

發明專利說明書 200401012

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92115283

※申請日期：92 年 06 月 05 日

※IPC 分類：

壹、發明名稱：

(中) 含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末、含其之有機聚合物組成物及其成形品

(外) シリカ被覆酸化亜鉛含有粉末、それを含有する有機重合体組成物
およびその成形品

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 昭和電工股份有限公司

(外) 昭和電工株式会社

代表人：(中) 1. 大橋光夫

(外)

地 址：(中) 日本國東京都港區芝大門一丁目一三番九號

(外)

國籍：(中英) 日本 JAPAN

參、發明人：(共 3 人)

1. 姓 名：(中) 田中淳

(外) 田中淳

地 址：(中) 日本國千葉市綠區大野台一—一—一 昭和電工股份有限公司 研究開發中心內

(外) 日本国千葉市緑区大野台1—1—1 昭和電工株式会社 研究開發センター內

2. 姓 名：(中) 石井伸晃

(外) 石井伸晃

地 址：(中) 日本國川崎市川崎區大川町五—一 昭和電工股份有限公司 研究開發中心內

(外) 日本国川崎市川崎区大川町5—1 昭和電工株式会社 研究開發センター內

3. 姓 名：(中) 青柳輝

(外) 青柳輝

地 址：(中) 日本國川崎市川崎區大川町五—一 昭和電工株式会社 特殊化学

品事業部 生産・技術統括部内
(外)

肆、聲明事項:

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權:

【格式請依:受理國家(地區);申請日;申請案號數 順序註記】

1.日本 ; 2002/06/05 ; 2002-164865 ☒ 有主張優先權

2.日本 ; 2003/06/02 ; 2003-156476 ☒ 有主張優先權

品事業部 生産・技術統括部内
(外)

肆、聲明事項:

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權:

【格式請依:受理國家(地區);申請日;申請案號數 順序註記】

1.日本 ; 2002/06/05 ; 2002-164865 ☒ 有主張優先權

2.日本 ; 2003/06/02 ; 2003-156476 ☒ 有主張優先權

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關有機聚合物組成物、塑膠製品、紙、化妝料、塗料、印刷墨水等所使用之氧化鋅，特別是含有被覆二氧化矽之氧化鋅微粒之粗粒少之粉末，含該粉末之有機聚合物組成物及其成形品。

【先前技術】

氧化鋅亦稱為鋅白，已知自古以來即作為白色顏料使用。

此種氧化鋅之粒徑若微細化至可視波長之 $1/2$ 左右，則氧化鋅粒子之散射效果變得極小，由於氧化鋅具有透過可視光但可優異吸收紫外線之效果，因而帶有可選擇性吸收紫外線的光學特性。

於專利文獻 1 中，揭示以於透明樹脂中添加 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下之氧化鋅微粉末之樹脂成形體作為此類使用氧化鋅粒子之紫外線吸收劑。又，專利文獻 2 或專利文獻 3 中，為改良氧化鋅微粒粉末經光觸媒作用之耐候性劣化，以及其於樹脂中之分散性，亦揭示矽化合物被覆之氧化鋅微粒。

又，專利文獻 4 中亦揭示，於含有顏料用氧化鋅組成物之漿液中添加具有 7 至 22 個碳原子之飽和或不飽和單羧酸之水溶性鹼金屬鹽，以及由選自元素週期表之 IB、II、III、IV、V、VIB、VIIB 及 VIII 族之金屬陽離子，與選自硝酸離子、硫酸離子及鹵離子所成組群之無機陰離子

(2)

所成之水溶性金屬鹽，上述飽和或不飽和單羧酸之水不溶性金屬皂即於該部位形成及析出，而將上述顏料用氧化鋅組成物以上述水不溶性金屬皂沉積被覆而膠囊化之方法。

又，表面處理時使用溶劑（例如水、有機溶劑等）之方法，溶劑之過濾及乾燥等步驟為必要，而乾燥時所析出之表面處理劑易發生不勻或粉體凝集之現象。因此，該方法有經被覆處理之氧化鋅粒子難以獲得良好分散性之缺點。

另一方面，於衣料相關用途或包裝材料相關用途方面，要求透明性、耐候性、柔軟性等之用途日增，此種情況下渴求具有充分紫外線遮蔽能之薄膜或細纖維。

然而，習知之氧化鋅粒子即使施予表面處理亦不夠充分，而抑制光觸媒活性或鋅離子溶出性之效果不足，不能避免有機系材質之劣化，實際使用時耐久性不足。

例如，聚酯、聚醯胺等因成形加工溫度高，使用有機系紫外線吸收劑有其困難。因此，若於組成物中配合無機系紫外線吸收劑之氧化鋅粒子，則由於該等樹脂除了容易分解外，亦具有易與鋅離子反應而劣化之性質，而無法獲得具實用耐久性之組成物。

又，欲將配合以往氧化鋅粒子之組成物紡絲所得之纖維染色時，有無法避免鉛離子溶於染色液之問題。

又，由於以往之被覆氧化鋅粒子混有粗大粒子，自含其之樹脂組成物成形時，其中使複絲類細纖維成形時經常發生斷絲，而極薄吹塑薄膜成形時會產生穿孔，而帶狀成

(3)

形延伸倍率亦無法提高。

[專利文獻 1]

特開平 5-171130 號公報

[專利文獻 2]

特開平 5-295141 號公報

[專利文獻 3]

特開平 11-302015 號公報

[專利文獻 4]

專利第 2501663 號公報（國際公開 WO 90/06974 號公報）

【發明內容】

[發明欲解決之問題]

本發明係提供容易成形為薄膜或細纖維等之含特定被覆二氧化矽之氧化鋅微粒且粗粒少之粉末，含該粉末之有機聚合物組成物及其成形品，而該薄膜或細纖維等係經光觸媒作用其耐候性不會劣化，不發生有機紫外線吸收劑之滲出，對洗滌等耐久性亦優良，且具有充分紫外線遮蔽能力者。

本發明人等為達成上述目的專心重複研究，結果發現藉由使用 $5\mu\text{m}$ 以上之粗粒為 0.1 質量%以下之含有被覆二氧化矽之氧化鋅微粒且粗粒少之含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末，與熱可塑性樹脂之組合，可獲得容易成形為經

(4)

光觸媒作用其耐候性不會劣化，不發生有機紫外線吸收劑之滲出，對洗滌等耐久性亦優良，且具有充分紫外線遮蔽能之薄膜或細纖維等，而完成本發明。

亦即，本發明係由下列發明構成。

(1) 含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末，係含有表面以二氧化矽被覆之被覆二氧化矽之氧化鋅微粒之粉末，且其 $5\mu\text{m}$ 以上之粗粒為 0.1 質量%以下。

(2) 含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末，係含有將表面以二氧化矽被覆之被覆二氧化矽之氧化鋅微粒另以疏水性賦予劑進行表面處理之表面疏水化之被覆二氧化矽之氧化鋅微粒之粉末，且其 $5\mu\text{m}$ 以上之粗粒為 0.1 質量%以下。

(3) 上述 2 項記述之含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末，其中，疏水性賦予劑係 1 種或 2 種以上選自矽酮油類、烷氧矽烷類、矽烷偶合劑類及高級脂肪酸鹽類所成組群之疏水性賦予劑者。

(4) 上述 (1) 至 (3) 項中任一項之含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末，其中，被覆二氧化矽之氧化鋅微粒之二氧化矽膜厚為 0.5 至 100nm 者。

(5) 上述 (1) 至 (4) 項中任一項之含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末，其中，被覆二氧化矽之氧化鋅微粒之 1 次粒徑為 1 至 200nm 者。

(6) 上述 (2) 或 (3) 項之含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末，其中，表面疏水化之被覆金屬氧化物微粒之 1

(5)

次粒徑為 5 至 120nm，且二氧化矽膜厚為 0.5 至 25nm 者。

(7) 上述 (1) 至 (6) 項中任一項之含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末，其中，被覆二氧化矽之氧化鋅微粒之二氧化矽膜於 1150 至 1250cm^{-1} 與 1000 至 1100cm^{-1} 之紅外線吸收光譜之吸收波峰強度之比 I ($I=I_1/I_2$ ； I_1 為 1150 至 1250cm^{-1} 之吸收波峰強度， I_2 為 1000 至 1100cm^{-1} 之吸收波峰強度) 為 0.2 以上，且二氧化矽膜之折射率為 1.435 以上者。

(8) 上述 (1) 至 (7) 項中任一項之含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末，該含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末以四氫化萘自動氧化法所測得之光觸媒活性度為 60Pa/分鐘以下者。

(9) 上述 (1) 至 (8) 項中任一項之含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末，該含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末以落日黃 (Sunset yellow) 法所測得之色素退色速度 (ΔABS_{490} /小時) 為 0.1 以下者。

(10) 上述 (1) 至 (9) 項中任一項之含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末，該含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末以帕拉索 (Plasol) 法所測得之有機紫外線吸收劑分解速度 (ΔABS_{340} /小時) 為 0.01 以下者。

(11) 上述 (1) 至 (10) 項中任一項之含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末，該含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末，以對-甲氧基肉桂酸乙基己酯法所測得之有機紫外線

(6)

吸收劑分解率為 5%以下者。

(12) 上述 (1) 至 (11) 項中任一項之含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末，該含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末係含有二氧化鈦者。

(13) 上述 (12) 項之含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末，其中，對氧化鋅 10 質量份係含 2 質量份至 5 質量份二氧化鈦者。

(14) 上述 (12) 或 (13) 項之含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末，其中，二氧化鈦至少一部分係以二氧化矽被覆者。

(15) 上述 (12) 至 (14) 項中任一項之含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末，其中，二氧化鈦係含有 1 次粒徑內存在鈦-氧-矽鍵之混晶者。

(16) 上述 (15) 項之含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末，其中，二氧化鈦以 BET 比表面積為 $A \text{ m}^2/\text{g}$ ， SiO_2 含量為 B 質量 % 時， $B/A=0.02$ 至 0.5 者。

(17) 上述 (15) 或 (16) 項之含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末，其中，二氧化鈦係 BET 比表面積為 10 至 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 者。

(18) 上述 (15) 至 (17) 項中任一項之含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末，其中，二氧化鈦之 1 次粒徑為 $0.008 \mu\text{m}$ 至 $0.15 \mu\text{m}$ 者。

(19) 上述 (15) 至 (18) 項中任一項之含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末，其中，二氧化鈦係具有核 (core)

(7)

/殼 (shell) 構造 , 且為核中富含 TiO_2 相 , 殼中富含 SiO_2 相之構造者。

(20) 含有上述 (1) 至 (19) 項中任一項之含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末與熱可塑性樹脂之有機聚合物組成物。

(21) 由含有上述 (1) 至 (19) 項中任一項之含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末與熱可塑性樹脂構成之有機聚合物組成物。

(22) 上述 (20) 或 (21) 項之有機聚合物組成物 , 其中 , 熱可塑性樹脂係選自聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚醯胺、聚酯、聚碳酸酯者。

