

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2016年12月29日(29.12.2016)



(10) 国際公開番号  
WO 2016/208715 A1

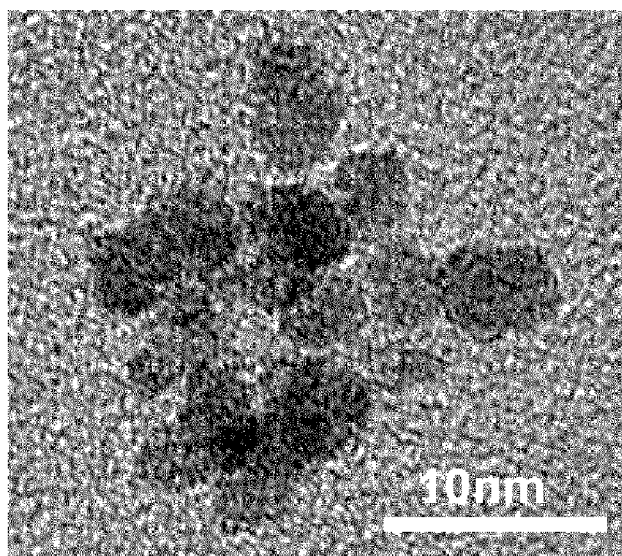
- (51) 国際特許分類:  
C09K 3/00 (2006.01) A61K 8/19 (2006.01)  
A61K 8/04 (2006.01) A61Q 17/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/068806
- (22) 国際出願日: 2016年6月24日(24.06.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2015-129279 2015年6月26日(26.06.2015) JP
- (71) 出願人: エム・テック株式会社(M. TECHNIQUE CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5941144 大阪府和泉市テクノステージ二丁目2番16号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 榎村真一(ENOMURA Masakazu); 〒5941144 大阪府和泉市テクノステージ二丁目2番16号 エム・テック株式会社内 Osaka (JP). 本田大介(HONDA Daisuke); 〒5941144 大阪府和泉市テクノステージ二丁目2番16号 エム・テック株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 鮫島武信(SAMEJIMA Takenobu); 〒5500013 大阪府大阪市西区新町1丁目2番13号 新町ビル905 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ULTRAVIOLET PROTECTIVE AGENT COMPOSITION, AND ULTRAVIOLET PROTECTIVE AGENT COMPOSITION OBTAINED THEREBY

(54) 発明の名称: 紫外線防御剤組成物の製造方法及びそれによって得られた紫外線防御剤組成物



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a method for producing an ultraviolet protective agent composition that is highly transparent and offers excellent protective ability against light rays having a wavelength of 200 to 420 nm, which is an ultraviolet range, as well as providing an ultraviolet protective agent composition obtained by said production method. The present invention is a method for producing an ultraviolet protective agent composition comprising at least: a step (a) for using a microreactor to mix an iron oxide raw material fluid containing at least Fe<sup>3+</sup> ions and an iron oxide precipitation fluid containing at least a basic substance, and precipitating microparticles of iron oxide; and a step (b) for dispersing the precipitated microparticles of iron oxide into a dispersion medium, and obtaining an iron oxide microparticle dispersion. The iron oxide microparticle dispersion has a haze value of 2.0% or below, and the transmittance of light rays having a wavelength of 200 to 420 nm through the iron oxide microparticle dispersion is 2.0% or below.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2016/208715 A1



---

透明性が高く、且つ紫外線領域である波長200～420nmの光線の防御能に優れる紫外線防御剤組成物の製造方法及び同製造方法によって得られた紫外線防御剤組成物を提供することを課題とする。少なくとも $Fe^{3+}$ イオンを含む酸化鉄原料流体と、少なくとも塩基性物質を含む酸化鉄析出流体とをマイクロリアクターを用いて混合させて酸化鉄の微粒子を析出させる工程(a)と、上記析出させた酸化鉄の微粒子を分散媒に分散させて酸化鉄微粒子分散体を得る工程(b)とを少なくとも含む紫外線防御剤組成物の製造方法であり、上記酸化鉄微粒子分散体のヘーズ値が2.0%以下であり、かつ上記酸化鉄微粒子分散体の波長200～420nmにおける光線の透過率が2.0%以下である。

## 明 細 書

発明の名称：

紫外線防御剤組成物の製造方法及びそれによって得られた紫外線防御剤組成物

### 技術分野

[0001] 本発明は、紫外線防御剤組成物の製造方法及びそれによって得られた紫外線防御剤組成物に関する。

### 背景技術

[0002] 紫外線防御剤組成物は、光学分野や医療用材料、または電気電子分野に用いられる樹脂組成物や、化粧品分野におけるサンスクリーン剤や各種塗料などにも用いられている。化粧品として使用する場合には、皮膚に直接塗布するため、紫外線防御能に加えて、透明性や安全性が重要となる。また塗料として使用する場合には、通常、別途下地に用いられた塗料及びそれに用いられる顔料等の色材に対する紫外線の影響を保護するために用いられる。そのため、紫外線を防御する能力と共に、紫外線以外の光、特に可視光については透過することが重要となる。即ち、紫外線防御剤組成物には、紫外線を吸収または遮蔽する能力と共に、透明性が要求されている。

[0003] 紫外線防御剤組成物として、特許文献1には平均粒子径が0.6～0.8  $\mu\text{m}$ であるアナターゼ型酸化チタンと酸化鉄とを含む紫外線遮蔽剤及びそれを含む化粧品が記載されており、特許文献2には透明性熱可塑性樹脂に平均一次粒子径が10～80 nmの酸化鉄／酸化チタン、及びベンゾトリアゾール化合物または安息香酸エステル化合物のような紫外線吸収剤を含むことで、波長420 nm以下の光線に対して吸収能を持つヘーズ値が3%以下の熱可塑性樹脂組成物が記載されている。また、特許文献3には、分散性、紫外線遮蔽性、透明性に優れた、表面を多価アルコールとオルガノシロキサンで被覆された、0.01～0.06  $\mu\text{m}$ の $\alpha$ -酸化第二鉄の製造方法及び熱可塑性樹脂成形物が記載されている。

[0004] しかし、特許文献1に記載されているような紫外線防御剤組成物は、紫外線を遮蔽するために使用している酸化チタンや酸化鉄の粒子径が大きく、紫外線防御剤組成物の透明性を確保することが困難である。また、特許文献2に記載の紫外線防御剤組成物では波長420nmの紫外線吸収能及び透明性が不十分なだけでなく、酸化鉄/酸化チタンだけでは波長420nm付近までの光線を防御することが不十分なことによって、ベンゾトリアゾール化合物や安息香酸エステル化合物のような、無機物に比べて耐久性に劣る有機物を用いる必要があるため安定性に乏しく、また長期間の使用が困難であった。更に特許文献3の方法で作製された酸化第二鉄を用いた熱可塑性樹脂成形物では、透明性が不十分であるだけでなく、特許文献2と同様に、分散性を向上するために $\alpha$ -酸化第二鉄表面を多価アルコールとオルガノシロキサンのような無機物に対して耐久性に劣る有機物で被覆する必要があるため安定性に乏しく、長期間の使用が困難であった。さらに表面を多価アルコールとオルガノシロキサンで被覆された $\alpha$ -酸化第二鉄及びそれを分散された熱可塑性樹脂成形物の製造方法に関する記載があるものの、 $\alpha$ -酸化第二鉄微粒子そのものの製造方法に関しては記載がされていない。

[0005] 本願出願人によって、特許文献4には接近離反可能な相対的に回転する処理用面間において、二酸化チタンの微粒子を析出させる二酸化チタン超微粒子の製造方法や、特許文献5には酸化鉄等の各種ナノ粒子を製造する方法が記載されている。しかし、特許文献4に記載された方法にて作製した二酸化チタン超微粒子については、従来の二酸化チタン微粒子と同様に、紫外線波長における290~320nmまでの所謂UVBの吸収能は高いものの320nmより長波長側である特に420nmまでの紫外線である、所謂UVAの吸収力に乏しい。また、特許文献5に記載された酸化鉄ナノ粒子は黒色酸化鉄( $Fe_3O_4$ : マグネタイト)や黄色酸化鉄( $FeOOH$ : ゲータイト)のナノ粒子についての記載であるが、それらの酸化鉄ナノ粒子には波長420nmまでの紫外線吸収能は見られなかった。

#### 先行技術文献

## 特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2014-169234号公報  
特許文献2：再表2006/087880号公報  
特許文献3：特開2005-145805号公報  
特許文献4：特開2009-132596号公報  
特許文献5：国際公開第2009/008393号パンフレット

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0007] 本発明は、このような事情に照らし、酸化鉄微粒子分散体のヘーズ値が2.0%以下であり、かつ波長200~420nmの光線の透過率が2.0%以下であることを特徴とする紫外線防御剤組成物の製造方法及びその製造方法によって得られた紫外線防御剤組成物を提供するものである。

本願発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、以下に示す製造方法により上記目的を達成できることを見出して、本発明を完成するに至った。

### 課題を解決するための手段

- [0008] すなわち、本発明は、少なくとも $Fe^{3+}$ イオンを含む酸化鉄原料流体と、少なくとも塩基性物質を含む酸化鉄析出流体とをマイクロリアクターを用いて混合させて酸化鉄の微粒子を析出させる工程(a)と、上記析出させた酸化鉄の微粒子を分散媒に分散させて酸化鉄微粒子分散体を得る工程(b)とを少なくとも含む紫外線防御剤組成物の製造方法であり、上記酸化鉄微粒子分散体のヘーズ値が2.0%以下であり、かつ上記酸化鉄微粒子分散体の波長200~420nmの光線の透過率が2.0%以下であることを特徴とする紫外線防御剤組成物の製造方法である。
- [0009] また本発明は、上記酸化鉄微粒子分散体の波長650~800nmの光線の透過率が80%以上であることを特徴とする紫外線防御剤組成物の製造方法である。

- [0010] また本発明は、上記酸化鉄の微粒子の一次粒子径が25 nm未満である紫外線防御剤組成物の製造方法である。
- [0011] また本発明は、上記酸化鉄の微粒子の二次粒子径が50 nm以下である紫外線防御剤組成物の製造方法。
- [0012] また本発明は、上記酸化鉄微粒子分散体の波長400 nmの光線に対するモル吸光係数が500 L / (mol · cm) 以上であり、波長220 nmの光線に対するモル吸光係数が3000 L / (mol · cm) 以上である紫外線防御剤組成物の製造方法である。
- [0013] また本発明は、上記酸化鉄の微粒子が、略球形の酸化鉄微粒子を含むものである紫外線防御剤組成物の製造方法であり、また上記酸化鉄の微粒子が、単結晶の酸化鉄微粒子を含むものである紫外線防御剤組成物の製造方法である。
- [0014] また本発明は、上記酸化鉄が、 $\alpha$ -ヘマタイトである紫外線防御剤組成物の製造方法である。
- [0015] また本発明は、上記マイクロリアクターとして、接近および離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して相対的に回転する第1処理用面と第2処理用面とを備えた流体処理装置を用いて、紫外線防御剤組成物を製造する方法を提供する。この製造方法によれば、上記酸化鉄原料流体と上記酸化鉄析出流体との少なくとも2種類の被処理流体を、上記第1処理用面と上記第2処理用面との間に導入する。これにより、上記被処理流体の導入圧力により、上記第1処理用面と上記第2処理用面とを離反させる方向に作用する離反力を発生させ、上記第1処理用面と上記第2処理用面同士が互いに接近する方向に加えられる力と前記離反力との圧力バランスによって、第1処理用面と第2処理用面との間を微小な間隔に保つ。そして、上記少なくとも2つの被処理流体を、上記微小な間隔に保たれた上記第1処理用面と上記第2処理用面との間で合流させ、上記第1処理用面と上記第2処理用面との間を通過させることによって、薄膜流体を形成させ、上記薄膜流体中で上記被処理流体同士を混合させて上記酸化鉄の微粒子を析出させる工

程を行うことを特徴とする紫外線防御剤組成物の製造方法の製造方法である。

上記処理用面間で混合される上記酸化鉄原料流体は、上記酸化鉄原料流体の標準沸点以上として処理用面間に導入することが好ましい。特に、上記酸化鉄原料流体と上記酸化鉄析出流体との双方の上記被処理流体の上記導入圧力を、標準気圧を超えるものとし、上記処理用面間に導入する上記酸化鉄原料流体の温度を、上記酸化鉄原料流体の標準沸点よりも高く且つ前記導入圧力下での沸点よりも低い温度とすることによって、ヘーズ値が2.0%以下であり、波長200~420nmの光線の透過率が2.0%以下である紫外線防御剤組成物を安定して製造することができる。

また本発明は、上記被処理流体を上記処理用面間より吐出させた後であって工程(b)を行う前に、上記吐出させた上記被処理流体に対して更に攪拌処理を行う工程(a-2)を含む紫外線防御剤組成物の製造方法を提供する。さらに上記工程(a)にて上記吐出させた上記被処理流体のpHまたは工程(a-2)で得られた流体のpHを6~14とすることにより安定して有効な紫外線防御剤組成物を製造することができる。

[0016] また本発明は、上記に記載の紫外線防御剤組成物の製造方法によって得られた紫外線防御剤組成物を提供するものである。

本発明に係る紫外線防御剤組成物は、少なくとも $Fe^{3+}$ イオンを含む酸化鉄原料流体と、少なくとも塩基性物質を含む酸化鉄析出流体とをマイクロリアクターを用いて混合させて酸化鉄の微粒子を析出させ、上記析出させた酸化鉄の微粒子を分散媒に分散させて得られた紫外線防御剤組成物であって、上記酸化鉄の微粒子の一次粒子径が25nm未満であり、且つ、上記酸化鉄の微粒子の90%以上が単結晶化されたものであり、上記酸化鉄微粒子分散体のヘーズ値が2.0%以下であり、且つ、上記酸化鉄微粒子分散体の波長200~420nmの光線の透過率が2.0%以下であることを特徴とする。

この微粒子は、上記マイクロリアクターとして、接近および離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して相対的に回転する第

1 処理用面と第 2 処理用面とを備えた流体処理装置を用いて得たものであることが望ましい。

特に、上記処理用面間で混合される上記酸化鉄原料流体は、上記酸化鉄原料流体の標準沸点以上として処理用面間に導入することが好ましく、さらに、上記酸化鉄原料流体と上記酸化鉄析出流体との双方の上記被処理流体の上記導入圧力を、標準気圧を超えるものとし、上記処理用面間に導入する上記酸化鉄原料流体の温度を、上記酸化鉄原料流体の標準沸点よりも高く且つ前記導入圧力下での沸点よりも低い温度とすることによって得られたものであることが好ましい。

さらに、上記吐出させた上記被処理流体の pH を 6 ~ 14 (より好ましくは 8 ~ 12) とすることにより得られた粒子であることが適当である。また、上記吐出させた上記被処理流体に対して更に攪拌処理を行う場合においては、上記攪拌処理後の被処理流体の pH を 6 ~ 14 (より好ましくは 8 ~ 12) とすることにより得られた微粒子であることが適当である。

