

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-90002

(P2010-90002A)

(43) 公開日 平成22年4月22日(2010.4.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 1 G 29/00 (2006.01)	C O 1 G 29/00	4 G O 4 8
C O 9 D 1/00 (2006.01)	C O 9 D 1/00	4 J O 3 8
C O 9 D 7/12 (2006.01)	C O 9 D 7/12	
C O 9 D 5/33 (2006.01)	C O 9 D 5/33	
C O 9 D 201/00 (2006.01)	C O 9 D 201/00	
審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 19 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2008-262429 (P2008-262429)	(71) 出願人	000215800
(22) 出願日	平成20年10月9日 (2008. 10. 9)		テイカ株式会社
			大阪府大阪市大正区船町 1 丁目 3 番 4 7 号
		(74) 代理人	100078064
			弁理士 三輪 鐵雄
		(74) 代理人	100115901
			弁理士 三輪 英樹
		(72) 発明者	北野 幸二
			大阪市大正区船町 1 丁目 3 番 4 7 号 テイ
			カ株式会社内
		(72) 発明者	朝倉 貴志
			大阪市大正区船町 1 丁目 3 番 4 7 号 テイ
			カ株式会社内
		F ターム (参考)	4G048 AA02 AB02 AC08 AD01 AD04 AE07
			最終頁に続く

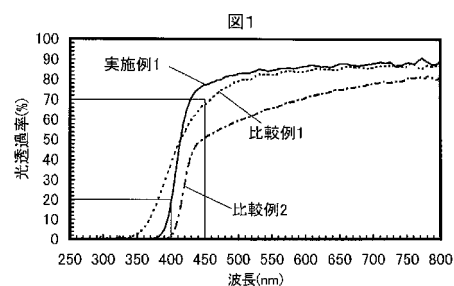
(54) 【発明の名称】 単斜晶系微粒子酸化ビスマスの製造方法、紫外線遮蔽用分散体およびその製造方法、ならびに紫外線遮蔽用コーティング組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 紫外線遮蔽剤として用いるのに適した可視光に対する高い透過性（透明性）と長波長紫外線（近紫外線）遮蔽能を有する単斜晶系微粒子酸化ビスマスを提供し、かつ、その特徴を生かした紫外線遮蔽用分散体を提供する。

【解決手段】 水中にビスマスの酸性水溶液と水酸化アルカリ水溶液を添加して、pHを9.5～11.5に保ちつつ溶液中のビスマスを加水分解し、生成した沈殿物を濾過、水洗、乾燥、焼成して単斜晶系酸化ビスマスを得、得られた単斜晶系酸化ビスマスを、溶媒と分散メディアの存在下で、湿式粉碎することによって、平均一次粒子径が10～100 nmの単斜晶系微粒子酸化ビスマスを製造し、その平均一次粒子径が10～100 nmの単斜晶系微粒子酸化ビスマスを含む紫外線遮蔽用分散体を構成する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水中にビスマスの酸性水溶液と水酸化アルカリ水溶液を添加して、pHを9.5～11.5に保ちつつ溶液中のビスマスを加水分解し、生成した沈殿物を濾過、水洗、乾燥、焼成して単斜晶系酸化ビスマスを得、得られた単斜晶系酸化ビスマスを、溶媒と分散メディアの存在下で、湿式粉碎することによって、平均一次粒子径が10～100nmの単斜晶系微粒子酸化ビスマスを製造することを特徴とする単斜晶系微粒子酸化ビスマスの製造方法。

【請求項 2】

単斜晶系微粒子酸化ビスマスの平均一次粒子径が、10～30nmである請求項1記載の単斜晶系微粒子酸化ビスマスの製造方法。

10

【請求項 3】

請求項1で製造された平均一次粒子径が10～100nmの単斜晶系微粒子酸化ビスマスを含有し、乾燥膜厚1～4μmで形成した薄膜の光透過率が、波長250～400nmで20%以下であり、かつ、波長450～800nmでは70%以上であることを特徴とする紫外線遮蔽用分散体。

【請求項 4】

水中にビスマスの酸性水溶液と水酸化アルカリ水溶液を添加して、pHを9.5～11.5に保ちつつ溶液中のビスマスを加水分解し、生成した沈殿物を濾過、水洗、乾燥、焼成して単斜晶系酸化ビスマスを得、得られた単斜晶系酸化ビスマスを、溶媒と分散メディアの存在下で、湿式粉碎することによって、平均一次粒子径が10～100nmの単斜晶系微粒子酸化ビスマスを得、分散メディアを除去することによって、上記平均一次粒子径が10～100nmの単斜晶系微粒子酸化ビスマスを含有し、乾燥膜厚1～4μmで形成した薄膜の光透過率が、波長250～400nmで20%以下であり、かつ、波長450～800nmでは70%以上である紫外線遮蔽用分散体を製造することを特徴とする紫外線遮蔽用分散体の製造方法。

20

【請求項 5】

分散剤を溶媒と分散メディアに共存させる請求項4記載の紫外線遮蔽用分散体の製造方法。

【請求項 6】

乾燥塗膜中の単斜晶系微粒子酸化ビスマスの含有率が20～80質量%となるように、請求項3～5のいずれかに記載の紫外線遮蔽用分散体に展着剤を添加したことを特徴とする紫外線遮蔽用コーティング組成物。

30

【請求項 7】

展着剤が、無機物質を主材とする請求項6記載の紫外線遮蔽用コーティング組成物。

【請求項 8】

展着剤が、加水分解性シラン化合物であり、かつ、触媒存在下150℃以上で架橋する化合物である請求項6記載の紫外線遮蔽用コーティング組成物。

【請求項 9】

展着剤が、シランカップリング剤であり、かつ、200～500℃で加熱することにより成膜する請求項6記載の紫外線遮蔽用コーティング組成物。

40

【請求項 10】

シランカップリング剤が、テトラメトキシシランまたはテトラエトキシシランである請求項9記載の紫外線遮蔽用コーティング組成物。

【請求項 11】

展着剤が、有機物質を主材とする請求項6記載の紫外線遮蔽用コーティング組成物。

【請求項 12】

展着剤が、塗料用樹脂である請求項6記載の紫外線遮蔽用コーティング組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【0001】

本発明は、単斜晶系微粒子酸化ビスマス（ Bi_2O_3 ）の製造方法に関し、さらに詳しくは、紫外線遮蔽剤として用いるのに適した可視光に対する高い透過性（つまり、透明性）と長波長紫外線遮蔽能を有する平均一次粒子径が10～100nmの単斜晶系微粒子酸化ビスマスの製造方法に関する。また、本発明は、上記平均一次粒子径が10～100nmの単斜晶系微粒子酸化ビスマスを含む紫外線遮蔽用分散体およびその製造方法、ならびに上記紫外線遮蔽用分散体に展着剤を添加した紫外線遮蔽用コーティング組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

