

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4088727号  
(P4088727)

(45) 発行日 平成20年5月21日 (2008.5.21)

(24) 登録日 平成20年3月7日 (2008.3.7)

(51) Int. Cl. F I  
**C O 1 G 41/00 (2006.01)** C O 1 G 41/00 A  
**B O 1 J 13/00 (2006.01)** B O 1 J 13/00 C

請求項の数 1 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-168756  
 (22) 出願日 平成10年6月16日 (1998.6.16)  
 (65) 公開番号 特開2000-7340 (P2000-7340A)  
 (43) 公開日 平成12年1月11日 (2000.1.11)  
 審査請求日 平成16年12月7日 (2004.12.7)

前置審査

(73) 特許権者 000003986  
 日産化学工業株式会社  
 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1  
 (72) 発明者 鈴木 啓太郎  
 千葉県袖ヶ浦市北袖11番1 日産化学工業株式会社袖ヶ浦工場内  
 (72) 発明者 小山 欣也  
 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社中央研究所内  
 (72) 発明者 飯島 根子  
 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社中央研究所内

審査官 壺内 信吾

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化タングステン-酸化スズ-二酸化珪素複合体ゾルの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記 (a) 及び (b) 工程：

(a) 工程：タングステン酸塩、スズ酸塩及び珪酸塩を  $W O_3 / S n O_2$  重量比として 0.1 ~ 100、 $S i O_2 / S n O_2$  重量比として 0.1 ~ 100 の比率に含有する水溶液を調製する工程、及び

(b) 工程：(a) 工程で得られた水溶液中に存在する陽イオンを除去する工程、からなる、粒子径が 1 ~ 50 nm であって、酸化タングステン ( $W O_3$ )、酸化スズ ( $S n O_2$ ) 及び二酸化珪素 ( $S i O_2$ ) の重量比が  $W O_3 / S n O_2$  として 0.1 ~ 100、 $S i O_2 / S n O_2$  として 0.1 ~ 100 の割合で含有する酸化タングステン ( $W O_3$ )、酸化スズ ( $S n O_2$ ) 及び二酸化珪素 ( $S i O_2$ ) の複合体コロイド粒子を含有することを特徴とする酸化タングステン - 酸化スズ - 二酸化珪素複合体ゾルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本願発明は、安定な酸化タングステン - 酸化スズ - 二酸化珪素複合体ゾル及びその製造方法に関する。本願発明の酸化タングステン - 酸化スズ - 二酸化珪素複合体ゾルは、繊維や紙の処理剤；金属、ガラス、プラスチック等の表面処理剤；塗料結合剤；繊維、プラスチック等の難燃助剤；セラミックスファイバー、ガラスファイバー、セラミックス等の結合剤；紙やプラスチック等の帯電防止剤；ハードコート剤の屈折率調整剤、硬度向上

剤、顔料等の無機フィラーの分散助剤等に用いられる。

【0002】

【従来の技術】

酸化タングステン単独の安定なゾルは未だ知られていないが、珪酸塩の添加によって得られる、 $WO_3 : SiO_2 : M_2O$ （但し、Mはアルカリ金属原子又はアンモニウム基を表わす。）モル比が4～15：2～5：1であるゾルが、特開昭54-52686号公報に提案されている。

【0003】

また、特公昭50-40119号公報には、 $Si : Sn$ のモル比が2～1000：1であるケイ酸-スズ酸複合ゾルが提案されている。

また、特公平6-2223号公報には $WO_3$ と $SnO_2$ の重量比が $WO_3 / SnO_2$ として2～100の酸化スズと酸化タングステンの複合ゾルが提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

上記特開昭54-52686号公報に記載の酸化タングステンのゾルは、タングステン酸塩の水溶液を脱陽イオン処理することにより得られるタングステン酸の水溶液に、珪酸塩を加えることにより得られているが、強酸性においてのみ安定である。

