(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
2024年8月8日(08.08.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/161877 A1

(51) 国際特許分類:
C01G 23/00 (2006.01) *C08K 7/18* (2006.01)
C08K 3/24 (2006.01) *C08L 101/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/046657

(22) 国際出願日： 2023年12月26日(26.12.2023)

(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 2023-011988 2023年1月30日(30.01.2023) JP

(71) 出願人: 戸田工業株式会社(**TODA KOGYO CORP.**) [JP/JP]; 〒7320828 広島県広島市南区京橋町１番２３号 Hiroshima (JP).

(72) 発明者: 河合 菜穂(**KAWAI Naho**); 〒7390652 広島県大竹市明治新開１番４ 戸田工業株式会社大竹創造センター内 Hiroshima (JP). 中田 健一(**NAKATA Kenichi**); 〒7390652 広島県大竹市明治新開１番４ 戸田工業株式会社大竹創造センター内 Hiroshima (JP). 美藤 真(**BITO Shin**); 〒7390652 広島県大竹市明治新開１番４ 戸田工業株式会社大竹創造センター内 Hiroshima (JP). 河口 誉元(**KAWAGUCHI Takamoto**); 〒7390652 広島県大竹市明治新開１番４ 戸田工業株式会社大竹創造センター内 Hiroshima (JP). 田万里 耕作(**TAMARI Kousaku**); 〒7390652 広島県大竹市明治新開１番４ 戸田工業株式会社大竹創造センター内 Hiroshima (JP). 植本 真次(**UEMOTO Shinji**); 〒7390652 広島県大竹市明治新開１番４ 戸田工業株式会社大竹創造センター内 Hiroshima (JP). 三谷 佳史(**MITANI Yoshifumi**); 〒7390652 広島県大竹市明治新開１番４ 戸田工業株式会社大竹創造センター内 Hiroshima (JP). 河合 良樹(**KAWAI Yoshiki**); 〒7390652 広島県大竹市明治新開１番４ 戸田工業株式会社大竹創造センター内 Hiroshima (JP). 章 安玉(**ZHANG Anyu**); 〒7390652 広島県大竹市明治新開１番４ 戸田工業株式会社大竹創造センター内 Hiroshima (JP).

(74) 代理人: 井関 勝守，外(**ISEKI Katsumori** et al.); 〒5310072 大阪府大阪市北区豊崎３－１９－３ ピアスタワー１４階 Osaka (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,

(54) **Title:** SURFACE-TREATED SPHERICAL STRONTIUM TITANATE PARTICULATE POWDER, DISPERSION, AND RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称： 表面処理された球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉末、分散体及び樹脂組成物

(57) **Abstract:** This spherical strontium titanate particulate powder is characterized by being surface-treated with a surface treatment agent having an average primary particle size of 50 nm or less and a surface treatment agent amount of 5-30 wt%. The spherical strontium titanate particulate powder is fine and has a spherical shape, and thus a transparent composite film can be obtained. Moreover, said surface treatment improves the solvent affinity of the particle surfaces, thus making it possible to produce a powder, a dispersion, and a resin composition having high dispersion stability. Therefore, it is possible to provide a non-cloudy composite thin film.

(57) 要約：平均一次粒子径が５０ｎｍ以下であって、表面処理剤量が５～３０重量％の表面処理剤で表面処理されたことを特徴とする球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉末は、微細で球状であるため、透明なコンポジット膜を得られる。また、表面処理により該微粒子の表面の溶媒親和性が向上することで、分散安定性が高い粉末、分散体および樹脂組成物を作成できるため、白濁性のないコンポジット薄膜を提供することができる。

WO 2024/161877 A1

［続葉有］

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)）

明　細　書

発明の名称 ：

表面処理された球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉末、分散体及び樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、フィラーとして最適な表面処理された球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉末を得ることを目的とするものである。

背景技術

[0002] 近年、各種電子機器の小型化、高性能化及び軽量化に伴い、有機樹脂の加工性を維持したまま、無機フィラーの機能性（屈折率、誘電率、導電性、磁性、熱伝導性等）を付与した有機無機ハイブリッド材料のニーズが高まっている。

[0003] 例えば、ディスプレイに用いられる輝度向上フィルムや、ＡＲ／ＭＲグラス等に用いられる回折光学素子は、高輝度化、薄膜化、視野角の向上等の特性を得るため、樹脂単体では達することができない高い屈折率が必要とされる。そのため、高屈折率を持つ無機フィラーを樹脂に添加し、樹脂膜の透明性を向上させることが検討されている。

[0004] このようなハイブリッド材料における無機フィラーに求められる特性として、透明性、分散安定性が挙げられる。透明性を満足させるには、微細で粒度分布のよい球状の粒子が求められる。また、分散安定性に対しては粒子表面が溶媒親和性を有することが求められる。

[0005] 一方で、チタン酸ストロンチウムはペロブスカイト構造を持つ高機能材料であり、単体では種々の用途に用いられている。チタン酸ストロンチウムは、例えば、高い屈折率を利用した顔料や、反射材並びに集光材等の光学用途や、高い誘電率からセラミックコンデンサ用途、さらには、光触媒活性を有する点を利用して可視光光触媒に用いられたり、他の元素を添加して半導体化する点などを利用して、半導体、半導体コンデンサ、熱電材料、ＥＬ、発

光材料などに用いられる。

[0006] このような高機能性を持つチタン酸ストロンチウムは、樹脂との複合体を形成することで、樹脂のみでは達成できない機能性を持つ新たな材料が作製できると期待される。

[0007] 微細なチタン酸ストロンチウム粒子粉末を得る方法として、水熱反応など水系での反応が知られている。しかし、チタン酸ストロンチウム粒子表面は親水性であり、液架橋力の高い水分が粒子表面に吸着した粒子粉末は凝集する傾向にあるため、樹脂や溶媒などの有機物と混合する際に粒子間凝集が生じやすく、樹脂とフィラーを混合したコンポジット液を薄膜塗布したコンポジット膜の透明性や分散体の安定性に課題がある。

[0008] 従来より、チタン酸ストロンチウム微粒子については種々の報告がある。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：国際公開第２０１９／１２３９１６号

特許文献2：特開２０２２－５８０９３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] しかしながら、前記のようなフィラーに適するチタン酸ストロンチウム微粒子粉末は現在最も要求されているところであるが、未だ得られていない。

