

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 2 部門第 1 区分

【発行日】平成29年3月2日 (2017.3.2)

【公開番号】特開2015-136669(P2015-136669A)

【公開日】平成27年7月30日 (2015.7.30)

【年通号数】公開・登録公報2015-048

【出願番号】特願2014-10420(P2014-10420)

【国際特許分類】

B 0 1 D 69/12 (2006.01)

B 0 1 D 71/02 (2006.01)

B 0 1 D 69/02 (2006.01)

B 0 1 D 71/70 (2006.01)

C 0 1 F 7/02 (2006.01)

C 0 1 B 33/18 (2006.01)

【 F I 】

B 0 1 D 69/12

B 0 1 D 71/02

B 0 1 D 69/02

B 0 1 D 71/70

C 0 1 F 7/02 E

C 0 1 B 33/18 C

【手続補正書】

【提出日】平成29年1月19日 (2017.1.19)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材、および該基材表面の親水性透明被膜を含み、

該親水性透明被膜が、無機酸化物微粒子を含む無機酸化物微粒子層と、該無機酸化物微粒子層上の結合材層 (a 2) とを含み、

親水性透明被膜表面が凹凸構造を有し、該凸部の平均高さ (T_F) が 30 ~ 500 nm の範囲にあり、平均凸部間距離 (ピッチ幅) (W_F) が 50 ~ 1000 nm の範囲にあり、

水との接触角が 20 ° 以下であることを特徴とする親水性透明被膜付基材。

【請求項 2】

前記平均高さ (T_F) と前記平均凸部間距離 (W_F) との比 (T_F) / (W_F) が 0 . 1 ~ 10 の範囲にあることを特徴とする請求項 1 に記載の親水性透明被膜付基材。

【請求項 3】

前記凹凸構造の凸部の表面がさらに微細凹凸を有し、該微細凸部の平均高さ (T_{F F}) が 3 ~ 50 nm の範囲にあり、該微細凸部の平均凸部間距離 (W_{F F}) が、前記凸部の平均凸部間距離 (W_F) よりも小さく、3 ~ 50 nm の範囲にあることを特徴とする請求項 1 に記載の親水性透明被膜付基材。

【請求項 4】

前記結合材層 (a 2) の含有量が前記無機酸化物微粒子層中の無機酸化物微粒子を酸化物 (固形分) として 100 重量部に対し結合材を酸化物 (固形分) として 1 ~ 200 重量

部の範囲にあることを特徴とする請求項 1 に記載の親水性透明被膜付基材。

【請求項 5】

前記基材と前記無機酸化物微粒子層との間に結合材層 (a 1) を有することを特徴とする請求項 1 に記載の親水性透明被膜付基材。

【請求項 6】

前記無機酸化物微粒子の形状が板状、繊維状、鎖状、金平糖状、クラスター状、ヒマワリ状のいずれかであることを特徴とする請求項 1 に記載の親水性透明被膜付基材。

【請求項 7】

前記板状の無機酸化物微粒子の平均粒子径 (D_p) が $10 \sim 300 \text{ nm}$ の範囲にあり、平均厚み (T_p) が $1 \sim 60 \text{ nm}$ の範囲にあり、平均粒子径 (D_p) と平均厚み (T_p) との比 (D_p) / (T_p) が $1.5 \sim 50$ の範囲にあり、

前記繊維状の無機酸化物微粒子の平均長さ (L_f) が $10 \sim 500 \text{ nm}$ の範囲にあり、平均粒子幅 (W_{p-f}) が $1 \sim 100 \text{ nm}$ の範囲にあり、平均長さ (L_f) と平均粒子幅 (W_{p-f}) との比 (L_f) / (W_{p-f}) が $1.5 \sim 50$ の範囲にあり、

前記鎖状の無機酸化物微粒子が、平均粒子径 (D_c) が $5 \sim 50 \text{ nm}$ の範囲にある一次微粒子が鎖状に $2 \sim 100$ 個連結した微粒子であり、平均長さ (L_c) が $20 \sim 500 \text{ nm}$ の範囲にあり、平均長さ (L_c) と平均粒子径 (D_c) との比 (L_c) / (D_c) が $2 \sim 50$ の範囲にあり、

前記金平糖状の無機酸化物微粒子が、前記無機酸化物微粒子の表面に疣状突起を有する無機酸化物微粒子であって、画像解析法により測定された平均粒子径 (D_A) が $10 \sim 150 \text{ nm}$ の範囲にあり、