【0005】

上記特公昭50-40119号公報に記載のケイ酸-スズ酸複合ゾルは、ケイ酸アルカリとスズ酸アルカリの混合水溶液を脱陽イオン処理することにより得られているが、上記同様にやはり広い用途に適するものではない。

上記特公平6-2223号公報に記載の $SnO_2 - WO_3$ はタングステン酸塩の水溶液を脱陽イオン交換処理することで得られるタングステン酸の水溶液にスズ酸塩を加え、更に陽イオン交換処理することによって得られるが、安定性が十分ではなく上記同様に広い範囲に適するものではない。

【0006】

本願発明は、種々の用途に適する新規な酸化タングステン-酸化スズ-二酸化珪素複合体ゾルを提供しようとするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本願発明は、酸化タングステン-酸化スズ-二酸化珪素複合体ゾルの製造方法に関する

【0008】

本発明は、第1観点として、下記(a)及び(b)工程：

(a)工程：タングステン酸塩、スズ酸塩及び珪酸塩を $WO_3 / SnO_2$ 重量比として0.1～100、 $SiO_2 / SnO_2$ 重量比として0.1～100の比率に含有する水溶液を調製する工程、及び

(b)工程：(a)工程で得られた水溶液中に存在する陽イオンを除去する工程、からなる、粒子径が1～50nmであって、酸化タングステン( $WO_3$ )、酸化スズ( $SnO_2$ )及び二酸化珪素( $SiO_2$ )の重量比が $WO_3 / SnO_2$ として0.1～100、 $SiO_2 / SnO_2$ として0.1～100の割合で含有する酸化タングステン( $WO_3$ )、酸化スズ( $SnO_2$ )及び二酸化珪素( $SiO_2$ )の複合体コロイド粒子を含有することを特徴とする酸化タングステン-酸化スズ-二酸化珪素複合体ゾルの製造方法である。

【0009】

【発明の実施の形態】

本願発明の酸化タングステン-酸化スズ-二酸化珪素複合体ゾルに含まれる $WO_3$ 、 $SnO_2$ 及び $SiO_2$ 複合体コロイド粒子は、電子顕微鏡によって粒子径を観測することができ、その粒子径は1～50nm、好ましくは1～7nm、特に好ましくは1～5nmである。このゾルのコロイド粒子の分散媒としては、水、親水性有機溶媒のいずれも可能である。この親水性有機溶媒の例としてはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピル

10

20

30

40

50

アルコール等の低級アルコール；ジメチルホルムアミド、N,N - ジメチルアセトアミド等の直鎖アミド類；N - メチル - 2 - ピロリドン等の環状アミド類；エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチレングリコール等のグリコール類が挙げられる。

#### 【0010】

本願発明の好ましいゾルは、 $WO_3$ 、 $SnO_2$ 及び $SiO_2$ を $WO_3/SnO_2$ 重量比として0.1～100、 $SiO_2/SnO_2$ 重量比として0.1～100の比率に含有する。

本願発明のゾルに含まれる $WO_3$ 、 $SnO_2$ 及び $SiO_2$ の合計の濃度は、通常40重量%以下、実用上好ましくは2重量%以上、好ましくは5～30重量%である。

#### 【0011】

本願発明のゾルは、本願発明の目的が達成される限り、他の任意の成分を含有することができる。特にオキシカルボン酸類を $WO_3$ 、 $SnO_2$ 及び $SiO_2$ の合計量に対し約30重量%以下に含有させると更に改良されたゾルが得られる。用いられるオキシカルボン酸の例としては、乳酸、酒石酸、くえん酸、グルコン酸、りんご酸、グリコール酸等が挙げられる。