[0011] 即ち、前出特許文献１には、チタン酸ストロンチウム分散体に関する記載があるが、平均粒子径が０．１μｍ～１０μｍと粗大であり高屈折材料の透明性のある微粒子フィラーとしては不十分である。

[0012] また、前出特許文献２には、微細で球状のチタン酸ストロンチウム微粒子に関する報告はあるが、ヒドラジン又はヒドラジド化合物など第三成分の添加が必須のため、チタン酸ストロンチウム以外の成分が存在し、フィラーとしての特性を十分に発揮できない。また、前記第三成分の添加量が所定の範囲ではなかった微粒子は、平均粒子径が大きく、分散性に劣ることが示され

ており、かつ、該微粒子の分散安定性については何ら触れられていない。

[0013] そこで、本発明はコンポジット材料におけるフィラーに適した球状で微細なチタン酸ストロンチウム微粒子粉末を作製し、コンポジット膜の透明性と分散体の分散安定性の両立を課題とする。

課題を解決するための手段

[0014] 前記技術的課題は次のとおりの本発明によって解決できる。

[0015] 即ち、本発明は、平均一次粒子径が５０ｎｍ以下であって、表面処理剤量が５～３０重量％の表面処理剤で表面処理されたことを特徴とする球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉末である（本発明１）。

[0016] また、本発明は、表面処理剤が高分子分散剤である本発明１に記載の球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉末である（本発明２）。

[0017] また、本発明は、本発明１に記載の球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉末を含む分散体である（本発明３）。

[0018] また、本発明は、本発明１に記載の球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉末を含む樹脂組成物である（本発明４）。

発明の効果

[0019] 本発明によれば、球形チタン酸ストロンチウム微粒子に表面処理を行うことで、表面が溶媒親和性へ改質されて各種溶媒へ分散可能となる。該粒子は表面処理後も微細かつ球状であるため透明性を示し、分散溶媒中における凝集が少ない。そのため、該粒子を含むコンポジット膜は透明かつ白濁がない。また、得られる分散体は、経過による沈降もないため保管や輸送にも適し、透明性と分散安定性を両立できる工業的に優位な球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉末である。

発明を実施するための形態

[0020] 本発明の構成を詳述すれば、次の通りである。

[0021] 先ず、本発明に係る表面処理された球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉末について述べる。

[0022] 本発明に係る表面処理された球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉末の平

均一次粒子径は、５０ｎｍ以下である。平均一次粒子径が５０ｎｍを超える場合、塗膜化した際白濁し、透明性が得られない虞がある。平均一次粒子径は、４０ｎｍ以下がより好ましく、３０ｎｍ以下がさらに好ましい。下限は特に限定しないが８ｎｍ程度である。

[0023] 発明に係る表面処理された球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉末は、粒子表面の一部または全部を表面処理剤にて被覆・改質されている。

[0024] 本発明における表面処理剤の表面処理量は、球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉末に対して、５～３０重量％であり、より好ましくは７～２７重量％、さらに好ましくは９～２５重量％である。表面処理剤の表面処理量が５重量％未満の場合には、分散剤量が少なく球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉末を十分に被えていないため分散安定性が得られない虞がある。一方、表面処理剤の表面処理量が３０重量％を超える場合には分散剤量が過剰となり、分散剤層が崩壊することで分散安定性を得られない虞がある。

[0025] 本発明における表面処理剤は、特に限定せず、界面活性剤や湿潤活性剤や分散剤等が挙げられ、分散溶媒や樹脂との相溶性や目的とする用途に応じて１種または２種以上を混合して用いることができる。表面処理剤としてカップリング剤を用いる場合は、化学的反応によって結合させるため加水分解工程が必要となる。一方、表面処理剤として界面活性剤や分散剤を用いる場合は、該粒子表面と表面処理剤とが水素結合で結合しており、該粒子表面と分散剤とが接触すれば表面吸着し、表面処理することができるためより好ましい。

[0026] 本発明における界面活性剤は、特に限定はしないが、脂肪酸塩、硫酸エステル塩、スルホン酸塩、リン酸エステル塩等のアニオン性界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアリールエーテル等のポリエチレングリコール型非イオン界面活性剤、ソルビタン脂肪酸エステル等の多価アルコール型非イオン界面活性剤等のノニオン性界面活性剤；アミン塩型カチオン系界面活性剤、第４級アンモニウム塩型カチオン系界面活性剤等のカオチン性界面活性剤；アルキルジメチルアミノ酢酸ベタインなど

のアルキルベタイン、アルキルイミダゾリンなどの両性界面活性剤が挙げられる。

[0027] 本発明における分散剤は、特に限定はしないが、高分子分散剤や低分子分散剤などが挙げられる。分散剤は、高分子であるほど安定的な立体障害を確保することができ、分散安定化効果を得やすいことから高分子分散剤を用いることが好ましい。高分子分散剤としては、酸基を含む共重合物のアルキロールアンモニウム、アクリル系重合物、ブロック共重合物、スチレン－アクリル酸共重合体、スチレン－マレイン酸共重合体、ポリカルボン酸及びその塩等を用いることができ、アクリル酸基あるいはメタクリル酸基を有する分子量８００～２０００程度の高分子分散剤が好ましく、構造としては、ブロック型あるいはグラフト型高分子が好ましい。また、酸価５以上の高分子分散剤は、該粒子表面との親和性や反応性が高い傾向にあるため好ましい。

[0028] 前記表面処理剤は、特に、粒子表面が親水性である球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉末表面への吸着性に優れ、該微粒子表面に付着・吸着・結合することで立体障害となり、脱離が抑制されることで、分散体の安定性が得られる。

[0029] 本発明に係る表面処理された球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉末の粒子形状は、球状であり、その円形度は０．８０以上が好ましい。該微粒子の円形度が前記範囲であれば少ない表面処理剤の量で均一に表面処理することができる。また、溶媒や樹脂等への充填性も良いためフィラーとして適する。より好ましい円形度は０．８５以上であり、さらに好ましくは０．８８～１．００である。なお、円形度は、電子顕微鏡写真で測定した粒子の（４π×面積）／周囲長^{2}で示す。

[0030] 次に、本発明における表面処理前の球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉末について述べる。

[0031] 本発明における表面処理前の球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉末の平均一次粒子径は、５０ｎｍ以下が好ましい。表面処理前の球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉末の平均一次粒子径を前記範囲にすることによって、薄

膜に均一に分散することができ、透明なコンポジット膜を得られる。好ましい平均一次粒子径は４０ｎｍ以下であり、より好ましくは３０ｎｍ以下である。下限は特に限定しないが８ｎｍ程度である。