(23) 使上述 (20) 至 (22) 項中任一項之有機聚合物組成物成形而得之成形體。

(24) 上述 (23) 項之成形體 , 其中 , 成形體為選自纖維、絲、薄膜、帶狀物、片狀物、中空體、多層構造體者。

(25) 具有上述 (23) 或 (24) 項之成形體的物品 , 其係選自內外裝建材、機械、車輛內外裝材、玻璃製品、家電製品、農業資材、電子機器、工具、食器、浴室用品、廁所用品、家具、衣類、織布、不織布、布製品、革製品、紙製品、運動用品、被褥、容器、眼鏡、廣告板、配管、配線、金屬零件、衛生資材、汽車用品、帳棚等室外用品、長襪、襪子、手套、口罩及汗衫所成組群之至少一種物品。

(8)

(26) 含有上述 (1) 至 (19) 項中任一項之含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末之化妝料。

【實施方式】

本發明中含有氧化鋅粉末，係含有表面以二氧化矽被覆之被覆二氧化矽之氧化鋅微粒之粉末，而以 $5\mu\text{m}$ 以上粗粒為 0.1 質量%以下之含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末為佳。又，含有將表面以二氧化矽被覆之被覆二氧化矽之氧化鋅微粒另以疏水性賦予劑進行表面處理之表面疏水化之被覆二氧化矽之氧化鋅微粒之粉末，其 $5\mu\text{m}$ 以上粗粒為 0.1 質量%以下之含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末為佳。

以下具體說明其製造方法。

作為本發明之含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末原料之表面以二氧化矽被覆之被覆二氧化矽之氧化鋅微粒，其製法並無特殊限定，例如可依據國際公開 WO98/47476 號公報所示之方法（以下稱為「本方法」）製作。

本發明之被覆二氧化矽之氧化鋅微粒係含有至少下列成分之被膜形成用組成物：

- 1) 不含有機基及鹵素之矽酸或可產生前述矽酸之前驅體、
- 2) 水、
- 3) 鹼、
- 4) 有機溶劑；

(9)

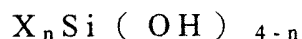
其中，以水/有機溶劑比為容積比 0.1 至 10 範圍，而矽濃度為 0.0001 至 5 莫耳/公升範圍之二氧化矽被膜形成用組成物為佳，可使用藉由與 1 次粒徑平均為 5 至 200nm 之原料氧化鋅粒子接觸而使氧化鋅粒子表面選擇性被覆緻密二氧化矽之方法所得之被覆二氧化矽之氧化鋅。如此形成之二氧化矽膜，即使基材之氧化鋅粒子形狀複雜亦可包覆，即使為約 0.5nm 之薄被膜其被覆性亦良好，而遮蔽光觸媒活性之能力高。又，由於可做成鹼金屬含量極少之二氧化矽被膜，因此具有即使在高溫多濕環境下二氧化矽膜亦不會溶解，且被覆二氧化矽之氧化鋅其物性不變之特徵。

本發明中二氧化矽被膜形成用組成物所使用之矽酸係指例如，化學大辭典（日本共立出版股份有限公司，昭和 44 年 3 月 15 日發行，第 7 版）之『矽酸』項目下所示之原矽酸及其聚合體，亦即表示矽酸、中矽酸、中三矽酸、中四矽酸等。矽酸係不含有機基及鹵素者。

欲獲得本方法之矽酸，例如於四烷氧基矽烷（ $\text{Si}(\text{OR})_4$ ，式中 R 為烴基，特別是 C1-6 之脂族基），具體言之，係於四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、四正丙氧基矽烷、四異丙氧基矽烷、四正丁氧基矽烷等可產生矽酸之前驅體中添加水、鹼及有機溶劑，攪拌使進行加水分解反應即可獲得。該方法為處理及操作容易且實用之方法而甚佳。其中以四乙氧基矽烷為較佳之材料。

又，下式

(10)



(式中，X 為烴基、鹵素、氫，n 為 1、2 或 3 之整數)
所示具有烴基、鹵素或氫等疏水性基之化合物，係與本發明可產生矽酸之前驅體不同者。因此，三烷氧基烷基矽烷、二烷氧基烷基二烷基矽烷、三烷氧基烷基矽烷、二烷氧基矽烷等並不適於作為前驅體。

又，採用於四鹵化矽烷中添加水、鹼及有機溶劑進行加水分解之方法、於水玻璃中添加鹼及有機溶劑之方法、或以陽離子交換樹脂處理水玻璃，並添加水、鹼及有機溶劑之方法即可獲得含矽酸之組成物。作為原料使用之四烷氧基矽烷、四鹵化矽烷、及水玻璃並無特別限制，工業用或一般廣泛用於試藥者即可，但以純度較高者為適用。本方法中，於二氧化矽被膜形成用組成物中即使含有上述矽酸原料之未反應物亦無妨。

二氧化矽被膜形成用組成物中所含矽酸之量並無特別限制，而以矽濃度為 0.0001-5 莫耳/公升較佳，0.001-5 莫耳/公升範圍更佳。若矽濃度低於 0.0001 莫耳/公升，則二氧化矽被膜形成速度極慢而不實用。若矽濃度超過 5 莫耳/公升，則有於組成物中生成二氧化矽粒子而不形成被膜之問題而不佳。

矽濃度可由矽酸原料，例如四乙氧基矽烷之添加量計算求得，亦可由二氧化矽被膜形成用組成物之原子吸光分

(11)

析測定而得。測定時係以矽之波長 251.6nm 之光譜為分析線，火焰可使用乙炔/氧化亞氮者。

二氧化矽被膜形成用組成物中所使用之水並無特別限制，惟因水中有時含有異物粒子且製品中混入不純物，因而較好使用經過濾等去除粒子之水。

二氧化矽被膜形成用組成物中所使用之水係以水/有機溶劑比為容積比 0.1 至 10 之範圍較佳。若水/有機溶劑比之容積比在上述範圍之外，則有不能成膜或成膜速度極度降低之情況。更佳者為水/有機溶劑比之容積比為 0.1 至 0.5 之範圍。若水/有機溶劑比之容積比在 0.1 至 0.5 之範圍內，所使用鹼之種類並無特別限制，但水/有機溶劑比之容積比為 0.5 以上時，以使用不含鹼金屬之鹼，例如氨、碳酸氫銨、碳酸銨等成膜為佳。

本方法中，二氧化矽被膜形成用組成物中所使用之鹼，可例舉如氨、氫氧化鈉、氫氧化鉀等無機鹼類；碳酸銨、碳酸氫銨、碳酸鈉、碳酸氫鈉等無機鹼鹽類；單甲胺、二甲胺、三甲胺、單乙胺、二乙胺、三乙胺、吡啶、苯胺、膽鹼、氫氧化四甲銨、胍等有機鹼類；甲酸銨、乙酸銨、甲酸單甲胺、乙酸二甲胺、乳酸吡啶、胍乙酸、乙酸苯胺等有機酸之鹼鹽等，但並非限定於此等。

上述之中，就控制反應速度之觀點而言，特別以氨、碳酸銨、碳酸氫銨、甲酸銨、乙酸銨、碳酸鈉、碳酸氫鈉等最佳。於二氧化矽被膜形成用組成物中，可將 1 或 2 種以上選自上述組群之鹼組合使用。

(12)

本方法之鹼其純度並無特別限制。工業用或一般廣泛用於試藥者即可，但以較高純度者為適用。

欲提高二氧化矽成膜速度，將被膜形成時之溫度提高甚為有效。此種情況下以選擇在被膜形成溫度下不易揮發或分解之鹼及有機溶劑使用為佳。

本方法中，被膜形成用鹼之添加量，例如於碳酸鈉之情況下，即使只微量添加約 0.002 莫耳/公升左右亦可成膜，而大量添加約 1 莫耳/公升亦無妨。但若所添加固體鹼之量超過其溶解度，則因金屬氧化物粉末中有不純物混入而不宜。

又，藉由使用不含以鹼金屬做為主成分之鹼，可製作鹼金屬含量少之被覆二氧化矽之金屬氧化物粒子。其中，就成膜速度、殘留物去除容易度方面，特別以氨、碳酸銨、碳酸氫銨為佳。

本方法中，二氧化矽被膜形成用組成物中所使用之有機溶劑以可與組成物形成均勻溶液者為佳，例如甲醇、乙醇、丙醇、戊醇等醇類；四氫呋喃、1,4-二噁烷等醚類；縮醛類；乙醛等醛類；丙酮、二丙酮醇、甲基乙基酮等酮類；乙二醇、丙二醇、二乙二醇等多元醇衍生物等。其中，就控制反應速度之觀點而言以使用醇類為佳，特別以乙醇為佳。可將 1 或 2 種以上選自上述組群者混合作為有機溶劑使用。

二氧化矽被膜形成用組成物中所使用之有機溶劑，其純度並無特別限制。工業用或一般廣泛用於試藥者即可，

(13)

但以較高純度者為適用。

二氧化矽被膜形成用組成物之調製可使用一般之溶液調製法。例如，將規定量之鹼與水添加至有機溶劑中，攪拌後，再添加四乙氧基矽烷並攪拌之方法等，其等混合次序何者為先均可形成膜。就控制反應速度之觀點而言，將水與四乙氧基矽烷混合時，雙方均以有機溶劑稀釋為佳。

如此調製之二氧化矽被膜形成用組成物為安定之組成物，與氧化鋅類金屬氧化物粒子接觸以前不會產生實質上之被覆或沉澱。藉由組成物與金屬氧化物粒子接觸，而於金屬氧化物粒子之表面上選擇性形成二氧化矽被膜。此處所謂「選擇性」係指僅於金屬氧化物之表面伴隨二氧化矽之析出而形成被膜，由於溶液中不會因均一核之生成而生成二氧化矽粒子，亦即意謂可化學理論量的控制二氧化矽被覆金屬氧化物之二氧化矽膜厚及二氧化矽含量。

被覆二氧化矽之氧化鋅微粒之原料氧化鋅，其製造方法並無特別限制，任一種方法均可。將電鍍鋅原料金屬蒸發氧化所得者，硫酸鋅、氯化鋅等之水溶液中和而得之氫氧化鋅，將碳酸鋅、硫化鋅、草酸鋅等鍛燒而得之物等，或此等之混合物亦可。又，摻雜 Fe、Co、Al、Sn、Sb 等異種原子之氧化鋅，以及以氧化鋅為主成分且含有選自 Si、Al、Fe、Co、Zr、Ce、Sn 及 Sb 等元素之結晶性或非結晶性氧化物之混結晶氧化物或複合氧化物均可。但是，就控制 2 次粒徑方面而言以凝集較少者為佳。

本方法中所使用之原料氧化鋅粒子之一次粒徑以

(14)

1nm-200nm 爲佳，5nm-120nm 更佳。二次粒徑以 $0.5\mu\text{m}$ 以下爲佳。

本方法中，將原料氧化鋅粒子浸漬於二氧化矽被膜形成用組成物中，保持於一定溫度使該氧化鋅粒子表面選擇性被覆二氧化矽，即可形成二氧化矽膜。二氧化矽膜之形成方法，可爲將原料氧化鋅粒子投至預先調製之二氧化矽被膜形成用組成物中，而形成二氧化矽膜之方法，亦可爲預先將原料氧化鋅粒子懸濁於溶劑後，再添加其他原料成分而調製二氧化矽被膜形成用組成物，再形成二氧化矽膜之方法等。亦即，被膜形成用組成物之原料及原料氧化鋅粒子之投入順序並無特殊限制，何者爲先均能形成被膜。

