

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年12月21日 (21.12.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/145285 A1

- (51) 国際特許分類:
C09C 1/04 (2006.01) *C09C 3/12* (2006.01)
C08F 292/00 (2006.01) *C09D 7/12* (2006.01)
C08K 9/04 (2006.01) *C09D 17/00* (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01) *C09D 201/00* (2006.01)
C09C 3/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/062025
- (22) 国際出願日: 2007年6月14日 (14.06.2007)
- (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2006-167851 2006年6月16日 (16.06.2006) JP
特願2006-167874 2006年6月16日 (16.06.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社
日本触媒 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒
5410043 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松本 武志 (MAT-
SUMOTO, Takeshi) [JP/JP]; 〒5690854 大阪府高槻市
西町5-1-403 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 植木 久一, 外 (UEKI, Kyuichi et al.); 〒
5300003 大阪府大阪市北区堂島2丁目1番16号
フジタ東洋紡ビル9階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH,
BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN,
KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, 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
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYMER-COATED METAL OXIDE MICROPARTICLE AND APPLICATION THEREOF

(54) 発明の名称: ポリマー被覆金属酸化物微粒子およびその応用

(57) Abstract: Disclosed is a polymer-coated metal oxide microparticle which comprises a polymer and a metal oxide microparticle having a number average particle diameter ranging from 1 to 100 nm inclusive and having the surface coated with the polymer. Also disclosed are: an aqueous dispersion of a polymer-coated metal oxide microparticle; a process for preparation of the aqueous dispersion; a coating composition; a resin composition; a resin molded article; and others, as applications of the polymer-coated metal oxide microparticle.

(57) 要約: 本発明は、数平均粒子径が1nm以上、100nm以下である金属酸化物微粒子の表面をポリマーで被覆してなることを特徴とするポリマー被覆金属酸化物微粒子、ならびに、その応用として、例えば、ポリマー被覆金属酸化物微粒子水分散体およびその製造方法、塗料組成物、樹脂組成物、樹脂成形品などを提供する。

WO 2007/145285 A1

明 細 書

ポリマー被覆金属酸化物微粒子およびその応用

技術分野

- [0001] 本発明は、ポリマー被覆金属酸化物微粒子およびその応用に関し、さらに詳しくは、ポリマー被覆金属酸化物微粒子、ならびに、その応用として、例えば、ポリマー被覆金属酸化物微粒子水分散体およびその製造方法、塗料組成物、樹脂組成物、樹脂成形品などに関する。

背景技術

- [0002] 一般に、建築物や橋梁の外装は、例えば、塗装による仕上げが行われる。このような建築物の外壁や橋梁の表面は、屋外で風雨に曝されるため、塗膜が部分的に浮き上がったり剥離したりすることがある。近年、建築外装の分野では、塗膜の耐久性が向上してきているが、塗り替えサイクルが長くなる傾向にあるため、塗膜の汚れが目立つようになっている。
- [0003] これまで、塗膜の汚れを防止する方法としては、例えば、塗料に光触媒を添加することにより、塗膜に付着した汚れを分解して除去したり、塗料にシリケートなどの親水性成分を添加して塗膜の表面を雨水に馴染み易くすることにより、汚れを浮き上がらせて除去したり、塗料に配合する樹脂成分のガラス転移温度を高くして塗膜を硬くすることにより、汚れの付着を抑制したり、塗料にシリカなどの無機微粒子を添加して塗膜を硬くすることにより、汚れの付着を抑制したりすることなどが行われてきた。
- [0004] ところが、塗料に光触媒を添加すると、その光触媒作用により、塗料に配合する樹脂成分が劣化するという問題点があり、また、塗料にシリケートなどの親水性成分を添加すると、その高い親水性により、塗膜の耐水性が低下するという問題点がある。他方、塗料に配合する樹脂成分のガラス転移温度を高くすると、塗膜形成に必要な最低温度が上昇し、低温での造膜性が低下するという問題点があり、また、塗料にシリカなどの無機微粒子を添加すると、その表面の親水性基により、塗膜の耐水性が低下するという問題点がある。それゆえ、塗膜の耐久性に加えて、耐水性を有すると共に、汚れにくい低汚染性の塗料が求められている。

[0005] ところで、近年、窓ガラスなどのガラス製品や、フィルム、シートなどの樹脂製品において、コーティングや添加によって樹脂成分の透明性や色相を損なうことなく、紫外線や赤外線を有効に遮断すると共に、帯電防止性を有する材料が求められている。そのような材料として、例えば、酸化亜鉛系微粒子をポリマーと複合化した微粒子を配合した樹脂組成物が提案されている(特開2003-54947号公報を参照)。

[0006] しかし、特開2003-54947号公報に記載の微粒子は、酸化亜鉛系微粒子とポリマーとを高温で保持して前記微粒子の表面にポリマー層を形成することにより製造されるので、酸化亜鉛系微粒子とポリマーとの間には、化学結合が存在しない。それゆえ、例えば、このようなポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子を配合した樹脂組成物を成形してなる樹脂成形品が水に濡れた場合、酸化亜鉛系微粒子とポリマー層との間に水が侵入し、ポリマー層が部分的に浮き上がったり、剥離したりするので、耐水性に劣るという問題点がある。

[0007] また、酸化亜鉛や酸化チタンなどの金属酸化物は、例えば、紫外線遮断能に優れていることから、紫外線遮断剤として、塗料組成物などに用いられてきた。紫外線遮断剤は、例えば、塗料組成物に用いる場合には、透明性が要求されるが、金属酸化物は、一般的に、屈折率が高いので、透明性を示すためには、粒子径が100nm以下の微粒子として塗料組成物中に分散していることが必要となる。

[0008] ところが、金属酸化物は、粒子径が小さくなると、表面積が増大するので、金属酸化物微粒子間で凝集を起こしやすく、塗料組成物の分散状態を安定に維持することが困難となる。そこで、金属酸化物微粒子の表面活性を制御する技術が種々開発されている。このような技術のうち、特に、金属酸化物微粒子の存在下で重合を行うことにより、金属酸化物微粒子の表面にポリマーを形成する方法は、金属酸化物微粒子の分散性や貯蔵安定性を向上させるのに非常に効果的である(例えば、特開平9-194208号公報、特開2001-335721号公報、特開2003-252916号公報を参照)。

発明の開示

[0009] 上述した状況の下、本発明が解決すべき課題は、塗膜の低汚染性および耐水性が向上する塗料組成物と、樹脂成分の透明性や色相を損なうことなく、紫外線や赤

外線を有効に遮断すると共に、帯電防止性および耐水性を有する樹脂成形品を与える樹脂組成物とが得られる添加剤を提供することにある。

[0010] 本発明者は、種々検討の結果、数平均粒子径が100nm以下である金属酸化物微粒子の表面をポリマーで被覆してなるポリマー被覆金属酸化物微粒子を塗料組成物や樹脂組成物に配合すれば、上記課題が解決されることを見出して、本発明を完成した。

[0011] すなわち、本発明は、数平均粒子径が1nm以上、100nm以下である金属酸化物微粒子の表面をポリマーで被覆してなることを特徴とするポリマー被覆金属酸化物微粒子を提供する。

[0012] また、本発明者は、数平均粒子径が100nm以下である酸化亜鉛系微粒子の表面にポリマーがカップリング剤を介して化学結合することにより前記表面を被覆してなるポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子を塗料組成物や樹脂組成物に配合すれば、これらの塗料組成物や樹脂組成物の特性が向上することを見出した。

[0013] それゆえ、本発明のポリマー被覆金属酸化物微粒子は、好ましくは、数平均粒子径が5nm以上、100nm以下である酸化亜鉛系微粒子の表面をポリマーで被覆してなるポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子であって、該ポリマーがカップリング剤を介して該酸化亜鉛系微粒子の表面に化学結合している。ここで、前記カップリング剤は、好ましくは、シランカップリング剤である。また、前記酸化亜鉛系微粒子は、好ましくは、長周期型周期表の13族金属元素および14族金属元素よりなる群から選択された少なくとも1種の金属元素を含有する。ここで、前記金属元素は、好ましくは、アルミニウムおよび／またはインジウムである。さらに、前記ポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子の数平均粒子径は、好ましくは、10nm以上、200nm以下である。

[0014] これらのポリマー被覆金属酸化物微粒子は、塗料組成物用または樹脂組成物用として好適である。そこで、本発明は、これらのポリマー被覆金属酸化物微粒子と、該ポリマー被覆金属酸化物微粒子が分散した塗膜を形成し得るバインダー成分とを含有することを特徴とする塗料組成物；これらのポリマー被覆金属酸化物微粒子と、該ポリマー被覆金属酸化物微粒子が分散した連続相を形成し得る樹脂成分とを含有することを特徴とする樹脂組成物；および、この樹脂組成物を、板、シート、フィルムお

よび繊維から選択されるいずれかの形状に成形してなることを特徴とする樹脂成形品;も提供する。

[0015] また、本発明は、上記のようなポリマー被覆金属酸化物微粒子を分散媒に分散してなることを特徴とするポリマー被覆金属酸化物微粒子分散体を提供する。

[0016] 本発明のポリマー被覆金属酸化物微粒子分散体において、前記ポリマー被覆金属酸化物微粒子は、好ましくは、数平均粒子径が5nm以上、100nm以下である酸化亜鉛系微粒子の表面を、重合性モノマーおよびラジカル開始剤を用いた乳化重合により形成されたポリマーで被覆してなるポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子である。

[0017] 本発明が解決すべきもう1つの課題は、例えば、塗料組成物に用いた場合に、塗膜の耐水性や耐候性が著しく向上する添加剤として有用なポリマー被覆金属酸化物微粒子水分散体およびその製造方法を提供することにある。

[0018] 本発明者は、種々検討の結果、数平均粒子径が100nm以下である金属酸化物微粒子の表面を、重合性モノマーおよびラジカル開始剤を用いた乳化重合により形成されたポリマーで被覆してなるポリマー被覆金属酸化物微粒子を含有する水分散体を塗料組成物や樹脂組成物に配合すれば、上記課題が解決されることを見出して、本発明を完成した。

[0019] すなわち、本発明は、前記ポリマー被覆金属酸化物微粒子(すなわち、数平均粒子径が1nm以上、100nm以下である金属酸化物微粒子の表面をポリマーで被覆してなるポリマー被覆金属酸化物微粒子)を含有し、前記ポリマーが重合性モノマーおよびラジカル開始剤を用いた乳化重合により形成されていることを特徴とするポリマー被覆金属酸化物微粒子水分散体を提供する。

[0020] また、本発明者は、ポリマー被覆分の総量に対する残存モノマーの総量の割合が0.5質量%以下であるポリマー被覆金属酸化物微粒子水分散体を塗料組成物や樹脂組成物に配合すれば、これらの塗料組成物や樹脂組成物の特性が向上することを見出した。

[0021] それゆえ、本発明のポリマー被覆金属酸化物微粒子水分散体において、ポリマー被覆分の総量に対する残存モノマーの総量の割合は、好ましくは、0.5質量%以下である。また、前記金属酸化物微粒子は、好ましくは、酸化亜鉛系微粒子、酸化チタ

ン微粒子、シリカ微粒子、シリカ被覆酸化亜鉛微粒子、または、シリカ被覆酸化チタン微粒子を含む。さらに、前記金属酸化物微粒子は、好ましくは、乳化重合に先立ってカップリング剤で処理されている。

[0022] このポリマー被覆金属酸化物微粒子水分散体は、塗料組成物用または樹脂組成物用として好適である。そこで、本発明は、このポリマー被覆金属酸化物微粒子水分散体を含むことを特徴とする塗料組成物；このポリマー被覆金属酸化物微粒子水分散体を含むことを特徴とする樹脂組成物；および、この樹脂組成物を、板、シート、フィルムおよび繊維から選択されるいずれかの形状に成形してなることを特徴とする樹脂成形品；も提供する。

[0023] さらに、本発明は、上記のようなポリマー被覆金属酸化物微粒子水分散体を製造する方法であって、数平均粒子径が1nm以上、100nm以下である金属酸化物微粒子の存在下で、重合性モノマーおよびラジカル開始剤を用いた乳化重合を行うにあたり、該ラジカル開始剤として、半減期が異なる2種以上のラジカル開始剤を用いることを特徴とする製造方法；および、上記のようなポリマー被覆金属酸化物微粒子水分散体を製造する方法であって、数平均粒子径が1nm以上、100nm以下である金属酸化物微粒子の存在下で、重合性モノマーおよびラジカル開始剤を用いた乳化重合を行うにあたり、該ラジカル開始剤の一部を反応系に添加した後、時間を置いてから、残部のラジカル開始剤を添加することを特徴とする製造方法；を提供する。

[0024] 本発明のポリマー被覆金属酸化物微粒子のうち、特にポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子を用いれば、塗膜の低汚染性および耐水性が向上した塗料組成物、ならびに、基材樹脂の透明性や色相を損なうことなく、紫外線や赤外線を有効に遮断すると共に、帯電防止性および耐水性を有する樹脂成形品を与える樹脂組成物が得られる。

[0025] また、本発明のポリマー被覆金属酸化物微粒子水分散体を用いれば、紫外線を有効に遮断すると共に、塗膜の耐水性や耐候性が著しく向上した塗料組成物、ならびに、基材樹脂の透明性や色相を損なうことなく、耐光性や耐水性、耐候性を有する樹脂成形品を与える樹脂組成物が得られる。

発明を実施するための最良の形態

[0026] 以下、本発明について詳しく説明するが、本発明の範囲はこれらの説明に拘束さ

れることはなく、以下の例示以外についても、本発明の趣旨を損なわない範囲で適宜変更して実施することができる。

[0027] 《ポリマー被覆金属酸化物微粒子》

本発明のポリマー被覆金属酸化物微粒子は、数平均粒子径が1nm以上、100nm以下である金属酸化物微粒子の表面をポリマーで被覆してなることを特徴とする。

[0028] 本発明において、金属酸化物微粒子は、例えば、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化セリウム、酸化チタン(ルチル型、アナターゼ型、ブルッカイト型など)、酸化ジルコニウム、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、シリカなどの金属酸化物;酸化亜鉛/酸化チタン複合酸化物、酸化アルミニウム/酸化マグネシウム複合酸化物、酸化カルシウム/酸化ジルコニウム複合酸化物などの複合金属酸化物;シリカ被覆酸化亜鉛、シリカ被覆酸化チタンなどのシリカ被覆金属酸化物;などの微粒子が挙げられる。なお、本発明では、金属とはケイ素を含む概念であり、シリカは金属酸化物の範疇に含める。これらの金属酸化物微粒子は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらの金属酸化物微粒子のうち、酸化亜鉛系微粒子、酸化チタン(ルチル型、アナターゼ型、ブルッカイト型)微粒子、シリカ微粒子、シリカ被覆酸化亜鉛微粒子、および、シリカ被覆酸化チタン微粒子が好適である。

[0029] これらの金属酸化物微粒子は、従来公知の方法により、自ら調製してもよいし、市販品を利用してもよい。自ら調製する場合、酸化亜鉛系微粒子は、後述する方法で調製することができる。シリカ被覆酸化亜鉛微粒子およびシリカ被覆酸化チタンは、下記の実施例に記載する方法、あるいは、例えば、特開平11-302015号公報や特開2003-252916号公報に記載された方法を用いて調製することができる。他方、市販品を利用する場合、酸化亜鉛系微粒子としては、例えば、堺化学工業(株)製の「FINEX-25」、「FINEX-50」、「FINEX-75」、本荘ケミカル(株)製の「ナノジンク60」、ハクスイテック(株)製の「ZINCOX SUPER F2」などが挙げられる。また、酸化チタン微粒子としては、例えば、昭和電工(株)製の「NTBナノチタニア」、石原産業(株)製の「超微粒子酸化チタンTTO-Vシリーズ」、堺化学工業(株)製の「STR-100C」などが挙げられる。シリカ被覆酸化亜鉛微粒子としては、例えば、堺化学工業(株)製の「NANOFINE-50A」、昭和電工(株)製の「マックスライトZS-03

2)、住友大阪セメント(株)製の「SIH-20 ZnO-350」などが挙げられる。シリカ被覆酸化チタン微粒子としては、例えば、昭和電工(株)製の「マックスライトTS-01」、「マックスライトTS-04」、「マックスライトTS-043」、マックスライト「F-TS20」などが挙げられる。

[0030] 本発明において、「酸化亜鉛系微粒子」とは、酸化亜鉛を主成分とし、必要に応じて、長周期型周期表の13族金属元素および14族金属元素よりなる群から選択された少なくとも1種の金属元素を含有する微粒子であって、X線結晶学的に見て酸化亜鉛(ZnO)の結晶構造を有する微粒子を意味する。ここで、「X線結晶学的に見て」とは、微粒子のX線回折パターンが酸化亜鉛(ZnO)粉末の回折パターンと実質的に同一であることを意味する。酸化亜鉛(ZnO)の結晶構造としては、特に限定されるものではなく、例えば、六方晶系のウルツ鉱構造、立方晶系の食塩構造、立方晶面心構造などが知られており、いずれの結晶構造であってもよい。

[0031] 酸化亜鉛系微粒子における亜鉛原子の含有量は、全ての金属原子数に対する亜鉛原子数の割合で、好ましくは80%以上、100%以下、より好ましくは85%以上、99.9%以下、さらに好ましくは90%以上、99.5%以下である。亜鉛原子の含有量が80%未満であると、粒子形状や粒子径などが制御された均一な微粒子になりにくいことがある。

[0032] 必要に応じて、酸化亜鉛に添加される長周期型周期表の13族金属元素としては、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウムが挙げられ、また、14族金属元素としては、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、鉛が挙げられる。なお、ホウ素、ケイ素、ゲルマニウムは、一般的には、金属元素ではなく半金属元素と呼ばれるが、本発明では、金属元素の範疇に含める。これらの金属元素は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらの金属元素のうち、アルミニウム、インジウムが好適である。

[0033] 酸化亜鉛は、紫外線を有効に遮断するが、近赤外線を遮断することはできない。他方、長周期型周期表の13族金属元素や14族金属元素の酸化物も近赤外線を遮断することはできない。しかし、長周期型周期表の13族金属元素や14族金属元素を添加して酸化亜鉛とこれらの金属元素とを含有する結晶性共沈物を形成すると、亜鉛と添加した金属元素との相乗作用により、近赤外線を有効に遮断することができるよう

になる。ここで、「紫外線を有効に遮断する」とは、紫外線のうち、360nm以上の波長に吸収端を有する吸収性を意味し、「近赤外線を有効に遮断する」とは、赤外線のうち、 $2.0\mu\text{m}$ 以下にカットオフ波長を有する遮断性を意味する。

[0034] 上記の場合、酸化亜鉛系微粒子は、結晶性共沈物であることが重要である。非結晶性であれば共沈物であっても近赤外線を遮断することはできず、また、非結晶性共沈物を焼成して結晶化した酸化亜鉛系微粒子は、結晶性であるが近赤外線を遮断することはできない。また、酸化亜鉛に長周期型周期表の13族金属元素や14族金属元素を添加すると、酸化亜鉛に導電性を付与することができるので、得られた酸化亜鉛系微粒子は、帯電防止性を有するようになる。

[0035] 金属酸化物微粒子の形状としては、特に限定されるものではないが、例えば、球状、楕円体状、多角体状などの粒状；鱗片状、(六角)板状などの薄片状；針状、柱状、棒状、筒状；などが挙げられる。これらの形状は、単独で存在していても2種以上が混在していてもよい。これらの形状のうち、球状、楕円体状、多角体状などの粒状が好適である。