[0032] 本発明における表面処理前の球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉末のＢＥＴ比表面積は２３．４ｍ^2／ｇ以上が好ましい。ＢＥＴ比表面積が２３．４ｍ^2／ｇ未満の場合には、球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉末の平均粒子径が５０ｎｍより大きくなる。より好ましいＢＥＴ比表面積は３０．０ｍ^2／ｇ以上であり、さらに好ましくは３５．０ｍ^2／ｇ以上である。ＢＥＴ比表面積の上限値は１２０．０ｍ^2／ｇ程度である。

[0033] 本発明における表面処理前の球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉末の平均一次粒子径とＢＥＴ換算粒子径（６０００／（ＢＥＴ×５．１３））との比（表面処理前平均一次粒子径／ＢＥＴ換算粒子径）は、０．８５～１．２５が好ましい。比が前記範囲内であれば粒子欠陥の少なく、粒度分布の狭い球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉末とすることができる。一方で比が前記範囲外では、組成の安定性が得られず、分散体がゲル化や沈降するなど分散安定性が得られない虞がある。この比が０．８５未満の場合、平均粒子径に対してＢＥＴ比表面積が低いことから粗大粒子が多く分布が悪い。前記比の値が１．２５より大きいと、平均粒子径に対してＢＥＴ比表面積が高いことがから、低結晶性など粒子に欠陥が多くなる。より好ましい範囲は０．８６～１．２３であり、さらに好ましくは０．８７～１．２０である。

[0034] 本発明における表面処理前の球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉末の粒子形状は球状であり、その円形度は０．８０以上が好ましい。球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉末の円形度が０．８０未満の場合、形状が直方体状などであり充填密度が低下する場合がある。また、円形度が上記範囲の球状粒子は、直方体状など比べて比表面積が小さいため、分散剤の量を低減することができ、コンポジット化した際の屈折率や透明性を上げられる。より好ましい円形度は０．８２以上であり、さらに好ましくは０．８４～１．００である。

[0035] 本発明における表面処理前の球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉末のＳｒ／Ｔｉは０．９０～１．１０が好ましい。Ｓｒ／Ｔｉをこの範囲に制御することで、高屈折率などのチタン酸ストロンチウムとしての諸特性を発揮することができる。より好ましいＳｒ／Ｔｉは０．９５～１．０５であり、さらに好ましくは０．９８～１．０２である。

[0036] 本発明における表面処理前の球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉末の屈折率は２．０８０以上が好ましく、２．１８７以上の高結晶性微粒子粉末がより好ましい。屈折率が前記範囲であれば、透明性のある薄膜を作成することができる。

[0037] 本発明に係る表面処理された球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉末は、球形で微細なためコンポジット薄膜を透明にすることができ、表面親水性部分を表面処理剤で表面処理することにより、粒子表面の溶媒相溶性が高まり、樹脂等への分散安定性も向上する。そのため、コンポジット薄膜の白濁がない。また、本発明に係る表面処理された球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉末は、各種溶媒相溶性と分散安定性の高いフィラーとすることができ、光学用途や電子用途へ好適である。さらに、微小粒子かつ組成変動などの粒子欠陥の小さい高結晶性の高屈折率な球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉末へ表面処理することで、高い透明性が得られ、かつ、加工工程による形状や特性の変動が小さい工業的に優れた微粒子が得られる。

[0038] 次に、本発明に係る表面処理された球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉末を含む分散体について述べる。

[0039] 本発明に係る表面処理された球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉末を含む分散体は、遠心分離や静置などを用いて固液分離を行うことができ、上澄み液中の平均分散粒子径は８０ｎｍ以下が好ましく、７０ｎｍ以下がより好ましく、６０ｎｍ以下がさらに好ましい。平均分散粒子径が８０ｎｍを超えると、分散体に沈降が生じるなど分散安定性が得られない虞やコンポジット薄膜の透明性を得られない虞がある。下限は特に限定しないが８ｎｍ程度である。

[0040] 本発明に係る分散体中の表面処理された球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉末の分散到達度は、分散体中の平均分散粒子径と表面処理された球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉末の平均一次粒子径の比（分散体中の平均分散粒子径／表面処理された球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉末の平均一次粒子径）で表される。本発明に係る分散体の分散到達度は、５．０以下が好ましく、３．５以下がより好ましく、２．０以下がさらに好ましい。前記範囲であれば分散体中に含まれる凝集体が少ないため分散安定性に優れ、コンポジット膜の透明性も得られ、白濁のない薄膜を得ることができる。

[0041] 分散体に含まれる分散粒子の円形度は、０．８０以上が好ましく、０．８４以上がより好ましく、０．８８～１．００がさらに好ましい。円形度が０．８０未満の場合、割れ等による微粒子形状の変化に起因した凝集が生じ、分散安定性が得られない虞があるためである。

[0042] 本発明における多分散指数は、分散体に含まれる分散粒子の粒度分布を表す指数であり、値が低いほど平均分散粒子径のばらつきが小さいことを意味する。本発明に係る分散体に含まれる分散粒子の多分散指数は、０．３５以下が好ましく、０．３０以下がより好ましく、０．２９以下がさらに好ましい。多分散指数が０．３５より大きいとコンポジット化した際の特性に偏りが生じる虞がある。その下限は０である。

[0043] 次に、本発明に係る表面処理前の球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉末の製造方法について述べる。

[0044] 本発明に係るチタン酸ストロンチウム微粒子粉末は、チタン原料として四塩化チタン水溶液をアルカリ性水溶液として水酸化ストロンチウム水溶液で中和して含水水酸化チタンスラリーを得（中和反応）、加熱した後、含水水酸化チタンスラリーを水洗し、水酸化ストロンチウム水溶液に添加し６０～２００℃の温度範囲で湿式反応させて得ることができる。

[0045] 中和反応の際のチタン原料とアルカリ性水溶液との添加割合（Ｓｒ／Ｔｉ）は、１．１～１．８が好ましい。前記添加割合が１．１未満の場合にはチタン酸ストロンチウム核粒子の生成収率が低下し、１．８を越える場合には

