



BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類 :

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))
- 一 白黒。出願原本にはカラー又はグレースケールの情報が含まれており、PATENTSCOPE からのダウンロードが可能。

---

composed of a crosslinked polymer and a cavity defined by the outer shell, and in which silica particles as first inorganic particles are mutually linked inside the cavity; and second inorganic particles other than the silica particles. The present invention also pertains to: a method for producing such organic inorganic composite particles; and application of such organic inorganic composite particles.

(57) 要約 : 本発明は、可視光及び近赤外光の反射性に優れ、高度な光拡散性及び隠ぺい性を有する有機無機複合粒子、その製造方法及びその用途を提供する。より具体的には、本発明は、架橋ポリマーから構成される外殻と、前記外殻により区画された空洞とを備え、前記空洞の内部に、第一の無機粒子としてのシリカ粒子が互いに連結された多孔質構造体と、シリカ粒子以外の第二の無機粒子とを含み、0.5~100 $\mu$ mの体積平均粒子径を有することを特徴とする有機無機複合粒子、その製造方法及びその用途に関する。

## 明細書

### 発明の名称：有機無機複合粒子、その製造方法及びその用途

#### 技術分野

[0001] 本発明は、有機無機複合粒子、その製造方法及びその用途に関する。詳しくは、本発明の有機無機複合粒子は、特異な形状を有するものであり、その特性を活かした化粧品、塗料組成物、断熱性樹脂組成物、光拡散性樹脂組成物、及び光拡散フィルム等の用途に適している。

本願は、2018年8月9日に出願された日本国特願2018-150712号、2018年8月9日に出願された日本国特願2018-150714号、2019年7月18日に出願された日本国特願2019-132979号、及び2019年7月19日に出願された日本国特願2019-133837号に基づく優先権を主張し、その内容をここに援用する。

#### 背景技術

[0002] 従来、化粧品、塗料組成物、断熱性樹脂組成物、光拡散性樹脂組成物、及び光拡散フィルム等の用途において、触感の改良、ソフトフォーカス効果、艶消し性、及び光拡散性等を付与するために、樹脂粒子、シリカ粒子、ガラス粒子、酸化チタン、酸化アルミニウム、及び炭酸カルシウム等の無機系粒子が、添加剤として使用されている。

具体的な添加剤としては、例えば、中空樹脂粒子が提案されている（特許文献1及び2を参照）。

また、ミクロンサイズの中空粒子合成法を適用し、シリカ前駆体を内包したマイクロカプセル粒子を作製後、ゾルゲル反応を行うことで、単一又は複数個のシリカ粒子を内包したマイクロカプセル粒子を得る方法が提案されている（非特許文献1を参照）。

[0003] しかしながら、特許文献1及び2の中空樹脂粒子及び非特許文献1の単一又は複数個のシリカ粒子を内包したマイクロカプセル粒子は、例えば、内部の空間による光散乱性が十分とはいえず、高度な光拡散性及び隠ぺい性、塗料等の樹脂

組成物に添加した際の優れた可視光及び近赤外光の反射性を得るには不十分であるという課題があった。

そこで、本出願人は、外殻が架橋されたポリマーから構成され、カプセル内部に多孔質構造のシリカを含有してなる有機無機複合粒子であれば、上記課題を解決することができることを報告している（特許文献3を参照）。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0004] 特許文献1：日本国特開2009-237342号公報

特許文献2：国際公開第2014/030754号

特許文献3：国際公開第2017/150423号

### 非特許文献

[0005] 非特許文献1：Polymer Preprint, Japan Vol. 64, No. 2 (2015) 1R11 (ポリマーカプセル内ゾルゲル反応によるシリカ内包マイクロカプセルの作製 鈴木ら)

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献3の有機無機複合粒子は、高い光拡散性を有しているものの、より高い光拡散性を有する有機無機複合粒子を提供することが望まれていた。また、特許文献3では、カプセル内部にシリカ粒子から構成される多孔質構造を形成させるための多孔化剤として、有機溶媒を使用して有機無機複合粒子を製造しているが、当該有機溶媒は、製造時の製造者に与える影響の観点から、できるだけ使用しないことが望ましい。そのため、有機溶媒を使用せずに、有機無機複合粒子の製造方法を提供することが望まれていた。

そこで、本発明は、可視光及び近赤外光の反射性に優れ、高度な光拡散性及び隠ぺい性を有する有機無機複合粒子、その製造方法及びその用途を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0007] 本発明者等は、外殻が架橋されたポリマーから構成され、カプセル内部に多孔質構造のシリカを含有してなる有機無機複合粒子において、カプセル内部にシリカ以外の無機物からなる粒子を更に含有させれば、上記課題を解決できることを見出した。また、本発明者等は、単量体混合物に無機系増粘剤を添加することで、有機溶媒を使用しなくても有機無機複合粒子を製造できることも見出し、本発明に至った。

具体的には、本発明によれば、架橋ポリマーから構成される外殻と、前記外殻により区画された空洞とを備え、前記空洞の内部に、第一の無機粒子としてのシリカ粒子が互いに連結された多孔質構造体と、シリカ粒子以外の第二の無機粒子とを含み、 $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ の体積平均粒子径を有することを特徴とする有機無機複合粒子が提供される。

また、本発明によれば、前記有機無機複合粒子の製造方法であって、ラジカル重合性の単官能単量体100重量部及び架橋性単量体20～150重量部と、シリカ前駆体としてのシリコンアルコキシド60～400重量部と、第二の無機粒子0.1～10重量部とを含む混合物を、ラジカル重合開始剤の存在下、水系媒体中で懸濁重合させることで、架橋ポリマーから構成される外殻と、前記外殻により区画された空洞とを形成する工程と、前記外殻の形成後又は外殻の形成と同時にシリコンアルコキシドをゲル化させることで、前記空洞の内部にシリカ粒子が互いに連結された多孔質構造体を形成する工程とを備えることを特徴とする有機無機複合粒子の製造方法が提供される。

更に、本発明によれば、ラジカル重合性の単官能単量体及び架橋性単量体と、シリカ前駆体としてのシリコンアルコキシドと、無機系増粘剤とを含む混合物を、ラジカル重合開始剤の存在下かつ有機溶媒の非存在下、水系媒体中で懸濁重合させることで、架橋ポリマーから構成される外殻を形成する工程と、前記外殻の形成後又は外殻の形成と同時にシリコンアルコキシドから、前記外殻の内部にシリカ粒子が互いに連結された多孔質構造体を形成する工程とを備えることを特徴とする有機無機複合粒子の製造方法が提供される。

また、本発明によれば、前記有機無機複合粒子を配合した化粧料が提供される。

更に、本発明によれば、前記有機無機複合粒子を配合した塗料組成物が提供さ

れる。

また、本発明によれば、前記有機無機複合粒子を配合した断熱性樹脂組成物が提供される。

更に、本発明によれば、前記有機無機複合粒子を配合した光拡散性樹脂組成物が提供される。

また、本発明によれば、前記有機無機複合粒子を配合した光拡散フィルムが提供される。

## 発明の効果

[0008] 本発明によれば、可視光及び近赤外光の反射性に優れ、高度な光拡散性及び隠ぺい性を奏する有機無機複合粒子、並びに、当該有機無機複合粒子を配合した化粧料、塗料組成物、断熱性樹脂組成物、光拡散性樹脂組成物、及び光拡散フィルムを提供することができる。

[0009] また、以下のいずれかの場合、より優れた光拡散性及び隠ぺい性、近赤外光の反射性という顕著な効果を奏する有機無機複合粒子を提供できる。

(1) 第二の無機粒子が、1.8以上の屈折率を有する。

(2) 第二の無機粒子が、動的光散乱法により測定された $0.001\sim 3\mu\text{m}$ の粒径を有する。

(3) 第一の無機粒子及び第二の無機粒子が、有機無機複合粒子の全重量に対して5～50重量%を有し、空洞に中空構造を与える。

(4) 第二の無機粒子が、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化セリウム、酸化亜鉛、酸化ニオブ、ケイ酸ジルコニウムから選択される粒子である。

[0010] 更に、以下の場合、より優れた光拡散性及び隠ぺい性、近赤外光の反射性という顕著な効果を奏する有機無機複合粒子をより簡便に製造できる。

(1) ゲル化が、外殻により区画された空洞内の酸又は塩基を触媒として行われ、酸又は塩基が、潜在性pH調整剤のエネルギー放射線又は熱による外部刺激により生じ、潜在性pH調整剤が、懸濁重合時の混合物中に潜在性pH調整剤を溶解させることにより空洞内に存在する。

[0011] また、以下のいずれかの場合、可視光及び近赤外光の反射性により優れ、よ

り高度な光拡散性を有する有機無機複合粒子を、有機溶媒を使用することなく、より簡便に製造できる。

- (1) 混合物が、25°Cにおいて、0.90 mPa・s以上の粘度を有する。
- (2) 無機系増粘剤が、無水ケイ酸又は粘土鉱物である。
- (3) シリカ粒子が互いに連結された多孔質構造体が、EDX測定において炭素成分の含有を示す。
- (4) 無機系増粘剤が、無水ケイ酸である疎水性シリカ粒子であり、疎水性シリカ粒子が、15~330 m<sup>2</sup>/gのBET法による比表面積を有する。
- (5) 有機無機複合粒子が、0.5~100 μmの体積平均粒子径を有する。
- (6) 前記多孔質構造体が、有機無機複合粒子の全重量に対して5~50重量%を有する。
- (7) 疎水性シリカ粒子が、混合物100重量部に対し、0.5~100重量部含まれる。
- (8) 混合物が、単官能単量体を100重量部、架橋性単量体を20~150重量部、シリカ前駆体を60~400重量部含む。

## 図面の簡単な説明

[0012] [図1] 実施例1の有機無機複合粒子の表面写真、断面写真、及びSEM-EDSによるマッピング図である。

[図2] 実施例2の有機無機複合粒子の表面写真及び断面写真である。

[図3] 実施例3の有機無機複合粒子の表面写真及び断面写真である。

[図4] 実施例4の有機無機複合粒子の表面写真及び断面写真である。

[図5] 比較例1の有機無機複合粒子の表面写真及び断面写真である。

[図6] 比較例2の有機無機複合粒子の表面写真及び断面写真である。

[図7] 紫外可視近赤外光の反射特性評価における各種粒子を含む塗膜の各波長に対する光反射率を示すグラフである。

[図8] 粒子断面の写真における内部多孔質部分として設定された分析領域の一例を示す図である。

[図9] 実施例5の有機無機複合粒子の表面写真及び断面写真である。

- [図 10] 実施例 6 の有機無機複合粒子の表面写真及び断面写真である。
- [図 11] 実施例 7 の有機無機複合粒子の表面写真及び断面写真である。
- [図 12] 実施例 8 の有機無機複合粒子の表面写真及び断面写真である。
- [図 13] 実施例 10 の有機無機複合粒子の表面写真及び断面写真である。
- [図 14] 実施例 11 の有機無機複合粒子の表面写真及び断面写真である。
- [図 15] 実施例 12 の有機無機複合粒子の表面写真及び断面写真である。
- [図 16] 実施例 14 の有機無機複合粒子の断面写真である。
- [図 17] 実施例 15 の有機無機複合粒子の断面写真である。
- [図 18] 比較例 3 の有機無機複合粒子の表面写真及び断面写真である。
- [図 19] 紫外可視近赤外光の反射特性評価における各種粒子を含む塗膜の各波長に対する光反射率を示すグラフである。

## 発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明について詳細に説明する。なお、本発明は、ここで説明する実施形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で種々の変更をすることができる。

[0014] (有機無機複合粒子)

本発明の有機無機複合粒子（以下、「複合粒子」とも称する）は、架橋ポリマーから構成される外殻を備えている。更に、複合粒子は、外殻により区画された空洞を備えることもある。また、複合粒子は、外殻又は空洞の内部に、シリカ粒子（以下、「第一の無機粒子」とも称する）が互いに連結された多孔質構造体を含んでいる。更に、複合粒子は、外殻又は空洞の内部に、シリカ以外の無機物からなる粒子（以下、「第二の無機粒子」とも称する）を含むこともある。また、複合粒子は、 $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$  の体積平均粒子径を有している。複合粒子を複合微粒子と称することもある。

[0015] (1) 外殻

架橋ポリマーは、外殻を構成できさえすれば、その種類は特に限定されない。架橋ポリマーとしては、ラジカル重合性の単量体に由来するポリマーが挙げられ、具体的には、ビニル基を 1 つ有する単官能単量体と、ビニル基を 2 つ以上有する