#### 【0012】

本願発明のゾルはアルカリ成分を実質的に含有しないで安定に存在する事ができる。しかし、アルカリ成分を含有して安定化する事も可能である。そのアルカリ成分は、Li、Na、K、Rb、Cs等のアルカリ金属水酸化物、 $NH_4$ 、エチルアミン、トリエチルアミン、イソプロピルアミン、n - プロピルアミン等のアルキルアミン；ベンジルアミン等のアラキルアミン；ピペリジン等の脂環式アミン；モノエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミンである。これらアルカリ成分を $WO_3$ 、 $SnO_2$ 及び $SiO_2$ の合計量に対し約30重量%以下含有させる事ができる。また、これらは2種以上の混合して含有する事が出来る。

#### 【0013】

本願発明の好ましいゾルは、1～9のpHを示し、無色透明乃至僅かにコロイド色を有する液である。そして、室温では3ヶ月以上、60℃でも1ヶ月以上安定であり、このゾル中に沈降物が生成することがなく、また、このゾルが増粘したり、ゲル化を起すようなことはない。本願発明の酸化タングステン( $WO_3$ )、酸化スズ( $SnO_2$ )及び二酸化珪素( $SiO_2$ )の複合体コロイド粒子を含有することを特徴とする酸化タングステン - 酸化スズ - 二酸化珪素複合体ゾルの製造方法は、下記(a)及び(b)工程：(a)工程：タングステン酸塩、スズ酸塩及び珪酸塩を $WO_3/SnO_2$ 重量比として0.1～100、 $SiO_2/SnO_2$ 重量比として0.1～100の比率に含有した水溶液を調製する工程、及び(b)工程：(a)工程で得られた水溶液中に存在する陽イオンを除去する工程からなる。

#### 【0014】

本願発明のゾルの製造に用いられるタングステン酸塩、スズ酸塩および珪酸塩の例としては、上記アルカリ金属、アンモニウム、アミン等のタングステン酸塩、スズ酸塩および珪酸塩等が挙げられる。特に、タングステン酸ナトリウム( $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ )、スズ酸ナトリウム( $Na_2SnO_3 \cdot 3H_2O$ )及び珪酸ナトリウム(水ガラス)が好ましい。また、酸化タングステン、タングステン酸、スズ酸、珪酸等をアルカリ金属水酸化物の水溶液に溶解したものも使用することが出来る。

#### 【0015】

(a)工程の水溶液の調製方法としては、タングステン酸塩、スズ酸塩、珪酸塩の各粉末を水に溶解させ水溶液を調製する方法や、タングステン酸塩水溶液、スズ酸塩水溶液、及び珪酸塩水溶液を混合して水溶液を調製する方法や、タングステン酸塩とスズ酸塩の粉末及び珪酸塩の水溶液を水に添加して水溶液を調製する方法等が挙げられる。

#### 【0016】

本願発明のゾルの製造に用いられるタングステン酸塩の水溶液は、 $WO_3$ として0.1～15重量%濃度のものが好ましいが、これ以上の濃度でも使用可能である。

本願発明のゾルの製造に用いられるスズ酸塩の水溶液としては、 $SnO_2$ 濃度0.1～3

10

20

30

40

50

0重量%程度が好ましいが、これ以上の濃度でも使用可能である。

【0017】

本願発明のゾルの製造に用いられる珪酸塩の水溶液としては、 $\text{SiO}_2$ 濃度0.1~30重量%程度が好ましいが、これ以上の濃度でも使用可能である。

(a)工程での水溶液の調製は攪拌下に、室温~100、好ましくは、室温~60位で行うのがよい。混合すべき水溶液は、 $\text{WO}_3/\text{SnO}_2$ 重量比として0.1~100、 $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ 重量比として0.1~100が好ましい。

【0018】

(b)工程では(a)工程で得られた水溶液中に存在する陽イオンを除去する工程である。脱陽イオン処理の方法としては水素型イオン交換体と接触させる方法や塩析により行うことができる。ここで用いられる水素型陽イオン交換体としては、通常用いられるものであり、好都合には市販品の水素型陽イオン交換樹脂を用いることが出来る。