前記クラスター状の無機酸化物微粒子が平均粒子径 (D_{B1}) が $10 \sim 150 \text{ nm}$ の範囲にある無機酸化物粒子一次粒子の集合体粒子 (二次粒子) であり、該二次粒子の平均粒子径 (D_{B2}) が $20 \sim 500 \text{ nm}$ の範囲にあり、

前記ヒマワリ状の無機酸化物微粒子が基体用無機酸化物粒子 (A) の表面を被覆用無機酸化物微粒子 (B) で被覆された無機酸化物微粒子であり、前記基体用無機酸化物粒子 (A) が球状粒子であり、平均粒子径 (D_{c1}) が $40 \sim 600 \text{ nm}$ の範囲にあり、前記被覆用無機酸化物微粒子 (B) の平均粒子径 (D_{c2}) が $4 \sim 60 \text{ nm}$ の範囲にあることを特徴とする請求項 6 に記載の親水性透明被膜付基材。

【請求項 8】

前記板状の無機酸化物微粒子が板状アルミナ微粒子または板状シリカ・アルミナ微粒子であることを特徴とする請求項 6 または 7 に記載の親水性透明被膜付基材。

【請求項 9】

前記繊維状の無機酸化物微粒子が繊維状アルミナ微粒子または繊維状シリカ・アルミナ微粒子であることを特徴とする請求項 6 または 7 に記載の親水性透明被膜付基材。

【請求項 10】

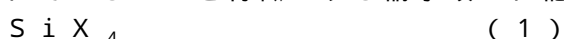
前記鎖状の無機酸化物微粒子が鎖状シリカ微粒子であることを特徴とする請求項 6 または 7 に記載の親水性透明被膜付基材。

【請求項 11】

前記金平糖状の無機酸化物微粒子、前記クラスター状の無機酸化物微粒子、前記ヒマワリ状の無機酸化物微粒子が SiO_2 、 Al_2O_3 、 Sb_2O_5 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 CeO_2 、およびこれらの複合酸化物または混合物 (但し、前記ヒマワリ状の無機酸化物微粒子の前記基体用無機酸化物粒子 (A) および前記被覆用無機酸化物微粒子 (B) は同一であってもよい。) から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 6 または 7 に記載の親水性透明被膜付基材。

【請求項 12】

前記無機酸化物微粒子が下記式 (1) で表される加水分解性有機ケイ素化合物で表面処理されていることを特徴とする請求項 1 に記載の親水性透明被膜付基材。



(但し、式中、X：炭素数 1～4 のアルコキシ基、水酸基、ハロゲン、水素)

【請求項 13】

前記結合材層 (a 2) が下記式 (2) で表される加水分解性有機ケイ素化合物の加水分解重縮合物からなることを特徴とする請求項 1 に記載の親水性透明被膜付基材。



(但し、式中、R は炭素数 1 ~ 10 の非置換または置換炭化水素基であって、互いに同一であっても異なってもよい。X : 炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基、水酸基、ハロゲン、水素、n : 0 ~ 1 の整数)

【請求項 14】

前記結合材層 (a 1) が下記式 (2) で表される加水分解性有機ケイ素化合物の加水分解重縮合物からなることを特徴とする請求項 5 に記載の親水性透明被膜付基材。



(但し、式中、R は炭素数 1 ~ 10 の非置換または置換炭化水素基であって、互いに同一であっても異なってもよい。X : 炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基、水酸基、ハロゲン、水素、n : 0 ~ 1 の整数)

【請求項 15】

下記の工程 (b) ~ (d) を含んでなり、表面が凹凸構造を有し、該凸部の平均高さ (T_F) が 30 ~ 500 nm の範囲にあり、平均凸部間距離 (ピッチ幅) (W_F) が 50 ~ 1000 nm の範囲にあり、水との接触角が 20 ° 以下である親水性透明被膜付基材の製造方法 ;

- (b) 基材上に無機酸化物微粒子分散液を塗布して無機酸化物微粒子層を形成する工程、
- (c) 無機酸化物微粒子層上に、結合材層 (a 2) 形成用塗布液を塗布して結合材層 (a 2) を形成する工程。
- (d) 加熱処理する工程。

【請求項 16】

前記工程 (b) の前に、下記の工程 (a) を行うことを特徴とする請求項 15 に記載の親水性透明被膜付基材の製造方法 ;

