

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2009 年 5 月 22 日 (22.05.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/063702 A1

- (51) 国際特許分類:
C09C 1/04 (2006.01) C09C 3/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/067709
- (22) 国際出願日: 2008 年 9 月 30 日 (30.09.2008)
- (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 2007-296194
2007 年 11 月 15 日 (15.11.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友金属鉱山株式会社 (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058716 東京都港区新橋 5 丁目 1 番 3 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): 矢吹 佳世 (YABUKI, Kayo) [JP/JP]; 〒2720835 千葉県市川市中国分 3 丁目 1 番 5 号 住友金属鉱山株式会社 市川研究所内 Chiba (JP). 東福 淳司 (TOFUKU, Atsushi) [JP/JP]; 〒2720835 千葉県市川市中国分 3 丁目 1 番 5 号 住友金属鉱山株式会社 市川研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 阿仁屋節雄, 外 (ANIYA, Setuo et al.); 〒1020072 東京都千代田区飯田橋 4 丁目 6 番 1 号 2 1 東和ビル 3 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, 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, ST, 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 FINE PARTICLES OF SURFACE TREATED ZINC OXIDE, FINE PARTICLES OF SURFACE TREATED ZINC OXIDE, DISPERSION LIQUID AND DISPERSION SOLID OF THE FINE PARTICLES OF SURFACE TREATED ZINC OXIDE, AND BASE MATERIAL COATED WITH FINE PARTICLES OF ZINC OXIDE

(54) 発明の名称: 表面処理酸化亜鉛微粒子の製造方法、表面処理酸化亜鉛微粒子、その分散液体および分散固体、並びに酸化亜鉛微粒子被覆基材

(57) Abstract: This invention provides fine particles of surface treated zinc oxide, which has high transparency in a visible light region and high shielding properties in an ultraviolet region and has inactivated photocatalytic activity, and a dispersion of the fine particles of surface treated zinc oxide. The fine particles of surface treated zinc oxide are produced by a first step of mixing a dispersion liquid of fine particles of zinc oxide dispersed in a solvent with a silane compound to give a mixed liquid and heating the mixed liquid to dryness, and a second step of disintegrating the material heated to dryness to produce fine particles of surface treated zinc oxide.

(57) 要約: 可視光領域での高透明性、紫外領域での高遮蔽性を有し、かつ、光触媒活性が不活化されている表面処理された酸化亜鉛微粒子と、その分散体とを提供する。酸化亜鉛微粒子を溶媒に分散した分散液と、シラン化合物とを混合して混合液を得、当該混合液を加熱処理して乾固させて、乾固体を製造する第一工程と、当該乾固体を解砕して、表面処理酸化亜鉛微粒子を製造する第二工程とを経て、表面処理酸化亜鉛微粒子を製造する。

WO 2009/063702 A1

明 細 書

表面処理酸化亜鉛微粒子の製造方法、表面処理酸化亜鉛微粒子、その分散液体および分散固体、並びに酸化亜鉛微粒子被覆基材

技術分野

[0001] 本発明は、可視光領域での高透明性、紫外領域での高遮蔽性を発揮する酸化亜鉛微粒子であって、当該微粒子の表面が所定の被膜で被覆され、光触媒活性が不活化された表面処理酸化亜鉛微粒子の製造方法、表面処理酸化亜鉛微粒子およびその分散液、その分散体に関する。

背景技術

[0002] 紫外線吸収剤には、有機系紫外線吸収剤と無機系紫外線吸収剤とがあり、いずれも紫外線遮蔽材料などに用いられている。

まず、有機系紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系やベンゾフェノン系などが知られている。しかし、これらの有機系紫外線吸収剤は、有機物であるために、紫外線照射を受けると劣化する問題があり、さらに経時変化で、塗膜および成形品の表面にブリードアウトする等の問題があった。

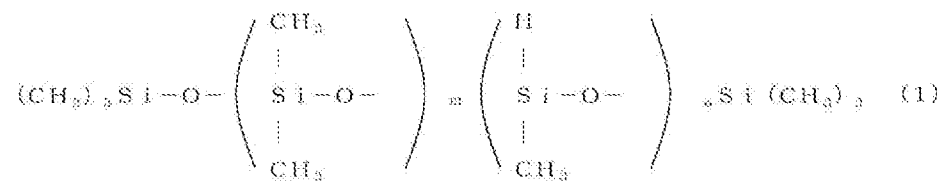
一方、無機紫外線吸収剤としては、酸化亜鉛粒子が知られている。酸化亜鉛粒子は、微細化することで粒子の散乱効果が小さくなり、可視光領域は透過するが、紫外領域は吸収するという光学的特性を発揮する。しかし、酸化亜鉛粒子は、紫外線によって電子が励起され、発生した正孔とともに酸化還元反応を引き起こす光触媒作用も持っている。この光触媒作用の為、接触している有機物を分解し、化粧品等では安定性を欠き、窓など用いる紫外線遮蔽材料においては、充填物やフィルムを構成する有機物が劣化させてしまい、結果的に耐候性に劣る問題があった。

[0003] そのため、酸化亜鉛粒子を無機紫外線吸収剤として樹脂等に添加する場合には、当該酸化亜鉛の光触媒作用を抑制する必要がある。

そこで、酸化亜鉛粒子の光触媒作用を抑制するために、シランカップリング剤をはじめとする加水分解性シランモノマーや、特許文献1に開示されるような反応性シリコンオイルの一種であるメチルヒドロジェンポリシロキサン：式(1)等を用い、酸化

亜鉛粒子表面上にポリシロキサン被膜を形成させる方法が考えられる。

- [0004] 例えば、化粧品等に用いられるポリシロキサン被膜を形成した酸化亜鉛粒子は、酸化亜鉛粒子粉末と反応性シリコンオイルとを直接混合するか、または、一旦、酸化亜鉛粒子粉末を溶媒に分散し、この分散液と反応性シリコンオイルとを混合し、溶媒を除去後、加熱乾燥することで得られる。また、窓などに用られる紫外線遮蔽材料では、製品基材に対して高い透明性を付与する必要がある。そこで、上述の方法により得られたポリシロキサン被膜を形成した酸化亜鉛粒子粉末を、媒体攪拌ミル等を用いて解砕し、ポリシロキサン被膜を形成した酸化亜鉛粒子の分散液等とする。



- [0005] 特許文献1:特開2002-362925

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0006] しかし、本発明者らの検討の結果、以下の問題点が明らかとなった。

加水分解性シランモノマーを用いて被膜を形成する場合、ゾルゲル法により、これを加水分解、重縮合反応させることで、酸化亜鉛粒子上にポリシロキサン被膜が形成される。ところが、加水分解反応を速やかに進行させるためには、塩酸や硝酸等の酸触媒、または、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア等のアルカリ触媒と、水を必要とするため、反応過程でのpH変動により酸化亜鉛粒子が凝集しやすく、当該凝集した酸化亜鉛粒子においては、個々の酸化亜鉛粒子に対してシランモノマーが均等に接触しにくいという問題がある。

加えて、反応の過程で余剰のシランモノマー同士の縮合が起りやすく、生成オリゴマーが複数の微粒子にまたがって反応するため、溶媒除去・乾燥時に、シリカ成分を介在した粗大かつ強固な凝結クラスターが形成されやすいという問題がおこる。