酸化ビスマス（ Bi_2O_3 ）は、バリスタ、フェライトマグネット、電池材料、圧電材料などの各種電子分品の材料の添加剤として使用されている。

10

【0003】

また、酸化ビスマスは、二酸化チタン、酸化亜鉛などと同様に、紫外線遮蔽能を有することが知られていて、酸化ビスマス粉体を配合した紫外線遮蔽用化粧料が提案されている（特許文献1）。

【0004】

そして、この酸化ビスマスの製造方法に関しても、特にバリスタやフェライトマグネット、電池材料、圧電材料用途などに使用する酸化ビスマスについては、過剰の硝酸を含む硝酸ビスマス水溶液を30℃以下に保持しながら、これに最終pHが7～8になるように重炭酸アルカリ水溶液を滴下し、生成した沈殿を洗浄、付着水分の調整を行ったのち、350～400℃で仮焼して酸化ビスマスを製造する方法（特許文献2）や、硝酸ビスマス水溶液と水酸化アルカリ水溶液とを反応させ、pHを10.5～12.5に調整し、さらに過酸化水素水を添加し、生成した沈殿を、洗浄、脱水、乾燥して、酸化ビスマス粉体を製造する方法（特許文献3）などが提案されている。

20

【0005】

【特許文献1】特許第3441553号公報

【特許文献2】特公平5-26725号公報

【特許文献3】特許第3928023号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0006】

しかしながら、これまで得られてきた酸化ビスマスでは、紫外線遮蔽剤に用いたときに、可視光に対する高い透過性と長波長紫外線遮蔽能を併有する酸化ビスマスが見当らなかった。

【0007】

従って、本発明は、紫外線遮蔽剤として用いるのに適した可視光に対する高い透過性を有し、かつ長波長紫外線遮蔽能を有する酸化ビスマスを製造する方法を提供し、その酸化ビスマスを含む紫外線遮蔽用分散体および紫外線遮蔽用コーティング組成物を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者は、上記事情に鑑みて鋭意研究を重ねた結果、水中にビスマスの酸性水溶液と水酸化アルカリ水溶液を添加して、pHを9.5～11.5に保ちつつビスマスを加水分解し、生成した沈殿物を、濾過、水洗、乾燥、焼成して単斜晶系酸化ビスマスを得、得られた単斜晶系酸化ビスマスを、溶媒と分散メディアの存在下で、湿式粉碎することによって得られた平均一次粒子径が10～100nmの単斜晶系微粒子酸化ビスマスが、上記課題を解決できることを見出し、それに基づいて、本発明を解決するにいたった。

【0009】

すなわち、本発明は、上記平均一次粒子径が10～100nmの単斜晶系微粒子酸化ビ

50

スマスを製造する方法と、その単斜晶系微粒子酸化ビスマスを含含有し、乾燥膜厚が1～4 μm に形成したときの薄膜の光透過率が、波長250～400 nmで20%以下であって、長波長紫外線に対する遮蔽能が優れ、かつ、波長450～800 nmで70%以上であって、可視光に対する光透過率が高く、透明性が高い膜を形成できる紫外線遮蔽用分散体と、その紫外線遮蔽用分散体に展着剤を乾燥塗膜中の単斜晶系微粒子酸化ビスマスの含有率が20～80質量%となるように添加して構成したことを特徴とする紫外線遮蔽用コーティング組成物に関する。また、本発明は、上記単斜晶系微粒子酸化ビスマスの製造方法を利用して紫外線遮蔽用分散体を直接製造する方法に関するものである。すなわち、この紫外線遮蔽用分散体の製造方法は、水中にビスマスの酸性水溶液と水酸化アルカリ水溶液を添加してpHを9.5～11.5に保ちつつ溶液中のビスマスを加水分解し、生成した沈殿物を、濾過、水洗、乾燥、焼成して単斜晶系酸化ビスマスを得、得られた単斜晶系酸化ビスマスを、溶媒と分散メディアの存在下で、湿式粉碎することによって平均一次粒子径が10～100 nmの単斜晶系微粒子酸化ビスマスを得、その平均一次粒子径が10～100 nmの単斜晶系微粒子酸化ビスマスが含有された状態で、分散メディアを除去することによって、紫外線遮蔽用分散体を得る方法に関するものである。

10

【発明の効果】

【0010】

本発明の酸化ビスマスの製造方法によれば、紫外線遮蔽剤として用いるのに適した可視光に対する高い透過性（つまり、透明性）と長波長紫外線（近紫外線）遮蔽能を有する平均一次粒子径が10～100 nmの単斜晶系微粒子酸化ビスマスを提供することができる。そして、その平均一次粒子径が10～100 nmの単斜晶系微粒子酸化ビスマスを含有させていることによって、乾燥膜厚1～4 μm で形成した薄膜の光透過率が、波長250～400 nmで20%以下という近紫外線を含む長波長領域の紫外線に対する遮蔽能が優れ、かつ、波長450～800 nmで70%以上という可視光に対する透過率が高い（つまり、透明性が高い）膜を形成し得る紫外線遮蔽用分散体およびその紫外線遮蔽用分散体の特徴を生かした紫外線遮蔽用コーティング組成物を提供することができる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

まず、本発明を完成するにいたった経過から説明すると、一般に無機系紫外線遮蔽剤は、光散乱的な遮蔽能が若干あるが、その遮蔽能の大半は遮蔽剤のバンド構造に起因する光の吸収に基づいている。

30

【0012】

また、紫外線遮蔽剤において望ましい可視光透過性を向上させるには、光散乱する粒子を減らす必要があり、その一次粒子径を幾何学散乱、ミー散乱領域から、レイリー散乱領域まで細かくする必要がある。レイリー散乱領域になると、散乱光は粒子径の6乗に反比例し、光散乱が低減する。粒子径的には約100 nm以下にする必要がある。

【0013】

上述した観点から、無機系紫外線遮蔽剤として、微粒子酸化チタンや微粒子酸化亜鉛が、特に紫外線遮蔽を目的とした化粧料に良く用いられている。ただし、微粒子状態の酸化チタンや酸化亜鉛の場合、その物質固有のバンド構造から、近紫外線領域における遮蔽波長には限度があり、特に400 nmにおける遮蔽率は50%に満たない。

40

【0014】

最近では、化粧料用途以外にも、紫外線遮蔽および可視光透過を目的とした塗膜などにも用いられることが多くなっている。これらの用途においては、例えば、光触媒活性の生じるのが一般的には紫外線領域であるため、光触媒活性を生じさせないための保護皮膜などの用途では紫外線領域の光をより厳密に遮蔽する必要性が強くなっている。

【0015】

本発明者は、バンドギャップが酸化チタン、酸化亜鉛より低く、かつ安全性、安定性の高い酸化ビスマスに着目し、さらに、酸化ビスマスの結晶形態として単斜晶系を選択し、その単斜晶系酸化ビスマスを湿式粉碎することによって平均一次粒子径10～100 nm

