のアルカリ添加シリコン化合物液を添加する代わりに、酸化チタンに対して 10 質量%のアルカリ添加シリコン化合物液及び酸化チタンに対して 5 質量%のステアリン酸ナトリウムを添加し、水酸化アルミニウムとシリコン化合物及びステアリン酸を複合被覆した微粒子酸化チタンのケーキを得ること以外は、実施例 1 と同様にして、本発明の被覆無機粒子（試料 B）を得た。

[0037] 実施例 3

実施例 1 において、予めジメチコン／メチコンコポリマーを 4 倍量のエタノールに希釈した溶液に 20%水酸化ナトリウム水溶液を 0.05 ml/g 添加する代わりに、1 ml/g を添加してアルカリ添加シリコン化合物液としたこと以外は、実施例 1 と同様にして、本発明の被覆無機粒子（試料 C）を得た。ジメチコン／メチコンコポリマーに添加した水酸化ナトリウムは 20 質量%であった。

[0038] 実施例 4

実施例 1 において、予めジメチコン／メチコンコポリマーを 4 倍量のエタノールに希釈した溶液に 20%水酸化ナトリウム水溶液を 0.05 ml/g 添加し 15 分間攪拌する代わりに、2%水酸化ナトリウム水溶液を 0.05 ml/g 添加し 1 分間攪拌してアルカリ添加シリコン化合物液としたこと以外は、実施例 1 と同様にして、本発明の被覆無機粒子（試料 D）を得た。ジメチコン／メチコンコポリマーに添加した水酸化ナトリウムは 0.1 質量%であった。

[0039] 実施例 5

実施例 1 の水酸化アルミニウム被覆酸化チタン水性スラリーを乾燥させ、それを気流粉碎機（ジェットミル）で予め強粉碎したものをヘンシェルミキサーに所定量仕込み、実施例 1 のアルカリ添加シリコン化合物液を水酸化アルミニウム被覆酸化チタンの質量に対して 6 質量%、スプレー噴霧によって

添加し、攪拌・混合した後、気流粉碎機（ジェットミル）で再度粉碎した。粉碎後の粉体を乾燥機にて、140℃で30分間加熱処理を行い、被覆無機粒子（試料E）を得た。

[0040] 実施例 6

実施例 5 において、水酸化アルミニウム被覆酸化チタン水性スラリーを乾燥させ、それを気流粉碎機で粉碎する代わりにハンマーミルで予め粉碎すること以外は、実施例 5 と同様に処理を行って、被覆無機粒子（試料 F）を得た。

[0041] 実施例 7

実施例 5 において、スプレー噴霧の代わりに液滴添加したこと以外は、実施例 5 と同様に処理を行って、被覆無機粒子（試料 G）を得た。

[0042] 実施例 8

実施例 5 において、スプレー噴霧後の再度の粉碎をハンマーミルで行うこと以外は、実施例 5 と同様に処理を行って、被覆無機粒子（試料 H）を得た。

[0043] 実施例 9

実施例 1 の水酸化アルミニウム被覆酸化チタン水性スラリーに、実施例 1 のアルカリ添加シリコン化合物液（酸化チタンに対して 6 質量%）を添加して、室温にて 30 分間攪拌を行った後、ビーズミルにて所定の粒子径になるまで、湿式粉碎した。得られたスラリーを濾過洗浄し、水酸化アルミニウムとシリコン化合物を被覆した微粒子酸化チタンのケーキを得た。次にこのケーキを乾燥機にて 90℃で 4 時間加熱乾燥し、更に 140℃で 30 分間の熱処理を行い、気流粉碎機（ジェットミル）にて仕上げ粉碎を行い、被覆無機粒子（試料 I）を得た。

[0044] 比較例 1

実施例 1 において、酸化チタンに対して 15 質量%のアルカリ添加シリコン化合物液を添加する代わりに、ジメチコン／メチコンコポリマーを 4 倍量のエタノールに希釈したシリコン化合物液（水酸化ナトリウムを添加し

ない)を添加したこと以外は、実施例1と同様にして、被覆無機粒子(試料J)を得た。

[0045] 比較例2

実施例1で水酸化アルミニウム処理した微粒子酸化チタンを濾過・洗浄・乾燥した後、ハンマーミルを用いて粉碎した。この粉体に7.5質量%のジメチコン/メチコンコポリマーを加え、ヘンシェルミキサーを用いて攪拌混合し、150℃で20分の熱処理を実施した後、気流粉碎機(ジェットミル)により仕上げ粉碎を行って、被覆無機粒子(試料K)を得た。