此等方法中，以調製含原料氧化鋅粒子、水、有機溶劑及鹼之懸濁液後，以一定速度將以有機溶劑稀釋之四烷氧基矽烷滴至其中，即可形成密緻性更良好之二氧化矽被膜，且可構築工業上有用之連續步驟而佳。

由於二氧化矽被膜係藉由選擇性被覆於氧化鋅粒子表面而成長，因此延長成膜時間可增加膜厚。當然，二氧化矽被膜形成用組成物中之矽酸由於形成被膜而大部分消耗時，成膜速度降低，而藉由依序添加相當於消耗量之矽酸，則可連續以實用的成膜速度形成二氧化矽被膜。特別是將對應於期望二氧化矽膜厚而添加矽酸之被膜形成用組成物中之原料氧化鋅粒子保持一定時間，形成二氧化矽膜而消耗矽酸，將生成之被覆二氧化矽之氧化鋅微粒取出至系外後，藉由追加相當於消耗量之矽酸，可繼續將該組成

(15)

物用於下一原料氧化鋅粒子之被膜形成，而可構築經濟性、生產性高之連續步驟。

例如，於調製含原料氧化鋅粒子、水、有機溶劑及鹼之懸濁液後，以一定速度將以有機溶劑稀釋之四烷氧基矽烷滴至其中之方法之情況，將以有機溶劑稀釋至對應於期望之二氧化矽膜厚之四烷氧基矽烷稀釋液，以與加水分解速度平衡之一定速度滴至其中，四烷氧基矽烷完全消耗，而可形成具有希望膜厚且緻密之二氧化矽膜，再將生成之被覆二氧化矽之氧化鋅微粒取出至系外，可獲得不殘留未反應四烷氧基矽烷之高純度製品。當然，取出被覆二氧化矽之氧化鋅微粒後之溶劑，可循環使用於下一被膜之形成，而可構築經濟性、生產性高之步驟。

二氧化矽被膜形成時之溫度並無特別限定，較好為 10-100℃ 之範圍，更好為 20-50℃ 之範圍，溫度高時成膜速度雖增加，但若過高則因組成物中之成分揮發，而難以維持一定之溶液組成，又，若溫度過低則成膜速度遲緩而不實用。

被膜形成時之二氧化矽被膜形成用組成物之 pH，就被膜之緻密性觀點而言以鹼性為佳。又，氧化鋅之溶解性亦有依存 pH 而改變之情況，因此以調整鹼添加量而控制二氧化矽被膜形成用組成物之 pH 為佳。但是此種情況下，由於隨者鹼添加量之變化，例如四烷基矽烷之加水分解速度亦改變，因此必須調整成膜溫度或被膜形成用組成物中之水分量而使加水分解速度成為適當。

(16)

於氧化鋅粒子上形成二氧化矽被膜後，進行固・液分離，即可分離被覆二氧化矽之氧化鋅微粒。分離方法可採用過濾、離心沉積、離心分離等一般分離法。

固・液分離後藉由乾燥，可獲得水分含量低之被覆二氧化矽之氧化鋅微粒。乾燥方法可採用自然乾燥、溫風乾燥、真空乾燥、噴霧乾燥等乾燥等一般乾燥法。本方法之被覆二氧化矽之氧化鋅微粒並無需特別鍛燒，而視需要亦可鍛燒後使用。

本方法所得之被覆二氧化矽之氧化鋅微粒的二氧化矽被膜係緻密且實用的二氧化矽被膜。本方法中，「緻密」係指形成之二氧化矽被膜為高密度、均勻且無針孔或龜裂之意，「實用的」係指二氧化矽與基材氧化鋅之鍵結（ Si-O-Zn ）牢固，不會發生被膜剝離等，被覆二氧化矽之氧化鋅其物性不易發生變化之意。

本方法之被覆二氧化矽之氧化鋅微粒，係以另以疏水性賦予劑進行表面處理之表面疏水化之被覆二氧化矽之氧化鋅為佳。

將被覆二氧化矽之氧化鋅以疏水性賦予劑進行表面處理之方法，可使用周知方法。本方法係例如可使用乾式法或噴霧法將被覆二氧化矽之氧化鋅粒子直接疏水化之方法。乾式法可使用以噴霧法將疏水性賦予劑或疏水性賦予劑之有機溶液等，添加至以 V 形混合機、韓蘇式混合機等混合機攪拌之上述被覆二氧化矽之超微粒混晶氧化物粒子上，再繼續混合使均勻附著於粉體表面並乾燥之，又必

(17)

要時亦可加熱使牢固附著之方法。又，噴霧法亦可使用將疏水性賦予劑或其溶液噴霧至高溫下製成之被覆二氧化矽之氧化鋅粒子上之方法。

濕式法可使用將被覆二氧化矽之超微粒混晶氧化物分散於水或有機溶劑或混合溶劑而得分散液，於其中添加疏水性賦予劑或其溶液及反應觸媒等，進行攪拌後再進行表面處理之方法。此種情況下，固・液分離後藉由乾燥，即可獲得表面疏水化之被覆二氧化矽之氧化鋅微粒之粉末。乾燥方法可採用自然乾燥、溫風乾燥、真空乾燥、噴霧乾燥等一般乾燥法。

上述被覆二氧化矽之氧化鋅微粒之粉末或表面疏水化之被覆二氧化矽之氧化鋅微粒之粉末，因乾燥或鍛燒會產生粒子凝集，而必須進行減少粗大粒子之步驟。減少粗大粒子之方法以乾式分級為佳。例如，可使用日清工程股份有限公司製吐波式分級機等進行精密分級。噴射式研磨等強粉碎雖可有效減少凝集粒子，但因粉碎會破壞一部份被覆二氧化矽，由於粗大氧化鋅表面處理品之粉碎而露出新生表面（氧化鋅表面），使含其之有機聚合物組成物之成形性或耐候性劣化而不佳。又，使用溶劑之之濕式靜置分級等，因分級後於固液分離・乾燥步驟時會產生再凝集而不佳。

本方法所使用之疏水性賦予劑並無特別限定，可使用例如蠟、高級脂肪酸三甘油酯、高級脂肪酸、高級脂肪酸多價金屬鹽、高級脂族硫酸化物之多價金屬鹽等高級脂肪

(18)

酸，高級醇或此等之衍生物，全氟化或部分氟化之高級脂肪酸及高級醇等有機氟化物，矽酮油類、有機烷氧基矽烷類、有機氯矽烷類及矽氮烷類等有機矽化合物。以使用高級脂肪酸多價金屬鹽、矽酮油、矽烷偶合劑、烷氧基矽烷類為佳。

本方法所使用之矽酮油類並無特別限制，可例舉如二甲基聚矽氧烷，甲基氫二烯聚矽氧烷，甲基苯基聚矽氧烷及環狀聚二甲基矽氧烷。又，亦可使用烷基改質、聚醚改質、氨基改質、巰基改質、環氧基改質、氟改質等改質矽酮油。

本方法所使用之氯矽烷類並無特別限制，可例舉如三甲基氯矽烷，二甲基二氯矽烷，甲基三氯矽烷、甲基二氯矽烷，二甲基乙烯氯矽氧烷、甲基乙烯二氯矽烷、三苯基氯矽烷、甲基二苯基氯矽烷、二苯基二氯矽烷、甲基苯基二氯矽烷及苯基三氯矽烷。

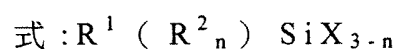
本方法所使用之矽氮烷類並無特別限制，可例舉如六甲基二矽氮烷、N，N'-雙（三甲基矽烷）尿素、N-三甲基矽烷乙醯胺、二甲基三甲基矽烷胺、二乙基三甲基矽烷胺及三甲基矽烷基咪唑。

本方法所使用之有機烷氧基矽烷類並無特別限制，可例舉如乙烯三氯矽烷、乙烯三（ β -甲氧基乙氧基）矽烷、乙烯三甲氧基矽烷、乙烯三乙氧基矽烷、 γ -（甲基丙稀醯氧基丙基）三甲氧基矽烷、 β -（3，4-環氧環己基）乙基三甲氧基矽烷、 γ -縮水甘油基氧基丙基三甲氧

(19)

基矽烷、 γ -縮水甘油基丙基甲基二乙氧基矽烷、N- β （胺基乙基） γ -胺基丙基三甲氧基矽烷、N- β （胺基乙基） γ -胺基丙基甲基二乙氧基矽烷、 γ -胺基丙基三乙氧基矽烷、N-苯基- γ -胺基丙基三甲氧基矽烷、 γ -巰基丙基三甲氧基矽烷及 γ -氯丙基三甲氧基矽烷等矽烷偶合劑，以及甲基三甲氧基矽烷、二甲基二甲氧基矽烷、三甲基甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、三甲基乙氧基矽烷、甲基二甲氧基矽烷、甲基二乙氧基矽烷、二甲基乙氧基矽烷、二甲基乙烯甲氧基矽烷、二甲基乙烯乙氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷、二苯基二甲氧基矽烷及二苯基二乙氧基矽烷。又，亦可使用全氟化或部分氟化之具有烷基之烷氧基矽烷。

特別以使用下式所示之烷基烷氧基矽烷為佳：



（式中 R^1 為碳數 1 至 4 之烷基或苯基， R^2 為氫或碳數 1 至 4 之烷基或苯基，X 為碳數 1 至 4 之烷氧基、n 為 0 至 2 之整數）。

疏水性賦予劑之被覆量係以該疏水性賦予劑可將作為原料之被覆二氧化矽之氧化鋅粒子表面完全被覆之最小被覆量以上者為佳。其量可由下式計算：

最小被覆量（g）=被覆二氧化矽之超微粒混晶氧化物

(20)

之質量 (g) $\times$ 比表面積 (m^2/g)

疏水性賦予劑之最小被覆面積 (m^2)。

疏水性賦予劑之添加量若過多，則因析出至二氧化矽被覆超微粒混晶氧化物粒子表面以外之量增加而不經濟。疏水性賦予劑之添加量，係與被覆二氧化矽之超微粒混晶氧化物粒子之比表面積有關，不能一概而論，一般而言，對被覆二氧化矽超微粒混晶氧化物粒子以 0.1 至 30 質量% 以下為佳，更好為 1 至 20 質量% 以下。若為 0.1 質量% 以下則因不能獲得充分疏水性而不佳。而若為 30 質量% 以上則雖能獲得充分疏水性，但由於每單位重量之氧化鋅含量減少，導致紫外線遮蔽能降低而不佳。

