

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2008年10月30日 (30.10.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/129901 A1

- (51) 国際特許分類:
C09C 3/12 (2006.01) *C08K 9/06* (2006.01)
C01B 33/18 (2006.01) *C08L 27/12* (2006.01)
C01G 9/02 (2006.01) *C09C 1/00* (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) *C09C 1/04* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/053102
- (22) 国際出願日: 2008年2月22日 (22.02.2008)
- (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2007-105702 2007年4月13日 (13.04.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 片山 肇 (KATAYAMA, Hajime) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目1番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町17番地 S I A 神田スクエア4階 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, KM, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
 — 国際調査報告書

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING METAL OXIDE PARTICLE COATED WITH HYDROPHOBIZED SILICON OXIDE

(54) 発明の名称: 疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子の製造方法

(57) Abstract: Metal oxide particles coated with a hydrophobized silicon oxide which are excellent in dispersibility in fluororesins, resistance to fluorochemicals, and ultraviolet-shielding properties; and a fluororesin film excellent in transparency, weatherability, and ultraviolet-shielding properties. The metal oxide particles coated with a hydrophobized silicon oxide are obtained by a production process which comprises: (a) the step of adding a silicon oxide precursor to a dispersion of metal oxide particles to obtain a dispersion of silicon-oxide-coated metal oxide particles; (b) the step of adding a compound (1) or (2) and a silicon oxide precursor to the dispersion to conduct a primary hydrophobizing treatment; (c) the step of subsequently adding a silanol-protective agent to conduct a secondary hydrophobizing treatment; and (d) the step of drying the dispersion. The fluororesin film comprises: the metal oxide particles coated with a hydrophobized silicon oxide; and a fluororesin. $R^{1}_{4-n}Si(OR^2)_n$ (1) $R^3_3Si-NH-SiR^3_3$ (2) In the formulae (1) and (2), R^1 is C_{1-9} alkyl; R^2 and R^3 each independently is alkyl; and n is an integer of 1-3.

(57) 要約: フッ素樹脂への分散性、フッ素化合物に対する耐性、および紫外線遮断性に優れる疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子、さらに、透明性、耐候性、および紫外線遮断性に優れるフッ素樹脂フィルムを提供する。

(a) 金属酸化物粒子の分散液に酸化ケイ素前駆体を加え、酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子の分散液を得る工程と、(b) 該分散液に化合物(1)あるいは(2)、および酸化ケイ素前駆体を加え、一次疎水化処理する工程と、(c) 次にシラノール保護剤を加え、二次疎水化処理する工程と、(d) 該分散液を乾燥する工程と、を有する製造方法で得られた疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子。さらに、該疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子とフッ素樹脂とを含むフッ素樹脂フィルム。 $R^{1}_{4-n}Si(OR^2)_n$ (1) $R^3_3Si-NH-SiR^3_3$ (2) ただし、上記式(1)、(2)中、 R^1 は炭素数1~9のアルキル基であり、 R^2 、 R^3 は、それぞれ独立に、アルキル基であり、nは1~3の整数である。

WO 2008/129901 A1

明 細 書

疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子の製造方法、該製造方法によって得られる疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子およびこれを用いたフッ素樹脂フィルムに関する。

背景技術

[0002] フッ素樹脂フィルムは、耐候性、透明性、耐汚染性等が、長期間にわたり維持されることから、農業用ハウスフィルム、屋外建材(屋根材料等。)等として用いられている。

該用途に用いられるフッ素樹脂フィルムには、下記の理由から、紫外線遮断性が要求される。

(i)フッ素樹脂フィルムを、接着剤を介して他の基材に貼り合わせて屋外建材として用いる場合、接着剤が紫外線によって劣化する。

(ii)フッ素樹脂フィルムを農業用ハウスフィルムとして用いる場合、栽培する植物の色、糖度、収穫量等を向上させるため、紫外線の量を調節する必要がある。また、害虫の農業用ハウス内での活動を抑制するため、紫外線を遮断する必要がある。

[0003] 紫外線遮断性を有するフッ素樹脂フィルムとしては、下記のフッ素樹脂フィルムが提案されている。

(1)酸化チタン粒子または酸化亜鉛粒子を含むフッ素樹脂フィルム(特許文献1)。

しかし、前記(1)のフッ素樹脂フィルムには、下記の問題がある。

(i)酸化チタン粒子または酸化亜鉛粒子のフッ素樹脂への分散性が悪く、粒子が凝集してフッ素樹脂フィルムが白化し、透明性が低下する。

(ii)酸化チタン粒子の光触媒作用によってフッ素樹脂フィルムが劣化する。

(iii)酸化亜鉛粒子が、フッ素樹脂フィルムの製造中または屋外使用中にフッ素樹脂から遊離するフッ素化合物と反応し、フッ化亜鉛に変質し、紫外線遮断性が低下する。

[0004] フッ素化合物に対する耐性を有し、かつフッ素樹脂への分散性が改善された酸化亜鉛粒子を含むフッ素樹脂フィルムとしては、下記のフッ素樹脂フィルムが提案されている。

(2) 不定形シリカで被覆され、さらに不定形シリカがエチルトリエトキシシランで疎水化処理された酸化亜鉛粒子を含むフッ素樹脂フィルム(特許文献2)。

しかし、前記(2)のフッ素樹脂フィルムについては、近年、下記の点についてさらなる改良が求められている。

(i) 疎水化不定形シリカ被覆酸化亜鉛粒子が凝集しやすいために、フッ素樹脂への分散性が不十分となることがあり、フッ素樹脂フィルムの透明性が低下するおそれがある。

(ii) 疎水化不定形シリカ被覆酸化亜鉛粒子の製造の際、粉砕工程を経るため、酸化亜鉛粒子が不定形シリカによって十分に被覆されないことがあるため、フッ素化合物に対する耐性が不十分となるおそれがある。

特許文献1:特開平07-003047号公報

特許文献2:特開平11-279358号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明の目的は、フッ素樹脂への分散性、フッ素化合物に対する耐性、および紫外線遮断性に優れる疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子を製造する方法;フッ素樹脂への分散性、フッ素化合物に対する耐性、および紫外線遮断性に優れる疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子;および透明性、耐候性、および紫外線遮断性に優れるフッ素樹脂フィルムを提供することである。

課題を解決するための手段

[0006] すなわち、本発明は、以下の要旨を有するものである。

(1) (a) 金属酸化物粒子の分散液に酸化ケイ素前駆体を加え、金属酸化物粒子の表面に酸化ケイ素膜を形成し、酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子の分散液を得る工程と、

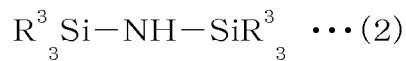
(b) 前記酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子の分散液に、下式(1)又は(2)で表され

る化合物、および酸化ケイ素前駆体を加え、一次疎水化処理された酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子の分散液を得る工程と、

(c)前記一次疎水化処理された酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子の分散液に、シランール保護剤を加え、二次疎水化処理された酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子の分散液を得る工程と、

(d)前記二次疎水化処理された酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子を乾燥して、疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子を得る工程と

を有する、疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子の製造方法。



ただし、上記式(1)、(2)中、 R^1 は、炭素数1～9のアルキル基であり、 R^2 、 R^3 は、それぞれ独立に、アルキル基であり、 n は、1～3の整数である。

(2)前記金属酸化物粒子の分散液中における、金属酸化物粒子の90%粒子径が、10～100nmである、上記(1)に記載の疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子の製造方法。

(3)前記疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子における酸化ケイ素膜の厚さが、1～20nmである、上記(1)または(2)に記載の疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子の製造方法。

(4)前記金属酸化物粒子が、酸化亜鉛粒子である、上記(1)～(3)のいずれかに記載の疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子の製造方法。

(5)前記酸化ケイ素前駆体が、テトラエトキシシランである、上記(1)～(4)のいずれかに記載の疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子の製造方法。

(6)前記式(1)中の R^2 がメチル基である、上記(1)～(5)のいずれかに記載の疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子の製造方法。

(7)前記式(1)で表される化合物が、イソブチルトリメトキシシランまたはヘキシルトリメトキシシランである、上記(1)～(6)のいずれかに記載の疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子の製造方法。

(8)前記式(2)で表される化合物が、ヘキサメチルジシラザンである、上記(1)～(5)

のいずれかに記載の疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子の製造方法。

(9)前記シラノール保護剤が、ヘキサメチルジシラザンである、上記(1)～(8)のいずれかに記載の疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子の製造方法。

(10)上記(1)～(9)のいずれかに記載の製造方法で得られた、疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子。

(11)メタノール疎水化度が、45～75%である、上記(10)に記載の疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子。

(12)上記(1)～(9)のいずれかに記載の製造方法で得られた疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子、およびフッ素樹脂を含む、フッ素樹脂フィルム。

(13)360nmの光線透過率が、5%以下であり、かつヘーズが、15%以下である、上記(12)に記載のフッ素樹脂フィルム。

(14)300nmの光線透過率が、5%以下であり、かつヘーズが、15%以下である、上記(12)に記載のフッ素樹脂フィルム。

(15)前記フッ素樹脂が、エチレン-テトラフルオロエチレン系共重合体である、上記(12)～(14)のいずれかに記載のフッ素樹脂フィルム。

発明の効果

[0007] 本発明の疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子の製造方法によれば、フッ素樹脂への分散性、フッ素化合物に対する耐性、および紫外線遮断性に優れる疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子を製造できる。

本発明の疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子は、フッ素樹脂への分散性、フッ素化合物に対する耐性、および紫外線遮断性に優れる。

本発明のフッ素樹脂フィルムは、透明性、耐候性、および紫外線遮断性に優れる。

発明を実施するための最良の形態

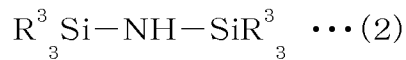
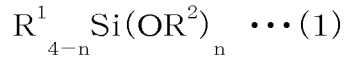
[0008] 本明細書においては、式(1)で表される化合物を化合物(1)と記す。他の式で表される化合物も同様に記す。

[0009] <疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子>

本発明の疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子の製造方法は、下記の工程を有する方法である。