- (a) 基材表面に結合材層 (a 1) 形成用塗布液を塗布して結合材層 (a 1) を形成する工程。

【請求項 17】

前記工程 (b) において、無機酸化物微粒子が酸化物として重量が 0.1 ~ 10 重量 % の範囲にある濃度の無機酸化物微粒子分散液を使用することを特徴とする請求項 15 に記載の親水性透明被膜付基材の製造方法。

【請求項 18】

前記工程 (b) にて形成した無機酸化物微粒子層中の無機酸化物微粒子 100 重量部に対して、酸化物換算で 1 ~ 200 重量部となるように結合材層 (a 2) 形成用塗布液を用いることを特徴とする請求項 15 に記載の親水性透明被膜付基材の製造方法。

【請求項 19】

前記工程 (a) において、前記工程 (b) にて形成する無機酸化物微粒子層中の無機酸化物微粒子 100 重量部に対して、酸化物換算で 1 ~ 200 重量部の範囲となるように結合材層 (a 1) 形成用塗布液を用いることを特徴とする請求項 16 に記載の親水性透明被膜付基材の製造方法。

【請求項 20】

請求項 1 ~ 14 のいずれかに記載の親水性透明被膜付基材を使用した水処理用部材。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】0019
【補正方法】削除
【補正の内容】
【手続補正4】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】0020
【補正方法】削除
【補正の内容】
【手続補正5】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】0021
【補正方法】削除
【補正の内容】
【手続補正6】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】0022
【補正方法】削除
【補正の内容】
【手続補正7】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】0036
【補正方法】変更
【補正の内容】
【0036】

平均厚み (T_p) が厚すぎると板状構造を取ることは困難で、立方体に近くなり、十分な凹凸を形成できないために最終的に得られる親水性透明被膜の親水性、強度、基材との密着性等が不十分となる場合があり、水処理に用いた場合に膜の劣化が早く、長期にわたって繰り返し使用できない場合がある。

【手続補正8】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】0040
【補正方法】変更
【補正の内容】
【0040】

無機酸化物微粒子の形状が繊維状である場合、繊維状無機酸化物微粒子の平均長さ (L_F) が $10 \sim 500 \text{ nm}$ の範囲にあり、平均粒子幅 (W_{P_F}) が $1 \sim 100 \text{ nm}$ の範囲にあり、平均長さ (L_F) と平均粒子幅 (W_{P_F}) との比 (L_F) / (W_{P_F}) が $1.5 \sim 50$ の範囲にあることが好ましい。

繊維状無機酸化物微粒子の平均長さ (L_F) は $10 \sim 500 \text{ nm}$ 、さらには $30 \sim 400 \text{ nm}$ の範囲にあることが好ましい。

【手続補正9】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】0042
【補正方法】変更
【補正の内容】
【0042】

平均長さ (L_F) が長すぎると、同様に粒子を安定的に再現性良く調製することができ

ない場合があり、得られたとしても前記した所定の大きさの繊維状とならず、凹凸を形成できないために最終的に得られる親水性透明被膜の親水性が不十分となったり、加えてヘーズが高くなる場合がある。また、目詰まりの抑制効果が不十分となったり、水処理能力の低下抑制効果が不十分となる場合がある。

平均粒子幅 ($W_{P.F.}$) は $1 \sim 100 \text{ nm}$ 、さらには $3 \sim 80$ の範囲にあることが好ましい。

【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0043

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0043】

平均粒子幅 ($W_{P.F.}$) が小さいと、粒子を安定的に再現性良く調製することが困難であり、得られたとしても前記した繊維状とならず、凹凸を形成できないために最終的に得られる親水性透明被膜の親水性が不十分となる場合があり、目詰まりの抑制効果が不十分となったり、水処理能力の低下抑制効果が不十分となる場合がある。

【手続補正 11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0044

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0044】

平均粒子幅 ($W_{P.F.}$) が大きすぎると、粒子を安定的に再現性良く調製することが困難であり、得られたとしても前記した繊維状とならず、凹凸を形成できないために最終的に得られる親水性透明被膜の親水性が不十分となったり、ヘーズが高くなる場合がある。また、目詰まりの抑制効果が不十分となったり、水処理能力の低下抑制効果が不十分となる場合がある。