架橋性単量体との共重合体が挙げられる。

ビニル基を1つ有する単官能単量体としては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、セチル（メタ）アクリレート等の炭素数1～16のアルキル（メタ）アクリレート；（メタ）アクリロニトリル、ジメチルマレエート、ジメチルフマレート、ジエチルフマレート、エチルフマレート、無水マレイン酸、N-ビニルカルバゾール；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、パラメチルスチレン、ビニルトルエン、クロロスチレン、エチルスチレン、*i*-プロピルスチレン、ジメチルスチレン、ブロモスチレン等のスチレン系単量体等が挙げられる。これらの単官能単量体を単独又は複数を組み合わせて用いることができる。

[0016] ビニル基を2つ以上有する架橋性単量体としては、例えば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート等の多官能アクリルエステル、N, N'-メチレンビス（メタ）アクリルアミド、N, N'-エチレンビス（メタ）アクリルアミド等の多官能アクリルアミド誘導体、ジアリルアミン、テトラアリロキシエタン等の多官能アリル誘導体等、ジビニルベンゼン等の芳香族系ジビニル化合物等が挙げられる。これらの架橋性単量体を単独又は複数組み合わせて用いることができる。

[0017] 架橋性単量体は、単官能単量体100重量部に対して、20重量部以上の割合で外殻に含まれていることが好ましい。架橋性単量体の含有量が20重量部未満の場合、十分な強度を有する外殻が形成されないことがある。含有量は、20～150重量部であることがより好ましく、80～120重量部であることが更に好ましい。

[0018] (2) 多孔質構造体

多孔質構造体は、シリカ粒子が互いに連結された構成を有する。ここで、多孔質構造とは、複数のシリカ粒子の一部が互いに連結し、かつ未連結部において、シリカ粒子間にマクロ多孔としての間隙が形成された構造を意味する。多孔質構造体は、下記諸物性の欄に記載した、空洞の全体積に対する割合の範囲の体積を有することが好ましい。

更に、個々のシリカ粒子は、主として $\text{SiO}_2$ からなる。シリカ粒子は、例えば、シリカ前駆体をゲル化させることで得ることができる。シリカ前駆体としては、同一分子内に1つ以上のケイ素原子とアルコキシ基（例えば、炭素数1～4）を有するシリコンアルコキシドが挙げられる。具体的には、テトラエトキシシラン（TEOS）、テトラメトキシシラン、テトラプロポキシシラン等が挙げられる。また、テトラメトキシシランの部分加水分解オリゴマーであるメチルシリケートオリゴマー（三菱化学社製 商品名；MKCシリケート）、テトラエトキシシランの部分加水分解オリゴマーであるエチルシリケートオリゴマー（多摩化学社製 製品名；シリケート45（5量体）、シリケート48（10量体））、シロキサンオリゴマー等のオリゴマーが挙げられる。これらのシリカ前駆体を単独又は複数を組み合わせて用いることができる。このうち、単官能のシリカ前駆体として、テトラエトキシシランが好ましく、オリゴマーであるシリカ前駆体として、エチルシリケートオリゴマーが好ましい。

多孔質構造体は、優れた光拡散性及び隠ぺい性を複合粒子に付与するために、外殻の内壁に存在することが好ましい。

シリカ前駆体は、単官能単量体100重量部に対して、60～400重量部の割合で混合物中に含まれていることが好ましい。シリカ前駆体の含有量が60重量部未満の場合、十分な光学性能を有する粒子が得られないことがある。含有量が400重量部より多い場合、外殻の構成成分が相対的に減少するため、十分な強度を有する粒子が得られないことがある。含有量は、70～270重量部がより好ましく、80～250重量部であることが更に好ましい。なお、複合粒子中の単官能単量体由来成分とシリカ前駆体由来成分との含有割合は、単官能単量体とシリカ前駆体との前記割合と実質的に一致している。

なお、多孔質構造体は、架橋ポリマー成分を含んでいてもよく、架橋ポリマー成分は、外殻を形成する架橋ポリマー成分であってもよい。

また、多孔質構造体は、SEM-EDXを用いるEDX測定に示される炭素成分を含んでいてもよい。

### [0019] (3) 第二の無機粒子

第二の無機粒子は、シリカ以外の組成を有する無機物からなる粒子であれば、

特に限定されない。第二の無機粒子としては、例えば、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化セリウム、酸化亜鉛、酸化ニオブ、及びケイ酸ジルコニウム等の粒子が挙げられる。酸化チタンは、アルミナ、シリカ等で表面処理されていてもかまわない。これらの第二の無機粒子を単独又は複数組み合わせ用いることができる。

第二の無機粒子は、1.8以上の屈折率を有することが好ましい。屈折率が、1.8未満の場合、十分な光拡散性の向上効果が得られないことがある。屈折率は、2.0～4.0であることがより好ましい。

屈折率が1.8以上の無機粒子としては、例えば、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化セリウム、酸化亜鉛、酸化ニオブ、及びケイ酸ジルコニウム等の粒子が挙げられる。無機粒子は、酸化チタン、酸化ジルコニウム、及び酸化セリウムが好ましい。

屈折率の測定方法は、特に限定されない。例えば、測定方法としては、「セラミックス材料科学入門（応用編）、発行所：内田老鶴園新社、発行日：昭和56年5月25日」の第635～640頁を参照しつつ測定する、公知の方法（例えば、最小偏角法、臨界角法、Vブロック法等）が挙げられる。屈折率は、空気に対する相対屈折率を意味する。測定には、550nmの基準波長を使用できる。

[0020] 第二の無機粒子は、動的光散乱法により測定された0.001～3 $\mu\text{m}$ の粒径を有することが好ましい。粒径が、3 $\mu\text{m}$ より大きい場合、重合中に粒子が沈降し、所望する粒子が得られないことがある。粒径が、0.001 $\mu\text{m}$ 未満の場合、粒子は作製できるものの十分な光反射性能が得られないことがある。粒径は、0.001～1 $\mu\text{m}$ であることがより好ましい。

第二の無機粒子は、複合粒子中での分散性を向上させるために、その表面が、表面処理剤で処理されていてもよい。表面処理としては、例えば、シリコン処理等の撥水処理、シランカップリング処理、及び高分子処理等が挙げられる。

[0021] (4) 第一の無機粒子及び第二の無機粒子の重量

第一の無機粒子及び第二の無機粒子は、複合粒子の全重量に対して5～50重量%を有していることが好ましい。第一の無機粒子及び第二の無機粒子の重量が、5重量%未満の場合、シリカによる多孔質体の形成が不十分となることとなること

がある。重量が、50重量%より多い場合、相対的に外殻の割合が低下し、十分な強度を有さないことがある。これら無機粒子の重量は、10～45重量%であることがより好ましい。

第二の無機粒子は、第一の無機粒子と第二の無機粒子との合計量を100重量部とすると、0.01～5重量部の範囲で複合粒子に含まれていることが好ましい。含有量が、0.01重量部未満の場合、十分な光拡散性の向上効果が得られないことがある。含有量が、5重量部より多い場合、粒子の重合反応がうまく進まないことがある。含有量は、0.05～2.5重量部の範囲であることがより好ましい。

複合粒子中に含まれる第一の無機粒子及び／又は第二の無機粒子の重量は、蛍光X線測定により測定できる。

[0022] (5) 複合粒子の諸物性

[0023] (a) 体積平均粒子径

複合粒子は、0.5～100 $\mu\text{m}$ の体積平均粒子径を有することが好ましい。体積平均粒子径が0.5 $\mu\text{m}$ 未満の場合、微小なカプセル粒子を得ることが困難なことがある。体積平均粒子径が100 $\mu\text{m}$ より大きい場合、カプセル粒子のつぶれにより製造が困難なことがある。用途にもよるが、体積平均粒子径は、3～80 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、5～50 $\mu\text{m}$ であることがより好ましい。

[0024] (b) 見かけ比重

外殻が非多孔質状の場合、複合粒子は、0.3～1.0 $\text{g}/\text{cm}^3$ の見かけ比重を有することが好ましい。見かけ比重が0.3 $\text{g}/\text{cm}^3$ 未満の場合、外殻の樹脂層が薄く、強度が低下することがある。見かけ比重が1.0 $\text{g}/\text{cm}^3$ より大きい場合、内部のシリカからなる多孔質構造体による効果が十分に発揮されないことがある。見かけ比重は0.3～0.9 $\text{g}/\text{cm}^3$ であることが好ましい。

[0025] (c) 外形等

複合粒子の外形は特に限定されないが、できるだけ球状に近いことが好ましい。外殻の厚さは、体積平均粒子径の5～40%であることが好ましい。外殻の厚さが、体積平均粒子径の5%未満の場合、外殻が十分な強度を有さないことがある。外殻の厚さが、体積平均粒子径の40%より大きい場合、内部のシリカ構造

による効果が不十分となることがある。外殻の厚さは、体積平均粒子径の10～30%であることがより好ましい。

外殻は多孔質であってもよい。多孔質であることで、一般的なシリカ多孔質樹脂粒子と比べて、粒子自体の強度の向上が期待でき、崩壊しづらい粒子を提供できる。また、空隙率を向上することも可能である。また、一般的な多孔質樹脂粒子は多量の多孔化剤（溶剤）を使用して多孔質化しており、吸油量の大きな微粒子を得るには多量の多孔化剤を使用する必要がある、生産性が著しく低下する等の課題がある。それに対して本発明の粒子では、多量の多孔化剤を使用することなくマイクロカプセル内部のシリカからなる多孔質構造において空隙率90%を超えることも可能である。多孔質の程度は、吸油量により規定できる。吸油量は、150～500ml/100gであることが好ましい。細孔径、細孔容積等の他の指標により多孔質の程度を規定することも可能である。

[0026] 多孔質構造体は、複合粒子の全重量に対して5～50重量%を有していることが好ましい。多孔質構造体の重量が5%未満の場合、シリカによる多孔質体の形成が不十分となることがある。多孔質構造体の重量が50%より大きい場合、相対的に外殻の割合が低下し、十分な強度を有さないことがある。多孔質構造体の重量は、10～45重量%であることが好ましい。

[0027] （有機無機複合粒子の製造方法）

本発明の第1実施形態による有機無機複合粒子の製造方法は、水性媒体中に乳化分散したシリカ前駆体と、第二の無機粒子と、ラジカル重合性の単量体とを含む混合物中の単量体を懸濁重合させてシリカ前駆体及び第二の無機粒子を内部に含むマイクロカプセルを得る「重合工程」と、マイクロカプセル中のシリカ前駆体をゲル化させることによりシリカ粒子とする「ゲル化工程」とを備える。

[0028] （1）重合工程

重合工程では、まず、シリカ前駆体と、第二の無機粒子と、単量体とを含む混合物を水性媒体中に乳化により分散させる。なお、単量体の使用量と、外殻を構成する単量体由来成分の含有量は、実質的に一致している。

第二の無機粒子は、粒子そのものを水性媒体中に分散させてもよいが、粒子を溶媒に予め分散させた溶液を水性媒体中に分散させてもよい。この溶液には、増

粘剤を添加してもよい。増粘剤としては、例えば、アクリル系増粘剤、ウレタン系増粘剤、ポリエーテル系増粘剤、ポリビニルアルコール類、セルロース誘導体等の有機系増粘剤が挙げられる。無機系増粘剤としては、粘土鉱物が挙げられる。粘土鉱物としては、ベントナイト、モンモリロナイト、サポナイト、バイデライト、ヘクトライト、スチブンスイト、ソーコナイト、ノントロナイト等のスメクタイト系粘土、バーミキュライト、ハロイサイト、膨潤性マイカ、ゼオライト、アタパルジャイト等の天然粘土、もしくは合成粘土が挙げられる。これらは1種のみ含有されていても、2種以上が含有されていてもよい。

乳化分散は、特に限定されず、所望の粒径の複合粒子が得られるように、攪拌速度、攪拌時間等の諸条件を適宜調整しつつ行われる。

[0029] 単量体の重合は、ラジカル重合開始剤の存在下で行われることが好ましい。

ラジカル重合開始剤としては、特に限定されず、例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩類、クメンヒドロパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ジメチルビス(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジメチルビス(tert-ブチルパーオキシ)ヘキシ-3、ビス(tert-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、ビス(tert-ブチルパーオキシ)トリメチルシクロヘキサン、ブチル-ビス(tert-ブチルパーオキシ)バレラート、2-エチルヘキサペルオキシ酸tert-ブチル、ジベンゾイルパーオキシド、パラメンタンヒドロパーオキシド、及びtert-ブチルパーオキシベンゾエート等の有機過酸化物類、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-アミジノプロパン)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]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-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]、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-メチル-N-[1, 1