10

【0019】

(a)工程及び(b)工程を経て得られた水性ゾルは、濃度が低いときには所望に応じ、この水性ゾルを通常の濃縮方法、例えば、蒸発法、限外濾過法等により、ゾルの濃度を高めることができる。特に、限外濾過法は好ましい。この濃縮においても、ゾルの温度は約100以下、特に60以下に保つことが好ましい。

【0020】

上記水性ゾルの水を上記親水性有機溶媒で置換することによりオルガノゾルと呼ばれる親水性有機溶媒ゾルが得られる。上記水と親水性有機溶媒との置換は、通常の方法、例えば、蒸留置換法、限外濾過法等によって容易に行うことができる。水性ゾルのpHが高い場合には、上記置換の前又は同時に水性ゾルに上記オキシカルボン酸を加えるのがよい。このオキシカルボン酸の有無に係わらず、上記ゾルの媒体の置換の際にもゾルの温度は約100以下、特に60以下に保つことが好ましい。

20

【0021】

酸化タングステン - 酸化スズ - 二酸化珪素複合体ゾルは、酸化スズと酸化タングステンと二酸化珪素が原子レベルで均一に複合(固溶)して得られた酸化タングステン - 酸化スズ - 二酸化珪素からなる複合体粒子を含有する。従って、酸化タングステンゾル、酸化スズゾル及び二酸化珪素ゾルの3種のゾルを単に混合して得られるものではない。

【0022】

酸化タングステン - 酸化スズ - 二酸化珪素の複合体ゾルは、酸化タングステン - 酸化スズ - 二酸化珪素の複合体粒子は固溶体を形成している為に、溶媒置換によっても酸化タングステン粒子、酸化スズ粒子及び二酸化珪素粒子に分解する事はない。

30

酸化タングステン - 酸化スズ - 二酸化珪素の複合体ゾルは、酸化タングステン - 酸化スズの複合ゾルに比べ、基材に被覆して被膜を形成した際に、耐水性、耐湿性、及び耐候性が向上する。

【0023】

本願発明では、得られたゾル中の $\text{WO}_3/\text{SnO}_2$ 重量比が0.1未満では、不安定であり、また、この重量比が100を越えると、やはりゾルは安定性を示さない。

高いpHの水性ゾルから上記オルガノゾルをつくる際に加えられるオキシカルボン酸も、ゾルの安定化に貢献するが、その添加量がゾル中の $\text{WO}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 及び $\text{SiO}_2$ の合計に対し30重量%以上と多いと、このようなゾルを用いて得られる乾燥塗膜の耐水性が低下する。ゾル中のアルカリ金属、アンモニウム、アミン、オキシカルボン酸等の量に対応して、そのゾルのpHが変わる。ゾルのpHが1未満ではゾルは不安定であり、pHが9を越えると、酸化タングステン、酸化スズおよび二酸化珪素の複合体コロイド粒子が液中で溶解し易い。ゾル中の $\text{WO}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 及び $\text{SiO}_2$ の合計濃度が40重量%以上に高いと、ゾルはやはり安定性に乏しい。この濃度が薄すぎると非実用的であり、工業製品として好ましい濃度は5~30重量%である。

40

【0024】

濃縮法として限外濾過法を用いると、ゾル中に共存しているポリアニオン、極微小粒子等

50

が水と一緒に限外濾過膜を通過するので、ゾルの不安定化の原因であるこれらポリアニオン、極微小粒子等をゾルから除去することができる。

【0025】

【実施例】

実施例 1

14.80 g のタングステン酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、試薬一級)、18.87 g のスズ酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{SnO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、試薬特級) および 24.26 g の 3 号ケイソー (富士化学 (株) 製、 $\text{SiO}_2$  として 29.0 重量%、 $\text{Na}_2\text{O}$  として 9.5 重量% 含有する。) を水 866.9 g に溶かすことにより、タングステン酸ナトリウム - スズ酸ナトリウム - 珪酸ナトリウムの水溶液 924.6 g を得た。