### 発明の効果

[0017] 本願発明の製造方法によれば、酸化鉄微粒子分散体であって、透明性が高く、かつ紫外線領域の防御能に優れた紫外線防御剤組成物を得ることができる。

また、本願発明は、透明性が高く、かつ紫外線領域の防御能に優れた紫外線防御剤組成物を提供することができたものである。

### 図面の簡単な説明

[0018] [図1]本発明の実施の形態に係る流体処理装置の略断面図である。

[図2]図 1 に示す流体処理装置の処理用面の要部拡大図である。

[図3]実施例 1 で得られた酸化鉄微粒子の TEM 写真である。

[図4]比較例 1 の酸化鉄微粒子の TEM 写真である。

[図5]実施例 1 で得られた酸化鉄微粒子分散体の紫外可視透過スペクトルである。

[図6]実施例 1 で得られた酸化鉄微粒子分散体の測定波長に対するモル吸光係

数を示すグラフである。

[図7]実施例2で得られた酸化鉄微粒子のTEM写真である。

[図8]実施例2で得られた酸化鉄微粒子分散体の紫外可視透過スペクトルである。

[図9]実施例2で得られた酸化鉄微粒子分散体の測定波長に対するモル吸光係数を示すグラフである。

[図10]実施例1～8と比較例2～8に係る単結晶比率とヘーズ値との関係を示す分散図である。

[図11]実施例1～8と比較例2～8に係る平均一次粒子径とヘーズ値との関係を示す分散図である。

[図12]実施例1～8と比較例2～8に係る二次粒子径（体積平均粒子径）とヘーズ値との関係を示す分散図である。

[図13]実施例1～8と比較例2～8に係る単結晶比率と透過率との関係を示す分散図である。

[図14]実施例1～8と比較例2～8に係る平均一次粒子径と透過率との関係を示す分散図である。

[図15]実施例1～8と比較例2～8に係る二次粒子径（体積平均粒子径）と透過率との関係を示す分散図である。

[図16]実施例1～8と比較例2～8に係る単結晶比率と波長400nmの光線に対するモル吸光係数との関係を示す分散図である。

[図17]実施例1～8と比較例2～8に係る平均一次粒子径と波長400nmの光線に対するモル吸光係数との関係を示す分散図である。

[図18]実施例1～8と比較例2～8に係る二次粒子径（体積平均粒子径）と波長400nmの光線に対するモル吸光係数との関係を示す分散図である。

[図19]実施例1～8と比較例2～8に係る単結晶比率と波長220nmの光線に対するモル吸光係数との関係を示す分散図である。

[図20]実施例1～8と比較例2～8に係る平均一次粒子径と波長220nmの光線に対するモル吸光係数との関係を示す分散図である。

[図21]実施例1～8と比較例2～8に係る二次粒子径（体積平均粒子径）と波長220nmの光線に対するモル吸光係数との関係を示す分散図である。

[図22]実施例1～8と比較例2～8に係る工程（a）又は工程（a-2）の処理後のpHと単結晶比率との関係を示す分散図である。

[図23]実施例1～8と比較例2～8に係る工程（a）又は工程（a-2）の処理後のpHと平均一次粒子径との関係を示す分散図である。

[図24]実施例1～8と比較例2～8に係る工程（a）又は工程（a-2）の処理後のpHと二次粒子径（体積平均粒子径）との関係を示す分散図である。

[図25]比較例9で得られた酸化鉄微粒子のTEM写真である。

### 発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。なお、本発明の態様は以下に記載の実施形態のみに限定するものではない。

[0020] 本発明には、工程（a）と工程（b）とを少なくとも含む紫外線防御剤組成物の製造方法である。

工程（a）は、少なくとも $Fe^{3+}$ イオンを含む酸化鉄原料流体と、少なくとも塩基性物質を含む酸化鉄析出流体とをマイクロリアクターを用いて混合させて酸化鉄の微粒子を析出させる工程である。

工程（b）は、上記析出させた酸化鉄の微粒子を分散媒に分散させて酸化鉄微粒子分散体を得る工程である。

[0021] 上記酸化鉄原料流体は、酸化鉄原料を溶媒に溶解または分子分散させたものであり、酸化鉄原料としては特に限定されないが、鉄の単体や塩などの化合物が挙げられ、鉄の化合物としては、硫酸鉄や硝酸鉄、塩化鉄等の鉄の無機化合物や、酢酸鉄やクエン酸鉄等の鉄の有機化合物などが挙げられる。より詳細には、例えば溶液中において二価の鉄イオンである $Fe^{2+}$ イオンを生成する物質としては、硫酸鉄（II）（ $FeSO_4$ ）や硝酸鉄（II）（ $Fe(NO_3)_2$ ）、塩化鉄（II）（ $FeCl_2$ ）などの第一鉄（ $Fe(II)$ ）の無機塩や、酢酸鉄（II）（ $Fe(COOH)_2$ ）やクエン酸第一鉄（II）（ $Fe(C$

$6H_5O_7M_2$ ) : Mはアルカリ金属またアンモニウム等) のような第一鉄 (Fe (II) ) の有機塩等が挙げられる。また溶液中において三価の鉄イオンである  $Fe^{3+}$  イオンを生成する物質としては、硫酸鉄 (III) ( $Fe_2(SO_4)_3$ ) や硝酸鉄 (III) ( $Fe(NO_3)_3$ )、塩化鉄 (III) ( $FeCl_3$ ) などの第二鉄 (Fe (III) ) の無機塩や、酢酸鉄 (III) ( $Fe(COOH)_3$ ) や  $Fe(OH)(CH_3COO)_2$  やクエン酸第二鉄 (III) ( $C_6H_5FeO_7$ ) のような第二鉄 (Fe (III) ) の有機塩等が挙げられる。これら溶液中にてにおいて  $Fe^{3+}$  イオンを生成する物質は、それらの水和物や溶媒和物を用いて実施することも可能である。以上、これらの物質は単独で使用しても良いし、複数を混合して実施しても良い。本発明における酸化鉄は、 $\alpha$ -ヘマタイト ( $Fe_2O_3$ ) であることが好ましいため、酸化鉄原料に含まれる鉄のイオンは、 $Fe^{3+}$  であることが好ましい。そのため、上記酸化鉄原料としては、溶液中において  $Fe^{3+}$  イオンを生成する物質を用いることが好ましい。しかし、 $Fe^{2+}$  イオンを生成する物質を溶媒に溶解し、硝酸等の酸化性酸にて  $Fe^{2+}$  イオンを  $Fe^{3+}$  イオンに変化させるなどの手段を用いて酸化鉄原料を調製しても良い。

[0022] 上記酸化鉄原料流体と混合させ、酸化鉄を析出させるための酸化鉄析出流体に用いる塩基性物質としては、水酸化ナトリウムや水酸化カリウムなどの金属水酸化物、ナトリウムメトキシドやナトリウムイソプロポキシドのような金属アルコキシド、さらにアンモニアやトリエチルアミン、ジエチルアミノエタノールやジエチルアミンなどのアミン系化合物などが挙げられる。

[0023] 上記酸化鉄原料流体は、酸化鉄原料を溶媒に溶解または分子分散させて調製することが好ましく、上記酸化鉄析出流体は、塩基性物質を溶媒に混合、溶解または分子分散させて調製することが好ましい。上記酸化鉄原料流体または酸化鉄析出流体に用いる溶媒としては、例えば水や有機溶媒、またはそれらの複数からなる混合溶媒が挙げられる。上記水としては、水道水やイオン交換水、純水や超純水、RO水などが挙げられ、有機溶媒としては、アルコール化合物溶媒、アミド化合物溶媒、ケトン化合物溶媒、エーテル化合物

溶媒、芳香族化合物溶媒、二硫化炭素、脂肪族化合物溶媒、ニトリル化合物溶媒、スルホキシド化合物溶媒、ハロゲン化合物溶媒、エステル化合物溶媒、イオン性液体、カルボン酸化合物、スルホン酸化合物などが挙げられる。上記の溶媒はそれぞれ単独で使用しても良く、または複数以上を混合して使用しても良い。

[0024] 本発明における酸化鉄原料流体または酸化鉄析出流体の調製は、棒状、板状、プロペラ状等の種々の形状の攪拌子を槽内で回転させるものや、攪拌子に対して相対的に回転するスクリーンを備えたものなど、流体にせん断力を加えるなどして、均質な混合を実現するものを用いることが望ましい。回転式分散機の好ましい例としては、特許第5147091号に開示されている攪拌機を適用することができる。

また、回転式分散機はバッチ式で行うものであってもよく、連続式で行うものであってもよい。連続式で行う場合には、攪拌槽に対する流体の供給と排出とを連続的に行うものであってもよく、攪拌槽を用いずに連続式のミキサーを用いて行うものであってもよく、公知の攪拌機や攪拌手段を用い、適宜攪拌エネルギーを制御することができる。なお、攪拌エネルギーに関しては、本願出願人による特開平04-114725号公報に詳述されている。本発明における攪拌の方法は特に限定されないが、各種せん断式、摩擦式、高圧ジェット式、超音波式などの攪拌機や溶解機、乳化機、分散機、ホジナイザーなどを用いて実施することができる。一例としては、ウルトララックス（IKA製）、ポリトロン（キネマティカ製）、TKホモミキサー（プライミクス製）、エバラマイルダー（荏原製作所製）、TKホモミックラインフロー（プライミクス製）、コロイドミル（神鋼パンテック製）、スラッシャー（日本コークス工業製）、トリゴナル湿式微粉碎機（三井三池化工機製）、キャピトロン（ユーロテック製）、ファインフローミル（太平洋機工製）などの連続式乳化機、クレアミックス（エム・テクニク製）、クレアミックスディゾルバー（エム・テクニク製）、フィルミックス（プライミクス製）などのバッチ式もしくは連続両用乳化機をあげることができる。ま

た、攪拌処理は、回転する攪拌翼を備えた攪拌機、特に上記のクレアミックス（エム・テクニク製）やクレアミックスディゾルバー（エム・テクニク製）を用いて行われることが望ましい。

[0025] 工程（a）

本発明においては、上記酸化鉄原料流体と酸化鉄析出流体との混合をマイクロリアクターを用いて行うことが好ましく、その中でも図1に示す、特許文献4、特許文献5に記載の装置と同様のものを用いることが好ましい。以下、マイクロリアクターについて詳述する。図1、図2においてRは回転方向を示している。

[0026] 本実施の形態におけるマイクロリアクター（以下、流体処理装置とも称する）は、対向する第1および第2の、2つの処理用部10、20を備え、第1処理用部10が回転する。両処理用部10、20の対向する面が、夫々処理用面となる。第1処理用部10は第1処理用面1を備え、第2処理用部20は第2処理用面2を備える。

[0027] 両処理用面1、2は、各々被処理流体の流路d1、d2に接続され、被処理流体の流路の一部を構成する。この両処理用面1、2間の間隔は、通常は、1mm以下、例えば、0.1μmから50μm程度の微小間隔に調整される。これによって、この両処理用面1、2間を通過する被処理流体は、両処理用面1、2によって強制された強制薄膜流体となる。

[0028] そして、この流体処理装置は、処理用面1、2間において、第1、第2の被処理流体を反応させて酸化鉄微粒子を析出させる流体処理を行なう。

[0029] より具体的に説明すると、上記装置は、上記の第1処理用部10を保持する第1ホルダ11と、第2処理用部20を保持する第2ホルダ21と、接面圧付与機構43と、回転駆動機構（図示せず）と、第1導入部d1と、第2導入部d2と、流体圧付与機構p1、p2とを備える。流体圧付与機構p1、p2には、コンプレッサやその他のポンプを採用することができる。

[0030] 上記実施の形態において、第1処理用部10、第2処理用部20はリング状のディスクである。第1、第2処理用部10、20の材質は、金属の他、

カーボン、セラミック、焼結金属、耐磨耗鋼、サファイア、その他金属に硬化処理を施したのものや、硬質材をライニングやコーティング、メッキなどを施工したものを採用することができる。上記実施の形態において、両処理用部10、20は、互いに対向する第1、第2の処理用面1、2が鏡面研磨されており、算術平均粗さは、0.01~1.0 $\mu$ mである。

[0031] 上記実施の形態において、第2ホルダ21が装置に固定されており、同じく装置に固定された回転駆動機構の回転軸50に取り付けられた第1ホルダ11が回転し、この第1ホルダ11に支持された第1処理用部10が第2処理用部20に対して回転する。もちろん、第2処理用部20を回転させるようにしてもよく、双方を回転させるようにしてもよい。

[0032] また、本発明において、上記回転速度は、例えば、350~5000rpmとすることができる。

[0033] 上記実施の形態では、第1処理用部10に対して、第2処理用部20が回転軸50の方向に接近・離反するもので、第2ホルダ21に設けられた収容部41に、第2処理用部20の処理用面2側と反対側の部位が出没可能に収容されている。ただし、これとは逆に、第1処理用部10が、第2処理用部20に対して接近・離反するものであってもよく、両処理用部10、20が互いに接近・離反するものであってもよい。

[0034] 上記収容部41は、第2処理用部20の、処理用面2側と反対側の部位を収容する凹部であり、環状に形成された溝である。この収容部41は、第2処理用部20の処理用面2側と反対側の部位を出没させ得る十分なクリアランスを持って、第2処理用部20を収容する。

[0035] 接面圧付与機構は、第1処理用部10の第1処理用面1と第2処理用部20の第2処理用面2とが接近する方向に押す力（以下、接面圧力という）を発生させるための機構である。この接面圧力と、流体圧力による両処理用面1、2間を離反させる力との均衡によって、両処理用面1、2間の間隔を所定の微小間隔に保ちつつ、nm単位ないし $\mu$ m単位の微小な膜厚を有する薄膜流体を発生させる。上記実施の形態では、接面圧付与機構は、第2ホルダ

21に設けられたスプリング43によって、第2処理用部20を第1処理用部10に向けて付勢することにより、接面圧力を付与する。

[0036] また、流体圧付与機構p1により加圧された第1の被処理流体は、第1導入部d1から、両処理用部10、20の内側の空間に導入される。

[0037] 一方、流体圧付与機構p2により加圧された第2の被処理流体は、第2導入部d2から第2処理用部20の内部に設けられた通路を介して第2処理用面に形成された開口部d20から両処理用部10、20の内側の空間に導入される。

[0038] 開口部d20において、第1の被処理流体と第2の被処理流体とが合流し、混合する。

[0039] その際、混合した被処理流体は、上記の微小な隙間を保持する両処理用面1、2によって強制された薄膜流体となり、環状の両処理用面1、2の外側に移動しようとする。第1処理用部10は回転しているので、混合された被処理流体は、環状の両処理用面1、2の内側から外側へ直線的に移動するのではなく、環状の半径方向への移動ベクトルと周方向への移動ベクトルとの合成ベクトルが被処理流体に作用して、内側から外側へ略渦巻き状に移動する。

[0040] ここで、図2に示すように、第1処理用部10の第1処理用面1には、第1処理用部10の中心側から外側に向けて、すなわち径方向について伸びる溝状の凹部13を形成してもかまわない。この凹部13の平面形状は、第1処理用面1上をカーブしてあるいは渦巻き状に伸びるものや、図示はしないが、真っ直ぐ外方向に伸びるもの、L字状などに屈曲あるいは湾曲するもの、連続したもの、断続するもの、枝分かれするものであってもよい。また、この凹部13は、第2処理用面2に形成するものとしても実施可能であり、第1および第2の処理用面1、2の双方に形成するものとしても実施可能である。この様な凹部13を形成することによりマイクロポンプ効果を得ることができ、被処理流体を第1および第2の処理用面1、2間に移送することができる効果がある。

- [0041] 上記凹部13の基端は第1処理用部10の内周に達することが望ましい。上記凹部13の先端は、第1処理用部1の外周面側に向けて伸びるもので、その深さは、基端から先端に向かうにつれて、漸次減少するものとしている。この凹部13の先端と第1処理用部1の外周面との間には、凹部13のない平坦面16が設けられている。
- [0042] 上述の開口部d20は、第1処理用部1の平坦面と対向する位置に設けることが好ましい。特に、マイクロポンプ効果によって導入される際の第1の被処理流体の流れ方向が処理用部間で形成されるスパイラル状で層流の流れ方向に変換される点よりも下流側の平坦面16に対向する位置に開口部d20を設置することが好ましい。これによって、層流条件下にて複数の被処理流体の混合と、微粒子の析出を行うことが可能となる。
- [0043] 第2導入部d2には方向性を持たせることが好ましい。例えば、第2処理用部2の開口部d20からの導入方向が、第2処理用部2に対して所定の仰角で傾斜していてもよいし、第2処理用部2の開口部d20からの導入方向が、上記の第2処理用部2に沿う平面において、方向性を有し、この第2流体の導入方向は、処理用部の半径方向の成分にあっては中心から遠ざかる外方向であって、且つ、回転する処理用部間における流体の回転方向に対しての成分にあっては順方向であってもよい。このように、開口部d20における第1の被処理流体の流れが層流であって、かつ第2導入部d2に方向性を持たせることによって、第1の被処理流体の流れに対する乱れの発生を抑制しつつ処理用部1、2間に第2の被処理流体を導入することができる。
- [0044] また、両処理用部10、20の外側に吐出した流体は、ベッセルvを介して、吐出液としてピーカーbに集められる。本発明の実施の形態においては、後述する様に、吐出液には、酸化鉄微粒子が含まれる。
- [0045] なお、上記の被処理流体の種類とその流路の数は、図1の例では、2つとしたが、3つ以上であってもよい。また、各処理用部に設けられる導入用の開口部は、その形状や大きさや数は特に制限はなく適宜変更して実施しうる。たとえば、図1に示すように開口部d20の形状は、リング状ディスクで