[0036] 金属酸化物微粒子の数平均粒子径は、通常1nm以上、100nm以下、好ましくは5nm以上、80nm以下、より好ましくは8nm以上、60nm以下、さらに好ましくは10nm以上、50nm以下である。金属酸化物微粒子の数平均粒子径が1nm未満であると、金属酸化物微粒子が凝集して高次構造を形成するので、所定の数平均粒子径を有するポリマー被覆金属酸化物微粒子を得るのが困難になることがある。逆に、金属酸化物微粒子の数平均粒子径が100nmを超えると、ポリマー被覆金属酸化物微粒子の数平均粒子径が大きくなり、例えば、塗料組成物や樹脂組成物に配合した場合に、基材樹脂の透明性を損なうことがある。

[0037] なお、本発明において、金属酸化物微粒子の数平均粒子径は、下記の実施例に記載する方法で測定した値であるが、「一次粒子径」とは、特に断らない限り、一次粒子の最短部の粒子径を意味し、「最短部の粒子径」とは、一次粒子の中心を通る最短の長さを意味する。例えば、金属酸化物微粒子の形状が球状であれば、球の直径を意味し、形状が楕円体状であれば、短径および長径のうち、短径を意味し、形状が多角体状であれば、一次粒子の中心を通る最短の長さを意味し、形状が鱗片状、(

六角)板状などの薄片状であれば、板面方向に垂直な方向(すなわち、厚さ方向)において、一次粒子の中心を通る最短の長さ(=厚さ)を意味し、形状が針状、柱状、棒状、筒状などであれば、長さ方向に対して垂直方向に測定される一次粒子の中心を通る最短の長さを意味する。

[0038] 本発明において、ポリマー被覆金属酸化物微粒子は、金属酸化物微粒子の表面がポリマーで被覆されている。ここで、「ポリマーで被覆されている」とは、金属酸化物微粒子の表面全体がポリマーで切れ目なく覆われていることを意味する。なお、以下、金属酸化物微粒子の表面を被覆するポリマーを「被覆ポリマー」ということがある。被覆ポリマーとしては、下記の製造方法に関する説明で述べるように、水性媒体中、金属酸化物微粒子、好ましくはカップリング剤で処理した金属酸化物微粒子の存在下で、重合性モノマーを乳化重合することにより、金属酸化物微粒子の表面をポリマーで被覆することができるものである限り、特に限定されるものではないが、例えば、(メタ)アクリル系ポリマー、スチレン系ポリマー、酢酸ビニル系ポリマー、塩化ビニル系ポリマー、塩化ビニリデン系ポリマー、これらの共重合体などが挙げられる。これらのポリマーは、単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらのポリマーのうち、上記のような重合反応が容易に行えることから、(メタ)アクリル系ポリマー、スチレン系ポリマー、これらの共重合体が好適である。

[0039] ポリマー被覆金属酸化物微粒子は、単一のポリマーで被覆されていても2種以上のポリマーで被覆されていてもよく、また、被覆ポリマーが同じ1種類の微粒子から構成されていても被覆ポリマーが異なる2種類以上の微粒子から構成されていてもよい。

[0040] 乳化重合に先立ってカップリング剤で処理した金属酸化物微粒子を用いる場合には、得られたポリマー被覆金属酸化物微粒子において、被覆ポリマーは、カップリング剤を介して、金属酸化物微粒子の表面に化学結合している。ここで、「化学結合」とは、主として共有結合を意味するが、例えば、異なる原子間の共有結合は多少ともイオン結合の性格を帯びることがあるので、本発明でいう「化学結合」は、共有結合とイオン結合とが共鳴している場合を包含する。しかし、本発明でいう「化学結合」は、例えば、静電引力、分散力、水素結合、電荷移動力などの分子間に働く弱い結合は包含しない。また、「カップリング剤を介して…化学結合している」とは、金属酸化物微

粒子の表面に存在する水酸基とカップリング剤とが化学結合し、前記カップリング剤と被覆ポリマーとが化学結合していることを意味する。

[0041] 乳化重合に先立ってカップリング剤で処理した金属酸化物微粒子を用いる場合には、ポリマー被覆金属酸化物微粒子は、被覆ポリマーがカップリング剤を介して金属酸化物微粒子の表面に化学結合しているので、金属酸化物微粒子と被覆ポリマーとが強固に接合されており、金属酸化物微粒子と被覆ポリマーとの間に雨水などが侵入することがなく、優れた耐水性を発揮する。

[0042] 本発明において、ポリマー被覆金属酸化物微粒子の数平均粒子径は、好ましくは10nm以上、200nm以下、より好ましくは15nm以上、150nm以下、さらに好ましくは20nm以上、100nm以下である。ポリマー被覆金属酸化物微粒子の数平均粒子径が10nm未満であると、例えば、塗料組成物に配合した場合に、塗膜の耐水性や耐候性を向上させる効果が小さいことがある。逆に、ポリマー被覆金属酸化物微粒子の数平均粒子径が200nmを超えると、例えば、塗料組成物や樹脂組成物に配合した場合に、基材樹脂の透明性を損なうことがある。

[0043] なお、本発明において、ポリマー被覆金属酸化物微粒子の数平均粒子径は、下記の実施例に記載する方法で測定した値であるが、「一次粒子径」とは、特に断らない限り、金属酸化物微粒子の場合と同様に定義される意味を有する。ただし、本発明のポリマー被覆金属酸化物微粒子には、金属酸化物微粒子の一次粒子(すなわち、単一の微粒子)がポリマーで被覆されている場合と、金属酸化物微粒子の二次粒子(すなわち、2個以上の微粒子が凝集した微粒子集団)がポリマーで被覆されている場合とがあるが、いずれのポリマー被覆金属酸化物微粒子も一次粒子である。

[0044] <ポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子>

本発明において、前記ポリマー被覆金属酸化物微粒子は、好ましくは、数平均粒子径が5nm以上、100nm以下である酸化亜鉛系微粒子の表面をポリマーで被覆してなるポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子であって、該ポリマーがカップリング剤を介して該酸化亜鉛系微粒子の表面に化学結合している。この場合、「ポリマー被覆金属酸化物微粒子」を特に「ポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子」ということがある。

[0045] 本発明のポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子において、酸化亜鉛系微粒子は、好まし

くは、長周期型周期表の13族金属元素および14族金属元素よりなる群から選択された少なくとも1種の金属元素を含有する。ここで、金属元素は、好ましくは、アルミニウムおよび／またはインジウムである。

[0046] 酸化亜鉛系微粒子の数平均粒子径は、通常5nm以上、100nm以下、好ましくは6nm以上、80nm以下、より好ましくは8nm以上、60nm以下、さらに好ましくは10nm以上、50nm以下である。酸化亜鉛系微粒子の数平均粒子径が5nm未満であると、酸化亜鉛系微粒子が凝集して高次構造を形成するので、所定の数平均粒子径を有するポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子を得るのが困難になることがある。逆に、酸化亜鉛系微粒子の数平均粒子径が100nmを超えると、ポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子の数平均粒子径が大きくなり、例えば、塗料組成物や樹脂組成物に配合した場合に、基材樹脂の透明性を損なうことがある。

[0047] 酸化亜鉛系微粒子とポリマーとを結び付けるカップリング剤としては、例えば、様々な官能基を有するシランカップリング剤やチタネート系カップリング剤が挙げられる。これらのカップリング剤のうち、シランカップリング剤が好適である。シランカップリング剤の具体例としては、後述する「ポリマー被覆金属酸化物微粒子の製造方法」の欄において列挙する様々なシランカップリング剤が挙げられる。これらのシランカップリング剤は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらのシランカップリング剤のうち、ビニル基含有シランカップリング剤、(メタ)アクリロイル基含有シランカップリング剤が好適である。

[0048] ポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子の数平均粒子径は、好ましくは10nm以上、200nm以下、より好ましくは15nm以上、150nm以下、さらに好ましくは20nm以上、100nm以下である。ポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子の数平均粒子径が10nm未満であると、例えば、塗料組成物に配合した場合に、塗膜の低汚染性を発揮する効果が小さいことがある。逆に、ポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子の数平均粒子径が200nmを超えると、例えば、塗料組成物や樹脂組成物に配合した場合に、基材樹脂の透明性を損なうことがある。

[0049] 酸化亜鉛系微粒子は、後述する方法で製造することができる。また、ポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子は、他のポリマー被覆金属酸化物微粒子と同様に、後述する方

法で製造することができる。

[0050] ポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子は、例えば、本発明のポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子分散体、塗料組成物、樹脂組成物などに用いられる。

[0051] <ポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子分散体>

本発明のポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子分散体は、ポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子を分散媒に分散してなることを特徴とする。

[0052] 本発明において、前記ポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子は、好ましくは、数平均粒子径が5nm以上、100nm以下である酸化亜鉛系微粒子の表面を、重合性モノマーおよびラジカル開始剤を用いた乳化重合により形成されたポリマーで被覆してなるポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子である。

[0053] 分散媒としては、分散体の使用目的、被覆ポリマーの種類などに応じて適宜選択すればよく、特に限定されるものではないが、例えば、アルコール類、脂肪族および芳香族カルボン酸エステル類、ケトン類、エーテル類、エーテルエステル類、脂肪族および芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類などの有機溶媒；水；鉱物油、植物油、ワックス油、シリコーン油；などが挙げられる。これらの分散媒は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。なお、分散媒として水を用いる場合には、重合反応後に分散媒を分離することなく、そのまま用いることができるので、経済的に有利である。

[0054] 本発明のポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子分散体におけるポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子の含有量は、分散体の全質量に対して、例えば、好ましくは1質量%以上、80質量%以下、より好ましくは5質量%以上、70質量%以下、さらに好ましくは10質量%以上、60質量%以下である。ポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子の含有量が1質量%未満であると、必要以上に分散媒を用いることになり、製造コストが上昇することがある。逆に、ポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子の含有量が80質量%を超えると、ポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子が凝集して高次構造を形成するので、分散性が低下することがある。

[0055] 本発明のポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子分散体は、使用目的に応じて、例えば、熱安定剤、酸化防止剤、光安定剤、可塑剤、分散剤などの添加剤を通常の添加量

で含有することができる。

[0056] ポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子を分散媒に再分散させる方法としては、従来公知の分散方法から適宜選択すればよく、特に限定されるものではないが、例えば、攪拌機、ボールミル、サンドミル、超音波ホモジナイザーなどを用いた方法が挙げられる。

[0057] また、ポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子が分散体の形態であり、前記ポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子を異なる分散媒に分散させる場合には、例えば、分散体を濾過、遠心分離、分散媒の蒸発などにより、ポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子を分離した後、置換したい分散媒に混合した後、上記のような方法を用いて分散させるか、あるいは、分散体を加熱することにより、分散体を構成する分散媒の一部または全部を蒸発させて留去しながら、置換したい分散媒を混合する、いわゆる加熱溶媒置換法などを採用することができる。

[0058] 本発明のポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子分散体は、例えば、塗料組成物、樹脂組成物などの材料として用いることができる。

[0059] <酸化亜鉛系微粒子の調製>

酸化亜鉛系微粒子は、亜鉛成分とモノカルボン酸とを少なくともアルコールを含有する媒体中に溶解または分散した混合物を100℃以上、300℃以下の温度で保持することにより、結晶性共沈物として調製することができる。なお、長周期型周期表の13族金属元素および14族金属元素よりなる群から選択される少なくとも1種の金属元素を添加する場合には、前記混合物を100℃以上、300℃以下の温度で保持する際に、前記金属元素を含む金属成分、例えば、金属単体、合金、金属化合物など（以下、これらを一括して「金属化合物」ということがある。）を共存させればよい。亜鉛成分は、モノカルボン酸とアルコールとを含む前記混合物を加熱することにより、結晶性酸化亜鉛の微粒子に変換されるが、このとき、前記混合物中に金属化合物を共存させれば、前記金属元素を含有するが、X線結晶学的に見て酸化亜鉛の結晶構造を有する微粒子が得られる。

[0060] 亜鉛成分としては、例えば、亜鉛末などの金属亜鉛；亜鉛華などの酸化亜鉛；水酸化亜鉛、塩基性炭酸亜鉛などの無機；酢酸亜鉛、オクチル酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、シュウ酸亜鉛、乳酸亜鉛、酒石酸亜鉛、ナフテン酸亜鉛などのモノーまたはジカー

ルボン酸塩;などが挙げられる。これらの亜鉛成分は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらの亜鉛成分のうち、安価で取り扱いが容易であることから、亜鉛末などの金属亜鉛、亜鉛華などの酸化亜鉛、水酸化亜鉛、塩基性炭酸亜鉛、酢酸亜鉛が好適であり、結晶性共沈物の生成反応を阻害するような不純物を実質的に含有せず、しかも酸化亜鉛系微粒子の大きさと形状とを制御しやすいことから、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、酢酸亜鉛が特に好適である。

[0061] 亜鉛成分の使用量は、亜鉛成分、モノカルボン酸、および少なくともアルコールを含む媒体の合計量に対して、酸化亜鉛に換算して、好ましくは0.1質量%以上、95質量%以下、より好ましくは0.5質量%以上、50質量%以下、さらに好ましくは1質量%以上、30質量%以下である。亜鉛成分の使用量が0.1質量%未満であると、生産性が低下することがある。逆に、亜鉛成分の使用量が95質量%を超えると、微粒子の凝集が起こりやすく、分散性が良好で粒度分布が狭い微粒子が得られないことがある。

[0062] モノカルボン酸としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、カプロン酸、カプリル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸などの飽和脂肪酸(飽和モノカルボン酸);アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、オレイン酸、リノレン酸などの不飽和脂肪酸(不飽和モノカルボン酸);シクロヘキサンカルボン酸などの環式飽和モノカルボン酸;安息香酸、フェニル酢酸、トルイル酸などの芳香族モノカルボン酸;無水酢酸などの前記モノカルボン酸無水物;トリフルオロ酢酸、モノクロロ酢酸、o-クロロ安息香酸などのハロゲン含有モノカルボン酸;乳酸などの水酸基含有モノカルボン酸;などである。これらのモノカルボン酸は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらのモノカルボン酸のうち、酸化亜鉛系微粒子の析出反応を厳密に制御し易いことから、1気圧で200℃以下の沸点を有する飽和脂肪酸、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸が好適である。

[0063] 媒体に用いられるアルコールは、脂肪族1価アルコール(例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、t-ブチルアルコール、ステアリルアルコール)、脂肪族不飽和1価アルコール(例えば、アリルアルコール、クロチルアルコール、プロパギルアルコール)、脂環式1価アルコール(例えば、シクロペンタノール

、シクロヘキサノール)、芳香族1価アルコール(例えば、ベンジルアルコール、シンナミルアルコール、メチルフェニルカルビノール)、複素環式1価アルコール(例えば、フルフリルアルコール)などの1価アルコール類;アルキレングリコール(例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 10-デカンジオール、ピナコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール)、芳香環を有する脂肪族グリコール類(例えば、ヒドロベンゾイン、ベンズピナコール、フタルイルアルコール)、脂環式グリコール類(例えば、シクロペンタン-1, 2-ジオール、シクロヘキサン-1, 2-ジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジオール)、ポリオキシアルキレングリコール(例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール)などのグリコール類;エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノアセテートなどの前記グリコール類のモノエーテルおよびモノエステル;ヒドロキノン、レゾルシン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンなどの芳香族ジオールならびにこれらのモノエーテルおよびモノエステル;グリセリンなどの3価アルコールならびにこれらのモノエーテル、モノエステル、ジエーテルおよびジエステル;などが挙げられる。これらのアルコールは、単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0064] 媒体におけるアルコールの使用量は、特に限定されるものではないが、酸化亜鉛系微粒子の生成反応を短時間で行わせるためには、亜鉛成分に由来する亜鉛原子に対するアルコールのモル比で、好ましくは1以上、100以下、より好ましくは5以上、80以下、さらに好ましくは10以上、50以下である。アルコールの使用量が前記モル比で1未満であると、結晶性が良好な酸化亜鉛系微粒子が得られず、形状および粒子径の均一性、分散性に優れる微粒子が得られないことがある。逆に、アルコールの使用量が前記モル比で100を超えると、必要以上にアルコールを用いることになり、製造コストが上昇することがある。

[0065] 少なくともアルコールを含む媒体としては、アルコールのみからなる媒体;アルコールと水との混合溶媒;アルコールと、ケトン類、エステル類、芳香族炭化水素類、エーテル類などの、アルコール以外の有機溶剤との混合溶媒;などが挙げられる。アルコ

ールの含有量は、媒体の全質量に対して、好ましくは5質量%以上、100重量%以下、より好ましくは30質量%以上、100重量%以下、さらに好ましくは60質量%以上、100重量%以下である。アルコールの含有量が5質量%未満であると、結晶性、形状および粒子径の均一性、分散性に優れる微粒子が得られないことがある。

[0066] 添加される金属元素を含む金属化合物としては、例えば、金属単体、合金などの金属；酸化物；水酸化物；(塩基性)炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、ハロゲン化物(例えば、フッ化物、塩化物)などの無機塩類；酢酸塩、プロピオン酸塩、酪酸塩、ラウリン酸塩などのカルボン酸塩；金属アルコキシド類； β -ジケトン、ヒドロキシカルボン酸、ケトエステル、ケトアルコール、アミノアルコール、グリコール、キノリンなどを配位子とする金属キレート化合物；などの3価または4価の金属元素を含む化合物が挙げられる。なお、インジウム、タリウムなどのように、複数の原子価を取りうる金属元素の場合には、酸化亜鉛系微粒子が生成する過程で、最終的に3価または4価に変化し得る低原子価の金属を含む金属化合物よりなる群から選択される少なくとも1種の金属化合物が用いられる。

[0067] 長周期型周期表の13族金属元素として、ホウ素を用いる場合には、ホウ素を含む金属化合物として、例えば、ボロントリオキシド、ホウ酸、シュウ化ホウ素、ボロントリフルオライドジエチルエーテル錯体、ボロントリフルオライドモノエチルアミン錯体、トリメチルボレート、トリエチルボレート、トリエトキシボラン、トリー-n-ブチルボレートなどが挙げられる。これらの化合物は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0068] 長周期型周期表の13族金属元素として、アルミニウムを用いる場合には、アルミニウムを含む金属化合物として、例えば、アルミニウム、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、塩化アルミニウム、フッ化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩基性酢酸アルミニウム、アルミニウムトリスアセチルアセトナート、アルミニウムトリメトキシド、アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムトリー-n-ブトキシド、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムラウレート、アルミニウムステアレート、ジイソプロポキシアルミニウムステアレート、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などが挙げられる。これらの化合物は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。