(a) 金属酸化物粒子の分散液に酸化ケイ素前駆体を加え、金属酸化物粒子の表面に酸化ケイ素膜を形成し、酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子の分散液を得る工程。

(b) 酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子の分散液に、化合物(1)又は(2)、および酸化ケイ素前駆体を加え、一次疎水化処理された酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子の分散液を得る工程。



ただし、上記式(1)、(2)中、 R^1 は、炭素数1～9のアルキル基であり、 R^2 、 R^3 は、それぞれ独立に、アルキル基であり、 n は、1～3の整数である。

(c) 一次疎水化処理された酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子の分散液に、シラノール保護剤を加え、二次疎水化処理された酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子の分散液を得る工程。

(d) 二次疎水化処理された酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子を乾燥して、疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子を得る工程。

[0010] (a) 工程:

具体的には、金属酸化物粒子を分散媒に分散させた分散液に、必要に応じて水および有機溶媒を加え、さらにアルカリまたは酸を加えた後、酸化ケイ素前駆体を加え、酸化ケイ素前駆体をアルカリまたは酸によって加水分解して、金属酸化物粒子の表面に酸化ケイ素を析出させ、酸化ケイ素膜を形成し、酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子の分散液を得る。

[0011] 金属酸化物粒子としては、酸化亜鉛粒子、酸化チタン粒子、酸化セリウム粒子、酸化鉄粒子等が挙げられるが、360nm以下の紫外線を広い波長領域に渡って吸収し、可視光線の透過性が高いことから、酸化亜鉛粒子が好ましい。

[0012] 金属酸化物粒子の分散液中における、金属酸化物粒子の90%粒子径は、10～100nmが好ましく、20～80nmがより好ましい。金属酸化物粒子の90%粒子径が10nm以上であれば、金属酸化物粒子の質量あたりの表面積が増えすぎることがなく、被覆に必要な酸化ケイ素の量が抑えられる。ちなみに、同じ厚さの酸化ケイ素膜で被覆する場合には、粒度分布が同じだと仮定すると、90%粒子径が10nmの金属酸

化物粒子は、90%粒子径が100nmの金属酸化物粒子に比べ、10倍量の酸化ケイ素が必要である。また、金属酸化物粒子の90%粒子径が10nm以上であれば、十分な紫外線遮断性を得るために必要な疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子の量が抑えられる。金属酸化物粒子の90%粒子径が100nm以下であれば、十分な透明性を有するフッ素樹脂フィルムが得られる。

[0013] 90%粒子径とは、体積基準の粒径分布において、粒子径が小さい側からの体積%の累積が90%となる粒子径を意味する。たとえば、90%粒子径が100nmである場合、全粒子(100体積%)のうち、90体積%の粒子が100nm以下であることを意味する。

金属酸化物粒子の分散液中における、金属酸化物粒子の90%粒子径は、金属酸化物粒子の一次粒子径ではなく、分散液中に実際に存在する大きさ(測定値)であり、市販の粒度分布測定装置を用いて測定される。

[0014] 金属酸化物粒子の濃度は、分散液(100質量%)中、1~20質量%が好ましく、1~10質量%がより好ましい。金属酸化物粒子の濃度が1質量%以上であれば、疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子の製造効率が良好となる。金属酸化物粒子の濃度が20質量%以下であれば、金属酸化物粒子が凝集しにくく、十分な透明性を有するフッ素樹脂フィルムが得られる。

[0015] 分散媒としては、水;アルコール(メタノール、エタノール、イソプロパノール等。)、ケトン(アセトン、メチルエチルケトン等。)等の有機溶媒;またはこれらの混合物が挙げられる。

金属酸化物粒子の分散液の調製方法としては、下記の方法が挙げられる。

(a-1) 金属酸化物粒子を分散媒に加え、金属酸化物粒子を分散機(ビーズミル等。)によって粉砕する方法。

(a-2) 金属酸化物粒子を分散媒中で合成する方法。

(a-3) 金属酸化物前駆体粒子を分散媒中で合成した後、加熱によって金属酸化物前駆体粒子を金属酸化物粒子にする方法。

分散液に加える有機溶媒としては、アルコール(メタノール、エタノール、イソプロパノール等。)、ケトン(アセトン、メチルエチルケトン等。)等が挙げられる。

[0016] アルカリとしては、炭化水素基を有さないアルカリまたは炭化水素基を有するアルカリが挙げられる。なかでも、フッ素樹脂との混練の際にこげることなく、フッ素樹脂フィルム着色原因とならない点から、炭化水素基を有さないアルカリが好ましい。

炭化水素基を有さないアルカリとしては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、アンモニア、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム等が挙げられ、耐候性(酸化ケイ素膜の透湿性)の点から、加温により除去可能なアンモニアが好ましい。

炭化水素基を有するアルカリとしては、ジメチルアミン、トリエチルアミン、アニリン等が挙げられる。

[0017] アルカリの使用量は、分散液のpHが8.5~10.5となる量が好ましく、9.0~10.0となる量がより好ましい。分散液のpHが8.5以上であれば、反応速度が遅くなりすぎないし、分散液のゲル化が抑えられる。分散液のpHが10.5以下であれば、酸化亜鉛粒子の溶解が抑えられる。

[0018] 酸としては、塩酸、硝酸等が挙げられる。なお、酸化亜鉛粒子は酸に溶解するため、金属酸化物粒子として酸化亜鉛粒子を用いる場合、酸化ケイ素前駆体の加水分解はアルカリによって行うことが好ましい。

酸の使用量は、分散液のpHが3.5~5.5となる量が好ましく、4.0~5.0がより好ましい。

[0019] 酸化ケイ素前駆体としては、ケイ酸塩またはアルコキシシランが挙げられる。

ケイ酸塩としては、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム等が挙げられる。

アルコキシシランとしては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン(以下、TEOSと記す。)、テトラn-プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン等が挙げられる。

[0020] 酸化ケイ素前駆体としては、フッ素化合物を通さない緻密な酸化ケイ素膜を形成する点から、アルコキシシランが好ましく、反応速度が適正な点から、TEOSが好ましい。反応速度が適度に制御されている(速すぎない)場合、得られる酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子の凝集が生じにくい。よって、下記の理由(i)から、フッ素樹脂フィルムの透明性が良好となる。また、下記の理由(ii)から疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子のフッ素化合物に対する耐性も良好となる。

[0021] (i)酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子が凝集しなければ、疎水化酸化ケイ素被覆金

属酸化物粒子の粒子径が十分に小さくなる。その結果、該疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子を含むフッ素樹脂フィルムの透明性が良好となる。

(ii) 酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子が凝集しなければ、凝集した疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子も得られない。よって、疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子にせん断力等を加えて、疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子を凝集粒子よりも小さな粒子ごとに分割する必要がない。よって、疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子に、部分的に酸化ケイ素膜で被覆されていない部分や疎水化処理が行なわれていない部分が生じることがなく、該部分からフッ素化合物が侵入することがない。よって、疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子のフッ素化合物に対する耐性が良好となる。

[0022] 酸化ケイ素前駆体の使用量は、金属酸化物粒子の表面に析出する酸化ケイ素膜の厚さが1~20nmとなる量が好ましく、2~10nmとなる量がより好ましい。酸化ケイ素膜の厚さが1nm以上であれば、疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子のフッ素化合物に対する耐性が良好となる。酸化ケイ素膜の厚さが20nm以下であれば、金属酸化物粒子に対する酸化ケイ素の比率が高くなりすぎないため、十分な紫外線遮断性を得るために、フッ素樹脂フィルムに含まれる疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子の量をあまり増やす必要がない。また、フッ素樹脂フィルムに含まれる疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子の量が抑えられるため、フッ素樹脂フィルムの成形性がよくなり、かつ機械的強度が高くなる。

酸化ケイ素前駆体の使用量(SiO_2 換算)は、具体的には、金属酸化物粒子100質量部に対して、10~200質量部が好ましく、25~150質量部がより好ましい。

[0023] 酸化ケイ素膜の厚さは、金属酸化物粒子の分散液を乾燥させて得られた金属酸化物粒子の表面積を窒素吸着法で測定し、該表面積と酸化ケイ素前駆体の量とから計算できる。なお、本発明の(a)工程においては、酸化ケイ素前駆体の濃度が調整されているため、酸化ケイ素前駆体のみからなる酸化ケイ素の核生成が起こらず、全ての酸化ケイ素前駆体が金属酸化物粒子の表面に酸化ケイ素膜として析出する。分散液中の酸化ケイ素前駆体の濃度(SiO_2 換算)は、0.00005~5当量/Lが好ましく、0.005~3当量/Lがより好ましい。

[0024] 酸化ケイ素前駆体は、そのまま添加してもよく、適宜必要に応じて溶媒で希釈してもよい。溶媒としては、アルコール、ケトン等が挙げられる。

(a)工程においては、金属酸化物粒子の分散液に酸化ケイ素前駆体を一括で加えてもよく、金属酸化物粒子の分散液に酸化ケイ素前駆体を滴下等によって連続的に加えてもよい。

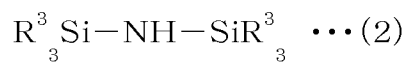
[0025] 分散液の温度は、0～50℃が好ましく、10～40℃がより好ましい。該温度が0℃以上であれば、反応速度が遅くなりすぎず、酸化ケイ素の析出に時間がかかりすぎない。該温度が50℃以下であれば、金属酸化物粒子や得られる酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子が凝集しにくく、疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子の粒子径が十分に小さくなる。その結果、該疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子を含むフッ素樹脂フィルム of 透明性が良好となる。

分散液のpHが常に上述の範囲となるように、アルカリまたは酸を分散液に適宜加えることが好ましい。

得られる酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子(固形分)の濃度は、分散液(100質量%)中、1～40質量%が好ましく、3～30質量%がより好ましい。

[0026] (b)工程:

具体的には、(a)工程で得られた酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子の分散液に、化合物(1)又は(2)、および酸化ケイ素前駆体を加え、化合物(1)又は(2)、および酸化ケイ素前駆体を加水分解することによって、化合物(1)又は(2)、酸化ケイ素前駆体、および金属酸化物粒子を被覆している酸化ケイ素を互いに反応させ、一次疎水化処理された酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子の分散液を得る。



[0027] R¹は、炭素数1～9のアルキル基であり、炭素数4～6のアルキル基が好ましい。アルキル基の炭素数が1以上であれば、該アルキル基が立体障害となって疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子の凝集が抑えられ、また、疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子の疎水化度も高くなる。よって、疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子のフッ素樹脂への分散性が良好となる。アルキル基の炭素数が9以下であれば、分散

媒への溶解性も高く、酸化ケイ素前駆体等との反応性が良好となる。

[0028] R^2 は、アルキル基であり、炭素数1～3のアルキル基が好ましく、炭素数1のアルキル基がより好ましい。アルキル基の炭素数が小さいほど、加水分解速度が大きく、酸化ケイ素前駆体等との反応速度も大きくなる。さらに、得られた疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子を含有するフッ素樹脂フィルムの透明度が高くなる。

n は、1～3の整数であり、酸化ケイ素前駆体等との反応性の点から、3が好ましい。

R^3 は、アルキル基であり、炭素数1～2のアルキル基が好ましく、炭素数1のアルキル基がより好ましい。アルキル基の炭素数が小さいほど、シラノール基との反応性が良好となる。

[0029] 化合物(1)および化合物(2)としては、加水分解後に分散液に溶解するものが好ましい。

以上の点から、化合物(1)としては、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、 n -プロピルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、ジイソブチルジメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、 n -ヘキシルトリメトキシシラン、 n -オクチルトリエトキシシランが好ましく、イソブチルトリメトキシシランまたは n -ヘキシルトリメトキシシランが特に好ましい。

化合物(2)としては、ヘキサメチルジシラザン、ジエチルテトラメチルジシラザンが好ましく、特にヘキサメチルジシラザンが好ましい。

化合物(1)の使用量は、酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子1gに対して、0.01～5ミリ当量(mol)が好ましく、0.05～1ミリ当量(mol)がより好ましく、化合物(2)の使用量は、酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子1gに対して、0.005～2.5ミリ当量(mol)が好ましく、0.025～0.5ミリ当量(mol)がより好ましい。

化合物(1)、化合物(2)、および酸化ケイ素前駆体は、そのまま添加してもよく、適宜必要に応じて溶媒で希釈してもよい。溶媒としては、アルコール(メタノール、エタノール等。)、ケトン(アセトン等。)等が挙げられる。

[0030] 酸化ケイ素前駆体としては、(a)工程で用いた酸化ケイ素前駆体が挙げられる。

酸化ケイ素前駆体の使用量(SiO_2 換算)は、化合物(1)の1当量に対して、1～30当量が好ましく、化合物(2)の1当量に対しては、2～60当量が好ましい。酸化ケイ

素前駆体は、(a)工程と同様、そのまま添加してもよく、適宜必要に応じて溶媒で希釈してもよい。

[0031] (b)工程においては、化合物(1)および酸化ケイ素前駆体を分散液にほぼ同時に加えることが好ましい。化合物(1)は、金属酸化物粒子を被覆している酸化ケイ素のシラノール基との反応性が低いため、まずは、化合物(1)および酸化ケイ素前駆体を加水分解することによって反応させる。ついで、化合物(1)又は(2)が反応し、結合した酸化ケイ素前駆体と、金属酸化物粒子を被覆している酸化ケイ素のシラノール基とを反応させる。

[0032] 分散液の温度は、20～80℃が好ましく、40～60℃がより好ましい。

分散液のpHは、(a)工程と同様の範囲が好ましい。また、分散液のpHが常に該範囲となるように、アルカリまたは酸を分散液に適宜加えることが好ましい。

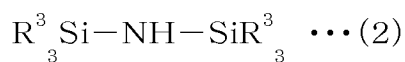
得られる一次疎水化処理された酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子(固形分)の濃度は、分散液(100質量%)中、1～50質量%が好ましく、5～40質量%がより好ましい。

[0033] (c)工程:

具体的には、(b)工程で得られた一次疎水化処理された酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子の分散液に、シラノール保護剤を加え、シラノール保護剤を加水分解することによって、シラノール保護剤と、一次疎水化処理された酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子に残存するシラノール基とを反応させ、二次疎水化処理された酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子の分散液を得る。

[0034] シラノール保護剤は、加水分解後にシラノール基と反応する官能基を1つのみ有する化合物である。

シラノール保護剤としては、化合物(2)または化合物(3)が好ましい。



[0035] R^3 、 R^4 、 R^5 は、それぞれ独立に、アルキル基であり、炭素数1～2のアルキル基が好ましく、炭素数1のアルキル基がより好ましい。アルキル基の炭素数が小さいほど、シラノール基との反応性が良好となる。

化合物(2)としては、ヘキサメチルジシラザン、ジエチルテトラメチルジシラザン等が挙げられる。

化合物(3)としては、トリメチルメキシシラン、トリメチルエトキシシラン、プロピルジメチルメキシシラン、オクチルジメチルメキシシラン等が挙げられる。

シラノール保護剤としては、シラノール基との反応性の点から、ヘキサメチルジシラザンが特に好ましい。

[0036] シラノール保護剤の使用量は、(d)工程で得られる疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子のメタノール疎水化度が45～75%となる量が好ましい。

シラノール保護剤の使用量は、具体的には、一次疎水化処理された酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子100質量部に対して、1～200質量部が好ましく、5～200質量部がより好ましい。なお、未反応のシラノール保護剤およびシラノール保護剤同士が反応した2量体は、(d)工程およびフッ素樹脂との混練中に揮発してしまい、疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子を凝集させる等への影響は及ぼさない。

シラノール保護剤は、そのまま添加してもよく、適宜必要に応じて溶媒で希釈してもよい。溶媒としては、アルコール(メタノール、エタノール等。)、ケトン(アセトン等。))等が挙げられる。

[0037] 分散液の温度は、20～80℃が好ましく、40～60℃がより好ましい。該温度が20℃以上であれば、反応が進行しやすく、二次疎水化処理に時間がかからない。該温度が80℃以下であれば、分散液中のアルコールが揮発しにくく、安全である。

分散液のpHは、(a)工程と同様の範囲が好ましい。また、分散液のpHが常に該範囲となるように、アルカリまたは酸を分散液に適宜加えることが好ましい。なお、化合物(2)のように加水分解によりアルカリを発生するシラノール保護剤を用いた場合、必ずしもpHの調整は必要ない。

二次疎水化処理後であれば、二次疎水化処理された酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子は分散液中にて凝集しても構わない。

得られる二次疎水化処理された酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子(固形分)の濃度は、分散液(100質量%)中、1～50質量%が好ましく、5～40質量%がより好ましい。

。

[0038] (d)工程:

二次疎水化処理された酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子を乾燥する方法としては、下記の方法が挙げられる。

(d-1)二次疎水化処理された酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子の分散液を加熱して、分散媒等を揮発させる方法。

(d-2)二次疎水化処理された酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子の分散液を固液分離して、固形分を乾燥する方法。

(d-3)スプレードライヤーを用い、加熱されたガス中に二次疎水化処理された酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子の分散液を噴霧して分散媒等を揮発させる方法(スプレードライ法)。

(d-4)二次疎水化処理された酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子の分散液を冷却し減圧することで、分散媒等を昇華させる方法(凍結乾燥法)。

[0039] 乾燥方法としては、下記の点から、(d-3)の方法が好ましい。

(i)加熱時間が短時間であるため、一次疎水化処理および二次疎水化処理によって表面に結合したアルキル基等が消失しにくく、シラノール基の生成、つまりは、疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子の疎水化度の低下が抑えられる。よって、疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子のフッ素樹脂への分散性が良好となるとともに、フッ素化合物への耐性も良好となる。

(ii)加熱時間が短時間であるため、疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子に残存するシラノール基同士の結合が抑えられ、疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子同士の強固な凝集が抑えられる。よって、疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子のフッ素樹脂への分散性が良好となる。

(iii)凍結乾燥法に比べ、簡便な装置にて取り扱うことができる。

[0040] 加熱乾燥温度は、100~250°Cが好ましく、100~150°Cがより好ましい。加熱乾燥温度が100°C以上であれば、乾燥不足によるハンドリング性の低下が抑えられる。また、残留物が少なくなるため、フッ素樹脂フィルムにおける残留物の熱分解等による着色が抑えられる。加熱乾燥温度が250°C以下であれば、一次疎水化処理および二次疎水化処理によって表面に結合したアルキル基等が消失しにくい。また、疎水

化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子に残存するシラノール基同士の結合が抑えられる。

[0041] 以上説明した本発明の疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子の製造方法にあつては、金属酸化物粒子の分散液に酸化ケイ素前駆体を加え、金属酸化物粒子の表面に酸化ケイ素を析出させ、金属酸化物微粒子を酸化ケイ素膜で被覆しているため、フッ素化合物に対する耐性および紫外線遮断性に優れた疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子を得ることができる。

[0042] また、以上説明した本発明の疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子の製造方法にあつては、酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子を、化合物(1)又は(2)、および酸化ケイ素前駆体によって一次疎水化処理し、さらに、一次疎水化処理された酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子を、シラノール保護剤によって二次疎水化処理しているため、下記の理由から、フッ素樹脂への分散性およびフッ素化合物に対する耐性に優れた疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子を得ることができる。

[0043] (i)酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子を化合物(1)又は(2)によって一次疎水化処理する際に、酸化ケイ素前駆体を併用しているため、酸化ケイ素前駆体が化合物(1)又は(2)の反応性の低さを補い、化合物(1)又は(2)に由来するアルキル基を十分に酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子の表面に独立した形で導入できる。また、該分散液を乾燥させることなく(c)工程にて疎水化処理を行なっているため、疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子同士を結合している化合物(1)又は(2)は存在しない。