ある処理用面 2 の中央の開口を取り巻く同心円状の円環形状であってもよく、その円環形状の開口部は連続していてもよいし、不連続であってもよい。また、上記第 1 および第 2 の処理用面間 1、2 の直前あるいはさらに上流側に導入用の開口部を設けてもよい。

[0046] 上記流体処理装置を用いて、酸化鉄微粒子を作製する場合には、第 1 導入部 d 1 より第 1 被処理流体として酸化鉄原料流体を導入し、第 2 導入部より酸化鉄析出流体を導入し、処理用面 1、2 間にて上記少なくとも 2 種類の流体を混合させ、酸化鉄微粒子を析出させることが出来る。本発明においては、上記酸化鉄原料流体の送液温度を沸点以上とすることが好ましい。それによって、結晶性が高い酸化鉄微粒子を得やすくなる利点がある。

[0047] 本発明においては、処理用面 1、2 間にて上記処理を行うことができればよく、第 1 導入部 d 1 より第 2 被処理流体を導入し、第 2 導入部 d 2 より第 1 被処理流体を導入するものであってもよい。例えば、各流体における第 1、第 2 という表現は、複数存在する流体の第 n 番目であるという、識別のための意味合いを持つに過ぎないものであり、上述の通り第 3 以上の流体も存在しうる。

[0048] 本発明においては、上記析出させた酸化鉄微粒子の一次粒子径が、25 nm 以下であることが好ましい。一次粒子径が 25 nm 以下の粒子を下記の工程 (b) に示すように分散させることによって、ヘーズ値が 2.0% 以下であり、波長 200~420 nm の光線の透過率が 2.0% 以下である紫外線防御剤組成物を製造可能である。

[0049] 工程 (a-2)

本発明においては、被処理流体を上記処理用面間より吐出させた後であって工程 (b) を行う前に、吐出させた被処理流体に対して更に攪拌処理を行う工程 (a-2) を含むことが好ましい。攪拌処理を行う際、吐出させた被処理流体に対して、後述する各種の分散剤や界面活性剤を加えてもよい。

[0050] 攪拌処理を行うための装置としては、先述した酸化鉄原料流体または酸化鉄析出流体の調製に用いたものと重複するが、棒状、板状、プロペラ状等の

種々の形状の攪拌子を槽内で回転させるものや、攪拌子に対して相対的に回転するスクリーンを備えたものなど、流体にせん断力を加えるなどして、均質な混合を実現する攪拌機を用いることが望ましい。回転式分散機の好ましい例としては、特許第5147091号に開示されている攪拌機を適用することができる。

また、回転式分散機はバッチ式で行うものであってもよく、連続式で行うものであってもよい。連続式で行う場合には、攪拌槽に対する流体の供給と排出とを連続的に行うものであってもよく、攪拌槽を用いずに連続式のミキサーを用いて行うものであってもよく、公知の攪拌機や攪拌手段を用い、適宜攪拌エネルギーを制御することができる。なお、攪拌エネルギーに関しては、本願出願人による特開平04-114725号公報に詳述されている。本発明における攪拌の方法は特に限定されないが、各種せん断式、摩擦式、高圧ジェット式、超音波式などの攪拌機や溶解機、乳化機、分散機、ホジナイザーなどを用いて実施することができる。一例としては、ウルトララックス（IKA製）、ポリトロン（キネマティカ製）、TKホモミキサー（プライミクス製）、エバラマイルダー（荏原製作所製）、TKホモミックラインフロー（プライミクス製）、コロイドミル（神鋼パンテック製）、スラッシャー（日本コークス工業製）、トリゴナル湿式微粉碎機（三井三池化工機製）、キャピトロン（ユーロテック製）、ファインフローミル（太平洋機工製）などの連続式乳化機、クレアミックス（エム・テクニク製）、クレアミックスディゾルバー（エム・テクニク製）、フィルミックス（プライミクス製）などのバッチ式もしくは連続両用乳化機をあげることができる。また、攪拌処理は、回転する攪拌翼を備えた攪拌機、特に上記のクレアミックス（エム・テクニク製）やクレアミックスディゾルバー（エム・テクニク製）を用いて行われることが望ましい。

[0051] 攪拌処理を行うことにより、攪拌処理を行わない場合に比べて、酸化鉄微粒子分散体の波長420nmの透過率が低くなった。また、攪拌処理を行う際、吐出させた被処理流体に対して後述する分散剤を加えた場合、攪拌処理

を行わない場合に比べて、酸化鉄微粒子分散体の波長420nmの透過率が低くなった。このように、攪拌処理を行うことにより、攪拌処理を行わない場合に比べて、酸化鉄微粒子分散体はより多くの紫外線を吸収もしくは遮蔽し、紫外線の防御能を向上させることができる。

この攪拌処理を適切に行なうことによって、一次粒子径と結晶性の両方を制御することが可能であることが、本発明者によって見いだされた。そして、一次粒子径と結晶性は、分散性（二次粒子径）、ヘーズ値、透過率、モル吸光係数に影響を与えることが本発明者によって見いだされ、高性能な紫外線防御剤組成物とその製造方法が完成されたものである。例えば、攪拌処理の有無によって、一次粒子径は略同じであっても、結晶性を向上させることができ、その結果、吸収領域が紫外域から可視領域側に広がることが知見された。

[0052] 工程（b）

本発明においては、上記析出させた酸化鉄微粒子を分散媒となり得る溶媒に分散させて、酸化鉄微粒子分散体を得る工程（b）を含む。分散媒となり得る溶媒としては、特に限定されないが、例えば水や有機溶媒、またはそれらの複数からなる混合溶媒が挙げられる。上記水としては、水道水やイオン交換水、純水や超純水、RO水などが挙げられ、有機溶媒としては、アルコール化合物溶媒、アミド化合物溶媒、ケトン化合物溶媒、エーテル化合物溶媒、芳香族化合物溶媒、二硫化炭素、脂肪族化合物溶媒、ニトリル化合物溶媒、スルホキシド化合物溶媒、ハロゲン化合物溶媒、エステル化合物溶媒、イオン性液体、カルボン酸化合物、スルホン酸化合物、またはシリコンやひまし油等の油等を分散媒として用いることができる。上記の溶媒はそれぞれ単独で使用しても良く、または複数以上を混合して使用しても良い。本発明においては、上記分散媒に上記酸化鉄微粒子を二次粒子径、言い換えると分散粒子径として50nm以下にまで分散することが好ましい。

[0053] 分散させるために用いる分散機としては、先述した酸化鉄原料流体または酸化鉄析出流体の調製に用いたものと重複するが、棒状、板状、プロペラ状

等の種々の形状の攪拌子を槽内で回転させるものや、攪拌子に対して相対的に回転するスクリーンを備えたものなど、流体にせん断力を加えるなどして、均質な混合を実現するものを用いることが望ましい。回転式分散機の好ましい例としては、特許第5147091号に開示されている攪拌機を適用することができる。また、回転式分散機はバッチ式で行うものであってもよく、連続式で行うものであってもよい。連続式で行う場合には、攪拌槽に対する流体の供給と排出とを連続的に行うものであってもよく、攪拌槽を用いずに連続式のミキサーを用いて行うものであってもよく、公知の攪拌機や攪拌手段を用い、適宜攪拌エネルギーを制御することができる。なお、攪拌エネルギーに関しては、本願出願人による特開平04-114725号公報に詳述されている。本発明における攪拌の方法は特に限定されないが、各種せん断式、摩擦式、高圧ジェット式、超音波式などの攪拌機や溶解機、乳化機、分散機、ホジナイザーなどを用いて実施することができる。一例としては、ウルトラタラックス（IKA製）、ポリトロン（キネマティカ製）、TKホモミキサー（プライミクス製）、エバラマイルダー（荏原製作所製）、TKホモミックラインフロー（プライミクス製）、コロイドミル（神鋼パンテック製）、スラッシャー（日本コークス工業製）、トリゴナル湿式微粉碎機（三井三池化工機製）、キャビトロン（ユーロテック製）、ファインフローミル（太平洋機工製）などの連続式乳化機、クレアミックス（エム・テクニク製）、クレアミックスディゾルバー（エム・テクニク製）、フィルミックス（プライミクス製）などのバッチ式もしくは連続両用乳化機をあげることができる。また、攪拌処理は、回転する攪拌翼を備えた攪拌機、特に上記のクレアミックス（エム・テクニク製）やクレアミックスディゾルバー（エム・テクニク製）を用いて行われることが望ましい。

[0054] 本発明においては、目的や必要に応じて各種の分散剤や界面活性剤を用いる事ができる。特に限定されないが、界面活性剤及び分散剤としては一般的に用いられる様々な市販品や、製品または新規に合成したものなどを使用できる。一例として、陰イオン性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤、非イオ

ン性界面活性剤や、各種ポリマーなどの分散剤などを挙げることができる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。上記の界面活性剤及び分散剤は、酸化鉄原料液と酸化鉄析出溶媒のいずれか、または双方に含まれていてもよい。また、上記の界面活性剤及び分散剤は、酸化鉄原料液とも酸化鉄析出溶媒とも異なる、後述する第3の流体に含まれていてもよい。さらに、上記分散媒に含まれていてもよい。

[0055] また本発明において、上記酸化鉄微粒子分散体は、液状である分散媒に分散させたものであることに限定するものではない。ガラスや樹脂等の固体に分散させたものであっても実施出来る。

[0056] 本発明においては、上記工程(a)と工程(b)とを含むことで、上記酸化鉄微粒子分散体のヘーズ値が2.0%以下であり、波長200~420nmの光線の透過率が2.0%以下である紫外線防御剤組成物を得ることが可能である。本発明者は、上記マイクロリアクターを用いて作製することを含む、工程(a)と工程(b)を含む方法によって作製された酸化鉄微粒子分散体における、酸化鉄微粒子の波長200~420nmの光線に対する、モル吸光係数が従来のものに比べて高いことが、本発明を完成させるに至ったと考えている。本発明においては上記酸化鉄微粒子の波長400nmの光線に対するモル吸光係数が500L/(mol·cm)以上であり、波長220nmの光線に対するモル吸光係数が3000L/(mol·cm)以上であることが好ましい。モル吸光係数は、紫外可視吸収スペクトル測定における、吸光度とモル濃度より、以下の式にて算出可能である。

$$\varepsilon = A / (c \cdot l)$$

ここで、 $\varepsilon$ は物質固有の定数で、モル吸光係数と言い、1cmの厚みをもつ1mol/Lの溶液中を光が通過したときの光の強さの比の逆数であるため、単位はL/(mol·cm)である。Aは紫外可視吸収スペクトル測定における吸光度であり、cは試料のモル濃度(mol/L)である。lは光が透過する長さ(光路長)であり、通常は紫外可視吸収スペクトルを測定する際のセルの厚みである。

ヘーズ値は透明性を示す数値であり、例えば建築物や自動車の塗料の上に、ヘーズ値が2%を超える紫外線防御剤組成物を塗布した場合、下地となる塗料の色を損なうこととなり、目的としていた着色を阻害することとなる。また人体の皮膚等に塗布する場合にも、ヘーズ値が2%を超え、透過率の低いものを使用すると、質感及び外観を損なうこととなり、好ましくない。

この点は、本発明に係る紫外線防御剤組成物に用いられる酸化鉄の一次粒子径及び二次粒子径が従来のものに比べて小さいことに加えて、モル吸光係数が、従来のものに比べて高いため、酸化鉄を多量に使用する必要がないことにより、紫外線防御剤組成物を実際に用いる際に発揮され得る効果でもある。

また、モル吸光係数は、単位モル当たりの酸化鉄に対する紫外線吸収能力であり、酸化鉄微粒子分散体の波長400nmの光線に対するモル吸光係数が500L/(mol·cm)以上であり、波長220nmの光線に対するモル吸光係数が3000L/(mol·cm)以上であることにより、紫外線防御剤組成物としての性能を適正に発揮し、塗布などの方法で使用するに際し、多くの量を必要とすることを抑制し、ヘーズ値や透過率を損なう可能性を低減させることができる。

[0057] 本発明において作製した酸化鉄微粒子分散体中の酸化鉄微粒子は、一次粒子径及び二次粒子径が従来のものよりも小さいことによって表面積が増大しただけでなく、結晶性が高いことも、上記モル吸光係数が高いものとなる要因であると考えている。なお、粒子の形状は、上記の各要因に比して影響は小さく種々の形状のものであってもよいが、略球形をなしていることが望ましい。

その際、特許文献4、5に記載の技術を適用して、工程(a)として、上記流体処理装置を用い、処理用面間の薄膜流体中で上記被処理流体同士を混合させて上記酸化鉄の微粒子を析出させる工程を行うことが、一次粒子径及び二次粒子径が従来のものよりも小さく、結晶性が高く略球形の粒子を得る点で有効である。

特許文献4、5では、得られる磁性体微粒子の粒子径や単分散度、また結晶性及び結晶化度の制御は、処理用面の回転数や処理用面間の距離、及び、薄膜流体の流速や温度、または原料濃度を変えることにより調節することができるが、酸化鉄粒子の結晶性を向上させ、より望ましくは単結晶の酸化鉄粒子を得ることに関する十分な知見は示されていなかった。本発明者は特許文献4、5に開示の技術に基づき研究を進めたが、酸化鉄にあっては、比較的小さな圧力条件下では、単に薄膜流体の温度を制御しても、単結晶の酸化鉄粒子を得ることはできなかった。その後、発明者が試行錯誤の末、鋭意検討した結果、比較的大きな圧力条件下で、酸化鉄原料液の温度を所定温度以上にすることで、酸化鉄粒子の結晶性を飛躍的に向上させることが可能であることを見出した。

具体的には、酸化鉄原料流体と酸化鉄析出流体との双方の被処理流体の処理用面間に対する導入圧力を、標準気圧を超えるものとし、さらに、処理用面間に導入する酸化鉄原料流体の温度を、同流体の標準沸点よりも高く且つ前記導入圧力下での沸点よりも低い温度とすることによって、酸化鉄粒子の結晶性を飛躍的に向上させることが可能であることを見出された。この方法によれば、得られた酸化鉄粒子の90%以上が単結晶化されたものをも得ることができ、ヘーズ値が2.0%以下であり、波長200~420nmの光線の透過率が2.0%以下となるものを製造することができる。

この酸化鉄原料流体の標準沸点は、酸化鉄原料流体の種類と配合率によって変化するが、実施に際しては、酸化鉄原料流体の標準沸点を計算で求めて、その計算値よりも高い温度に供給する酸化鉄原料流体の温度を設定すればよい。

また上記工程(a)にて処理用面間にて混合された流体のpH、または工程(a-2)で得られた流体のpHは、6以上14以下であることが好ましく、8以上12以下であることが更に好ましい。特に、上記流体のpHが8以上である場合には、酸化鉄粒子の90%以上が単結晶化されたものとすることもできる。

また、酸化鉄原料流体と酸化鉄析出流体とを混合することで、中和熱等の反応熱が発生することもあり、中和熱等の反応熱による発熱を加えた被処理流体の熱エネルギーが、酸化鉄微粒子の析出から結晶の成長に影響し、単結晶の酸化鉄微粒子を得ることができたものである。

酸化物微粒子が単結晶であることを評価する方法としては、TEM観察にて直接観察する方法や、透過型電子顕微鏡（TEM）や走査型電子顕微鏡（SEM）による電子顕微鏡観察にて得られた粒子径（D）と、X線回折測定（XRD測定）を用いた結晶子の測定結果（d）との比率 $d/D$ を算出する方法等にて確認することが可能である。なお、電子顕微鏡観察においては、個々の粒子が、単結晶であるか否かの判断基準は、格子縞（結晶中の原子配列）が一方向に観測されるものを単結晶と認定し、格子縞が乱れていたり粒界が見られたものは単結晶ではないと認定するものである。