- [0069] 長周期型周期表の13族金属元素として、ガリウムを用いる場合には、ガリウムを含む金属化合物として、例えば、ガリウム、水酸化ガリウム(III)、酸化ガリウム(III)、塩化ガリウム(III)、臭化ガリウム(III)、硝酸ガリウム(III)、硫酸ガリウム(III)、硫酸ガリウムアンモニウム、トリエトキシガリウム、トリ-*n*-ブトキシガリウムなどが挙げられる。これらの化合物は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。
- [0070] 長周期型周期表の13族金属元素として、インジウムを用いる場合には、インジウムを含む金属化合物として、例えば、インジウム、酸化インジウム(III)、水酸化インジウム(III)、硫酸インジウム(III)、塩化インジウム(III)、フッ化インジウム(III)、ヨウ化インジウム(III)、インジウムイソプロポキシド、酢酸インジウム(III)、トリエトキシインジウム、トリ-*n*-ブトキシインジウムなどが挙げられる。これらの化合物は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。
- [0071] 長周期型周期表の13族金属元素として、タリウムを用いる場合には、タリウムを含む金属化合物として、例えば、タリウム、酸化タリウム(I)、酸化タリウム(III)、塩基性水酸化タリウム(I)、塩化タリウム(I)、ヨウ化タリウム(I)、硝酸タリウム(I)、硫酸タリウム(I)、硫酸水素タリウム(I)、塩基性硫酸タリウム(I)、酢酸タリウム(I)、ギ酸タリウム(I)、マロン酸タリウム(I)、塩化タリウム(III)、硝酸タリウム(III)、炭酸タリウム(III)、硫酸タリウム(III)、硫酸水素タリウム(III)などが挙げられる。これらの化合物は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。
- [0072] 長周期型周期表の14族金属元素として、ケイ素を用いる場合には、ケイ素を含む金属化合物として、例えば、ケイ素;二酸化ケイ素;テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシランなどのテトラアルコキシシラン、メチルトリメトキシシラン、トリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-(2-アミノエチルアミノプロピル)トリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジエトキシジメチルシラン、トリメチルエトキシシラン、ヒドロキシエチルトリエトキシシラン等のアルキルアルコキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ベンジルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、*N*- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -

メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、ステアリルトリメトキシシランなどのアルコキシシラン類；テトラクロロシラン、トリクロロシラン、メチルトリクロロシランなどのクロロシラン類；トリアセトキシシランなどのアセトキシシラン類；などが挙げられる。これらの化合物は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0073] 長周期型周期表の14族金属元素として、ゲルマニウムを用いる場合には、ゲルマニウムを含む金属化合物として、例えば、ゲルマニウム、酸化ゲルマニウム(IV)、塩化ゲルマニウム(IV)、ヨウ化ゲルマニウム(IV)、酢酸ゲルマニウム(IV)、塩化ゲルマニウム(IV)ビビリジル錯体、 β -カルボキシエチルゲルマニウムセスキオキシド、ゲルマニウム(IV)エトキシドなどが挙げられる。これらの化合物は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0074] 長周期型周期表の14族金属元素として、スズを用いる場合には、スズを含む金属化合物として、例えば、スズ、酸化スズ(IV)、塩化スズ(IV)、酢酸スズ(IV)、ジ- n -ブチルスズジクロライド、ジ- n -ブチルスズジラウレート、ジ- n -ブチルスズマレート(重合体)、ジ- n -ブチルスズオキシド、ジ- n -メチルスズジクロライド、ジ- n -オクチルスズマレート(重合体)、ジ- n -オクチルスズオキシド、ジフェニルスズジクロライド、モノ- n -ブチルスズオキシド、テトラ- n -ブチルスズ、シュウ酸スズ(II)、トリ- n -ブチルスズアセテート、トリ- n -ブチルスズエトキシド、トリメチルスズクロライド、トリフェニルスズアセテート、トリフェニルスズヒドロキシド、テトラエトキシスズ、テトラ- n -ブトキシスズなどが挙げられる。これらの化合物は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0075] 長周期型周期表の14族金属元素として、鉛を用いる場合には、鉛を含む金属化合物として、例えば、鉛、酢酸鉛(IV)、塩化鉛(IV)、フッ化鉛(IV)、酸化鉛(IV)、酸化鉛(II+IV)、シュウ酸鉛(II)などが挙げられる。これらの化合物は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0076] なお、添加される金属元素の酸化物や水酸化物としては、粉末状でもよいが、アルミナゾル、シリカゾルなどのコロイダル状の金属酸化物や金属水酸化物の水性ゾルやアルコールゾルなどを用いることもできる。

[0077] 酸化亜鉛系微粒子の調製は、具体的には、(1)亜鉛成分とモノカルボン酸とを含

有する混合物を調製する工程、(2)得られた混合物を少なくともアルコールを含有する媒体と混合することにより、亜鉛成分とモノカルボン酸とが少なくともアルコールを含有する媒体中に溶解または分散している混合物を調製する工程、(3)得られた混合物を100℃以上、300℃以下の温度に保持することにより、酸化亜鉛の結晶性共沈物からなる酸化亜鉛系微粒子を得る工程を包含する。長周期型周期表の13族金属元素および14族金属元素よりなる群から選択される少なくとも1種の金属元素を添加する場合には、上記の工程(1)、工程(2)および工程(3)のうちのいずれか1つまたは2つ以上の工程において、前記金属元素を含む金属化合物を前記混合物に添加すればよい。

[0078] 得られた酸化亜鉛系微粒子は、少なくともアルコールを含有する媒体中に分散してなる分散体の形態であるが、必要に応じて、媒体から分離し、溶媒で洗浄した後、乾燥することにより、粉体の形態に変換してもよい。酸化亜鉛系微粒子を分離する方法としては、従来公知の分離方法から適宜選択すればよく、特に限定されるものではないが、例えば、濾過、傾瀉、遠心分離などが挙げられる。酸化亜鉛系微粒子を洗浄する溶媒としては、洗浄後の乾燥時に容易に除去することが可能な溶媒である限り、特に限定されるものではないが、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類；ジエチルエーテルなどのエーテル類；酢酸エチルなどのエステル類；アセトンなどのケトン類；ベンゼン、ヘキサンなどの炭化水素類；などが挙げられる。酸化亜鉛系微粒子を乾燥させる方法としては、従来公知の乾燥方法から適宜選択すればよく、特に限定されるものではないが、例えば、自然乾燥、加熱乾燥、減圧乾燥、噴霧乾燥などが挙げられる。

[0079] かくして得られた酸化亜鉛系微粒子は、本発明のポリマー被覆金属酸化物微粒子またはその水分散体の製造に用いることができる。

[0080] 《ポリマー被覆金属酸化物微粒子の製造方法》

本発明のポリマー被覆金属酸化物微粒子は、水性媒体中、金属酸化物微粒子、好ましくはカップリング剤で処理した金属酸化物微粒子の存在下で、重合性モノマーを乳化重合することにより、製造することができる。

[0081] 金属酸化物微粒子をカップリング剤で処理することにより、金属酸化物微粒子の表

面に存在する水酸基とカップリング剤とを反応させて、前記金属酸化物微粒子の表面に化学結合を介して官能基を導入することができる。金属酸化物微粒子の表面に官能基を導入した後、前記官能基と反応しうる反応性基を有する重合性モノマーを反応させて、金属酸化物微粒子の表面において前記重合性モノマーからポリマーを合成することにより、前記金属酸化物微粒子の表面を前記ポリマーで切れ目なく被覆することができる。

[0082] カップリング剤としては、金属酸化物微粒子の表面に存在する水酸基と反応する反応性部位と、反応性基を有する重合性モノマーの前記反応性基と反応する官能基とを有する化合物である限り、特に限定されるものではないが、例えば、様々な官能基を有するシランカップリング剤やチタネート系カップリング剤が挙げられる。シランカップリング剤を用いた場合には、金属酸化物微粒子の表面に存在する水酸基と反応して、 $-O-Si-$ 結合を介して、前記金属酸化物微粒子の表面に様々な官能基が導入される。また、チタネート系カップリング剤を用いた場合には、 $-O-Ti-$ 結合を介して、前記金属酸化物微粒子の表面に様々な官能基が導入される。カップリング剤としては、様々な官能基を有するものが市販されており、入手し易いことから、シランカップリング剤が好適である。カップリング剤が有する官能基としては、例えば、ビニル基、(メタ)アクリロイル基、エポキシ基、アミノ基、イソシアネート基、メルカプト基などが挙げられる。

[0083] シランカップリング剤としては、例えば、ビニル基、(メタ)アクリロイル基、エポキシ基、アミノ基、イソシアネート基、メルカプト基などを含有するシランカップリング剤であれば、特に限定されるものではないが、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルジメチルクロロシランなどのビニル基含有シランカップリング剤； γ -(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $N-\beta$ -(N -ビニルベンジルアミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシランなどの(メタ)アクリロイル基含有シランカップリング剤； β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、 β -

(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリイソプロポキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシランなどのエポキシ基含有シランカップリング剤； γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリエトキシシランなどのアミノ基含有シランカップリング剤； γ -イソシアノプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアノプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -イソシアノプロピルメチルジエトキシシランなどのイソシアネート基含有シランカップリング剤； γ -メルカプトプロピルトリメトキシシランなどのメルカプト基含有シランカップリング剤が挙げられる。これらのシランカップリング剤は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらのシランカップリング剤のうち、金属酸化物微粒子の表面からポリマー合成を効率よく行えることから、ビニル基含有シランカップリング剤、(メタ)アクリロイル基含有シランカップリング剤が好適である。

- [0084] 金属酸化物微粒子をカップリング剤で処理するには、例えば、水性媒体中で、金属酸化物微粒子とカップリング剤とを混合して攪拌すればよい。その際、金属酸化物微粒子とカップリング剤との反応を促進させるために、必要に応じて、好ましくは30℃以上、100℃以下、より好ましくは40℃以上、80℃以下の温度に加熱または加温することができる。カップリング剤の使用量は、金属酸化物微粒子に対して、好ましくは0.05質量%以上、20質量%以下、より好ましくは0.1質量%以上、15質量%以下、さらに好ましくは0.5質量%以上、10質量%以下である。カップリング剤の使用量が0.05質量%未満であると、金属酸化物微粒子の表面をポリマーで十分に被覆で

きないことがある。逆に、カップリング剤の使用量が20質量%を超えると、反応液の粘度が上昇したり、反応液がゲル化を起こしたりすることがある。

[0085] 金属酸化物微粒子をカップリング剤で処理する際に用いる水性媒体は、下記で説明する重合反応に用いる水性媒体と同様であるが、重合反応に用いる水性媒体と同一であっても異なってもよい。

[0086] 金属酸化物微粒子をカップリング剤で処理するには、水性媒体中に金属酸化物微粒子を分散させることが好ましいので、必要に応じて、分散安定剤を用いることができる。分散安定剤としては、例えば、従来公知の界面活性剤や、ポバールなどの高分子分散安定剤などが挙げられる。これらの分散安定剤は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。分散安定剤の使用量は、水性媒体に対して、好ましくは0質量%以上、5質量%以下、より好ましくは0質量%以上、4質量%以下、さらに好ましくは0質量%以上、3質量%以下である。分散安定剤の使用量が5質量%を超えると、金属酸化物微粒子をカップリング剤で効率よく処理できないことがある。

[0087] 重合性反応基を有するカップリング剤の場合、金属酸化物微粒子をカップリング剤で処理した後、未反応のカップリング剤が存在すると、重合工程で架橋剤として作用し、被覆ポリマーが架橋構造を有するようになり、溶媒や樹脂などに対する分散性が低下することがある。それゆえ、金属酸化物微粒子をカップリング剤で処理した後、未反応のカップリング剤を除去するために、カップリング剤で処理した金属酸化物微粒子を洗浄することができる。カップリング剤で処理された金属酸化物微粒子を洗浄するには、例えば、適当な溶媒に再分散させ、遠心分離し、上澄み液は捨てて沈降物のみを回収すればよい。この再分散、遠心分離および沈降物のみの回収という操作は、経済的観点からは必ずしも行う必要はないが、この操作を行う場合には、1回だけ行っても複数回行ってもよいが、3回またはそれ以上繰り返すことが好適である。

[0088] 重合反応は、水性媒体中、金属酸化物微粒子、好ましくはカップリング剤で処理した金属酸化物微粒子の存在下で行われる。重合反応をカップリング剤で処理した金属酸化物微粒子の存在下で行う場合には、重合反応には、金属酸化物微粒子をカップリング剤で処理して得られた分散体をそのまま用いてもよいし、カップリング剤で処理した後で洗浄した金属酸化物微粒子を水性媒体に再分散させて得られた分散

体を用いてもよい。

- [0089] 重合反応に用いる重合性モノマーは、金属酸化物微粒子の表面に導入された官能基と反応しうる反応性基を有する重合性モノマーから前記官能基に応じて適宜選択すればよく、特に限定されるものではないが、例えば、ビニル基、(メタ)アクリロイル基、エポキシ基、アミノ基、イソシアネート基、メルカプト基などの官能基と反応しうる反応性基を含有する重合性モノマー、例えば、ビニル基、(メタ)アクリロイル基、エポキシ基、アミノ基、カルボキシル基、水酸基などを含有する重合性モノマーが挙げられる。これらの重合性モノマーは、単独で用いても2種以上を併用してもよい。
- [0090] ビニル基を含有する重合性モノマーとしては、例えば、塩化ビニル、塩化ビニリデンなどのハロゲン化ビニル類;酢酸ビニルなどのビニルエステル類;スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、クロロスチレンなどのスチレン誘導体;などが挙げられる。これらの重合性モノマーは、単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらの重合性モノマーのうち、スチレンなどのスチレン誘導体が好適である。
- [0091] (メタ)アクリロイル基を含有する重合性モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシルなどの(メタ)アクリル酸エステル類などが挙げられる。これらの重合性モノマーは、単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらの重合性モノマーのうち、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシルなどの(メタ)アクリル酸エステル類が好適である。
- [0092] アミノ基を含有する重合性モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸アミノエチル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノプロピルなどの(メタ)アクリル酸エステル類;N-ビニルジエチルアミン、N-アセチルビニルアミンなどのビニルアミン類;アリルアミン、 α -メチルアリルアミン、N,N-ジメチルアリルアミンなどのアリルアミン類;(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミドなどの(メタ)アクリルアミド類;p-アミノスチレンなどのアミノスチレン類;などが挙げられる。これらの重合性モノマーは、単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらの重合性モノマーのうち、(メタ)アクリル酸アミノエチル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチルなどの(メタ)アクリル酸エステル類が好適で

ある。

- [0093] エポキシ基を含有する重合性モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸グリシジルなどの不飽和カルボン酸エステル類;ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテルなどの不飽和グリシジルエーテル類;などが挙げられる。これらの重合性モノマーは、単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらの重合性モノマーのうち、(メタ)アクリル酸グリシジルなどの不飽和カルボン酸エステル類が好適である。
- [0094] カルボキシル基を含有する重合性モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸、クロトン酸などの不飽和モノカルボン酸;マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸などの不飽和ジカルボン酸;これらの不飽和ジカルボン酸のモノエステル化物;これらの不飽和ジカルボン酸の無水物;などが挙げられる。これらの重合性モノマーは、単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらの重合性モノマーのうち、(メタ)アクリル酸などの不飽和モノカルボン酸が好適である。
- [0095] 水酸基を含有する重合性モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、 α -ヒドロキシメチルアクリル酸メチル、 α -ヒドロキシメチルアクリル酸エチルなどの(メタ)アクリル酸エステル類;ポリカプロラクトン変性の(メタ)アクリル酸エステル類;ポリオキシエチレン変性やポリオキシプロピレン変性の(メタ)アクリル酸エステル類;などが挙げられる。これらの重合性モノマーは、単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらの重合性モノマーのうち、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピルなどの(メタ)アクリル酸エステル類が好適である。
- [0096] 重合性モノマーの使用量は、金属酸化物微粒子の使用量に応じて適宜調節すればよく、特に限定されるものではないが、例えば、金属酸化物微粒子100質量部に対して、好ましくは1質量部以上、200質量部以下、より好ましくは2質量部以上、100質量部以下、さらに好ましくは5質量部以上、50質量部以下である。重合性モノマーの使用量が1質量部未満であると、重合反応が速やかに進行せず、金属酸化物微粒子の表面をポリマーで効率的に被覆できないことがある。逆に、重合性モノマーの使用量が200質量部を超えると、金属酸化物微粒子を含まないポリマー粒子が多く生成することがある。

[0097] 重合開始剤としては、水溶性のラジカル重合開始剤である限り、特に限定されるものではないが、例えば、過酸化水素、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、過リン酸カリウムなどの過酸化物；これらの過酸化物に、アスコルビン酸およびその塩、エリソルビン酸およびその塩、酒石酸およびその塩、クエン酸およびその塩、チオ硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、ピロ亜硫酸ナトリウム、ロンガリットC ($\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$)、ロンガリットZ ($\text{ZnSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$)、デクロリン ($\text{Zn}(\text{HSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O})_2$) などの還元剤を組み合わせたレドックス系開始剤；*t*-ブチルヒドロペルオキシド、*t*-アミルヒドロペルオキシド、*t*-ヘキシルヒドロペルオキシド、*p*-メンタンヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシドなどのヒドロペルオキシド類；ジ-*t*-ブチルペルオキシド、ジ-*t*-アミルペルオキシドなどのジアルキルペルオキシド類；ジベンゾイルペルオキシド、ジオクタノイルペルオキシド、ジデカノイルペルオキシド、ジドデカノイルペルオキシドなどのジアシルペルオキシド類；*t*-ブチルペルオキシピバレート、*t*-アミルペルオキシピバレート、*t*-ブチルペルオキシベンゾエートなどのペルオキシエステル類；2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(イソ酪酸)ジメチル、4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]*n*水和物、2, 2'-アゾビス{2-メチル-N-[2-(1-ヒドロキシブチル)]プロピオンアミド}、2, 2'-アゾビス{2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド}、2, 2'-アゾビス(1-イミノ-1-ピロリジノ-2-エチルプロパン)二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二硫酸塩二水和物、2, 2'-アゾビス{2-[1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリン-2-イル]プロパン}二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)などのアゾ系化合物；などが挙げられる。これらの重合開始剤は、単独で用いても2種以上

を併用してもよい。

- [0098] 重合開始剤の使用量は、重合性モノマーの使用量に応じて適宜調節すればよく、特に限定されるものではないが、例えば、重合性モノマーに対して、好ましくは0.001質量%以上、3質量%以下、より好ましくは0.005質量%以上、2質量%以下、さらに好ましくは0.01質量%以上、1質量%以下である。
- [0099] モノマー成分の重合反応は、水性媒体中で行われる。ここで、「水性媒体」とは、水、または、水と水混和性の有機溶媒との混合溶媒を意味する。水性媒体として、水と水混和性の有機溶媒との混合溶媒を用いると、界面活性剤などの分散安定剤を使用しなくても、原料の金属酸化物微粒子や生成するポリマー被覆金属酸化物微粒子の単分散状態を充分良好に保持することができる。しかし、有機溶媒がポリマー被覆金属酸化物微粒子水分散体や塗料組成物に混入することが望ましくない場合は、分散安定剤を用いることにより、原料の金属酸化物微粒子や生成するポリマー被覆金属酸化物微粒子の単分散状態を充分良好に保持することができる。
- [0100] 水性媒体として、水と水混和性の有機溶媒との混合溶媒を用いる場合、水に対する水混和性の有機溶媒の割合は、好ましくは0質量%以上、40質量%以下、より好ましくは0質量%以上、20質量%以下である。
- [0101] 水と併用しうる水混和性の有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-プロピルアルコール、アリルアルコールなどのアルコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、ヘプタンジオール、ジプロピレングリコールなどのグリコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトンなどのケトン類；ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、アセト酢酸メチルなどのエステル類；ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル類；などが挙げられる。これらの有機溶媒は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらの有機溶媒のうち、モノマー成分から合成されるポリマーに対して貧溶媒となる有機溶媒、すなわちモノマー成分は溶解するが、モノマー成分か