また、形成された被膜の機械的強度が低く、解砕・分散処理等の後工程における被膜ダメージが大きいため、結果として、酸化亜鉛粒子表面が部分的に露出するな

どし、再現性のある効果を得ることが困難であるという問題がある。

[0007] 一方、反応性シリコンオイルは、直鎖状のポリシロキサンを主鎖とし、その側鎖および両末端の一部が反応基に置換されている構造を有している。反応性シリコンオイルは、高分子量体であるため、酸化亜鉛粒子表面に対して濡れ易く、Si-H等の高活性基を安定な状態で導入できるため、個々の粒子表面に対する反応性が高いというメリットがある。しかし、反応性シリコンオイルは、直列長鎖状であるが故に、立体因子の影響が大きく、分子内に存在する反応基の含有率が低いため自己縮合しにくい。また、造膜性が低い(ポリマー同士の三次元的な接合を形成しにくい)ため、解砕処理時の被膜ダメージにより酸化亜鉛粒子表面が部分的に露出するなど、得られる被膜の安定性や機械的強度が低い等の問題があった。

[0008] 本発明は、このような状況の下に成されたものであり、可視光領域での高透明性、紫外領域での高遮蔽性を有し、かつ、光触媒活性が不活化されている表面処理された酸化亜鉛微粒子と、その分散体とを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 前記目的を達成するために本発明者らは、以下に記載する、表面がシラン化合物で処理された酸化亜鉛微粒子(本発明において、「表面処理酸化亜鉛微粒子」と記載する場合がある。)およびその分散体を採用し、本発明を完成するに至った。

[0010] すなわち、上述の課題を解決するための第1の発明は、

表面処理酸化亜鉛微粒子の製造方法であって、

酸化亜鉛微粒子を溶媒に分散した分散液と、ポリシロキサン結合を有し、かつ、少なくとも1つ以上の珪素原子が、シラノール基(Si-OH)、および/または、アルコキシシリル基(Si-OR、但し、Rはアルキル基)を有しているシリコンレジンを混合して、当該酸化亜鉛微粒子の表面に当該シリコンレジンを吸着した表面処理酸化亜鉛微粒子前駆体と前記溶媒を含む混合液を得、当該混合液を加熱処理し乾固させて、乾固体を製造する第一工程と、

当該乾固体を解砕して、表面処理酸化亜鉛微粒子を製造する第二工程とを、備えることを特徴とする表面処理酸化亜鉛微粒子の製造方法である。

[0011] 第2の発明は、

前記加熱処理の温度が、200℃以下であることを特徴とする請求項1に記載の表面処理酸化亜鉛微粒子の製造方法である。

[0012] 第3の発明は、

表面処理酸化亜鉛微粒子であって、第1または第2の発明のいずれかに記載の表面処理酸化亜鉛微粒子前駆体を経てさらに乾固体を経たことを特徴とする表面処理酸化亜鉛微粒子である。

[0013] 第4の発明は

光触媒活性が不活化されていることを特徴とする第3の発明に記載の表面処理酸化亜鉛微粒子である。

[0014] 第5の発明は、

粒子径が、1～800nmであることを特徴とする第3または第4の発明のいずれかに記載の表面処理酸化亜鉛微粒子である。

[0015] 第6の発明は、

前記シラン化合物の分子量が、100～100000であることを特徴とする第3から第5の発明のいずれかに記載の表面処理酸化亜鉛微粒子である。

[0016] 第7の発明は、

前記酸化亜鉛微粒子100質量部に対して、前記シリコーンレジンを5～200質量部含むことを特徴とする第3から第6の発明のいずれかに記載の表面処理酸化亜鉛微粒子である。

[0017] 第8の発明は、

第3から第7の発明のいずれかに記載の表面処理酸化亜鉛微粒子が、液体媒質中に分散していることを特徴とする酸化亜鉛微粒子分散液である。

[0018] 第9の発明は、

前記液体媒質が、樹脂を含有することを特徴とする第8の発明に記載の酸化亜鉛微粒子分散液である。

[0019] 第10の発明は、

前記液体媒質が、有機溶媒であることを特徴とする第8または第9の発明のいずれかに記載の酸化亜鉛微粒子分散液である。

[0020] 第11の発明は、

第3から第7の発明のいずれかに記載の表面処理酸化亜鉛微粒子が、固体媒質中に分散していることを特徴とする酸化亜鉛微粒子分散体である。

[0021] 第12の発明は、

前記固体媒質が、樹脂またはガラスのいずれかであることを特徴とする第11の発明に記載の酸化亜鉛微粒子分散体である。

[0022] 第13の発明は、

前記固体媒質が、厚さ $0.1\mu\text{m}$ ～50mmのフィルムまたはボードであることを特徴とする第11または第12のいずれかの発明に記載の酸化亜鉛微粒子分散体である。

[0023] 第14の発明は、

第3から第7の発明のいずれかに記載される表面処理酸化亜鉛微粒子が、前記固体媒質に分散しており、当該固体媒質が粉末であることを特徴とする酸化亜鉛微粒子分散体粉末である。

[0024] 第15の発明は、

基材表面に、第3から第7のいずれかの発明に記載の表面処理酸化亜鉛微粒子を含有する被膜が設けられていることを特徴とする酸化亜鉛微粒子被覆基材である。

[0025] 第16の発明は、

前記表面処理酸化亜鉛微粒子を含有する被膜が、前記表面処理酸化亜鉛微粒子のみで構成されていることを特徴とする第15の発明に記載の酸化亜鉛微粒子被覆基材である。

[0026] 第17の発明は、

前記表面処理酸化亜鉛微粒子を含有する被膜が、前記表面処理酸化亜鉛微粒子と、樹脂またはガラスとを、含むことを特徴とする第15の発明に記載の酸化亜鉛微粒子被覆基材である。

発明の効果

[0027] 本発明に係る表面処理酸化亜鉛微粒子は、紫外線遮蔽能を有する無機微粒子であり、可視光領域での高透明性と紫外領域での高遮蔽性を有するものである。さらに、シラン化合物が酸化亜鉛微粒子表面に被覆されることにより、当該酸化亜鉛微粒

子表面の光触媒活性が不活化され、本発明に係る酸化亜鉛微粒子被覆基材、酸化亜鉛微粒子分散液、酸化亜鉛微粒子分散体とも、優れた可視光透明性と紫外線遮蔽性を有する上に、触媒活性に対する高い抑制効果を有するものである。

発明を実施するための最良の形態

[0028] 以下、(1)酸化亜鉛微粒子の製造方法、(2)表面処理酸化亜鉛微粒子とその製造方法、(3)酸化亜鉛微粒子分散液、(4)酸化亜鉛微粒子分散体、(5)酸化亜鉛微粒子被覆基材の順で、各々について具体的に説明する。

[0029] (1)酸化亜鉛微粒子の製造方法

酸化亜鉛微粒子の製造方法について、製造方法例をあげて説明する。

亜鉛水溶液とアルカリ性水溶液とから沈殿物を生成させ、これを熟成し、当該沈殿物をアルコールで湿潤させて乾燥を開始し酸化亜鉛微粒子前駆体を得る。次に、当該酸化亜鉛微粒子前駆体を焼成して酸化亜鉛微粒子とする製造方法がある。