、チタン酸ストロンチウムの一次粒子の分布が悪化する。より好ましい添加割合は１．２５～１．６５である。

[0046] チタン酸ストロンチウム微粒子を生成させる反応溶液の反応濃度はチタン化合物換算で０．０５～０．７ｍｏｌ／Ｌが好ましい。反応濃度が０．０５ｍｏｌ／Ｌ未満の場合、収率が低く工業的ではない。一方、反応濃度が０．７ｍｏｌ／Ｌ以上の場合、反応溶液中の水酸化ストロンチウム量が溶解度を超えるため、$Sr(OH)_2$が析出し、均一な液相反応を行うことが困難である。

[0047] 中和反応の後、水洗し、水酸化ストロンチウム水溶液を添加する。水酸化ストロンチウム水溶液の添加量は、反応溶液中のＴｉに対して、Ｓｒ／Ｔｉが１．５～３．０となるように添加する。

[0048] 反応中は窒素をフローさせて、ストロンチウム化合物と空気中の炭酸ガス等とが反応しないように制御することが好ましい。

[0049] 湿式反応の反応温度は６０～３００℃が好ましい。反応温度が６０℃未満の場合には、緻密な球状チタン酸ストロンチウム微粒子を得ることが困難となる。反応温度が３００℃を超える場合、水熱容器の設計が困難である。反応温度は好ましくは６５～２５０℃である。

[0050] 湿式反応後の粒子は、常法に従って水洗し、水に分散させ懸濁液とするか、水洗した後、乾燥して乾粉とすることができる。水洗することによって、過剰のストロンチウムを洗い流すことができる。また、不純物であるＮａ、Ｋ、及びＣｌなども同時に除去することができる。

[0051] 本発明では、反応濃度、中和時のＳｒ／Ｔｉ、湿式反応時のＳｒ／Ｔｉを制御することで、所望のチタン酸ストロンチウム微粒子粉末を得ることができる。

[0052] また、本発明においては、乾粉に対し粉砕・解砕処理を行ってもよい。

[0053] 次に、本発明に係る表面処理された球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉末および分散体の製造方法について述べる。該製造方法は、第一および第二工程の段階分散による製造方法である。

[0054] 本発明における表面処理前の球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉末は、反応ケーキを水洗し、懸濁液をそのまま用いても良いし、吸引ろ過あるいは遠心ろ過によりチタン酸ストロンチウムの濃度を高めて用いても良いし、乾燥させた乾粉を用いても良い。

[0055] 第一工程として、本発明における球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉末を分散溶媒中に予備分散する。第一工程に用いる分散機としては、特には限定されないが、粉体層にせん断力、衝撃力、圧縮力、及び／または摩擦力を加えることのできる装置が好ましく、例えば、ローラーミル、高速回転ミル、分級機内蔵型高速回転ミル、ボールミル、媒体攪拌式ミル、気流式粉砕機、圧密せん断ミル、コロイドミル、ロールミル等を用いることができる。

[0056] 第一工程で媒体攪拌式ミルを用いる場合、粉砕媒体としては、ミルの材質に応じて、ステンレス鋼、スチール等の鋼球ビーズ；アルミナ、ステアタイト、ジルコニア、ジルコン、シリカ、炭化ケイ素、窒化ケイ素等のセラミックスビーズ；ソーダガラス、ハイビー等のガラスビーズ；ＷＣ等の超硬ビーズ等が使用でき、その大きさは０．０５～２．０ｍｍの範囲が好ましく、０．１～１．５ｍｍの範囲がさらに好ましい。

[0057] 第二工程として、本発明の第一工程で得られた球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉末を含む分散体をメディアと共に攪拌する。第二工程に用いる分散機としては、媒体攪拌式ミルを好適に用いることができ、特に好ましくは縦型ビーズミルである。

[0058] 第二工程で用いる粉砕媒体としては、ミルの材質に応じて、ステンレス鋼、スチール等の鋼球ビーズ；アルミナ、ステアタイト、ジルコニア、ジルコン、シリカ、炭化ケイ素、窒化ケイ素等のセラミックスビーズ；ソーダガラス、ハイビー等のガラスビーズ；ＷＣ等の超硬ビーズ等が使用でき、その大きさは１００μｍ未満が好ましく、５０μｍ以下がさらに好ましく、その下限値は１μｍが好ましい。

[0059] 本発明に係る分散体に含まれる球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉末は、表面処理剤により表面処理される。表面処理剤は、前記第一工程及び／ま

たは第二工程において分散溶媒に直接添加する他に、球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉末に予め処理しておいてもよいし先に分散溶媒へ添加しておいても良い。前記方法によれば、球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉末表面の一部または全部を表面処理剤にて被覆できる。そのため、球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉末を解砕しながら表面処理剤と混合することで表面処理する方法が好ましい。

[0060] 本発明における表面処理の時間は、特に限定しないが、室温で３０分程度攪拌混合することが好ましい。

[0061] 本発明に係る分散体は、粗粒や不純物除去のために遠心分離やろ過を行っても良い。

[0062] また、表面処理された球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉末は、分散体を乾燥し溶媒除去することによって乾粉を得ることができる。乾燥方法は、熱乾燥機、減圧乾燥機、エバポレーター、真空式攪拌乾燥機などが挙げられるが特に制限せず、乾燥により表面処理剤で表面処理された球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉末を得られる方法であれば良い。

[0063] 本発明に係る表面処理された球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉末を含む分散体は、前段で得た乾粉を再度溶媒へ分散して得ても良いし、前段の乾燥工程を経ず、表面処理された球状チタン酸ストロンチウムを含む分散体として得ることもできる。該微粒子粉末を含む分散体の構成基材としては、上記微粒子粉末の他に、必要に応じて分散剤、添加剤（樹脂、消泡剤、助剤等）等を添加することもできる。分散時間は、特に制限しないが１時間以上が好ましい。上限は特に制限はせず、１０時間以上でも問題はない。

[0064] 本発明における表面処理工程及び／または分散体に用いる溶媒は、水系及び溶剤系のいずれをも用いることができ、目的や用途に応じて１種または２種以上を混合して用いてもよい。

[0065] 水系溶媒としては、水、もしくは、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール等のアルコール系溶剤；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、プロピルセロソル

ブ、ブチルセロソルブ等のグリコールエーテル系溶剤；ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール等のオキシエチレン又はオキシプロピレン付加重合体；エチレングリコール、プロピレングリコール、１，２，６－ヘキサントリオール等のアルキレングリコール；グリセリン、２－ピロリドン等の水溶性有機溶剤を用いることができる。これらの水系分散体用の分散溶媒は、目的とする用途に応じて１種又は２種以上を混合して用いることができる。