ら合成されるポリマーは溶解しない有機溶媒が好適である。

[0102] 重合反応を行う際の反応温度は、特に限定されるものではないが、例えば、好ましくは40℃以上、90℃以下、より好ましくは50℃以上、80℃以下である。また、反応時間も、金属酸化物微粒子や重合性モノマーの使用量に応じて適宜調節すればよく、特に限定されることはないが、例えば、好ましくは1時間以上、24時間以下、より好ましくは3時間以上、12時間以下である。

[0103] 重合反応後、金属酸化物微粒子の表面がポリマーで被覆されてなるポリマー被覆金属酸化物微粒子の水分散体を得られる。得られた水分散体は、そのまま用いてもよいし、例えば、重合反応液を遠心分離にかけて上澄み液と沈降物に分離し、この沈降物を回収して乾燥させることにより、ポリマー被覆金属酸化物微粒子を得て、粉体として用いてもよい。なお、ポリマー被覆金属酸化物微粒子を乾燥させる方法としては、従来公知の乾燥方法から適宜選択すればよく、特に限定されるものではないが、例えば、自然乾燥、加熱乾燥、減圧乾燥、噴霧乾燥などが挙げられる。得られたポリマー被覆金属酸化物微粒子は、粉体のままで用いてもよいし、適当な溶媒に再分散させた分散体として用いてもよい。

[0104] ポリマー被覆金属酸化物微粒子を分散媒に再分散させる方法としては、従来公知の分散方法から適宜選択すればよく、特に限定されるものではないが、例えば、攪拌機、ボールミル、サンドミル、超音波ホモジナイザーなどを用いた方法が挙げられる。

[0105] また、ポリマー被覆金属酸化物微粒子が分散体の形態であり、該ポリマー被覆金属酸化物微粒子を異なる分散媒に分散させる場合には、例えば、分散体を濾過、遠心分離、分散媒の蒸発などにより、ポリマー被覆金属酸化物微粒子を分離した後、置換したい分散媒に混合した後、上記のような方法を用いて分散させるか、あるいは、分散体を加熱することにより、分散体を構成する分散媒の一部または全部を蒸発させて留去しながら、置換したい分散媒を混合する、いわゆる加熱溶媒置換法などを採用することができる。

[0106] ≪ポリマー被覆金属酸化物微粒子水分散体≫

本発明のポリマー被覆金属酸化物微粒子水分散体(以下、単に「水分散体」ということがある。)は、前記ポリマー被覆金属酸化物微粒子を含有し、前記ポリマーが重

合性モノマーおよびラジカル開始剤を用いた乳化重合により形成されていることを特徴とする。

[0107] 本発明の水分散体において、好ましくは、ポリマー被覆分の総量に対する残存モノマーの総量の割合は、好ましくは0.5質量%以下、より好ましくは0.4質量%以下、さらに好ましくは0.3質量%以下である。ここで、ポリマー被覆分の総量に対する残存モノマーの総量の割合は、式： $[\text{残存モノマーの総量(g)} / \text{ポリマー被覆分の総量(g)}] \times 100$ で算出され、ポリマー被覆分の総量(g)は、式： $\text{水分散体の回収量(g)} \times \text{水分散体の不揮発分(質量\%)} \times \text{ポリマー被覆金属酸化物微粒子の熱質量減少量(質量\%)}$ で算出され、残存モノマーの総量(g)は、式： $\text{系中残存モノマー量(ppm)} \times 10^{-6} \times \text{水分散体の回収量(g)}$ で算出される。なお、水分散体の不揮発分は、水分散体を約1g秤量し、熱風乾燥機を用いて105℃で1時間乾燥させ、乾燥後の残部の質量を乾燥前質量に対する割合として質量%で表示したものであり、ポリマー被覆金属酸化物微粒子の熱質量減少量は、100℃から500℃までの昇温条件下で測定された質量減少量であり、系中残存モノマー量は、ガスクロマトグラフィーで測定した値である。

[0108] 本発明の水分散体は、ポリマー被覆分の総量に対する残存モノマーの総量の割合が好ましくは0.5質量%以下であるので、例えば、塗料組成物に用いた場合には、塗膜の耐水性や耐候性が著しく向上し、また、樹脂組成物に用いた場合には、耐水性や耐候性に優れた樹脂成形品を与えることができる。

[0109] 本発明の水分散体において、例えば、金属酸化物微粒子の種類や形状、数平均粒子径、カップリング剤処理；被覆ポリマーの種類や結合状態；ポリマー被覆金属酸化物微粒子の数平均粒子径；などについては、前述のポリマー被覆金属酸化物微粒子の場合と同様である。なお、金属酸化物微粒子は、好ましくは、酸化亜鉛系微粒子、酸化チタン微粒子、シリカ微粒子、シリカ被覆酸化亜鉛微粒子、または、シリカ被覆酸化チタン微粒子を含む。また、金属酸化物微粒子は、好ましくは、乳化重合に先立ってカップリング剤で処理されている。

[0110] 本発明の水分散体におけるポリマー被覆金属酸化物微粒子の含有量は、水分散体の全質量に対して、例えば、好ましくは1質量%以上、80質量%以下、より好ましく

は5質量%以上、70質量%以下、さらに好ましくは10質量%以上、60質量%以下である。ポリマー被覆金属酸化物微粒子の含有量が1質量%未満であると、必要以上に分散媒を用いることになり、製造コストが上昇することがある。逆に、ポリマー被覆金属酸化物微粒子の含有量が80質量%を超えると、ポリマー被覆金属酸化物微粒子が凝集して高次構造を形成するので、分散性が低下することがある。

[0111] 本発明の水分散体は、使用目的に応じて、例えば、熱安定剤、酸化防止剤、光安定剤、可塑剤、分散剤などの添加剤を通常の添加量で含有することができる。

[0112] 本発明のポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子水分散体は、例えば、塗料組成物、樹脂組成物などの材料として用いることができる。

[0113] 《ポリマー被覆金属酸化物微粒子水分散体の製造方法》

本発明によるポリマー被覆金属酸化物微粒子水分散体の製造方法(以下、単に「本発明の製造方法」ということがある。)は、水性媒体中、金属酸化物微粒子、好ましくはカップリング剤で処理した金属酸化物微粒子の存在下で、重合性モノマーを乳化重合するものであり、後述するラジカル開始剤の使用方法に特徴があること以外は、前述のポリマー被覆金属酸化物微粒子の製造方法と実質的に同様である。

[0114] 本発明の製造方法では、重合性モノマーおよびラジカル開始剤を用いた乳化重合を行うにあたり、該ラジカル開始剤として、半減期が異なる2種以上のラジカル開始剤を用いるか、および／または、該ラジカル開始剤の一部を反応系に添加した後、時間を置いてから、残部のラジカル開始剤を添加する。このことにより、初期段階での重合度を高くすると共に、後期段階での重合度を高く維持することができ、重合性モノマーが金属酸化物微粒子の表面で効率よく重合するので、最終的に得られるポリマー被覆金属酸化物微粒子ポリマー水分散体において、ポリマー被覆分の総量に対する残存モノマーの総量の割合を好ましくは0.5質量%以下に抑えることができる。なお、重合反応後に、ポリマー被覆分の総量に対する残存モノマーの総量の割合が0.5質量%を超える場合には、反応液を減圧処理して残存モノマーを除去することにより、ポリマー被覆分の総量に対する残存モノマーの総量の割合が好ましくは0.5質量%以下であるポリマー被覆金属酸化物微粒子水分散体を得ることができる。

[0115] ラジカル開始剤としては、水溶性のラジカル開始剤である限り、特に限定されるもの

ではないが、例えば、過硫酸カリウム(半減期(80℃)3.59時間)、過硫酸ナトリウム(半減期(80℃)3.59時間)、過硫酸アンモニウム(半減期(80℃)1.26時間)などの過酸化物;2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩(半減期(80℃)0.48時間;V-50、和光純薬工業(株)製)、2,2'-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]四水和物(半減期(80℃)0.51時間;VA-057、和光純薬工業(株)製)、2,2'-アゾビス(1-イミノ-1-ピロリジノ-2-エチルプロパン)二塩酸塩(半減期(80℃)2.10時間;VA-067、和光純薬工業(株)製)、2,2'-アゾビス{2-メチル-N-[2-(1-ヒドロキシブチル)]プロピオンアミド}(半減期(80℃)、9.17時間;VA-085、和光純薬工業(株)製)などのアゾ系化合物;などが挙げられる。

[0116] これらのラジカル開始剤は、例えば、半減期が長いラジカル開始剤と半減期が短いラジカル開始剤とを組み合わせ用いるか、あるいは、最初にラジカル開始剤の一部を反応系に添加し、時間を置いてから、残部のラジカル開始剤を添加すればよい。後者の場合、残部のラジカル開始剤を添加するタイミングは、最初に添加するラジカル開始剤の半減期に応じて適宜調節すればよく、特に限定されるものではないが、例えば、最初に添加するラジカル開始剤の半減期に対して、好ましくは6分の1～6分の5、より好ましくは4分の1～4分の3、さらに好ましくは3分の1～3分の2に相当する時間を置いてから、1回または2回以上に分けて、添加すればよい。

[0117] <ポリマー被覆金属酸化物微粒子の応用>

本発明のポリマー被覆金属酸化物微粒子は、例えば、該ポリマー被覆金属酸化物微粒子と、該ポリマー被覆金属酸化物微粒子が分散した塗膜を形成するバインダー成分とを含有することを特徴とする塗料組成物;該ポリマー被覆金属酸化物微粒子と、該ポリマー被覆金属酸化物微粒子が分散した連続相を形成する樹脂成分とを含有することを特徴とする樹脂組成物;該樹脂組成物を、板、シート、フィルムおよび繊維から選択されるいずれかの形状に成形してなることを特徴とする樹脂成形品;などに用いることができる。

[0118] <塗料組成物>

本発明の塗料組成物は、ポリマー被覆金属酸化物微粒子と、該ポリマー被覆金属

酸化物微粒子が分散した塗膜を形成しうるバインダー成分とを含有することを特徴とする。ここで、ポリマー被覆金属酸化物微粒子は、水分散体の形態であってもよい。

[0119] バインダー成分としては、塗料組成物の使用目的、基材の種類、塗膜に対する耐熱性、耐擦傷性や耐摩耗性などの要求性能などに応じて適宜選択すればよく、特に限定されるものではないが、例えば、(メタ)アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、塩化ビニリデン系樹脂、シリコーン系樹脂、メラミン系樹脂、ウレタン系樹脂、アルキド系樹脂、フェノール系樹脂、エポキシ系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂などの熱可塑性または熱硬化性樹脂；紫外線硬化型アクリル樹脂、紫外線硬化型アクリル-シリコーン樹脂などの紫外線硬化樹脂；エチレン-プロピレン共重合ゴム、ポリブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴムなどの合成ゴムまたは天然ゴム；などの有機系バインダーや、シリカゾル、アルカリケイ酸塩、シリコンアルコキシドおよびそれらの加水分解縮合物、リン酸塩などの無機系バインダーなどが挙げられる。これらのバインダー成分は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0120] 本発明の塗料組成物におけるポリマー被覆金属酸化物微粒子とバインダー成分との含有量は、塗料組成物中の固形分の合計質量に対して、例えば、ポリマー被覆金属酸化物微粒子が好ましくは1質量%以上、99質量%以下、より好ましくは3質量%以上、90質量%以下、さらに好ましくは5質量%以上、80質量%以下、バインダー成分が好ましくは1質量%以上、99.9質量%以下、より好ましくは10質量%以上、99.9質量%以下、さらに好ましくは20質量%以上、95質量%以下である。ポリマー被覆金属酸化物微粒子の含有量が1質量%未満であると、ポリマー被覆金属酸化物微粒子を添加する効果が得られないことがある。逆に、ポリマー被覆金属酸化物微粒子の含有量が99質量%を超えると、塗料組成物を塗布する基材に対する塗膜の密着性、塗膜の耐擦傷性、耐摩耗性などが低下することがある。なお、本発明の塗料組成物におけるポリマー被覆金属酸化物微粒子とバインダー成分との合計量は、塗料組成物の全質量に対して、好ましくは1質量%以上、80質量%以下、より好ましくは5質量%以上、70質量%以下、さらに好ましくは10質量%以上、60質量%以下であり、使用目的、作業性などに応じて適宜選択される。塗料組成物の残部は、ポリマー被

覆金属酸化物微粒子を分散し、バインダー成分を溶解または分散する溶剤、塗料組成物の使用目的に応じて用いられる顔料、可塑剤、乾燥促進剤、分散剤、消泡剤などの添加剤である。

- [0121] 本発明の塗料組成物において、バインダー成分は、溶剤に溶解または分散していればよい。バインダー成分を溶解または分散する溶剤としては、塗料組成物の使用目的、バインダー成分の種類などに応じて適宜選択すればよく、特に限定されるものではないが、例えば、アルコール類、脂肪族および芳香族カルボン酸エステル類、ケトン類、エーテル類、エーテルエステル類、脂肪族および芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類などの有機溶媒；水；鉱物油、植物油、ワックス油、シリコーン油；などが挙げられる。これらの溶剤は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。
- [0122] 本発明の塗料組成物を製造する方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、ポリマー被覆金属酸化物微粒子またはその水分散体を、バインダー成分を含む溶剤に添加して混合する方法；ポリマー被覆金属酸化物微粒子を溶剤に分散させた分散体とバインダー成分を含む溶剤とを混合する方法；ポリマー被覆金属酸化物微粒子を溶剤に分散させた分散体にバインダー成分を添加して混合する方法；ポリマー被覆金属酸化物微粒子の水分散体に、バインダー成分を含む溶剤を添加して混合する方法；ポリマー被覆金属酸化物微粒子の水分散体に、溶剤と共に、バインダー成分を添加して混合する方法；などが挙げられる。分散方法としては、従来公知の分散方法から適宜選択すればよく、特に限定されるものではないが、例えば、攪拌機、ボールミル、サンドミル、超音波ホモジナイザーなどを用いた方法が挙げられる。
- [0123] 本発明の塗料組成物は、基材に塗布して乾燥させることにより、前記基材の表面にポリマー被覆金属酸化物微粒子を含有する塗膜を形成する。配合するバインダー成分の種類によっては、塗膜を硬化させるために、基材の変形温度以下の温度で加熱してもよい。本発明の塗料組成物を塗布する方法としては、従来公知の塗布方法から適宜選択すればよく、特に限定されるものではないが、例えば、刷毛塗り法、ローラーコーター法、スプレー法などが挙げられる。塗膜を乾燥させる方法としては、従来公知の乾燥方法から適宜選択すればよく、特に限定されるものではないが、例えば、自然乾燥、温風乾燥、赤外線照射などが挙げられる。塗膜を加熱する方法としては、

従来公知の加熱方法から適宜選択すればよく、特に限定されるものではないが、温風加熱、赤外線照射などが挙げられる。

[0124] 本発明の塗料組成物を用いれば、ポリマー被覆金属酸化物微粒子を含有することから、塗膜が硬くなり、耐久性を有すると共に、低汚染性に優れるので、汚れが付着しにくく、また、耐水性や耐候性に優れるので、屋外においては、雨水に耐えうる塗膜が得られる。

[0125] <樹脂組成物および樹脂成形品>

本発明の樹脂組成物は、ポリマー被覆金属酸化物微粒子と、該ポリマー被覆金属酸化物微粒子が分散した連続相を形成しうる樹脂成分とを含有することを特徴とする。ここで、ポリマー被覆金属酸化物微粒子は、水分散体の形態であってもよい。

[0126] 樹脂成分としては、樹脂組成物の使用目的に応じて適宜選択すればよく、特に限定されるものではないが、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのオレフィン系樹脂；スチレン系樹脂；塩化ビニル系樹脂；塩化ビニリデン系樹脂；ポリビニルアルコール；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などのポリエステル系樹脂；ポリアミド系樹脂；ポリイミド系樹脂；ポリ(メタ)アクリル酸メチルなどの(メタ)アクリル系樹脂；フェノール系樹脂；ユリア系樹脂；メラミン系樹脂；不飽和ポリエステル系樹脂；ポリカーボネート系樹脂；エポキシ系樹脂などの熱可塑性または熱硬化性樹脂や、エチレンープロピレン共重合ゴム、ポリブタジエンゴム、スチレンーブタジエンゴム、アクリロニトリルーブタジエンゴムなどの合成ゴムまたは天然ゴム；などが挙げられる。これらの樹脂成分は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0127] 本発明の樹脂組成物におけるポリマー被覆金属酸化物微粒子と樹脂成分との含有量は、固形分の合計質量に対して、例えば、ポリマー被覆金属酸化物微粒子が好ましくは1質量%以上、99質量%以下、より好ましくは3質量%以上、80質量%以下、さらに好ましくは3質量%以上、50質量%以下、樹脂成分が好ましくは1質量%以上、99.9質量%以下、より好ましくは20質量%以上、99.5質量%以下、さらに好ましくは50質量%以上、99質量%以下である。ポリマー被覆金属酸化物微粒子の含有量が1質量%未満であると、ポリマー被覆金属酸化物微粒子を添加する効果が得られないことがある。逆に、ポリマー被覆金属酸化物微粒子の含有量が99質量%を

超えると、樹脂組成物から得られる樹脂成形品の機械的強度などが低下することがある。

[0128] 本発明の樹脂組成物は、成形加工時の加工性を向上させたり、可撓性を付与したりする必要がある場合には、可塑剤を添加することができる。可塑剤の添加量は、樹脂成分の種類、加工条件、使用目的などに応じて適宜調節すればよく、特に限定されるものではないが、樹脂組成物の全質量に対して、例えば、好ましくは1質量%以上、20質量%以下、より好ましくは2質量%以上、15質量%以下である。可塑剤の添加量が1質量%未満であると、可塑剤を添加する効果が得られないことがある。逆に、可塑剤の添加量が20質量%を超えると、樹脂組成物から得られる樹脂成形品が安定した物性を有しないことがある。

[0129] さらに、本発明の樹脂組成物は、使用目的に応じて、例えば、熱安定剤、酸化防止剤、光安定剤、防かび剤、染料、顔料、帯電防止剤、紫外線吸収剤などの添加剤を通常の添加量で含有することができる。

[0130] 本発明の樹脂組成物を製造する方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、ペレット状または粉末状の樹脂成分を溶融して混練する際に、ポリマー被覆金属酸化物微粒子またはその水分散体を添加して混合する方法；樹脂成分を溶解した溶液にポリマー被覆金属酸化物微粒子またはその水分散体を混合した後に溶媒を除去する方法；樹脂成分を製造する過程で、ポリマー被覆金属酸化物微粒子またはその水分散体を混合する方法；などが挙げられる。

[0131] 上記のような方法によれば、ポリマー被覆金属酸化物微粒子が樹脂成分中に分散して含有される樹脂組成物が得られる。前記樹脂組成物は、粉末状、ペレット状など、通常の成形材料の形態のうち、いかなる形態であってもよい。得られた樹脂組成物を、板状、シート状、フィルム状、繊維状などに成形することにより、本発明のポリマー被覆金属酸化物微粒子を含有し、基材樹脂の透明性や色相を損なうことなく、紫外線や赤外線を有効に遮断すると共に、帯電防止性および耐水性を有する樹脂成形品が得られる。