本方法所使用被覆二氧化矽之氧化鋅微粒之二氧化矽膜厚為 0.5 至 100nm，以 1.0 至 50nm 為佳，1.5 至 25nm 更佳。二氧化矽膜厚為 0.5nm 以下時，不能獲得充分之光觸媒活性隱蔽效果，有時不能獲得具有安定性之有機聚合物組成物，成形體、構造體而不佳。又，若超過 100nm 則不能獲得具充分紫外線遮蔽能之有機聚合物組成物、成形體、構造體而不佳。二氧化矽膜厚係以穿透形電子顯微鏡求得。

本方法被覆二氧化矽之氧化鋅微粒，其一次粒徑為 1 至 200nm，以 5 至 120nm 更佳。若一次粒徑落於上述範圍外，則因有時不能獲得兼具高度紫外線遮蔽能之有機聚合物組成物、成形體、構造體而不佳。

又，本方法所謂之「一次粒子」係依據日本久保輝一

(21)

郎他編『粉體』第 55 至 66 頁，1979 年發行之定義。

上述方法所得被覆二氧化矽之氧化鋅微粒，於 1150 至 1250cm^{-1} 與 1000 至 1100cm^{-1} 之紅外線吸收光譜之吸收波峰強度之比 I ($I=I_1/I_2$; I_1 為 1150 至 1250cm^{-1} 之吸收波峰強度 (吸光度)、 I_2 為 1000 至 1100cm^{-1} 之吸收波峰強度扣除基線之值) 為 0.2 以上，較好為 0.3 以上，最好為 0.4 以上。被覆二氧化矽之氧化鋅之二氧化矽膜之透過紅外線吸收光譜可使用 KBr 粉末法測定。

一般，以溶膠-凝膠法等鍛燒而得，或以 CVD 法所得之二氧化矽被膜，於 1150 至 1250cm^{-1} 與 1000 至 1100cm^{-1} 之紅外線吸收光譜之吸收波峰強度之比 I 小於 0.2 。因此，可知 I 值一般而言由於鍛燒，化學鍵或官能基變化而改變二氧化矽膜之親水性、吸油性之特性。

本方法之被覆二氧化矽之氧化鋅微粒之二氧化矽層之折射率以 1.435 以上為佳， 1.440 以上更佳。折射率小於 1.435 則緻密性變低而不佳。又，以一般溶膠-凝膠法鍛燒而得之二氧化矽膜，為折射率小於 1.435 ，緻密性低而不實用。此處，一般而言二氧化矽膜之緻密性與折射率有正相關性。(例如，C. JEFFERY BRINKER, SOL-GEL SCIENCE, 581-583, ACADEMIC PRESS (1990))。

本方法中，「緻密」係指所形成之二氧化矽膜為高密度，均勻且無穿孔或龜裂者，「實用」係指二氧化矽與氧化鋅基材之鍵結 (Si-O-Zn 鍵結) 牢固，不會發生被膜剝離等，且被覆二氧化矽之氧化鋅其物性不易發生變化之

(22)

意。

折射率係於合成被覆二氧化矽之氧化鋅時，使用同時於二氧化矽被膜形成用組成物中浸漬之矽晶圓上形成之二氧化矽膜測定。亦即，咸認該矽晶圓上係形成與氧化鋅粒子上同樣之二氧化矽被膜。矽晶圓上之二氧化矽膜之曲折率可採用橢圓對稱儀（ULVAC 公司製；LASSER ELLIPSOMETER ESM-1A）測定。

本方法之被覆二氧化矽之氧化鋅微粒，以四氫化萘自動氧化法所測得之光觸媒活性度（亦即初期氧氣消耗量）為 60Pa/分鐘以下，更好為 50Pa/分鐘以下。若四氫化萘自動氧化法所測得之光觸媒活性度超過 60Pa/分鐘，則係不能獲得充分之光觸媒活性抑制效果，有不能獲得足夠耐久性之情況而不佳。

四氫化萘自動氧化法記載於「清野學著，二氧化鈦-物性與應用技術、技報堂出版，第 196-197 頁，1991 年，日本」。測定條件為溫度 40℃，四氫化萘 20ml，氧化鋅 0.02g。

本方法被覆二氧化矽之氧化鋅微粒之光觸媒活性度，係以實施例記述之落日黃（Sunset yellow）法之色素退色速度、葩拉索 1789 法、對-甲氧基肉桂酸乙基己酯法測定。

本方法之被覆二氧化矽之氧化鋅微粒以落日黃法所測得之色素退色速度（ ΔABS_{490} /小時）為 0.1 以下較佳，0.05 以下更佳。色素退色速度若超過 0.1，則對光觸媒活

(23)

性之抑制效果不足，有時不能獲得足夠耐久性而不佳。

本方法中被覆二氧化矽之氧化鋅微粒以葩拉索 1789 法測定之有機系紫外線吸收劑（=葩拉索 1789）之分解速度以 0.02 以下為佳，0.01 以下更佳。以葩拉索 1789 法測定之有機系紫外線吸收劑之分解速度若超過 0.02，則對光觸媒活性之抑制效果不足，有時不能獲得足夠耐久性而不佳。

本方法中被覆二氧化矽之氧化鋅以對-甲氧基肉桂酸乙基己酯法測定之有機系紫外線吸收劑（=對-甲氧基肉桂酸乙基己酯）分解率以 5%以下為佳，3%以下更佳。以對-甲氧基肉桂酸乙基己酯法測定之有機系紫外線吸收劑分解率超過 5%時，對光觸媒活性之抑制效果不足，有時不能獲得足夠耐久性而不佳。

又，含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末，其 $5\mu\text{m}$ 以上粗粒之含有量可依據下列方法測定。

試料為含有表面以二氧化矽被覆之被覆二氧化矽之氧化鋅微粒之粉末時，係正確稱量 20g 試料，置於 1800ml 室溫之純水中，充分加以攪拌。於其中添加適量（10ml）分散劑，例如 10%六偏磷酸鈉之水溶液，攪拌後，以超音波分散 10 分鐘。超音波分散例如可使用日本精機製作所股份有限公司製超音波均質機（型式 US-300T，輸出功率 300W，發訊周波數 20kHz）等。然後，將所得懸濁液置於裝設於日本橫濱理化股份有限公司製極微粉分級機（型式 PS-80），網眼為 $5\mu\text{m}$ 之高精確度微篩網上，以組入

(24)

該裝置之超音波振動器、電磁振動器、及吸引泵實施濕式精密分級。分級終了後，以洗瓶噴水收集篩網上之粉體，並與純水共同裝入玻璃容器中。將其置於 110℃ 乾燥器內蒸發水分後，收集餘留之殘渣，稱量之。所用試料 20 g 中殘渣之比例即為 5 μ m 以上之粗粒。

試料為含有將表面以二氧化矽被覆之被覆二氧化矽之氧化鋅微粒另以疏水性賦予劑進行表面處理之表面疏水化之被覆二氧化矽之氧化鋅微粒之粉末時，於濕式精密分級之上述分級操作中，分散劑以外之溶劑可將水改變為水與甲醇等容量之混合溶劑而實施。分級終了後，將篩網上之粉體風乾後，置於 110℃ 乾燥器內，收集餘留之殘渣，稱量之。所用試料 20 g 中殘渣之比例即為 5 μ m 以上之粗粒。

如上所得含有被覆二氧化矽之氧化鋅微粒之粉末，其 5 μ m 以上粗粒之含量以 0.1 質量%以下為佳，而以 0.05 質量%以下更佳。

5 μ m 以上粗粒之含量若超過 0.1 質量%，例如，以實質上顯現紫外線遮蔽效果之配合量，則成形為複絲般細纖維時經常發生斷絲，極薄吹塑膜成形時會產生穿孔，且帶狀成形延伸倍率無法提高。

藉由使用上述含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末與熱可塑性樹脂之組合，可容易的成形為經光觸媒作用其耐候性不會劣化，且具有充分紫外線遮蔽能之薄膜或細絲等。

本發明含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末亦可含有二氧

(25)

化鈦。含有二氧化鈦可進一步提高紫外線防禦能。此處，對氧化鋅 10 質量份，以含 2 質量份至 5 質量份之二氧化鈦為佳，2.5 質量份至 5 質量份更佳，3 質量份至 5 質量份最佳。藉由混合二氧化鈦以提高紫外線防禦能時，以含 2 質量份以上二氧化鈦為佳，而若超過 5 質量份則因二氧化鈦引起之白濁增加，而不適於某些用途。

所含之二氧化鈦係以與前述被覆二氧化矽之氧化鋅同樣方法，將二氧化鈦以二氧化矽被覆之被覆二氧化矽之二氧化鈦為宜。被覆二氧化矽之二氧化鈦其原料二氧化鈦之製造方法並無特別限制，一般方法均可。可使用以 TiCl_4 之高溫氣相氧化、 TiCl_4 之氣相加水分解、硫酸法、氯法等任何製造法製造者。二氧化鈦之結晶型為非晶質、金紅石型、銳鈦礦型、布卡特（Butzkit）型等任一者均可，亦可為此等之混合物。但是，以不純物儘量少者為佳，此外就控制 2 次粒徑觀點而言以凝集少者為佳。

所含之二氧化鈦亦可使用含有一次粒子內存在有鈦-氧-矽鍵結之混晶的超微粒混晶氧化物。含有一次粒子內存在有鈦-氧-矽鍵結之混晶的超微粒混晶氧化物之製法並無特別限定，例如，可依據國際公開 WO01/56930 號公報所示之方法製作。

含有一次粒子內存在鈦-氧-矽鍵結之混晶的超微粒混晶氧化物，以 BET 比表面積為 $A \text{ m}^2/\text{g}$ ， SiO_2 含量為 B 質量 % 時， B/A 一般為 0.02 至 0.5，以 0.05 至 0.3 更佳。 B/A 若小於 0.02 則有機聚合物組成物中超微粒混晶氧化

(26)

物之分散性差，且成形體之耐候性變差而不佳。若大於 0.5 則粒子表面由於 SiO_2 相被覆過多，紫外線遮蔽能之提昇效果低下而不佳。

含有一次粒子內存在鈦-氧-矽鍵結之混晶的超微粒混晶氧化物，其 BET 比表面積為 10 至 $200\text{m}^2/\text{g}$ ，以 15 至 $100\text{m}^2/\text{g}$ 更佳。若大於 $200\text{m}^2/\text{g}$ 則難以有效率的生產，若小於 $10\text{m}^2/\text{g}$ 則因紫外線遮蔽能之提昇效果低下而不佳。又，平均 1 次粒徑一般為 $0.008\mu\text{m}$ 至 $0.15\mu\text{m}$ ，更好為 $0.015\mu\text{m}$ 至 $0.1\mu\text{m}$ 之範圍。若小於 $0.008\mu\text{m}$ 則難以有效率的生產，若超過 $0.15\mu\text{m}$ 則因紫外線遮蔽能之提昇效果低下而不佳。

超微粒混晶氧化物亦可具有核 (core) / 殼 (shell) 構造，此種情況下以核中富含 TiO_2 相，殼中富含 SiO_2 相之構造為佳。此時， SiO_2 相成為負載於粒子一部分表面之狀態，可為點狀、島狀等不連續負載，亦可為細繩狀、網狀、多孔質狀等連續負載，亦可連續部分與不連續部分混合存在。