[0066] 溶剤系溶媒としては、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドン等のアミド類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングルコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のエーテルアルコール類；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエーテルアセテート類；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル等の酢酸エステル類；乳酸メチルエステル、乳酸エチルエステル、乳酸プロピルエステル等の乳酸エステル類；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、γ－ブチロラクトン等の環状エステル類及び各種モノマー等を用いることができる。これらの溶剤系分散体用の分散溶媒は、目的とする用途に応じて１種又は２種以上を混合して用いることができる。

[0067] 本発明における溶媒の溶解パラメーター（ＳＰ値）の単位は（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$で示す。本発明における溶媒のＳＰ値は、５～２５（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$が好ましく、より好ましくは６～２０（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$であり、さらに好ましくは７～１５（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$である。ＳＰ値５～２５（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$の溶媒としてはジメチルシクロヘキサンなどが挙げられ

、ＳＰ値６～２０（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$の溶媒としては、ｎ－ペンタン、ホルムアミドなどが挙げられ、ＳＰ値７～１５（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$の溶媒としてはｎ－ヘキサン、メチルエチルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、２－メトキシエタノールなどが挙げられる。溶媒のＳＰ値が前記範囲内であれば表面処理剤を溶媒中へ十分に溶解することができ、該微粒子と混合することで該微粒子表面を被覆することができるため好ましい。さらに、分散体の分散安定性が得られ、微粒子沈降のない安定的な分散体とできる。

[0068] 本発明に係る分散体中の固形分である表面処理された球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉末濃度は、沈降、分離、固化およびゲル化のいずれも生じず流動性を保てる程度であれば特に限定されないが、全重量に対して１０～６０重量％程度が好ましい。１０重量％未満であれば次工程の用途として生産性が低く、また、６０重量％を超えると分散体の流動性が得られない虞がある。

[0069] 本発明に係る表面処理された球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉末は、球形かつ微細な高結晶性の球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉末表面へ表面処理剤を物理的に付着または吸着や化学的に結合させることで得られる。表面処理前該粒子の結晶性が高いため、円形度を留めたまま均一に溶媒や樹脂と相溶性のある表面処理剤によって被覆し、粒子表面を溶媒親和性に改質することができる。表面に立体障害を有した該表面処理された球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉末は、樹脂や溶媒中においても球状を留め、微細で過度の凝集をすることなく存在するため、透明性があり白濁のない薄膜形成が可能となる。さらに、球状で微細な該微粒子表面へ表面処理剤による立体障害を付与することで、沈降が生じない分散安定性の高い分散体を得られる。また本発明に係る表面処理された球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉末の粒度は揃っており、乾燥凝集が少なく再分散が容易で分散コストや分散エネルギーが下げられる。

[0070] 次に、本発明に係る表面処理された球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉

末を含む樹脂組成物について述べる。

[0071] 本発明における樹脂は、特に制限はないが、熱硬化性樹脂や光硬化性樹脂などが挙げられ、アクリル樹脂；アクリル酸エステルあるいはメタクリル酸エステル重合体、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリメチルメタクリレート（ＰＭＭＡ）樹脂、ＡＳ樹脂、シリコーン樹脂、フッ素樹脂等を用いることができる。

[0072] 本発明に係る樹脂組成物中の固形分である表面処理されたチタン酸ストロンチウム微粒子粉末濃度は、樹脂へ分散可能な程度であれば特に限定されないが、１０～６０重量％程度が好ましい。樹脂組成物中の固形分が１０重量％未満であれば次工程の用途として生産性が低く、また、６０重量％を超えると樹脂組成物の流動性が得られない虞がある。

[0073] 本発明に係る表面処理された球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉末、分散体および樹脂組成物中には、発明の効果を阻害しない範囲内で、上記の樹脂には含まれないモノマーやオリゴマー、分散剤、重合開始剤、帯電防止剤、屈折率調節剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定化剤、レベリング剤、消泡剤、無機充填剤、防腐剤、可塑剤、流動調整剤、増粘剤、ｐＨ調整剤、重合開始剤等の一般的な各種添加剤が適宜含有されていてもよい。

[0074] 本発明に係る樹脂組成物の製造方法は、特に限定せず、表面処理された球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉末または／および表面処理された球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉末を含む分散体と樹脂とを混合して製造することができる。混合方法は、プロペラ撹拌機、ディスパー、超音波などが挙げられる。混合時間は、十分に攪拌混合できればよいため特に限定しないが、１時間程度が好ましい。樹脂組成物の粘度は、ハンドリング性を損なわない程度であればよい。

実施例

[0075] 本発明の実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0076] ［平均一次粒子径］

表面処理前および表面処理された球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉末

を透過型電子顕微鏡（日本電子（株）製ＪＥＭ－Ｆ２００）によって観察した写真（２５０００倍）について、約５０個の粒子から平均一次粒子径を計測した。ここで、平均一次粒子径とは各々の粒子に対して写真から求まる面積と同等面積の円の直径を粒子径とし、それを測定全粒子に対して平均した粒子径である。また、粒子形状は前記電子顕微鏡写真から判断した。

[0077] ［円形度］

粒子粉末と分散粒子の円形度は、前記電子顕微鏡写真から測定した粒子の（４π×面積）／周囲長^{2}で示した。

[0078] ［平均分散粒子径と多分散指数］

平均分散粒子径は、動的光散乱法（「ＦＰＡＲ－１０００：大塚電子社製」）を用いて各分散体を測定し、キュムラント解析法を用いて得た。同時に、ヒストグラム解析法を用いて粒径分布を表す多分散指数を測定した。

[0079] ［分散体沈降試験］

分散安定性の評価として分散体沈降試験をした。表面処理された球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉末を含む分散体を２５℃にて保管し、１か月後、沈降の有無を目視で確認し、沈降がないものを○、沈降が生じたものを×とした。

[0080] ［比表面積とＢＥＴ換算粒子径］

比表面積値はＢＥＴ法により測定した値（ｍ^2／ｇ）で示した。また、ＢＥＴ換算粒子径（ｎｍ）は関係式：６０００／（ＢＥＴ比表面積×５．１３）で算出した。なお、５．１３はチタン酸ストロンチウムの密度（ｇ／ｃｍ^3）である。前記平均一次粒子径と前記ＢＥＴ換算粒子径から、その比（平均一次粒子径／ＢＥＴ換算粒子径）を算出する。