[0044] (ii)酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子を化合物(1)又は(2)によって一次疎水化処理する際に、酸化ケイ素前駆体を併用しているため、化合物(1)又は(2)が十分に反応でき、未反応の化合物(1)又は(2)が少なくなる。よつて、(d)工程等において未反応の化合物(1)又は(2)が疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子に残存するシラノール基と反応して、疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子を凝集させることがない。よつて、疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子のフッ素樹脂への分散性が良好となる。

[0045] (iii)未反応の化合物(1)又は(2)が少ないため、(d)工程等において未反応の化合物(1)又は(2)が疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子に残存するシラノール基

と反応して、疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子同士を強く結合させることがない。よって、疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子が凝集したとしても、容易に再分散でき、その際に、疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子から酸化ケイ素膜が剥落することがない。よって、例えば、疎水化不定形シリカ被覆酸化亜鉛粒子のフッ素化合物に対する耐性が低下することがない。

[0046] (iv) 一次疎水化処理された酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子をシラノール保護剤によって二次疎水化処理しているため、シラノール保護剤に由来するアルキル基を十分に一次疎水化処理された酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子に残存するシラノール基に導入できる。該アルキル基は、化学的な結合をせず、凝集力が小さいため、疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子の強固な凝集が抑えられ、また、疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子の疎水化度が高くなる。よって、疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子のフッ素樹脂への分散性が良好となる。

[0047] (v) 一次疎水化処理された酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子をシラノール保護剤によって二次疎水化処理し、一次疎水化処理された酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子に残存するシラノール基を低減させ、しかも一次疎水化処理によって導入されたアルキル基によって疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子間の距離を保っているため、残存するシラノール基同士の反応が抑えられ、疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子を強固に凝集させることがない。よって、疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子のフッ素樹脂への分散性が良好となる。

[0048] (vi) また、残存するシラノール基を低減させ、しかも一次疎水化処理によって導入されたアルキル基によって疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子間の距離を保っているため、残存するシラノール基同士の反応が抑えられ、疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子同士が強く結合しにくい。よって、疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子が凝集したとしても、容易に再分散でき、その際に、疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子から酸化ケイ素膜が剥落することがない。よって、疎水化不定形シリカ被覆酸化亜鉛粒のフッ素化合物に対する耐性が低下することがない。

[0049] < 疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子 >

本発明の疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子は、本発明の製造方法で得られ

た疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子である。

- [0050] 疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子のメタノール疎水化度は、45～75%が好ましく、55～75%がより好ましい。

なお、フッ素樹脂フィルムに用いるフッ素樹脂の種類により、好ましいメタノール疎水化度は異なる。フッ素樹脂がエチレンーテトラフルオロエチレン系共重合体(以下、ETFEと記す。)の場合、メタノール疎水化度は、45～70%が好ましい。フッ素樹脂がヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン系共重合体またはパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)ーテトラフルオロエチレン系共重合体の場合、メタノール疎水化度は60～75%が好ましい。フッ素樹脂がテトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレンーフッ化ビニリデン系共重合体の場合、メタノール疎水化度は、45～70%が好ましく、55～70%がより好ましい。

- [0051] メタノール疎水化度が該範囲であれば、疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子のフッ素樹脂に対する相溶性が良好となり、疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子のフッ素樹脂への分散性が良好となる。その結果、疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子がフッ素樹脂中で凝集しにくく、フッ素樹脂フィルムの透明性が良好となる。

一次疎水化処理および二次疎水化処理されていない酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子のメタノール疎水化度は10%未満である。該粒子は、フッ素樹脂への分散性が低いため、得られるフッ素樹脂フィルムの透明度は低い。

- [0052] メタノール疎水化度は、疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子の疎水性を示す指標である。メタノール疎水化度の測定方法は、下記のとおりである。

300mLのビーカーに蒸留水50mLを入れ、蒸留水をよく攪拌させながら、5gの疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子を加える。該粒子が蒸留水に均一に分散されれば、該粒子は蒸留水ときわめてなじみがよく、メタノール疎水化度は0%である。該粒子が蒸留水に均一に分散しない場合、蒸留水にメタノールを徐々に滴下する。該粒子がメタノール水溶液に均一に分散されるまでのメタノール総添加量M(単位:mL)からメタノール疎水化度D(単位:%)を下記式から求める。

$$D=100M/(M+50)$$

なお、メタノール疎水化度の測定では、凝集した粒子の疎水化度を測っており、必

ずしも一次粒子の周囲がアルキル基等で覆われていることを確認できるものではない。

[0053] 以上説明した本発明の疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子にあつては、本発明の製造方法で得られたものであるため、フッ素樹脂への分散性、フッ素化合物に対する耐性、および紫外線遮断性に優れる。

[0054] <フッ素樹脂フィルム>

本発明のフッ素樹脂フィルムは、本発明の疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子、およびフッ素樹脂を含むフィルムである。

[0055] フッ素樹脂としては、フッ化ビニル重合体、フッ化ビニリデン重合体、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレンーフッ化ビニリデン系共重合体、テトラフルオロエチレンープロピレン共重合体、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレンープロピレン共重合体、ETFE、ヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)ーテトラフルオロエチレン系共重合体等が挙げられ、透明性、加工性、および耐候性がよい点から、ETFEが好ましい。

[0056] 本発明のフッ素樹脂フィルム中の疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子の含有量は、要求される紫外線遮断性、フィルムの厚さ、使用予定年数等に応じて適宜設定すればよい。たとえば、フィルムを薄くした場合には、疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子を高濃度で添加する必要がある。一方、フィルムを厚くした場合には、疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子は低濃度でよい。透明性および紫外線遮断能が同程度であれば、単位面積あたりの疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子の含有量は、フィルムの厚さに依存せずほぼ同量である。

[0057] 疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子の種類と含有量は、使用する目的に応じて適宜調整し、紫外線透過率を調節することができる。たとえば、下記のように設定される。

フッ素樹脂フィルムの厚さが100 μ mである場合、疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子中の紫外線遮断金属酸化物の量は、フッ素樹脂フィルム(100質量%)中、0.2~5.0質量%が好ましく、0.5~3.0質量%がより好ましい。疎水化酸化ケイ素

被覆金属酸化物粒子中の紫外線遮断金属酸化物の量が0.2質量%以上であれば、フッ素樹脂フィルムの紫外線遮断が良好となる。疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子中の紫外線遮断金属酸化物の量が5.0質量%以下であれば、フッ素樹脂フィルムの紫外線遮断能は充分である。たとえば、疎水化酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子の場合、疎水化酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子の量は、フッ素樹脂フィルム(100質量%)中、0.5~10.0質量%が好ましく、1.0~6.0質量%がより好ましい。

また、300nm程度の短波長側の紫外線を遮断したい場合には、金属酸化物として酸化セリウムが好ましく、360nm以下の広い範囲にわたって遮断したい場合には、目的に合致する可視光の透過率に合わせて、酸化亜鉛、酸化チタン、または酸化鉄が好ましい。より高い可視光線透過率が必要な場合には酸化亜鉛が好ましい。

[0058] フッ素樹脂フィルムは、本発明の効果を損なわない範囲で、公知の添加剤(有機系紫外線遮断剤、フィラー等。)を含んでいてもよい。ただし、有機系紫外線遮断剤は、紫外線によって分解したり、ブリードアウトによって流失したりするため、本発明の疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子に比べ耐候性に劣る。

[0059] フッ素樹脂フィルムの360nmの光線透過率は、5%以下が好ましく、1%以下がより好ましい。フッ素樹脂フィルムの360nmの光線透過率が5%以下であれば、紫外線遮断性に優れる。

また、フッ素樹脂フィルムの300nmの光線透過率は、5%以下が好ましく、1%以下がより好ましい。フッ素樹脂フィルムの300nmの光線透過率が5%以下であれば、紫外線遮断性に優れる。

フッ素樹脂フィルムの300nm、及び360nmの光線透過率は、市販の分光光度計を用いて測定される。

[0060] 下記の促進暴露試験後におけるフッ素樹脂フィルムの300nm、及び360nmの光線透過率は、初期の透過率プラス5%以下が好ましく、初期の透過率プラス3%以下がより好ましい。促進暴露試験後のフッ素樹脂フィルムの300nm、及び360nmの光線透過率が初期の透過率プラス5%以下であれば、耐候性に優れる。

フッ素樹脂フィルムの促進暴露試験は、JIS A1415に準拠したサンシャインカーボンを光源に用い、5000時間行う。

[0061] フッ素樹脂フィルムへのヘーズは、15%以下が好ましく、10%以下が特に好ましい。フッ素樹脂フィルムへのヘーズが15%以下であれば、透明性に優れる。

フッ素樹脂フィルムへのヘーズは、市販のヘーズメータを用いて測定される。

[0062] フッ素樹脂フィルムの厚さは、6～500 μm が好ましく、10～200 μm がより好ましい。

本発明のフッ素樹脂フィルムは、本発明の疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子、およびフッ素樹脂を混合し、公知の成形方法によって成形することによって得られる。疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子は、フッ素樹脂と混合する前の段階においては、凝集していてもよいが、フッ素樹脂と混合しやすいよう粉体化してあることが好ましい。

[0063] 以上説明したフッ素樹脂フィルムにあつては、フッ素樹脂を含むため、他の汎用樹脂フィルムに比べ、耐候性に優れる。

また、以上説明したフッ素樹脂フィルムにあつては、フッ素樹脂への分散性に優れる本発明の疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子を含むため、疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子がフッ素樹脂フィルム中で凝集しにくく、大きな粒子になりにくい。その結果、該フッ素樹脂フィルムは、透明性に優れる。

[0064] また、以上説明したフッ素樹脂フィルムにあつては、フッ素化合物に対する耐性に優れる本発明の疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子を含むため、フッ素化合物によって金属酸化物粒子がフッ化金属に変質することがない。その結果、該フッ素樹脂フィルムは、耐候性に優れる。

また、以上説明したフッ素樹脂フィルムにあつては、紫外線遮断性に優れる本発明の疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子を含むため、紫外線遮断性に優れる。

実施例

[0065] 以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定して解釈されるものではない。

例1～3、および5～16は、実施例であり、例17～21は、比較例である。

[0066] (金属酸化物粒子の粒子径)