[0132] 本発明の樹脂成形品は、前記樹脂組成物を、板、シート、フィルムおよび繊維から選択されるいずれかの形状に成形してなることを特徴とする。

- [0133] 本発明の樹脂成形品を製造する方法は、従来公知の成形方法から適宜選択すればよく、特に限定されるものではないが、以下に具体例を挙げて説明する。
- [0134] 本発明のポリマー被覆金属酸化物微粒子を分散して含有する熱可塑性樹脂板を製造する場合には、例えば、熱可塑性樹脂のペレットまたは粉末と、所定量のポリマー被覆金属酸化物微粒子の粉末とを熔融混練することにより、熱可塑性樹脂中にポリマー被覆金属酸化物微粒子が均一に混合された樹脂組成物を得た後、そのまま連続的に、あるいは、いったんペレット化した後、射出成形、押出成形、圧縮成形などにより、平面状または曲面状の熱可塑性樹脂板に加工する方法が採用される。なお、平面状の熱可塑性樹脂板をさらに後加工することにより、波板状などの任意の形状に成形することもできる。
- [0135] また、本発明のポリマー被覆金属酸化物微粒子を分散して含有する熱可塑性樹脂シート、フィルムまたは繊維を製造する場合には、例えば、熱可塑性樹脂のペレットまたは粉末と、所定量のポリマー被覆金属酸化物微粒子の粉末とを熔融混練することにより、熱可塑性樹脂中にポリマー被覆金属酸化物微粒子が均一に混合された樹脂組成物を得た後、そのまま連続的に、あるいは、いったんペレット化した後、押出成形によりシート状またはフィルム状に成形してから、必要に応じて、一軸または二軸方向に延伸するという従来公知のシートまたは(延伸)フィルムの製法を採用するか、あるいは、熔融紡糸などの従来公知の繊維化方法を採用すればよい。なお、基材となるシートまたはフィルムを押出成形する際に、本発明のポリマー被覆金属酸化物微粒子の粉末と熱可塑性樹脂のペレットまたは粉末とを原料として用いるか、あるいは、本発明のポリマー被覆金属酸化物微粒子を予め分散して含有する熱可塑性樹脂のペレットまたは粉末を原料として用いて、共押出することにより、積層シートまたは積層フィルムを得ることもできる。
- [0136] さらに、特に、本発明のポリマー被覆金属酸化物微粒子を分散して含有するポリエステル系樹脂のシート、フィルムまたは繊維を製造するには、従来公知の以下の別法を採用することもできる。すなわち、ポリエステル系樹脂の製造工程における任意の段階で、例えば、エステル交換反応から重合反応に至る一連の工程における任意の段階で、ポリマー被覆金属酸化物微粒子を、例えば、0.1質量%以上、50質量%

以下の割合で、ジカルボン酸またはグリコールに分散させてなる分散体を添加して混合し、ポリエステル系樹脂の重合反応を完結させることにより、ポリマー被覆金属酸化物微粒子を分散して含有するポリエステル系樹脂を得た後、例えば、押出成形によりシート状またはフィルム状に成形してから、必要に応じて、一軸または二軸方向に延伸するという従来公知のシートまたは(延伸)フィルムの製法を採用するか、あるいは、溶融紡糸などの従来公知の繊維化方法を採用すればよい。

実施例

[0137] 以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例により制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に含まれる。

[0138] ≪各種の判定および測定方法≫

下記の実施例で得られた金属酸化物微粒子またはポリマー被覆金属酸化物微粒子分散体について、含有される微粒子の形状や数平均粒子径、分散体の不揮発分は、以下の方法により判定または測定した。判定および測定に先立って粉末化する必要がある場合には、特に断りがない限り、以下に記載の方法に従って、粉末化した後、得られた粉末を測定試料とした。

[0139] <形状>

微粒子の形状は、微粒子を走査型または透過型電子顕微鏡(倍率:1万倍)で観察することにより判定した。

[0140] <数平均粒子径>

微粒子を走査型または透過型電子顕微鏡(倍率:1万倍)で観察して得られた撮影像に含まれる任意の微粒子100個の1次粒子径を測定して、下記の数式により算出した。なお、走査型電子顕微鏡で観察する場合、観察に先立って微粒子に貴金属合金の蒸着処理を行うので、蒸着層の厚さの分だけ補正して、数平均粒子径を求めた。

[0141] [数1]

$$d_n = \left(\sum_{i=1}^n D_i / n \right)$$

[式中、 d_n は数平均粒子径、 D_i は i 番目の微粒子の粒子径、 n は微粒子の数を表す]

[0142] <分散体の不揮発分>

ポリマー被覆金属酸化物微粒子分散体を約1g秤量し、熱風乾燥機を用いて、105℃で1時間乾燥し、乾燥前の質量に対する乾燥後の質量の割合を百分率で表した値(単位は質量%)を不揮発分とした。

[0143] 《ポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子およびその応用》

まず、酸化亜鉛系微粒子の製造例1～3を以下に示す。

[0144] <製造例1>

攪拌機、滴下口、温度計、還流冷却器を備えた容量10Lのガラス製反応器中で、酢酸1.6kgとイオン交換水1.6kgとの混合溶媒に、酸化亜鉛粉末0.3kgを添加混合した後、攪拌しながら100℃まで加熱することにより、亜鉛含有溶液(A1)を均一溶液として得た。

[0145] 次いで、外部から熱媒で加熱し得る、攪拌機、滴下口、温度計、留出ガス出口を備えた容量20Lのガラス製反応器に、2-ブトキシエタノール12kgを仕込み、153℃まで加熱して保持した。これに、100℃に保持した亜鉛含有溶液(A1)全量を、定量ポンプにより、30分間かけて滴下した。内容物の温度は153℃から131℃まで変化した。滴下終了後、168℃まで加熱した時点で、ラウリン酸36.9gを溶解した2-ブトキシエタノール溶液400gを1分間かけて添加し、さらに同温度で5時間保持することにより、青灰色の分散体(Z-1)7.89kgを得た。分散体(Z-1)は、数平均粒子径が20nmである粒状の微粒子が分散媒中に濃度3.7質量%で分散したものであった。

[0146] 分散体(Z-1)に含有される微粒子を遠心分離操作により分散媒から分離し、得られた微粒子をイソプロピルアルコールで洗浄した後、50℃で24時間真空乾燥(1.33×10^3 Pa)することにより、酸化亜鉛系微粒子(DZ-1)を得た。得られた酸化亜鉛系微粒子(DZ-1)は、数平均粒子径が20nmであった。

[0147] <製造例2>

攪拌機、滴下口、温度計、還流冷却器を備えた容量10Lのガラス製反応器中で、酢酸1.6kgとイオン交換水1.6kgとの混合溶媒に、酸化亜鉛粉末0.3kgと酢酸インジウム2水和物36.3gとを添加混合した後、攪拌しながら100℃まで加熱すること

により、亜鉛含有溶液(A2)を均一溶液として得た。

- [0148] 次いで、外部から熱媒で加熱し得る、攪拌機、滴下口、温度計、留出ガス出口を備えた容量20Lのガラス製反応器に、2-ブトキシエタノール14kgを仕込み、153℃まで加熱して保持した。これに、100℃に保持した亜鉛含有溶液(A2)全量を、定量ポンプにより、30分間かけて滴下した。内容物の温度は153℃から131℃まで変化した。滴下終了後、168℃まで加熱した時点で、ラウリン酸36.9gを溶解した2-ブトキシエタノール溶液400gを1分間かけて添加し、さらに同温度で5時間保持することにより、青灰色の分散体(Z-2)8.12kgを得た。分散体(Z-2)は、数平均粒子径が18nmである薄片状の微粒子が分散媒中に濃度3.5質量%で分散したものであった。分散体(Z-2)に含有される微粒子の組成は、金属酸化物の含有量が94.5質量%、インジウムが金属原子総量に対して原子数比で3.0%であった。

- [0149] 分散体(Z-2)に含有される微粒子を遠心分離操作により分散媒から分離し、得られた微粒子をイソプロピルアルコールで洗浄した後、50℃で24時間真空乾燥(1.33×10^3 Pa)することにより、酸化亜鉛系微粒子(DZ-2)を得た。得られた酸化亜鉛系微粒子(DZ-2)は、数平均粒子径が18nmであった。

- [0150] <製造例3>

攪拌機、滴下口、温度計、還流冷却器を備えた容量10Lのガラス製反応器中で、酢酸2.2kgとイオン交換水2.2kgとの混合溶媒に、酸化亜鉛2水和物0.809kgを添加混合した後、攪拌しながら100℃まで加熱することにより、亜鉛含有溶液(A3)を均一溶液として得た。

- [0151] 次いで、外部から熱媒で加熱し得る、攪拌機、滴下口、温度計、留出ガス出口を備えた容量20Lのガラス製反応器に、2-ブトキシエタノール8kgと酢酸エチレングリコール-n-ブチルエーテル5kgとを仕込み、162℃まで加熱して保持した。これに、100℃に保持した亜鉛含有溶液(A3)全量を、定量ポンプにより、30分間かけて滴下した。内容物の温度は162℃から168℃まで変化した。滴下終了後、168℃まで加熱した時点で、アルミニウムトリス(sec-ブトキシド)90.8gを2-ブトキシエタノール溶液400gに均一溶解した溶液を一度に添加し、さらに170℃で5時間保持することにより、青灰色の分散体(Z-3)11.5kgを得た。分散体(Z-3)は、数平均粒子径

が25nmである薄片状の微粒子が分散媒中に濃度5.5質量%で分散したものであった。分散体(Z-3)に含有される微粒子の組成は、金属酸化物の含有量が92質量%、アルミニウムが金属原子総量に対して原子数比で9.2%であった。

[0152] 分散体(Z-3)に含有される微粒子を遠心分離操作により分散媒から分離し、得られた微粒子をイソプロピルアルコールで洗浄した後、50℃で24時間真空乾燥(1.33×10^3 Pa)することにより、酸化亜鉛系微粒子(DZ-3)を得た。得られた酸化亜鉛系微粒子(DZ-3)は、数平均粒子径が25nmであった。

[0153] 次に、ポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子の製造に関する実施例1～6、比較例1、2を以下に示す。

[0154] 《実施例1》

攪拌機、滴下口、窒素導入管、温度計、還流冷却器を備えた容量2Lのガラス製反応器中に、窒素ガスを吹き込みながら、酸化亜鉛系微粒子(DZ-1)200g、脱イオン水800g、アニオン系界面活性剤(ハイテノールN-08(ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩)、第一工業製薬(株)製)2gを添加混合した後、攪拌しながら50℃まで加熱した。次いで、攪拌しながらシランカップリング剤(KBM-503(γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン)、信越化学工業(株)製)10gを30分間かけて滴下し、滴下終了後、50℃で5時間保持した。

[0155] その後、75℃まで加熱し、メタクリル酸メチル20gと5%過硫酸カリウム水溶液4gとを添加した。攪拌しながら5時間保持し、ポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子分散体(PC-1)を得た。

[0156] 得られたポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子分散体(PC-1)は、不揮発分が21.8%であった。このポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子分散体(PC-1)を透過型電子顕微鏡で観察したところ、酸化亜鉛系微粒子の表面が重合により形成されたポリメタクリル酸メチルで切れ目なく被覆されていることが確認された。

[0157] ポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子分散体(PC-1)に含有される微粒子を遠心分離操作により分散媒から分離し、得られた微粒子をイソプロピルアルコールで洗浄した後、50℃で24時間真空乾燥(1.33×10^3 Pa)することにより、ポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子(PCP-1)を得た。得られたポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子(PCP-1

)は、数平均粒子径が25nmであった。

[0158] 《実施例2》

実施例1において、メタクリル酸メチルに代えて、メタクリル酸シクロヘキシルを用いたこと以外は、実施例1と同様にして、ポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子分散体(PC-2)を得た。

[0159] 得られたポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子分散体(PC-2)は、不揮発分が21.9%であった。このポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子(PC-2)を透過型電子顕微鏡で観察したところ、酸化亜鉛系微粒子の表面が重合により形成されたポリメタクリル酸シクロヘキシルで切れ目なく被覆されていることが確認された。

[0160] ポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子分散体(PC-2)に含有される微粒子を遠心分離操作により分散媒から分離し、得られた微粒子をイソプロピルアルコールで洗浄した後、50℃で24時間真空乾燥(1.33×10^3 Pa)することにより、ポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子(PCP-2)を得た。得られたポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子(PCP-2)は、数平均粒子径が28nmであった。

[0161] 《実施例3》

実施例1において、メタクリル酸メチルに代えて、スチレンを用いたこと以外は、実施例1と同様にして、ポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子分散体(PC-3)を得た。

[0162] 得られたポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子分散体(PC-3)は、不揮発分が21.7%であった。このポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子分散体(PC-3)を透過型電子顕微鏡で観察したところ、酸化亜鉛系微粒子の表面が重合により形成されたポリスチレンで切れ目なく被覆されていることが確認された。

[0163] ポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子分散体(PC-3)に含有される微粒子を遠心分離操作により分散媒から分離し、得られた微粒子をイソプロピルアルコールで洗浄した後、50℃で24時間真空乾燥(1.33×10^3 Pa)することにより、ポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子(PCP-3)を得た。得られたポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子(PCP-3)は、数平均粒子径が35nmであった。

[0164] 《実施例4》

実施例1において、メタクリル酸メチルに代えて、メタクリル酸ブチルを用いたこと以

外は、実施例1と同様にして、ポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子分散体(PC-4)を得た。

[0165] 得られたポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子分散体(PC-4)は、不揮発分が21.9%であった。このポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子分散体(PC-4)を透過型電子顕微鏡で観察したところ、酸化亜鉛系微粒子の表面が重合により形成されたポリメタクリル酸ブチルで切れ目なく被覆されていることが確認された。

[0166] ポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子分散体(PC-4)に含有される微粒子を遠心分離操作により分散媒から分離し、得られた微粒子をイソプロピルアルコールで洗浄した後、50℃で24時間真空乾燥(1.33×10^3 Pa)することにより、ポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子(PCP-4)を得た。得られたポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子(PCP-4)は、数平均粒子径が28nmであった。

[0167] 《実施例5》

実施例1において、酸化亜鉛系微粒子(DZ-1)に代えて、酸化亜鉛系微粒子(DZ-2)を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、ポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子分散体(PC-5)を得た。

[0168] 得られたポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子分散体(PC-5)は、不揮発分が21.7%であった。このポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子分散体(PC-5)を透過型電子顕微鏡で観察したところ、酸化亜鉛系微粒子の表面が重合により形成されたポリメタクリル酸メチルで切れ目なく被覆されていることが確認された。

[0169] ポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子分散体(PC-5)に含有される微粒子を遠心分離操作により分散媒から分離し、得られた微粒子をイソプロピルアルコールで洗浄した後、50℃で24時間真空乾燥(1.33×10^3 Pa)することにより、ポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子(PCP-5)を得た。得られたポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子(PCP-5)は、数平均粒子径が35nmであった。

[0170] 《実施例6》

実施例1において、酸化亜鉛系微粒子(DZ-1)に代えて、酸化亜鉛系微粒子(DZ-3)を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、ポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子分散体(PC-6)を得た。

[0171] 得られたポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子分散体(PC-6)は、不揮発分が21.9%であった。このポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子分散体(PC-6)を透過型電子顕微鏡で観察したところ、酸化亜鉛系微粒子の表面が重合により形成されたポリメタクリル酸メチルで切れ目なく被覆されていることが確認された。

[0172] ポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子分散体(PC-6)に含有される微粒子を遠心分離操作により分散媒から分離し、得られた微粒子をイソプロピルアルコールで洗浄した後、50℃で24時間真空乾燥(1.33×10^3 Pa)することにより、ポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子(PCP-6)を得た。得られたポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子(PCP-6)は、数平均粒子径が75nmであった。

[0173] <<比較例1>>

実施例1において、シランカップリング剤(KBM-503(γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン)、信越化学工業(株)製)を用いなかったこと以外は、実施例1と同様にして、比較用微粒子分散体(NC-1)を得た。

[0174] 得られた比較用微粒子分散体(NC-1)は、不揮発分が21.9%であった。この比較用微粒子分散体(NC-1)を透過型電子顕微鏡で観察したところ、ポリマーで被覆されていない酸化亜鉛系微粒子が多数見られた。

[0175] 比較用微粒子分散体(NC-1)に含有される微粒子を遠心分離操作により分散媒から分離し、得られた微粒子をイソプロピルアルコールで洗浄した後、50℃で24時間真空乾燥(1.33×10^3 Pa)することにより、比較用微粒子(NCP-1)を得た。得られた比較用微粒子(NCP-1)は、数平均粒子径が28nmであった。

[0176] <<比較例2>>

攪拌機、滴下口、温度計、還流冷却器を備えた容量10Lのガラス製反応器中で、酢酸1.6kgおよびイオン交換水1.6kgの混合溶媒に、酸化亜鉛粉末0.3kgを添加混合した後、攪拌しながら100℃まで昇温することにより、亜鉛含有溶液(A1)を得た。

[0177] 次いで、外部から熱媒で加熱し得る、攪拌機、滴下口、温度計、留出ガス出口を備えた容量20Lのガラス製反応器に、2-ブトキシエタノール12kgを仕込み、153℃まで加熱して保持した。これに、100℃に保持された亜鉛含有溶液(A1)全量を、定量

ポンプにより、30分間かけて滴下した。内容物の温度は、153℃から131℃まで変化した。滴下終了後、168℃まで加熱した時点で、(メタ)アクリル系樹脂であるメタクリル酸メチルーメタクリル酸ヒドロキシエチルーマレイン酸共重合体(質量比で8:1:1、重量平均分子量4,500)300.0gを含有する2-ブトキシエタノール溶液500gを1分間で添加し、さらに同温度で5時間保持することにより、青灰色の分散体9.3kgを得た。この分散体は、数平均粒子径が32nmである粒状の微粒子が分散媒中に濃度3.8質量%で分散したものであった。

[0178] 上記の分散体に含有される微粒子を遠心分離操作により分散媒から分離し、不揮発分が22%になるように脱イオン水を添加し、比較用微粒子分散体(NC-2)を得た。この比較用微粒子分散体(NC-2)を透過型電子顕微鏡で観察したところ、酸化亜鉛系微粒子の表面が(メタ)アクリル系樹脂で部分的にしか被覆されていないことが確認された。

[0179] 次に、実施例1～6で得られたポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子分散体、比較例1、2で得られた比較用微粒子分散体、製造例1で得られた酸化亜鉛系微粒子を用いたクリア塗料組成物の塗膜汚染性試験および塗膜耐水性試験を以下に示す。

[0180] 《塗膜試験》

＜下地塗料組成物＞

まず、分散剤(デモールEP、花王(株)製)60g、分散剤(ディスコートN-14、第一工業製薬(株)製)50g、湿潤剤(エマルゲン909、花王(株)製)10g、脱イオン水210g、エチレングリコール60g、酸化チタン(CR-95、石原産業(株)製)1,000g、消泡剤(ノブコ8034L、サンノブコ(株)製)10gを配合し、ガラスビーズ(平均粒子径2mm)500gを添加し、ホモディスパーを用いて、3,000rpmで60分間攪拌して、ガーゼを用いてガラスビーズを取り除き、白色ペースト1,900gを調製した。