[0081] ［粒子密度］

粒子密度は、粒子密度測定装置ＢＥＬＰＹＣＮＯ（マイクロトラック・ベル（株）製）を使用して測定した。

[0082] ［分散体の屈折率］

各チタン酸ストロンチウム微粒子粉末を２ｇと２－メトキシプロパノール

８ｇを１２０分混合して固形分２０重量％の分散体を調製した。分散体の屈折率は、屈折率測定装置アッベ屈折率計ＲＸ－７０００α（（株）アタゴ製）を使用して測定した。

[0083] ［粒子の屈折率］

チタン酸ストロンチウム微粒粉末の屈折率は、該微粒子粉末の粒子密度、分散体屈折率及び分散体中固形分の値を用いて下記の式に従って算出した。分散体を溶媒とフィラー（粉体）の複合体と考えた場合、分散体屈折率ｎは以下の式（１）で求められる。Ｖ１はフィラーの体積分率、ｎ１はフィラーの屈折率、Ｖ２は溶媒の体積分率、ｎ２は溶媒の屈折率である。すなわち、フィラーの屈折率は測定された屈折率と、分散体中の各成分の体積分率により求めることができる。

[数1]

$$n = V1 \times n1 + V2 \times n2 \ldots (1)$$

[0084] フィラーの屈折率ｎ１は以下の式（２）となる。分散体中の体積分率を実測することは困難なため、実測が容易な各成分の重量分率ｗ１（フィラー）、ｗ２（溶媒）と密度ｄ１（フィラー）、ｄ２（溶媒）から換算すると、それぞれ下記式（３）、（４）となる。式（２）に式（３）、式（４）を代入して、フィラーの屈折率を求めることができる。

[数2]

$$n1 = \frac{n - n2 \times V2}{V1} \ldots (2)$$

[数3]

$$V1 = \frac{\frac{w1}{d1}}{\frac{w1}{d1} + \frac{w2}{d2}} \cdots (3)$$

[数4]

$$V2=\frac{\frac{w2}{d2}}{\frac{w1}{d1}+\frac{w2}{d2}}\cdots(4)$$

[0085] ［分散体中固形分］

分散体中の固形分は、チタン酸ストロンチウム分散体をマッフル炉により３００℃で１時間焼成し、式（５）から算出し、重量％で示す。

[数5]

$$\frac{\text{焼成後重量（g）}}{\text{焼成前重量（g）}}\times 100\cdots(5)$$

[0086] ［Ｓｒ／Ｔｉのモル比］

Ｓｒ／Ｔｉは蛍光Ｘ線分析装置（リガク製ＺＳＸＰｒｉｍｕｓⅡ）を使用して測定した。

[0087] ［全光透過率と薄膜白濁度評価］

各塗工膜の全光透過率は、濁度計（日本電色工業製ＮＤＨ２０００）を用いて測定した。大気中にて測定した時に得られる透過率を１００％として評価し、各塗工膜の全光透過率は９０％以上が好ましい。薄膜白濁度評価は、各塗工膜を目視にて観察し、白濁のないものを○、白濁のあるものを×とした。

[0088] 実施例１

四塩化チタン水溶液を水へＴｉのモル濃度が２．１０ｍｏｌ／ｌになるように混合した溶液に、２０ｗｔ％の水酸化ストロンチウム水溶液をＳｒ／Ｔｉモル比が１．３２になるように加え水酸化チタンスラリーを得て、水洗した。得られた水酸化チタンスラリーをあらかじめ反応容器内で溶解させた水酸化ストロンチウム水溶液に投入した。この際の水酸化ストロンチウム水溶液はＳｒ／Ｔｉモル比で２．０なるように調整した。また、反応時の濃度はチタン酸ストロンチウム濃度として０．２８ｍｏｌ／ｌとした。その後２６

０℃で８時間攪拌を続け水熱反応を行った。反応後室温まで冷却した後、水洗し、ろ過、乾燥を行なってチタン酸ストロンチウム微粒子の白色粉末を得た。

[0089] 得られた球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉末は、一次平均粒子径が２２．１２ｎｍ、円形度０．９２の球状粒子であり、Ｓｒ／Ｔｉは０．９７８であり、粒子密度は４．７１ｇ／ｃｃであり、ＢＥＴ比表面積が４５．９m^2／ｇ、ＢＥＴ換算粒子径が２５．５ｎｍで平均一次粒子径／ＢＥＴ換算粒子径の比が０．８７であった。また、粒子屈折率算出のために調整した分散体の分散体中固形分は１９．７２重量％であり、分散体の屈折率は１．４４０であり、算出した粒子屈折率は２．１９６であった。

[0090] 分散の第一工程として、２００ｍＬのマヨネーズ瓶に前段で得た球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉末１０．５ｇを２－メトキシエタノール５９．５ｇに添加した。１００μｍφのZrO_2ビーズ（（株）ニッカトージルコニアボールＹＴＺシリーズ）を添加し、ペイントシェイカー（（株）東洋精機製作所製）にて１時間分散後、ビーズを除去し、固形分１５重量％の分散体を得た。

[0091] 次に分散の第二工程として、新しいマヨネーズ瓶を準備し、前段で得た球形チタン酸ストロンチウム微粒子粉末を含む分散体と表面処理剤（ＢＹＫ－Ｃｈｅｍｉｅ製Ｄｉｓｐｅｒｂｙｋ－１８０）を球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉末に対し１０重量％と５０μｍφのZrO_2ビーズ（（株）ニッカトージルコニアボールＹＴＺシリーズ）を投入し、再度、ペイントシェイカー（（株）東洋精機製作所製）にて４時間分散させた。ZrO_2ビーズを除去し、表面処理された球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉末を含む分散体を得た。

[0092] 高温恒温機を用いて８０℃で１２時間乾燥させ、表面処理された球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉末を得た。

[0093] 表１に表面処理前の球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉末の諸特性を、表２に表面処理条件と表面処理された球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉

末の諸特性を、表３に分散体の諸特性と効果について示す。

[0094] [表1]