ービス（ヒドロキシメチル）ー2ーヒドロキシエチル] プロピオンアミド}、2, 2'ーアゾビス [2ーメチルーNー（2ーヒドロキシエチル）プロピオンアミド]、4, 4'ーアゾビス（4ーシアノペンタン酸）、2, 2'ーアゾビスイソブチロニトリル、2, 2'ーアゾビス（2ーメチルーブチロニトリル）、2, 2'ーアゾビス（2ーイソプロピルブチロニトリル）、2, 2'ーアゾビス（2, 3ージメチルブチロニトリル）、2, 2'ーアゾビス（2, 4ージメチルブチロニトリル）、2, 2'ーアゾビス（2ーメチルカプロニトリル）、2, 2'ーアゾビス（2, 3, 3ートリメチルブチロニトリル）、2, 2'ーアゾビス（2, 4, 4ートリメチルバレロニトリル）、2, 2'ーアゾビス（2, 4ージメチルバレロニトリル）、2, 2'ーアゾビス（2, 4ージメチルー4ーエトキシバレロニトリル）、2, 2'ーアゾビス（2, 4ージメチルー4ーnーブトキシバレロニトリル）、2, 2'ーアゾビス（4ーメトキシー2, 4ージメチルバレロニトリル）、2, 2'ーアゾビス [Nー（2ープロペニル）ー2ーメチルプロピオンアミド]、2, 2'ーアゾビス（Nーブチルー2ーメチルプロピオンアミド）、2, 2'ーアゾビス（Nーシクロヘキシルー2ーメチルプロピオンアミド）、1, 1'ーアゾビス（1ーアセトキシー1ーフェニルエタン）、1, 1'ーアゾビス（シクロヘキサンー1ーカルボニトリル）、ジメチルー2, 2'ーアゾビス（2ーメチルプロピネート）、ジメチルー2, 2'ーアゾビスイソブチレート、ジメチルー2, 2'ーアゾビス（2ーメチルプロピネート）、2ー（カルバモイルアゾ）イソブチロニトリル、4, 4'ーアゾビス（4ーシアノバレリン酸）等のアゾ化合物類が挙げられる。これらの重合開始剤を単独又は複数を組み合わせて用いることができる。

[0030] 重合開始剤は、混合物中に、単量体100重量部に対して、0.05~5重量部含まれていることが好ましい。

水性媒体としては、例えば、水、水と水溶性有機溶媒（例えば、メタノール、エタノール等の低級アルコール）との混合物等が挙げられる。

また、重合は、非反応性有機溶剤の存在下で行ってもよい。非反応性有機溶剤としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、デカン、ヘキサデカン、トルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケ

トン、メチルイソブチルケトン、1, 4-ジオキサン、塩化メチル、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素等が挙げられる。これらの非反応性有機溶剤を単独又は複数組み合わせ用いることができる。

非反応性溶媒の添加量は、特に限定されないが、単量体100重量部に対して、0~300重量部である。300重量部を超えると、外殻の形成が不十分となることがある。

本発明において、非多孔性の外殻を有する複合粒子を得るには、単量体100重量部に対し、非反応性有機溶媒を10~50重量部の範囲で用いればよい。用いる溶媒の種類にもよるが50重量部を超えると多孔性の外殻を有する複合粒子が得られやすくなる。

[0031] 更に、重合は、シリコンアルコキシドと比較し、加水分解性の高いチタン、ジルコニウム又はアルミニウムのアルコキシド化合物の存在下で行うことにより、容易にカプセル内に多孔質構造を形成できる。これらアルコキシド化合物を使用する場合、非反応性有機溶媒を使用しなくてもよい。即ち、これら化合物は、シリコンアルコキシドのようなシリカ前駆体よりも加水分解性が高いため、マイクロカプセル内でゲル化し、シリカ前駆体のマイクロカプセル内での移動を抑制して、多孔質化を促進する効果があると本発明者等は考えている。

チタンのアルコキシド化合物としては、例えば、イソプロピルトリオステアロイルチタネート、イソプロピルトリステアロイルチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルトリ（ジオクチルホスフェート）チタネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、イソプロピルトリ（ジオクチルパイロホスフェート）チタネート、イソプロピルトリ（*n*-アミノエチル-アミノエチル）チタネート、テトライソプロピルビス（ジオクチルホスファイト）チタネート、テトラオクチルビス（ジトリデシルホスファイト）チタネート、テトラ（2, 2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル）ビス（ジトリデシル）ホスファイトチタネート、ジクミルフェニルオキシアセテートチタネート、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）オキシアセテートチタネート、



ジイソステアロイルエチレンチタネート、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）エチレンチタネート、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）ジイソプロピルチタネート、テトラメチルオルソチタネート、テトラエチルオルソチタネート、テトラプロピルオルソチタネート、テトライソプロピルテトラエチルオルソチタネート、テトラブチルオルソチタネート、ブチルポリチタネート、テトライソブチルオルソチタネート、2-エチルヘキシルチタネート、ステアリルチタネート、クレシルチタネートモノマー、クレシルチタネートポリマー、ジイソプロポキシ-ビス-（2, 4-ペンタジオネート）チタニウム（IV）、ジイソプロピル-ビス-トリエタノールアミノチタネート、オクチレングリコールチタネート、チタニウムラクテート、アセトアセティックエステルチタネート、ジイソプロポキシビス（8アセチルアセトナト）チタン、ジ-n-ブトキシビス（トリエタノールアルミナト）チタン、ジヒドロキシビス（ラクタト）チタン、チタニウム-イソプロポキシオクチレングリコレート、テトラ-n-ブトキシチタンポリマー、トリー-n-ブトキシチタンモノステアレートポリマー、ブチルチタネートダイマー、チタンアセチルアセトネート、ポリチタンアセチルアセトネート、チタンオクチレングリコレート、チタンラクテートアンモニウム塩、チタンラクテートエチルエステル、チタントリエタノールアミネート、ポリヒドロキシチタンステアレート等が挙げられる。

[0032] ジルコニウムのアルコキシド化合物としては、ジルコニウムブチレート、ジルコニウムアセチルアセトネート、アセチルアセトンジルコニウムブチレート、ジルコニウムラクテート、ステアリン酸ジルコニウムブチレート、テトラ（トリエタノールアミン）ジルコネート、テトライソプロピルジルコネート等が挙げられる。

アルミニウムのアルコキシド化合物としては、例えば、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート、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、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）、アルキルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート（アルキルの炭素数は1~20）、アルミニウムモノアセチルアセトネートビス（エチルアセトアセテート）、アルミニウムトリス（アセチルアセトネート）等が挙げられる。

これらのアルコキシド化合物を単独又は複数を組み合わせて用いることができる。

アルコキシド化合物の添加量は、特に限定されないが、単量体100重量部に対して、10重量部以下である。10重量部を超えると、単量体混合物を水系媒体中に懸濁・乳化する際に十分な液滴の分散安定性を保持できないため、粒子が得られないことがある。

なお、ここで非反応性有機溶媒又はシリコンアルコキシドと比較し、加水分解性の高いチタン、ジルコニウム又はアルミニウムのアルコキシド化合物を添加しない場合や、増粘剤を添加しない場合には、マイクロカプセル内部には単一又は複数個の球状シリカ粒子が生成され、本発明の目的とするマイクロカプセル内部にシリカからなる多孔質構造を有する樹脂粒子を得ることはできない。

[0033] 次に、乳化分散させた混合物は、その中の単量体を重合に付すことで、シリカ前駆体を内部に含むマイクロカプセルとなる。重合は、特に限定されず、混合物に含まれる単量体及び重合開始剤の種類に応じて、重合温度、重合時間等の諸条件を適宜調整しつつ行われる。例えば、重合温度を30～80℃、重合時間を1～20時間とすることができる。

#### [0034] (2) ゲル化工程

ゲル化工程では、乳化液中に存在するマイクロカプセル中のシリカ前駆体が、ゲル化反応によりシリカ粒子となることで複合粒子が得られる。ゲル化反応は、乳化液をアルカリ性（例えば、pH7以上、具体的にはpH10～14）に維持しつつ行うことが好ましい。アルカリ性の維持は、アンモニア水溶液、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の塩基を乳化液に添加することによって行うことができる。塩基の添加量は、シリカ前駆体に対して、1～10当量であることが好ましい。

ゲル化工程は、特に限定されず、シリカ前駆体がゲル化して、シリカ粒子となるために必要な条件（ゲル化のための温度、時間、攪拌速度等）下で行うことができる。例えば、ゲル化温度を30～80℃、ゲル化時間を1～24時間とすることができる。

ゲル化工程は、潜在性pH調整剤の共存下で行ってもよい。潜在性pH調整剤

を共存させることで、乳化液に添加される塩基の量を低減することが可能となる。例えば、塩基としてアンモニアを使用する場合、潜在性pH調整剤を共存させる場合は、アンモニア量を3当量以下（例えば、アンモニア未使用、0.01～3当量）に減らしても、効率よくゲル化を行うことができる。塩基を減らすことができることで、製造時の作業性を向上できるという効果を奏する。潜在性pH調整剤の使用量は、この剤の種類又は製造条件等により変動するが、例えば、シリカ前駆体100重量部に対して、0.01～10重量部であることが好ましい。使用量は、0.1～5重量部であることがより好ましい。

潜在性pH調整剤とは、エネルギー放射線の照射、加熱等の外部刺激により、酸又は塩基を発生する物質が含まれる。エネルギー放射線とは、赤外線、可視光、及び紫外線等が挙げられる。

[0035] 以下に潜在性pH調整剤の具体例を記載する。

(i) 加熱により酸が発生する潜在性pH調整剤（熱酸発生剤）としては、例えば、アリアルジアゾニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、オキソニウム塩、鉄-アレン錯体、芳香族シラノール・アンモニウム錯体、ジアリルヨードニウム塩-ジベンジルオキシ銅、イミダゾール誘導体、ベンジルスルホニウム塩、ヘミアセタールエステル、スルホン酸エステル等が挙げられる。

また、例えば、ジシアンジアミド、シクロヘキシルp-トルエンスルホネート、ジフェニル（メチル）スルホニウムテトラフルオロボラート、4-ヒドロキシフェニルベンジルメチルスルホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボラート、（4-アセトキシフェニル）ベンジルメチルスルホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボラート、4-ヒドロキシフェニルベンジルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-アセトキシフェニルベンジルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスホネート、ジ-tert-ブチルフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスホネート、トリアリールスルホニウムヘキサフルオロホスホネート、ビス（4-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ビス（4-フルオ

ロフェニル) ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、シクロプロピルジフェニルスルホニウムテトラフルオロボラート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホン酸、2-(3, 4-ジメトキシシチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-[2-(フラン-2-イル)ビニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、4-イソプロピル-4'-メチルジフェニルヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボラート、2-[2-(5-メチルフラン-2-イル)ビニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-メトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、4-ニトロベンゼンジアゾニウムテトラフルオロボラート、(4-ニトロフェニル)(フェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムテトラフルオロボラート、トリフェニルスルホニウムブロミド、トリ-p-トリルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリ-p-トリルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(1R, 2S, 5R)-5-メチル-2-(プロパン-2-イル)シクロヘキシル4-メチルベンゼンスルホネート、ビス[4-n-アルキル(C10~13)フェニル]ヨードニウムヘキサフルオロフォスフェート、シクロヘキシル4-メチルベンゼンスルホネート等が挙げられる。

また、市販品を用いてもよい。例えば、三新化学社製「サンエイドSI-60L、SI-100L、SI-150L」、みどり化学社製「TPS」、「DBPI」、ダウケミカル社製「UVI-6990」、チバガイギー社製「イルガキュア261」等が挙げられる。

[0036] (ii) 加熱により塩基が発生する潜在性pH調整剤(熱塩基発生剤)としては、例えば、1, 2-ジイソプロピル-3-[ビス(ジメチルアミノ)メチレン]グアジニウム2-(3-ベンゾイルフェニル)プロピオネート、1, 2-ジシクロヘキシル-4, 4, 5, 5-テトラメチルビグアジニウムn-ブチルトリフェニルボレート、(Z)-{[ビス(ジメチルアミノ)メチリデン]アミノ}-N-シクロヘキシル(シクロヘキシルアミノ)メタンイミニウムテトラキス(3-フルオロフェニル)ボレート、アセトフェノンO-ベンゾイルオキシム、シ

クロヘキシルカルバミン酸 1, 2-ビス (4-メトキシフェニル) - 2-オキソエチル、1, 4-ジヒドロ-2, 6-ジメチル-4- (2-ニトロフェニル) - 3, 5-ピリジンジカルボン酸ジメチル、シクロヘキシルカルバミン酸 2-ニトロベンジル、2- (9-オキソキサンテン-2-イル) プロピオン酸 1, 5, 7-トリアザビシクロ [4. 4. 0] デカ-5-エン 2- (9-オキソキサンテン-2-イル) プロピオン酸 1, 5, 7-トリアザビシクロ [4. 4. 0] デカ-5-エン等が挙げられる。