[0030] ここで、亜鉛水溶液を調製するための亜鉛化合物は特に限定されるものでなく、例えば硝酸亜鉛、塩化亜鉛、酢酸亜鉛、硫酸亜鉛などが挙げられるが、不純物除去の容易さから硝酸塩が好ましい。

一方、アルカリ性水溶液も、特に限定されず、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸水素アンモニウム、アンモニア等の水溶液が挙げられる。当該アルカリ性水溶液中における水酸化ナトリウム等のアルカリ濃度は、亜鉛化合物が水酸化物となるに必要な化学当量の1.0～1.5倍過剰量とするのが好ましい。化学当量以上のアルカリとすれば、投入した亜鉛化合物が反応出来るためであり、1.5倍過剰量以下であれば、残留アルカリの除去の洗浄時間が長くないからである。

[0031] 次に、沈殿物の生成、熟成について説明する。

沈殿物の生成は、連続的に攪拌されているアルカリ性水溶液へ、亜鉛化合物の水溶液を滴下することで行う。アルカリ性水溶液へ、亜鉛化合物の水溶液を滴下することにより、瞬時に過飽和度に到達して沈殿が生成することから、均一な粒径の炭酸亜鉛および水酸化炭酸亜鉛の微粒子の沈殿物が得られる。亜鉛化合物の水溶液へ、アルカリ性溶液を滴下しても、亜鉛化合物の溶液とアルカリ性溶液とを並行滴下しても、上述のような粒子サイズが揃った炭酸亜鉛および水酸化炭酸亜鉛の微粒子の沈

殿物を得ることは困難である。

[0032] 沈殿物の生成時におけるアルカリ性水溶液温度は、特に限定されないが、50℃以下、好ましくは室温である。アルカリ性水溶液の温度の下限は、定められないが、低すぎると新たに冷却装置などが必要になってくることからそのような装置を要しない温度とすることが好ましい。アルカリ性水溶液への亜鉛化合物水溶液の滴下時間は、生産性の観点から30分間未満、好ましくは20分間以下、さらに好ましくは10分間以下とする。滴下完了後、系内の均一化を図るために、継続的に攪拌して熟成を行う。熟成の温度は沈殿生成時の温度と同温とする。また、継続的に攪拌する時間は特に限定されないが、生産性の観点から30分間以下、好ましくは15分間以下である。

[0033] 前記熟成後に得られた沈殿物は、デカンテーションによって洗浄するが、洗浄液の導電率が1mS/cm以下になるまで十分洗浄する。これは、微粒子中に残留する塩素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、酢酸イオンなどの不純物が少なければ、所望とする紫外線遮蔽特性が得られるためである。従って、当該洗浄後の上澄み液の導電率が、1mS/cm以下(残留不純物量1.5%以下に相当する。)となるまで十分洗浄することが好ましい。

[0034] 次に、洗浄した沈殿物をアルコール溶液で湿潤処理して湿潤処理物とし、その後、当該湿潤処理物を乾燥することによって酸化亜鉛微粒子前駆体を得る。そして、当該酸化亜鉛微粒子前駆体を乾燥して酸化亜鉛微粒子を得る。当該湿潤処理を行うことで、乾燥後の酸化亜鉛微粒子前駆体の凝集を回避できる。

当該アルコール溶液のアルコール濃度は、50質量%以上であることが好ましい。アルコール濃度が50質量%以上であれば、酸化亜鉛微粒子が強凝集体となることを回避でき、優れた分散性を発揮するからである。

湿潤処理で用いられるアルコール溶液について説明する。当該アルコール溶液に用いられるアルコールは特に限定されないが、水に溶解し、沸点100℃以下のアルコールが好ましい。例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、tert-ブチルアルコールが挙げられる。

[0035] 湿潤処理について説明する。当該湿潤処理は、濾過洗浄された沈殿物をアルコール溶液中へ投入して攪拌すればよく、このときの時間や攪拌速度は処理量に応じて

適宜選択すればよい。当該沈殿物をアルコール溶液中に投入する際のアルコール溶液量は、当該沈殿物が容易に攪拌できて流動性を確保できる液量があれば良い。攪拌時間や攪拌速度は、上述した濾過洗浄時に一部凝集した部分を含む沈殿物が、アルコール溶液中において、当該凝集部分が解消するまで均一に混合されることを条件に適宜選択される。

[0036] また、湿潤処理の際、温度は通常室温下で行えば良いが、必要に応じて、アルコールが蒸発して失われない程度に加温しながら行うことも可能である。好ましくは、アルコールの沸点以下の温度で加熱することで、湿潤処理中におけるアルコールの消失を回避でき、湿潤処理の効果がなくなることを回避できる。湿潤処理中にアルコールの存在が保たれることで、湿潤処理の効果が得られ、乾燥後には沈殿物が強凝集体とならないので、好ましい。

[0037] 当該湿潤処理物の乾燥について説明する。乾燥温度や時間の乾燥条件は、特に限定されるものではなく、湿潤処理物がアルコールに湿潤した状態で加熱乾燥を開始すればよい。当該湿潤処理後であれば、加熱乾燥を行っても、沈殿物が強凝集体となることはないので、湿潤処理物の処理量や処理装置などにより乾燥条件を適宜選択すれば良い。

[0038] 当該乾燥処理により、湿潤処理を受けた酸化亜鉛微粒子前駆体を得た。当該前駆体は、 ZnCO_3 と $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ との混合相であり、かつ $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ の(200)XRDピーク強度に対する ZnCO_3 の(104)XRDピーク強度との比が0.9以上である。特に、 $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ の(200)XRDピーク強度に対する ZnCO_3 の(104)XRDピーク強度との比が、0.9以上あることで、焼成した後の酸化亜鉛微粒子の結晶子径、比表面積および平均粒子径において満足する値が得られ、当該酸化亜鉛微粒子を用いて製造される紫外線遮蔽体は、所望とする光学特性を発揮する。

[0039] 一方、前記湿潤処理で用いられるアルコール溶液として、必要に応じて、Si、Al、Zr、Tiから選択された1種以上の元素を酸化物換算で0重量%を超え、15重量%以下含有させたアルコール溶液を用いても良い。当該アルコール溶液の好ましい例は、前記と同様である。当該構成をとった場合、Si、Al、Zr、Tiの化合物は、亜鉛化合物溶液を滴下して生成された ZnCO_3 と $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ との間に独立して散在し

ており、加熱処理して生成する酸化亜鉛の粒成長を抑制することができる。そして、これらの元素の酸化物換算での含有量が15重量%以下であれば、これらの元素の化合物を添加したことに起因する相対的な酸化亜鉛の含有量割合の減少を回避できるので、紫外線遮蔽特性が保たれ、かつ隠蔽力が保たれる。

[0040] 乾燥処理された酸化亜鉛前駆体には、紫外線遮蔽特性や隠蔽力を向上させるために焼成を施す。当該焼成は、大気中、窒素、アルゴン、ヘリウムなどの不活性ガス中、前記不活性ガスと水素などの還元性ガスとの混合ガス中、のいずれかの雰囲気下で行なう。このときの処理温度は、所望とする紫外線遮蔽特性の観点から下限は350℃以上、上限は500℃以下が好ましい。このときの処理時間は、酸化亜鉛前駆体の処理量や焼成温度に応じて適宜選択すればよい。