[0181] 次いで、スチレンアクリルエマルション(アクリセットEX-41、(株)日本触媒製)300g、上記白色ペースト135g、黒色ペースト(ユニラント88、ユニラント社製)10g、消泡剤(ノブコ8034L、サンノブコ(株)製)1.5g、ブチルセロソルブ15g、成膜助剤(CS-12、チッソ(株)製)15gを配合して、下地塗料組成物を得た。

[0182] ＜基材＞

スレート板(ノザワフレキシブルシート(JIS A-5403:石綿スレート)、(株)ノザワ製)上に、溶剤シーラー(Vセラン#200、大日本塗料(株)製)を乾燥質量が $20\text{g}/\text{m}^2$ になるようにエアスプレーで塗装した。その後、下地塗料組成物を10milのアプリケーターで塗工し、3分間のセッティングを行った後に、 100°C で10分間の強制乾燥を行って、基材を作製した。乾燥後の塗膜(下地塗料組成物による塗膜)の厚さは $100\mu\text{m}$ であった。

[0183] <クリア塗料組成物>

実施例1で得られたポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子分散体(PC-1)100g、スチレンアクリルエマルション(アクリセットEX-41、(株)日本触媒製)200g、消泡剤(ノプロコ8034L、サンノプロコ(株)製)1.5g、ブチルセロソルブ10g、成膜助剤(CS-12、チッソ(株)製)10gを配合して、クリア塗料組成物(CR-1)を調製した。

[0184] また、実施例1で得られたポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子分散体(PC-1)に代えて、実施例2~6で得られたポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子分散体(PC-2)~(PC-6)、比較例1、2で得られた比較用微粒子分散体(NC-1)、(NC-2)をそれぞれ用いたこと以外は、上記と同様にして、クリア塗料組成物(CR-2)~(CR-6)、比較用クリア塗料組成物(NR-1)、(NR-2)を調製した。

[0185] さらに、実施例1で得られたポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子分散体(PC-1)に代えて、製造例1で得られた酸化亜鉛系微粒子(DZ-1)22gおよび脱イオン水78gを用いた(以下「比較例3」という。)こと以外は、上記と同様にして、比較用クリア塗料組成物(NR-3)を調製した。

[0186] <塗膜汚染性試験>

クリア塗料組成物(CR-1)を10milのアプリケーターで基材に塗装し、室温で3分間のセッティングを行った後、 100°C で10分間の強制乾燥を行って、試験塗装板(TB-1)を得た。乾燥後の塗膜(クリア塗料組成物による塗膜)の厚さは $60\mu\text{m}$ であった。

[0187] また、クリア塗料組成物(CR-1)に代えて、クリア塗料組成物(CR-2)~(CR-6)、比較用クリア塗料組成物(NR-1)~(NR-3)をそれぞれ用いたこと以外は、上記と同様にして、試験塗装板(TB-2)~(TB-6)、比較用試験塗装板(NB-1)~

(NB-3)を得た。乾燥後の塗膜(クリア塗料組成物または比較用クリア塗料組成物による塗膜)の厚さは $60\mu\text{m}$ であった。

- [0188] 上で得られた試験塗装板(TB-1)～(TB-6)、比較用試験塗装板(NB-1)～(NB-3)を、大阪府吹田市で南の方向(傾斜角30度)に向けて大気に暴露し、JIS Z8730に準拠して、初期の塗膜の明度に対する3ヶ月後の塗膜の明度の差(ΔL^* 値)を、一体型分光式色差計(SE-2000、日本電色工業(株)製)を用いて測定し、下記の評価基準で塗膜汚染性を評価した。結果を表1に示す。なお、 ΔL^* 値が0に近い程、塗膜は汚染されていないことを示す。

評価基準

◎: $\Delta L^* \leq 5$;

○: $5 < \Delta L^* \leq 10$;

△: $10 < \Delta L^* \leq 15$;

×: $\Delta L^* > 15$ 。

- [0189] <塗膜耐水性試験>

クリア塗料組成物(CR-1)を10milのアプリケーションで黒色アクリル板に塗装し、室温で3分間のセッティングを行った後、 100°C で10分間の強制乾燥を行って、耐水性試験板(SCR-1)を得た。乾燥後の塗膜(クリア塗料組成物による塗膜)の厚さは $40\mu\text{m}$ であった。

- [0190] また、クリア塗料組成物(CR-1)に代えて、クリア塗料組成物(CR-2)～(CR-6)、比較用クリア塗料組成物(NR-1)～(NR-3)をそれぞれ用いたこと以外は、上記と同様にして、耐水性試験板(SCR-2)～(SCR-6)、比較用耐水性試験板(SNR-1)～(SNR-3)を得た。乾燥後の塗膜(クリア塗料組成物または比較用クリア塗料組成物による塗膜)の厚さは $40\mu\text{m}$ であった。

- [0191] 上で得られた耐水性試験板(SCR-1)～(SCR-6)、比較用耐水性試験板(SNR-1)～(SNR-3)を、 50°C の水に浸漬し、3日間静置し、JIS Z8730に準拠して、浸漬前の塗膜の明度に対する浸漬・静置後の塗膜の明度の差(ΔL^* 値)を、一体型分光式色差計(SE-2000、日本電色工業(株)製)を用いて測定し、下記の評価基準で耐水性を評価した。結果を表1に示す。なお、 ΔL^* 値が0に近い程、塗膜は

耐水性が高いことを示す。

評価基準

◎: $\Delta L^* \leq 3$;

○: $3 < \Delta L^* \leq 5$;

△: $5 < \Delta L^* \leq 8$;

×: $\Delta L^* > 8$ 。

[0192] [表1]

	ポリマー被覆 酸化亜鉛系 微粒子	酸化亜鉛系 微粒子の 数平均粒子径 (nm)	添加元素	カップリング剤 処理	酸化亜鉛系 微粒子の 被覆ポリマー	ポリマー被覆状態	クリア塗料 組成物	塗膜汚染性	耐水性
実施例 1	PCP-1	20	—	あり	ポリメチルメタクリレート	未被覆部がなく良好	CR-1	○	◎
実施例 2	PCP-2	20	—	あり	ポリジクロロヘキシルメタクリレート	未被覆部がなく良好	CR-2	○	◎
実施例 3	PCP-3	20	—	あり	ポリスチレン	未被覆部がなく良好	CR-3	○	◎
実施例 4	PCP-4	20	—	あり	ポリ-n-ブチルメタクリレート	未被覆部がなく良好	CR-4	○	◎
実施例 5	PCP-5	18	インジウム	あり	ポリメチルメタクリレート	未被覆部がなく良好	CR-5	◎	◎
実施例 6	PCP-6	25	アルミニウム	あり	ポリメチルメタクリレート	未被覆部がなく良好	CR-6	◎	◎
比較例 1	NCP-1	20	—	なし	ポリメチルメタクリレート	未被覆粒子が多く不良	NR-1	×	×
比較例 2	NCP-2	32	—	なし	メチルメタクリレート- ジクロロヘキシルメタクリレート- マレイン酸共重合体	未被覆部があり不良	NR-2	△	×
比較例 3	PI-1	20	—	なし	—	—	NR-3	×	×

[0193] 表1から明らかなように、酸化亜鉛系微粒子の表面をカップリング剤で処理してからポリマー被覆処理を行って実施例1～6のポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子は、ポリマーがカップリング剤を介して酸化亜鉛系微粒子の表面に化学結合しているので、ポリマー被覆状態は未被覆部がなく良好であり、塗料組成物に配合すれば、塗膜汚染性が低くて汚染されにくく、耐水性に優れている。特に、酸化亜鉛系微粒子が長周期型周期表の13族金属元素または14族金属元素のインジウムやアルミニウムを含有する実施例5および6のポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子は、塗料組成物に配合すれば、塗膜汚染性が極めて低くて非常に汚染されにくい。

[0194] これに対し、酸化亜鉛系微粒子の表面をカップリング剤で処理せずにポリマー被覆処理を行った比較例1および2のポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子は、ポリマーがカップリング剤を介して酸化亜鉛系微粒子の表面に化学結合していないので、ポリマー被覆状態は未被覆粒子が多く不良であるか、あるいは未被覆部があり不良であり、塗料組成物に配合すれば、塗膜汚染性が高くて汚染されやすく、耐水性に劣っている。また、製造例1で得られた酸化亜鉛系微粒子であり、ポリマー被覆処理を行っていない比較例3の酸化亜鉛系微粒子は、塗料組成物に配合すれば、塗膜汚染性が高くて汚染されやすく、耐水性に劣っている。

[0195] かくして、本発明によれば、所定の数平均粒子径を有する酸化亜鉛系微粒子の表面をポリマーで被覆するにあたり、酸化亜鉛系微粒子の表面をカップリング剤で処理してからポリマー被覆処理を行うことにより、ポリマーがカップリング剤を介して酸化亜鉛系微粒子の表面に化学結合することから、酸化亜鉛系微粒子の表面全体をポリマーで切れ目なく覆うことができ、塗料組成物に配合すれば、塗膜汚染性が低くて汚染されにくく、耐水性に優れたポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子が得られることがわかる。かかるポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子を樹脂組成物に配合すれば、汚染性が低くて汚染されにくく、耐水性に優れた樹脂成形品を与える。

[0196] ≪ポリマー被覆金属酸化物微粒子水分散体およびその応用≫
まず、金属酸化物微粒子の製造例4～8を以下に示す。

[0197] <製造例4>

攪拌機、滴下口、温度計、還流冷却器を備えた容量10Lのガラス製反応器中で、

酢酸1.6kgとイオン交換水1.6kgとの混合溶媒に、酸化亜鉛粉末0.3kgを添加混合した後、攪拌しながら100℃まで加熱することにより、亜鉛含有溶液(A4)を均一溶液として得た。

[0198] 次いで、外部から熱媒で加熱し得る、攪拌機、滴下口、温度計、留出ガス出口を備えた容量20Lのガラス製反応器に、2-ブトキシエタノール12kgを仕込み、153℃まで加熱して保持した。これに、100℃に保持した亜鉛含有溶液(A4)全量を、定量ポンプにより、30分間かけて滴下した。内容物の温度は153℃から131℃まで変化した。滴下終了後、168℃まで加熱した時点で、ラウリン酸36.9gを溶解した2-ブトキシエタノール溶液400gを1分間かけて添加し、さらに同温度で5時間保持することにより、青灰色の分散体(Z-4)7.89kgを得た。分散体(Z-4)は、数平均粒子径が20nmである粒状の微粒子が分散媒中に濃度3.7質量%で分散したものであった。

[0199] 分散体(Z-4)に含有される微粒子を遠心分離操作により分散媒から分離し、得られた微粒子をイソプロピルアルコールで洗浄した後、50℃で24時間真空乾燥(1.33×10^3 Pa)することにより、酸化亜鉛系微粒子(DZ-4)を得た。得られた酸化亜鉛系微粒子(DZ-4)は、数平均粒子径が20nmであった。

[0200] <製造例5>

攪拌機、滴下口、窒素導入管、温度計、還流冷却器を備えた容量2Lのガラス製反応器中で、酸化亜鉛系微粒子(DZ-4)180gを脱イオン水1,020gに添加混合した。次いで、テトラエトキシシラン28.6g、エタノール100gを滴下ロート(1)に入れ、また、25%アンモニア水14.5g、脱イオン水14.5gを滴下ロート(2)に入れた。反応容器を50℃に加熱後、滴下ロート(1)および(2)の内容物を1時間かけて同時に滴下した。滴下終了後、50℃で5時間保持した後、アニオン系界面活性剤(エマル0(ラウリル硫酸ナトリウム)、花王(株)製の20%水溶液10gを添加し、さらにシランカップリング剤(KBM-503(γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン)、信越化学工業(株)製の10gを10分間かけて添加した。その後、50℃で3時間熟成を行った後、室温まで冷却することにより、シリカ被覆酸化亜鉛微粒子分散体(SZ-5)を得た。

[0201] 分散体(SZ-5)に含有される微粒子を遠心分離操作により分散媒から分離し、得られた微粒子をイソプロピルアルコールで洗浄した後、50℃で24時間真空乾燥(1.

$33 \times 10^3 \text{Pa}$) することにより、シリカ被覆酸化亜鉛微粒子(DSZ-5)を得た。得られたシリカ被覆酸化亜鉛微粒子(DSZ-5)は、数平均粒子径が60nmであった。

[0202] <製造例6>

攪拌機、滴下口、窒素導入管、温度計、還流冷却器を備えた容量2Lのガラス製反応器中で、酸化亜鉛系微粒子(DZ-4) 50gを脱イオン水950gに添加混合した。反応溶液を80℃に加熱し、攪拌下、酸化亜鉛に対して、 SiO_2 として10質量%のケイ酸ナトリウムの水溶液を添加した。10分間熟成した後、攪拌下、60分間かけて硫酸を加えて、pH6.5に中和した。30分間熟成した後、室温まで冷却することにより、シリカ被覆酸化亜鉛微粒子分散体(SZ-6)を得た。

[0203] 分散体(SZ-6)に含有される微粒子を遠心分離操作により分散媒から分離し、得られた微粒子をイソプロピルアルコールで洗浄した後、50℃で24時間真空乾燥($1.33 \times 10^3 \text{Pa}$) することにより、シリカ被覆酸化亜鉛微粒子(DSZ-6)を得た。得られたシリカ被覆酸化亜鉛微粒子(DSZ-6)は、数平均粒子径が45nmであった。

[0204] <製造例7>

製造例5において、酸化亜鉛系微粒子(DZ-4) 180gおよび脱イオン水1,020gに代えて、酸化チタン微粒子(NTBナノチタニア、昭和電気(株)製;数平均粒子径10~20nm) 1,200gを用いたこと以外は、製造例5と同様にして、シリカ被覆酸化チタン微粒子分散体(ST-7)を得た。

[0205] 分散体(ST-7)に含有される微粒子を遠心分離操作により分散媒から分離し、得られた微粒子をイソプロピルアルコールで洗浄した後、50℃で24時間真空乾燥($1.33 \times 10^3 \text{Pa}$) することにより、シリカ被覆酸化チタン微粒子(DST-7)を得た。得られたシリカ被覆酸化チタン微粒子(DST-7)は、数平均粒子径が55nmであった。

[0206] <製造例8>

製造例6において、酸化亜鉛系微粒子(DZ-4) 50gおよび脱イオン水950gに代えて、酸化チタン微粒子(NTBナノチタニア、昭和電気(株)製;数平均粒子径10~20nm) 1,000gを用いたこと以外は、製造例6と同様にして、シリカ被覆酸化チタン微粒子分散体(ST-8)を得た。

[0207] 分散体(ST-8)に含有される微粒子を遠心分離操作により分散媒から分離し、得

られた微粒子をイソプロピルアルコールで洗浄した後、50℃で24時間真空乾燥(1.33×10^3 Pa)することにより、シリカ被覆酸化チタン微粒子(DST-8)を得た。得られたシリカ被覆酸化チタン微粒子(DST-8)は、数平均粒子径が45nmであった。

[0208] 次に、ポリマー被覆金属酸化物微粒子水分散体の製造に関する実施例7~13、比較例4、5を以下に示す。

[0209] ≪実施例7≫

攪拌機、滴下口、窒素導入管、温度計、還流冷却器を備えた容量2Lのガラス製反応器中に、窒素ガスを吹き込みながら、酸化亜鉛系微粒子(DZ-4; 数平均粒子径20nm) 200g、脱イオン水800g、アニオン系界面活性剤(エマル0(ラウリル硫酸エステルナトリウム塩)、花王(株)製)の20%水溶液10gを添加混合した後、攪拌しながら50℃まで加熱した。次いで、攪拌しながらシランカップリング剤(KBM-503(γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン)、信越化学工業(株)製) 10gを30分間かけて滴下し、滴下終了後、50℃で5時間保持した。

[0210] その後、80℃まで加熱し、メタクリル酸メチル20gと5%過硫酸カリウム水溶液1gと5%アゾ系開始剤(VA-057(2, 2'-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]四水和物)、和光純薬工業(株)製) 1gとを添加した。攪拌しながら5時間保持し、ポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子水分散体(PC-7)を得た。

[0211] 得られたポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子水分散体(PC-7)は、不揮発分が21.8%、総回収量が1,038gであった。このポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子水分散体(PC-7)を透過型電子顕微鏡で観察したところ、酸化亜鉛系微粒子の表面が重合により形成されたポリメタクリル酸メチルで被覆されていることが確認された。また、得られたポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子水分散体(PC-7)について、ガスクロマトグラフィーによりメタクリル酸メチルの残存量を測定したところ、68ppmであった。

[0212] ポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子水分散体(PC-7)に含有される微粒子を遠心分離操作により分散媒から分離し、得られた微粒子をイソプロピルアルコールで洗浄した後、50℃で24時間真空乾燥(1.33×10^3 Pa)することにより、ポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子(PCP-7)を得た。ポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子(PCP-7)は、数平均粒子径が53nmであり、100℃から500℃までの昇温条件で熱質量減少を測

定したところ、10.7%の質量減少が観察された。それゆえ、ポリマー被覆分の総量に対する残存モノマーの総量の割合は、0.29質量%であった。

[0213] 《実施例8》

攪拌機、滴下口、窒素導入管、温度計、還流冷却器を備えた容量2Lのガラス製反応器中に、窒素ガスを吹き込みながら、シリカ被覆酸化亜鉛微粒子(DSZ-5; 数平均粒子径60nm) 210g、脱イオン水800g、アニオン系界面活性剤(エマル0(ラウリル硫酸エステルナトリウム塩)、花王(株)製)の20%水溶液10gを添加混合した後、攪拌しながら80℃まで加熱した。

[0214] その後、メタクリル酸メチル3gとアクリル酸ブチル10gと5%過硫酸カリウム水溶液1gとを添加した。攪拌しながら5時間保持したが、最初に初期開始剤を添加した後、2時間を置いてから、5%過硫酸アンモニウム1gを3分割して15分間毎に添加し、ポリマー被覆シリカ被覆酸化亜鉛微粒子水分散体(PC-8)を得た。

[0215] 得られたポリマー被覆シリカ被覆酸化亜鉛微粒子水分散体(PC-8)は、不揮発分が21.6%、総回収量が1,057gであった。このポリマー被覆シリカ被覆酸化亜鉛微粒子水分散体(PC-8)を透過型電子顕微鏡で観察したところ、シリカ被覆酸化亜鉛微粒子の表面が重合により形成されたメタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルとの共重合体で被覆されていることが確認された。また、得られたポリマー被覆シリカ被覆酸化亜鉛微粒子水分散体(PC-8)について、ガスクロマトグラフィーによりメタクリル酸メチルおよびアクリル酸ブチルの残存量を測定したところ、32ppmであった。

[0216] ポリマー被覆シリカ被覆酸化亜鉛微粒子水分散体(PC-8)に含有される微粒子を遠心分離操作により分散媒から分離し、得られた微粒子をイソプロピルアルコールで洗浄した後、50℃で24時間真空乾燥(1.33×10^3 Pa)することにより、ポリマー被覆シリカ被覆酸化亜鉛微粒子(PCP-8)を得た。ポリマー被覆シリカ被覆酸化亜鉛微粒子(PCP-8)は、数平均粒子径が125nmであり、100℃から500℃までの昇温条件で熱質量減少を測定したところ、8.1%の質量減少が観察された。それゆえ、ポリマー被覆分の総量に対する残存モノマーの総量の割合は、0.18質量%であった。