## 実施例

[0058] 以下、本発明の構成と効果を具体的に示す実施例等について説明する。なお、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

[0059] （実施例1）

まず、A液として酸化鉄原料流体を、B液として酸化鉄析出流体を用い、A液とB液とをマイクロリアクターを用いて混合して酸化鉄微粒子を析出させ、得られた酸化鉄微粒子を分散媒に分散させる。

[0060] マイクロリアクターとして、製品名：ULREA（エム・テック製）を用いた。この場合、A液は、図1に示すマイクロリアクターの第1導入部d1から導入される第1被処理流体、B液は、同じく第2導入部d2から導入される第2被処理流体に相当する。第1導入部d1、第2導入部d2の入れ替えは任意である。得られた酸化鉄微粒子の分析は以下の条件で行った。

[0061] XRD測定には、粉末X線回折測定装置（製品名：X'Pert PRO MPD、PANalytical製）を使用した。測定条件は、測定範囲： $10 \sim 100^\circ$ 、Cu対陰極、管電圧45kV、管電流40mA、走査速度

16° / minである。結晶子径は44° 付近のピークを使用し、シリコン多結晶板をレファレンスとして算出した。

[0062] TEM観察には、透過型電子顕微鏡、JEM-2100 (JEOL製) を用いた。観察条件としては、加速電圧を80 kV、観察倍率1万倍以上とした。なお、実施例及び比較例の酸化鉄微粒子の一次粒子径D1は、TEM観察にて、100個の粒子について粒子径を測定した結果の平均値 (平均一次粒子径) である。

[0063] 二次粒子径 (体積平均粒子径) の評価としては、粒度分布測定装置 (UPA-UT151、日機装製) を使用した。測定条件は、測定溶媒をプロピレングリコールとし、溶媒屈折率を1.43とした。また粒子の屈折率を2.94、比重を5.24 g/cm<sup>3</sup>とし、測定結果における体積平均粒子径をD2とした。

[0064] 紫外可視透過吸収スペクトル測定は、可視紫外吸光分光光度計 (製品名: UV-2450、島津製作所製) を使用した。測定範囲は200~800 nmとし、サンプリングレートを0.2 nm、測定速度を低速として測定した。透過スペクトルについては、酸化鉄濃度を0.005 wt%として測定した。吸収スペクトルについては、酸化鉄濃度を0.005 wt%以下として測定し、吸収スペクトルを測定後、測定結果から得られた吸光度と測定液の酸化鉄濃度より、モル吸光係数を算出し、横軸に測定波長、縦軸にモル吸光係数を記載したグラフとした。測定には、厚み1 cmの液体用セルを用いた。

[0065] ヘーズ値測定には、ヘーズメーター (型式 HZ-V3、スガ試験機製) を用いた。光学条件としてJIS K 7136、JIS K 7361に対応した、ダブルビーム方式で、光源としてD65光を使用した。測定は厚み1 mmの液体用セルに 紫外可視透過スペクトル測定に用いた液と同じ液について測定した。

[0066] A液は、硝酸鉄 (III) 九水和物/純水を重量比2.0/98.0で混合し、クレアミックス (製品名: CLM-2.2S、エム・テック製) を用

いて回転数20000rpm、処理温度24～60℃、処理時間60minの攪拌をし、混合・溶解させて調製した。B液は、水酸化ナトリウム／純水を重量比9.0／91.0で混合し、クレアミックスを用いて回転数8000rpm、処理温度50℃、処理時間：30minの攪拌をし、混合・溶解させて調製した。

[0067] (実施例1～8)

図1に示すマイクロリアクターを用いて、表1に示す処方のA液とB液とを、表1の処理条件にて処理用面1、2間に導入し、処理用面1、2間に形成される薄膜流体中で混合し、酸化鉄微粒子を析出させた。処理用面1、2間にて析出した酸化鉄微粒子を含むスラリー液（以下、吐出液ともいう）が処理用面1、2間より吐出され、ベッセルvを介してビーカーbに回収した。なお、処理用部10の回転数は、1700rpmである。

[0068] 表1中における「処理用面間流体温度c」については、以下の式から算出した。

$$c = (a_1 \times a_2 + b_1 \times b_2) / (a_2 + b_2)$$

但し、

a<sub>1</sub> : 酸化鉄原料流体の温度

a<sub>2</sub> : 酸化鉄原料流体の単位時間当たりの流量

b<sub>1</sub> : 酸化鉄析出流体の温度

b<sub>2</sub> : 酸化鉄原料流体の単位時間当たりの流量

[0069] 表1中における略記号は、Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・9H<sub>2</sub>Oは硝酸鉄(III)九水和物、NaOHは水酸化ナトリウム、SDSはドデシル硫酸ナトリウム、HECはヒドロキシエチルセルロースである。

[0070] 実施例1、4～8にあっては、ビーカーbに回収された吐出液を60℃以下となるまで静置し、酸化鉄微粒子を沈降させた。また、実施例2、3にあっては、ビーカーbに回収された吐出液について表1に示す条件にて攪拌処理を行い、攪拌処理後に得られた液を60℃以下となるまで静置し、酸化鉄微粒子を沈降させた。攪拌処理としては、実施例2にあっては、ビーカーb

に回収された吐出液について、冷却せずに100℃にて1時間、クレアミックスを用いて20000rpmにて攪拌し、実施例3にあっては、ビーカーbに回収された吐出液について、冷却せずに界面活性剤であるSDSを酸化鉄に対して100wt%の割合で添加し、100℃にて1時間、クレアミックスを用いて20000rpmにて攪拌した。

[0071] (酸化鉄微粒子の洗浄・回収)

ビーカーb内の上澄み液を除去し、沈降させた酸化鉄微粒子の重量に対して20～1500倍重量の純水を加え、クレアミックスを用いて回転数6000rpm、処理温度25℃、処理時間：5minの攪拌をし、酸化鉄微粒子を洗浄した。上記洗浄作業を3回行った後、酸化鉄微粒子を再度沈降させ、上澄み液を除去し、酸化鉄微粒子の含水ウェットケーキを得た。

[0072] (酸化鉄分散体の作製・各種測定試料の作製)

上記酸化鉄微粒子の含水ウェットケーキの一部をプロピレングリコールに投入し、クレアミックスを用いて20000rpm、30minの分散処理することで、酸化鉄微粒子の分散体を得た。ヘーズ値、粒度分布及び紫外可視透過吸収スペクトルについては、上記得られた分散体をプロピレングリコールにて希釈して測定した。ヘーズ値、粒度分布及び紫外可視透過スペクトルにあっては、酸化鉄濃度0.005wt%の分散体を用い、紫外可視吸収スペクトルにあっては、酸化鉄濃度0.005wt%以下の分散体を用いて測定した。また、得られた分散体をイソプロピルアルコールにて希釈し、超音波洗浄機にて分散処理した後、コロジオン膜に滴下して乾燥させることで、TEM観察試料とした。また、洗浄後に得られた酸化鉄微粒子の含水ウェットケーキを-0.10MPaG、20℃にて15時間以上乾燥させ、酸化鉄微粒子粉末を得た。結果を表2に示す。なお、表2に示す結果のうち、透過率(波長650～800nm)については、酸化鉄微粒子分散体の紫外可視透過スペクトル測定の結果、波長650～800nmの透過率が80%以上であれば「○」とし、80%未満であれば「×」と判定した。また、表2に示す結果のうち、「処理後pH」については、攪拌処理を行った実施例及

び比較例においては攪拌処理後に得られた液のpHを示し、攪拌処理を行わなかった実施例及び比較例においては、ビーカーbに回収された吐出液のpHを示す。なお、表2に示す通り、以下に述べる各比較例で得られた試料においては、いずれも、「酸化鉄微粒子分散体のヘーズ値が2.0%以下であり、かつ上記酸化鉄微粒子分散体の波長200~420nmの光線の透過率が2.0%以下」という条件から外れてしまったため、紫外線防御剤組成物として不適と考えられるものである。

[0073] (比較例1)

比較例1として、和光純薬製酸化鉄(III) ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) を実施例1と同様に、プロピレングリコールに分散させ、ヘーズ値、粒度分布、紫外可視透過吸収スペクトルを測定した。ヘーズ値、粒度分布及び紫外可視透過スペクトルにあつては、酸化鉄濃度0.005wt%の分散体を用い、紫外可視吸収スペクトルにあつては、酸化鉄濃度0.005wt%以下の分散体を用いて測定した。また、得られた分散体をイソプロピルアルコールにて希釈し、超音波洗浄機にて分散処理した後、コロジオン膜に滴下して乾燥させることで、TEM観察試料とした。

[0074] (比較例2-10)

酸化鉄原料流体と酸化鉄析出流体の処方、処理条件を表1とした以外は、実施例1-8の場合と同様に実施して、酸化鉄微粒子を析出させた。処理用面1、2間にて析出した酸化鉄微粒子を含むスラリー液(以下、吐出液ともいう)が処理用面1、2間より吐出され、ベッセルvを介してビーカーbに回収した。

[0075] 比較例4、7-10にあつては、ビーカーbに回収された吐出液を60℃以下となるまで静置し、酸化鉄微粒子を沈降させた。また、比較例2、3、5、6にあつては、ビーカーbに回収された吐出液について表1に示す条件にて攪拌処理を行い、攪拌処理後に得られた液を60℃以下となるまで静置し、酸化鉄微粒子を沈降させた。攪拌処理としては、比較例2にあつては、ビーカーbに回収された吐出液について、冷却せずに高分子活性剤であるヒ

ドロキシエチルセルロース（以下、HECと記載）を酸化鉄に対して100 wt %の割合で添加し、100℃にて1時間、クレアミックス 20000 rpmにて攪拌し、比較例3にあっては、ビーカーbに回収された吐出液について、冷却せずに塩基性溶媒である水酸化ナトリウム（以下、NaOHともいう）を酸化鉄に対して1.2 wt %の割合で添加し、100℃にて1時間、クレアミックス 20000 rpmにて攪拌した。また、比較例5にあっては、ビーカーbに回収された吐出液について、冷却せずに100℃にて1時間、クレアミックス 20000 rpmにて攪拌し、比較例6にあっては、ビーカーbに回収された吐出液について、冷却せずにドデシル硫酸ナトリウムを酸化鉄に対して100 wt %の割合で添加し、100℃にて1時間、クレアミックス 20000 rpmにて攪拌した。

[0076] 酸化鉄微粒子の洗浄・回収及び酸化鉄微粒子分散体の作製・各種測定を試料の作製については、実施例1-8と同様に実施した。結果を表2に示す。なお、比較例9、10については、TEM観察にて一次粒子径を判別できない程度に結晶性が低く、単結晶比率を算出できなかった。図25に、比較例9で得られた酸化鉄微粒子のTEM写真を示す。

[0077] [表1]

試料	酸化鉄微粒子(分散液)の処方					酸化鉄微粒子(分散液)の処方					投入溶媒 (過剰溶媒)		投入溶媒 (過剰溶媒)		投入溶媒 (過剰溶媒)		懸濁分散液の濃度		抽出液		抽出液の性状						
	溶媒 / 処方 (ml)	Fe <sup>3+</sup> / 処方 (mg)	pH	pH調整薬 (g)	塩基性溶媒 / 処方 (mg)	溶媒 / 処方 (ml)	pH	pH調整薬 (g)	投入溶媒 A液 (ml)	投入溶媒 B液 (ml)	投入溶媒 A液 (ml)	投入溶媒 B液 (ml)	投入溶媒 A液 (mg/ml)	投入溶媒 B液 (mg/ml)	濃度 (%)	濃度 (%)	濃度 (%)	濃度 (%)	pH	濃度 (%)	抽出液の性状						
																					懸濁液	懸濁液	懸濁液				
実施例	1																										
	2	蒸水	30.00	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	2.00	1.42	34.1	NaOH	0.00	蒸水	30.00	>1.4	420	30	146	106	0.412	0.42	142.47	5.08	20.2	懸濁液性状					
	3																										
	4	蒸水	30.00	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	3.00	1.42	34.1	NaOH	10.00	蒸水	30.00	>1.4	420	25	146	106	0.412	0.42	142.42	5.20	20.2	懸濁液性状					
	5	蒸水	30.00	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	3.00	1.42	34.1	NaOH	10.00	蒸水	30.00	>1.4	420	30	146	106	0.412	0.42	142.53	5.21	20.2	懸濁液性状					
	6	蒸水	30.00	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	3.00	1.42	34.1	NaOH	10.00	蒸水	30.00	>1.4	420	31	146	106	0.411	0.42	142.35	5.23	20.2	懸濁液性状					
	7	蒸水	30.00	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	3.00	1.42	34.1	NaOH	10.00	蒸水	30.00	>1.4	420	30	146	106	0.411	0.42	142.25	5.24	20.2	懸濁液性状					
	8	蒸水	30.00	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	3.00	1.42	34.1	NaOH	10.00	蒸水	30.00	>1.4	420	33	146	106	0.414	0.42	142.17	5.25	20.2	懸濁液性状					
比較例	1	標準化学試薬 c-酸化鉄																									
	2	蒸水	30.00	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	2.00	1.90	34.1	NaOH	0.00	蒸水	30.00	>1.4	420	20	146	106	0.400	0.42	142.47	5.08	20.2	HEC	100	100	1	5.31	
	3	蒸水	30.00	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	2.00	1.90	34.1	NaOH	0.00	蒸水	30.00	>1.4	420	30	146	106	0.400	0.42	142.47	5.08	20.2	NaOH	1.2	100	1	5.14	
	4	懸濁液性状																									
	5	蒸水	30.00	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	3.00	1.90	34.1	NaOH	0.00	蒸水	30.00	>1.4	420	30	146	106	0.400	0.42	142.53	5.20	22.2	懸濁液性状					
	6																										
	7	蒸水	30.00	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	3.00	1.42	34.1	NaOH	10.00	蒸水	30.00	>1.4	420	25	146	106	0.411	0.42	142.35	5.04	20.2	懸濁液性状					
	8	蒸水	30.00	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	3.00	1.42	34.1	NaOH	10.00	蒸水	30.00	>1.4	420	25	146	106	0.411	0.42	142.52	5.14	20.2	懸濁液性状					
	9	蒸水	30.00	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	3.00	1.42	34.1	NaOH	10.00	蒸水	30.00	>1.4	420	30	55	79	0.055	0.12	57.32	5.21	20.2	懸濁液性状					
	10	蒸水	30.00	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	3.00	1.42	34.1	NaOH	10.00	蒸水	30.00	>1.4	420	30	85	28	0.057	0.12	38.53	5.05	20.2	懸濁液性状					

[0078]

[表2]

	処理後 pH	凝縮率 [%]	平均一次粒子径 (D110nm)	体積平均粒子径 (D32) [nm]	ヘーズ [%]	透過率		多孔率係数		
						420nm	650~800nm	400nm	220nm	
						1.94	合格	0.7666 [nm <sup>2</sup> ]		
実施例 1	1	8.99	26.8	8.40	28.8	0.00	1.94	合格	851	2678
	2	10.81	99.1	8.80	27.6	0.00	2.27	合格	788	2491
	3	9.00	99.8	8.80	28.0	1.12	1.76	合格	515	2114
	4	6.23	51.3	22.80	39.8	0.69	1.48	合格	212	2412
	5	8.31	100	7.69	14.9	0.00	0.66	合格	1808	3781
	6	9.95	100	8.19	18.9	0.00	0.68	合格	974	2634
	7	12.34	99.8	8.69	17.9	0.00	0.59	合格	881	2881
	8	13.66	98.6	18.60	24.8	0.10	1.79	合格	947	3354
比較例 1	1	-	0	119.00	128.4	21.89	23.95	×	121	188
	2	5.31	28.2	28.40	59.1	2.08	3.89	×	319	2631
	3	7.14	28.0	38.80	84.1	3.66	11.28	×	296	2514
	4	2.73	37.2	28.40	59.8	2.98	3.12	×	412	2412
	5	4.88	38.9	27.80	31.2	2.07	3.10	×	312	3021
	6	5.16	57.9	28.30	32.3	2.28	4.54	×	288	1846
	7	5.04	28.0	30.10	31.2	2.67	2.79	×	212	2647
	8	7.14	17.4	28.40	33.4	3.12	3.09	×	219	2128
	9	6.91	-	-	119.0	2.92	2.39	×	116	1128
	10	6.89	-	-	105.4	2.88	3.96	×	119	1884