[0041] 以上説明した、酸化亜鉛微粒子の製造方法例によれば、結晶子径が16nm～20nmであり、比表面積が $25\text{m}^2/\text{g}$ ～ $55\text{m}^2/\text{g}$ 未満で、かつ平均粒子径が19nm～41nmである酸化亜鉛微粒子が得られる。但し、平均粒子径とは、 $d = 6 / (\rho \cdot S)$ (d ; 粒子径、 ρ ; 真密度、 S ; 比表面積) から求めた値である。

[0042] (2) 表面処理酸化亜鉛微粒子とその製造方法

本発明に係る表面処理酸化亜鉛微粒子は、酸化亜鉛微粒子の表面をシリコーンレジンで被覆することで得られる。以下、本発明に係る表面処理酸化亜鉛微粒子の製造方法について説明する。

本発明に係る表面処理酸化亜鉛微粒子の製造方法は、第一工程と第二工程とからなる。

[0043] 第一工程は、酸化亜鉛微粒子を適宜な溶媒中に分散させた分散液と、シリコーンレジンとを混合して当該酸化亜鉛微粒子の表面に当該シリコーンレジン进行吸着した前駆体と前記溶媒を含む混合液を得、当該混合液を加熱処理して乾固体を得る工程である。つまり、当該酸化亜鉛微粒子の分散液にシリコーンレジン进行添加し、混合攪拌を行うことで、酸化亜鉛微粒子の表面がシリコーンレジンで被覆された表面処理酸化亜鉛微粒子前駆体となる。当該混合液から溶媒を適宜除去し、加熱処理を行うことで乾固体を得る。溶媒の除去と加熱処理とは同時に行っても構わない。当該加熱処理を行うことで、酸化亜鉛微粒子を被覆しているシリコーンレジン被膜の安定性

を高めることができる。なお、乾固体は表面処理酸化亜鉛微粒子の二次粒子である。

[0044] 第一工程では、酸化亜鉛微粒子を適宜な溶媒中に分散させて単分散の状態を維持することが好ましい。単分散状態を維持することが好ましいのは、酸化亜鉛微粒子同士が凝集してしまった場合、当該凝集した酸化亜鉛微粒子にシラン化合物で被覆を行っても、後述する第二工程の解砕処理工程を経た後に、シリコーンレジン被膜を有しない酸化亜鉛微粒子面が露出するため、当該露出部分での光触媒活性を抑制出来ないという事態を防ぐためである。

[0045] 第二工程は、第一工程で得られた乾固体を解砕して、表面処理酸化亜鉛微粉末を得る工程である。すなわち、第二工程は、第一工程で得られた表面処理酸化亜鉛微粒子の二次粒子である乾固体を解砕して、一次粒子を得る工程である。当該表面処理酸化亜鉛微粒子の表面処理が傷つかないように、乾式または湿式で解砕処理することは、後述する酸化亜鉛微粒子において鮮明な透明性を得るために重要な工程である。解砕には、公知の解砕装置を使用することができ、例えばボールミル、ジェットミル、媒体攪拌ミル等が挙げられる。

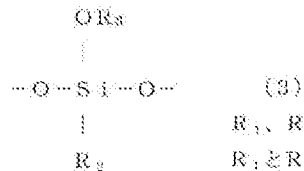
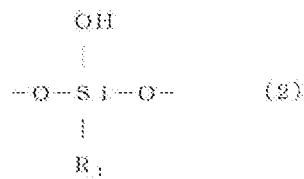
この工程でも、表面処理酸化亜鉛微粒子が凝集しないことが好ましい。この段階で表面処理酸化亜鉛微粒子が凝集すると、幾何学散乱もしくは回折散乱によって可視光領域(波長400～780nm)を散乱して曇りガラスのようになり、透明性(ヘイズ)等に影響が出るからである。よって、表面処理酸化亜鉛微粒子表面の被膜に剥離等のダメージを与えないよう適度な条件を選定する必要がある。前記工程を経ることにより、本発明に係る表面処理酸化亜鉛微粒子を得ることができる。

[0046] 本発明に係るシリコーンレジンとは、3次元化したシロキサン結合を主骨格とし、次式(2)、(3)に示すように、一部の分子末端がアルコキシシリル基(Si-OR)および／またはシラノール基(Si-OH)で封鎖され、メチル基および／またはフェニル基を有機置換基とする高分子量体であることが望ましい。

すなわち、当該シリコーンレジンとは、3次元化したシロキサン結合を構成する珪素原子の一部がOR基および／またはOH基を有し、さらに、当該シリコーンレジン分子の最も外側を構成する珪素原子の一部も、OR基および／またはOH基を有するので、当該シリコーンレジン分子の外側に向いたOR基および／またはOH基を有するので

ある。

[0047]



R_1 、 R_2 は、アルキル基またはフェニル基である。

R_1 と R_2 とは、互いに同じ基であっても、異なった基であってもよい。

R_3 は、アルキル基である。

[0048] 当該シリコーンレジン、反応性シリコーンオイルよりもはるかに多くのアルコキシシリル基やシラノール基を分子内に含有している。このため、自己縮合性が高いことから造膜性に優れ、かつ、加水分解性シランモノマーのように、加水分解・重縮合反応を促すための酸性(または塩基性)触媒や水を添加する必要がない。従って、表面処理の過程において系のpH変動が小さく、酸化亜鉛微粒子の分散性を損なわない。この結果、個々の酸化亜鉛粒子表面に対して、均一かつ再現性の高い被覆処理が可能となる。さらに、当該シリコーンレジン、分子内に、有機基としてメチル基やフェニル基を導入することで、硬化被膜に対して柔軟性を付与でき、被膜の機械的強度を高めることができ、解砕・分散処理等の第二工程における被膜ダメージが抑制される。この結果、酸化亜鉛微粒子の光触媒活性の不活化において、当該シリコーンレジン被膜は、優れた表面処理効果を発揮することができる。

[0049] ここで光触媒活性を不活化するとは、媒質(例えば紫外線硬化樹脂)中に分散した表面処理酸化亜鉛微粒子が、自らの光触媒作用を抑制されることにより、媒質を劣化させず、ヘイズ値を上昇させないことを言う。本発明者らの検討によると、当該表面処理酸化亜鉛微粒子と紫外線硬化樹脂との割合を $\text{ZnO}:\text{紫外線硬化樹脂}=1:4.3$ とし、得られた分散固体の紫外線透過率が20%以内の時、紫外線照射量が $150\text{mW}/\text{cm}^2$ 以下におけるSUV照射20時間における、当該分散固体のヘイズ値の上昇が5%以下に抑えられていれば、光触媒活性が不活化されていると言える。

[0050] 上記のSUV照射20時間におけるヘイズ値の上昇について、当該シリコーンレジンを用いた表面処理酸化亜鉛微粒子と、従来の技術に係るハイドロジェンポリシロキサ

ンを用い、第一工程と第二工程とを経て得られる酸化亜鉛微粒子とを比較すると、当該シリコーンレジンを用いた場合のヘイズ値の上昇は5%以下に抑えられるが、水素化シリコーンポリシロキサンを用いた場合は5%を超える。このことは、当該シリコーンレジンを用いて得られた表面処理酸化亜鉛微粒子においては、第一工程の混合や加熱処理、第二工程の解砕処理を経ても表面処理効果が保たれていることを示している。これに対し、水素化シリコーンポリシロキサンを用いた場合は、第一工程および第二工程を経ることで、表面処理効果が失われることを示している。