本發明之含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末亦可作為化妝料使用。此種情況，可使用經常配合之一般原料，並以一般製法即可製成 W/O 型或 O/W 型乳化型、液狀、固形狀、凝膠狀等任意劑型。例如可配合素質原料（雲母、滑石、高嶺土、碳酸鈣、碳酸鎂、矽酸酐、氧化鋁、硫酸鋇等）、白色顏料（二氧化鈦、氧化鋅等）及著色顏料（例如，紅色氧化鐵、黃色氧化鐵、黑色氧化鐵、氧化鉻、群

(27)

青、紺青、炭黑等)、球狀粉末(尼龍粉末、聚甲基丙烯酸甲酯粉末等)、油份(流動石臘、角鯊烷、蓖麻油、甘油二異硬脂酸酯、甘油三異硬脂酸酯、甘油三-2-乙基己酸酯、異丙基肉豆蔻酸酯、甘油三異硬脂酸酯、二甲基聚矽氧烷、甲基苯基聚矽氧烷、凡士林、二異硬脂醯馬來酸酯、精製綿羊油等)、紫外線吸收劑(二苯甲酮系、水楊酸系、PABA系、肉桂酸系、二苯醯甲烷系、導吡啶丙烯酸系等)、既有之乳化劑、既有之抗炎成分等，並無特別限定。

本發明中所使用之含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末，因對光觸媒活性抑制效果高，即使與有機系紫外線吸收劑併用，亦可抑制該吸收劑之分解而可作成具有高度紫外線遮蔽能之化妝料，且可長期維持其效果。

此外，與具有抗氧化作用之抗氧化劑併用時，藉由抑制因紫外線而產生之自由基量而可更降低被覆二氧化矽之二氧化鈦及被覆二氧化矽之氧化鋅的光觸媒活性，而獲得劑型安定性非常優越且光毒性低之安全化妝料。

本發明含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末之配合量對化妝料全量以5至25質量%為佳，5至20質量%範圍更佳。配合量為5質量%以下，則紫外線防禦效果不足，含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末其配合量若為25質量%以上則塗布於肌膚時產生泛白及粗糙不平滑現象，且使用感差而不佳。

本發明含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末亦可與熱可塑

(28)

性樹脂混合而獲得有機聚合物組成物。熱可塑性樹脂雖無特別限制，但以例如，聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚對苯二甲酸乙二酯、A S 樹脂、A B S 樹脂、A E S 樹脂、聚偏氯乙烯、甲基丙烯酸樹脂、聚氯乙烯、聚醯胺、聚碳酸酯、聚烯丙基酯、聚醯亞胺、聚縮醛、聚醚酮、聚醚砜、聚苯醚、聚苯硫醚等。有機聚合物組成物中含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末的含量，一般為 0.01 至 80 質量%，以 0.1 至 50 質量%為佳，1 至 20 質量%特佳。此外，作為濃色分散體一般為 1 至 80 質量%，以 10 至 40 質量%為佳。

熱可塑性樹脂視需要亦可添加抗氧化劑、老化防止劑、紫外線吸收劑、滑劑、帶電防止劑、界面活性劑、碳酸鈣、滑石等充填劑，可塑劑、安定劑、發泡劑、膨脹劑、導電性粉末、導電性短纖維、消臭劑、軟化劑、增黏劑、黏度降低劑、稀釋劑、撥水劑、撥油劑、交聯劑、硬化劑等常用添加劑，著色劑或螢光劑。

但是，用於薄膜或細纖維等用途時，此等添加劑、著色劑、螢光劑以不含粗大粒子或粗大纖維為佳。此等添加劑、著色劑和螢光劑等可熬練至熱可塑性樹脂中，亦可於成形加工時添加並使成形。

由含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末及熱可塑性樹脂構成之有機聚合物組成物，係將含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末與熱可塑性樹脂混合而獲得。但是，由於含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末為微粉，並不能僅將含有被覆二氧化

(29)

矽之氧化鋅粉末與熱可塑性樹脂混合，爲了提高均一性以混練爲佳。添加劑、著色劑和螢光劑等可於混合或混練時添加並熬練之。

含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末與熱可塑性樹脂之混合，例如可使用 V 形混合機、韓蘇式混合機等混合機。又，混練可使用班伯理混合機等批式混練機、單軸擠壓機、雙軸擠壓機、連續混合機等連續混練機。

含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末及熱可塑性樹脂構成之有機聚合物組成物，可單獨使用，亦可作爲濃色體添加於稀釋用熱可塑性樹脂中使用。

該稀釋用熱可塑性樹脂雖無特別限制，但可例舉如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚對苯二甲酸乙二酯、A S 樹脂、A B S 樹脂、A E S 樹脂、聚偏氯乙烯、甲基丙烯酸樹脂、聚氯乙烯、聚醯胺、聚碳酸酯、聚烯丙基酯、聚醯亞胺、聚縮醛、聚醚酮、聚醚磺、聚苯醚、聚苯硫醚等。

本發明之有機聚合物組成物可單獨或作爲濃色體使用於射出成形、中空成形、擠壓成形、軋輥成形、流動成形、壓縮成形、融熔吹製法、紡黏形織物法等熱可塑性樹脂常用之成形方法中，而可製造纖維、絲、薄膜、薄片、帶狀物、射出成形品等成形物製品、中空絲、管、瓶等中空體等成形體。此外，以真空成形、壓空成形、積層成形等熱可塑性樹脂常用之二次成形方法亦可製造成形體。

由本發明之有機聚合物組成物構成之纖維、絲、薄膜、薄片、帶狀物、射出成形品等成形物製品、中空絲、

(30)

管、瓶等中空體等之成形體，其為厚成形體到薄成形體、粗成形體到細成形體並無特別限。但是，本發明之有機聚合物組成物特別以可製造一般不易獲得之薄成形體、細成形體為其特徵，最適於製造細纖維或絲、薄膜或帶狀物等。

此等成形體可為單層構造，亦可為多層構造，為多層構造時，將本發明之有機聚合物組成物構成之層設於表面之成形體，其紫外線遮蔽能之效率良好。

本發明之有機聚合物組成物單獨或作為濃色體使用於各種成形時之成形性，可使用於小型擠壓機之成形性作為指標。例如，對有機聚合物組成物濃色體，係使用東洋精機（股）製小型塑磨機，對混煉剛開始後之樹脂壓以定量擠出時之樹脂壓之上升，其不僅表示於小型塑磨機中之成形性，亦可作為將有機聚合物組成物濃色體直接或以稀釋用熱可塑性樹脂稀釋並成形為吹塑薄膜成形等薄膜時，或成形為複絲成形等細纖維時之成形性指標。有機聚合物組成物濃色體之混煉樹脂壓之上升若低時，不僅有機聚合物組成物濃色體於小型塑磨機中之成形性良好，且能抑制薄膜成形中產生穿孔，並抑制細纖維等成形時之斷絲等，而可獲得良好之成形性。

例如，熱可塑性樹脂為聚丙烯之有機聚合物組成物濃色體時，以裝設 100/630/100/80/60 網眼之篩網的全刮板型 20mm ϕ 擠壓機，於 45rpm 回轉數，230（入口）-230-230-230℃ 之溫度條件下擠壓時，對混煉剛開始後之樹脂

(31)

壓而言，以有機聚合物組成物濃色體擠出 3kg 時樹脂壓之上升為 5MPa 以下較佳，3 MPa 以下更佳。

熱可塑性樹脂為聚醯胺之有機聚合物組成物濃色體時，以裝設 100/630/100/80/60 網眼之篩網的全刮板型 20mm ϕ 擠壓機，於 45rpm 回轉數，270（入口）-270-270-270℃ 之溫度條件下擠壓時，對混煉剛開始後之樹脂壓而言，以有機聚合物組成物濃色體擠出 3kg 時樹脂壓之上升為 10MPa 以下較佳，5 MPa 以下更佳。

由本發明之有機聚合物組成物構成之纖維、絲、薄膜、薄片、帶狀物、射出成形品等成形物製品、中空絲、管、瓶等中空體等，其中，纖維、絲、薄膜、薄片、帶狀物除單獨使用外，亦可與其他熱可塑性樹脂共同擠壓成形，與基材一體成形，貼附於基材表面，或形成由有機聚合物組成物所成之表層與基材構成之多層構造體。薄膜、薄片或帶狀物之厚度並無特別限定，係視其用途而適當選擇，一般為 0.0005 至 5.0mm，較佳為 0.001 至 1.0mm，最佳為 0.001 至 0.1mm。又，纖維之粗細無特別限定，視其用途而適當選擇，一般為 1 至 500 旦尼爾，較佳為 1 至 100 旦尼爾，最佳為 1 至 50 旦尼爾。

由本發明之有機聚合物組成物構成之纖維、薄膜、絲、薄片、帶狀物、射出成形品等成形物製品、中空絲、管、瓶等中空體等，其中之纖維、薄膜、薄片或帶狀物可經由黏著劑貼附於基材表面。黏著劑可使用胺基甲酸酯系、丙烯酸酯系、聚乙烯醇系、乙酸乙烯酯系等黏著劑。

(32)

又，由本發明之有機聚合物組成物構成之纖維、薄膜、絲、薄片、帶狀物、射出成形品等成形物製品、中空絲、管、瓶等中空體等，其中之纖維、薄膜、薄片或帶狀物亦可經由黏著層而設置可剝離之保護膜。保護膜可使用以矽樹脂作為脫模層積層之塗覆紙、2 軸延伸聚對苯二甲酸乙二酯薄膜等。藉由此種設有黏著層與保護膜之構造，可將保護膜貼附於可將其剝離之任意基材表面。

由上述本發明之有機聚合物組成物構成之纖維、薄膜、絲、薄片、帶狀物、射出成形品等成形物製品、中空絲、管、瓶等中空體等，其中之纖維、薄膜、薄片或帶狀物亦可施予圖樣印刷或凹凸模樣之壓花加工而作成立體形狀。

基材之材質及形狀並無特別限制，只要在其表面可形成紫外線遮蔽能者即可。基材之材質可使用例如鐵、鋁、銅等金屬，玻璃、陶瓷器等陶瓷，石膏、矽酸鈣、水泥等無機材料，聚氯乙烯、聚酯、聚烯烴、聚碳酸酯、聚醯胺、丙烯酸樹脂、ABS 樹脂、聚苯乙烯、酚樹脂、FRP 等塑膠，木材、合板、紙類等有機材料，玻璃纖維、碳纖維、聚酯纖維等纖維等。

本發明之有機聚合物組成物構成之纖維、絲、薄膜、薄片、帶狀物、射出成形品等成形物製品可形成中空絲、管、瓶等中空體等多層構造體。基材之形狀並無特別限定，可為薄膜、薄片、板、纖維、不織布、立體形狀等任意形狀，其大小亦無特別限定。

(33)