10

【0026】

次いで、上記水溶液全量を、水素型陽イオン交換樹脂 (オルガノ社製、アンバーライト 120B) 充填のカラムに通すことにより、本願発明の酸化タングステン - 酸化スズ - 二酸化珪素複合水性ゾルを得た。このゾルは、わずかにコロイド色を呈していたが、ほぼ無色透明であった。そして、比重 1.024、pH 2.09、粘度  $1.5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、 $\text{WO}_3$  に換算して 1.0 重量%、 $\text{SnO}_2$  に換算して 1.0 重量%、 $\text{SiO}_2$  に換算して 0.67 重量%、電子顕微鏡観察によるコロイド粒子径は 5 nm であった。また、このゾルは、密閉下の室温放置 3 ケ月以上の安定性を有していた。尚、上記値からこのゾル中の  $\text{WO}_3$  と  $\text{SnO}_2$  の重量比  $\text{WO}_3 / \text{SnO}_2$  の値は 1.0、 $\text{SiO}_2$  と  $\text{SnO}_2$  との重量比  $\text{SiO}_2 / \text{SnO}_2$  の値は 0.67 であった。

20

【0027】

ついで得られたゾルをロータリーエバポレーターにて濃縮したところ、312.7 g の高濃度のゾルが得られた。このゾルもすこしコロイド色を呈していたが、ほぼ無色透明であり、比重は 1.077、pH は 1.55、粘度は  $48 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、全固形分は 9.89 重量%、電子顕微鏡観察によるコロイド粒子径は 5 nm であった。

【0028】

更に、上記高濃度ゾルについてテストしたところ、メタノールへの分散は良好であり、室温 3 ケ月以上の安定性を有していた。また、このゾルを乾燥したものについて光の屈折率を測定したところ 1.65 であった。

実施例 2

30

9.34 g のタングステン酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、試薬一級)、11.93 g のスズ酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{SnO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、試薬特級) および 62.43 g の 3 号ケイソー (富士化学 (株) 製、 $\text{SiO}_2$  として 29.0 重量%、 $\text{Na}_2\text{O}$  として 9.5 重量% 含有する。) を水 700.0 g に溶かすことにより、タングステン酸ナトリウム - スズ酸ナトリウム - 珪酸ナトリウムの水溶液 783.3 g を得た。

【0029】

次いで、上記水溶液全量を、水素型陽イオン交換樹脂 (オルガノ社製、アンバーライト 120B) 充填のカラムに通すことにより、本願発明の酸化タングステン - 酸化スズ - 二酸化珪素複合水性ゾルを得た。このゾルは、わずかにコロイド色を呈していたが、ほぼ無色透明であった。そして、比重は 1.014、pH は 2.15、粘度は  $1.4 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、 $\text{WO}_3$  に換算して 0.66 重量%、 $\text{SnO}_2$  に換算して 0.66 重量%、 $\text{SiO}_2$  に換算して 1.76 重量%、電子顕微鏡観察によるコロイド粒子径は 5 nm であった。また、このゾルは、密閉下の室温放置 3 ケ月以上の安定性を有していた。尚、上記値から、このゾル中の  $\text{WO}_3$  と  $\text{SnO}_2$  の重量比  $\text{WO}_3 / \text{SnO}_2$  の値は 1.0、 $\text{SiO}_2$  と  $\text{SnO}_2$  との重量比  $\text{SiO}_2 / \text{SnO}_2$  の値は 2.7 であった。

40

【0030】

ついで得られたゾルをロータリーエバポレーターにて濃縮したところ、327.2 g の高濃度のゾルが得られた。このゾルもすこしコロイド色を呈していたが、ほぼ無色透明であり、比重は 1.074、pH は 1.46、粘度は  $2.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、全固形分は 10.0 重量%、電子顕微鏡観察によるコロイド粒子径は 5 nm であった。

50

## 【0031】

更に、上記高濃度ゾルについてテストしたところ、メタノールへの分散は良好であり、室温3ヶ月以上の安定性を有していた。また、このゾルを乾燥したものについて光の屈折率を測定したところ1.55であった。