[0051] なお、分散固体における酸化亜鉛微粒子は、粒子が微細化するほど光触媒活性が高くなり、光触媒作用により、媒質を劣化させ、粒子と媒質との界面で散乱が発生する。その為、分散固体におけるヘイズ値が上昇する。ところが、表面処理酸化亜鉛微粒子は、光触媒活性を不活化することで、分散固体等のヘイズ値の上昇を抑制することができ、結果、耐候性に優れた分散固体等を得ることが出来る。

[0052] 当該酸化亜鉛微粒子の分散方法は、微粒子が均一に溶媒中に分散するのであれば、いかなる方法でもよく、例えば、媒体攪拌ミル、ボールミル、サンドミル、超音波分散などの方法がある。

分散液の溶媒は、特に限定されるものではなく、例えば、水、アルコール、エーテル、エステル、ケトン、芳香族化合物などの一般的な、溶媒、有機溶媒の各種が使用可能である。

溶媒の除去方法としては、蒸発法の他に、フィルタープレス法、限界ろ過法、遠心分離法等、周知の方法が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0053] 本発明の表面処理酸化亜鉛微粒子は、紫外線遮蔽製品の原料として、表面処理酸化亜鉛微粒子のまま、または、液体媒質もしくは固体媒質に分散された状態で用いることができる。

加熱処理温度は、200℃以下が好ましく、150℃以下が特に好ましい。温度が高すぎると、表面処理剤中に導入された有機基(メチル基および/またはフェニル基)が熱分解により脱離するため、被膜の機械的強度が低下する。下限温度、加熱時間、加熱雰囲気(真空を含む)は、溶媒が蒸発するのであればよく、特に限定されない。

[0054] 当該シリコーンレジンの分子量は、好ましくは100~100,000、より好ましくは500

～10000である。分子量が100以上あれば期待する効果が得られ、100,000以下であれば、粘性が高くなり過ぎず、酸化亜鉛微粒子の分散性が阻害されるのを回避出来る。

[0055] 当該シリコーンレジン含有量は、前記酸化亜鉛微粒子100質量部に対して5質量部～200質量部であることが好ましい。更に好ましくは、10質量部～100質量部である。当該シリコーンレジン含有量が5質量部以上あれば表面を被覆する効果が得られ、光触媒活性の抑制効果が十分に発揮され、分散効果も十分に発揮される。また、当該シリコーンレジン含有量が200質量部以下であれば、酸化亜鉛微粒子に対する吸着量を所定量以下にすることが出来る。酸化亜鉛微粒子に対する吸着量を所定量以下にすることで、処理液中での分散効果が飽和状態となることを回避し、コスト的にも有利となるばかりか、溶媒除去時に表面処理剤である当該シラン化合物を介して酸化亜鉛微粒子同士が造粒しやすくなるのを回避出来るため、良好な透明性が得られるとともに、解砕処理時間の延長も回避出来るので、この観点からもコスト的に有利となる。

[0056] 表面処理酸化亜鉛微粒子の粒子径は、その使用目的によって、適宜選択することができる。透明性を保持したまま紫外線の効率良い遮蔽を行う場合は、800nm以下の粒子径を有していることが好ましい。本発明に使用される表面処理酸化亜鉛微粒子の粒子径が800nm以下の場合、散乱による光を遮蔽現象を回避出来る。微粒子の粒子径が小さければ、幾何学散乱もしくは回折散乱により波長400～780nmの光を散乱して、当該微粒子を分散した分散固体等が、曇りガラスのようになり、鮮明な透明性を失うのを回避出来るからである。特に可視光領域の透明性を重視する場合、粒子径は200nm以下がよく、好ましくは100nm以下である。これは、粒子径が200nm以下になると、前記散乱が低減してミー散乱もしくはレイリー散乱領域になるからである。特に、レイリー散乱領域まで粒子径が減少すると、散乱光は分散粒子径の6乗に反比例して低減するため、粒子径の減少に伴い散乱が低減し透明性が向上する。従って、粒子径が100nm以下になると、散乱光は非常に少なくなり好ましい。

一方、1nm以上であれば工業的な製造は容易である。

[0057] (3)酸化亜鉛微粒子分散液

本発明に係る酸化亜鉛微粒子分散液は、表面処理酸化亜鉛微粒子が液体媒質中に分散しているものである。液体媒質としては、アルコール、エーテル、エステル、ケトン、芳香族化合物等の有機溶媒、または水を用いることができる。さらに、当該液体媒質にバインダー樹脂を含有させることもできる。ここで液体媒質がバインダー樹脂を含有するとは、バインダー樹脂を溶解させた液体媒質や、ラテックス等の様にバインダー樹脂を分散させた液体媒質のことである。バインダー樹脂には、スチレン樹脂、アクリル樹脂、セルロース誘導体、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂等を適宜使用することができる。また、公知の紫外線硬化樹脂や分散剤、消泡剤を添加しても良い。

[0058] 酸化亜鉛微粒子分散液体を得るには、当該表面処理酸化亜鉛微粒子を、液体媒質に分散すればよく、媒体攪拌ミル、ボールミル、サンドミル、超音波分散等の公知の方法を用いることができる。さらに、上述した表面処理酸化亜鉛微粒子を解砕する第二工程において、所望の液体媒質を加え、湿式で解砕を行うことでも、表面処理酸化亜鉛微粒子が液体媒質に分散された酸化亜鉛微粒子分散液を得ることができる。

[0059] (4)酸化亜鉛微粒子分散体

本発明に係る酸化亜鉛微粒子分散体は、表面処理酸化亜鉛微粒子が固体媒質中に分散しているものである。酸化亜鉛微粒子分散体は、バルク体とすることもできるし、当該バルク体を、公知の機械式粉碎方法や、熔融し噴霧して急冷する方法等で粉末化し、酸化亜鉛微粒子分散体粉末とすることもできる。この場合、当該酸化亜鉛微粒子分散体粉末の粒子径は、次工程で加工するのに適した粒子径を適宜選ぶことができる。

[0060] 固体媒質には、樹脂またはガラス等を用いることができる。樹脂としては、フッ素樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリカーボネート樹脂、オレフィン樹脂、スチレン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、セルロース誘導体、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂やフェノール樹脂等を適宜使用することができる。ガラスは、公知のゾルゲル法等で得ることができる。

[0061] 酸化亜鉛微粒子分散体の製造方法は、表面処理酸化亜鉛微粉末を、樹脂等へ、ロール混練など公知の方法で練り込む方法、表面処理酸化亜鉛微粒子分散液と樹脂とを混練する方法、バインダー樹脂を含有する酸化亜鉛微粒子分散液中の液体媒質を除去する方法がある。

また、酸化亜鉛微粒子分散体に、分散剤や可塑剤など公知のプラスチック添加剤を加えることも可能である。さらに、前記プラスチック添加剤や前記樹脂のガラス転移点を適宜選択することで、粘着性を有する酸化亜鉛分散体も得ることができる。

酸化亜鉛微粒子分散体をマスターバッチとして、適宜な液体溶媒に溶解させたり、樹脂ペレット等と混練することで、容易に、液状または固形状の酸化亜鉛微粒子分散体を製造することが出来る。