[0217] 《実施例9》

攪拌機、滴下口、窒素導入管、温度計、還流冷却器を備えた容量2Lのガラス製反

応器中に、窒素ガスを吹き込みながら、シリカ被覆酸化亜鉛微粒子(DSZ-6; 数平均粒子径45nm) 200g、脱イオン水1,000g、アニオン系界面活性剤(エマル0(ラウリル硫酸エステルナトリウム塩)、花王(株)製)の20%水溶液10gを添加混合した後、攪拌しながら50℃まで加熱した。次いで、攪拌しながらシランカップリング剤(KBM-503(γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン)、信越化学工業(株)製) 10gを30分間かけて滴下し、滴下終了後、50℃で5時間保持した。

[0218] その後、80℃まで加熱し、メタクリル酸メチル20gとメタクリル酸ブチル40gと5%過硫酸カリウム水溶液1gと5%アゾ系開始剤(VA-057(2, 2'-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]四水和物)、和光純薬工業(株)製) 1gとを添加した。攪拌しながら5時間保持し、ポリマー被覆シリカ被覆酸化亜鉛微粒子水分散体(PC-9)を得た。

[0219] 得られたポリマー被覆シリカ被覆酸化亜鉛微粒子水分散体(PC-9)は、不揮発分が21.0%、総回収量が1,279gであった。このポリマー被覆シリカ被覆酸化亜鉛微粒子水分散体(PC-9)を透過型電子顕微鏡で観察したところ、シリカ被覆酸化亜鉛微粒子の表面が重合により形成されたメタクリル酸メチルとメタクリル酸ブチルとの共重合体で被覆されていることが確認された。また、得られたポリマー被覆シリカ被覆酸化亜鉛微粒子水分散体(PC-9)について、ガスクロマトグラフィーによりメタクリル酸メチルおよびメタクリル酸ブチルの残存量を測定したところ、74ppmであった。

[0220] ポリマー被覆シリカ被覆酸化亜鉛微粒子水分散体(PC-9)に含有される微粒子を遠心分離操作により分散媒から分離し、得られた微粒子をイソプロピルアルコールで洗浄した後、50℃で24時間真空乾燥(1.33×10^3 Pa)することにより、ポリマー被覆シリカ被覆酸化亜鉛微粒子(PCP-9)を得た。ポリマー被覆シリカ被覆酸化亜鉛微粒子(PCP-9)は、数平均粒子径が85nmであり、100℃から500℃までの昇温条件で熱質量減少を測定したところ、23.8%の質量減少が観察された。それゆえ、ポリマー被覆分の総量に対する残存モノマーの総量の割合は、0.15質量%であった。

[0221] <<実施例10>>

攪拌機、滴下口、窒素導入管、温度計、還流冷却器を備えた容量2Lのガラス製反

応器中に、窒素ガスを吹き込みながら、シリカ被覆酸化亜鉛微粒子(NANOFINE-50A、堺化学工業(株)製;数平均粒子径25nm)200g、脱イオン水1,000g、アニオン系界面活性剤(SBL-3N-27(ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム)、日光ケミカルズ(株)製)の20%水溶液10gを添加混合した後、攪拌しながら50℃まで加熱した。次いで、攪拌しながらシランカップリング剤(KBE-503(γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン)、信越化学工業(株)製)10gを30分間かけて滴下し、滴下終了後、50℃で5時間保持した。

[0222] その後、80℃まで加熱し、メタクリル酸メチル40gとメタクリル酸シクロヘキシル40gと5%過硫酸カリウム水溶液1gと5%アゾ系開始剤(VA-057(2,2'-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]四水和物)、和光純薬工業(株)製)1gとを添加した。攪拌しながら5時間保持したが、最初に初期開始剤を添加した後、2時間置いてから、5%アゾ系開始剤(VA-057(2,2'-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]四水和物)、和光純薬工業(株)製)1gを3分割して15分毎に添加し、ポリマー被覆シリカ被覆酸化亜鉛微粒子水分分散体(PC-10)を得た。

[0223] 得られたポリマー被覆シリカ被覆酸化亜鉛微粒子水分分散体(PC-10)は、不揮発分が22.1%、総回収量が1,300gであった。このポリマー被覆シリカ被覆酸化亜鉛微粒子水分分散体(PC-10)を透過型電子顕微鏡で観察したところ、シリカ被覆酸化亜鉛微粒子の表面が重合により形成されたメタクリル酸メチルとメタクリル酸シクロヘキシルとの共重合体で被覆されていることが確認された。また、得られたポリマー被覆シリカ被覆酸化亜鉛微粒子水分分散体(PC-10)について、ガスクロマトグラフィーによりメタクリル酸メチルおよびメタクリル酸シクロヘキシルの残存量を測定したところ、10ppmであった。

[0224] ポリマー被覆シリカ被覆酸化亜鉛微粒子水分分散体(PC-10)に含有される微粒子を遠心分離操作により分散媒から分離し、得られた微粒子をイソプロピルアルコールで洗浄した後、50℃で24時間真空乾燥(1.33×10^3 Pa)することにより、ポリマー被覆シリカ被覆酸化亜鉛微粒子(PCP-10)を得た。ポリマー被覆シリカ被覆酸化亜鉛微粒子(PCP-10)は、数平均粒子径が61nmであり、100℃から500℃までの昇

温条件で熱質量減少を測定したところ、29.2%の質量減少が観察された。それゆえ、ポリマー被覆分の総量に対する残存モノマーの総量の割合は、0.02質量%であった。

[0225] 《実施例11》

攪拌機、滴下口、窒素導入管、温度計、還流冷却器を備えた容量2Lのガラス製反応器中に、窒素ガスを吹き込みながら、酸化チタン微粒子(ナノチタニアNTB、昭和電工(株)製;数平均粒子径18nm)200g、脱イオン水1,000g、アニオン系界面活性剤(SBL-3N-27(ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム)、日光ケミカルズ(株)製)の20%水溶液10gを添加混合した後、攪拌しながら50℃まで加熱した。次いで、攪拌しながらシランカップリング剤(KBE-503(γ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン)、信越化学工業(株)製)10gを30分間かけて滴下し、滴下終了後、50℃で5時間保持した。

[0226] その後、80℃まで加熱し、メタクリル酸メチル40gとメタクリル酸シクロヘキシル40gとスチレン10gと5%過硫酸カリウム水溶液1gと5%アゾ系開始剤(VA-057(2,2'-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]四水和物)、和光純薬工業(株)製)1gとを添加した。攪拌しながら5時間保持したが、最初に初期開始剤を添加した後、2時間置いてから、5%アゾ系開始剤(VA-057(2,2'-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]四水和物)、和光純薬工業(株)製)1gを3分割して15分毎に添加し、ポリマー被覆酸化チタン微粒子水分散体(PC-11)を得た。

[0227] 得られたポリマー被覆酸化チタン微粒子水分散体(PC-11)は、不揮発分が22.5%、総回収量が1,298gであった。このポリマー被覆酸化チタン微粒子水分散体(PC-11)を透過型電子顕微鏡で観察したところ、酸化チタン微粒子の表面が重合により形成されたメタクリル酸メチルとメタクリル酸シクロヘキシルとスチレンとの共重合体で被覆されていることが確認された。また、得られたポリマー被覆酸化チタン微粒子水分散体(PC-11)について、ガスクロマトグラフィーによりメタクリル酸メチル、メタクリル酸シクロヘキシルおよびスチレンの残存量を測定したところ、74ppmであった。

[0228] ポリマー被覆酸化チタン微粒子水分散体(PC-11)に含有される微粒子を遠心分離操作により分散媒から分離し、得られた微粒子をイソプロピルアルコールで洗浄した後、50℃で24時間真空乾燥(1.33×10^3 Pa)することにより、ポリマー被覆酸化チタン微粒子(PCP-11)を得た。ポリマー被覆酸化チタン微粒子(PCP-11)は、数平均粒子径が48nmであり、100℃から500℃までの昇温条件で熱質量減少を測定したところ、30.9%の質量減少が観察された。それゆえ、ポリマー被覆分の総量に対する残存モノマーの総量の割合は、0.11質量%であった。

[0229] 《実施例12》

攪拌機、滴下口、窒素導入管、温度計、還流冷却器を備えた容量2Lのガラス製反応器中に、窒素ガスを吹き込みながら、シリカ被覆酸化チタン微粒子(DST-7; 数平均粒子径55nm) 210g、脱イオン水800g、アニオン系界面活性剤(エマル0(ラウリル硫酸エステルナトリウム塩)、花王(株)製)の20%水溶液10gを添加混合した後、攪拌しながら80℃まで加熱した。

[0230] その後、メタクリル酸ブチル30gとスチレン30gと5%過硫酸カリウム水溶液1gとを添加した。攪拌しながら5時間保持したが、最初に初期開始剤を添加した後、2時間を置いてから、5%過硫酸アンモニウム1gを3分割して15分間毎に添加し、シリカ被覆ポリマー被覆酸化チタン微粒子水分散体(PC-12)を得た。

[0231] 得られたシリカ被覆ポリマー被覆酸化チタン微粒子水分散体(PC-12)は、不揮発分が25.0%、総回収量が1,078gであった。このシリカ被覆ポリマー被覆酸化チタン微粒子水分散体(PC-12)を透過型電子顕微鏡で観察したところ、シリカ被覆酸化チタン微粒子の表面が重合により形成されたメタクリル酸ブチルとスチレンとの共重合体で被覆されていることが確認された。また、得られたシリカ被覆ポリマー被覆酸化チタン微粒子水分散体(PC-12)について、ガスクロマトグラフィーによりメタクリル酸ブチルおよびスチレンの残存量を測定したところ、21ppmであった。

[0232] シリカ被覆ポリマー被覆酸化チタン微粒子水分散体(PC-12)に含有される微粒子を遠心分離操作により分散媒から分離し、得られた微粒子をイソプロピルアルコールで洗浄した後、50℃で24時間真空乾燥(1.33×10^3 Pa)することにより、シリカ被覆ポリマー被覆酸化チタン微粒子(PCP-12)を得た。シリカ被覆ポリマー被覆酸化

チタン微粒子(PCP-12)は、数平均粒子径が142nmであり、100℃から500℃までの昇温条件で熱質量減少を測定したところ、23.6%の質量減少が観察された。それゆえ、ポリマー被覆分の総量に対する残存モノマーの総量の割合は、0.04質量%であった。

[0233] 《実施例13》

攪拌機、滴下口、窒素導入管、温度計、還流冷却器を備えた容量2Lのガラス製反応器中に、窒素ガスを吹き込みながら、シリカ被覆酸化チタン微粒子(DST-8;数平均粒子径45nm)200g、脱イオン水1,000g、アニオン系界面活性剤(SBL-3N-27(ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム)、日光ケミカルズ(株)製)10gを添加混合した後、攪拌しながら50℃まで加熱した。次いで、攪拌しながらシランカップリング剤(KBM-503(γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン)、信越化学工業(株)製)10gを30分間かけて滴下し、滴下終了後、50℃で5時間保持した。

[0234] その後、80℃まで加熱し、メタクリル酸メチル30gとメタクリル酸シクロヘキシル40gと5%過硫酸カリウム水溶液1gと5%アゾ系開始剤(VA-057(2,2'-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]四水和物)、和光純薬工業(株)製)1gとを添加した。攪拌しながら5時間保持し、シリカ被覆ポリマー被覆酸化チタン微粒子水分散体(PC-13)を得た。

[0235] 得られたシリカ被覆ポリマー被覆酸化チタン微粒子水分散体(PC-13)は、不揮発分が21.6%、総回収量が1,289gであった。このシリカ被覆ポリマー被覆酸化チタン微粒子水分散体(PC-13)を透過型電子顕微鏡で観察したところ、シリカ被覆酸化チタン微粒子の表面が重合により形成されたメタクリル酸メチルとメタクリル酸シクロヘキシルの共重合体で被覆されていることが確認された。また、得られたシリカ被覆ポリマー被覆酸化チタン微粒子水分散体(PC-13)について、ガスクロマトグラフィーによりメタクリル酸メチルおよびメタクリル酸シクロヘキシルの残存量を測定したところ、43ppmであった。

[0236] シリカ被覆ポリマー被覆酸化チタン微粒子水分散体(PC-13)に含有される微粒子を遠心分離操作により分散媒から分離し、得られた微粒子をイソプロピルアルコール

ルで洗浄した後、50℃で24時間真空乾燥(1.33×10^3 Pa)することにより、シリカ被覆ポリマー被覆酸化チタン微粒子(PCP-13)を得た。シリカ被覆ポリマー被覆酸化チタン微粒子(PCP-13)は、数平均粒子径が90nmであり、100℃から500℃までの昇温条件で熱質量減少を測定したところ、26.3%の質量減少が観察された。それゆえ、ポリマー被覆分の総量に対する残存モノマーの総量の割合は、0.08質量%であった。

[0237] ‹比較例4›

攪拌機、滴下口、窒素導入管、温度計、還流冷却器を備えた容量2Lのガラス製反応器中に、窒素ガスを吹き込みながら、シリカ被覆酸化亜鉛微粒子(NANOFINE-50A、堺化学工業(株)製;数平均粒子径25nm)200g、脱イオン水1,000g、アニオン系界面活性剤(SBL-3N-27(ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム)、日光ケミカルズ(株)製)10gを添加混合した後、攪拌しながら50℃まで加熱した。次いで、攪拌しながらシランカップリング剤(KBE-503(γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン)、信越化学工業(株)製)10gを30分間かけて滴下し、滴下終了後、50℃で5時間保持した。

[0238] その後、80℃まで加熱し、メタクリル酸メチル40gとメタクリル酸シクロヘキシル40gと5%過硫酸カリウム水溶液2gとを添加した。攪拌しながら5時間保持し、ポリマー被覆シリカ被覆酸化亜鉛微粒子水分散体(NPC-4)を得た。

[0239] 得られたポリマー被覆シリカ被覆酸化亜鉛微粒子水分散体(NPC-4)は、不揮発分が20.4%、総回収量が1,298gであった。このポリマー被覆シリカ被覆酸化亜鉛微粒子水分散体(NPC-4)を透過型電子顕微鏡で観察したところ、シリカ被覆酸化亜鉛微粒子の表面が重合により形成されたメタクリル酸メチルとメタクリル酸シクロヘキシルとの共重合体で部分的にしか被覆されていないことが確認された。また、得られたポリマー被覆シリカ被覆酸化亜鉛微粒子水分散体(NPC-4)について、ガスクロマトグラフィーによりメタクリル酸メチルおよびメタクリル酸シクロヘキシルの残存量を測定したところ、890ppmであった。

[0240] ポリマー被覆シリカ被覆酸化亜鉛微粒子水分散体(NPC-4)に含有される微粒子を遠心分離操作により分散媒から分離し、得られた微粒子をイソプロピルアルコール

で洗浄した後、50℃で24時間真空乾燥(1.33×10^3 Pa)することにより、ポリマー被覆シリカ被覆酸化亜鉛微粒子(NCP-4)を得た。ポリマー被覆シリカ被覆酸化亜鉛微粒子(NCP-4)は、数平均粒子径が74nmであり、100℃から500℃までの昇温条件で熱質量減少を測定したところ、28.0%の質量減少が観察された。それゆえ、ポリマー被覆分の総量に対する残存モノマーの総量の割合は、1.56質量%であった。

[0241] 《比較例5》

攪拌機、滴下口、窒素導入管、温度計、還流冷却器を備えた容量2Lのガラス製反応器中に、窒素ガスを吹き込みながら、酸化チタン微粒子(ナノチタニアNTB、昭和電工(株)製;数平均粒子径18nm)200g、脱イオン水1,000g、アニオン系界面活性剤(SBL-3N-27(ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム)、日光ケミカルズ(株)製)10gを添加混合した後、攪拌しながら50℃まで加熱した。次いで、攪拌しながらシランカップリング剤(KBE-503(γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン)、信越化学工業(株)製)10gを30分間かけて滴下し、滴下終了後、50℃で5時間保持した。

[0242] その後、80℃まで加熱し、メタクリル酸メチル40gとメタクリル酸シクロヘキシル40gとスチレン10gと5%過硫酸カリウム水溶液2gとを添加した。攪拌しながら5時間保持し、ポリマー被覆酸化チタン微粒子水分散体(NPC-5)を得た。

[0243] 得られたポリマー被覆酸化チタン微粒子水分散体(NPC-5)は、不揮発分が21.2%、総回収量が1,306gであった。このポリマー被覆酸化チタン微粒子水分散体(NPC-5)を透過型電子顕微鏡で観察したところ、酸化チタン微粒子の表面が重合により形成されたメタクリル酸メチルとメタクリル酸シクロヘキシルとスチレンとの共重合体で部分的にしか被覆されていないことが確認された。また、得られたポリマー被覆酸化チタン微粒子水分散体(NPC-5)について、ガスクロマトグラフィーによりメタクリル酸メチル、メタクリル酸シクロヘキシルおよびスチレンの残存量を測定したところ、1280ppmであった。

[0244] ポリマー被覆酸化チタン微粒子水分散体(NPC-5)に含有される微粒子を遠心分離操作により分散媒から分離し、得られた微粒子をイソプロピルアルコールで洗浄

した後、50℃で24時間真空乾燥(1.33×10^3 Pa)することにより、ポリマー被覆酸化チタン微粒子(NCP-5)を得た。ポリマー被覆酸化チタン微粒子(NCP-5)は、数平均粒子径が74nmであり、100℃から500℃までの昇温条件で熱質量減少を測定したところ、29.5%の質量減少が観察された。それゆえ、ポリマー被覆分の総量に対する残存モノマーの総量の割合は、2.05質量%であった。

[0245] 次に、実施例7～10で得られたポリマー被覆金属酸化物微粒子水分散体、比較例4、5で得られた比較用微粒子水分散体、市販のシリカ被覆酸化亜鉛微粒子を用いたクリア塗料組成物の塗膜耐水性試験および塗膜耐候性試験を以下に示す。

[0246] 《塗膜試験》

＜下地塗料組成物＞

まず、分散剤(デモールEP、花王(株)製)60g、分散剤(ディスコートN-14、第一工業製薬(株)製)50g、湿潤剤(エマルゲン909、花王(株)製)10g、脱イオン水210g、エチレングリコール60g、酸化チタン(CR-95、石原産業(株)製)1,000g、消泡剤(ノブコ8034L、サンノブコ(株)製)10gを配合し、ガラスビーズ(平均粒子径2mm)500gを添加し、ホモディスパーを用いて、3,000rpmで60分間攪拌して、ガーゼを用いてガラスビーズを取り除き、白色ペースト1,900gを調製した。

[0247] 次いで、スチレンアクリルエマルション(アクリセットEX-41、(株)日本触媒製)300g、上記白色ペースト135g、黒色ペースト(ユニラント88、ユニラント社製)10g、消泡剤(ノブコ8034L、サンノブコ(株)製)1.5g、ブチルセロソルブ15g、成膜助剤(CS-12、チッソ(株)製)15gを配合して、下地塗料組成物を得た。