以上所述之成形體或多層構造體，可單獨使用，亦可具備為其他構造體之一部分。此種構造體並無特別限定，例如可為金屬、混凝土、玻璃、陶器等無機物構成者，亦可為紙、塑膠、木材、皮等有機物構成者，或者亦可為此等之組合者。此等物品為例如包裝材料、建材、機械、車輛、玻璃製品、家電製品、農業資材、電子機器、工具、食器、浴室用品、廁所用品、家具、衣類、布製品、纖維、革製品、紙製品、運動用品、被褥、容器、眼鏡、廣告板、配管、配線、金屬零件、衛生資材、汽車用品、帳棚、長襪、襪子、手套、口罩、汗衫等。

本發明含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末的有機聚合物組成物其成形性、加工性極為優越，且由該有機聚合物組成物構成之成形體為耐候性極為優越之物。

特別是，由此種複絲類極細纖維成形・加工所得之長襪、襪子、汗衫等，或由極薄膜成形・加工所得之包裝材料、農業資材等，可發揮優越之成形性、加工性、耐候性。

此外，本發明之成形・加工品具有不會滲出有機紫外線吸收劑等之特徵。因此，長襪、襪子、汗衫等即使成形後，對洗滌亦有非常優越之耐久性。

以下揭示實施例及比較例更詳細說明本發明，但本發明並非限定於此等實施例。

於以下實施例及比較例中進行下列評估。

(34)

(二氧化矽膜厚測定)

以穿透型電子顯微鏡（日本電子（股）製 JEM2010，加速電壓 200V）觀察二氧化矽被膜之氧化鋅微粒，藉由觀察而測定粒子表面之二氧化矽被膜（對基材而言，確認基材被包覆且具有淺對比之膜部分）之厚度。

(平均一次粒徑)

以穿透型電子顯微鏡（日本電子（股）製 JEM2010，加速電壓 200V）觀察二氧化矽被膜之氧化鋅微粒，任意抽取 100 個粒子，測定各粒子之粒徑，計算其平均粒徑。

(IR 光譜測定)

二氧化矽被膜之氧化鋅微粒的二氧化矽膜之透過紅外線吸收光譜（日光分光（股）製 FT-IR-8000）係使用 KBr 法（發光粒子與 KBr 各粉體之混合比為發光粒子/KBr 質量比為 1/32）測定。由 1150 至 1250cm^{-1} 與 1000 至 1100cm^{-1} 之紅外線吸收光譜之透過率算出吸收波峰之吸光度，而求得吸收波峰強度之比 I （ $I=I_1/I_2$ ； I_1 為 1150 至 1250cm^{-1} 之吸收波峰之吸光度， I_2 為 1000 至 1100cm^{-1} 之吸收波峰之吸光度）。

(折射率測定)

於合成二氧化矽被膜之氧化鋅微粒之際，使用浸漬於系內之矽晶圓上形成之二氧化矽膜，以橢圓對稱儀

(35)

(ULVAC 公司製 ; LASSER ELLIPSOMETER ESM-1A) 測定。

(四氫化萘自動氧化法)

「清野學著，二氧化鈦-物性與應用技術，技報堂出版，第 196-197 頁，1991 年，日本」。測定條件為溫度 40℃，四氫化萘 20ml，氧化鋅 0.02g。

(色素退色速度之測定・落日黃法)

以所得被覆二氧化矽之氧化鋅微粒與未被覆之氧化鋅粒子 (原料氧化鋅粒子) 與市售氧化鋅 (ZnO350，住友大阪水泥 (股) 製) 作為試驗物質，以落日黃法測定色素退色速度。

首先，將色素落日黃-FCF (和光純藥股份有限公司) 溶解於 98 質量 % 甘油使成為色素濃度 0.02 質量 %。將試驗物質分散使成為 0.067 質量 %，以紫外線照射 (紫外線強度 1.65 mW/cm^2) 該分散液。於光路徑 1mm，以分光光度計 (島津公司製 UV-160) 經時測定於落日黃-FCF 最大吸收波長 490nm 之吸光度，計算該吸光度減少速度與空白試驗 (未添加氧化鋅) 之吸光度減少速度之差 ($\Delta \text{ABS}_{490}/\text{小時}$)。

(有機系紫外線吸收劑分解速度之測定・葩拉索 1789 法)

(36)

以所得被覆二氧化矽之氧化鋅微粒與未被覆之氧化鋅粒子（原料氧化鋅粒子）與市售氧化鋅（ZnO350，住友大阪水泥（股）製）作為試驗物質，測定有機系紫外線吸收劑葩拉索 1789 之分解速度。

亦即，將試驗物質分散於 4-第三丁基-4'-甲氧基苯醌甲烷（葩拉索 1789）之聚乙二醇 300 溶液（葩拉索 1789 濃度為 0.045 質量%）中，分別配製 1 質量%之各漿液。將各漿液 1.2g 裝入玻璃容器中，以紫外線照射（紫外線強度 1.65mW/cm^2 ）10 小時後，分取 1g，依序添加異丙醇 2ml、己烷 2ml、蒸餾水 3ml。攪拌後於己烷相萃取葩拉索 1789，以分光光度計（島津公司製 UV-160）測定己烷相之光路徑 1mm 之吸光度（340nm）。求得 340nm 之吸光度減少速度與空白試驗（未添加氧化鋅）之吸光度減少速度之差（ $\Delta\text{ABS}_{340}/\text{小時}$ ）。

（有機系紫外線吸收劑分解率之測定・對-甲氧基肉桂酸乙基己酯法）

以所得被覆二氧化矽之氧化鋅微粒與未被覆之氧化鋅粒子（原料氧化鋅粒子）與市售氧化鋅（ZnO350，住友大阪水泥（股）製）作為試驗物質，測定有機系紫外線吸收劑對-甲氧基肉桂酸乙基己酯之分解率。

亦即，將試驗物質分散於對-甲氧基肉桂酸 2-乙基己酯之聚乙二醇 300 溶液（對-甲氧基肉桂酸 2-乙基己酯濃度為 0.05 質量%）中，分別配製 0.33 質量%之各漿液。將

(37)

各漿液 1.2g 裝入玻璃容器中，以紫外線照射（紫外線強度 1.65 mW/cm^2 ）90 分鐘後，分取 1g，依序添加異丙醇 2ml、己烷 2ml、蒸餾水 3ml。攪拌後於己烷相萃取對-甲氧基肉桂酸 2-乙基己酯，以分光光度計（島津公司製 UV-160）測定己烷相之光路徑 1mm 之吸光度（300nm）。由 300nm 之吸光度減少度與空白試驗（未添加氧化鋅）之吸光度減少度之差求得對-甲氧基肉桂酸 2-乙基己酯之分解率。

（鋅之溶出性試驗）

含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末，其鋅離子對水之溶出性係評估如下。

鋅離子之溶出量係將被覆二氧化矽之氧化鋅（包括表面疏水化品）及未被覆之氧化鋅粒子於各種 pH 溶液中分散成為 5 質量%，於 25℃ 下攪拌 3 小時後，離心分離使分散液沉降，以原子吸光分光光度計（Z-8200，（股）日立製作所製）測定之。

（5 μm 以上粗粒之含量）

試料為含有表面以二氧化矽被覆之被覆二氧化矽之氧化鋅微粒之粉末時，正確秤量 20g 試料，置於 1800ml 室溫之純水中，充分攪拌之。於其中添加適量（10ml）分散劑，例如六偏磷酸鈉 10% 水溶液，攪拌後，以超音波分散 10 分鐘。超音波分散可使用例如日本精機製作所股份有

(38)

限公司製超音波均質機（型式 US-300T，輸出功率 300W，發訊周波數 20kHz）等。然後，將所得懸濁液置於裝設於日本橫濱理化股份有限公司製極微粉分級機（型式 PS-80）上網眼為 $5\mu\text{m}$ 之高精確度微篩網上，以組入該裝置之超音波振動器、電磁振動器、及吸引泵實施濕式精密分級。分級終了後，以洗瓶噴水收集篩網上之粉體，並與純水共同裝入玻璃容器中。將其置於 110°C 乾燥器內蒸發水分後，收集餘留之殘渣，稱量之。試料 20g 中殘渣之比例即為 $5\mu\text{m}$ 以上之粗粒。

試料為將表面以二氧化矽被覆之被覆二氧化矽之氧化鋅微粒另以疏水性賦予劑進行表面處理之含有表面疏水化之被覆二氧化矽之氧化鋅微粒之粉末時，於上述分級操作中實施之濕式精密分級中，可將分散劑以外之溶劑由水改變為水與甲醇等量混合之溶液。分級終了後，將篩網上之粉體風乾後，置於 110°C 乾燥器內，收集餘留之殘渣，稱量之。所用試料 20g 中殘渣之比例即為 $5\mu\text{m}$ 以上之粗粒。

（混練樹脂壓）

由含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末與熱可塑性樹脂構成之有機聚合物組成物濃色體，係使用東洋精機（股）製小型塑磨機測定混練樹脂壓而評估其成形性。小型塑磨機之混練條件係於裝設 100/630/100/80/60 網眼之篩網的全刮板型 $20\text{mm}\varnothing$ 擠壓機，以 45rpm 回轉數，並配合樹脂種

(39)

類之溫度條件。對混煉剛開始後之樹脂壓，以有機聚合物組成物濃色體擠出 3kg 時樹脂壓之上升評估其成形性。

(抑制經光觸媒作用之耐候性劣化)

將含有 20% 含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末的有機聚合物組成物濃色體添加至稀釋樹脂中，使含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末成為 1%，以 (股) 中央機械製作所製 25mmT 模頭薄膜成形機製得厚度 100 μ m 之薄膜。

將該薄膜於斯葛 (Sga) 試驗機 (股) 製日光超長期耐候牢度試驗儀 (Sunshine super long life weathermeter) WEL-SUN-HCH 型中放置 180 小時，進行經光觸媒作用之耐候性劣化試驗。

經光觸媒作用之耐候性劣化之評估，係以 (股) 村上色彩技術研究所製之反射・透過率計 HR-100 型測定放置於日光超長期耐候牢度試驗儀之前及之後的濁度，以濁度之變化評估之。濁度變化小者判斷為經光觸媒作用之耐候性劣化受到抑制。

實施例 1

將 18.25L 脫離子水、22.8L 乙醇 (純正化學股份有限公司製) 及 124ml 之 25 質量%氨水 (大盛化工社製) 於 50L 反應器中混合，將 1.7Kg 原料氧化鋅粒子 (昭和鈦達寧 (Titanium) 股份有限公司製高純度氧化鋅 UFZ-40；一次粒徑 27nm) 分散其中，調製懸濁液 A。繼之，將

(40)

1.62L 四乙氧矽烷（GE 東芝矽酮製）與 1.26L 乙醇混合調製溶液 B。

於攪拌下，以 9 小時之時間及一定之速度將溶液 B 添加至懸濁液 A 後，使熟成 12 小時。成膜・熟成係於 45℃ 進行。然後以離心過濾分離固形物，於 50℃ 下真空乾燥 12 小時，再於 80℃ 下溫風乾燥 12 小時。繼之以噴射磨粉碎之而獲得被覆二氧化矽之氧化鋅微粒。