[0079] 実施例 1 で得られた酸化鉄微粒子の TEM 写真を図 3 に示す。一次粒子の形状が略球形であることがわかり、平均一次粒子径は 8.40 nm であった。また実施例 1 で得られた酸化鉄微粒子分散体の粒度分布測定の結果、体積平均粒子径は 28.9 nm であり、ヘーズ値は 0.00% であった。なお、本発明において、略球形とは、実質上球形のものを言い、具体的には、粒子形状を長軸、短軸で規定した場合、長軸に対する短軸の比が 0.5~1.0 の範囲にあるものを意味する。

[0080] 図 4 に比較例 1 で得られた酸化鉄微粒子の TEM 写真を示す。平均一次粒子径は 119.6 nm であった。また比較例の酸化鉄微粒子分散体の粒度分布測定の結果、体積平均粒子径は 125.4 nm であり、ヘーズ値は 21.9% であった。

[0081] 図 5 に、実施例 1 で得られた酸化鉄微粒子分散体の紫外可視透過スペクトル測定結果を、図 6 にモル吸光係数のグラフを、それぞれ比較例 1 で得られた酸化鉄微粒子分散体の測定結果と共に示す。図 5 に見られるように、実施例 1 で得られた酸化鉄微粒子分散体は、波長 200~400 nm の紫外光を略透過することはなく、波長 420 nm の透過率が 1.94% であった。さらに、波長 650~800 nm の透過率が 80% を超えていることがわかつ

た。即ち、測定全域における、波長200～420nmの光を吸収し、それ以外の光、特に650～800nmの光を透過していることがわかった。それに対して、比較例1の酸化鉄微粒子分散体の透過率は測定全域において、概ね20～30%の透過率であり、吸収領域と透過領域について、明確な差が見られなかった。また図6に見られるように、実施例1で得られた酸化鉄微粒子のモル吸光係数は、波長400nmの光線に対して931 L/(mol·cm)であり波長220nmの光に対して3575 L/(mol·cm)であった。それに対して比較例1の酸化鉄微粒子のモル吸光係数は、測定全域において、100～150/L(mol·cm)であった。XRD測定の結果、実施例1、比較例1共に $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ヘマタイト)のピークが明らかに検出された。

[0082] 次に、実施例2で得られた酸化鉄微粒子のTEM写真を図7に示す。実施例1に比べて結晶格子の干渉縞が、一次粒子全体に同一方向に確認され、単結晶の酸化鉄微粒子が作製出来ていることを確認した。また平均一次粒子径は8.50nmであった。また実施例2で得られた酸化鉄微粒子分散体の粒度分布測定の結果、体積平均粒子径は27.6nmであり、ヘーズ値は0.00%であった。

[0083] 図8に、実施例2で得られた酸化鉄微粒子分散体の紫外可視透過スペクトル測定結果を、図9にモル吸光係数のグラフを示す。図8に見られるように、実施例2で得られた酸化鉄微粒子分散体は、波長200～400nmの紫外光を略透過することはなく、波長420nmの透過率が0.77%であった。さらに、波長650～800nmの透過率が80%を超えていることがわかった。即ち、測定全域における、波長200～420nmの光を吸収し、それ以外の光、特に650～800nmの光を透過していることがわかった。また図9に見られるように、実施例2で得られた酸化鉄微粒子のモル吸光係数は、波長400nmの光線に対して793 L/(mol·cm)であり波長220nmの光に対して3481 L/(mol·cm)であった。XRD測定の結果、 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ヘマタイト)のピークが明らかに検出され

た。

[0084] 実施例3のTEM観察結果より、平均一次粒子径は9.90nmであった。また実施例3で得られた酸化鉄微粒子分散体の粒度分布測定の結果、体積平均粒子径は34.6nmであり、ヘーズ値は1.12%であった。また、紫外可視透過スペクトル測定結果より、実施例3で得られた酸化鉄微粒子分散体は、波長200~400nmの紫外光を略透過することはなく、波長420nmの透過率が1.79%であった。さらに、波長650~800nmの透過率が80%を超えていることがわかった。即ち、測定全域における、波長200~420nmの光を吸収し、それ以外の光、特に650~800nmの光を透過していることがわかった。また、実施例3で得られた酸化鉄微粒子のモル吸光係数は、波長400nmの光線に対して515 L/(mol·cm)であり波長220nmの光に対して3114 L/(mol·cm)であった。XRD測定の結果、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (ヘマタイト) のピークが明らかに検出された。

[0085] 比較例2のTEM観察結果より、平均一次粒子径は12.30nmであった。また比較例2で得られた酸化鉄微粒子分散体の粒度分布測定の結果、体積平均粒子径は59.1nmであり、ヘーズ値は2.96%であった。また、紫外可視透過スペクトル測定結果より、比較例2で得られた酸化鉄微粒子分散体は、波長420nmの透過率が3.99%であった。また、比較例2で得られた酸化鉄微粒子のモル吸光係数は、波長400nmの光線に対して314 L/(mol·cm)であり波長220nmの光に対して2841 L/(mol·cm)であった。XRD測定の結果、実施例1、2、3に比べて $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (ヘマタイト) のピークが小さくブロードとなっていることが確認された。

[0086] 比較例3で得られた酸化鉄微粒子の平均一次粒子径は35.90nmであった。また比較例3で得られた酸化鉄微粒子分散体の粒度分布測定の結果、体積平均粒子径は84.1nmであり、ヘーズ値は3.56%であった。また、紫外可視透過スペクトル測定結果より、比較例3で得られた酸化鉄微粒

子分散体は、波長420nmの透過率が11.25%であった。また。比較例3で得られた酸化鉄微粒子のモル吸光係数は、波長400nmの光線に対して296 L/(mol·cm)であり波長220nmの光に対して2514 L/(mol·cm)であった。XRD測定の結果、実施例1、2、3に比べて $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ （ヘマタイト）のピークが小さくブロードとなっていることが確認された。

[0087] 上記の各表及び図10～図12に示されたように、ヘーズ値は、単結晶比率、平均一次粒子径及び二次粒子径（体積平均粒子径）との関係において、上述の発明の概要及び発明を実施するための形態にて示した関係を示すことが裏付けられたものである。

上記の各表及び図13～図15に示されたように、透過率は、単結晶比率、平均一次粒子径及び二次粒子径（体積平均粒子径）との関係において、上述の発明の概要及び発明を実施するための形態にて示した関係を示すことが裏付けられたものである。

上記の各表及び図16～図18に示されたように、波長400nmの光線に対するモル吸光係数は、単結晶比率、平均一次粒子径及び二次粒子径（体積平均粒子径）との関係において、上述の発明の概要及び発明を実施するための形態にて示した関係を示すことが裏付けられたものである。

上記の各表及び図19～図21に示されたように、波長220nmの光線に対するモル吸光係数は、単結晶比率、平均一次粒子径及び二次粒子径（体積平均粒子径）との関係において、上述の発明の概要及び発明を実施するための形態にて示した関係を示すことが裏付けられたものである。

上記の各表及び図22～図24に示されたように、工程（a）又は工程（a-2）の処理後のpHは、単結晶比率、平均一次粒子径及び二次粒子径（体積平均粒子径）との関係において、上述の発明の概要及び発明を実施するための形態にて示した関係を示すことが裏付けられたものである。

[0088] 上記実施例で得られた酸化鉄微粒子分散体は、透明性が高く、波長200～420nmの紫外領域の光を防御する能力が高い紫外線防御剤組成物であ

ることがわかった。

### 符号の説明

[0089]	1	第1処理用面
	2	第2処理用面
	1 0	第1処理用部
	1 1	第1ホルダ
	2 0	第2処理用部
	2 1	第2ホルダ
	d 1	第1導入部
	d 2	第2導入部
	d 2 0	開口部

## 請求の範囲

- [請求項1]            少なくとも  $Fe^{3+}$  イオンを含む酸化鉄原料流体と、少なくとも塩基性物質を含む酸化鉄析出流体とをマイクロリアクターを用いて混合させて酸化鉄の微粒子を析出させる工程 (a) と、
- 上記析出させた酸化鉄の微粒子を分散媒に分散させて酸化鉄微粒子分散体を得る工程 (b) と
- を少なくとも含む紫外線防御剤組成物の製造方法であり、
- 上記酸化鉄微粒子分散体のヘーズ値が 2.0% 以下であり、かつ上記酸化鉄微粒子分散体の波長 200~420 nm の光線の透過率が 2.0% 以下であることを特徴とする紫外線防御剤組成物の製造方法。
- [請求項2]            上記酸化鉄微粒子分散体の波長 650~800 nm の光線の透過率が 80% 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の紫外線防御剤組成物の製造方法。
- [請求項3]            上記酸化鉄の微粒子の一次粒子径が 25 nm 未満であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の紫外線防御剤組成物の製造方法。
- [請求項4]            上記酸化鉄の微粒子の二次粒子径が 50 nm 以下であることを特徴とする請求項 1~3 の何れかに記載の紫外線防御剤組成物の製造方法。
- [請求項5]            上記酸化鉄微粒子分散体の波長 400 nm の光線に対するモル吸光係数が  $500 L / (mol \cdot cm)$  以上であり、波長 220 nm の光線に対するモル吸光係数が  $3000 L / (mol \cdot cm)$  以上であることを特徴とする請求項 1~4 の何れかに記載の紫外線防御剤組成物の製造方法。
- [請求項6]            上記酸化鉄の微粒子が、略球形の酸化鉄微粒子を含むことを特徴とする請求項 1~5 の何れかに記載の紫外線防御剤組成物の製造方法。
- [請求項7]            上記酸化鉄の微粒子が、単結晶の酸化鉄微粒子を含むことを特徴とする請求項 1~6 の何れかに記載の紫外線防御剤組成物の製造方法。
- [請求項8]            上記酸化鉄が、 $\alpha$ -ヘマタイトであることを特徴とする請求項 1~

7の何れかに記載の紫外線防御剤組成物の製造方法。

[請求項9]

上記マイクロリアクターとして、接近および離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して相対的に回転する第1処理用面と第2処理用面とを備えた流体処理装置を用い、

上記酸化鉄原料流体と上記酸化鉄析出流体との少なくとも2種類の被処理流体を、上記第1処理用面と上記第2処理用面との間に導入し、

上記第1処理用面と上記第2処理用面との間に付与される上記被処理流体の導入圧力により、上記第1処理用面と上記第2処理用面とを離反させる方向に作用する離反力を発生させ、上記第1処理用面と上記第2処理用面同士が互いに接近する方向に加えられる力と前記離反力との圧力バランスによって、第1処理用面と第2処理用面との間を微小な間隔に保ち、

上記少なくとも2つの被処理流体を、上記微小な間隔に保たれた上記第1処理用面と上記第2処理用面との間で合流させ、上記第1処理用面と上記第2処理用面との間を通過させることによって、薄膜流体を形成させ、

上記薄膜流体中で上記被処理流体同士を混合させて上記酸化鉄の微粒子を析出させる工程を行うことを特徴とする、請求項1～8の何れかに記載の紫外線防御剤組成物の製造方法。

[請求項10]

上記処理用面間で混合される上記酸化鉄原料流体を、上記酸化鉄原料流体の標準沸点以上として処理用面間に導入することを特徴とする請求項9に記載の紫外線防御剤組成物の製造方法。

[請求項11]

上記被処理流体を上記処理用面間より吐出させた後であって上記工程(b)を行う前に、上記吐出させた上記被処理流体に対して更に攪拌処理を行う工程(a-2)を含むことを特徴とする請求項9又は10に記載の紫外線防御剤組成物の製造方法。

[請求項12]

上記工程(a)にて上記吐出させた上記被処理流体のpHを6～1

4とすることを特徴とする請求項9～11の何れかに記載の紫外線防御剤組成物の製造方法。

[請求項13] 上記工程(a-2)で得られた流体のpHを6～14とすることを特徴とする請求項11に記載の紫外線防御剤組成物の製造方法。

[請求項14] 上記酸化鉄原料流体と上記酸化鉄析出流体との双方の上記被処理流体の上記導入圧力を、標準気圧を超えるものとし、

上記処理用面間に導入する上記酸化鉄原料流体の温度を、上記酸化鉄原料流体の標準沸点よりも高く且つ前記導入圧力下での沸点よりも低い温度とすることを特徴とする請求項9～13の何れかに記載の紫外線防御剤組成物の製造方法。

[請求項15] 上記請求項1～14の何れかに記載の紫外線防御剤組成物の製造方法によって得られた紫外線防御剤組成物。

[請求項16] 少なくとも $Fe^{3+}$ イオンを含む酸化鉄原料流体と、少なくとも塩基性物質を含む酸化鉄析出流体とをマイクロリアクターを用いて混合させて酸化鉄の微粒子を析出させ、上記析出させた酸化鉄の微粒子を分散媒に分散させて得られた紫外線防御剤組成物であって、

上記酸化鉄の微粒子の一次粒子径が25nm未満であり、且つ、上記酸化鉄の微粒子の90%以上が単結晶化されたものであり、

上記酸化鉄微粒子分散体のヘーズ値が2.0%以下であり、且つ、上記酸化鉄微粒子分散体の波長200～420nmの光線の透過率が2.0%以下であることを特徴とする紫外線防御剤組成物。

[請求項17] 上記酸化鉄の微粒子は、

上記マイクロリアクターとして、接近および離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して相対的に回転する第1処理用面と第2処理用面とを備えた流体処理装置を用い、

上記酸化鉄原料流体と上記酸化鉄析出流体との少なくとも2種類の被処理流体を、上記第1処理用面と上記第2処理用面との間に導入し、

上記第1処理用面と上記第2処理用面との間に付与される上記被処理流体の導入圧力により、上記第1処理用面と上記第2処理用面とを離反させる方向に作用する離反力を発生させ、上記第1処理用面と上記第2処理用面同士が互いに接近する方向に加えられる力と前記離反力との圧力バランスによって、第1処理用面と第2処理用面との間を微小な間隔に保ち、

上記少なくとも2つの被処理流体を、上記微小な間隔に保たれた上記第1処理用面と上記第2処理用面との間で合流させ、上記第1処理用面と上記第2処理用面との間を通過させることによって、薄膜流体を形成させ、

上記薄膜流体中で上記被処理流体同士を混合させて上記酸化鉄の微粒子を析出させ、上記第1処理用面と上記第2処理用面との間から上記被処理流体を吐出させ、上記吐出させた上記被処理流体のpHを6～14とすることにより得られた微粒子であることを特徴とする請求項16に記載の紫外線防御剤組成物。

[請求項18]

上記酸化鉄の微粒子は、

上記マイクロリアクターとして、接近および離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して相対的に回転する第1処理用面と第2処理用面とを備えた流体処理装置を用い、

上記酸化鉄原料流体と上記酸化鉄析出流体との少なくとも2種類の被処理流体を、上記第1処理用面と上記第2処理用面との間に導入し、

上記第1処理用面と上記第2処理用面との間に付与される上記被処理流体の導入圧力により、上記第1処理用面と上記第2処理用面とを離反させる方向に作用する離反力を発生させ、上記第1処理用面と上記第2処理用面同士が互いに接近する方向に加えられる力と前記離反力との圧力バランスによって、第1処理用面と第2処理用面との間を微小な間隔に保ち、