[0046] 評価方法

(水素発生量評価)

50mlの三角フラスコに実施例1～9、比較例1、2で得られた試料各4gとエタノール40mlを入れ攪拌した。閉鎖系にて10%水酸化ナトリウム水溶液を5ml滴下し水素ガスを発生させ、シリンダー捕集によりガス発生量を測定した。

*水素発生量 (ml/g) = (10%水酸化ナトリウム添加時の全ガス発生量 (ml) - エタノール添加時のガス発生量 (ml)) / 試料質量 (g)

[0047] (疎水性評価)

下記の水/メタノール法にて評価した。

(1) 各試料をメタノール/水の質量比で0/100～100/0の範囲で種々変えた水溶液に浮かべ、軽く振とうした後、静置した。

(2) 試料が該水溶液に対し、疎水性を保つことができるメタノールの最大配合量をもって、疎水化度とした。

[0048] 評価結果を表1に示す。実施例1～9は、ジメチコン/メチコンコポリマーに水酸化ナトリウムを添加したものをを用いたことから、比較例2に比べて水素ガス発生量を抑えることができた。一方、疎水化度は比較例1に比べて高くなっていることから、シリコン化合物がより均一に被覆されていることがわかった。

[0049] [表1]

	水素発生量 (m l / g)	疎水化度 (%)
実施例 1	0 . 3 5	5 0
実施例 2	0 . 2 8	4 5
実施例 3	0 . 1 以下	1 0
実施例 4	1 . 3 0	1 5
実施例 5	0 . 1 以下	2 0
実施例 6	0 . 1 2	2 0
実施例 7	0 . 1 以下	2 0
実施例 8	0 . 1 以下	2 0
実施例 9	0 . 1 以下	2 0
比較例 1	—	0
比較例 2	4 . 1	4 0

産業上の利用可能性

[0050] 本発明は、シリコーン化合物被覆無機粒子の製造方法であって、本発明によれば長期間の油性分散安定性、疎水安定性等に優れる被覆無機粒子を簡便な方法により低コストで製造することができる。このような被覆無機粒子は、化粧料、プラスチックの添加剤、インク、塗料、トナー（磁性粉、外添剤）、化学繊維、包装材料、電子材料等の各種分野で広く使用される。

請求の範囲

- [請求項1] アルカリを添加したシリコン化合物を含む液と無機粒子とを混合して、無機粒子の表面を、アルカリを添加したシリコン化合物に由来するシリコン化合物で被覆する工程を含む、被覆無機粒子の製造方法。
- [請求項2] アルカリを添加したシリコン化合物を含む液と無機化合物と無機粒子とを混合して、無機粒子の表面を、アルカリを添加したシリコン化合物に由来するシリコン化合物と無機化合物とで被覆する工程を含む、被覆無機粒子の製造方法。
- [請求項3] アルカリを添加したシリコン化合物を含む液と脂肪酸化合物と無機粒子とを混合して、無機粒子の表面を、アルカリを添加したシリコン化合物に由来するシリコン化合物と脂肪酸化合物とで被覆する工程を含む、被覆無機粒子の製造方法。
- [請求項4] アルカリを添加したシリコン化合物を含む液と脂肪酸化合物と無機化合物と無機粒子とを混合して、無機粒子の表面を、アルカリを添加したシリコン化合物に由来するシリコン化合物と脂肪酸化合物と無機化合物とで被覆する工程を含む、被覆無機粒子の製造方法。
- [請求項5] 無機粒子と無機化合物とを混合して、無機粒子の表面を無機化合物で被覆し、次いで、前記無機粒子と、アルカリを添加したシリコン化合物を含む液とを混合して、無機粒子の表面を、無機化合物とアルカリを添加したシリコン化合物に由来するシリコン化合物とで被覆する、被覆無機粒子の製造方法。
- [請求項6] 無機粒子と無機化合物とを混合して、無機粒子の表面に無機化合物で被覆し、次いで、前記無機粒子と、アルカリを添加したシリコン化合物を含む液と脂肪酸化合物とを混合して、無機粒子の表面を、無機化合物とアルカリを添加したシリコン化合物に由来するシリコン化合物と脂肪酸化合物とで被覆する、被覆無機粒子の製造方法。
- [請求項7] 無機粒子をスラリーにして用いる、請求項1～6のいずれか一項に