[0062] 酸化亜鉛微粒子分散体を、厚さ $0.1\mu\text{m}$ ～50mmのフィルムまたはボードとしてもよい。

表面処理酸化亜鉛微粒子と樹脂とを、当該樹脂の融点付近の温度(200～300℃前後)で加熱混合して練り込み、ペレット化し、各方式でフィルムやボードを形成することも可能である。例えば、押し出し成形法、インフレーション成形法、溶液流延法、キャスト法等により形成可能である。この時のフィルムやボードの厚さは、使用目的によって適宜設定すればよい。表面処理酸化亜鉛微粒子の配合量は、基材の厚さや必要とされる光学特性、機械特性に応じて可変であるが、樹脂100質量部に対して50質量部以下が好ましい。

表面処理酸化亜鉛微粒子の配合量が50重量部以下であれば、樹脂マトリクス中での微粒子同士が造粒を回避出来るので、良好な透明性を保つことが出来る。また、表面処理酸化亜鉛微粒子の投入量も制御出来るのでコスト的にも有利だからである。

[0063] 当該フィルムやボードの母体樹脂は特に限定されず、用途に合わせて選択可能であるが、フッ素樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリカーボネート樹脂、オレフィン樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂等が好ましい例として挙げられる。耐候性を考慮するとフッ素樹脂が有効である。

[0064] (5)酸化亜鉛微粒子被覆基材

酸化亜鉛微粒子被覆基材は、基材表面に、表面処理酸化亜鉛微粒子を含有する被膜が形成されていることを特徴としている。酸化亜鉛微粒子被覆基材面に形成される被膜は、表面処理酸化亜鉛微粒子のみで構成される場合や、樹脂又はガラスと当該表面処理酸化亜鉛微粒子を含む場合がある。ここで、当該樹脂とは、酸化亜鉛微粒子分散液中の前記バインダー樹脂や、酸化亜鉛分散体中の固体媒質の前記樹脂をいう。尤も、上記、被膜を表面処理酸化亜鉛微粒子のみで被膜を構成するとは、不可避不純物をも含まない、という意味ではない。

[0065] 酸化亜鉛微粒子被覆基材の製造方法は、基材表面に酸化亜鉛微粒子分散液体を塗布し、液体媒質を乾燥除去して製造する方法が挙げられる。また、熔融した酸化亜鉛微粒子分散体を基材表面に流し冷却固化する製造方法でも、酸化亜鉛微粒子被覆基材を製造できる。さらに、フィルム状の酸化亜鉛微粒子分散体を基材表面に貼付することでも、酸化亜鉛微粒子被覆基材が製造できる。

[0066] 一方、本発明に係る酸化亜鉛微粒子被覆基材の基材材質は、透明体であれば特に限定されないが、ガラスや樹脂シート、樹脂フィルムが好ましく用いられる。

樹脂フィルムの材質は、必要とするフィルムの表面状態や耐久性に不具合を生じないものであれば特に制限はない。好ましい具体例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル系ポリマー、ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース等のセルロース系ポリマー、ポリカーボネート系ポリマー、ポリメチルメタクリレート等のアクリル系ポリマー、ポリスチレン、アクリロニトリル・スチレン共重合体等のスチレン系ポリマー、ポリエチレン、ポリプロピレン、環状ないしノルボルネン構造を有するポリオレフィン、エチレン・プロピレン共重合体等のオレフィン系ポリマー、塩化ビニル系ポリマー、芳香族ポリアミド等のアミド系ポリマー、イミド系ポリマー、スルホン系ポリマー、ポリエーテルスルホン系ポリマー、ポリエーテルエーテルケトン系ポリマー、ポリフェニレンスルフィド系ポリマー、ビニルアルコール系ポリマー、塩化ビニリデン系ポリマー、ビニルブチラール系ポリマー、アリレート系ポリマー、ポリオキシメチレン系ポリマー、エポキシ系ポリマーや、さらにこれらの二元系、三元系各種共重合体、グラフト共重合体、ブレンド物等の透明ポリマーからなるフィルムが挙げられる。特に、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートあるいはポリエチレ

ン-2, 6-ナフタレート等のポリエステル系2軸配向フィルムが、機械的特性、光学特性、耐熱性および経済性の観点より好適である。尚、当該ポリエステル系2軸配向フィルムは、共重合ポリエステル系であっても良い。

[0067] 以上、詳細に説明したように、表面処理酸化亜鉛微粒子を用いることで、紫外線遮蔽能を有するフィルムやボード、塗装膜、粘着膜等の物品が得られる。

これらの紫外線遮蔽物品を、例えば、各種建築物や車両の窓材等であって、可視光線を十分に取り入れながら紫外領域の光を遮蔽し、明るさを維持しつつ紫外線は遮蔽したい物品に適用すれば、その要請を満足することが出来る。また、これらの紫外線遮蔽物品を、例えば、屋外で紫外線に曝される建築物、自動車などの車両の塗装膜に用いれば、これらの建築物や車両などを紫外線から保護することができる。

実施例

[0068] 以下、本発明を実施例と比較例によってより詳細に説明する。ただし、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

[0069] (実施例1)

イソプロピルアルコール3200gと、結晶子径17.8nm、比表面積54.5m²/g、平均粒子径が19.0nmである酸化亜鉛微粒子(住友金属鉱山(株)製ZnO)800gを混合攪拌し、これを媒体攪拌ミルで分散処理を行い、平均分散粒子径100nmのZnO微粒子の分散液を作製した(A液)。

[0070] 次いで、A液2000gと、アルコキシシリル基(Si-OR)および/またはシラノール基(Si-OH)を有しメチル基を有機置換基とするシリコーンレジン(モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン製TSR127B(不揮発分50%))400gと、イソプロピルアルコール1580gと、触媒(モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン製YC9103)20gとを混合し攪拌し混合液とした。

[0071] 次いで、この混合液を、120℃で2時間加熱処理しながら真空乾燥して溶媒を蒸発させて乾固体とし、得られた乾固体を乾式粉碎することで、酸化亜鉛微粒子に対して、約1/2倍重量のシラン化合物で被覆された表面処理酸化亜鉛微粒子を得た。

この表面処理酸化亜鉛微粒子528gと、分散剤(アクリル樹脂系高分子分散剤)412.5gと、トルエン1259.5gとを混合攪拌し、さらに、媒体攪拌ミルで分散処理を行

い、表面処理酸化亜鉛微粒子の平均分散粒子径が100nmの分散液を作製した。

[0072] この分散液0.93gと、紫外線硬化樹脂(東亜合成(株)製UV3701)0.6gと、トルエン2.47gとを混合し、[ZnO]:[紫外線硬化樹脂の固形分]の比が1:4.3である酸化亜鉛微粒子分散液とした。この酸化亜鉛微粒子分散液を、バーコーターを用いて3mm厚ガラス基板上に塗布、成膜した。この膜を、70℃で1分間乾燥し溶媒を蒸発させた後、高圧水銀ランプを用いて紫外線を照射し、膜を硬化させた。

[0073] 作製された膜の光学特性を、(株)日立製作所製の分光光度計を用いて、波長200～2100nmの光の透過率により測定し、JIS R 3106に準拠して紫外線透過率、可視光透過率、日射透過率、を算出した。また、膜のヘイズ値は、JIS K 7105に基づいた測定を行った。この結果を表1に示す。