	種類	BET [m^2/g]	平均一次粒子径 [nm]	BET換算粒子径 [nm]	平均一次粒子径 /BET換算粒子径の比	Sr／Ti [モル比]	粒子屈折率	粒子密度 [g/cc]	円形度
実施例1	チタン酸ストロンチウム	45.9	22.12	25.5	0.87	0.978	2.196	4.71	0.92
実施例2	チタン酸ストロンチウム	45.9	22.12	25.5	0.87	0.978	2.196	4.71	0.92
実施例3	チタン酸ストロンチウム	45.9	22.12	25.5	0.87	0.978	2.196	4.71	0.92
実施例4	チタン酸ストロンチウム	45.9	22.12	25.5	0.87	0.978	2.196	4.71	0.92
実施例5	チタン酸ストロンチウム	45.9	22.12	25.5	0.87	0.978	2.196	4.71	0.92
比較例1	チタン酸ストロンチウム	24.4	38.50	47.9	0.80	1.015	2.186	4.75	0.83
比較例2	チタン酸ストロンチウム	45.9	22.12	25.5	0.87	0.978	2.196	4.71	0.92
比較例3	チタン酸ストロンチウム	45.9	22.12	25.5	0.87	0.978	2.196	4.71	0.92
比較例4	チタン酸ストロンチウム	24.8	84.36	47.2	1.79	1.069	2.075	4.30	0.90

[0095] [表2]

	表面処理条件				表面処理された球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉末の諸特性		
	分散剤特性	銘柄	メーカー	酸価 (mmol)	平均一次粒子径 [nm]	表面処理量 [重量%]	円形度
実施例1	高分子分散剤	Disperbyk-180	BYK-Chemie	94	22.08	10	0.88
実施例2	高分子分散剤	ディスパロンAQ-380	楠本化成㈱	15	22.92	10	0.88
実施例3	高分子分散剤	Disperbyk-190	BYK-Chemie	10	22.66	20	0.91
実施例4	高分子分散剤	ディスパロンAQ-380	楠本化成㈱	15	22.27	20	0.90
実施例5	高分子分散剤	Disperbyk-190	BYK-Chemie	10	21.21	10	0.94
比較例1	–	–	–	–	-	–	–
比較例2	高分子分散剤	Disperbyk-180	BYK-Chemie	94	21.28	3	0.90
比較例3	高分子分散剤	Disperbyk-180	BYK-Chemie	94	22.14	50	0.88
比較例4	高分子分散剤	Disperbyk-190	BYK-Chemie	10	86.90	20	0.88

[0096]

[表3]

	分散体の諸特性								効果		
	分散溶媒	分散溶媒SP値 [(cal/cm^3)$^{1/2}$]	平均分散粒子径 [nm]	多分散指数	分散割合度 (平均分散粒子径/平均一次粒子径)	分散粒子の円形度	分散体の屈折率	分散体中固形分 [重量%]	全光透過率 [%]	薄膜白濁度評価 白濁なし→○ 白濁あり→×	分散体流動試験
実施例1	2-メトキシエタノール	10.2	26.1	0.29	1.2	0.88	1.440	19.72	90.0	○	○
実施例2	2-メトキシエタノール	10.2	38.5	0.25	1.7	0.88	1.440	19.72	91.0	○	○
実施例3	PGMEA	9.4	44.0	0.16	1.9	0.91	1.440	19.72	90.5	○	○
実施例4	MEK	9.3	31.2	0.22	1.4	0.90	1.440	19.72	90.8	○	○
実施例5	MEK	9.3	30.1	0.28	1.4	0.94	1.440	19.72	90.7	○	○
比較例1	2-メトキシエタノール	10.2	88.0	0.23	2.3	0.91	1.439	19.43	90.0	×	×
比較例2	2-メトキシエタノール	10.2	60.2	0.28	2.8	0.90	1.440	19.72	90.0	×	×
比較例3	2-メトキシエタノール	10.2	70.7	0.21	3.2	0.88	1.440	19.72	91.2	×	×
比較例4	MEK	9.3	114.3	0.09	1.3	0.88	1.437	19.66	91.3	×	×

[0097] 実施例２～５

表２記載の表面処理条件へ種々変更した以外は、実施例１と同様の手順で

表面処理された球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉末を含む分散体および表面処理された球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉末を得た。

[0098] 比較例１

チタン酸ストロンチウム微粒子粉末（Ｓｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈ製Ｓｔｒｏｎｔｉｕｍｔｉｔａｎａｔｅ５１７０１１－５０Ｇ、平均粒子径３８．５ｎｍ）を用い、分散の第一工程として、３０ｍＬのサンプル瓶に前記チタン酸ストロンチウム微粒子粉末２．２５ｇをメチルセロソルブ１２．７５ｇに添加した。これに１００μｍφのZrO_2ビーズ（（株）ニッカトージルコニアボールＹＴＺシリーズ）を投入し、ペイントシェイカー（（株）東洋精機製作所製）にて１時間分散させた。

[0099] 次に、分散の第二工程として、新しいサンプル瓶を準備し、前段で得た球形チタン酸ストロンチウム微粒子粉末を含む分散体と５０μｍφのZrO_2ビーズ（（株）ニッカトージルコニアボールＹＴＺシリーズ）を投入し、再度、ペイントシェイカー（（株）東洋精機製作所製）にて２時間分散させた後、ZrO_2ビーズを除去し、固形分１５重量％の分散体を得、実施例１同様の手順で粒子粉末を得た。

[0100] なお、粒子屈折率算出のために調整した分散体の分散体中固形分は１９．４３重量％であり、分散体の屈折率は１．４３９であり、算出した粒子屈折率は２．１８６であった。

[0101] 比較例２、３

表２記載の表面処理条件へ種々変更した以外は、実施例１と同様の手順で表面処理された球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉末を含む分散体および表面処理された球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉末を得た。

[0102] 比較例４

水酸化ストロンチウム水溶液と四塩化チタン水溶液をＳｒとＴｉのモル比が１．６になるように加えて中和反応を行った後、反応容器に水酸化ストロンチウム水溶液と前記で得られた水酸化チタンスラリーとをＳｒとＴｉのモル比が１．５となるように投入した後、９０℃で３時間反応を行ってチタン

酸ストロンチウム微粒子の白色粉末を得た。

[0103] 表２記載の表面処理条件へ種々変更した以外は、実施例１と同様の手順で表面処理された球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉末を含む分散体および表面処理された球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉末を得た。

[0104] なお、粒子屈折率算出のために調整した分散体の分散体中固形分は１９．６６重量％であり、分散体の屈折率は１．４３７であり、算出した粒子屈折率は２．０７５であった。