【手続補正 12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0045

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0045】

前記平均長さ (L_F) と平均粒子幅 ($W_{P.F.}$) との比 (L_F) / ($W_{P.F.}$) は $1.5 \sim 50$ 、さらには $4 \sim 40$ の範囲にあることが好ましい。平均長さ (L_F) と平均粒子幅 ($W_{P.F.}$) との比 (L_F) / ($W_{P.F.}$) が前記範囲にあると、所定の繊維形状となるため、所望の凹凸を形成することができ、最終的に親水性、強度、基材との密着性等に優れた親水性透明被膜を得ることができる。このため、水処理に用いた場合に目詰まり、膜の劣化を抑制することができ、長期にわたって繰り返し使用することができる。

【手続補正 13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0052

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0052】

本発明で、前記板状無機酸化物微粒子の平均粒子径 (D_p)、平均厚み (T_p)、前記

繊維状無機酸化物微粒子の平均長さ (L_F)、平均粒子幅 (W_{P_F})、および鎖状無機酸化物微粒子の平均長さ (L_C)、平均一次粒子径 (D_C) は、原料で使用する板状、繊維状、鎖状の無機酸化物微粒子の数値が対応する。

【手続補正 14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0099

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0099】

以上のようにして本発明に用いることのできる繊維状アルミナ水和物微粒子を調製することができる。繊維状アルミナ微粒子（二次粒子）の平均長さ (L_F)、平均粒子幅 (W_{P_F}) は、使用原料、中和条件、熟成条件、その際の濃度、洗浄条件、有機カルボン酸等の粒子成長調整剤の使用等周知の方法で調整することができる。

つぎに、板状アルミナ水和物微粒子の基本的製造方法を例示する。

【手続補正 15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0163

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0163】

凸部の平均高さ (T_F) が大きすぎても、親水性透明被膜の強度が不十分となる場合があり、長期にわたって繰り返し使用することができない場合がある。

また、平均凸部間距離（ピッチ幅ということがある） (W_F) は 50 ~ 1000 nm、さらには 70 ~ 800 nm の範囲にあることが好ましい。平均凸部間距離 (W_F) が短いと、親水性透明被膜の親水性が不十分となる場合があり、目詰まりの抑制効果が不十分となったり、水処理能力の低下抑制効果が不十分となる場合がある。

【手続補正 16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0169

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0169】

前記凸部の平均高さ (T_F)、平均凸部間距離 (W_F) は、無機酸化物微粒子の大きさおよび形状、すなわち、板状無機酸化物微粒子では平均粒子径 (D_P)、平均厚み (T_P)、繊維状無機酸化物微粒子では平均長さ (L_F)、平均粒子幅 (W_{P_F})、鎖状無機酸化物微粒子では平均長さ (L_C)、平均一次粒子径 (D_C)、金平糖状無機酸化物粒子では平均粒子径 (D_A)、クラスター状無機酸化物粒子では平均粒子径 (D_{B_2})、ヒマワリ状無機酸化物粒子では基体用無機酸化物粒子(A)の平均粒子径 (D_{C_1}) および被覆用無機酸化物微粒子 (B) の平均粒子径 (D_{C_2}) を選択するとともに、後述する透明被膜付基材の製造方法に於ける無機酸化物微粒子分散液の濃度、塗布方法等に調整される。具体的には、平均粒子径 (D_P)、平均長さ (L_F)、平均長さ (L_C)、平均粒子径 (D_A)、平均粒子径 (D_{B_2})、平均粒子径 (D_{C_1}) および平均粒子径 (D_{C_2}) の大きい場合、平均高さ (T_F)、平均凸部間距離 (W_F) が大きくなる傾向にあり、また、無機酸化物微粒子分散液の濃度が高い場合平均高さ (T_F) が高くなる傾向にあり、濃度が低い場合平均凸部間距離 (W_F) が大きくなる傾向にある。

【手続補正 17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0171

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0171】

本発明では、前記微細凹凸の凸部の平均高さ (T_{FF})、前記微細凹凸の凸部の平均凸部間距離 (W_{FF}) は、原子間力顕微鏡 (AFM) (Bruker (株) 製: Dimension 3100) により測定した。

微細凹凸の凸部の平均高さ (T_{FF}) が前記範囲にあると、親水性透明被膜の透明性を阻害することなく親水性に優れた透明被膜が得られる。

【手続補正 18】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0189

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0189】

無機酸化物微粒子分散液の濃度は固形分として 0.1 ~ 20 重量%、さらには 0.5 ~ 10 重量% の範囲にあることが好ましい。無機酸化物微粒子分散液の濃度が低いと、無機酸化物微粒子層の厚みが薄く、所望の凹凸が形成できない場合があり、また、一部無機酸化物微粒子層の無い塗布ムラが生じ、充分な親水性、強度、硬度、耐擦傷性が得られない場合がある。