また、作製された膜の光触媒活性の抑制効果を評価した。紫外線照射装置(岩崎電気(株)製SUV-W131)を使用し、100mW/cm²で紫外線を20時間照射した。この紫外線照射後の膜の光学特性を前記同様に測定を行った。この結果を表1に併せて示す。

また、表1には、下記の実施例2、比較例1～4で得られた結果についても併せて示す。

[0074] (実施例2)

前記A液2000gと、アルコキシシリル基(Si-OR)および/またはシラノール基(Si-OH)を有しメチル基およびフェニル基を有機置換基とするシリコーンレジン(モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン製YR3370(50%希釈品使用))400gと、イソプロピルアルコール1580gと、触媒(モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン製YC9103)20gとを、混合攪拌し混合液とした。

[0075] 次いで、この混合液を120℃で2時間加熱処理しながら真空乾燥して溶媒を蒸発させ乾固体とし、得られた乾固体を乾式粉碎することで、酸化亜鉛微粒子に対して、約1/2倍重量のシラン化合物で被覆された表面処理酸化亜鉛微粒子を得た。

この表面処理酸化亜鉛微粒子528gと、分散剤(アクリル樹脂系高分子分散剤)412.5gと、トルエン1259.5gとを混合攪拌し、媒体攪拌ミルで分散処理を行い、平均分散粒子径110nmの分散液を作製した。

この分散液0.93gと紫外線硬化樹脂(東亜合成(株)製UV3701)0.6gとトルエン2.47gを混合し、[ZnO]:[紫外線硬化樹脂の固形分]比が1:4.3の酸化亜鉛微粒子分散液とした。この酸化亜鉛微粒子分散液を、バーコーターを用いて、3mm厚ガラス基板上に塗布、成膜した。この膜を、70℃で1分乾燥し溶媒を蒸発させた後、高圧水銀ランプを用いて紫外線を照射し、膜を硬化させた。

この膜の光学特性と光触媒活性の抑制効果の評価を、実施例1と同様の方法で測定した結果を表1に示す。

[0076] (比較例1)

前記A液1.47gと、紫外線硬化樹脂(東亜合成(株)製UV3701)1.26gと、トルエン1.47gを混合し、[ZnO]:[紫外線硬化樹脂の固形分]比が1:4.3の塗布液とした。この塗布液を、バーコーターを用いて3mm厚ガラス基板上に塗布、成膜した。この膜を、70℃で1分乾燥し溶媒を蒸発させた後、高圧水銀ランプを用いて紫外線を照射し、膜を硬化させた。

この膜の光学特性と光触媒活性の抑制効果の評価を、実施例1と同様の方法で測定した結果を表1に示す。

[0077] (比較例2)

前記A液2000gと、シリコーンレジン(GE東芝シリコーン製TSR127B)400gと、イソプロピルアルコール1580gと、触媒(GE東芝シリコーン製YC9103)20gとを、混合攪拌した。

次いで、この液を250℃で2時間加熱処理しながら真空乾燥して溶媒を蒸発させ、得られた粉状体を乾式粉碎することで、酸化亜鉛微粒子に対して、約1/2倍重量のシラン化合物で被覆された酸化亜鉛微粒子を得た。

このシラン化合物被覆酸化亜鉛微粒子528gと、分散剤(アクリル樹脂系高分子分散剤)412.5gと、トルエン1259.5gとを、混合攪拌し、媒体攪拌ミルで分散処理を行い、平均分散粒子径100nmの分散液を作製した。

[0078] この分散液0.93gと、紫外線硬化樹脂(東亜合成(株)製UV3701)0.6gと、トルエン2.47gとを混合し、[ZnO]:[紫外線硬化樹脂の固形分]比が1:4.3の塗布液とした。この塗布液を、バーコーターを用いて3mm厚ガラス基板上に塗布、成膜した

。この膜を、70℃で1分間乾燥し溶媒を蒸発させた後、高圧水銀ランプを用いて紫外線を照射し、膜を硬化させた。

この膜の光学特性と光触媒活性の抑制効果の評価を、実施例1と同様の方法で測定した結果を表1に示す。

[0079] (比較例3)

前記A液500gと、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート(川研ファインケミカル(株)製、商品名アルミキレートALCH)10gと、イソプロピルアルコール196.4gとを混合攪拌した後、超音波ホモジナイザーを用いて分散処理し、分散液を得た。

当該分散液を攪拌しながら、水120gを滴下添加し、さらに攪拌しながら、テトラエトキシシラン(多摩化学(株)製、正珪酸エチル、 SiO_2 換算量28.8%)173.6gを滴下添加し、20℃で15時間攪拌した後、この液を70℃で2時間加熱熟成した。

次いで、当該熟成液を120℃で2時間加熱処理しながら真空乾燥して溶媒を蒸発させ、得られた粉状体を乾式粉碎することで、酸化亜鉛微粒子に対して、約5重量%の Al_2O_3 および約1/2倍重量の SiO_2 で被覆された酸化亜鉛微粒子を得た。

[0080] この Al_2O_3 / SiO_2 被覆酸化亜鉛微粒子226.5gと、分散剤(アクリル樹脂系高分子分散剤)187.5gと、トルエン586gとを混合攪拌し、媒体攪拌ミルで分散処理を行い、平均分散粒子径100nmの分散液を作製した。

この分散液0.93gと、紫外線硬化樹脂(東亜合成(株)製UV3701)0.6gと、トルエン2.47gとを混合し、 $[\text{ZnO}]:[\text{紫外線硬化樹脂の固形分}]$ 比が1:4.3の塗布液とした。当該塗布液を、バーコーターを用いて3mm厚ガラス基板上に塗布、成膜した。この膜を、70℃で1分乾燥し溶媒を蒸発させた後、高圧水銀ランプを用いて紫外線を照射し、膜を硬化させた。

この膜の光学特性と光触媒活性の抑制効果の評価を、実施例1と同様の方法で測定した結果を表1に示す。

[0081] (比較例4)

前記A液2000gと、ハイドロジェンポリシロキサン(モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン製TSF484)200gと、IPA1790gと、触媒(モメンティブ・パフォ

ーマンス・マテリアルズ・ジャパン製CW80)10gとを混合攪拌し混合液とした。

当該混合液を、250℃で2時間加熱処理しながら真空乾燥して溶媒を蒸発させ、得られた粉状体を乾式粉碎することで、酸化亜鉛微粒子に対して、約1/2倍重量のシラン化合物で被覆された酸化亜鉛微粒子を得た。

このシラン化合物被覆酸化亜鉛微粒子528gと、分散剤(アクリル樹脂系高分子分散剤)412.5gと、トルエン1259.5gとを混合攪拌し、媒体攪拌ミルで分散処理を行い、平均分散粒子径100nmの分散液を作製した。

[0082] この分散液0.93gと、紫外線硬化樹脂(東亜合成(株)製UV3701)0.6gと、トルエン2.47gとを混合し、[ZnO]:[紫外線硬化樹脂の固形分]比が1:4.3の塗布液とした。この塗布液を、バーコーターを用いて3mm厚ガラス基板上に塗布、成膜した。この膜を、70℃で1分乾燥し溶媒を蒸発させた後、高圧水銀ランプを用いて紫外線を照射し、膜を硬化させた。