金属酸化物の分散液について、粒度分布測定装置(日機装社製、マイクロトラック9

340UPA)を用いて、金属酸化物の体積基準の粒度分布を測定し、該粒度分布から平均粒子径、90%粒子径および10%粒子径を求めた。

[0067] (メタノール疎水化度)

300mLのビーカーに蒸留水50mLを入れ、蒸留水をよく攪拌させながら、5gの粒子を加えた。蒸留水にメタノールを徐々に滴下し、該粒子がメタノール水溶液に均一に分散されるまでのメタノール総添加量M(単位:mL)からメタノール疎水化度D(単位:%)を下記式から求めた。

$$D=100M/(M+50)$$

[0068] (ヘーズ)

JIS K7105に準拠して、フッ素樹脂フィルムについて、ヘーズメータ(スガ試験機社製、ヘーズメータHGM-2K)を用いてヘーズを3回測定し、平均値を求めた。

[0069] (300nm及び360nmの光線透過率)

JIS K7105に準拠して、フッ素樹脂フィルムの300nm、及び360nmの光線透過率を、分光光度計(島津製作所社製、UV-3100PC)を用いて測定した。

[0070] (促進暴露試験)

フッ素樹脂フィルムについて、JIS A1415に準拠したサンシャインカーボンを光源に用い、1200~10000時間の促進暴露試験を行った。促進暴露試験の途中および試験後におけるフッ素樹脂フィルムの300nm、及び360nmの光線透過率を、分光光度計(島津製作所社製、UV-3100PC)を用いて測定した。

[0071] [例1]

疎水化酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子の製造:

酸化亜鉛粒子(石原産業社製、FZO-50)をビーズミルで水に分散させ、酸化亜鉛粒子の分散液(固形分濃度:20質量%)を得た。酸化亜鉛粒子の分散液中の酸化亜鉛粒子の平均粒子径、90%粒子径および10%粒子径を表1に示す。

[0072] (a)工程:

該分散液の336gをよく攪拌しながら、該分散液に、水の491g、混合アルコール試薬(日本アルコール販売社製、AP1、エタノール:85.5質量%、メタノール:1.1%、イソプロパノール:13.4質量%)の506gを加え、該分散液を30℃まで昇温した。つ

いで、該分散液のpHを、28質量%アンモニア水(関東化学社製)を用いて9.5に調整した後、該分散液を攪拌しながら、該分散液にTEOS(関東化学社製)の156g(酸化亜鉛粒子100質量部に対して、 SiO_2 換算で66.9質量部)を加えた。ついで、該分散液のpHが9.4から9.6となるように、該分散液に28質量%アンモニア水(関東化学社製)を加えながら、該分散液を8時間攪拌し、TEOSを加水分解して酸化亜鉛粒子の表面に酸化ケイ素を析出させ、酸化ケイ素膜を形成し、固形分濃度7.5質量%の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子の分散液1498gを得た。加えたアンモニア水は、合計で9.4gであった。なお、分散液中での酸化ケイ素前駆体の量(SiO_2 換算)の濃度は、0.54ミリ当量/Lであり、窒素吸着法により求めた酸化亜鉛粒子の表面積と加えたTEOSの量とから計算した酸化ケイ素膜の厚さは、5.5nmであった。

[0073] (b)工程:

酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子の分散液の90gを60°Cまで昇温した後、該分散液に、TEOS(関東化学社製)の1.95g、イソブチルトリメトキシシラン(東レ・ダウコーニングシリコーン社製、AY43-048)の0.24gをほぼ同時に加えた。該分散液のpHが9.5から9.6となるように、該分散液に1Nアンモニア水(関東化学社製)を加えながら、該分散液を20分間攪拌し、TEOSおよびイソブチルトリメトキシシランを加水分解して、酸化亜鉛粒子を被覆している酸化ケイ素と反応させ、固形分濃度6.9質量%の一次疎水化処理された酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子の分散液108gを得た。加えた1Nアンモニア水は、16.4gであった。なお、イソブチルトリメトキシシランは酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子1gに対して0.20ミリ当量であり、TEOSはイソブチルトリメトキシシラン1当量に対し7.0当量に相当する。

[0074] (c)工程:

該分散液に、ヘキサメチルジシラザン(GE東芝シリコーン社製、TSL8802)の5gを加え、該分散液を1時間攪拌し、ヘキサメチルジシラザンを加水分解して、一次疎水化処理された酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子に残存するシラノール基と反応させ、固形分濃度6.7質量%の二次疎水化処理された酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子の分散液113gを得た。なお、ヘキサメチルジシラザンの添加量は、一次疎水化処理された酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子100質量部に対して、67質量部であった。

[0075] (d)工程:

該分散液をアルミ皿に入れて120°Cで静置乾燥し、疎水化酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子の凝集物を得た。該凝集物は、指で押すと容易に崩壊する程度のもろさであった。該凝集物をポリ袋に入れ、指でかるくつぶし、疎水化酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子を得た。疎水化酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子のメタノール疎水化度を表1に示す。

[0076] フッ素樹脂フィルムの製造:

ETFE(旭硝子社製、C-88AXP)の35gおよび疎水化酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子の1.2g(ETFE100質量部に対し、疎水化酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子として3.4質量部、酸化亜鉛として1.9質量部)を、ラボプラストミルにて、280°C、100rpm、10分の条件で混練し、混合物を得た。該混合物を、295°Cにて5分間プレスし、厚さ100 μ mのフッ素樹脂フィルムを得た。該フィルムのヘーズ、初期の360nmの光線透過率、促進暴露試験の途中および試験後における360nmの光線透過率を表1に示す。

[0077] [例2]

疎水化酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子の製造:

酸化亜鉛粒子(石原産業社製、FZO-50)をビーズミルで水に分散させ、酸化亜鉛粒子の分散液(固形分濃度:20質量%)を得た。酸化亜鉛粒子の分散液中の酸化亜鉛粒子の平均粒子径、90%粒子径および10%粒子径を表1に示す。

[0078] (a)工程:

該分散液の336gをよく攪拌しながら、該分散液に、水の553g、混合アルコール試薬(日本アルコール販売社製、AP1)の444gを加え、該分散液を35°Cまで昇温した。ついで、該分散液のpHを、28質量%アンモニア水(関東化学社製)を用いて9.5に調整した後、該分散液を攪拌しながら、該分散液にTEOSの156g(酸化亜鉛粒子100質量部に対して、SiO₂換算で66.9質量部)を加えた。ついで、該分散液のpHが9.4から9.6となるように、該分散液に28質量%アンモニア水(関東化学社製)を加えながら、該分散液を8時間攪拌し、TEOSを加水分解して酸化亜鉛粒子の表面に酸化ケイ素を析出させ、酸化ケイ素膜を形成し、固形分濃度7.5質量%の酸化

ケイ素被覆酸化亜鉛粒子の分散液1498gを得た。加えたアンモニア水は、合計で9.6gであった。なお、分散液中での酸化ケイ素前駆体の量(SiO_2 換算)の濃度は、0.54ミリ当量/Lであり、窒素吸着法により求めた酸化亜鉛粒子の表面積と加えたTEOSの量とから計算した酸化ケイ素膜の厚さは、4.0nmであった。

[0079] (b)工程:

該分散液を60°Cまで昇温した後、該分散液に、TEOS(関東化学社製)の31.4g、イソブチルトリメトキシシラン(東レ・ダウコーニングシリコーン社製、AY43-048)の3.2gをほぼ同時に加えた。該分散液のpHが9.4から9.6となるように、該分散液に28質量%アンモニア水(関東化学社製)を加えながら、該分散液を20分間攪拌し、TEOSおよびイソブチルトリメトキシシランを加水分解して、酸化亜鉛粒子を被覆している酸化ケイ素と反応させ、固形分濃度8.0質量%の一次疎水化処理された酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子の分散液1545gを得た。加えたアンモニア水は、12.0gであった。なお、イソブチルトリメトキシシランは酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子1gに対して0.16ミリ当量に相当し、TEOSはイソブチルトリメトキシシラン1当量に対し8.4当量に相当する。

[0080] (c)工程:

該分散液に、ヘキサメチルジシラザン(GE東芝シリコーン社製、TSL8802)の80.6gを加え、該分散液を1.5時間攪拌し、ヘキサメチルジシラザンを加水分解して、一次疎水化処理された酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子に残存するシラノール基と反応させ、固形分濃度7.6質量%の二次疎水化処理された酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子の分散液1626gを得た。なお、ヘキサメチルジシラザンの添加量は、一次疎水化処理された酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子100質量部に対して、65.2質量部であった。

[0081] (d)工程:

該分散液を、スプレードライヤー(ヤマト科学社製、GS-310)を用い、入り口温度:130°C、出口温度:75°Cの条件にて乾燥し、疎水化酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子の110gを得た。疎水化酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子のメタノール疎水化度を表1に示す。

[0082] フッ素樹脂フィルムの製造:

該疎水化酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子を用いた以外は、例1と同様にして厚さ100 μ mのフッ素樹脂フィルムを得た。ETFE100質量部に対し、疎水化酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子の量は3.4質量部であり、酸化亜鉛として1.9質量部であった。該フィルムのヘーズ、初期の360nmの光線透過率、促進暴露試験の途中および試験後における360nmの光線透過率を表1に示す。

[0083] [例3]

疎水化酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子の製造:

酸化亜鉛粒子(石原産業社製、FZO-50)をビーズミルで水に分散させ、酸化亜鉛粒子の分散液(固形分濃度:20質量%)を得た。酸化亜鉛粒子の分散液中の酸化亜鉛粒子の平均粒子径、90%粒子径および10%粒子径を表1に示す。

[0084] 該分散液を用い、かつイソブチルトリメトキシシランをヘキシルトリメトキシシラン(東レ・ダウコーニングシリコーン社製、AY43-206M)に変更した以外は、例2と同様にして疎水化酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子を得た。ヘキシルトリメトキシシランは酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子1gに対して0.14ミリ当量に相当し、TEOSはヘキシルトリメトキシシラン1当量に対し9.7当量に相当する。ヘキサメチルジシラザンの添加量は、一次疎水化処理された酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子100質量部に対して、67質量部であった。窒素吸着法により求めた酸化亜鉛粒子の表面積と加えたTEOSの量とから計算した酸化ケイ素膜の厚さは、6.8nmであった。疎水化酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子のメタノール疎水化度を表1に示す。