以 KBr 法測定所得被覆二氧化矽之氧化鋅之透過紅外線吸收光譜，觀測到於 1000 至 1200 cm^{-1} 源自 Si-O-Si 伸縮振動之吸收，而未觀測到於 2800 至 3000 cm^{-1} 源自 C-H 伸縮振動之吸收，鑑定生成之被膜為二氧化矽。

此外，一次粒徑、二氧化矽膜厚、紅外線吸收光譜之吸收波峰強度之比 I、二氧化矽膜之折射率、四氫化萘自動氧化法之光觸媒活性度等之測定結果示於表 1。

被覆二氧化矽之氧化鋅微粒依據四氫化萘自動氧化法之色素退色速度為 0.1（ ΔABS_{490} /小時）以下，與未被覆品及市售氧化鋅比較，其色素分解受抑制而降低。

被覆二氧化矽之氧化鋅微粒依據葩拉索 1789 法之有機系紫外線吸收劑之分解速度為 0.02（ ΔABS_{340} /小時）以下，與未被覆品及市售氧化鋅比較，紫外線吸收劑之分解性顯著降低。

被覆二氧化矽之氧化鋅微粒之分解率為 5% 以下，與未被覆品及市售氧化鋅比較，紫外線吸收劑之分解性降低。

(41)

[表 1]

測定項目	測定值
一次粒徑 (nm)	27
二氧化矽膜厚 (nm)	3
紅外線吸收波峰強度比 I 值	0.45
二氧化矽膜之折射率	1.443
四氫化萘自動氧化活性 (Pa/分)	39
落日黃色素退色速度 (Δ ABS490/時)	0
葩拉索 1789 法分解速度 (Δ ABS340/時)	0.002
對-甲氧基肉桂酸乙基己酯法分解率 (%)	0.5

於 97 質量份被覆二氧化矽之氧化鋅中添加 3 質量份二甲基聚矽氧烷 (KF96-100CS 信越化學工業 (股) 製) 之二氯甲烷溶液, 以韓蘇式混合機 (三井三池礦山 (股) 製) 充分混合, 然後於 90℃ 下真空乾燥去除溶劑後, 於 200℃ 下鍛燒 6 小時即獲得表面疏水化之被覆二氧化矽之氧化鋅。所得含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末其 5 μ m 以上粗粒之含有量為 1.6 質量%。有關鋅離子之溶出性, 其結果示於表 2。

本發明之被覆二氧化矽之氧化鋅, 於各種 pH 下與未被覆氧化鋅比較, 鋅離子之溶出極受抑制, 於純水中其溶出量極小達 0.5 ppm 以下。再者藉由表面疏水化可抑制各

(42)

種 pH 下之溶出性。即使對有機聚合物組成物或其成形品，亦可充分期待其與酸性或鹼性溶液接觸時有充分防止鋅離子溶出之效果。

[表 2]

	溶出鋅離子 (ppm)		
	純水 (pH 6.4)	1% NH ₃ 溶液 (pH 11.4)	0.01% 硝酸溶液 (pH 2.5)
實施例 1 之被覆二氧化矽之氧化鋅粒子	<0.5	20	9
實施例 1 之表面疎水化之被覆二氧化矽之氧化鋅粒子	<0.5	2	1
實施例 1 之未被覆原料氧化鋅之粒子	8	480	91

此外，使用吐波式分級機（日清工程股份有限公司製）將該表面疎水化之粉末進行乾式精密分級。所得含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末，其 5 μ m 以上粗粒之含量為 0.02 質量 %。

將如此所得之含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末 20 份與聚丙烯（珊阿蘿瑪（Sunaroma）（股）製 PW600N）80 份，以川田（股）製超級研磨機於 600rpm 混合 3 分鐘

(43)

後，以中古（股）製 30mm 異方向 2 軸擠壓機混練即獲得有機聚合物組成物濃色體。

所得有機聚合物組成物濃色體於 230（入口）-230-230-230℃ 之溫度條件下，對混煉剛開始後之樹脂壓，以小型塑磨機評估其成形性。結果如表 3 所示，樹脂壓之上升為相當低之 1.3MPa，成形性良好。

所得有機聚合物組成物濃色體以珊阿蘿瑪（股）製 PW600N 稀釋，進行經光觸媒作用之耐候性劣化試驗。

放置於日光超長期耐候牢度試驗儀前之薄膜濁度為 18.2，放置後之薄膜濁度為 18.6，濁度變化相當小為 0.4，經光觸媒作用之耐候性劣化非常少。由此可知所得被覆二氧化矽之氧化鋅微粒對聚丙烯經光觸媒作用之耐候性劣化非常少。

實施例 2

於實施例 1 中，除使用聚乙烯（日本聚烯烴（股）製 JH607C）替代聚丙烯（珊阿蘿瑪（股）製 PW600N）以外，進行與實施例 1 相同之操作，獲得有機聚合物組成物濃色體。

所得有機聚合物組成物濃色體與實施例 1 同樣以小型塑磨機評估其成形性，結果樹脂壓之上升為相當低之 0.7MPa，成形性良好。

又，以聚乙烯（日本聚烯烴（股）製 JH607C）稀釋，進行經光觸媒作用之耐候性劣化試驗，結果濁度變化

(44)

相當小為 0.2，經光觸媒作用之耐候性劣化非常少。由此可知所得被覆二氧化矽之氧化鋅微粒對聚丙烯經光觸媒作用之耐候性劣化非常少。

實施例 3

於實施例 1 中，除使用聚醯胺（耶姆斯（MS）昭和電工（股）製，A28GM）替代聚丙烯（珊阿蘿瑪（股）製 PW600N）以外，進行與實施例 1 相同之操作，獲得有機聚合物組成物濃色體。

所得有機聚合物組成物濃色體，除將溫度條件改為 270（入口）-270-270-270℃ 之外，與實施例 1 同樣操作以小型塑磨機評估其成形性，結果樹脂壓之上升為相當低之 2.1MPa，成形性良好。

實施例 4

於實施例 1 被覆二氧化矽之氧化鋅微粒之合成中，除使用二氧化鈦粒子（昭和鈦達寧股份有限公司製高純度二氧化鈦 F-4；一次粒徑 30nm）替代 1.7Kg 原料氧化鋅粒子以外，以同樣之合成法獲得被覆二氧化矽之二氧化鈦微粒。

於 97 質量份所得被覆二氧化矽之二氧化鈦中添加 6 質量份二甲基聚矽氧烷（KF96-100CS 信越化學工業（股）製）之二氯甲烷溶液，以韓蘇式混合機（三井三池礦山（股）製）充分混合，然後於 90℃ 下真空乾燥去除

(45)

溶劑後，於 200℃ 下鍛燒 6 小時即獲得表面疏水化之被覆二氧化矽之二氧化鈦。

所得含有被覆二氧化矽之二氧化鈦粉末其 5 μ m 以上粗粒之含有率為 1.5 質量 %。

此外，使用吐波式分級機（日清工程股份有限公司製）將該表面疏水化之粉末進行乾式精密分級。所得含有被覆二氧化矽之二氧化鈦粉末，其 5 μ m 以上粗粒之含有率為 0.02 質量 %。

繼之，將 30 質量份經分級之被覆二氧化矽之二氧化鈦粉末與實施例 1 經分級之被覆二氧化矽之氧化鋅粉末混合均勻化，製成含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末。如此所得含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末，其 5 μ m 以上粗粒之含有率為 0.02 質量 %。

將含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末 20 份與聚丙烯（珊阿蘿瑪（股）製 PW600N）80 份，以川田（股）製超級研磨機於 600rpm 混合 3 分鐘後，以中古（股）製 30mm 異方向 2 軸擠壓機混練即獲得有機聚合物組成物濃色體。

所得有機聚合物組成物濃色體與實施例 1 同樣以小型塑磨機評估其成形性，結果樹脂壓之上升為相當低之 1.0MPa，成形性良好。

又，所得有機聚合物組成物濃色體與實施例 1 同樣操作，進行經光觸媒作用之耐候性劣化試驗，結果薄膜濁度之變化小至 0.5，經光觸媒作用之耐候性劣化非常少。由

(46)

此可知所得被覆二氧化矽之氧化鋅微粒係聚丙烯經光觸媒作用之耐候性劣化非常少者。

比較例 1

於實施例 1 中，除使用分級前之含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末替代經分級後之含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末以外，進行與實施例 1 相同之操作，獲得有機聚合物組成物濃色體。

所得有機聚合物組成物濃色體與實施例 1 同樣以小型塑磨機評估其成形性，結果樹脂壓之上升為相當大之 8.6 MPa，成形性不佳。

但是，所得有機聚合物組成物濃色體與實施例 1 同樣操作，進行經光觸媒作用之耐候性劣化試驗，結果薄膜濁度之變化小至 0.5，經光觸媒作用之耐候性劣化非常少。由此可知所得被覆二氧化矽之氧化鋅微粒係聚丙烯經光觸媒作用之耐候性劣化非常少者。

比較例 2

除了使用比較例 1 所用之含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末以外，進行與實施例 2 相同之操作，獲得有機聚合物組成物濃色體。所得有機聚合物組成物濃色體與實施例 2 同樣以小型塑磨機評估其成形性，結果樹脂壓之上升為相當大之 3.5 MPa，成形性不佳。

但是，所得有機聚合物組成物濃色體與實施例 2 同樣

(47)

操作，進行經光觸媒作用之耐候性劣化試驗，結果薄膜濁度之變化小至 0.3，經光觸媒作用之耐候性劣化非常少。由此可知所得被覆二氧化矽之氧化鋅微粒係聚乙烯經光觸媒作用之耐候性劣化非常少者。

比較例 3

除了使用比較例 1 所用之含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末以外，進行與實施例 3 相同之操作，獲得有機聚合物組成物濃色體。所得有機聚合物組成物濃色體與實施例 3 同樣以小型塑磨機評估其成形性，結果樹脂壓之上升為相當大之 15MPa，成形性不佳。

比較例 4

於實施例 1 中，除使用氧化鋅粒子（昭和鈦達寧股份有限公司製高純度氧化鋅 UFZ-40；一次粒徑 27nm）替代疏水化前之含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末以外，進行與實施例 1 相同之操作，獲得有機聚合物組成物濃色體。所得有機聚合物組成物濃色體與實施例 1 同樣以小型塑磨機評估其成形性，結果樹脂壓之上升為相當大之 4.2MPa，成形性不佳。

又，所得有機聚合物組成物濃色體與實施例 1 同樣操作，進行經光觸媒作用之耐候性劣化試驗，結果薄膜濁度之變化大至 8.2，經光觸媒作用之耐候性劣化大。由此可知所得被覆二氧化矽之氧化鋅微粒係聚丙烯經光觸媒作用

(48)

之耐候性劣化大者。

比較例 5

於實施例 2 中，除使用氧化鋅粒子（昭和鈦達寧股份有限公司製高純度氧化鋅 UFZ-40；一次粒徑 27nm）替代疏水化前之含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末以外，進行與實施例 2 相同之操作，獲得有機聚合物組成物濃色體。所得有機聚合物組成物濃色體與實施例 2 同樣以小型塑磨機評估其成形性，結果樹脂壓之上升為相當高之 6.5MPa，成形性不佳。