50

、好ましくは10～30nmに微粒子化することにより、無機系紫外線遮蔽剤では達成し得なかった長波長紫外線に対する遮蔽能が優れ、かつ可視光に対する透過性が高い単斜晶系微粒子酸化ビスマスを得て、それに基づいて本発明を完成したのである。

【0016】

酸化ビスマスが、400nmにおける遮蔽能を有することは、特許文献1などからも知られている。しかしながら、本発明者が検討したところ、酸化ビスマスは、微粒子酸化チタンや微粒子酸化亜鉛などの他の紫外線遮蔽用無機酸化物とは異なり、一次粒子でも数百nmの大きさ、凝集状態では数μmの大きさとなるのが普通である。そのため、一般的な工程により製造された酸化ビスマスの分散体は、可視光領域における透過率が他の紫外線遮蔽用無機酸化物に比べて劣るという問題を有していた。

10

【0017】

本発明は、前記のように、水中にビスマスの酸性水溶液と水酸化ナトリウム水溶液を添加してpHを9.5～11.5に保ちつつ溶液中のビスマスを加水分解し、生成した沈殿を濾過、洗浄、乾燥し、次いで酸素の共存下で焼成し、単斜晶系の酸化ビスマスを得、その単斜晶系酸化ビスマスを、溶媒とジルコニアビーズなどの分散メディアの存在下、ビーズミル、サンドミル、ペイントコンディショナーなどの湿式粉碎機で平均一次粒子径が10～100nm、好ましくは10～30nmになるまで、湿式粉碎して微粒子の単斜晶系微粒子酸化ビスマスを得て、酸化ビスマスの有する長波長の紫外線領域に対する優れた遮蔽性を保持しつつ、可視光線に対する透過性を高め、長波長の紫外線領域に対する優れた遮蔽性と可視光領域に対する高い透過性を併有する紫外線遮蔽用分散体および紫外線遮蔽用コーティング組成物を提供したのである。

20

【0018】

上記単斜晶系微粒子酸化ビスマスの出発原料となるのは、ビスマスの酸性水溶液である。水溶液を酸性にするのは、ビスマスの化合物は、通常、水だけでは完全に溶解しにくいので、酸性にすることによって、ビスマスを完全に溶解させるためである。

【0019】

ビスマスの酸性水溶液を調製する場合、そのビスマス源としては、例えば、硫酸ビスマス、臭化ビスマス、塩化ビスマス、クエン酸ビスマス、ヨウ化ビスマス、硝酸ビスマス、リン酸ビスマスなどのビスマス化合物が使用に適している。さらに、金属ビスマス、酸化ビスマス、水酸化ビスマスなどを酸性溶液中で溶解させたものも用いることができるが、その酸性溶液とするにあたっては、硝酸塩、あるいはその溶液を用いることが好ましい。

30

【0020】

水酸化アルカリは、ビスマスの酸性水溶液を加水分解させ、その際のpHを9.5～11.5に保つためのものであり、この水酸化アルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムのいずれも使用可能であるが、特に水酸化ナトリウムが好ましい。

【0021】

ビスマスの酸性水溶液を加水分解させる際のpHは9.5～11.5にするが、これは次の理由に基づいている。pHが低いと水酸化ビスマスの生成速度が遅く、反応効率が低い上に、未反応の酸性イオンが残るため、水酸化ビスマスの生成量が減少し、ひいては酸化ビスマスの生成量が減少するので、pHは9.5以上にする必要があるためであり、特に10以上にすることが好ましい。

40

【0022】

また、pHが高くなると、水酸化ビスマスの生成速度は高くなるが、水酸化ビスマスの結晶成長が進み針状結晶となり、所望とする板状結晶を得るためには、pHは11.5以下にすることが必要であり、特に11以下にすることが好ましい。

【0023】

ビスマスの酸性水溶液における加水分解時の反応液の温度は、使用する酸の種類にもよるが、一般的に30～70℃が好ましく、その範囲内で40℃以上がより好ましく、また、60℃以下がより好ましい。すなわち、温度が高いほど加水分解反応が進むものの、反

50

応温度がより高い場合には水酸化ビスマスの結晶成長が進み、水酸化ビスマスが針状結晶となって微粒子化に適さなくなり、一方、反応温度が低いと加水分解反応が十分に進行しなくなるおそれがあるので、上記のような温度が好ましい。

【0024】

ビスマスの酸性水溶液におけるビスマスの濃度は、ビスマス (Bi) 換算で100～250 g/Lであることが好ましい。ビスマスの濃度が上記より低い場合は、生産効率が低下するため好ましくなく、また、ビスマスの濃度が上記より高い場合は、凝集した粒子が増えるおそれがあるため好ましくない。

【0025】

水中へのビスマスの酸性水溶液と水酸化アルカリ水溶液の添加速度は、反応液のpHを9.5～11.5に保ちながら、溶液中のビスマスの加水分解が適正に行われるようにすることが必要であり、そのためには両者を同時に少しずつ添加するのが好ましい。

【0026】

また、その際のビスマス酸性水溶液の添加速度としては、ビスマス換算で0.2 g/分～0.7 g/分の間であることが好ましい。これより高速で添加した場合、析出物の凝集が著しく、焼成物の分散に時間がかかり生産性が乏しい。また、上記より添加速度が遅くなると加水分解に時間がかかりやはり生産性に乏しくなる。

【0027】

ビスマスの酸性水溶液と水酸化アルカリ水溶液との水中への添加により、溶液中のビスマスの加水分解反応を生じさせた後、10分間以上熟成することが好ましい。この熟成の間も含め、上記の加水分解反応の全般にわたって、反応溶液を攪拌することが好ましい。

【0028】

溶液中のビスマスの加水分解により生じる沈殿は、水酸化ビスマスが主体となったものであるが、この沈殿を濾過によって反応液と分離し、洗浄、脱水する。濾過、洗浄、脱水方法は、通常の方法で行えばよく、例えば、ブフナー漏斗、ヌッチェなどによる濾過、回転ドラム式脱水機、フィルタープレスなどによる脱水方法を採用すればよい。

【0029】

沈殿物を濾過した後、その濾過残分に再び水を加え十分に分散させ、この濾過および水への分散を繰り返し、沈殿物中に含まれる可溶性塩を除去することが好ましい。

【0030】

上記のような沈殿物の脱水を行った後、乾燥する。この乾燥は、水酸化ビスマスに付着している水を除去するために行うものであって、通常の方法で行えばよく、例えば、加熱乾燥機による乾燥、真空乾燥機による真空乾燥などを採用することができる。乾燥温度は、水の沸点である100℃以上が好ましい。乾燥温度が高いとエネルギーを消費するので経済性の面から、200℃以下が好ましい。

【0031】

乾燥物を粉砕した後、焼成する。この焼成により黄味がかった粉末が得られる。この粉末は、X線回折分析の結果から、単斜晶系酸化ビスマスであることが確認できる。上記焼成は450～550℃で1.5～3.5時間程度行うことが好ましい。