この膜の光学特性と光触媒活性の抑制効果の評価を、実施例1と同様の方法で測定した結果を表1に示す。

[0083] [表1]

	初期光学特性				紫外線20時間照射後光学特性				Δヘイズ
	紫外線透過率	可視光透過率	日射透過率	ヘイズ	紫外線透過率	可視光透過率	日射透過率	ヘイズ	
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	
実施例1	10.65	89.77	85.07	0.4	11.72	89.92	85.31	0.2	-0.2
実施例2	13.88	89.28	83.34	0.8	16.04	89.59	83.51	0.4	-0.4
比較例1	6.81	89.09	85.08	0.4	6.07	78.92	80.63	10	9.6
比較例2	9.54	87.94	84.5	1.7	10.6	81.61	81.58	7.8	6.1
比較例3	13.75	88.52	84.82	0.9	17.46	87.88	84.58	6.8	5.9
比較例4	11.69	88.79	85.09	1.9	13.66	84.32	83.27	9.4	7.5

[0084] (実施例1、2、比較例1～4のまとめ)

表1に記載された結果から、各実施例、比較例に係る膜における、光触媒活性の抑制効果を評価する為の紫外線照射前後のヘイズ値の差(以下、Δヘイズ値と記載する。)に注目した。

すると、実施例1および2に係るΔヘイズ値は、5%より遙かに少ない0.5%以下に抑制されているのに比べ、比較例1～4に係る膜のΔヘイズ値は、いずれも5%を超

える。当該実施例、比較例における Δ ヘイズ値の差は、酸化亜鉛微粒子表面の光触媒活性を不活化することが出来ているか否かに起因するものと考えられる。従って、実施例1および2に係る表面処理酸化亜鉛微粒子の光触媒活性は、不活化されていると考えられる。

請求の範囲

- [1] 表面処理酸化亜鉛微粒子の製造方法であって、
酸化亜鉛微粒子を溶媒に分散した分散液と、ポリシロキサン結合を有し、かつ、少なくとも1つ以上の珪素原子が、シラノール基(Si-OH)、および／または、アルコキシシリル基(Si-OR 、但し、Rはアルキル基)を有しているシリコーンレジンとを混合して、当該酸化亜鉛微粒子の表面に当該シリコーンレジンを吸着した表面処理酸化亜鉛微粒子前駆体と前記溶媒を含む混合液を得、当該混合液を加熱処理し乾固させて、乾固体を製造する第一工程と、
当該乾固体を解砕して、表面処理酸化亜鉛微粒子を製造する第二工程とを、
備えることを特徴とする表面処理酸化亜鉛微粒子の製造方法。
- [2] 前記加熱処理の温度が、 200°C 以下であることを特徴とする請求項1に記載の表面処理酸化亜鉛微粒子の製造方法。
- [3] 表面処理酸化亜鉛微粒子であって、請求項1または2のいずれかに記載の表面処理酸化亜鉛微粒子前駆体を経てさらに乾固体を経たことを特徴とする表面処理酸化亜鉛微粒子。
- [4] 光触媒活性が不活化されていることを特徴とする請求項3に記載の表面処理酸化亜鉛微粒子。
- [5] 粒子径が、 $1\sim 800\text{nm}$ であることを特徴とする請求項3または4のいずれかに記載の表面処理酸化亜鉛微粒子。
- [6] 前記シリコーンレジンの分子量が、 $100\sim 100000$ であることを特徴とする請求項3から5のいずれかに記載の表面処理酸化亜鉛微粒子。
- [7] 前記酸化亜鉛微粒子100質量部に対して、前記シリコーンレジンを $5\sim 200$ 質量部含むことを特徴とする請求項3から6のいずれかに記載の表面処理酸化亜鉛微粒子。
- [8] 請求項3から7のいずれかに記載の表面処理酸化亜鉛微粒子が、液体媒質中に分散していることを特徴とする酸化亜鉛微粒子分散液。
- [9] 前記液体媒質が、樹脂を含有することを特徴とする請求項8に記載の酸化亜鉛微粒子分散液。

- [10] 前記液体媒質が、有機溶媒であることを特徴とする請求項8または9のいずれかに記載の酸化亜鉛微粒子分散液。
- [11] 請求項3から7のいずれかに記載の表面処理酸化亜鉛微粒子が、固体媒質中に分散していることを特徴とする酸化亜鉛微粒子分散体。
- [12] 前記固体媒質が、樹脂またはガラスのいずれかであることを特徴とする請求項11に記載の酸化亜鉛微粒子分散体。
- [13] 前記固体媒質が、厚さ $0.1\mu\text{m}$ ～50mmのフィルムまたはボードであることを特徴とする請求項11または12のいずれかに記載の酸化亜鉛微粒子分散体。
- [14] 請求項3から7のいずれかに記載される表面処理酸化亜鉛微粒子が、前記固体媒質に分散しており、当該固体媒質が粉末であることを特徴とする酸化亜鉛微粒子分散体粉末。
- [15] 基材表面に、請求項3から7のいずれかに記載の表面処理酸化亜鉛微粒子を含有する被膜が設けられていることを特徴とする酸化亜鉛微粒子被覆基材。
- [16] 前記表面処理酸化亜鉛微粒子を含有する被膜が、前記表面処理酸化亜鉛微粒子のみで構成されていることを特徴とする請求項15に記載の酸化亜鉛微粒子被覆基材。
- [17] 前記表面処理酸化亜鉛微粒子を含有する被膜が、前記表面処理酸化亜鉛微粒子と、樹脂またはガラスとを、含むことを特徴とする請求項15に記載の酸化亜鉛微粒子被覆基材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/067709

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09C1/04 (2006.01) i, C09C3/12 (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)

C09C1/04, C09C3/12

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 2002-363445 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 18 December, 2002 (18.12.02), (Family: none)	1-17
A	JP 2006-104342 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 20 April, 2006 (20.04.06), (Family: none)	1-17
A	JP 2007-92063 A (Nanophase Technologies Corp.), 12 April, 2007 (12.04.07), & WO 97/038041 A1 & AU 9724271 A & EP 891387 A2 & US 6033781 A & CA 2250962 C & DE 69729290 E	1-17

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 October, 2008 (17.10.08)

Date of mailing of the international search report
28 October, 2008 (28.10.08)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/067709

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 2007-197412 A (Shiseido Co., Ltd.), 09 August, 2007 (09.08.07), (Family: none)	1-17

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09C1/04(2006.01)i, C09C3/12(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09C1/04, C09C3/12

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 2002-363445 A (信越化学工業株式会社) 2002. 12. 18 (ファミリーなし)	1-17
A	JP 2006-104342 A (信越化学工業株式会社) 2006. 04. 20 (ファミリーなし)	1-17
A	JP 2007-92063 A (ナノフェイズ テクノロジーズ コーポレーション) 2007. 04. 12 & WO 97/038041 A1 & AU 9724271 A & EP 891387 A2 & US 6033781 A & CA 2250962 C & DE 69729290 E	1-17

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

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17. 10. 2008

国際調査報告の発送日

28. 10. 2008

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中島 庸子

4 V

8 4 1 6

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

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 2007-197412 A (株式会社資生堂) 2007.08.09 (ファミリーなし)	1-17