[0248] ＜基材＞

スレート板(ノザワフレキシブルシート(JIS A-5403:石綿スレート)、(株)ノザワ製)上に、溶剤シーラー(DAN透明シーラー、日本ペイント(株)製)を乾燥質量が20g/m²になるようにエアスプレーで塗装した。その後、下地塗料組成物を10milのアプリケーションで塗工し、3分間のセッティングを行った後に、100℃で10分間の強制乾燥を行って、基材を作製した。乾燥後の塗膜(下地塗料組成物による塗膜)の厚さは100μmであった。

[0249] ＜クリア塗料組成物＞

実施例7で得られたポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子水分散体(PC-7)100g、スチレンアクリルエマルション(アクリセットEX-41、(株)日本触媒製)200g、消泡剤(ノプコ8034L、サンノプコ(株)製)1.5g、ブチルセロソルブ10g、成膜助剤(CS-12、チッソ(株)製)10gを配合して、クリア塗料組成物(CR-7)を調製した。

[0250] また、実施例7で得られたポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子水分散体(PC-7)に代えて、実施例8~10で得られたポリマー被覆シリカ被覆酸化亜鉛微粒子水分散体(PC-8)~(PC-10)、実施例11で得られたポリマー被覆酸化チタン微粒子水分散体(PC-11)、実施例12および13で得られたシリカ被覆ポリマー被覆酸化チタン微粒子水分散体(PC-12)および(PC-13)、比較例4、5で得られた比較用微粒子水分散体(NC-4)、(NC-5)をそれぞれ用いたこと以外は、上記と同様にして、クリア塗料組成物(CR-8)~(CR-13)、比較用クリア塗料組成物(NR-4)、(NR-5)を調製した。

[0251] さらに、実施例7で得られたポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子水分散体(PC-7)に代えて、シリカ被覆酸化亜鉛微粒子(NANOFINE50A、堺化学工業(株)製;数平均粒子径25nm)20gおよび脱イオン水80gを用いた(以下「比較例6」という。)こと以外は、上記と同様にして、比較用クリア塗料組成物(NR-6)を調製した。

[0252] <塗膜耐水性試験>

JIS K 6717に準拠するメタクリル酸メチルを用いて押出成形により作製した黒色アクリル板(3mm×75mm×150mm; $L^*=1.89$;日本テストパネル(株)製)に、クリア塗料組成物(CR-7)を10milアプリケーションで塗装し、室温で3分間のセッティングを行った後、100℃で10分間の強制乾燥を行って、耐水性試験板(SCR-7)を得た。乾燥後の塗膜(クリア塗料組成物による塗膜)の厚さは40μmであった。

[0253] また、クリア塗料組成物(CR-7)に代えて、クリア塗料組成物(CR-8)~(CR-13)、比較用クリア塗料組成物(NR-4)~(NR-6)をそれぞれ用いたこと以外は、上記と同様にして、耐水性試験板(SCR-8)~(SCR-13)、比較用耐水性試験板(SNR-4)~(SNR-6)を得た。乾燥後の塗膜(クリア塗料組成物または比較用クリア塗料組成物による塗膜)の厚さは40μmであった。

[0254] 上で得られた耐水性試験板(SCR-7)~(SCR-13)、比較用耐水試験板(SNR

－4)～(SNR－6)を、23℃の脱イオン水に浸漬し、1週間放置した。その後、耐水性試験板を取り出して、紙タオルで水分を拭き取り、耐水性試験板を取り出してから1分間以内に色差を測定した。さらに、温度23℃、相対湿度25%の雰囲気下で24時間放置し、白化の戻りを確認して色差を測定した。なお、色差は、JIS Z8730に準拠して、浸漬前の塗膜の明度に対する取り出し直後または24時間後の塗膜の明度の差(ΔL^* 値)を、一体型分光式色差計(SE－2000、日本電色工業(株)製)を用いて測定し、下記の評価基準で耐水性を評価した。結果を表2に示す。なお、 ΔL^* 値が0に近い程、塗膜は耐水性が高いことを示す。

評価基準

取り出し直後

- ◎: $\Delta L^* \leq 2$;
- : $2 < \Delta L^* \leq 4$;
- △: $4 < \Delta L^* \leq 6$;
- ×: $\Delta L^* > 6$ 。

24時間後

- ◎: $\Delta L^* \leq 1$;
- : $1 < \Delta L^* \leq 2$;
- △: $2 < \Delta L^* \leq 3$;
- ×: $\Delta L^* > 3$ 。

[0255] <塗膜耐候性試験>

クリア塗料組成物(CR－7)を10milのアプリケーションで基材に塗装し、室温で3分間のセッティングを行った後、100℃で10分間の強制乾燥を行って、試験塗装板(WCR－7)を得た。乾燥後の塗膜(クリア塗料組成物による塗膜)の厚さは40 μ mであった。

[0256] また、クリア塗料組成物(CR－7)に代えて、クリア塗料組成物(CR－8)～(CR－13)、比較用クリア塗料組成物(NR－4)～(NR－6)をそれぞれ用いたこと以外は、上記と同様にして、耐候性試験板(WCR－8)～(WCR－13)、比較用耐候性試験板(WNR－4)～(WNR－6)を得た。乾燥後の塗膜(クリア塗料組成物または比較

用クリア塗料組成物による塗膜)の厚さは40 μ mであった。

- [0257] 上で得られた耐候性試験板(WCR-7)～(WCR-13)、比較用耐候性試験板(WNR-4)～(WNR-6)について、耐候試験機(サンシャインスーパーロングライフウェザーメーターWEL-SUN-HC・B型、スガ試験機(株)製)を用いた促進耐候性試験を行い、試験開始前および1,200時間経過後における塗膜の60° 鏡面光沢値を測定し、式:

$$GR = (A/B) \times 100$$

[式中、GRは塗膜の光沢保持率、Aは促進耐候性試験1,200時間経過後における塗膜の60° 鏡面光沢値、Bは促進耐候性試験開始前における塗膜の60° 鏡面光沢値を表す]

により光沢保持率(%)を算出して、塗膜の耐候性を評価した。結果を表2に示す。なお、光沢保持率(%)の値が高いほど、塗膜の耐候性が高いことを示す。

- [0258] 促進耐候性試験は、1995年発行のJIS A 1415の4. (促進曝露試験装置)に規定するサンシャインカーボンアーク灯(WS形)を用いて、5. (試験方法)に規定する試験方法により試験した。また、塗膜の鏡面光沢値は、JIS K5400に準拠して、光沢計(VZ-2000、日本電色工業(株)製)を用いて、光源の入射角を60° として測定した。

- [0259] [表2]

	ポリマー被覆 金属酸化物 微粒子 水分散体	金属酸化物 微粒子	金属酸化物 微粒子の 数平均粒子径 (nm)	ポリマー被覆分の総量 に対する残存モノマーの 総量の割合 (質量%)	クリア塗料 組成物	耐水性		耐候性 光沢保持率 (%)
						取り出し 直後	24時間後	
実施例 7	PC-7	酸化亜鉛系微粒子	20	0.29	CR-7	◎	◎	86
実施例 8	PC-8	シリカ被覆 酸化亜鉛微粒子	60	0.18	CR-8	○	○	84
実施例 9	PC-9	シリカ被覆 酸化亜鉛微粒子	45	0.15	CR-9	◎	◎	90
実施例 10	PC-10	シリカ被覆 酸化亜鉛微粒子	25	0.02	CR-10	◎	◎	91
実施例 11	PC-11	酸化チタン微粒子	18	0.11	CR-11	◎	◎	76
実施例 12	PC-12	シリカ被覆 酸化チタン微粒子	55	0.04	CR-12	◎	◎	82
実施例 13	PC-13	シリカ被覆 酸化チタン微粒子	45	0.08	CR-13	◎	◎	84
比較例 4	NPC-4	シリカ被覆 酸化亜鉛微粒子	25	1.56	NR-4	△	○	68
比較例 5	NPC-5	酸化チタン微粒子	18	2.05	NR-5	×	△	53
比較例 6	—	シリカ被覆 酸化亜鉛微粒子	25	—	NR-6	△	△	67

[0260] 表2から明らかなように、実施例7～13のポリマー被覆金属酸化物微粒子水分散体

は、金属酸化物微粒子の数平均粒子径が所定の範囲内にあり、かつ、ポリマー被覆分の総量に対する残存モノマーの総量の割合が0.5質量%以下であるので、塗料組成物に配合すれば、耐水性や耐候性に優れた塗膜を与える。

[0261] これに対し、比較例4および5のポリマー被覆金属酸化物微粒子水分散体は、金属酸化物微粒子の数平均粒子径が所定の範囲内にあるが、ポリマー被覆分の総量に対する残存モノマーの総量の割合が0.5質量%を超えるので、塗料組成物に配合すれば、耐水性や耐候性に劣った塗膜しか与えない。また、ポリマー被覆処理を行っていないシリカ被覆酸化亜鉛微粒子を用いた比較例6の塗料組成物も同様に、耐水性や耐候性に劣った塗膜しか与えない。

[0262] かくして、本発明によれば、所定の数平均粒子径を有する金属酸化物微粒子の表面をポリマーで被覆してなるポリマー被覆金属酸化物微粒子の水分散体を製造する際に、ポリマー被覆分の総量に対する残存モノマーの総量の割合を所定量以下に抑制することにより、得られたポリマー被覆金属酸化物微粒子水分散体は、塗料組成物に配合すれば、耐水性や耐候性に優れた塗膜を与え、また、樹脂組成物に配合すれば、耐水性や耐候性に優れた樹脂成形品を与えることがわかる。

産業上の利用可能性

[0263] 本発明のポリマー被覆金属酸化物微粒子のうち、特にポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子は、酸化亜鉛が有する優れた性質を保持しながら、低汚染性および耐水性が向上した塗膜や樹脂成形品などを与えるので、建築物の外壁や橋梁の塗装の塗り替えサイクルを長くしてメンテナンスのコストを低減し、また、樹脂成形品の寿命を長くして商品価値を高めることができ、建築外装や樹脂成形品の分野で多大の貢献をなすものである。

[0264] 本発明のポリマー被覆金属酸化物微粒子水分散体は、金属酸化物が有する優れた性質を保持しながら、耐水性や耐候性が著しく向上した塗膜や樹脂成形品などを与えるので、建築物の外壁や橋梁の塗装の塗り替えサイクルを長くしてメンテナンスのコストを低減し、また、樹脂成形品の寿命を長くして商品価値を高めることができ、建築外装や樹脂成形品の分野で多大の貢献をなすものである。

請求の範囲

- [1] 数平均粒子径が1nm以上、100nm以下である金属酸化物微粒子の表面をポリマーで被覆してなることを特徴とするポリマー被覆金属酸化物微粒子。
- [2] 前記ポリマー被覆金属酸化物微粒子が、数平均粒子径が5nm以上、100nm以下である酸化亜鉛系微粒子の表面をポリマーで被覆してなるポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子であって、該ポリマーがカップリング剤を介して該酸化亜鉛系微粒子の表面に化学結合している請求項1記載のポリマー被覆金属酸化物微粒子。
- [3] 前記カップリング剤がシランカップリング剤である請求項2記載のポリマー被覆金属酸化物微粒子。
- [4] 前記酸化亜鉛系微粒子が長周期型周期表の13族金属元素および14族金属元素よりなる群から選択された少なくとも1種の金属元素を含有する請求項2記載のポリマー被覆金属酸化物微粒子。
- [5] 前記金属元素がアルミニウムおよび／またはインジウムである請求項4記載のポリマー被覆金属酸化物微粒子。
- [6] 前記ポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子の数平均粒子径が10nm以上、200nm以下である請求項2記載のポリマー被覆金属酸化物微粒子。
- [7] 塗料組成物または樹脂組成物に用いられる請求項2記載のポリマー被覆金属酸化物微粒子。
- [8] 請求項2～7のいずれか1項記載のポリマー被覆金属酸化物微粒子を分散媒に分散してなることを特徴とするポリマー被覆金属酸化物微粒子分散体。
- [9] 前記ポリマー被覆金属酸化物微粒子が、数平均粒子径が5nm以上、100nm以下である酸化亜鉛系微粒子の表面を、重合性モノマーおよびラジカル開始剤を用いた乳化重合により形成されたポリマーで被覆してなるポリマー被覆酸化亜鉛系微粒子である請求項8記載のポリマー被覆金属酸化物微粒子分散体。
- [10] 請求項1記載のポリマー被覆金属酸化物微粒子を含有し、前記ポリマーが重合性モノマーおよびラジカル開始剤を用いた乳化重合により形成されていることを特徴とするポリマー被覆金属酸化物微粒子水分散体。
- [11] ポリマー被覆分の総量に対する残存モノマーの総量の割合が0.5質量%以下であ

る請求項10記載のポリマー被覆金属酸化物微粒子水分散体。

- [12] 前記金属酸化物微粒子が酸化亜鉛系微粒子、酸化チタン微粒子、シリカ微粒子、シリカ被覆酸化亜鉛微粒子、または、シリカ被覆酸化チタン微粒子を含む請求項11記載のポリマー被覆金属酸化物微粒子水分散体。
- [13] 前記金属酸化物微粒子が乳化重合に先立ってカップリング剤で処理されている請求項11記載のポリマー被覆金属酸化物微粒子水分散体。
- [14] 請求項7記載のポリマー被覆金属酸化物微粒子と、該ポリマー被覆金属酸化物微粒子が分散した塗膜を形成し得るバインダー成分とを含有することを特徴とする塗料組成物。
- [15] 請求項11記載のポリマー被覆金属酸化物微粒子水分散体を含有することを特徴とする塗料組成物。
- [16] 請求項7記載のポリマー被覆金属酸化物微粒子と、該ポリマー被覆金属酸化物微粒子が分散した連続相を形成し得る樹脂成分とを含有することを特徴とする樹脂組成物。
- [17] 請求項11記載のポリマー被覆金属酸化物微粒子水分散体を含有することを特徴とする樹脂組成物。
- [18] 請求項16記載の樹脂組成物を、板、シート、フィルムおよび繊維から選択されるいずれかの形状に成形してなることを特徴とする樹脂成形品。
- [19] 請求項17記載の樹脂組成物を、板、シート、フィルムおよび繊維から選択されるいずれかの形状に成形してなることを特徴とする樹脂成形品。
- [20] 請求項11記載のポリマー被覆金属酸化物微粒子水分散体を製造する方法であって、数平均粒子径が1nm以上、100nm以下である金属酸化物微粒子の存在下で、重合性モノマーおよびラジカル開始剤を用いた乳化重合を行うにあたり、該ラジカル開始剤として、半減期が異なる2種以上のラジカル開始剤を用いることを特徴とする製造方法。
- [21] 請求項11記載のポリマー被覆金属酸化物微粒子水分散体を製造する方法であって、数平均粒子径が1nm以上、100nm以下である金属酸化物微粒子の存在下で、重合性モノマーおよびラジカル開始剤を用いた乳化重合を行うにあたり、該ラジカル

開始剤の一部を反応系に添加した後、時間を置いてから、残部のラジカル開始剤を添加することを特徴とする製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/062025

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C09C1/04(2006.01)i, C08F292/00(2006.01)i, C08K9/04(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i, C09C3/10(2006.01)i, C09C3/12(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D17/00(2006.01)i, C09D201/00(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, C08F292/00, C08K9/04, C08L101/00, C09C3/10, C09C3/12, C09D7/12, C09D17/00, C09D201/00 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 1996-2007 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2003-252916 A (Hitachi, Ltd.), 10 September, 2003 (10.09.03), Claims; Par. Nos. [0021], [0046]; examples (Family: none)	1-3, 6-19, 21 4, 5
X Y	JP 2000-290464 A (MIZUTANI PAINT CO., LTD.), 17 October, 2000 (17.10.00), Claims; Par. Nos. [0028], [0029] (Family: none)	1-3, 6-19 4, 5
X	JP 9-194208 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 29 July, 1997 (29.07.97), Claims; Par. No. [0013] & US 5856379 A	1, 9-13, 15, 17, 19
☒ 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 09 July, 2007 (09.07.07)		Date of mailing of the international search report 17 July, 2007 (17.07.07)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/062025

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2003-206405 A (Kao Corp.), 22 July, 2003 (22.07.03), Claims; Par. No. [0017] & WO 2003/060014 A1	1-3, 6-19 4, 5
X Y	JP 2003-54947 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 26 February, 2003 (26.02.03), Claims; Par. No. [0123] (Family: none)	1-8, 14-19 4, 5
Y	JP 2002-201382 A (Hakusui Tekku Kabushiki Kaisha), 19 July, 2002 (19.07.02), Claims (Family: none)	4, 5
P, X	JP 2007-56082 A (Tayca Corp.), 08 March, 2007 (08.03.07), Claims (Family: none)	1
A	JP 08-60022 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 05 March, 1996 (05.03.96), & WO 95/33688 A1 & EP 768277 A1 & EP 893409 A1 & US 6200680 B1 & DE 69528460 E & DE 69531705 E	1-21
A	JP 2000-26692 A (Ube-Nitto Kasei Co., Ltd.), 25 January, 2000 (25.01.00), (Family: none)	1-21
A	JP 2003-226706 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 12 August, 2003 (12.08.03), (Family: none)	1-21

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09C1/04(2006.01)i, C08F292/00(2006.01)i, C08K9/04(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i,
C09C3/10(2006.01)i, C09C3/12(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D17/00(2006.01)i,
C09D201/00(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. C09C1/04, C08F292/00, C08K9/04, C08L101/00, C09C3/10, C09C3/12, C09D7/12, C09D17/00, C09D201/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2007年
日本国実用新案登録公報	1996-2007年
日本国登録実用新案公報	1994-2007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
X Y	JP 2003-252916 A (株式会社日立製作所) 2003.09.10, 特許請求の範囲、【0021】【0046】段落、実施例 (ファミリーなし)	1-3, 6-19, 21 4, 5
X Y	JP 2000-290464 A (水谷ペイント株式会社) 2000.10.17, 特許請求の範囲、【0028】【0029】段落 (ファミリーなし)	1-3, 6-19 4, 5
X	JP 9-194208 A (富士写真フイルム株式会社) 1997.07.29, 特許請求の範囲、【0013】段落 & US 5856379 A	1, 9-13, 15, 17 , 19

☒ 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

09.07.2007

国際調査報告の発送日

17.07.2007

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中島 庸子

4 V

8416

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
X Y	JP 2003-206405 A (花王株式会社) 2003. 07. 22, 特許請求の範囲、【0 0 1 7】段落 & WO 2003/060014 A1	1-3, 6-19 4, 5
X Y	JP 2003-54947 A (株式会社日本触媒) 2003. 02. 26, 特許請求の範囲、 【0 1 2 3】段落 (ファミリーなし)	1-8, 14-19 4, 5
Y	JP 2002-201382 A (ハクスイテック株式会社) 2002. 07. 19, 特許請求 の範囲 (ファミリーなし)	4, 5
P X	JP 2007-56082 A (テイカ株式会社) 2007. 03. 08, 特許請求の範囲 (フ ァミリーなし)	1
A	JP 08-60022 A (株式会社日本触媒) 1996. 03. 05 & WO 95/33688 A1 & EP 768277 A1 & EP 893409 A1 & US 6200680 B1 & DE 69528460 E & DE 69531705 E	1-21
A	JP 2000-26692 A (宇部日東化成株式会社) 2000. 01. 25 (ファミリー なし)	1-21
A	JP 2003-226706 A (三菱化学株式会社) 2003. 08. 12 (ファミリーな し)	1-21