【0032】

上記のようにして得られた単斜晶系酸化ビスマスは、溶媒と分散メディアの存在下、湿式粉碎機を用いて粉砕し、平均一次粒子径が10～100 nm、好ましくは10～30 nmに微粒子化される。得られた単斜晶系微粒子酸化ビスマスを溶媒や分散メディアから単離し、それを溶媒中に分散させることによって、乾燥膜厚1～4 μmで形成した薄膜の光透過率が、波長250～400 nmで20%以下であり、かつ、波長450～800 nmでは70%以上である紫外線遮蔽用分散体とすることができるし、また、得られた単斜晶系微粒子酸化ビスマスを湿式粉碎処理した系内から単離せず、分散メディアのみを除いて、上記と同様の紫外線遮蔽用分散体とすることができる。ただし、上記紫外線遮蔽用分散体における単斜晶系微粒子酸化ビスマスの分散状態を安定させるためには、後に詳記する分散剤を存在させることが好ましく、この分散剤は単斜晶系酸化ビスマスの湿式分散にあ

10

20

30

40

50

たって溶媒などと共存させることができる。

【0033】

上記のような単斜晶系酸化ビスマスの湿式粉碎による平均一次粒子径10～100nm、好ましくは10～30nmへの微粒子化は、前記のような方法で得られた単斜晶系酸化ビスマスの場合に可能であるものの、市販の粒子径の大きい単斜晶系酸化ビスマスでは単斜晶系を維持しながら微粒子化することはできない。

【0034】

上記湿式粉碎にあたって使用する溶媒としては、例えば、水、アルコール類、ケトン類、エステル類などの一般的に使用されている溶剤の他、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートなどのようなモノマーや、アマニ油、ひまし油、パーム油、オリーブ油、ラノリンなどのような油剤、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、ステアリルアルコールなどのような高級アルコール、ステアリン酸、イソステアリン酸、リノール酸などのような高級脂肪酸、イソステアリン酸イソセチル、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール、イソノナン酸イソノニル、パルミチン酸2-エチルヘキシル、酢酸アミル、ステアリン酸ブチルなどのようなエステル油も使用できる。

【0035】

その中でも、水、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコールなどの極性の高い溶媒が好ましく、分散メディアとしては、例えば、ジルコニアビーズ、ジルコンビーズ、アルミナビーズ、ガラスビーズなどを用いることができ、湿式粉碎機としては、例えば、ビーズミル、サンドミル、ペイントコンディショナーなどを用いることができる。

【0036】

また、上記湿式粉碎にあたっては、前記のように、分散剤を使用することもできる。ここでいう分散剤とは、顔料親和性基を1個または複数個有し、一般に顔料分散剤として知られている化合物をいう。上記の顔料親和性基としては、例えば、アミノ基、4級アンモニウム、水酸基、シアノ基、カルボキシ基、チオール基、スルホン酸基などの極性基が挙げられる。この顔料親和性基は、化合物の主鎖に含まれていてもよく、また、側鎖または側鎖と主鎖の双方に含まれていてもよい。

【0037】

上記分散剤としては、一般に顔料分散剤として市販されているものを使用することができる。例えば、日本ルーブリゾール社製のソルスパス3000、ソルスパス9000、ソルスパス17000、ソルスパス20000、ソルスパス24000、ソルスパス28000、ソルスパス32000、ソルスパス35100、ソルスパス36000、ソルスパス41000、ソルスパス44000、エフカアディティブズ社製のEFKA4009、EFKA4046、EFKA4047、EFKA4080、EFKA4010、EFKA4015、EFKA4050、EFKA4055、EFKA4060、EFKA4330、EFKA4300、EFKA7462、味の素ファインテクノ社製のアジスパーPB821、アジスパーPB711、アジスパーPB822、アジスパーPN411、アジスパーPA111、コグニスジャパン社製のTEXAPHORUV20、TEXAPHORUV21、TEXAPHORP61、ビッグケミー・ジャパン社製のDisperbyk-101、Disperbyk-103、Disperbyk-106、Disperbyk-110、Disperbyk-111、Disperbyk-161、Disperbyk-162、Disperbyk-163、Disperbyk-164、Disperbyk-166、Disperbyk-167、Disperbyk-168、Disperbyk-170、Disperbyk-171、Disperbyk-174、Disperbyk-180、Disperbyk-190など（いずれも商品名）が挙げられる。これらの顔料分散剤は、一種類でもよく、また複数種を組み合わせ用いてもよいが、水、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、エチルアルコールなどの高極性媒体中で特に好適に使用できる分散剤としては、

10

20

30

40

50

ソルスパーズ４１０００、ソルスパーズ４４０００、Disperbyk-190など（いずれも商品名）が挙げられる。

【００３８】

そして、単斜晶系酸化ビスマスの湿式粉碎は、それぞれの湿式粉碎機に応じて適した条件を採用すればよく、粒子径のコントロールは、通常、粉碎時間を制御することによって行われる。

【００３９】

本発明の紫外線遮蔽用分散体において、紫外線遮蔽用分散体中の単斜晶系微粒子酸化ビスマスの含有量は、特に限定されることはないが、通常、５～４０質量％程度が適しており、特に１０～３０質量％が好ましい。そして、その紫外線遮蔽用分散体に分散剤を含有させる場合、該分散剤の量としては、単斜晶系微粒子酸化ビスマスに対して、有効成分として、５～３０質量％（単斜晶系微粒子酸化ビスマス１００質量部に対して分散剤が有効成分として５～３０質量部）、特に１０～２５質量％（単斜晶系微粒子酸化ビスマス１００質量部に対して分散剤が有効成分として１０～２５質量部）が好ましい。分散剤の単斜晶系微粒子酸化ビスマスに対する量を示すにあたって、上記のように「有効成分」という表現を用いているのは、分散剤には固体のもの、液体のもののいずれもあり、また、市販品の場合は固体のものを溶媒に溶解または分散させている場合があるからである。

【００４０】

本発明においては、単斜晶系微粒子酸化ビスマスの平均一次粒子径が１０～１００nm、好ましくは１０～３０nmであることを要件としているが、これは、単斜晶系微粒子酸化ビスマスの平均一次粒子径が上記より小さい場合は、酸化ビスマスの結晶形である単斜晶を維持できず、結果として紫外線遮蔽能が発揮できなくなるためであり、また、単斜晶系微粒子酸化ビスマスの平均一次粒子径が上記より大きい場合は、可視光散乱が始まるため、白く濁ってしまい可視光透過率が向上しないという理由によるものである。そして、上記平均一次粒子径は、透過型電子顕微鏡を用いて単斜晶系微粒子酸化ビスマスを倍率１万倍以上で写真撮影し、自動画像処理装置を用いて体積基準の円相当径を算出することによって求められるものである。

【００４１】

本発明の紫外線遮蔽用分散体は、それより形成した乾燥膜厚が１～４μmの薄膜の光透過率が、波長２５０～４００nmで２０％以下であり、かつ、波長４５０～８００nmでは７０％以上であることを要するが、これは次の理由によるものである。