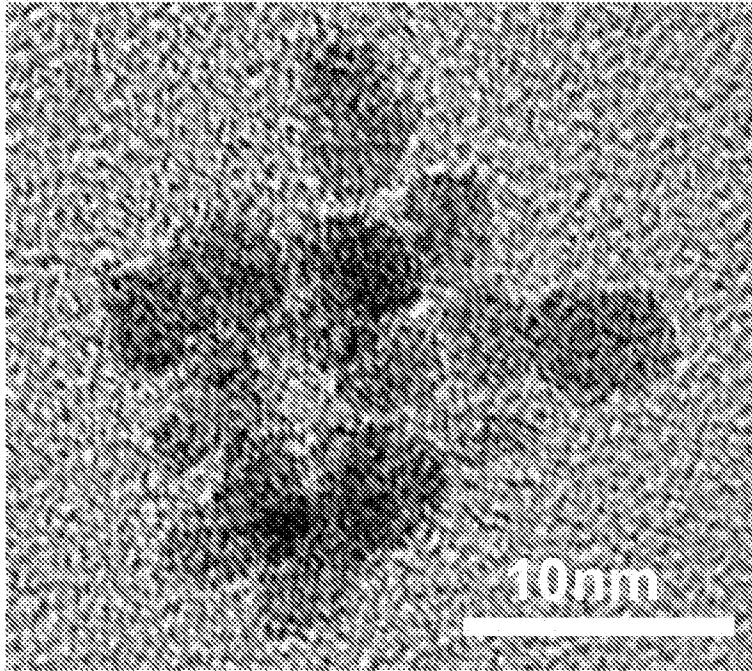
上記少なくとも2つの被処理流体を、上記微小な間隔に保たれた上記第1処理用面と上記第2処理用面との間で合流させ、上記第1処理用面と上記第2処理用面との間を通過させることによって、薄膜流体を形成させ、

上記薄膜流体中で上記被処理流体同士を混合させて上記酸化鉄の微粒子を析出させ、上記第1処理用面と上記第2処理用面との間から上記被処理流体を吐出させ、

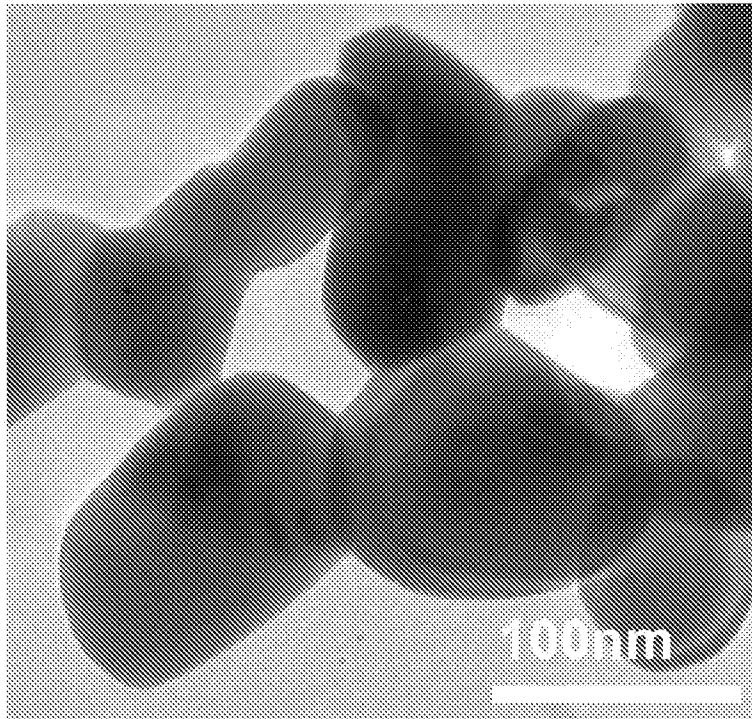
上記吐出させた上記被処理流体に対して更に攪拌処理を行い、上記攪拌処理後の被処理流体のpHを6～14とすることにより得られた微粒子であることを特徴とする請求項16に記載の紫外線防御剤組成物。



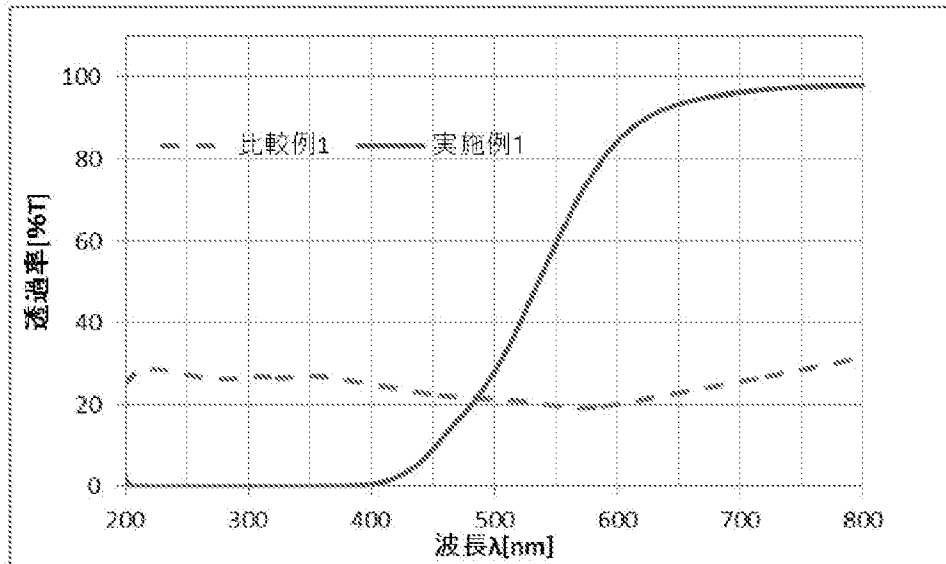
[図3]



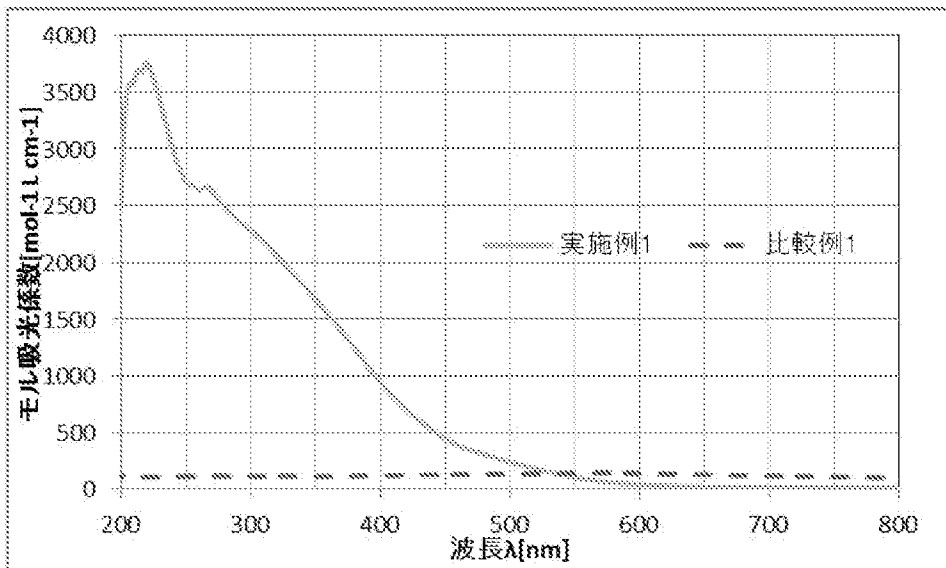
[図4]



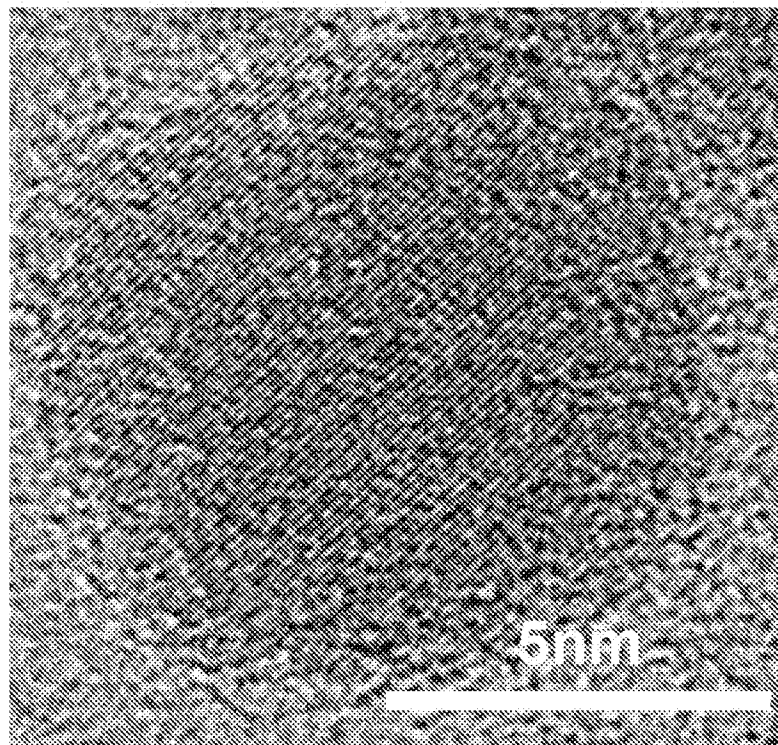
[図5]



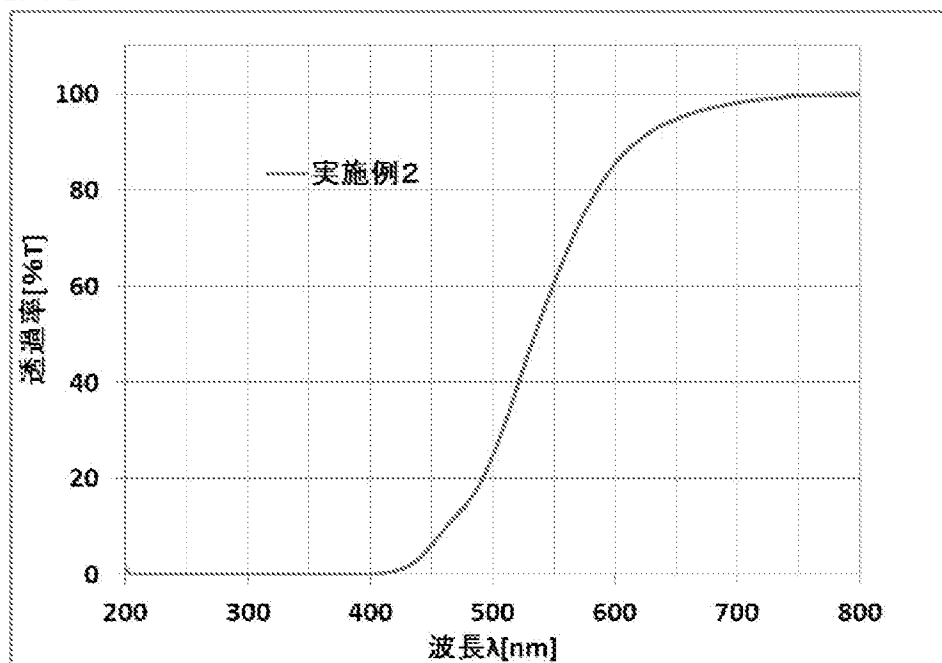
[図6]



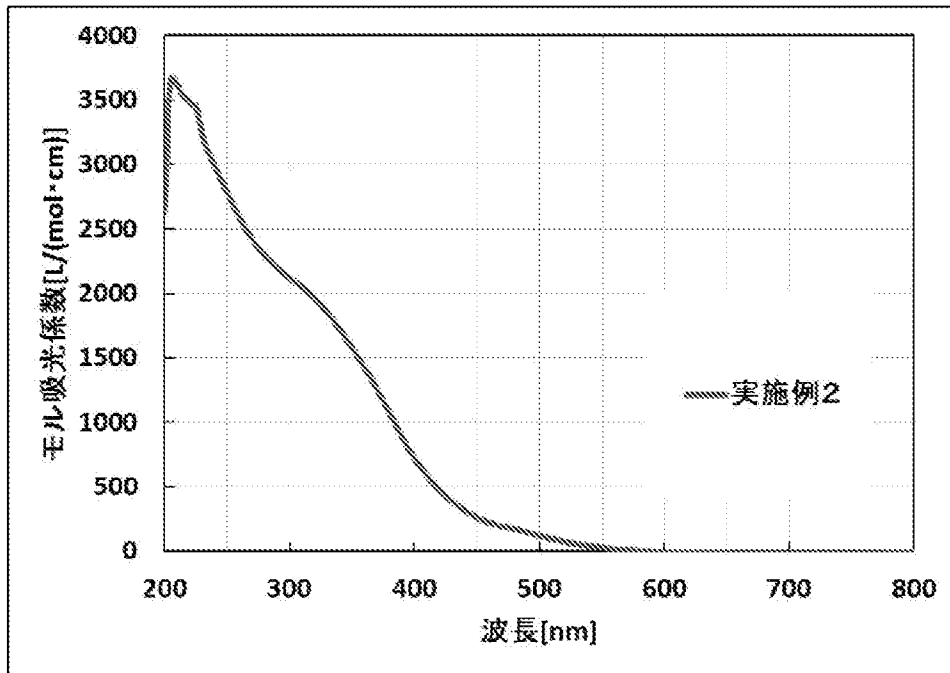
[図7]



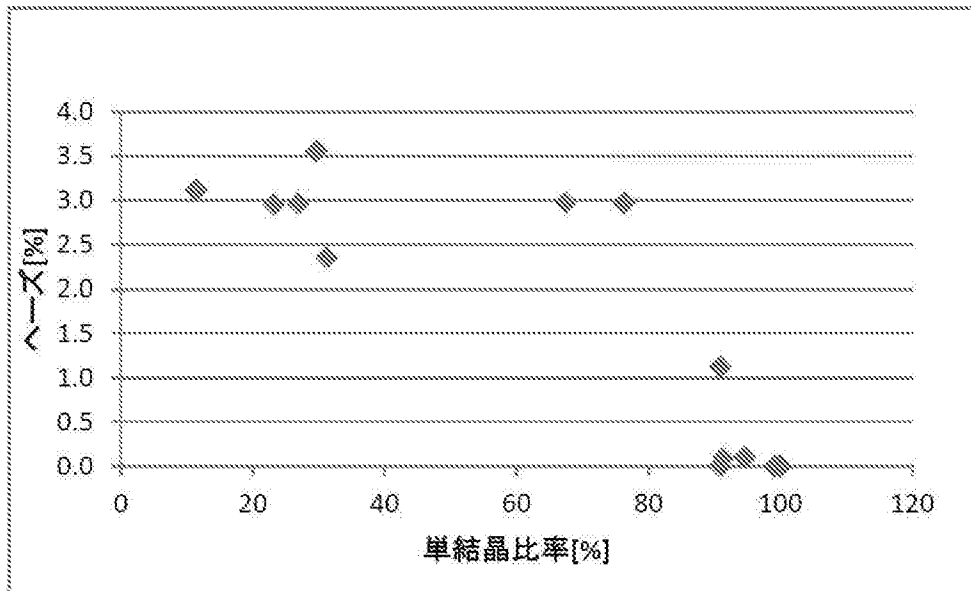
[図8]



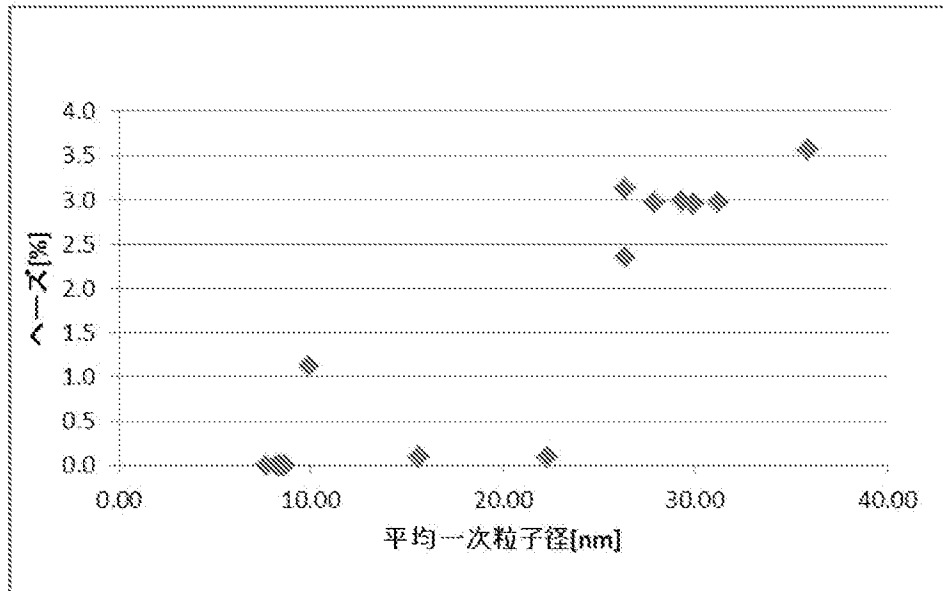
[図9]