[0037] (iii) エネルギー放射線の照射により酸が発生する潜在性 pH 調整剤 (光酸発生剤) としては、ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン、2-メチル-2- [ (4-メチルフェニル) スルホニル] -1- [4- (メチルチオ) フェニル] -1-プロパノン、ビス (tert-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (4-メチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、ジフェニル-4-メチルフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニル-2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニウム p-トルエンスルホネート、ジフェニル (4-メトキシフェニル) スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリス (4-メチルフェニル) スルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、(1R, 2S, 5R) -5-メチル-2- (プロパン-2-イル) シクロヘキシル 4-メトキシベンゼンスルホネート、ビス (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ビス (4-フルオロフェニル) ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、シクロプロピルジフェニルスルホニウムテトラフルオロボラート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホン酸、2- (3, 4-ジメトキシスチリル) -4, 6-ビス (トリクロロメチル) -1, 3, 5-トリアジン、2- [2- (フラン-2-イル) ビニル] -4, 6-ビス (トリクロロメチル) -1, 3, 5-トリアジン、4-イソプロピル-4'-メチルジフェニルヨードニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボラート、2- [2- (5-メチルフラン-2-イル) ビニル] -4, 6-ビス (トリクロロメチル) -1, 3, 5-トリアジン、2- (4-メトキシフェニル) -4, 6-ビス (トリクロ

ロメチル) - 1, 3, 5-トリアジン、4-ニトロベンゼンジアゾニウムテトラフルオロボレート、(4-ニトロフェニル)(フェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、トリフェニルスルホニウムブロミド、トリ-p-トリルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリ-p-トリルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート等が挙げられる。

また、市販品を用いてもよい。例えば、三新化学社製「サンエイドSI-60L、SI-100L、SI-150L」、みどり化学社製「BBI-109」、TPS、DBPI、ダウケミカル社製「UVI-6990」、チバガイギー社製「イルガキュア261」等が挙げられる。

[0038] (iv) エネルギー放射線の照射により塩基が発生する潜在性pH調整剤(光塩基発生剤)としては、(Z)-{[ビス(ジメチルアミノ)メチリデン]アミノ}-N-シクロヘキシル(シクロヘキシルアミノ)メタンイミニウムテトラキス(3-フルオロフェニル)ボレート、1,2-ジシクロヘキシル-4,4,5,5-テトラメチルビグアジニウムn-ブチルロリフェニルボレート、1,2-ジイソプロピル-3-[ビス(ジメチルアミノ)メチレン]グアジニウム2-(3-ベンゾイルフェニル)プロピオネート、9-アンスリルメチルN,N-ジエチルカルバメート、(E)-1-ピペリジノ-3-(2-ヒドロキシフェニル)-2-プロペン-1-オン、1-(アントラキノ-2-イル)エチルイミダゾールカルボキシレート、2-ニトロフェニルメチル4-メタクリロイルオキシピペリジノ-1-カルボキシレート、アセトフェノンO-ベンゾイルオキシム、シクロヘキシルカルバミン酸1,2-ビス(4-メトキシフェニル)-2-オキソエチル、1,4-ジヒドロ-2,6-ジメチル-4-(2-ニトロフェニル)-3,5-ピリジンジカルボン酸ジメチル、シクロヘキシルカルバミン酸2-ニトロベンジル、2-(9-オキソキサンテン-2-イル)プロピオン酸、1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカ-5-エン、2-(9-オキソキサンテン-2-イル)プロピオン酸1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカ-5-エン等が挙げられる。

[0039] 潜在性pH調整剤の添加時期は、少なくともゲル化時に外殻により区画され

た空洞内に、当該潜在性pH調整剤が存在していさえすれば、特に限定されない。例えば、懸濁重合時のシリカ前駆体と単量体とを含む混合物中に潜在性pH調整剤を溶解させることにより空洞内に存在させることができる。潜在性pH調整剤を使用する場合は、ゲル化温度を35～180℃、ゲル化時間を0.1～48時間とすることができる。

[0040] (3) その他の工程

ゲル化工程後の複合粒子は、必要に応じて、遠心分離、水洗及び乾燥を経ることで、乳化液から取り出すことができる。

[0041] なお、本発明の第2実施形態による有機無機複合粒子の製造方法は、ラジカル重合性の単官能単量体及び架橋性単量体と、シリカ前駆体としてのシリコンアルコキシドと、無機系増粘剤とを含む混合物を、ラジカル重合開始剤の存在下かつ有機溶媒の非存在下、水系媒体中で懸濁重合させることで、架橋ポリマーから構成される外殻を形成する「外殻形成工程」と、外殻の形成後又は外殻の形成と同時にシリコンアルコキシドから、外殻の内部にシリカ粒子が互いに連結された多孔質構造体を形成する「多孔質構造体形成工程」とを備えている。

[0042] (1) 外殻形成工程

混合物には、ラジカル重合性の単官能単量体及び架橋性単量体と、シリカ前駆体としてのシリコンアルコキシドと、無機系増粘剤とが含まれている。

ラジカル重合性の単官能単量体は、例えば、ビニル基を1つ有する単量体であり、ラジカル重合性の架橋性単量体は、例えば、ビニル基を2つ以上有する単量体である。

ラジカル重合性の単官能単量体としては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、セチル（メタ）アクリレート等の炭素数1～16のアルキル（メタ）アクリレート；（メタ）アクリロニトリル、ジメチルマレエート、ジメチルフマレート、ジエチルフマレート、エチルフマレート、無水マレイン酸、N-ビニルカルバゾール；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、パラメチルスチレン、ビニルトルエン、クロロスチレン、エチルスチレン、*i*-プロピルスチレン、ジメチルスチレン、ブロモスチレン等のスチレン系単量体等が挙げられる。これらの単官能単量体を単独又は複数を組

み合わせて用いることができる。

[0043] ラジカル重合性の架橋性単量体としては、例えば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート等の多官能アクリルエステル、N，N′-メチレンビス（メタ）アクリルアミド、N，N′-エチレンビス（メタ）アクリルアミド等の多官能アクリルアミド誘導体、ジアリルアミン、テトラアリロキシエタン等の多官能アリル誘導体等、ジビニルベンゼン等の芳香族系ジビニル化合物等が挙げられる。これらの架橋性単量体を単独又は複数を組み合わせて用いることができる。

架橋性単量体は、単官能単量体100重量部に対して、20～150重量部の割合で混合物中に含まれていることが好ましい。架橋性単量体の含有量が20重量部未満の場合、十分な強度を有する外殻が形成されないことがある。含有量が150重量部より多い場合、外殻が形成されないことがある。含有量は、80～120重量部であることがより好ましい。

[0044] シリカ前駆体としてのシリコンアルコキシドとしては、同一分子内に1つ以上のケイ素原子とアルコキシ基（例えば、炭素数1～4）を有するシリコンアルコキシドが挙げられる。具体的には、テトラエトキシシラン（TEOS）、テトラメトキシシラン、テトラプロポキシシラン等が挙げられる。また、テトラメトキシシランの部分加水分解オリゴマーであるメチルシリケートオリゴマー（三菱化学社製 商品名；MKCシリケート）、テトラエトキシシランの部分加水分解オリゴマーであるエチルシリケートオリゴマー（多摩化学社製 製品名；シリケート45（5量体）、シリケート48（10量体））、シロキサンオリゴマー等のオリゴマーが挙げられる。これらのシリカ前駆体を単独又は複数を組み合わせて用いることができる。このうち、単官能のシリカ前駆体として、テトラエトキシシランが、オリゴマーであるシリカ前駆体として、エチルシリケートオリゴマーが好ましい。

シリカ前駆体は、単官能単量体100重量部に対して、60～400重量部の割合で混合物中に含まれていることが好ましい。シリカ前駆体の含有量が60重量部未満の場合、十分な光学性能を有する粒子が得られないことがある。含有量



が400重量部より多い場合、外殻の構成成分が相対的に減少するため、十分な強度を有する粒子が得られないことがある。含有量は、70~270重量部がより好ましく、80~250重量部であることが更に好ましい。

[0045] 無機系増粘剤としては、有機溶媒の非存在下で、複合粒子を製造できさえすれば特に限定されない。例えば、混合物の粘度を25℃において、0.90 mPa・s以上に調整可能な無機系増粘剤が好適に使用できる。この粘度範囲の混合物を使用することで、外殻で区画されたマイクロカプセル内のシリカ前駆体の移動を抑制でき、その結果、マイクロカプセル内の多孔質化を促進できる。粘度が0.90 mPa・s未満の場合、この抑制効果が不十分となり、マイクロカプセル内部が多孔質化した粒子を得られないことがある。粘度は、0.9~1000 mPa・sの範囲がより好ましい。

無機系増粘剤としては、無水ケイ酸又は粘土鉱物等が挙げられる。粘土鉱物としては、ベントナイト、モンモリロナイト、サポナイト、バイデライト、ヘクトライト、スチブンサイト、ソーコナイト、ノントロナイト等のスメクタイト系粘土、バーミキュライト、ハロイサイト、膨潤性マイカ、ゼオライト、アタパルジヤイト等の天然粘土、もしくは合成粘土が挙げられる。これらは、マイクロカプセル内のシリコンアルコキシドの粘度を高める効果を有することから、シリカ前駆体の移動を抑制し、マイクロカプセル内の多孔質化を促進し得る。このうち、シリコンアルコキシドへの分散が容易であることから、無水ケイ酸が好ましく、疎水性シリカ粒子がより好ましい。なお、ここでの疎水性は、有機シラン又はシリコンオイル等の疎水化剤によって表面処理がなされたことを意味する。

[0046] 疎水化剤としては、例えば、ヘキサメチルジシラザン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、トリメチルシラン、トリメチルクロロシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルフェニルジクロロシラン、ベンジルジメチルクロロシラン、ブromoメチルジメチルクロロシラン、 $\alpha$ -クロロエチルトリクロロシラン、 $\beta$ -クロロエチルトリクロロシラン、クロロメチルジメチルクロロシラン、トリオルガノシリルメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルメチルアセトキシシラン、ジメチ

ルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、1, 3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1, 3-ジフェニルテトラメチルジシロキサン、ジメチルポリシロキサン、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ヘキサデシルトリエトキシシラン、ヘキサデシルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、1, 6-ビス(トリメトキシシリル)ヘキサン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、加水分解性基含有シロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン等の有機シランジメチルシリコーンオイル、アルキル変性シリコーンオイル(アルキルは、例えば炭素数1~3)、 $\gamma$ -メチルステレン変性シリコーンオイル、クロロフェニルシリコーンオイル、フッ素変性シリコーンオイル、メチル水素シリコーンオイル等のシリコーンオイル等が挙げられる。

[0047] 疎水化剤での表面処理は、特に限定されず、公知の方法をいずれも使用できる。例えば、疎水化剤を媒体に分散又は溶解させた液中へシリカ成分を浸漬し、媒体を除去する方法、この液をシリカ成分に噴霧し、媒体を除去する方法が挙げられる。

また、疎水性シリカ粒子は、 $15\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のBET法による比表面積を有することが好ましい。比表面積が $15\text{ m}^2/\text{g}$ 未満の場合、マイクロカプセル内のシリコンアルコキシドの増粘効果が不十分となり、カプセル内にシリカ多孔質構造を形成できないことがある。比表面積は、 $15\sim 330\text{ m}^2/\text{g}$ であることがより好ましく、 $90\sim 290\text{ m}^2/\text{g}$ であることが更に好ましい。なお、BET法による比表面積は、例えば、DIN66131により測定される。

[0048] 疎水性シリカ粒子としては、EVONIK社から市販されている疎水性フェームドシリカAEROSIL(商品名)シリーズ(例えば、R972、R974、

R104、R106、R202、R208、R805、R812、R812S、R816、R7200、R8200、R9200、R711、RY50、NY50、NY50L、RX50、NAX50、RX200、RX300、R504、NX90S、NX90G、RY300、REA90、REA200、RY51、NA50Y、RA200HS、NA50H、NA130K、NA200Y、NX130、RY200、RY200S、RY200L、R709、R976S等)、旭化成社から市販されている高分散シリカWACKER HDK (商品名) の疎水グレード (例えば、H15、H18、H20、H30等) 等が挙げられる。これらの疎水性シリカ粒子を単独又は複数を組み合わせて用いることができる。