【００４２】

まず、薄膜の乾燥膜厚を１～４μmとしているのは、膜厚が１μmより薄い場合、均一な薄膜の形成が困難になり、その結果、単斜晶系微粒子酸化ビスマスによる紫外線遮蔽能が安定して発現できなくなるからであり、また、膜厚が４μmより厚い場合、薄膜形成時の塗装環境が高湿度の場合、薄膜の白化やクラックの発生が生じやすくなって、正常な薄膜の形成が行ない難くなるからである。そして、この膜厚は、表面三次元表面粗さ計の二次元形状測定によって測定することができる。

【００４３】

そして、上記薄膜の光透過率は、日立分光光度計Ｕ－４１００を用いて、波長範囲：２４０～８００nm、測定ピッチ：２nm、スキャンスピード：６００nm／分の条件で測定し、かつ基材フィルムによるベースライン補正を行って求められるものであり、その光透過率が波長２５０nm～４００nmで２０％以下であることを要件としているのは、光透過率が２０％より高くなると長波長領域の紫外線に対する遮蔽能が悪くなるからであり、特に波長４００nmでの光透過率が２０％以下であることが重要であって、微粒子酸化チタン、微粒子酸化亜鉛はもとより、正斜晶系微粒子酸化ビスマスも、波長４００nmでの光透過率を２０％以下にすることはできない。

【００４４】

また、上記薄膜の波長４５０～８００nmでの光透過率が７０％以上であることを要件としているのは、光透過率が７０％より低いと透過性が充分でないからである。特に波長

10

20

30

40

50

450nmでの光透過率が70%以上であることが重要であり、紫外線遮蔽能の優れた単斜晶系酸化ビスマスでも、粒子径の大きいものは、波長450nmでの光透過率を70%以上とすることができず、透明性に欠けるものしか得られない。

【0045】

なお、上記単斜晶系微粒子酸化ビスマスは、湿式粉碎を行う前に、分散性、耐候性の向上や表面活性を抑制するため、無機酸化物や有機物による表面処理を施すことが可能である。

上記表面処理を施すための無機酸化物としては、例えば、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタニアなどを用いることができ、有機物としては、例えば、各種シラン、各種シリコーン、脂肪酸、金属石鹸などを用いることができ、これらをそれぞれ単独でまたは2種以上併用して表面処理に供することができる。

10

【0046】

上記単斜晶系微粒子酸化ビスマス含有紫外線遮蔽用分散体は、さらに展着剤を添加することにより、紫外線遮蔽を目的としたコーティング組成物として種々の用途に適用可能である。ここでいう展着剤とは、コーティング組成物とした場合に、単斜晶系微粒子酸化ビスマスの被塗装基材への付着を容易にするための媒体として配合される成分をいう。

本発明において展着剤を使用する場合、大きく分けて無機物質を主材とする場合と有機物質を主材とする場合がある。それぞれにおいて用途が異なるため、別々に説明する。

【0047】

展着剤として無機物質を主材とする物質を用いると、屋外耐久性が格段に向上し、今までになかった高耐久UV（紫外線）カットコーティング膜を作製することができる。

20

この無機物質を主材とする物質としては、加水分解性シラン化合物が代表的である。そして、加水分解性シラン化合物の中でも、特にシランカップリング剤を用いて、温度を加えることによって架橋させ、膜を形成させることができる化合物が好ましい。

【0048】

この際の加熱温度としては、例えば、200～500℃が好ましい。すなわち、この温度で加熱することによって成膜させることができる。また、150℃以上で架橋する化合物を用いるのが好ましい。なお、架橋の際にその反応を促進する触媒が存在していてもよい。使用するシランカップリング剤の具体例としては、テトラメトキシシランまたはテトラエトキシシランが好ましい。

30

【0049】

展着剤として有機物質を主材とする物質を用いる場合は、例えば、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂などの塗料用樹脂が好ましい。屋外耐久性については、無機系の展着剤を用いた場合には及ばないものの、この有機系の展着剤を用いた場合でも、本発明の紫外線遮蔽用コーティング組成物は、無機系の展着剤を用いた場合と同様に微粒子酸化チタンや微粒子酸化亜鉛を用いて同様のコーティング組成物を調製した場合と比べて、可視光に対する高い透過性と長波長域の紫外線に対する優れた遮蔽能を発揮するため、内部を紫外線から保護する機能が長期間継続すると共に外観変化が極めて少ないコーティング膜を形成することができる。

【0050】

展着剤を添加する場合の添加比率としては、乾燥塗膜中の単斜晶系微粒子酸化ビスマスの含有率が20～80質量%となる範囲、つまり、展着剤が80～20質量%となる範囲が好ましい。展着剤が上記より少ない場合は、展着剤を配合する効果が十分に発現せず、上記より多い場合は、紫外線遮蔽能が低下する。すなわち、展着剤の添加量を、上記のように、乾燥塗膜中の単斜晶系微粒子酸化ビスマスの含有率が20～80質量%となるようにすることによって、得られる紫外線遮蔽用コーティング組成物は、紫外線遮蔽用分散体と同様の光透過特性を保持し、該紫外線遮蔽用分散体の場合と同様に、乾燥膜厚1～4μmで形成した薄膜の光透過率が、波長250～400nmで20%以下で、かつ、波長450～800nmでは70%以上の光透過特性を有するようになる。

40

【0051】

50

上記のようにして得られる本発明の紫外線遮蔽用分散体および紫外線遮蔽用コーティング組成物は、乾燥膜厚1～4 μmで形成した薄膜の光透過率において、可視光に対する透過率が高い上に、短～中波長の紫外線吸収能を有することはもとより、これまでの無機系紫外線遮蔽剤では達成し得なかった長波長紫外線に対する遮蔽能を有していることから、透明性が高く、かつ優れた紫外線吸収能を有するコーティング組成物として、塗料、インキ、プラスチックシートやプラスチック成形品などの工業用紫外線遮蔽剤として、あるいは日焼け止めクリームなどの化粧品用紫外線遮蔽剤として好適に使用することができる。

【実施例】

【0052】

次に、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明はそれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、以下の実施例などにおいて、溶液や分散液などの濃度を示す%は、その基準を特に付記しないかぎり、質量%である。

【0053】

実施例1

内容積1リットルの容器内に純水66.6gと61%硝酸11.3gを入れて混合し、その混合液中に硝酸ビスマス・5水和物〔シグマアルドリッチ社製〕24.3gを添加して溶解させ、ビスマスの硝酸酸性水溶液を得た。このビスマスの硝酸酸性水溶液におけるビスマス濃度は134.4g/Lであった。そして、これとは別に、24%水酸化ナトリウム水溶液を準備した。