## 実施例3

13.32gのタングステン酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、試薬一級)、16.99gのスズ酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{SnO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、試薬特級)および43.45gの3号ケイソー(富士化学(株)製、 $\text{SiO}_2$ として29.0重量%、 $\text{Na}_2\text{O}$ として9.5重量%含有する。)を水942.1gに溶かすことにより、タングステン酸ナトリウム - スズ酸ナトリウム - 珪酸ナトリウムの水溶液1015.8gを得た。

10

## 【0032】

次いで、上記水溶液全量を、水素型陽イオン交換樹脂(オルガノ社製、アンバーライト120B)充填のカラムに通すことにより、本願発明の酸化タングステン - 酸化スズ - 二酸化珪素複合水性ゾルを得た。このゾルは、わずかにコロイド色を呈していたが、ほぼ無色透明であった。そして、比重は1.024、pHは2.09、粘度は1.5mPa・s、 $\text{WO}_3$ に換算して0.80重量%、 $\text{SnO}_2$ に換算して0.80重量%、 $\text{SiO}_2$ に換算して1.07重量%、電子顕微鏡観察によるコロイド粒子径は5nmであった。また、このゾルは、密閉下の室温放置3ヶ月以上の安定性を有していた。尚、上記値から、このゾル中の $\text{WO}_3$ と $\text{SnO}_2$ の重量比 $\text{WO}_3/\text{SnO}_2$ の値は1.0、 $\text{SiO}_2$ と $\text{SnO}_2$ との重量比 $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ の値は1.33であった。

20

## 【0033】

ついで得られたゾルをロータリーエバポレーターにて濃縮したところ、353.3gの高濃度のゾルが得られた。このゾルもすこしコロイド色を呈していたが、ほぼ無色透明であり、比重は1.075、pHは1.55、粘度は2.5mPa・s、全固形分は10.0重量%、電子顕微鏡観察によるコロイド粒子径は5nmであった。

## 【0034】

更に、上記高濃度ゾルについてテストしたところ、メタノールへの分散は良好であり、室温3ヶ月以上の安定性を有していた。また、このゾルを乾燥したものについて光の屈折率を測定したところ1.60であった。

## 実施例4

30

実施例1で得られた水性ゾル308.0gに攪拌下、ジイソブチルアミン1.37gと酒石酸0.91gとを加えた。このゾルは、比重1.077、pH1.96、粘度4.0mPa・s、上記アミン含量は0.44重量%、酒石酸含量は0.29重量%であった。このゾルは、メタノールへの分散性が良好であり、室温放置3ヶ月以上の安定性を有していた。

## 【0035】

得られた水性ゾルをロータリーエバポレーターで、減圧下メタノール11リットルを少量づつ連続的に加えながら、ゾルの媒体を留出させることにより、水性ゾルの水がメタノールで置換されたメタノールゾル172.8gを得た。このゾルは、少しコロイド色を呈していたが、ほぼ無色透明であり、比重は0.904、pHは2.59(このゾルと水との等重量混合物)、粘度は8.4mPa・s、全固形分は16.6重量%であった。このゾルは、室温放置で3ヶ月以上の安定性を示した。

40

## 【0036】

## 実施例5

実施例2で得られた高濃度水性ゾル310.8gについても、実施例4と同様にして、媒体の水をメタノール置換することにより、メタノールゾル125.1gを得た。このゾルは少しコロイド色を呈したが、ほぼ無色透明であり、比重は0.922、pHは2.28(このゾルと水との等重量混合物)、粘度は7.1mPa・s、全固形分は20.6重量%、ジイソブチルアミン含量は0.44重量%、酒石酸含量は0.30重量%、水分は0.75重量%であり、室温放置3ヶ月時点で沈降物は全く生成せず、安定であった。