記載の被覆無機粒子の製造方法。

- [請求項8] 無機粒子スラリーとアルカリを添加したシリコン化合物を含む液とを湿式粉碎機又は湿式混合機で混合する、請求項7に記載の被覆無機粒子の製造方法。
- [請求項9] スラリー中の無機粒子の粒径D₅₀が0.01～4.0 μmの範囲である、請求項7又は8に記載の被覆無機粒子の製造方法。
- [請求項10] 無機粒子を粉体にして用いる、請求項1～6のいずれか一項に記載の被覆無機粒子の製造方法。
- [請求項11] 無機粒子粉体とアルカリを添加したシリコン化合物を含む液とを乾式粉碎機又は乾式混合機で混合する、請求項10に記載の被覆無機粒子の製造方法。
- [請求項12] 無機粒子粉体の粒径D₅₀が0.01～10 μmの範囲である、請求項10又は11に記載の被覆無機粒子の製造方法。
- [請求項13] 無機粒子の表面をアルカリを添加したシリコン化合物に由来するシリコン化合物で被覆した後、气流粉碎機で粉碎する、請求項1～12のいずれか一項に記載の被覆無機粒子の製造方法。
- [請求項14] 气流粉碎機で粉碎した後、乾燥する、請求項13に記載の被覆無機粒子の製造方法。
- [請求項15] 前記のシリコン化合物が、Si-H基を有する化合物である、請求項1～14のいずれか一項に記載の被覆無機粒子の製造方法。
- [請求項16] 前記のSi-H基を有する化合物がジメチコン／メチコンコポリマーである、請求項15に記載の被覆無機粒子の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/068970

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09C3/12(2006.01)i, C09C3/06(2006.01)i, C09C3/08(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)

C09C3/08-3/12, A61K8/19-8/29

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 09-268271 A (Shiseido Co., Ltd.), 14 October 1997 (14.10.1997), claims; paragraphs [0023] to [0026], [0031], [0044]; examples (Family: none)	1, 5, 7-16 2-4, 6
X Y	WO 01/48094 A1 (Nippon Aerosil Co., Ltd.), 05 July 2001 (05.07.2001), claims; page 4, line 14 to page 5, line 22; page 8, lines 6 to 12; examples & US 2003/0027896 A1 & EP 1249475 A1	1, 2, 7-16 3-6

☒ 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
26 September, 2013 (26.09.13)

Date of mailing of the international search report
08 October, 2013 (08.10.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/068970

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 59-113068 A (Dow Corning Corp.), 29 June 1984 (29.06.1984), claims; page 6, upper left column, line 18 to upper right column, line 4; page 6, lower left column, lines 1 to 3; experiment no.27 & US 4454288 A & EP 110537 A2	1, 7-14 2-6 15, 16
Y	JP 2004-115342 A (Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.), 15 April 2004 (15.04.2004), paragraphs [0011] to [0012], [0029] (Family: none)	2-6
A	JP 61-127767 A (Daito Kasei Kogyo Co., Ltd.), 16 June 1986 (16.06.1986), (Family: none)	1-16

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09C3/12(2006.01)i, C09C3/06(2006.01)i, C09C3/08(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09C3/08-3/12, A61K8/19-8/29

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 09-268271 A（株式会社資生堂）1997. 10. 14 特許請求の範囲、[0023]-[0026], [0031], [0044]、実施例 (ファミリーなし)	1, 5, 7-16 2-4, 6
X Y	WO 01/48094 A1（日本アエロジル株式会社）2001. 07. 05 請求の範囲、第4頁第14行-第5頁第22行、第8頁第6-12行、 実施例 & US 2003/0027896 A1 & EP 1249475 A1	1, 2, 7-16 3-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 6 . 0 9 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 8 . 1 0 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号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）

牟田 博一

4 Z

3 3 4 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 0

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 59-113068 A (ダウ・コーニング・コーポレーション) 1984. 06. 29 特許請求の範囲、第 6 頁左上欄第 18 行-右上欄第 4 行、 第 6 頁左下欄第 1-3 行、実験番号 27 & US 4454288 A & EP 110537 A2	1, 7-14 2-6 15, 16
Y	JP 2004-115342 A (石原産業株式会社) 2004. 04. 15 [0011]-[0012], [0029] (ファミリーなし)	2-6
A	JP 61-127767 A (大東化成工業株式会社) 1986. 06. 16 (ファミリーなし)	1-16