【手続補正 19】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0212

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0212】

平均粒子長さ (L_F)、平均粒子幅 (W_{PF}) を測定し、結果を表に示す。

ついで、固形分濃度 8 重量% のアルミナ水和物微粒子 (1) メタノール分散液 100 g にテトラエトキシシラン (多摩化学工業 (株) 製: 正珪酸エチル A、 SiO_2 濃度 28.8 重量%) 1.88 g を混合し、ついで、超純水を 3.1 g 添加し、50 で 6 時間攪拌して固形分濃度 8 重量% の表面処理アルミナ水和物微粒子 (1) メタノール分散液を調製した。

【手続補正 20】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0220

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0220】

密着性

親水性透明被膜付基材 (1) の表面にナイフで縦横 1 mm の間隔で 11 本の平行な傷を付けて 100 個の升目を作り、これにセロファンテープを接着、剥離したときの被膜が剥離せず残存している升目の数を、以下の 3 段階に分類することによって密着性を評価した。

残存升目の数 100 個 :

残存升目の数 95 ~ 99 個 :

残存升目の数 90 ~ 94 個 :
 残存升目の数 89 個以下 : x

【手続補正 2 1】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】0 2 8 3
 【補正方法】変更
 【補正の内容】
 【0 2 8 3】
 【表 1 - 1】

表 1-1

工程(b)										工程(a)ないし(c)					
無機酸化物微粒子分散液										乾燥		結合材層形成用塗布液			
無機酸化物微粒子										濃度		布類	濃度		
形状	種類	繊維状			板状			表面処理剤		温度	時間				
		平均長さ (L_F) nm	平均粒子 幅(W_{PF}) nm	L_F / W_{PF}	平均粒子 径(D_P) nm	平均 厚み (T_P) nm	D_P / T_P	種類	処理 量						
実施例1	繊維状	300	30	10	—	—	—	テトラ エトキ シノ ンポリ マー	10	80	30	テトラ エトキ シノ ンポリ マー	0.3		
実施例2	板状	—	—	—	200	20	10	テトラ エトキ シノ ンポリ マー	10	80	30	テトラ エトキ シノ ンポリ マー	0.3		
実施例3	板状	—	—	—	50	5	10	テトラ エトキ シノ ンポリ マー	10	80	30	テトラ エトキ シノ ンポリ マー	0.3		
実施例4	板状	—	—	—	300	30	10	テトラ エトキ シノ ンポリ マー	10	80	30	テトラ エトキ シノ ンポリ マー	0.3		
実施例5	板状	—	—	—	200	20	10	テトラ エトキ シノ ンポリ マー	10	80	30	テトラ エトキ シノ ンポリ マー	0.3		
実施例6	板状	—	—	—	200	20	10	テトラ エトキ シノ ンポリ マー	10	80	30	テトラ エトキ シノ ンポリ マー	0.3		
実施例29	繊維状	300	30	10	—	—	—	テトラ エトキ シノ ンポリ マー	10	80	30	テトラ エトキ シノ ンポリ マー	0.3(*)		
比較例1	板状	—	—	—	200	20	10	テトラ エトキ シノ ンポリ マー	10	80	30	テトラ エトキ シノ ンポリ マー	5		
比較例2	繊維状	700	70	10	—	—	10	テトラ エトキ シノ ンポリ マー	10	80	30	テトラ エトキ シノ ンポリ マー	0.3		
比較例3	板状	—	—	—	500	50	10	テトラ エトキ シノ ンポリ マー	10	80	30	テトラ エトキ シノ ンポリ マー	0.3		

形成せず

比較例4

*実施例 29 は予め結合材層を形成している工程(a)のみ。他の実施例・比較例は工程(c)のみ

【手続補正 2 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 4 2 4

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 4 2 4】

得られたヒマワリ状無機酸化物粒子（１）について、平均粒子径および被覆率を求め、結果を表に示す。

なお、実施例 1 7 における被覆率の計算過程を以下に示す。

$$(D_{c1}) = 80 \text{ nm}, (D_{c2}) = 7 \text{ nm}, (S_A) = 39.1 \text{ m}^2 / \text{g}$$

$$\text{金属酸化物粒子1個当たりの表面積} = 4 \cdot [(80 / 2) \times 10^{-9} + (7 / 2)] \times 10^{-9}]^2 = 2.4 \times 10^{-14} \text{ m}^2 / \text{個}$$