疎水性シリカ粒子は、混合物100重量部に対して、0.5~100重量部の割合で混合物中に含まれていることが好ましい。疎水性シリカ粒子の含有量が0.5重量部未満の場合、マイクロカプセル内のシリコンアルコキシドの増粘効果が不十分となり、カプセル内にシリカ多孔質構造を形成できないことがある。含有量が100重量部より多い場合、マイクロカプセルの形成が不十分となることがある。含有量は、0.5~25重量部がより好ましく2.5~15重量部であることが更に好ましい。

なお、疎水性シリカ粒子は、シリコンアルコキシドに由来するシリカ粒子と混然一体となっていると推測される。

[0049] 外殻形成工程では、まず、シリカ前駆体と単量体と無機系増粘剤とを含む混合物を水性媒体中に乳化により分散させる。なお、単量体の使用量と、外殻を構成する単量体由来成分の含有量は、実質的に一致している。

乳化分散は、特に限定されず、所望の粒径の複合粒子が得られるように、攪拌速度、攪拌時間等の諸条件を適宜調整しつつ行われる。

[0050] 単量体の重合は、ラジカル重合開始剤の存在下かつ有機溶媒の非存在下で行われる。ここでの有機溶媒は、例えば、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、デカン、ヘキサデカン、トルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、塩化メチル、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素等の疎水性有機溶媒である (ここでの疎水性は、25℃における水への溶解度が10g/100g (水) 未満であることを意味する)。

なお、この有機溶媒には、低級アルコール（例えば、メタノール、エタノール等）の水溶性有機溶媒は含まれない（ここでの水溶性は、25℃における水への溶解度が10g/100g（水）以上であることを意味する）。

[0051] 前記ラジカル重合開始剤及び水性媒体は、前記第1実施形態の製造方法と同じ種類及び添加量で用いることができる。

[0052] 更に、重合は、シリコンアルコキシドと比較し、加水分解性の高いチタン、ジルコニウム又はアルミニウムのアルコキシド化合物の存在下で行うことにより、容易にカプセル内にシリカ多孔質構造を形成できる。これら化合物は、シリコンアルコキシドのようなシリカ前駆体よりも加水分解性が高いため、マイクロカプセル内でゲル化し、シリカ前駆体のカプセル内での移動を抑制して、多孔質化を促進する効果があると本発明者等は考えている。

[0053] チタンのアルコキシド化合物、ジルコニウムのアルコキシド化合物、及びアルミニウムのアルコキシド化合物等のアルコキシド化合物は、前記第1実施形態の製造方法と同じ種類及び添加量で用いることができる。

[0054] 次に、乳化分散させた混合物は、その中の単量体を重合に付すことで、シリカ前駆体を内部に含むマイクロカプセルとなる。重合は、特に限定されず、混合物に含まれる単量体及び重合開始剤の種類に応じて、重合温度、重合時間等の諸条件を適宜調整しつつ行われる。例えば、重合温度を30～80℃、重合時間を1～20時間とすることができる。

[0055] (2) 多孔質構造体形成工程

多孔質構造体形成工程は、前記第1実施形態の製造方法における「(2) ゲル化工程」と実質的に同様に行うことから、ここでは説明を省略する。

[0056] (3) その他の工程

多孔質構造体形成工程後の複合粒子は、必要に応じて、遠心分離、水洗及び乾燥を経ることで、乳化液から取り出すことができる。

[0057] (用途)

複合粒子は、化粧品、塗料組成物、断熱性樹脂組成物、光拡散性樹脂組成物、及び光拡散フィルム等の用途として使用することができる。

(1) 化粧品

化粧品は、複合粒子を1～40重量%の範囲で含んでいることが好ましい。

化粧品としては、石鹼、ボディシャンプー、洗顔クリーム、スクラブ洗顔料等の洗浄用化粧品、化粧水、クリーム、乳液、パック類、おしろい類、ファンデーション、口紅、リップクリーム、頬紅、眉目化粧品、マニキュア化粧品、洗髪用化粧品、染毛料、整髪料、芳香性化粧品、歯磨き、浴用剤、制汗剤、日焼け止め製品、サンタン製品、ボディーパウダー、ベビーパウダー等のボディー用化粧品、ひげ剃り用クリーム、プレシェーブローション、アフターシェーブローション、ボディーローション等のローション等が挙げられる。

[0058] また、本発明の効果を損なわない範囲で、化粧品に一般に用いられている成分を目的に応じて配合できる。そのような成分として、例えば、水、低級アルコール、油脂及びロウ類、炭化水素、高級脂肪酸、高級アルコール、ステロール、脂肪酸エステル、金属石鹼、保湿剤、界面活性剤、高分子化合物、色材原料、香料、防腐・殺菌剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、特殊配合成分が挙げられる。

油脂及びロウ類としてはアボガド油、アーモンド油、オリーブ油、カカオ脂、牛脂、ゴマ油、小麦胚芽油、サフラワー油、シアバター、タートル油、椿油、パーシク油、ひまし油、ブドウ油、マカダミアナッツ油、ミンク油、卵黄油、モクロウ、ヤシ油、ローズヒップ油、硬化油、シリコーン油、オレンジラフィー油、カルナバロウ、キャンデリラロウ、鯨ロウ、ホホバ油、モンタンロウ、ミツロウ、ラノリン等が挙げられる。

炭化水素としては、流動パラフィン、ワセリン、パラフィン、セレシン、マイクロクリスタリンワックス、スクワラン等が挙げられる。高級脂肪酸としては、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、ベヘニン酸、ウンデシレン酸、オキシステアリン酸、リノール酸、ラノリン脂肪酸、合成脂肪酸が挙げられる。

[0059] 高級アルコールとしては、ラウリルアルコール、セチルアルコール、セトステアリルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、ベヘニルアルコール、ラノリンアルコール、水素添加ラノリンアルコール、ヘキシルデカノール、オクチルデカノール、イソステアリルアルコール、ホホバアルコール、デシルテトラデカノール等が挙げられる。

ステロールとしては、コレステロール、ジヒドロコレステロール、フィトコレステロール等が挙げられる。

脂肪酸エステルとしては、リノール酸エチル、ミリスチン酸イソプロピル、ラウリン脂肪酸イソプロピル、ラウリン酸ヘキシル、ミリスチン酸ミリスチル、ミリスチン酸セチル、ミリスチン酸オクチルドデシル、オレイン酸デシル、オレイン酸オクチルドデシル、ジメチルオクタノ酸ヘキサデシル、イソオクタノ酸セチル、パルミチン酸デシル、トリミリスチン酸グリセリン、トリ（カプリル・カプリン酸）グリセリン、ジオレイン酸プロピレングリコール、トリスステアリン酸グリセリン、トリスオクタノ酸グリセリン、乳酸セチル、乳酸ミリスチル、リンゴ酸ジステアリル又はイステアリン酸コレステリル、12-ヒドロキシステアリン酸コレステリル等の環状アルコール脂肪酸エステル等が挙げられる。

[0060] 金属石鹼としては、ラウリン酸亜鉛、ミリスチン酸亜鉛、ミリスチン酸マグネシウム、パルミチン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ウンデシレン酸亜鉛等が挙げられる。

保湿剤としては、グリセリン、プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、ポリエチレングリコール、d-1-ピロリドンカルボン酸ナトリウム、乳酸ナトリウム、ソルビトール、ヒアルロン酸ナトリウム、ポリグリセリン、キシリット、マルチトール等が挙げられる。

界面活性剤としては、高級脂肪酸石鹼、高級アルコール硫酸エステル、N-アシルグルタミン酸塩、リン酸エステル塩等のアニオン性界面活性剤、アミン塩、第4級アンモニウム塩等のカチオン性界面活性剤、ベタイン型、アミノ酸型、イミダゾリン型、レシチン等の両性界面活性剤、脂肪酸モノグリセリド、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、蔗糖脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、酸化エチレン縮合物等の非イオン性界面活性剤が挙げられる。

[0061] 高分子化合物としては、アラビアゴム、トラガントガム、グアーガム、ローカストビーンガム、カラヤガム、アイリスモス、クインスシード、ゼラチン、セラック、ロジン、カゼイン等の天然高分子化合物、カルボキシメチルセルロース

ナトリウム、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、アルギン酸ナトリウム、エステルガム、ニトロセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、結晶セルロース等の半合成高分子化合物、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸ナトリウム、カルボキシビニルポリマー、ポリビニルメチルエーテル、ポリアミド樹脂、シリコーン油、ナイロン粒子、ポリメタクリル酸メチル粒子、架橋ポリスチレン粒子、シリコン粒子、ウレタン粒子、ポリエチレン粒子、シリカ粒子等の樹脂粒子等の合成高分子化合物が挙げられる。

[0062] 色材原料としては、酸化鉄、群青、コンジョウ、酸化クロム、水酸化クロム、カーボンブラック、マンガンバイオレット、酸化チタン、酸化亜鉛、タルク、カオリン、マイカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、雲母、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸バリウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、シリカ、ゼオライト、硫酸バリウム、焼成硫酸カルシウム（焼セッコウ）、リン酸カルシウム、ヒドロキシアパタイト、セラミックパウダー等の無機顔料、アゾ系、ニトロ系、ニトロソ系、キサンテン系、キノリン系、アントラキノリン系、インジゴ系、トリフェニルメタン系、フタロシアニン系、ピレン系等のタール色素が挙げられる。

[0063] ここで、前記高分子化合物又は色材原料等の粉体原料については、予め表面処理が施されていてもよい。表面処理方法としては従来公知の表面処理技術が利用できる。例えば、炭化水素油、エステル油、ラノリン等による油剤処理、ジメチルポリシロキサン、メチルヒドロジェンポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン等によるシリコーン処理、パーフルオロアルキル基含有エステル、パーフルオロアルキルシラン、パーフルオロポリエーテル、パーフルオロアルキル基を有する重合体等によるフッ素化合物処理、3-メタクリロキシ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等によるシランカップリング剤処理、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリス（ジオクチルパイロホスフェート）チタネート等によるチタンカップリング剤処理、金属石鹼処理、アシルグルタミン酸等によるアミノ酸処理、水添卵黄レシチン等によるレシチン処理、コラーゲン処理、ポリエチレン処理、保湿性処理、無機化合物処理、メカノケミカル処理等の処理方法が挙げられる。

[0064] 香料としては、ラベンダー油、ペパーミント油、ライム油等の天然香料、エチルフェニルアセテート、ゲラニオール、p e r t - ブチルシクロヘキシルアセテート等の合成香料が挙げられる。防腐・殺菌剤としては、メチルパラベン、エチルパラベン、プロピルパラベン、ベンザルコニウム、ベンゼトニウム等が挙げられる。

酸化防止剤としては、ジブチルヒドロキシトルエン、ブチルヒドロキシアニソール、没食子酸プロピル、トコフェロール等が挙げられる。紫外線吸収剤としては、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化セリウム、酸化鉄、酸化ジルコニウム等の無機系吸収剤、安息香酸系、パラミノ安息香酸系、アントラニリック酸系、サルチル酸系、桂皮酸系、ベンゾフェノン系、ジベンゾイルメタン系等の有機系吸収剤が挙げられる。

[0065] 特殊配合成分としては、エストラジオール、エストロン、エチニルエストラジオール、コルチゾン、ヒドロコルチゾン、プレドニゾン等のホルモン類、ビタミンA、ビタミンB、ビタミンC、ビタミンE等のビタミン類、クエン酸、酒石酸、乳酸、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム・カリウム、アラントインクロルヒドロキシアルミニウム、パラフェノールスルホン酸亜鉛、硫酸亜鉛等の皮膚収斂剤、カンタリスチンキ、トウガラシチンキ、ショウキョウチンキ、センブリエキス、ニンニクエキス、ヒノキチオール、塩化カルプロニウム、ペンタデカン酸グリセリド、ビタミンE、エストロゲン、感光素等の発毛促進剤、リン酸-L-アスコルビン酸マグネシウム、コウジ酸等の美白剤等が挙げられる。

[0066] (2) 塗料、断熱性、及び光拡散性の組成物

これら組成物は、必要に応じて、バインダー樹脂、UV硬化性樹脂、溶剤等が含まれる。バインダー樹脂としては、有機溶媒又は水に可溶性樹脂もしくは水中に分散できるエマルジョン型の水性樹脂を使用できる。

バインダー樹脂又はUV硬化性樹脂及び複合粒子の添加量は、形成される塗膜の膜厚、複合粒子の平均粒子径及び塗装方法によっても異なる。複合粒子の添加量は、バインダー樹脂（エマルジョン型の水性樹脂を使用する場合は固形分）と複合粒子との合計に対して5～50重量%が好ましい。より好ましい含有量は10～50重量%であり、更に好ましい含有量は20～40重量%である。