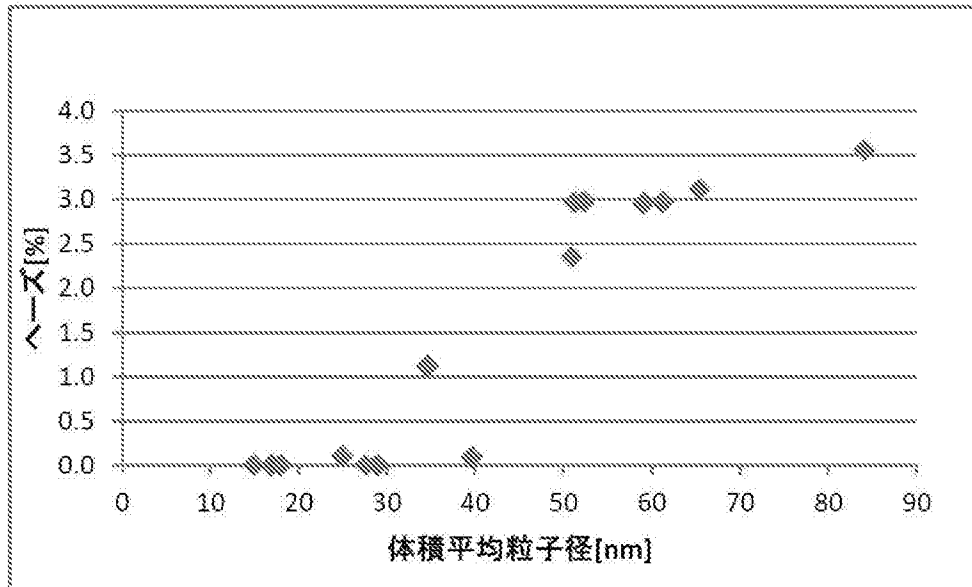
[図10]



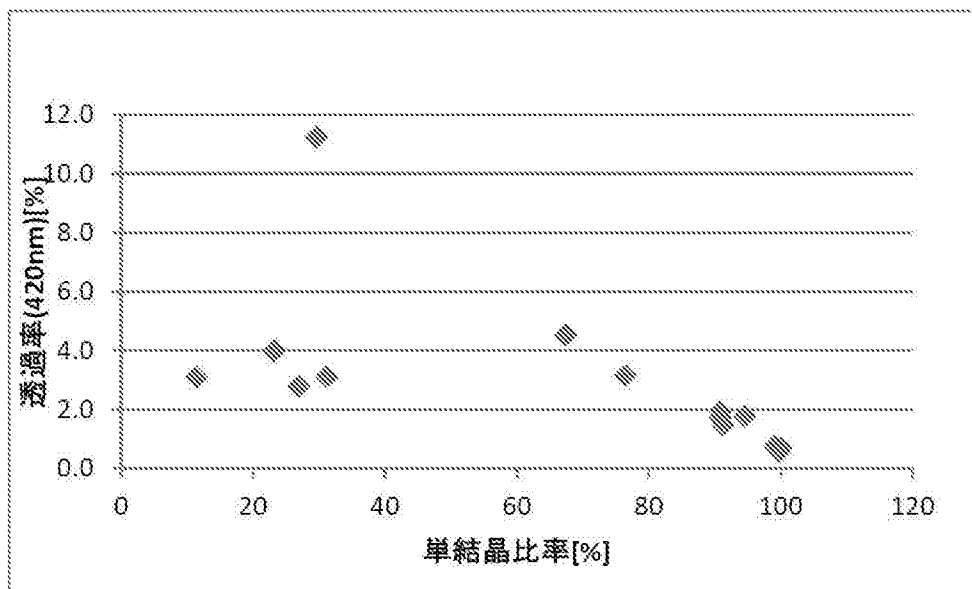
[図11]



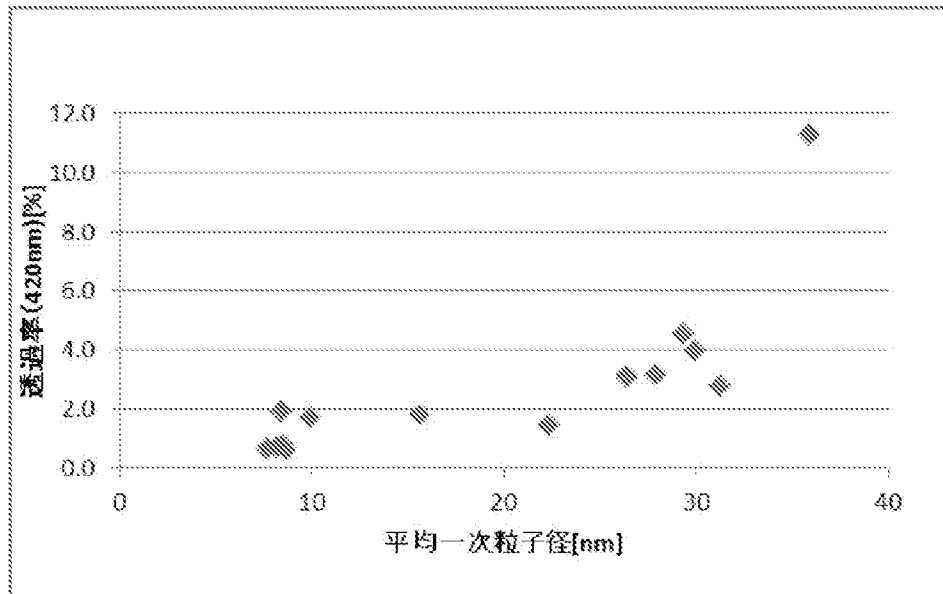
[図12]



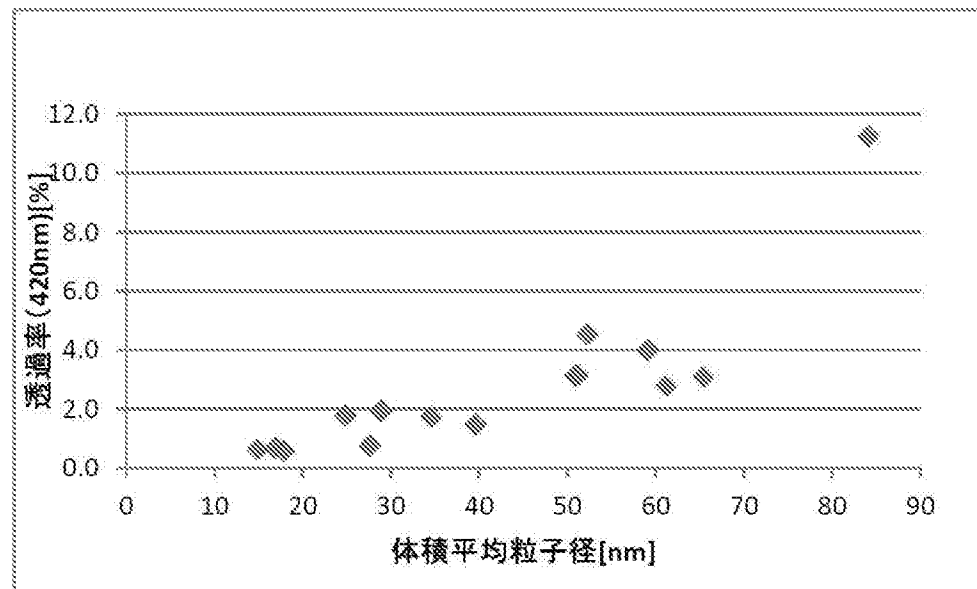
[図13]



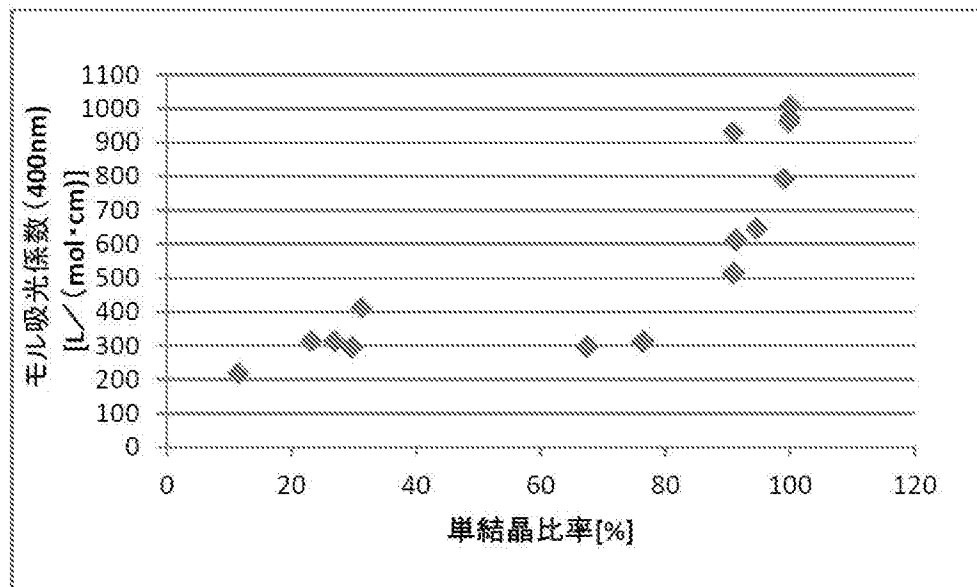
[図14]



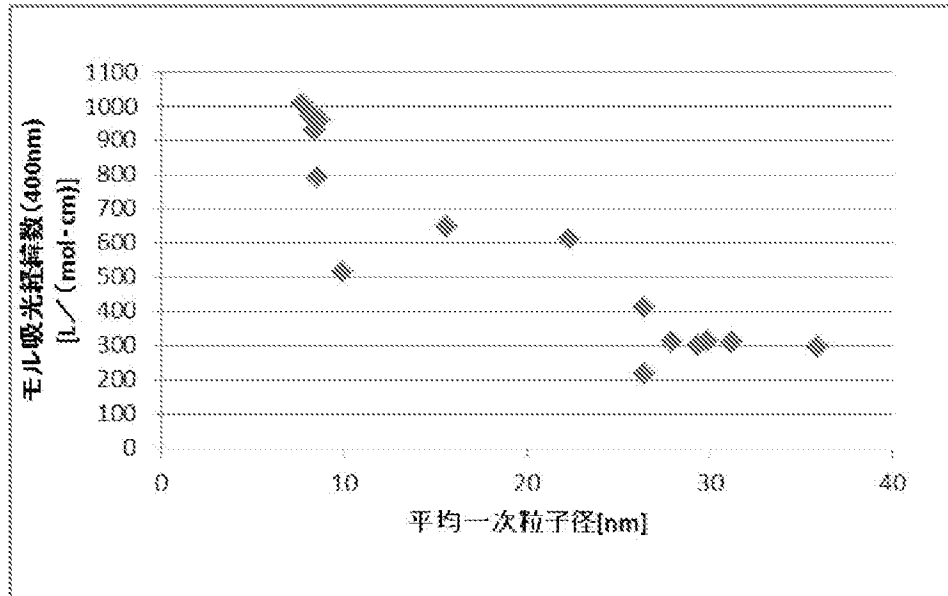
[図15]



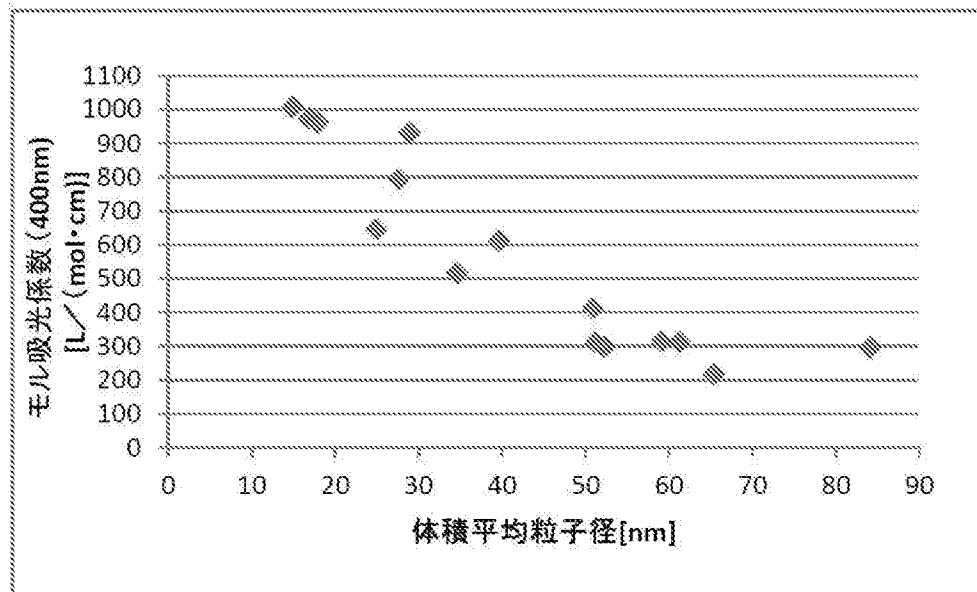
[図16]



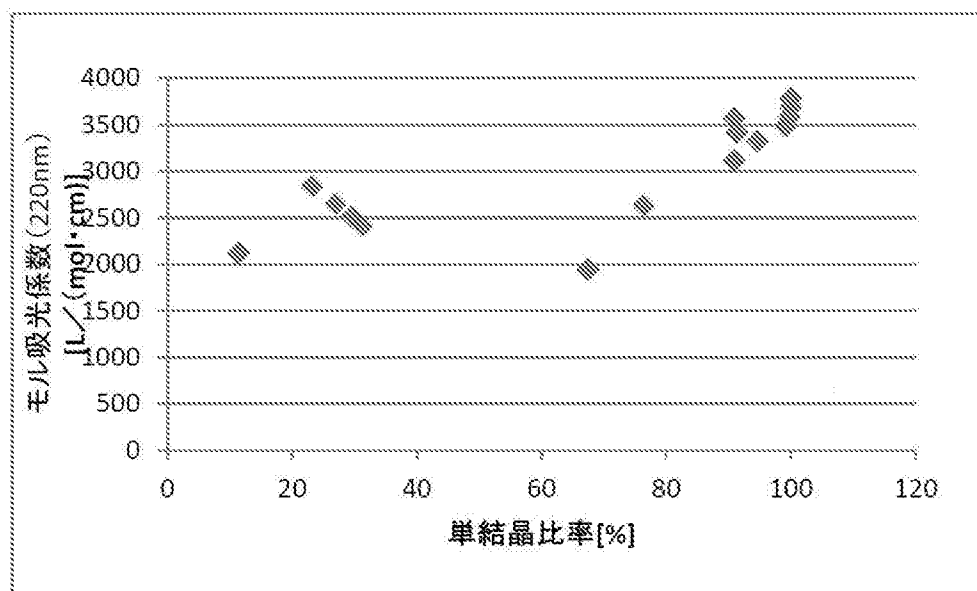
[図17]



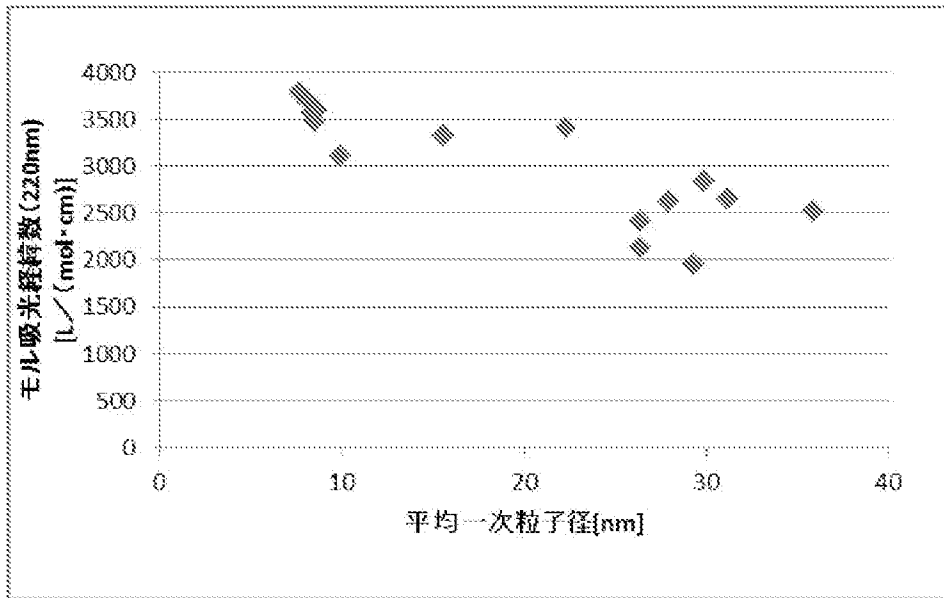
[図18]