$$\text{単位 g 当たりの基体用無機酸化物粒子（A - 1）の粒子数} = 1 / [4 / 3 \times \pi \times (80 / 2 \times 10^{-7})^3 \times 2.2] = 1.7 \times 10^{15} \text{ 個} \quad (\text{シリカの密度は } 2.2)$$

$$(S_c) = 2.38 \times 10^{-14} \text{ m}^2 / \text{個} \times 1.7 \times 10^{15} \text{ 個} / \text{g} = 40.3 \text{ m}^2 / \text{g}$$

$$\text{被覆率} = (39.1 \text{ m}^2 / \text{g} - 34 \text{ m}^2 / \text{g}) / (40.3 \text{ m}^2 / \text{g} - 34 \text{ m}^2 / \text{g}) = 80.7 \%$$

【手続補正 2 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 5 2 8

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 5 2 8】

【表 3 - 1】

水処理用親水性透明被覆付基材の製造方法																						
工程(a)				工程(b)										工程(c)				工程(d)				
結合材層(a1) 形成用塗布液		乾燥		無機酸化物粒子分散液										乾燥		結合材層(a2) 形成用塗布液		乾燥		加熱処理		
		温度	時間	基体用無機酸化物粒子					被覆用無機酸化物微粒子					温度	時間							
		種類	濃度	種類	表面電位	平均粒子径	表面積	種類	表面電位	平均粒子径	種類	D _B	実測表面積	被覆率	粒子径比率							濃度
		wt%	°C	min	mV	D _{C1}	S _M		V _{C2}	D _{C2}		m ² /g	%	D _{C2} /D _{C1}	wt%	°C	min	°C	min			
実施例17	形成せず				SiO ₂	-60	80	34.0	SiO ₂	-23	7	SiO ₂	94	39.1	80.7	0.09	2.0	80	30	150	30	
実施例18	形成せず				SiO ₂	-60	80	34.0	SiO ₂	-23	7	SiO ₂	94	39.1	80.7	0.09	2.0	80	30	150	30	
実施例19	形成せず				SiO ₂	-60	80	34.0	SiO ₂	-23	7	SiO ₂	94	39.1	80.7	0.09	2.0	80	30	150	30	
実施例20	形成せず				SiO ₂	-60	80	34.0	SiO ₂	-23	7	SiO ₂	88	37.0	47.5	0.09	2.0	80	30	150	30	
実施例21	形成せず				SiO ₂	-60	80	34.0	SiO ₂	-23	7	SiO ₂	94	40.0	96.0	0.09	2.0	80	30	150	30	
実施例22	形成せず				SiO ₂	-60	45	60.6	SiO ₂	-23	7	SiO ₂	58	80.1	95.9	0.16	2.0	80	30	150	30	
実施例23	形成せず				SiO ₂	-65	120	22.7	SiO ₂	-23	7	SiO ₂	140	25.1	86.9	0.06	2.0	80	30	150	30	
実施例24	形成せず				SiO ₂	-80	80	34.0	シリカ	50	5	CaO ₂	90	38.0	89.2	0.06	2.0	80	30	150	30	
実施例25	形成せず	0.3	80.0	10	SiO ₂	-60	80	34.0	Al ₂ O ₃	55	20	SiO ₂	150	53.0	98.6	0.25	2.0	80	30	150	30	
実施例26	形成せず				SiO ₂	-60	80	34.0	SiO ₂	-20	5	SiO ₂	88	38.0	89.2	0.06	2.0	80	30	150	30	
実施例27	形成せず				SiO ₂	-60	80	34.0	SiO ₂	-20	25	SiO ₂	110	49.5	62.7	0.31	2.0	80	30	150	30	
実施例28	形成せず				SiO ₂	-60	80	34.0	SiO ₂	-23	7	SiO ₂	94	39.4	85.5	0.09	2.0	80	30	150	30	
比較例10	形成せず				SiO ₂	-60	80	34.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	80	30	150	30	
比較例11	形成せず				SiO ₂	-60	80	34.0	SiO ₂	-23	7	SiO ₂	80	5.0	—	—	2.0	80	30	150	30	
比較例12	形成せず				SiO ₂	-20	25	109.1	SiO ₂	-23	7	SiO ₂	30	140.0	—	0.28	2.0	80	30	150	30	
比較例13	形成せず				SiO ₂	40	1000	2.7	SiO ₂	-23	7	SiO ₂	1100	2.76	—	0.01	2.0	80	30	150	30	