バインダー樹脂としては、アクリル樹脂、アルキド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、塩素化ポリオレフィン樹脂、アモルファスポリオレフィン樹脂、アクリルシリコン樹脂、アクリルウレタン樹脂、フッ素系樹脂等が挙げられ、UV硬化性樹脂としては多価アルコール多官能（メタ）アクリレート等のような多官能（メタ）アクリレート樹脂；ジイソシアネート、多価アルコール、及びヒドロキシ基を有する（メタ）アクリル酸エステル等から合成されるような多官能ウレタンアクリレート樹脂等が挙げられる。

[0067] UV硬化性樹脂としては、多官能（メタ）アクリレート樹脂が好ましく、1分子中に3個以上の（メタ）アクリロイル基を有する多価アルコール多官能（メタ）アクリレート樹脂がより好ましい。1分子中に3個以上の（メタ）アクリロイル基を有する多価アルコール多官能（メタ）アクリレート樹脂としては、具体的には、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、1, 2, 4-シクロヘキサントトラ（メタ）アクリレート、ペンタグリセロールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、トリペンタエリスリトールトリアクリレート、トリペンタエリスリトールヘキサアクリレート等が挙げられ、単独で用いられても二種以上が併用されてもよい。

[0068] UV硬化性樹脂を用いる場合には、通常、光重合開始剤が併用される。光重合開始剤は、特に限定されない。

光重合開始剤としては、例えば、アセトフェノン類、ベンゾイン類、ベンゾフェノン類、ホスフィンオキシド類、ケタール類、 $\alpha$ -ヒドロキシアルキルフェノン類、 $\alpha$ -アミノアルキルフェノン、アントラキノン類、チオキサントン類、アゾ化合物、過酸化物類（日本国特開2001-139663号公報等を参照）、2, 3-ジアルキルジオン化合物類、ジスルフィド化合物類、フルオロアミン化合物類、芳香族スルホニウム類、オニウム塩類、ボレート塩、活性ハロゲン化合物、 $\alpha$ -アシルオキシムエステル等が挙げられる。

これらバインダー樹脂又はUV硬化性樹脂は、塗装される基材への塗料の密着性又は使用される環境等によって適宜選択され得る。

[0069] 溶剤としては、特に限定されないが、バインダー樹脂又はUV硬化性樹脂を溶解又は分散できる溶剤を使用することが好ましい。例えば、油系塗料であれば、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤；ジオキサン、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル等のエーテル系溶剤等が挙げられる。水系塗料であれば、水、アルコール類等が使用できる。これら溶剤は、単独で使用してもよく、2種以上混合して使用してもよい。コーティング材料中の溶剤含有量は、組成物全量に対し、通常20～60重量%程度である。

[0070] 組成物には、必要に応じて、公知の塗面調整剤、流動性調整剤、紫外線吸収剤、光安定剤、硬化触媒、体質顔料、着色顔料、金属顔料、マイカ粉顔料、染料等が含まれていてもよい。

組成物を使用した塗膜の形成方法は、特に限定されず、公知の方法をいずれも使用できる。例えば、スプレー塗装法、ロール塗装法、ハケ塗り法等の方法、及び薄層としてフィルム等基材にコーティングするにはコーティングリバースロールコート法、グラビアコート法、ダイコート法、コンマコート法、スプレーコート法が挙げられる。組成物は、必要に応じて粘度を調整するために、希釈してもよい。希釈剤としては、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤；ジオキサン、エチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル系溶剤；水；アルコール系溶剤等が挙げられる。これら希釈剤は、単独で使用してもよく、2種以上混合して使用してもよい。

基材等の任意の塗工面に塗工して塗工膜を作製し、この塗工膜を乾燥させた後、必要に応じて塗工膜を硬化させることによって、塗膜を形成できる。なお、塗料組成物を使用した塗膜は各種基材にコーティングして使用され、金属、木材、ガラス、プラスチック等特に限定されない。また、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリカーボネート（PC）、アクリル等の透明基材にコーティング

して用いることもできる。

#### [0071] (3) 光拡散フィルム

光拡散フィルムは、ガラス、ポリカーボネート（PC）、アクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート（PET）、トリアセチルセルロース（TAC）等のプラスチックシート、プラスチックフィルム、プラスチックレンズ、プラスチックパネル等の基材、陰極線管、蛍光表示管、液晶表示板等の基材の表面に前記の光拡散性組成物による光拡散層を形成したものである。用途によって異なるが、被膜が単独であるいは基材上に保護膜、ハードコート膜、平坦化膜、高屈折率膜、絶縁膜、導電性樹脂膜、導電性金属粒子膜、導電性金属酸化物粒子膜、その他必要に応じて用いるプライマー膜等と組み合わせて形成されている。なお、組み合わせて用いる場合、光拡散層が必ずしも最外表面に形成されている必要はない。

## 実施例

[0072] 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。まず、実施例中の測定方法について説明する。

#### [0073] (体積平均粒子径の測定)

複合粒子の体積平均粒子径は、コールターMultisizer<sup>TM</sup>3（ベックマン・コールター社製測定装置）により測定した。測定は、ベックマン・コールター社発行のMultisizer<sup>TM</sup>3ユーザーズマニュアルに従って校正されたアパチャーを用いて実施した。

なお、測定に用いるアパチャーの選択は、測定する粒子の想定体積平均粒子径が $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下の場合には $50\mu\text{m}$ のサイズを有するアパチャーを選択し、測定する粒子の想定体積平均粒子径が $10\mu\text{m}$ より大きく $30\mu\text{m}$ 以下の場合には $100\mu\text{m}$ のサイズを有するアパチャーを選択し、粒子の想定体積平均粒子径が $30\mu\text{m}$ より大きく $90\mu\text{m}$ 以下の場合には $280\mu\text{m}$ のサイズを有するアパチャーを選択し、粒子の想定体積平均粒子径が $90\mu\text{m}$ より大きく $150\mu\text{m}$ 以下の場合には $400\mu\text{m}$ のサイズを有するアパチャーを選択する等、適宜行った。測定後の体積平均粒子径が想定体積平均粒子径と異なった場合は、適正なサイズを有するアパチャーに変更して、再度測定を行った。

[0074] また、 $50\mu\text{m}$ のサイズを有するアパチャーを選択した場合、Current (アパチャー電流) は $-800$ 、Gain (ゲイン) は4と設定し、 $100\mu\text{m}$ のサイズを有するアパチャーを選択した場合、Current (アパチャー電流) は $-1600$ 、Gain (ゲイン) は2と設定し、 $280\mu\text{m}$ 及び $400\mu\text{m}$ のサイズを有するアパチャーを選択した場合、Current (アパチャー電流) は $-3200$ 、Gain (ゲイン) は1と設定した。

測定用試料としては、重合体粒子 $0.1\text{g}$ を $0.1$ 重量%ノニオン性界面活性剤水溶液 $10\text{mL}$ 中にタッチミキサー (ヤマト科学社製、「TOUCHMIXER MT-31」) 及び超音波洗浄器 (ヴェルヴォクリア社製、「ULTRASONIC CLEANER VS-150」) を用いて分散させ、分散液としたものを使用した。測定中はビーカー内を気泡が入らない程度に緩く攪拌しておき、粒子を $10$ 万個測定した時点で測定を終了した。粒子の体積平均粒子径は、 $10$ 万個の粒子の体積基準の粒度分布における算術平均とした。

[0075] (複合粒子中の無機成分量の測定)

測定対象の複合粒子 $1.0\text{g}$ を計量した後、計量した複合粒子を $750^\circ\text{C}$ で $30$ 分間、電気炉内で焼失させて、残った残渣の重量 (g) を測定した。そして、測定した残渣の重量 (g) を、測定前の複合粒子の重量 ( $1.0\text{g}$ ) で除し、百分率換算して、複合粒子の強熱残分 (重量%) を得た。

[0076] (複合粒子中の多孔質構造体の重量)

測定対象の複合粒子 $1.0\text{g}$ を計量した後、計量した複合粒子を $750^\circ\text{C}$ で $30$ 分間、電気炉内で焼失させて、残った残渣の重量 (g) を測定した。そして、測定した残渣の重量 (g) を、測定前の複合粒子の重量 ( $1.0\text{g}$ ) で除し、百分率換算して、複合粒子の強熱残分 (重量%) を得た。得られた強熱残分 (重量%) は、複合粒子中の多孔質構造体の含有量を表した。

[0077] (内部多孔質構造中の炭素原子量の測定)

複合粒子を光硬化性樹脂D-800 (日本電子社製) と混合し、光照射することで硬化物を得た。その後、硬化物を液体窒素に $5$ 分間浸けてから割断し、断面を上に向けた状態で試料台にカーボンテープで貼り付けた。日立ハイテクノロジー社製「イオンスパッタE-1045型」スパッタ装置を用いて白金蒸着処理

(15 mV、240 秒、6.0 Pa、ターゲット～試料表面間距離 30 mm) を行った。次いで、日立ハイテクノロジーズ社製「Regulus 8230」走査電子顕微鏡の二次電子検出器を用いて、試料中の粒子断面を撮影した(粒子断面写真の倍率 5000 倍)。なお、観察時の加速電圧は 10 kV とした。

粒子断面観察において、日立ハイテクノロジーズ社製「Regulus 8230」に備え付けたオックスフォードインストゥルメンツ社製「X-Max N150」を用いて元素分析を行った。粒子断面における内部多孔質部分を分析領域として任意設定し、分析領域中の炭素原子の原子数濃度(%)、及びケイ素原子の原子数濃度(%)を測定した。なお、炭素原子の原子数濃度(%)、及びケイ素原子の原子数濃度(%)は、観測された原子から炭素原子とケイ素原子以外を除外し、炭素原子の原子数濃度(%)とケイ素原子の原子数濃度(%)の合計が 100%となるようオックスフォードインストゥルメンツ社製「X-Max N150」に付属するソフトを用いて再解析を行った数値とした。なお、分析時の加速電圧は 10 kV とした。また、イメージスキャンの設定における解像度は 1024、デュエルタイムは 5  $\mu$ s、入力信号は SE とした。加えて、EDS 収集スペクトル設定におけるエネルギー範囲、チャンネル数及び収集モードはオート設定、プロセスタイムは 6 に設定した。

粒子断面の写真における、内部多孔質部分として設定された分析領域の一例を図 8 に示した。図 8 中のスペクトル 19 と記載されている白枠内を分析領域とした。白枠内の炭素原子の原子数濃度(%)とケイ素原子の原子数濃度(%)を、内部多孔質構造中の炭素原子の原子数濃度(%)とケイ素原子の原子数濃度(%)とした。

[0078] (混合液の密度)

25 °C 恒温槽にて温度調整した混合液を 25 mL ピクノメーターに加えた。加えた混合液の重量(g)をピクノメーターの容量(mL)で割ることで混合液の密度を求めた。

[0079] (混合液の粘度)

25 °C 恒温槽にて温度調整した混合液の粘度を音叉型振動式粘度計 SV-10 (エー・アンド・ディ社製)を用いて測定した。装置上の粘度表示値(単位:m

$\text{Pa} \cdot \text{s} \times \text{g} / \text{cm}^3$ ) を、上記算出した混合液の密度で割ることで混合液の粘度 (単位:  $\text{mPa} \cdot \text{s}$ ) を求めた。

[0080] (粒子表面観察)

試料を切り出し、試料台に導電性テープを貼り付け、その上に試料を搭載した。メイワフォーシス社製「オスミウムコータ Neoc-Pro」コーティング装置を用いて、粒子の表面処理 (10 Pa, 5 mA, 10 秒) を行った。次いで、試料を日立ハイテクノロジーズ社製「SU1510」走査電子顕微鏡の二次電子検出器を用いて、粒子表面外観を撮影した。

[0081] (粒子断面観察)

洗浄工程後、100°Cで乾燥した粒子を光硬化性樹脂D-800 (日本電子社製) と混合し、紫外光を照射することで硬化物を得た。その後、硬化物をニッパで裁断し、断面部分をカッターを用いて平滑に加工し、オスミウムコーティング装置 (メイワフォーシス社製「オスミウムコータ Neoc-Pro」) を用いて、表面処理 (10 Pa, 5 mA, 10 秒) を行った。次いで、試料を日立ハイテクノロジーズ社製「SU1510」走査電子顕微鏡の二次電子検出器を用いて、粒子断面を撮影した。

ここで、試料の断面部をSEM-EDS (Scanning Electron Microscope Energy Dispersive X-ray Spectrometry) にて、元素マッピングを行い、空洞内部にシリカ及び酸化チタンが存在するか否かを判別した。具体的には、SEM (日立ハイテクノロジーズ社製「S3400N」) とEDS (HORIBA社製「EMAX Evolution X-Max」) を用いて、加速電圧15KV、10フレーム (800 秒) の取り込みを行い、ケイ素の $K\alpha$ 線とチタンの $K\alpha$ 線にて元素マップを取得した。