[0085] フッ素樹脂フィルムの製造:

該疎水化酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子を用いた以外は、例1と同様にして厚さ100 μ mのフッ素樹脂フィルムを得た。ETFE100質量部に対し、疎水化酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子の量は3.4質量部であり、酸化亜鉛として1.9質量部であった。該フィルムのヘーズ、初期の360nmの光線透過率、促進暴露試験の途中および試験後における360nmの光線透過率を表1に示す。

[0086] [例4]

フッ素樹脂フィルムの製造:

疎水化酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子の量を0.5gに変更した以外は、例1と同様にして厚さ100 μ mのフッ素樹脂フィルムを得た。ETFE100質量部に対し、疎水化酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子の量は1.4質量部であり、酸化亜鉛として0.78質量部であった。該フィルムのヘーズ、初期の360nmの光線透過率、促進暴露試験の途中および試験後における360nmの光線透過率を表1に示す。

[例5]

疎水化酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子の量を0.53gとし、フィルムの厚さを200 μ mとした以外は例3と同様にしてフッ素樹脂フィルムを得た。ETFE100質量部に対し、疎水化酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子の量は1.5質量部であり、酸化亜鉛として0.83質量部であった。該フィルムのヘーズ、初期の360nmの光線透過率、促進暴露試験の途中および試験後における360nmの光線透過率を表1に示す。

[例6]

酸化亜鉛粒子(石原産業社製、FZO-50)をビーズミルで水に分散させ、酸化亜鉛粒子の分散液(固形分濃度:20質量%)を得た。酸化亜鉛粒子の分散液中の酸化亜鉛粒子の平均粒子径、90%粒子径および10%粒子径を表1に示す。

(b) 工程:

例1と同様にして合成した酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子分散液の500gを60°Cまで昇温した後、該分散液に、TEOS(関東化学社製)の10.83g、オクチルトリエトキシシラン(東レダウコーニングシリコーン社製、Z6341)の1.49gを混合してから加えた。該分散液のpHが9.5から9.6となるように、該分散液に28質量%アンモニア水(関東化学社製)を加えながら、該分散液を20分間攪拌し、TEOSおよびオクチルトリエトキシシランを加水分解して、酸化亜鉛粒子を被覆している酸化ケイ素と反応させ、固形分濃度8.1質量%の一次疎水化処理された酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子の分散液515gを得た。加えたアンモニア水は、3.2gであった。なお、オクチルトリエトキシシランは酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子1gに対して0.14ミリ当量であり、TEOSはオクチルトリエトキシシラン1当量に対し9.6当量に相当する。

(c) 工程:

ヘキサメチルジシラザンを27.8gとした以外は、例1と同様にして、固形分濃度7.

7質量%の二次疎水化処理された酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子の分散液529gを得た。なお、ヘキサメチルジシラザンの添加量は、一次疎水化処理された酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子100質量部に対して、67質量部であった。

(d) 工程:

該分散液を使用して例1と同様に操作を行い、疎水化酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子の30gを得た。疎水化酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子のメタノール疎水化度を表1に示す。

フッ素樹脂フィルム¹の製造:

ETFE(旭硝子社製、C-88AXP)の35gおよび疎水化酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子の1.1g(ETFE100質量部に対し、疎水化酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子として3.1質量部、酸化亜鉛として1.8質量部)とした以外は、例1と同様にして、厚さ100 μ mのフッ素樹脂フィルムを得た。該フィルムのヘーズ、初期の360nmの光線透過率、促進暴露試験の途中および試験後における360nmの光線透過率を表1に示す。

[例7]

(a) 工程:

例6と同じ酸化亜鉛粒子分散液を用い、混合アルコール試薬のかわりにエタノール(関東化学社製)506gを加えた以外は、例1と同様にして、固形分濃度7.5質量%の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子の分散液1498gを得た。加えたアンモニア水は、9.4gであった。なお、分散液中での酸化ケイ素前駆体の量(SiO_2 換算)の濃度は、0.54ミリ当量/Lであった。

(b) 工程:

酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子の分散液の500gを60°Cまで昇温した後、該分散液に、TEOS(関東化学社製)の10.83g、エチルトリエトキシシラン(関東化学社製)の1.04gを混合してから加えた。該分散液のpHが9.5から9.6となるように、該分散液に28質量%アンモニア水(関東化学社製)を加えながら、該分散液を20分間攪拌し、TEOSおよびエチルトリエトキシシランを加水分解して、酸化亜鉛粒子を被覆している酸化ケイ素と反応させ、固形分濃度6.9質量%の一次疎水化処理された酸化ケ

イ素被覆酸化亜鉛粒子の分散液515gを得た。加えたアンモニア水は、4.1gであった。なお、エチルトリエトキシシランは酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子1gに対して0.14ミリ当量であり、TEOSはエチルトリエトキシシラン1当量に対し9.6当量に相当する。

(c) 工程:

ヘキサメチルジシラザンを13.9gとした以外は、例1と同様にして、固形分濃度7.7質量%の二次疎水化処理された酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子の分散液529gを得た。なお、ヘキサメチルジシラザンの添加量は、一次疎水化処理された酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子100質量部に対して、34質量部であった。

(d) 工程:

該分散液を使用して例1と同様に操作を行い、疎水化酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子の31gを得た。疎水化酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子のメタノール疎水化度を表1に示す。

フッ素樹脂フィルム の製造:

例6と同様にして厚さ100 μ mのフッ素樹脂フィルムを得た。ETFE100質量部に対し、疎水化酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子の量は3.1質量部であり、酸化亜鉛として0.8質量部であった。該フィルムのヘーズ、初期の360nmの光線透過率を表1に示す。

[例8]

(b) 工程で、オクチルトリエトキシシランの1.49gのかわりに、メチルトリエトキシシラン0.73gとした以外は例6と同様にして、固形分濃度8.0質量%の一次疎水化処理された酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子の分散液512gを得た。なお、加えたアンモニア水は、2.4gであった。また、エチルトリエトキシシランは酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子1gに対して0.14ミリ当量であり、TEOSはエチルトリエトキシシラン1当量に対し9.6当量に相当する。

得られた一次疎水化処理された酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子の分散液を使用して、例6と同様に操作を行い、疎水化酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子の33gを得た。

フッ素樹脂フィルム の製造:

例6と同様にして厚さ100 μ mのフッ素樹脂フィルムを得た。ETFE100質量部に対し、疎水化酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子の量は3.1質量部であり、酸化亜鉛として1.8質量部であった。該フィルムのヘーズ、初期の360nmの光線透過率を表1に示す。

[例9]

(a)工程で、テトラエトキシシランのかわりに、テトライソプロポキシシラン198.0gを使用し、反応時間を24時間とした以外は、例3と同様にして、固形分濃度7.3質量%の一次疎水化処理された酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子の分散液1540gを得た。

(b)工程で、得られた一次疎水化処理された酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子の分散液を使用して、テトラエトキシシランの代わりにテトライソプロポキシシラン39.9gとした以外は、例3と同様にして、疎水化酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子の97gを得た。

フッ素樹脂フィルムの製造:

例3と同様にして厚さ100 μ mのフッ素樹脂フィルムを得た。ETFE100質量部に対し、疎水化酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子の量は3.4質量部であり、酸化亜鉛として1.9質量部であった。該フィルムのヘーズ、初期の360nmの光線透過率を表1に示す。

[例10]

(c)工程で、シラノール保護剤として、ヘキサメチルジシラザン80.6gのかわりに、トリメチルメトキシシラン(GE東芝シリコン社製、TSL8111)80.2gを使用した以外は、例3と同様にして固形分濃度7.6質量%の2次疎水化処理された酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子の分散液1625gを得た。なお、トリメチルメトキシシランの添加量は、1次疎水化処理された酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子100重量部に対し、64.9質量部であった。

(d)工程:

該分散液をロータリーエバポレーターを用いて、70°Cに加熱しながら減圧乾燥を行い疎水化酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子の122gを得た。疎水化酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子のメタノール疎水化度を表1に示す。

フッ素樹脂フィルムの製造:

例6と同様にして厚さ100 μ mのフッ素樹脂フィルムを得た。ETFE100質量部に対し、疎水化酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子の量は3.1質量部であり、酸化亜鉛として1.8質量部であった。該フィルムのヘーズ、初期の360nmの光線透過率を表1に示す。

[例11]

(b)工程で、オクチルトリエトキシシランの1.49gのかわりに、ジメチルジメトキシシラン(東レダウコーニングシリコン社製、AY43-004)0.65gとした以外は、例6と同様にして、固形分濃度8.0質量%の一次疎水化処理された酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子の分散液512gを得た。なお、加えたアンモニア水は、2.6gであった。また、ジメチルジメトキシシランは酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子1gに対して0.14ミリ当量であり、TEOSはジメチルジメトキシシラン1当量に対し9.6当量に相当する。

得られた一次疎水化処理された酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子の分散液を使用して、例6と同様に操作を行い、疎水化酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子の30gを得た。

フッ素樹脂フィルムの製造:

例6と同様にして厚さ100 μ mのフッ素樹脂フィルムを得た。ETFE100質量部に対し、疎水化酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子の量は3.1質量部であり、酸化亜鉛として1.8質量部であった。該フィルムのヘーズ、初期の360nmの光線透過率を表1に示す。

[例12]

(b)工程で、オクチルトリエトキシシランの1.49gのかわりに、トリメチルメトキシシラン(GE東芝シリコン社製、TSL8111)0.56gとした以外は、例6と同様にして、固形分濃度8.0質量%の一次疎水化処理された酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子の分散液512gを得た。