[0105] 次に、全光透過率と薄膜白濁度評価用塗膜の作製について述べる。

[0106] ３０ｍＬのサンプル瓶へ前段で調製した分散体２ｇと混合樹脂（ＣＮ２２８３（ＳＡＲＴＯＭＥＲ製ポリエステルアクリレート）／ＳＲ８３３（ＳＡＲＴＯＭＥＲ製トリシクロデカンジメタノールジアクリレート））＋光重合開始剤（ＩＧＭＲＥＳＩＮＳ製Ｏｍｎｉｒａｄ３８０（ビス（２，４，６－トリメルベンゾイル）－フェニルフォスフィルオキシド））３ｇを混合し、各チタン酸ストロンチウム微粒子（固形分９％）の塗料液を調製した。前記塗料液は、ＰＥＴフィルム（東レ（株）製ルミナー）にＲＫＰＲＩＮＴＣＯＡＴＩＮＳＴＲＵＭＥＮＴＳ製ＫＨＡＮＤＣＯＡＴＥＲを用いて１２μｍの厚さにて塗工し、ＣＣＳ（株）製エリア照射器（ＵＶ硬化用）にて硬化させることで塗工膜を作製した。

[0107] 表３に示すとおり、実施例１～５で得られたチタン酸ストロンチウム微粒子粉末を用いた塗膜は白濁が無く透明性に優れることが確認された。また、分散体も沈降を生じることがなく、分散安定性に優れることが確認された。

産業上の利用可能性

[0108] 本発明に係る球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉末は、微細で球状であるため、透明なコンポジット膜を得られる。また、表面処理により該微粒子の表面の溶媒親和性が向上するため、凝集が少なく分散安定性が高い粉末、分散体および樹脂組成物を作成でき、分散安定性も高い。さらに、粒子欠陥も少なく高結晶性の球状チタン酸ストロンチウム微微粒子粉末のため、分散安定性が高まり、沈降物を含まない分散体を得られる。本発明に係る球状チ

タン酸ストロンチウム微微粒子粉末は、目的に応じて平均粒子径をコントロールすることができ、球状のためにコンポジット中フィラー充填密度を上げやすい。したがって、本発明の球状チタン酸ストロンチウム系微粒子粉末は、ディスプレイに用いられる輝度向上フィルムや、ＸＲ（ＡＲ、ＭＲ、ＶＲ）グラス等に用いられる回折光学素子における樹脂組成物の、高屈折率化のための高屈折率無機フィラー、または薄膜トランジスタ（ＴＦＴ）等電子部品に利用できる高誘電樹脂組成物の高誘電無機フィラーに最適である。

請求の範囲

[請求項1] 平均一次粒子径が５０ｎｍ以下であって、５～３０重量％の表面処理剤で表面処理されたことを特徴とする球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉末。

[請求項2] 前記表面処理剤が高分子分散剤である請求項１記載の球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉末。

[請求項3] 請求項１記載の球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉末を含む分散体。

[請求項4] 請求項１記載の球状チタン酸ストロンチウム微粒子粉末を含む樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/046657

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G 23/00(2006.01)i; ***C08K 3/24***(2006.01)i; ***C08K 7/18***(2006.01)i; ***C08L 101/00***(2006.01)i
FI: C01G23/00 C; C08L101/00; C08K3/24; C08K7/18

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)

C01G23/00; C08K3/24; C08K7/18; C08L101/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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	JP 2018-20919 A (TITAN KOGYO KK) 08 February 2018 (2018-02-08) claims, paragraphs [0039]-[0040], [0051]-[0054], table 1	1-4
X	JP 2018-194775 A (KONICA MINOLTA INC.) 06 December 2018 (2018-12-06) claims, paragraphs [0062], [0143]-[0148], table 1, no. 1, 2, 4, 5, 8	1-4
Y	JP 2007-214107 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 23 August 2007 (2007-08-23) claims, paragraphs [0019]-[0020], [0123]	1-4
Y	JP 2019-151507 A (TITAN KOGYO KK) 12 September 2019 (2019-09-12) claims, paragraphs [0012], [0032], examples 1-3, 7, 12	1-4
P, X	WO 2023/008395 A1 (TODA KOGYO CORP.) 02 February 2023 (2023-02-02) claims, paragraphs [0063], [0072]-[0079]	1-4

☐ 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
"D" document cited by the applicant in the international application
"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	Date of mailing of the international search report
08 March 2024	**19 March 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/046657

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2018-20919 A	08 February 2018	(Family: none)	
JP 2018-194775 A	06 December 2018	(Family: none)	
JP 2007-214107 A	23 August 2007	US 2009/0103236 A1 claims, paragraphs [0020]-[0021], [0123] EP 1939894 A1 CN 101258560 A KR 10-2008-0041711 A	
JP 2019-151507 A	12 September 2019	(Family: none)	
WO 2023/008395 A1	02 February 2023	TW 202321156 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/046657

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C01G 23/00(2006.01)i; C08K 3/24(2006.01)i; C08K 7/18(2006.01)i; C08L 101/00(2006.01)i
FI: C01G23/00 C; C08L101/00; C08K3/24; C08K7/18

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））

C01G23/00; C08K3/24; C08K7/18; C08L101/00

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	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４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	JP 2018-20919 A (チタン工業株式会社) 08.02.2018 (2018-02-08) 特許請求の範囲，段落0039-0040,0051-0054，表1	1-4
X	JP 2018-194775 A (コニカミノルタ株式会社) 06.12.2018 (2018-12-06) 特許請求の範囲，段落0062,0143-0148，表1のNo.1-2,4-5,8	1-4
Y	JP 2007-214107 A (東レ株式会社) 23.08.2007 (2007-08-23) 特許請求の範囲，段落0019-0020,0123	1-4
Y	JP 2019-151507 A (チタン工業株式会社) 12.09.2019 (2019-09-12) 特許請求の範囲，段落0012,0032，実施例1-3,7,12	1-4
P, X	WO 2023/008395 A1 (戸田工業株式会社) 02.02.2023 (2023-02-02) 請求の範囲，段落0063,0072-0079	1-4

☐ 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
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
08.03.2024	19.03.2024

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
宮脇　直也 4G 1588
電話番号 03-3581-1101 内線 3416

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2023/046657

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2018-20919 A	08.02.2018	（ファミリーなし）	
JP 2018-194775 A	06.12.2018	（ファミリーなし）	
JP 2007-214107 A	23.08.2007	US 2009/0103236 A1 請求の範囲，段落 0020-0021,0123 EP 1939894 A1 CN 101258560 A KR 10-2008-0041711 A	
JP 2019-151507 A	12.09.2019	（ファミリーなし）	
WO 2023/008395 A1	02.02.2023	TW 202321156 A	