50

## 【0037】

## 比較例 1

WO<sub>3</sub>に換算して7.16重量%のタングステン酸ナトリウムの水溶液を、水素型陽イオン交換樹脂充填のカラムに通すことによりタングステン酸の水溶液1420gを得た。この水溶液は、比重は1.068、pHは1.60、粘度は2.0mPa・s、WO<sub>3</sub>に換算して6.8重量%、Na<sub>2</sub>Oに換算して0.04重量%であった。

## 【0038】

別途調製されたSnO<sub>2</sub>に換算して15.0重量%、Na<sub>2</sub>Oに換算して6.2重量%のスズ酸ナトリウムの水溶液5gを、上記タングステン酸の水溶液1420g中に強撹拌下加えることにより水性ゾルを得たが、このゾルは約1時間後にゲル化した。製造直後のこのゾルは、比重は1.068、pHは1.62、WO<sub>3</sub>に換算して6.78重量%、SnO<sub>2</sub>に換算して0.053重量%、Na<sub>2</sub>Oに換算して0.062重量%であり、WO<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub>重量比は128、Na<sub>2</sub>O/WO<sub>3</sub>+SnO<sub>2</sub>モル比は0.034と算出される。

10

## 【0039】

## 【発明の効果】

本願発明の新規な酸化タングステン-酸化スズ-二酸化珪素複合体ゾルは、高濃度においても長期間安定である他、数々の有用な特性を持っている。このゾルのコロイド粒子は、酸化タングステン、酸化スズおよび二酸化珪素を固溶化させて生じた複合コロイド粒子であって、アルカリ成分の存在なしでも安定に存在するが、アルカリ金属、アンモニウム、アミン等の陽イオンを添加する事によっても安定化する事が出来る。粒子径は約7nm以下が好ましく、この複合体粒子は負に帯電している。そして、このゾルは、pH約1~9の範囲で安定であり、ほぼ無色透明乃至僅かにコロイド色を有する。

20

## 【0040】

このゾルは、コロイド粒子が負に帯電しているから、他の負帯電のコロイド粒子からなるゾルとの混和性が良好であり、例えば、シリカゾル、五酸化アンチモンゾル、アニオン性又はノニオン性の界面活性剤、ポリビニルアルコール等の水溶液、アニオン性又はノニオン性の樹脂エマルジョン、水ガラス、りん酸アルミニウム、シランカップリング剤の部分加水分解物等の水溶液の如き分散体と安定に混合し得る。

## 【0041】

このゾルの乾燥塗膜は、透明であって、約1.50~1.90の高い屈折率を示し、また、結合強度、硬度のいずれも高く、耐水性及び付着性も良好である。更に、帯電防止性、耐熱性、耐摩耗性等も良好である。従って、このゾルは、数多くの用途に用いられる。例えば、難燃性或いは不燃性付与剤、被膜の屈折率調整剤、ハードコート剤、帯電防止剤、滑り防止剤、染色性向上剤、濡れ性向上剤、防蝕性向上剤、各種塗料、接着剤、成形用結合剤、無機繊維の粉立ち防止剤、ガラス、セラミックス、プラスチック、金属等の表面処理剤、触媒、顔料等の無機フィラーの分散助剤等に用いることができる。

30

## 【0042】

このような本願発明のゾルは、タングステン酸塩の水溶液、スズ酸塩の水溶液および珪酸塩の水溶液から、簡易に、かつ効率よく、工業製品として製造することができる。

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平 0 9 - 2 7 8 4 4 5 ( J P , A )  
特公平 0 6 - 0 0 2 2 2 3 ( J P , B 2 )  
特開昭 5 4 - 0 5 2 6 8 6 ( J P , A )  
特公昭 5 0 - 0 4 0 1 1 9 ( J P , B 1 )  
特開平 0 3 - 2 1 7 2 3 0 ( J P , A )  
特開平 0 7 - 0 1 0 5 2 2 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C01G25/00-47/00,49/10-57/00

B01J13/00

JST7580(JDream2)

JSTPlus(JDream2)