[0082] (第二の無機粒子の粒子径)

第二の無機粒子の粒子径は、動的光散乱法あるいは光子相関法と呼ばれる方法を利用して測定した平均粒子径とした。即ち、25°Cにおいて、0.1体積%に調製した無機粒子の有機溶媒の分散液にレーザー光を照射し、無機粒子から散乱される散乱光強度をマイクロ秒単位の時間変化で測定した。検出された無機粒子

に起因する散乱強度分布を正規分布に当てはめ、キュムラント解析法によりZ平均粒子径を算出した。この平均粒子径は、市販のデータ解析ソフトが搭載された測定装置で簡便に測定可能であり、自動的に解析できた。本実施例では、マルバーン社（スペクトリス社）製の粒子径測定装置「ゼータサイザーナノZS」を用いて測定した。

[0083]（酸化チタンの表面処理方法）

ステンレス製混合タンクに、トルエン31g、有機系分散剤としてリン酸系分散剤5.0gを秤量し、投入して、混合機で5分間攪拌した。続いて、無機粒子としての酸化チタン60gを追加投入し、更に、混合機で30分間攪拌した。これを溶液（A）とした。前記溶液（A）を、粒径1.5mmのジルコニアビーズを満たしたビーズミル容器に移し入れ、ミル内を60分間攪拌して、無機粒子の分散を行なった。次に、分散体の粘度調整のため、ベントナイトを3.0g投入し、攪拌と分散を行い、酸化チタンのトルエン溶液（X）（酸化チタン含量60.6%、固形分68.7%）を得た。酸化チタンのZ平均粒子径は、780nmであった。

[0084]（実施例1）

単官能単量体としてのメチルメタクリレート（MMA）100g、架橋性単量体としてのエチレングリコールジメタクリレート（EGDMA）100g、シリカ前駆体としてのテトラエトキシシラン（TEOS）160g、熱酸発生剤としての（1R, 2S, 5R）-5-メチル-2-（プロパン-2-イル）シクロヘキシル4-メチルベンゼンスルホネート（和光純薬工業社製：製品名WPA6-699）1g、非反応性有機溶剤としてのトルエン39.75g、重合開始剤としての2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）（和光純薬工業社製；製品名V-65）2.0g、第二の無機粒子としての酸化チタン粒子のトルエン溶液（X）0.77gを混合・溶解して、混合物を調製した。得られた混合物を1.7重量%の濃度に調製したポリビニルアルコール（PVA）（日本合成化学社製；製品名ゴーセノールGL-5）水溶液1200gに混合した。

得られた混合液を2Lビーカーに投入し、ホモジナイザー（セントラル科学貿易社製；製品名ポリトロンホモジナイザーPT10-35GT）を用いて、回

転数5000rpmにて6分間乳化・分散処理を行った。得られた乳化液を2Lのステンレス製オートクレーブに投入し、直径8cmのタービン状攪拌翼にて250rpmにて攪拌しながら、50°Cの温度にて4時間の重合を行い、シリカ前駆体としてのTEOSと酸化チタンを内部に含むマイクロカプセルを得た。その後、105°Cの条件下にて2時間攪拌することで、マイクロカプセル内のTEOSのゲル化反応の進行により、複合粒子を得た。

水洗を繰り返し、精製を行った後、100°Cにて真空オーブンで一晩乾燥させた。得られた複合粒子の表面写真を図1(a)に、断面写真を図1(b)に示す。単官能単量体及び架橋性単量体からなる外郭が形成されており、また、その内部にはシリカ粒子が互いに連結された多孔質構造体を形成されていることが確認できた。また、体積平均粒子径は、10.0 $\mu$ mであり、複合粒子中の無機成分量は17.9重量%であった。

SEM-EDSによる、金属元素マッピング図を図1(c)～(e)に示す。図1(c)は断面写真であり、図1(d)はケイ素の存在を示す図であり、図1(e)はチタンの存在を示す図である。これら写真から、複合粒子中のケイ素とチタンの存在を確認できた。

#### [0085] (実施例2)

第二の無機粒子としての酸化チタン粒子のトルエン溶液(X)を3.85g、非反応性有機溶媒のトルエンを38.76gとしたこと以外は、実施例1と同様にして複合粒子を得た。得られた複合粒子の表面写真を図2(a)に、断面写真を図2(b)に示す。単官能単量体及び架橋性単量体からなる外郭が形成されており、また、その内部にはシリカ粒子が互いに連結された多孔質構造体を形成されていることが確認できた。また、体積平均粒子径は10.4 $\mu$ mであり、複合粒子中の無機成分量は7.5重量%であった。

#### [0086] (実施例3)

第二の無機成分粒子としての酸化ジルコニウム粒子のメタノール分散液を1.54g(堺化学社製;製品名SZR-M、ジルコニア含有量30重量%、粒子径:3nm)、非反応性有機溶媒としてのトルエンを38.9gとしたこと以外は、実施例1と同様にして複合粒子を得た。得られた複合粒子の表面写真を図3(a)



に、断面写真を図3(b)に示す。単官能単量体及び架橋性単量体からなる外郭が形成されており、また、その内部にはシリカ粒子が互いに連結された多孔質構造体を形成されていることが確認できた。また、体積平均粒子径は $11.4\mu\text{m}$ であり、複合粒子中の無機分量は $16.8$ 重量%であった。

[0087] (実施例4)

第二の無機成分粒子としての酸化セリウムを $0.46\text{g}$ (アイテック社製; 製品名セリアナノ粒子粉末、粒子径: $10\text{nm}$ )、表面処理剤としてのアセトアルコキシアルミニウムジイソプロピオネート(味の素ファインテクノ社製、製品名プレナクトALM)を、 $0.046\text{g}$ 、非反応性有機溶媒としてのトルエンを $40\text{g}$ としたこと以外は、実施例1と同様にして複合粒子を得た。得られた複合粒子の表面写真を図4(a)に、断面写真を図4(b)に示す。単官能単量体及び架橋性単量体からなる外郭が形成されており、また、その内部にはシリカ粒子が互いに連結された多孔質構造体を形成されていることが確認できた。また、体積平均粒子径は $11.7\mu\text{m}$ であり、複合粒子中の無機分量は $8.9$ 重量%であった。

[0088] (比較例1)

非反応性有機溶媒としてのトルエンを $40\text{g}$ とし、酸化チタン粒子を加えなかったこと以外は、実施例1と同様にして複合粒子を得た。得られた複合粒子の表面写真を図5(a)に、断面写真を図5(b)に示す。単官能単量体及び架橋性単量体からなる外郭が形成されていることを確認できた。また、その内部にシリカ粒子が互いに連結された多孔質構造体を確認できた。また、体積平均粒子径は $11.9\mu\text{m}$ であり、複合粒子中の無機分量は $16.0$ 重量%であった。

[0089] (比較例2)

非特許文献1を参考にしてシリカ内包粒子(複合粒子)を作製した。具体的には、単官能単量体としてのメチルメタクリレート(MMA) $100\text{g}$ 、架橋性単量体としてのエチレングリコールジメタクリレート(EGDMA) $100\text{g}$ 、シリカ前駆体としてのテトラエトキシシラン(TEOS) $200\text{g}$ 、重合開始剤としての2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル) $2\text{g}$ (和光純薬工業社製; 製品名V-70)を混合して、重合性組成物を調製

した。

一方、水相としてイオン交換水 1180 g に、ポリビニルアルコール（PVA）（日本合成化学社製；ゴーセノールGL-05）20 g を添加した。この水相中に重合性組成物を入れてホモジナイザー（セントラル科学貿易社製；製品名 ポリトロンホモジナイザーPT10-35GT）を用いて、回転数 5000 rpm にて 10 分間乳化・分散処理を行った。得られた乳化液を 2 L の攪拌翼付き圧力容器に投入し、攪拌翼を 350 rpm で攪拌しながら 30°C で 24 時間の加熱を行うことで、単官能単量体及び架橋性単量体からなる外郭を形成させた。反応温度及び攪拌を維持したまま、TEOS の 10 倍当量のアンモニア水を投入し、24 時間加熱することで TEOS のゾルゲル反応を進行させることでシリカ内包粒子を含む乳化液を得た。

得られた乳化液に吸引ろ過を行うことで、乳化液からシリカ内包粒子を取り出した。水洗を繰り返し、精製を行った後、60°C の真空オーブンで乾燥を行うことでシリカ内包粒子を得た。得られたシリカ内包粒子の表面写真を図 6（a）に、断面写真を図 6（b）に示す。単官能単量体及び架橋性単量体からなる外郭が形成されており、また、その内部には単一又は複数のシリカ粒子を内包していることが確認できた。また、体積平均粒子径は 10.4  $\mu\text{m}$  であり、シリカ内包粒子中の無機成分量は 22.0 重量%であった。

[0090] 上記実施例 1～4 及び比較例 1～2 のシリカ内包粒子の製造用原料及びその使用量（重量部）を表 1 にまとめて記載する。

[0091]

[表 1]

重合性 組成物	実施例				比較例	
	1	2	3	4	1	2
単官能単量体	MMA	100	100	100	100	80
架橋性単量体	EDMA	100	100	100	100	80
重合開始剤	V-65	2	2	2	2	-
	V-70	-	-	-	-	1.6
シリカ前駆体	TEOS	160	160	160	160	160
酸化チタン分散液		0.77	3.85			-
酸化ジメチルホウ素分散液			1.54			
酸化セリウム				0.46		
熱酸発生剤	NPAG-609	1	1	1	1	-
非反応性有機溶剤	トルエン	39.75	38.76	38.90	40	40
表面処理剤	ブレンアクトALM				0.046	
水相	PVA (GL-06)	20	20	20	20	20
	イオン交換水	1,180	1,180	1,180	1,180	1,180
単官能単量体100重量部に対する第二の無機粒子量 (重量部)		0.46	2.33	0.46	0.46	-

[0092] (紫外可視近赤外光の反射特性評価)

市販の水性塗料 (アサヒペン社製 商品名 ; 水性多用途カラー クリア) 10 g に対し、実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 ~ 2 から得られた複合粒子をそれぞれ 2.5 g 加え、遊星攪拌脱泡機 (KURABO 社製、マゼルスターKK-250) を用いて脱泡攪拌し、評価用塗料を作製した。

評価用塗料を隠蔽率試験紙の黒側にウエット厚 250 μm に設定したアプリケーションターにて塗工した後、室温下で十分に乾燥させ、光反射性評価用サンプル板を

得た。サンプル板の紫外光、可視光、及び近赤外光に対する反射率を以下の点順で評価した。

反射率の測定装置として島津製作所社製の紫外可視近赤外分光光度計（Solid Spec 3700）を使用し、サンプル板における塗工面の紫外光から近赤外光（波長300～2500nm）の反射特性を反射率（%）として測定した。なお、測定は60mmφ積分球を用い、スペクトラロンを標準白板に使用して行った。

なお、上記測定は、実施例1～4及び比較例1～2の複合粒子について行った。得られた結果を図7に示す。

図7から、実施例1～4の複合粒子は、紫外光から近赤外光のほぼ全ての波長において、比較例1～2の複合粒子より、高い反射率を有することがわかる。特に、500～2500の波長領域において、高い反射率を有することがわかる。

#### [0093]（実施例5）

単官能単量体としてのメチルメタクリレート（MMA）80g、架橋性単量体としてのエチレングリコールジメタクリレート（EGDMA）80g、シリカ前駆体としてのテトラエトキシシラン（TEOS）160g、疎水性シリカ粒子としての疎水性フュームドシリカR972（EVONIK社、BET法による比表面積 $110 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$ ）16g、重合開始剤としての2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）1.6g（和光純薬工業社製；製品名V-65）、熱酸発生剤として（1R, 2S, 5R）-5-メチル-2-（プロパン-2-イル）シクロヘキシル4-メチルベンゼンスルホネート（和光純薬工業社製；製品名WPAG-699）0.8gからなる混合物を調製した。混合物の粘度は $3.58 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。

一方、イオン交換水1280gに、懸濁安定剤としてピロリン酸マグネシウム26g、ラウリルリン酸0.128gを添加して水相を用意した。この水相中に前記混合物を入れてホモジナイザー（セントラル科学貿易社製；製品名ポリトロホモジナイザーPT10-35）を用いて、回転数7000rpmにて10分間乳化・分散処理を行った。得られた乳化液を2Lの攪拌翼付き圧力容器に投入し、攪拌翼を350rpmで攪拌しながら50℃で4時間の加熱を行うことで、