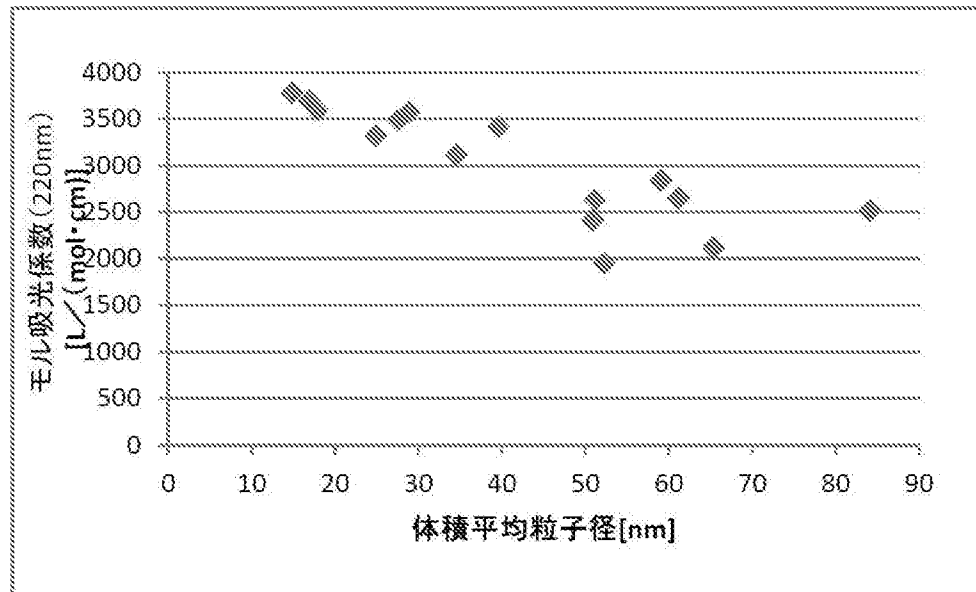
[図19]



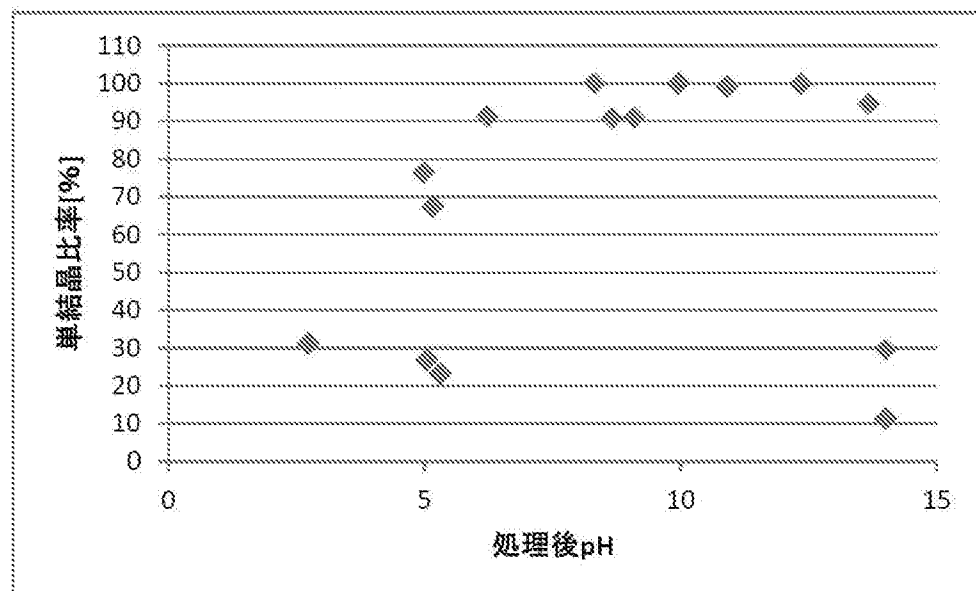
[図20]



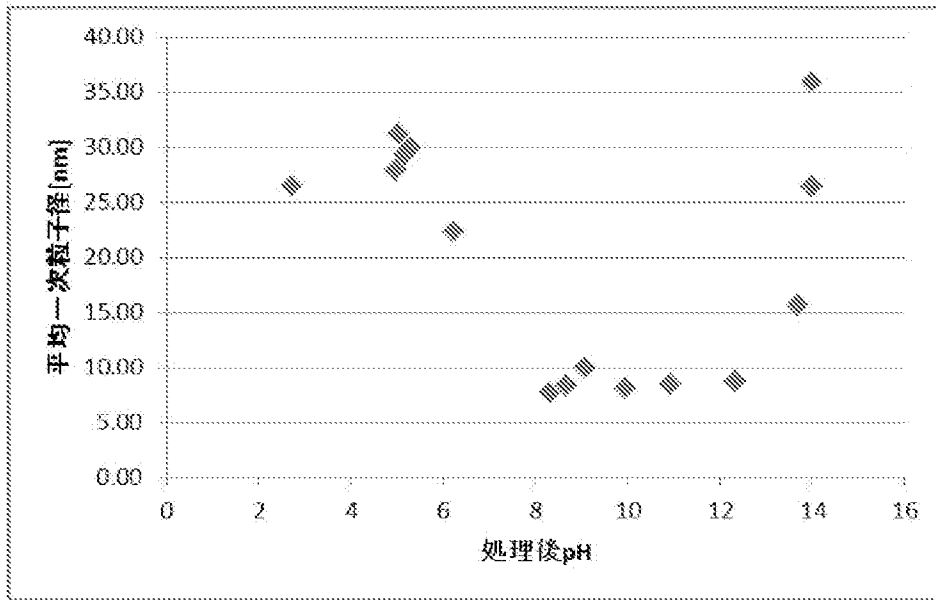
[図21]



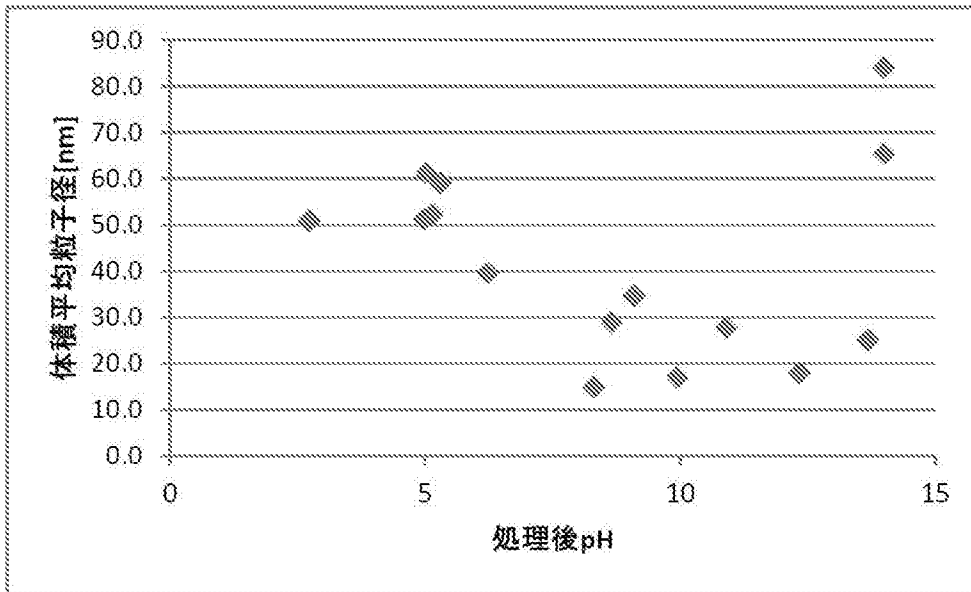
[図22]



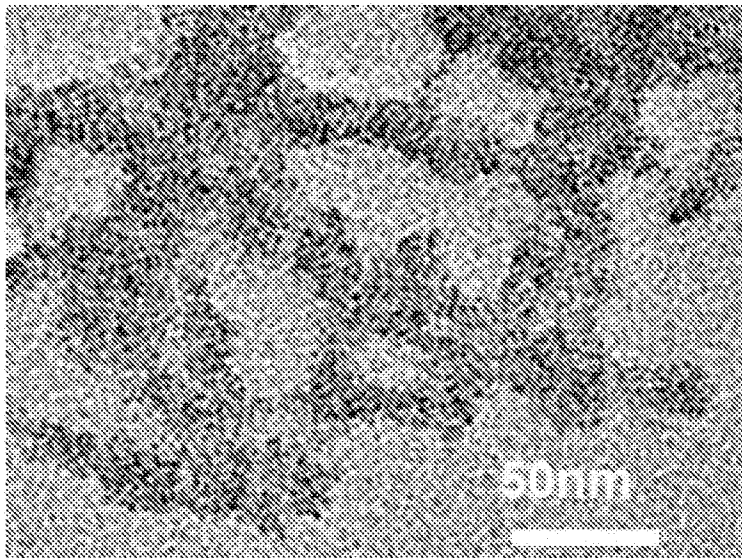
[図23]



[図24]



[図25]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2016/068806

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C09K3/00(2006.01)i, A61K8/04(2006.01)i, A61K8/19(2006.01)i, A61Q17/04(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)

C09K3/00, A61K8/04, A61K8/19, A61Q17/04

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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 2008-231164 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 02 October 2008 (02.10.2008), (Family: none)	1-18
A	JP 2008-194563 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 28 August 2008 (28.08.2008), (Family: none)	1-18
A	JP 02-178219 A (Catalysts & Chemicals Industries Co., Ltd.), 11 July 1990 (11.07.1990), (Family: none)	1-18

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  
01 September 2016 (01.09.16)

Date of mailing of the international search report  
13 September 2016 (13.09.16)

Name and mailing address of the ISA/  
Japan Patent Office  
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,  
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2016/068806

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 2013-082621 A (M Technique Co., Ltd.), 09 May 2013 (09.05.2013), & US 2013/0156682 A1 & WO 2012/026579 A & WO 2012/026579 A1 & EP 2610215 A1 & CN 103038159 A & KR 10-2013-0098287 A	1-18

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2016/068806

The "haze of the fine-iron-oxide-particle dispersion" and "transmittance of the fine-iron-oxide-particle dispersion for light having wavelengths of 200-420 nm" given in claim 1 are nothing but a mere mention of properties required of ultraviolet-shielding agent compositions. The invention in claim 1 of this application hence involves processes for producing any of all ultraviolet-shielding agent compositions, the processes comprising steps (a) and (b). However, it is considered from the statements in paragraphs [0051], [0056], [0057], etc. and from the statements in examples, comparative examples, etc. that in order that the ultraviolet-shielding agent composition might achieve a haze not higher than a certain value and a transmittance not higher than a certain value for light having wavelengths of 200-420 nm, which are the problems of the present invention, the fine iron oxide particles should be ones which have primary-particle diameters of 25 nm or smaller and 90% or more of which are single crystals.

It is considered from the above, etc. that the primary-particle diameters of the fine iron oxide particles and the proportion of single-crystal particles are greatly affected by steps other than steps (a) and (b), etc.

The invention in claim 1 of this application may be the process for producing an ultraviolet-shielding agent composition by treating, in any way, the fine-iron-oxide-particle dispersion obtained by step (a) and step (b). However, the modes described in the description are limited to ones in which the fine-iron-oxide-particle dispersion itself is the ultraviolet-shielding agent composition.

As such, the modes disclosed in the meaning of PCT Article 5 are limited to the process for producing an ultraviolet-shielding agent composition, wherein not only the process comprises specific steps (a) and (b), but also the primary-particle diameter of the iron oxide and the proportion of single-crystal particles in the fine iron oxide particles satisfy certain values and the fine-iron-oxide-particle dispersion obtained by the above-mentioned steps itself is the ultraviolet-shielding agent composition. Claim 1 hence lacks a support in the meaning of PCT Article 6.

The above-said opinion may be also applied to claims 2-15.

Therefore, a search for the invention in claims 1-15 was made with respect to the range supported by and disclosed in the description, i.e., the process for ultraviolet-shielding-agent composition production which includes at least the steps (a) and (b) described in claim 1 and in which the ultraviolet-shielding agent composition is obtained by the step (b), the fine iron oxide particles have primary-particle diameters of 25 nm or smaller, and 90% or more of the fine particles are single crystals, and the ultraviolet-shielding agent composition obtained by the production process.

With respect to the inventions of claims 16-18, the search has covered the entire range of said inventions.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C09K3/00(2006.01)i, A61K8/04(2006.01)i, A61K8/19(2006.01)i, A61Q17/04(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. C09K3/00, A61K8/04, A61K8/19, A61Q17/04

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2008-231164 A（住友金属鉱山株式会社）2008.10.02,（ファミリーなし）	1-18
A	JP 2008-194563 A（住友金属鉱山株式会社）2008.08.28,（ファミリーなし）	1-18
A	JP 02-178219 A（触媒化成工業株式会社）1990.07.11,（ファミリーなし）	1-18
A	JP 2013-082621 A（エム・テック株式会社）2013.05.09, & US 2013/0156682 A1 & WO 2012/026579 A & WO 2012/026579 A1 & EP 2610215 A1 & CN 103038159 A & KR 10-2013-0098287 A	1-18

☐ 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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

01.09.2016

国際調査報告の発送日

13.09.2016

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）

古妻 泰一

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

4V

3408

請求項1に記載の「酸化鉄微粒子分散体のヘーズ値」、「酸化鉄微粒子分散体の波長200-420nmの光線の透過率」は紫外線防御剤組成物に求められる特性を単に記載したものに過ぎないから、本願請求項1に係る発明は、工程(a)、(b)を含むあらゆる紫外線防御剤組成物の製造方法を包含しうるものであるが、[0051]や[0056]、[0057]などの記載や、実施例、比較例等の記載から考えて、本願発明の課題である一定値以下のヘーズ値と一定値以下の波長200-420nmの光線の透過率を達成するためには、酸化鉄の微粒子の一次粒子径が25nm以下であり、かつ微粒子の90%以上が単結晶されたものである必要があると考えられる。

また、上記の記載などから考えて、酸化鉄微粒子の一次粒径や、単結晶化の割合は、工程(a)や工程(b)以外の工程等によって大きく影響を受けるものであると思われる。

また、本願請求項1に係る発明は、工程(a)、工程(b)によって得られた酸化鉄微粒子分散体を、どのように処理して得られた紫外線防御剤組成物の製造方法も包含するものであるが、本願明細書に記載されているのは、酸化鉄微粒子分散体自体が紫外線防御剤組成物であるもののみである。

してみれば、PCT第5条の意味において開示されているのは、特定の工程(a)、(b)を備えるのみならず、酸化鉄の一次粒子径や酸化鉄の微粒子の単結晶化の割合が、一定の値を満足し、また、上記工程によって得られた酸化鉄微粒子分散体が紫外線防御剤組成物である、紫外線防御剤組成物の製造方法のみであり、PCT第6条の意味での裏付けを欠いている。

請求項2-15についても同様である。

よって、請求項1-15に係る発明の調査は、明細書に裏付けられ、開示されている範囲である、請求項1に記載の工程(a)と工程(b)を少なくとも含み、かつ工程(b)によって紫外線防御剤組成物が得られる、酸化鉄微粒子の一次粒子径が25nm以下であり、かつ微粒子の90%以上が単結晶である、紫外線防御剤組成物の製造方法、および当該製造方法によって得られる紫外線防御剤組成物について行った。

請求項16-18に係る発明については、発明の範囲の全てを調査した。