又，所得有機聚合物組成物濃色體與實施例 2 同樣操作，進行經光觸媒作用之耐候性劣化試驗，結果薄膜濁度之變化大至 6.5，經光觸媒作用之耐候性劣化大。由此可知所得被覆二氧化矽之氧化鋅微粒係聚乙烯經光觸媒作用之耐候性劣化大者。

比較例 6

將氧化鋅粒子（昭和鈦達寧股份有限公司製高純度氧化鋅 UFZ-40；一次粒徑 27nm）之水性懸濁液（ZnO 濃度 50g/L）升溫至 80℃，於攪拌下添加對氧化鋅以 SiO₂ 計為 10 重量%之矽酸納水溶液。10 分鐘熟成後，於攪拌下以 60 分鐘添加硫酸，中和至 pH6.5。30 分鐘熟成後，將所得之懸濁液過濾、水洗後，於 130℃ 下加熱乾燥 5 小時。如此獲得之乾燥品以噴射磨粉碎之而獲得含有被覆二氧化

(49)

矽之氧化鋅粉末。除使用其替代實施例 1 之疏水化前之含有被覆二氧化矽之氧化鋅微粒以外，進行與實施例 1 相同之操作，獲得有機聚合物組成物濃色體。

所得有機聚合物組成物濃色體與實施例 1 同樣以小型塑磨機評估其成形性，結果樹脂壓之上升為相當低之 2.2MPa，成形性良好。

又，所得有機聚合物組成物濃色體與實施例 1 同樣操作，進行經光觸媒作用之耐候性劣化試驗，結果薄膜濁度之變化大至 3.5，經光觸媒作用之耐候性劣化大。由此可知所得被覆二氧化矽之氧化鋅微粒係聚丙烯經光觸媒作用之耐候性劣化大者。

(50)

[表 3]

	分級	樹脂	成形性 組成物之混練 樹脂壓上昇	經光觸媒作用之耐候劣化薄膜濁度		
				初期	耐候牢度 試驗儀	變化
實施例 1	有	PP	1.3MPa	18.2	18.6	0.4
實施例 2	有	PE	0.7MPa	13.0	13.2	0.2
實施例 3	有	PA	2.1MPa	—	—	—
實施例 4	有	PP	1.0MPa	19.3	20.0	0.7
比較例 1	無	PP	8.6MPa	18.5	19.0	0.5
比較例 2	無	PE	3.5MPa	13.1	13.4	0.3
比較例 3	無	PA	15MPa	—	—	—
比較例 4	有	PP	4.2MPa	18.6	26.8	8.2
比較例 5	有	PE	3.1MPa	12.6	19.1	6.5
比較例 6	有	PP	2.8MPa	17.5	21.0	3.5

(51)

[發明之效果]

本發明係提供含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末，含有該粉末之有機聚合物組成物及其成形品，該粉末係容易成形為經光觸媒作用其耐候性不會劣化，不發生有機紫外線吸收劑滲出、對洗滌之耐久性良好，且具有充分紫外線遮蔽能之薄膜或細纖維之粉末，而其 $5\mu\text{m}$ 以上之粗粒為 0.1 質量%以下者。

伍、中文發明摘要

發明之名稱：含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末、含其之有機聚合物組成物及其成形品

本發明係提供容易成形為經光觸媒作用其耐候性不會劣化，且具有充分紫外線遮蔽能之薄膜或細纖維的含有被覆二氧化矽之氧化鋅微粒之粉末，含有該粉末之有機聚合物組成物及其成形品。

使用含有 $5\mu\text{m}$ 以上之粗粒為 0.1 質量%以下之被覆二氧化矽之氧化鋅微粒的粗粒少之含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末，可獲得含有此等粉末之熱可塑性樹脂聚合物組成物及其成形品。

陸、英文發明摘要

發明之名稱：

(1)

拾、申請專利範圍

1.一種含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末，係含有表面以二氧化矽被覆之被覆二氧化矽之氧化鋅微粒之粉末，且其 $5\mu\text{m}$ 以上之粗粒為 0.1 質量%以下者。

2.一種含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末，係含有將表面以二氧化矽被覆之被覆二氧化矽之氧化鋅微粒另以疏水性賦予劑進行表面處理之表面疏水化之被覆二氧化矽之氧化鋅微粒之粉末，且其 $5\mu\text{m}$ 以上之粗粒為 0.1 質量%以下者。

3.如申請專利範圍第 2 項之含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末，其中，疏水性賦予劑係 1 種或 2 種以上選自矽酮油類、烷氧矽烷類、矽烷偶合劑類及高級脂肪酸鹽類所成組群之疏水性賦予劑者。

4.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末，其中，被覆二氧化矽之氧化鋅微粒之二氧化矽膜厚為 0.5 至 100nm 者。

5. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末，其中，被覆二氧化矽之氧化鋅微粒之 1 次粒徑為 1 至 200nm 者。

6. 如申請專利範圍第 2 或 3 項之含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末，其中，表面疏水化之被覆金屬氧化物微粒之 1 次粒徑為 5 至 120nm，且二氧化矽膜厚為 0.5 至 25nm 者。

7. 如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之含有被覆

(2)

二氧化矽之氧化鋅粉末，其中，被覆二氧化矽之氧化鋅微粒之二氧化矽膜於 1150 至 1250cm^{-1} 與 1000 至 1100cm^{-1} 之紅外線吸收光譜其吸收波峰強度之比 I ($I=I_1/I_2$; I_1 為 1150 至 1250cm^{-1} 之吸收波峰強度， I_2 為 1000 至 1100cm^{-1} 之吸收波峰強度) 為 0.2 以上，且二氧化矽膜之折射率為 1.435 以上者。

8. 如申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項之含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末，該含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末以四氫化萘自動氧化法所測得之光觸媒活性度為 60Pa/分鐘 以下者。

9. 如申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項之含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末，該含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末以落日黃 (Sunset yellow) 法所測得之色素退色速度 ($\Delta\text{ABS}_{490}/\text{小時}$) 為 0.1 以下者。

10. 如申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末，該含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末以帕拉索 (Plasol) 法所測得之有機紫外線吸收劑分解速度 ($\Delta\text{ABS}_{340}/\text{小時}$) 為 0.01 以下者。

11. 如申請專利範圍第 1 至 10 項中任一項之含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末，該被覆二氧化矽之氧化鋅粉末以對-甲氧基肉桂酸乙基己酯法所測得之有機紫外線吸收劑分解率為 5% 以下者。

12. 如申請專利範圍第 1 至 11 項中任一項之含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末，該含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉

(3)

末係含有二氧化鈦者。

13. 如申請專利範圍第 12 項之含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末，其中，對氧化鋅 10 質量份係含 2 質量份至 5 質量份二氧化鈦者。

14. 如申請專利範圍第 12 或 13 項之含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末，其中，二氧化鈦係至少一部分以二氧化矽被覆者。

15. 如申請專利範圍第 12 至 14 項中任一項之含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末，其中，二氧化鈦係含有 1 次粒徑內存在鈦-氧-矽鍵之混晶者。

16. 如申請專利範圍第 15 項之含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末，其中，二氧化鈦以 BET 比表面積為 $A\text{ m}^2/\text{g}$ ， SiO_2 含量為 B 質量 % 時， $B/A=0.02$ 至 0.5 者。

17. 如申請專利範圍第 15 或 16 項之含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末，其中，二氧化鈦係 BET 比表面積為 10 至 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 者。

18. 如申請專利範圍第 15 至 17 項中任一項之含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末，其中，二氧化鈦之 1 次粒徑為 $0.008\text{ }\mu\text{ m}$ 至 $0.15\text{ }\mu\text{ m}$ 者。

19. 如申請專利範圍第 15 至 18 項中任一項之含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末，其中，二氧化鈦係具有核 (core) / 殼 (shell) 構造，且為核中富含 TiO_2 相，殼中富含 SiO_2 相之構造者。

20. 一種有機聚合物組成物，係含有申請專利範圍第

(4)

1 至 19 項中任一項之含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末與熱可塑性樹脂。

21. 一種有機聚合物組成物，係由含有上述（1）至（19）項中任一項之含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末與熱可塑性樹脂構成。

22. 如申請專利範圍第 20 或 21 項之有機聚合物組成物，其中，熱可塑性樹脂係選自聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚醯胺、聚酯、聚碳酸酯者。

23. 一種成形體，係使申請專利範圍第 20 至 22 項中任一項之有機聚合物組成物成形而得者。

24. 如申請專利範圍第 23 項之成形體，其中，成形體為選自纖維、絲、薄膜、帶狀物、片狀物、中空體、多層構造體者。

25. 一種具備申請專利範圍第 23 或 24 項之成形體的物品，其係至少一種選自內外裝建材、機械、車輛內外裝材、玻璃製品、家電製品、農業資材、電子機器、工具、食器、浴室用品、廁所用品、家具、衣類、織布、不織布、布製品、革製品、紙製品、運動用品、被褥、容器、眼鏡、廣告板、配管、配線、金屬零件、衛生資材、汽車用品、帳棚等室外用品、長襪、襪子、手套、口罩及汗衫所成組群之物品。

26. 一種化妝料，係含有申請專利範圍第 1 至 19 項中任一項之含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末。

陸、(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：
無

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

(此處由本局於收
文時黏貼條碼)

發明專利說明書

92年9月9日

749088

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92115283

※申請日期：92年06月05日

※IPC分類：C09C 1/04, 3/06, C08K 3/10

壹、發明名稱：

(中) 含有被覆二氧化矽之氧化鋅粉末、含其之有機聚合物組成物及其成形品

(外) シリカ被覆酸化亜鉛含有粉末、それを含有する有機重合体組成物
およびその成形品

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 昭和電工股份有限公司

(外) 昭和電工株式会社

代表人：(中) 1. 大橋光夫

(外)

地 址：(中) 日本國東京都港區芝大門一丁目一三番九號

(外)

國籍：(中英) 日本 JAPAN

參、發明人：(共 3 人)

1. 姓 名：(中) 田中淳

(外) 田中淳

地 址：(中) 日本國千葉縣千葉市綠區大野台一——一 昭和電工股份有限公司 研究開發中心內

(外) 日本国千葉県千葉市緑区大野台1-1-1 昭和電工株式会社
研究開発センター内

2. 姓 名：(中) 石井伸晃

(外) 石井伸晃

地 址：(中) 日本國神奈川縣川崎市川崎區大川町五—— 昭和電工股份有限公司 研究開發中心內

(外) 日本国神奈川県川崎市川崎区大川町5-1 昭和電工株式会社
研究開発センター内

3. 姓 名：(中) 青柳輝

(外) 青柳輝

地 址：(中) 日本國神奈川縣川崎市川崎區大川町六—— 昭和電工株式会社

特殊化学品事業部 生産・技術統括部内
(外) _____

肆、聲明事項:

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權:

【格式請依: 受理國家(地區); 申請日; 申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2002/06/05 ; 2002-164865 ☒ 有主張優先權

2. 日本 ; 2003/06/02 ; 2003-156476 ☒ 有主張優先權