また、(c)工程で、シラノール保護剤として、ヘキサメチルジシラザン27.8gのかわりに、トリメチルメトキシシラン27.6gを使用した以外は例6と同様にして、固形分濃度7.7質量%の二次疎水化処理された酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子の分散液529gを得た。なお、加えたアンモニア水は、3.2gであった。なお、トリメチルメトキシシランは酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子1gに対して0.14ミリ当量であり、TEOSはトリメチ

ルメトキシシラン1当量に対し9.6当量に相当する。

得られた二次疎水化処理された酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子の分散液を使用して、例6と同様に操作を行い、疎水化酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子の31gを得た。なお、加えたアンモニア水は、1.9gであった。

フッ素樹脂フィルムの製造：

例6と同様にして厚さ100 μ mのフッ素樹脂フィルムを得た。ETFE100質量部に対し、疎水化酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子の量は3.1質量部であり、酸化亜鉛として1.8質量部であった。該フィルムのヘーズ、初期の360nmの光線透過率を表1に示す。

[例13]

(b)工程で、オクチルトリエトキシシランの1.49gのかわりに、ヘキサメチルジシラザン0.56gとした以外は例6と同様にして、固形分濃度8.0質量%の一次疎水化処理された酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子の分散液512gを得た。

なお、加えたアンモニア水は、1.4gであった。また、ヘキサメチルジシラザンは酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子1gに対して0.07ミリ当量であり、TEOSはヘキサメチルジシラザン1当量に対し19.2当量に相当する。

得られた一次疎水化処理された酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子の分散液を使用して、例6と同様に操作を行い、疎水化酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子の30gを得た。

フッ素樹脂フィルムの製造：

例6と同様にして厚さ100 μ mのフッ素樹脂フィルムを得た。ETFE100質量部に対し、疎水化酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子の量は3.1質量部であり、酸化亜鉛として1.8質量部であった。該フィルムのヘーズ、初期の360nmの光線透過率を表1に示す。

[例14]

疎水化酸化ケイ素被覆酸化鉄粒子の製造：

酸化鉄粒子(BASFジャパン社製、L2915)をビーズミルで水に分散させ、酸化鉄粒子の分散液(固形分濃度:20質量%)を得た。分散液中の酸化鉄粒子の平均粒子径、90%粒子径および10%粒子径を表1に示す。

(a) 工程において、酸化亜鉛分散液を酸化鉄分散液に変更した以外は、例2と同様にして操作を行い、疎水化酸化ケイ素被覆酸化鉄粒子99gを得た。

フッ素樹脂フィルムの製造:

疎水化酸化ケイ素被覆酸化鉄粒子の量を0.88gとした以外は、例1と同様にして厚さ100 μ mのフッ素樹脂フィルムを得た。ETFE100質量部に対し、疎水化酸化ケイ素被覆酸化鉄粒子の量は2.5質量部であり、酸化鉄として1.4質量部であった。該フィルムのヘーズ、初期の360nmの光線透過率、促進暴露試験の途中および試験後における360nmの光線透過率を表1に示す。

なお、窒素吸着法により求めた酸化鉄粒子の表面積と加えたTEOSの量とから計算した酸化ケイ素膜の厚さは、5.3nmであった。

[例15]

疎水化酸化ケイ素被覆酸化チタン粒子の製造:

酸化チタン粒子(石原産業社製、PT-401M)をビーズミルで水に分散させ、酸化チタン粒子の分散液(固形分濃度:20質量%)を得た。分散液中の酸化チタン粒子の平均粒子径、90%粒子径および10%粒子径を表1に示す。

(a) 工程において、酸化亜鉛分散液を酸化チタン分散液に変更した以外は、例2と同様にして操作を行い、疎水化酸化ケイ素被覆酸化チタン粒子100gを得た。

フッ素樹脂フィルムの製造:

疎水化酸化ケイ素被覆酸化チタン粒子の量を0.6gに変更した以外は、例1と同様にして厚さ100 μ mのフッ素樹脂フィルムを得た。ETFE100質量部に対し、疎水化酸化ケイ素被覆酸化チタン粒子の量は1.7質量部であり、酸化チタンとして0.96質量部であった。該フィルムのヘーズ、初期の360nmの光線透過率、促進暴露試験の途中および試験後における360nmの光線透過率を表1に示す。

なお、窒素吸着法により求めた酸化チタン粒子の表面積と加えたTEOSの量とから計算した酸化ケイ素膜の厚さは、4.5nmであった。

[例16]

疎水化酸化ケイ素被覆酸化セリウム粒子の製造:

酸化セリウム粒子をビーズミルで水に分散させ、酸化セリウム粒子の分散液(固形

分濃度:20質量%)を得た。分散液中の酸化セリウム粒子の平均粒子径、90%粒子径および10%粒子径を表1に示す。

(a)工程において、酸化亜鉛分散液を酸化セリウム分散液に変更した以外は、例2と同様にして操作を行い、疎水化酸化ケイ素被覆酸化セリウム粒子99gを得た。

フッ素樹脂フィルムの製造:

疎水化酸化ケイ素被覆酸化セリウム粒子の量を0.83gとし、フィルムの厚みを200 μ mとした以外は例3と同様にしてフッ素樹脂フィルムを得た。ETFE100重量部に対して、疎水化酸化ケイ素被覆酸化セリウムの量は2.4質量部であり、酸化セリウムとして1.3質量部であった。該フィルムのヘーズ、初期の300nmの光線透過率、促進暴露試験の途中および試験後における300nmの光線透過率を表1に示す。

[0087] [例17]

酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子の製造:

例1の(a)工程で得られた酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子の分散液を、例2の(d)工程と同様にして乾燥し、酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子を得た。酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子のメタノール疎水化度を表1に示す。

[0088] フッ素樹脂フィルムの製造:

該酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子を用いた以外は、例1と同様にして厚さ100 μ mのフッ素樹脂フィルムを得た。ETFE100質量部に対し、疎水化酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子の量は3.4質量部であり、酸化亜鉛として2.1質量部であった。該フィルムは、凝集物を目視で確認できるほど白色を呈していた。該フィルムのヘーズ、初期の360nmの光線透過率、促進暴露試験の途中および試験後における360nmの光線透過率を表1に示す。

[0089] [例18]

疎水化酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子の製造:

例1の(b)工程を省略した以外は、例1と同様にして疎水化酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子を得た。なお、ヘキサメチルジシラザンの添加量は、酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子100質量部に対して、74質量部であった。

[0090] フッ素樹脂フィルムの製造:

該酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子を用いた以外は、例1と同様にして厚さ100 μm のフッ素樹脂フィルムを得た。ETFE100質量部に対し、疎水化酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子の量は3.4質量部であり、酸化亜鉛として2.1質量部であった。

該フィルムのヘーズ、初期の360nmの光線透過率を表1に示す。透明性が劣っていた。

[0091] [例19]

疎水化酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子の製造:

例1の(c)工程を省略した以外は、例1と同様にして疎水化酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子を得た。

[0092] フッ素樹脂フィルムの製造:

該酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子を用いた以外は、例1と同様にして厚さ100 μm のフッ素樹脂フィルムを得た。ETFE100質量部に対し、疎水化酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子の量は3.4質量部であり、酸化亜鉛として1.9質量部であった。

該フィルムのヘーズ、初期の360nmの光線透過率を表1に示す。透明性が劣っていた。

[0093] [例20]

特許文献2に記載の疎水化不定形シリカ被覆酸化亜鉛粒子およびフッ素樹脂フィルムを下記のようにして製造した。

[0094] 疎水化不定形シリカ被覆酸化亜鉛粒子の製造:

20質量%の塩化亜鉛水溶液に炭酸ガスを吹き込みながら重炭酸ナトリウムを加え、炭酸亜鉛の微白色スラリーを得た。炭酸亜鉛の粒子径は0.05~0.02 μm であった。該炭酸亜鉛をよく水洗した後、該炭酸亜鉛の分散液を60°Cに保温し、攪拌しながら、該分散液にテトラエチルシリケート20質量%のエタノール溶液を滴下し、炭酸亜鉛粒子の表面に不定形シリカを沈積させた。テトラエチルシリケートの滴下量は、炭酸亜鉛100質量部に対し、 SiO_2 換算で100質量部であった。該分散液を1時間以上攪拌した後、該分散液に希硝酸を加えて中和し、不定形シリカによる炭酸亜鉛の被覆を終了させた。

ついで、水洗、乾燥、粉碎の工程を経た後、不定形シリカ被覆炭酸亜鉛を500°C

で1時間焼成し、不定形シリカ被覆酸化亜鉛粒子が集合した複合体粒子を得た。該複合体粒子の組成は、 $ZnO/SiO_2 = 100/120$ (質量比)であった。また、該複合体粒子の粒度分布をレーザー回折・散乱式粒度分布測定機(セイシン企業社製、LMS-24)を用いて測定したところ、 $1\sim 30\ \mu m$ に該粒子の95%以上が分布し、平均粒子径は $7.8\ \mu m$ であった。

[0095] 該複合体粒子の200gを小型ヘンシェルミキサに投入し、ついで、エチルトリエトキシシランの14gを水/メタノール=1/9(質量比)の混合溶媒に溶解した溶液の40gをゆっくり投入し、10分間攪拌した。ついで、表面処理した湿った複合体粒子を $120^\circ C$ で1時間乾燥し、再度小型ヘンシェルミキサーで2分間充分にほぐし、疎水化不定形シリカ被覆酸化亜鉛粒子を得た。疎水化不定形シリカ被覆酸化亜鉛粒子のメタノール疎水化度を表1に示す。

[0096] フッ素樹脂フィルムの製造:

疎水化不定形シリカ被覆酸化亜鉛粒子の160g、ETFE(旭硝子社製、C-88AX)の4kgを、Vミキサにて乾式混合した。該混合物を2軸押出機にて $320^\circ C$ でペレット化した。ついで、該ペレットをTダイ方式により、 $320^\circ C$ で成形し、厚さ $40\ \mu m$ のフッ素樹脂フィルムを得た。ETFE100質量部に対し、疎水化酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子の量は4.0質量部であり、酸化亜鉛として1.8質量部であった。

該フィルムのヘーズ、初期の360nmの光線透過率、促進暴露試験の途中および試験後における360nmの光線透過率を表1に示す。得られたフィルムは、透明性、耐候性に劣っていた。