【0054】

次に、内容積1リットルの容器内に水150gを入れ、50℃に加温した。その中に、上記のビスマスの硝酸酸性水溶液と、上記の24%水酸化ナトリウム水溶液とを、pH10を保った状態にて同時に少しずつ添加し、ビスマスの加水分解を行った。上記ビスマスの硝酸酸性水溶液と水酸化ナトリウム水溶液の添加はそれぞれローラーポンプで滴下することによって行った。添加速度としては、pHが10になるようにビスマスの硝酸酸性水溶液と水酸化ナトリウム水溶液をそれぞれ添加調整するが、速度としてはビスマス1当量に対して水酸化ナトリウムが約4当量分となるようにしつつ約30分かけて添加した。最終pHは10.1であった。

【0055】

加水分解で生成した沈殿を濾過、洗浄し、110℃で3時間乾燥し、電気炉にて550℃で2時間焼成を行った。

【0056】

得られた焼成物を粉碎し、X線回折にて分析を行ったところ、焼成物は単斜晶系の酸化ビスマスであることが確認された。

【0057】

上記のようにして得られた単斜晶系酸化ビスマス粉末250gと分散剤〔日本ルーブリゾール社製、ソルスパス44000（商品名）〕150g（有効成分として75g）、イソプロピルアルコール600gを2000mlベセル中で攪拌混合し、1kgの混合物を作製した。

【0058】

この混合物を、ウルトラアベックスミル（商品名、寿工業社製のビーズ対応型超微粉碎機、ミル容積170ml、ビーズ充填率60%、ローター周速11.5m/秒、スラリー流量50ml/分）に送液し、循環させて粉碎処理を行った。

粉碎条件としては、第1段階目は、ビーズ径が直径0.1mmのジルコニアビーズを使用し、3時間の循環粉碎処理を行い、得られた一次分散体を回収した。第2段階目は、この一次分散体に対して、ビーズ径が直径0.05mmのジルコニアビーズを使用し、3時間の循環粉碎処理を行い、単斜晶系微粒子酸化ビスマス分散体を得た。なお、上記ウルトラアベックスミル（商品名）により湿式粉碎処理を行う場合、粉碎にあたって充填されたジルコニアビーズは、粉碎処理終了後、自動的に単斜晶系微粒子酸化ビスマス分散体から分離される。

10

20

30

40

50

【0059】

得られた単斜晶系微粒子酸化ビスマス分散体中の粒子について、透過型電子顕微鏡〔日本電子社製、JEM-1230（商品名）〕を用いて倍率5万倍で写真撮影し、それを画像解析式粒度分布測定ソフトウェア〔マウンテック社製、Mac-View（商品名）〕で粒子の輪郭を認識させる作業を粒子1000個にて行い、体積基準の円相当径を算出させ、平均一次粒子径を求めたところ、この単斜晶系微粒子酸化ビスマスの平均一次粒子径は10nmであった。なお、以後の実施例などにおける単斜晶系微粒子酸化ビスマスの平均一次粒子径も、上記と同様の方法にて求めるものとする。

【0060】

実施例2

内容積1リットルの容器内にpH2.0の希硫酸79gを入れ、その中に硫酸ビスマス（シグマアルドリッチ社製）20.0gを添加して溶解させ、ビスマスの硫酸酸性水溶液を得た。このビスマスの硫酸酸性水溶液におけるビスマス濃度は150.0g/Lであった。そして、これとは別に、24%水酸化カリウム水溶液を準備した。

【0061】

次に、内容積1リットルの容器内に水150gを入れ、50℃に加温した。その中に、上記のビスマスの硫酸酸性水溶液と、上記24%水酸化カリウム水溶液とを、pH10を保った状態にて同時に少しずつ添加し、ビスマスの加水分解を行った。上記ビスマスの硫酸酸性水溶液と水酸化カリウム水溶液の添加はそれぞれローラーポンプで滴下することによって行った。添加速度としては、pHが10になるようにビスマスの硫酸酸性水溶液と水酸化カリウム水溶液をそれぞれ添加調整するが、速度としてはビスマス1当量に対して水酸化カリウムが約4当量分となるようにしつつ約30分かけて添加した。最終pHは10.0であった。

【0062】

加水分解で生成した沈殿を濾過、洗浄し、110℃で3時間乾燥し、電気炉にて550℃で2時間焼成を行った。得られた焼成物を粉碎し、X線回折にて分析を行ったところ、焼成物は単斜晶系の酸化ビスマスであることが確認された。

得られた単斜晶系酸化ビスマスを、実施例1と同様の方法で湿式粉碎処理を行って微粒子化し、目的とする紫外線遮蔽用分散体を得た。この分散体中の単斜晶系微粒子酸化ビスマスの平均一次粒子径は11nmであった。

【0063】

実施例3

湿式粉碎処理における循環処理時間を、第1段階、第2段階ともに各々1.5時間にした以外は、実施例1と同様の方法により目的とする紫外線遮蔽用分散体を得た。

この分散体中の単斜晶系微粒子酸化ビスマスの平均一次粒子径は29nmであった。

【0064】

比較例1

加水分解を行い、生成した沈殿を濾過、洗浄し、110℃で3時間乾燥するまでは、実施例1と全く同じ工程で製造した酸化ビスマスについて、電気炉にて400℃で2時間焼成を行った。

得られた焼成物を粉碎し、X線回折にて分析を行ったところ、焼成物は正方晶系の酸化ビスマスであることが確認された。

【0065】

上記のようにして得られた正方晶系酸化ビスマス粉末についても実施例1と同様の湿式粉碎処理を行い、正方晶系微粒子酸化ビスマス分散体を得た。この正方晶系微粒子酸化ビスマスの平均一次粒子径を実施例1と同様に測定したところ、平均一次粒子径は10nmであった。

【0066】

比較例2

市販の単斜晶系酸化ビスマス（シグマアルドリッチ社製、平均粒子径10μm）につい

10

20

30

40

50

て、以下の条件下でペイントコンディショナーを用いて分散処理を行い、単斜晶系酸化ビスマス分散体を作製した。

【0067】

ベセル：200 ml、単斜晶系酸化ビスマス充填量：11.25 g、
分散剤充填量：6.75 g、イソプロピルアルコール充填量：27.0 g、
ジルコンビーズ：直径0.5 mm（充填量200 g）
ペイントコンディショナーのブリー回転数：700 rpm、分散時間：2時間

【0068】

得られた分散体における単斜晶系酸化ビスマスの平均一次粒子径は約500 nmであった。

【0069】

比較例3

微粒子酸化チタン〔テイカ社製MT-100HD（商品名）、平均一次粒子径：15 nm〕を用いて、実施例1と同様の手段で分散処理を行って微粒子酸化チタン分散体を得た。

【0070】

比較例4

微粒子酸化亜鉛〔テイカ社製MZ-500（商品名）、平均一次粒子径：30 nm〕を用いて、実施例1と同様の手段で分散処理を行って微粒子酸化亜鉛分散体を得た。

【0071】

実施例1～3および比較例1～4のそれぞれにおいて得た分散体について、前記実施例1のところで詳細に説明した透過型電子顕微鏡写真による画像処理から求めた平均一次粒子径の測定結果を表1にまとめて示す。

【0072】

【表1】

試料名	物質	平均一次粒子径 (nm)
実施例1	単斜晶系微粒子酸化ビスマス	10
実施例2	単斜晶系微粒子酸化ビスマス	11
実施例3	単斜晶系微粒子酸化ビスマス	29
比較例1	正方晶系微粒子酸化ビスマス	10
比較例2	単斜晶系酸化ビスマス(市販品)	500
比較例3	微粒子酸化チタン	15
比較例4	微粒子酸化亜鉛	30

【0073】

また、実施例1～3および比較例1～4のそれぞれにおいて得た分散体について、パーコーターNo. 6およびNo. 18を用いてペットフィルム上に塗布し、常温乾燥後、膜厚1 μm、4 μmの薄膜をそれぞれ得た。

それぞれの薄膜において、360 nm、400 nm、450 nm、550 nmの各波長

における光透過率を次のようにして測定した。すなわち、測定には、日立分光光度計Ｕ－４１００を用い、波長範囲：２４０～８００ｎｍ、測定ピッチ：２ｎｍ、スキンスピード：６００ｎｍ／分の条件で、なおかつ基材フィルムによるベースライン補正を行った上で分光透過率を測定することで薄膜そのものの光透過率を求め、その分光透過率スペクトルから、各波長（３６０ｎｍ、４００ｎｍ、４５０ｎｍ、５５０ｎｍ）の光透過率を求めた。その結果を表２に示す。

【００７４】

【表２】

試料名	物質	膜厚 (μm)	光透過率 (%)			
			360nm	400nm	450nm	550nm
実施例１	単斜晶系微粒子酸化 ビスマス	１	０	１５	７６	８５
		４	０	１２	７２	８０
実施例２	単斜晶系微粒子酸化 ビスマス	１	０	１３	７５	８５
		４	０	１１	７２	８０
実施例３	単斜晶系微粒子酸化 ビスマス	１	０	８	７１	７８
比較例１	正方晶系微粒子酸化 ビスマス	１	１０	５０	８０	８５
		４	５	４０	６８	８２
比較例２	単斜晶系酸化ビスマス (市販品)	１	０	１０	６０	７０
		４	０	２	５２	６５
比較例３	微粒子酸化チタン	１	１０	７０	８０	８５
		４	３	６３	７６	８０
比較例４	微粒子酸化亜鉛	１	０	８０	８５	８８
		４	０	７３	８２	８６

【００７５】

表２から明らかなように、実施例１～３の紫外線遮蔽用分散体は、乾燥膜厚１～４ μm で形成した薄膜の光透過率において、４００ｎｍ以下の波長において光透過率が２０％以下であり、かつ、４５０ｎｍ以上の波長において光透過率が７０％以上であることがわかる。

【００７６】

次に、上記実施例１、比較例１および比較例２で得られた分散体のそれぞれについて、パーコーターＮｏ．１４を用いてペットフィルム上に乾燥時の膜厚が２ μm になるように塗布し、常温乾燥して、膜厚２ μm の薄膜を形成し、該薄膜について、日立分光光度計Ｕ－４１００（商品名）を用いて波長２５０～８００ｎｍの範囲にわたって分光透過率スペ

クトルを連続的に測定した。その結果を図 1 に示す。

【0077】

図 1 に示すように、実施例 1 の場合は、可視光領域に当たる波長 450～800 nm の間の光透過率が高く、特に波長 450 nm でも光透過率が 70 % を越えていたが、比較例 1 や比較例 2 の場合は、波長 450 nm では光透過率が 70 % に達せず、透明性が低かった。つまり、この図 1 から、同じ酸化ビスマスを用いても、特定の粒径や結晶系に調製しないと、可視光に対する透過性の高い分散体を得ることができないことがわかる。

【0078】

また、実施例 1、比較例 3 および比較例 4 で得られた分散体のそれぞれについて、上記と同様の条件でバーコーター No. 14 を用いて PET フィルム上に乾燥時の膜厚が 2 μm の薄膜を形成し、前記と同様に、該薄膜について、波長 250～800 nm の範囲にわたって分光透過率スペクトルを連続測定した。その結果を図 2 に示す。

【0079】

図 2 に示すように、実施例 1 の場合は、紫外線遮蔽領域に当たる波長 250～400 nm での光透過率が低く、近紫外線領域に当たる波長 400 nm でも光透過率が 20 % 以下であったが、微粒子酸化チタンを用いた比較例 3 や微粒子酸化亜鉛を用いた比較例 4 の場合は、波長 400 nm での光透過率が 20 % を越え、近紫外線に対する遮蔽能が低かった

つまり、この図 2 から、単斜晶系微粒子酸化ビスマスは、無機系紫外線遮蔽材料でありながら、これまで無機系紫外線遮蔽材料として汎用されてきた微粒子酸化チタンや微粒子酸化亜鉛とは異なり、近紫外線領域を含む長波長紫外線に対する遮蔽能が優れた分散体を得ることができることがわかる。

【0080】

<紫外線遮蔽用コーティング組成物の調製>

次に、単斜晶系微粒子酸化ビスマスを含む実施例 1 の紫外線遮蔽用分散体を用いて実施例 4 および実施例 5 の紫外線遮蔽用コーティング組成物を調製し、また、市販の単斜晶系酸化ビスマスを含む比較例 2 の紫外線遮蔽用分散体を用いて比較例 5 のコーティング組成物を調製し、さらに微粒子酸化チタンを含む比較例 3 の紫外線遮蔽用分散体を用いて比較例 6 のコーティング組成物を調製し、これらの特性を以下に示すように調べた。

【0081】

実施例 4

実施例 1 で得た単斜晶系微粒子酸化ビスマス含有紫外線遮蔽用分散体に対し $P/B = 4.0$ (酸化ビスマス/展着剤有効成分 = 80/20 : 質量比) となるように、単斜晶系微粒子酸化ビスマス含有紫外線遮蔽剤分散体 100 g に対し、展着剤として、あらかじめ加水分解を行ったシランカップリング剤を 8.45 g、硬化剤として有効成分 1 % 濃度のアルミニウムアセチルアセトナート溶液を 3.8 g 添加して、ハイスピードディスペーサーにて混合攪拌して液状の紫外線遮蔽用コーティング組成物を得た。

【0082】

実施例 5

実施例 1 で得た単斜晶系微粒子酸化ビスマス含有分散体に対し $P/B = 0.25$ (酸化ビスマス/展着剤有効成分 = 20/80 : 質量比) となるように、単斜晶系微粒子酸化ビスマス含有紫外線遮蔽剤分散体 50 g に対し、アクリルメラミン樹脂 86.5 g を添加して、ハイスピードディスペーサーにて混合攪拌して液状の紫外線遮蔽用コーティング組成物を得た。