[例21]

(b)工程で、オクチルトリエトキシシランの1.49gのかわりに、ドデシルトリエトキシシラン(関東化学社製)の1.79gとした以外は例6と同様にして、固形分濃度8.0質量%の一次疎水化処理された酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子の分散液517gを得た。

なお、加えたアンモニア水は、4.25gであった。また、ドデシルトリエトキシシランは酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子1gに対して0.14ミリ当量であり、TEOSはドデシルトリエトキシシラン1当量に対し9.7当量に相当する。

得られた一次疎水化処理された酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子の分散液を使用し

て、例6と同様に操作を行い、疎水化酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子の33gを得た。

フッ素樹脂フィルムの製造：

例6と同様にして厚さ100 μ mのフッ素樹脂フィルムを得た。ETFE100質量部に対し、疎水化酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子の量は3.1質量部であり、酸化亜鉛として1.8質量部であった。該フィルムのヘーズ、初期の360nmの光線透過率を表1に示す。

[0097] [表1]

例	金属酸化物粒子				疎水化処理粒子			フッ素樹脂フィルム					
	金属酸化物	平均粒子径 (nm)	90% 粒子径 (nm)	10% 粒子径 (nm)	一次	二次	メタノール疎水化度 (%)	ヘーズ (%)	360nmの光線透過率 (%)				
									初期	2500	5000	10000	
1	酸化亜鉛	35	80	22	あり	あり	60	9.8	0.49	0.71	0.76	0.88	1.13
2	酸化亜鉛	26	49	16	あり	あり	60	6.3	0.52	0.74	0.79	0.92	-
3	酸化亜鉛	44	84	26	あり	あり	60	7.3	0.30	0.40	0.45	0.54	-
4	酸化亜鉛	35	80	22	あり	あり	60	6.1	20.8	21.6	-	22.5	-
5	酸化亜鉛	44	84	26	あり	あり	60	9.5	0.84	0.98	-	1.09	-
6	酸化亜鉛	39	71	21	あり	あり	55	13.6	1.24	1.52	-	1.78	-
7	酸化亜鉛	39	71	21	あり	あり	60	14.8	0.66	0.89	-	0.95	-
8	酸化亜鉛	39	71	21	あり	あり	60	6.9	0.88	1.06	-	1.27	-
9	酸化亜鉛	44	84	26	あり	あり	60	9.9	0.48	0.65	-	0.84	-
10	酸化亜鉛	44	84	26	あり	あり	60	6.4	0.83	1.02	-	1.22	-
11	酸化亜鉛	39	71	21	あり	あり	50	8.0	0.50	0.64	-	0.86	-
12	酸化亜鉛	39	71	21	あり	あり	45	6.4	0.67	0.89	-	0.93	-
13	酸化亜鉛	39	71	21	あり	あり	50	7.4	0.49	0.65	-	0.82	-
14	酸化鉄	40	76	21	あり	あり	60	6.5	0.74	0.86	-	0.92	-
15	酸化チタン	51	92	30	あり	あり	60	12.5	0.68	0.81	-	0.82	-
16	酸化セリウム	46	85	24	あり	あり	60	8.7	0.37 ※300 nm	0.46 ※300 nm	-	0.51 ※300 nm	-
17	酸化亜鉛	35	80	22	なし	なし	10以下	70.0	0.31	8.6	-	28.5	-
18	酸化亜鉛	35	80	22	なし	あり	-	36.0	0.12	-	-	-	-
19	酸化亜鉛	35	80	22	あり	なし	-	50.4	0.50	-	-	-	-
20	酸化亜鉛	-	-	-	あり	なし	65	18.5	20.0	23.5	-	30.3	-
21	酸化亜鉛	39	71	21	あり	あり	60	20.3	0.89	1.05	-	1.14	-

産業上の利用可能性

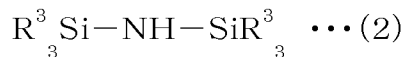
[0098] 本発明の製造方法によって得られた疎水酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子を含む

むフッ素樹脂フィルムは、農業用ハウスフィルム、屋外建材(屋根材料等。)等として有用である。

なお、2007年4月13日に出願された日本特許出願2007-105702号の明細書、特許請求の範囲、及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

- [1] (a) 金属酸化物粒子の分散液に酸化ケイ素前駆体を加え、金属酸化物粒子の表面に酸化ケイ素膜を形成し、酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子の分散液を得る工程と、
- (b) 前記酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子の分散液に、下式(1)又は(2)で表される化合物、および酸化ケイ素前駆体を加え、一次疎水化処理された酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子の分散液を得る工程と、
- (c) 前記一次疎水化処理された酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子の分散液に、シランール保護剤を加え、二次疎水化処理された酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子の分散液を得る工程と、
- (d) 前記二次疎水化処理された酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子を乾燥して、疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子を得る工程と
- を有する、疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子の製造方法。



ただし、上記式(1)、(2)中、 R^1 は、炭素数1～9のアルキル基であり、 R^2 、 R^3 は、それぞれ独立に、アルキル基であり、 n は、1～3の整数である。

- [2] 前記金属酸化物粒子の分散液中における、金属酸化物粒子の90%粒子径が、10～100nmである、請求項1に記載の疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子の製造方法。
- [3] 前記疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子における酸化ケイ素膜の厚さが、1～20nmである、請求項1または2に記載の疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子の製造方法。
- [4] 前記金属酸化物粒子が、酸化亜鉛粒子である、請求項1～3のいずれかに記載の疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子の製造方法。
- [5] 前記酸化ケイ素前駆体が、テトラエトキシシランである、請求項1～4のいずれかに記載の疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子の製造方法。
- [6] 前記式(1)中の R^2 がメチル基である、請求項1～5のいずれかに記載の疎水化酸

化ケイ素被覆金属酸化物粒子の製造方法。

- [7] 前記式(1)で表される化合物が、イソブチルトリメトキシシランまたはヘキシルトリメトキシシランである、請求項1~6のいずれかに記載の疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子の製造方法。
- [8] 前記式(2)で表される化合物が、ヘキサメチルジシラザンである請求項1~5のいずれかに記載の疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子の製造方法。
- [9] 前記シラノール保護剤が、ヘキサメチルジシラザンである、請求項1~8のいずれかに記載の疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子の製造方法。
- [10] 請求項1~9のいずれかに記載の製造方法で得られた、疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子。
- [11] メタノール疎水化度が、45~75%である、請求項10に記載の疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子。
- [12] 請求項1~9のいずれかに記載の製造方法で得られた疎水化酸化ケイ素被覆金属酸化物粒子、およびフッ素樹脂を含む、フッ素樹脂フィルム。
- [13] 360nmの光線透過率が、5%以下であり、かつヘーズが、15%以下である、請求項12に記載のフッ素樹脂フィルム。
- [14] 300nmの光線透過率が、5%以下であり、かつヘーズが、15%以下である、請求項12に記載のフッ素樹脂フィルム。
- [15] 前記フッ素樹脂が、エチレン-テトラフルオロエチレン系共重合体である、請求項12~14のいずれかに記載のフッ素樹脂フィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/053102

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C09C3/12(2006.01)i, C01B33/18(2006.01)i, C01G9/02(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, C08K9/06(2006.01)i, C08L27/12(2006.01)i, C09C1/00(2006.01)i, C09C1/04(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) C09C3/12, C01B33/18, C01G9/02, C08J5/18, C08K9/06, C08L27/12, C09C1/00, C09C1/04 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 1996-2008 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2008 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2008 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.
A	JP 2007-39323 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 15 February, 2007 (15.02.07), & US 2007/003701 A1 & CN 1891626 A & KR 2007004431 A	1-15
A	JP 2003-261321 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 16 September, 2003 (16.09.03), (Family: none)	1-15
A	JP 2000-327322 A (Dow Corning Corp.), 28 November, 2000 (28.11.00), & EP 1048697 A2	1-15
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 06 March, 2008 (06.03.08)		Date of mailing of the international search report 18 March, 2008 (18.03.08)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/053102

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7-53910 A (Tokyo Gas Co., Ltd.), 28 February, 1995 (28.02.95), (Family: none)	1-15
A	JP 10-292056 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 04 November, 1998 (04.11.98), (Family: none)	1-15
A	JP 2005-539113 A (Dow Corning Corp.), 22 December, 2005 (22.12.05), & US 2004/052939 A1 & WO 2004/024831 A2 & AU 2003265981 A1 & EP 1546267 A2 & CN 1681893 A & IN 200500390 P2 & KR 2005043951 A & DE 60305718 E	1-15

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C09C3/12(2006.01)i, C01B33/18(2006.01)i, C01G9/02(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, C08K9/06(2006.01)i, C08L27/12(2006.01)i, C09C1/00(2006.01)i, C09C1/04(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. C09C3/12, C01B33/18, C01G9/02, C08J5/18, C08K9/06, C08L27/12, C09C1/00, C09C1/04		
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 1971-2008年 日本国実用新案登録公報 1996-2008年 日本国登録実用新案公報 1994-2008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 請求の範囲の番号
A	JP 2007-39323 A（日産化学工業株式会社）2007.02.15 & US 2007/003701 A1 & CN 1891626 A & KR 2007004431 A	1-15
A	JP 2003-261321 A（電気化学工業株式会社）2003.09.16（ファミリーなし）	1-15
A	JP 2000-327322 A（ダウ・コーニング・コーポレーション）2000.11.28 & EP 1048697 A2	1-15
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 06.03.2008	国際調査報告の発送日 18.03.2008	
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） 中島 庸子 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	4V 8416

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 請求の範囲の番号
A	JP 7-53910 A (東京瓦斯株式会社) 1995.02.28 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 10-292056 A (旭硝子株式会社) 1998.11.04 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2005-539113 A (ダウ・コーニング・コーポレイション) 2005.12.22 & US 2004/052939 A1 & WO 2004/024831 A2 & AU 2003265981 A1 & EP 1546267 A2 & CN 1681893 A & IN 200500390 P2 & KR 2005043951 A & DE 60305718 E	1-15