【0083】

比較例 5

比較例 2 で作製した市販の単斜晶系酸化ビスマス含有分散体を用いた以外は、実施例 4 と同様の操作を行って液状のコーティング組成物を得た。

【0084】

比較例 6

10

20

30

40

50

比較例 3 で作製した微粒子酸化チタン含有分散体を用いた以外は、実施例 4 と同様の操作を行って液状のコーティング組成物を得た。

【0085】

上記実施例 4 ～ 5 および比較例 5 ～ 6 で得たコーティング組成物をガラス板に塗装し、所定の熱処理を行った後、各無機酸化物含有組成物でコーティングされたガラスを得た。

各コーティングガラスの波長 360 nm、400 nm、450 nm、550 nm における光透過率を前記と同様に測定した。その結果を表 3 に示す。

【0086】

【表 3】

	物質	熱処理温度 (°C)	P/B	膜厚 (μm)	光透過率(%)			
					360nm	400nm	450nm	550nm
実施例 4	単斜晶系微粒子酸化ビスマス	120	4.0	2	0	18	80	85
実施例 5	単斜晶系微粒子酸化ビスマス	150	0.25	4	0	20	82	88
比較例 5	単斜晶系酸化ビスマス (市販品)	120	4.0	2	0	3	55	67
比較例 6	微粒子酸化チタン	120	4.0	2	7	62	75	80

【0087】

表 3 から明らかなように、実施例 4～5 の紫外線遮蔽用コーティング組成物は、乾燥膜厚 4 μm 以下で形成した薄膜の光透過率において、波長 400 nm において光透過率が 20 % 以下と遮蔽能が高く、かつ、450 nm 以上において光透過率が 80 % 以上と透過性

10

20

30

40

50

が優れていた。

【0088】

＜コーティング膜の耐候性＞

次に、実施例1中で得た単斜晶系酸化ビスマスを用いて実施例6の紫外線遮蔽用コーティング組成物を調製し、また、比較例3の微粒子酸化チタンを用いて比較例7のコーティング組成物を調製し、これらのコーティング組成物から形成したコーティング膜の耐候性を以下に示すように調べた。

【0089】

実施例6

実施例1で得た単斜晶系酸化ビスマスを用い、湿式粉碎処理条件を以下のように変更して単斜晶系微粒子酸化ビスマス分散体を調製した。

つまり、単斜晶系酸化ビスマス250gと分散剤〔日本ルーブリゾール社製、ソルスパス41000（商品名）〕75g（有効成分として75g）、イソプロピルアルコール675gを2000mlベセル中で攪拌混合して、1kgの混合物を調製した。

【0090】

得られた混合物を、前出のウルトラアペックスミル（商品名、ミル容積170ml、ビーズ充填率60%、ローター周速11.5m/秒、スラリー流量50ml/分）に送液し、循環させて粉碎処理を行った。

粉碎条件としては、第1段階目は、ビーズ径が直径0.1mmのジルコニアビーズを使用し、3時間の循環処理を行い、得られた一次分散体を回収した。第2段階目は、この一次分散体に対して、ビーズ径が直径0.05mmのジルコニアビーズを使用し、3時間の循環処理を行い、単斜晶系微粒子酸化ビスマス分散体を得た。

【0091】

上記単斜晶系微粒子酸化ビスマス分散体50gに対し、アクリルメラミン樹脂47.5gを添加し、ハイスピードディスパーサーにて混合攪拌し、酸化ビスマス固形分/展着剤有効成分=20/40質量比（P/B=0.5）で液状のコーティング組成物を得た。

上記コーティング組成物を、ガラス板上にバーコーターNo.30を用いて塗布を行い、10分間常温で乾燥した後、140℃で30分間焼付けを行った。コーティング膜厚は15μmであった。

【0092】

比較例7

比較例3で用いた微粒子酸化チタンを用いた以外は、実施例6と同様に、分散処理、混合攪拌などを行ってコーティング組成物を調製し、これを実施例6と同様にガラス板上に塗布、焼付けを行った。

【0093】

実施例6および比較例7でそれぞれ形成した各ガラス板上のコーティング膜に対し、促進耐候性キセノンバクロ（1000時間）を行った。

【0094】

表4にバクロ後の色差と20°光沢保持率（20°初期光沢に対する20°暴露後光沢の比率：%）をそれぞれ示す。

なお、バクロ後の色差の値は、バクロによる呈色変化を示しており、その値が小さい程、耐候性に優れたものであることを示す。

また、20°光沢保持率の値は、バクロによる光沢低下を示すものであり、その値が大きい程、耐候性に優れていることを示す。

【0095】

10

20

30

40

【表 4】

	物質	P/B	キセノンバクロ(1000時間後)	
			色差(ΔE)	20° 光沢保持率(%)
実施例 6	単斜晶系微粒子酸化ビスマス	0.5	0.75	82
比較例 7	微粒子酸化チタン	0.5	1.8	41

10

【0096】

表 4 に示すように、単斜晶系微粒子酸化ビスマスを含有する実施例 6 は、微粒子酸化チタンを含有する比較例 7 に比べて色差が小さく、かつ 20° 光沢保持率が大きく、高い耐候性を有していた。

【図面の簡単な説明】

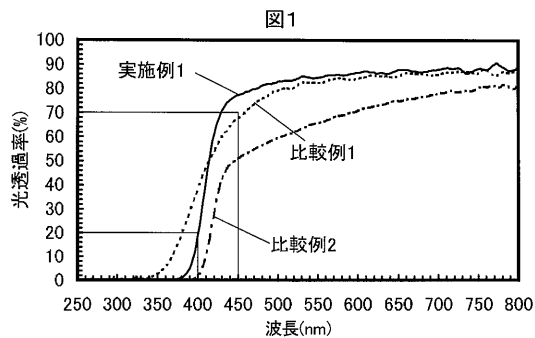
【0097】

【図 1】実施例 1 の紫外線遮蔽用分散体、比較例 1 の分散体および比較例 2 の分散体から形成した薄膜の分光透過率スペクトルを示す図である。

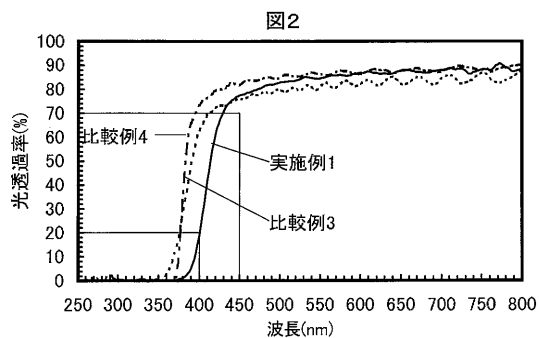
20

【図 2】実施例 1 の紫外線遮蔽用分散体、比較例 3 の分散体および比較例 4 の分散体から形成した薄膜の分光透過率スペクトルを示す図である。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード (参考)
C 0 9 K 3/00 (2006.01) C 0 9 K 3/00 1 0 4 Z

Fターム(参考) 4J038 AA011 CG001 DD001 DG001 HA216 HA441 JC32 KA08 NA17 NA19
PB01 PB05