単官能単量体及び架橋性単量体からなる外殻を形成させた。攪拌を維持したまま反応温度を105℃まで昇温し、2時間加熱することでTEOSのゲル化反応を進行させた。その後、反応系を室温まで冷却することで複合粒子を含む乳化液を得た。得られた乳化液に塩酸を加え、ピロリン酸マグネシウムを溶解させた後、吸引ろ過を行うことで乳化液から複合粒子を取り出した。水洗を繰り返し、精製を行った後、60℃の真空オーブンで乾燥を行うことで複合粒子を得た。

得られた複合粒子の表面写真を図9(A)に、断面写真を図9(B)に示す。単官能単量体及び架橋性単量体由来の外殻が形成されており、また、その内部にはシリカ粒子が互いに連結された多孔質構造体が形成されていることが確認できた。また、体積平均粒子径は20.7μmであり、複合粒子中の多孔質構造体の重量は27.0重量%であった。

[0094] (実施例6)

疎水性シリカ粒子を12g使用したこと以外は、実施例5と同様にして複合粒子を得た。なお、混合物の粘度は2.39mPa・sであった。得られた複合粒子の表面写真を図10(A)に、断面写真を図10(B)に示す。単官能単量体及び架橋性単量体からなる外殻が形成されており、また、その内部にはシリカ粒子が互いに連結された多孔質構造体を形成されていることが確認できた。また、体積平均粒子径は9.5μmであり、複合粒子中の多孔質構造体の重量は24.2重量%であった。複合粒子中のシリカ重量は25.1%であった。

加えて、内部多孔質構造体中の炭素原子の原子数濃度(%)を測定したところ、90.4%となり、外殻を形成する架橋ポリマー成分を含むことが確認できた。

[0095] (実施例7)

疎水性シリカ粒子を8g使用したこと以外は、実施例5と同様にして複合粒子を得た。なお、混合物の粘度は1.61mPa・sであった。得られた複合粒子の表面写真を図11(A)に、断面写真を図11(B)に示す。単官能単量体及び架橋性単量体からなる外殻が形成されており、また、その内部にはシリカ粒子が互いに連結された多孔質構造体を形成されていることが確認できた。また、体積平均粒子径は11.4μmであり、複合粒子中の多孔質構造体の重量は23.3重量%であった。

## [0096] (実施例 8)

疎水性シリカ粒子を 1.6 g 使用したこと以外は、実施例 5 と同様にして複合粒子を得た。なお、混合物の粘度は 0.93 mPa・s であった。得られた複合粒子の表面写真を図 12 (A) に、断面写真を図 12 (B) に示す。単官能単量体及び架橋性単量体からなる外殻が形成されており、また、その内部にはシリカ粒子が互いに連結された多孔質構造体を形成されていることが確認できた。また、体積平均粒子径は 16.1  $\mu\text{m}$  であり、複合粒子中の多孔質構造体の重量は 21.6 重量%であった。

## [0097] (実施例 9)

疎水性シリカ粒子を 2.4 g 使用したこと以外は、実施例 5 と同様にして複合粒子を得た。なお、混合物の粘度は 8.07 mPa・s であった。単官能単量体及び架橋性単量体からなる外殻が形成されており、また、その内部にはシリカ粒子が互いに連結された多孔質構造体を形成されていることが確認できた。また、体積平均粒子径は 20.3  $\mu\text{m}$  であり、複合粒子中の多孔質構造体の重量は 29.1 重量%であった。

## [0098] (実施例 10)

疎水性シリカ粒子を 3.6 g 使用したこと以外は、実施例 5 と同様にして複合粒子を得た。なお、混合物の粘度は 46.3 mPa・s であった。得られた複合粒子の表面写真を図 13 (A) に、断面写真を図 13 (B) に示す。単官能単量体及び架橋性単量体からなる外殻が形成されており、また、その内部にはシリカ粒子が互いに連結された多孔質構造体を形成されていることが確認できた。また、体積平均粒子径は 21.6  $\mu\text{m}$  であり、複合粒子中の多孔質構造体の重量は 31.8 重量%であった。

## [0099] (実施例 11)

疎水性シリカ粒子として、疎水性フュームドシリカ R974 (EVONIK 社、BET 法による比表面積  $170 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$ ) を 8 g 使用したこと以外は、実施例 5 と同様にして複合粒子を得た。なお、混合物の粘度は 1.76 mPa・s であった。得られた複合粒子の表面写真を図 14 (A) に、断面写真を図 14 (B) に示す。単官能単量体及び架橋性単量体からなる外殻が形成されており、ま

た、その内部にはシリカ粒子が互いに連結された多孔質構造体を形成されていることが確認できた。また、体積平均粒子径は $11.0\mu\text{m}$ であり、複合粒子中の多孔質構造体の重量は $23.9\%$ であった。

[0100] (実施例 1 2)

疎水性シリカ粒子として、疎水性フュームドシリカR976S (EVONIK社、BET法による比表面積 $240\pm 25\text{m}^2/\text{g}$ )を8g使用したこと以外は、実施例5と同様にして複合粒子を得た。なお、混合物の粘度は $1.54\text{mPa}\cdot\text{s}$ であった。得られた複合粒子の表面写真を図15(A)に、断面写真を図15(B)に示す。単官能単量体及び架橋性単量体からなる外殻が形成されており、また、その内部にはシリカ粒子が互いに連結された多孔質構造体を形成されていることが確認できた。また、体積平均粒子径は $10.8\mu\text{m}$ であり、複合粒子中の多孔質構造体の重量は $24.0\%$ であった。

[0101] (実施例 1 3)

疎水性シリカ粒子として、疎水性フュームドシリカR812 (EVONIK社、BET法による比表面積 $260\pm 30\text{m}^2/\text{g}$ )を8g使用したこと以外は、実施例5と同様にして複合粒子を得た。なお、混合物の粘度は $1.27\text{mPa}\cdot\text{s}$ であった。単官能単量体及び架橋性単量体からなる外殻が形成されており、また、その内部にはシリカ粒子が互いに連結された多孔質構造体を形成されていることが確認できた。また、体積平均粒子径は $11.5\mu\text{m}$ であり、複合粒子中の多孔質構造体の重量は $24.1\%$ であった。

[0102] (実施例 1 4)

単官能単量体としてのメチルメタクリレート (MMA) 100g、架橋性単量体としてのエチレングリコールジメタクリレート (EGDMA) 100g、シリカ前駆体としてのテトラエトキシシラン (TEOS) 200g、無機系増粘剤としてのスメクソン-STN (クニミネ工業株式会社 有機化スメクタイト) 4g、重合開始剤としての2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) 2g (和光純薬工業社製; 製品名V-65)、からなる混合物を調整した。混合物の粘度は $0.91\text{mPa}\cdot\text{s}$ であった。

一方、イオン交換水1140gに、懸濁安定剤としてポリビニルアルコール (

日本合成化学工業社製；GL-05）60 gを溶解させて水相を用意した。この水相中に前記混合物を入れてホモミキサー（セントラル科学貿易社製；製品名ポリトロンホモジナイサーPT10-35）を用いて、回転数5000 rpmにて10分間乳化・分散処理を行った。得られた乳化液を2 Lの攪拌翼付き圧力容器に投入し、攪拌翼を350 rpmで攪拌しながら50°Cで4時間の加熱を行うことで、単官能単量体及び架橋性単量体からなる外殻を形成させた。攪拌を維持したまま内部温度を30°Cまで冷却し、25%アンモニア水（和光純薬工業株式会社）65 gを添加し16時間攪拌することでTEOSのゲル化反応を進行させることで複合粒子を含む乳化液を得た。得られた乳化液に対して吸引ろ過を行うことで乳化液から複合粒子を取り出した。水洗を繰り返し、精製を行った後、60°Cの真空オーブンで乾燥を行うことで複合粒子を得た。

得られた複合粒子の断面写真を図16に示す。単官能単量体及び架橋性単量体に由来する外殻が形成されており、また、その内部にはシリカ粒子が互いに連結された多孔質構造体を形成されていることが確認できた。また、体積平均粒子径は11.5  $\mu\text{m}$ であり、複合粒子中のシリカ重量は22.1重量%であった。

[0103]（実施例15）

無機系増粘剤としてクニビス-110（クニミネ工業株式会社 有機化ベントナイト）4 gを使用した以外は、実施例14と同様にしてシリカ内包マイクロカプセル樹脂粒子を得た。混合物の粘度は1.01 mPa·sであった。

得られた複合粒子の断面写真を図17に示す。単官能単量体及び架橋性単量体に由来する外殻が形成されており、また、その内部にはシリカ粒子が互いに連結された多孔質構造体を形成されていることが確認できた。また、体積平均粒子径は13.5  $\mu\text{m}$ であり、複合粒子中のシリカ重量は21.9重量%であった。

[0104]（比較例3）

単官能単量体としてのメチルメタクリレート（MMA）80 g、架橋性単量体としてのエチレングリコールジメタクリレート（EGDMA）80 g、シリカ前駆体としてのテトラエトキシシラン（TEOS）128 g、有機溶媒としてのトルエン32 g、重合開始剤としての2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）1.6 g（和光純薬工業社製；製品名V-65）、熱酸発生剤とし



て（1R, 2S, 5R）-5-メチル-2-（プロパン-2-イル）シクロヘキシル4-メチルベンゼンスルホネート（和光純薬工業社製；製品名WPA G-699）0.8 gを混合・溶解して、混合物を調製した。

一方、イオン交換水1260 gに、懸濁安定剤としてポリビニルアルコール（PVA）（日本合成化学社製；製品名ゴーセノールGL-05）20 gを溶解させ、水相を用意した。この水相中に前記混合物を入れて、ホモジナイザー（セントラル科学貿易社製；製品名 ポリトロンホモジナイザーPT10-35）を用いて、回転数5000 rpmにて3分間乳化・分散処理を行った。

得られた乳化液を2 Lの攪拌翼付き圧力容器に投入し、攪拌翼を350 rpmで攪拌しながら50℃で4時間の加熱を行うことで、単官能単量体及び架橋性単量体からなる外殻を形成させた。攪拌を維持したまま反応温度を105℃まで昇温し、2時間加熱することでTEOSのゲル化反応を進行させた。その後、反応系を室温まで冷却することで複合粒子を含む乳化液を得た。

得られた複合粒子を、遠心分離及び上澄みの分離に付すことで乳化液から取り出し、水洗を繰り返し、精製を行った後、60℃にて真空オーブンで乾燥させた。

得られた複合粒子の表面写真を図18（A）に、断面写真を図18（B）に示す。単官能単量体及び架橋性単量体からなる外殻が形成されており、また、その内部にはシリカ粒子が互いに連結された多孔質構造体を形成されていることが確認できた。また、体積平均粒子径は10.4 μmであり、複合粒子中の多孔質構造体の重量は17.2重量%であった。

[0105] 上記実施例5～15及び比較例3の原料種、その使用量（g）、及び混合物の粘度を表2にまとめて記載する。

[0106]

[表 2]

重合性 組成物	実施例															比較例		
	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	3						
単官能単量体	MMA	80													100			80
架橋性単量体	EGDMA	80													100			80
シリカ前駆体	TEOS	160													200			128
疎水性シリカ粒子	R972	16	12	8	1.6	24	36											
	R974							8										
	R976S								8									
	R812									8								
無機系増粘剤	スメクトン-STN										4							
	クニビス-110											4						
重合開始剤	V-65	1.6										2						1.6
熱酸発生剤	WPAG-699	0.8																0.8
混合物の粘度 (mPa・s)	有機溶媒																	
	トルエン																	32
		3.58	2.39	1.61	0.93	8.07	46.3	1.76	1.54	1.27	0.91	1.01						
水相	イオン交換水	1280													1140			1260
	ピロリン酸マグネシウム	26																
	ラウリルリン酸	0.128																
	ポリビニルアルコール														60			20

## [0107] (紫外可視近赤外光の反射特性評価)

複合粒子の紫外光、可視光及び近赤外光に対する反射率を以下の手順で評価した。

市販の水性塗料（アサヒペン社 商品名；水性多用途カラー クリア）10g に対し、複合粒子を2.5g 加え、よく攪拌して粒子を分散し、評価用塗料を製作した。

評価用塗料を隠蔽率試験紙の黒側にウェット厚250 $\mu$ mに設定したアプリケーションターにて塗工した後、室温下で十分に乾燥させ、光反射性評価用サンプル板を得た。

サンプル板の紫外光、可視光、及び近赤外光に対する反射率を以下の点順で評価した。

反射率の測定装置として島津製作所社製の紫外可視近赤外分光光度計（Solid Spec 3700）を使用し、サンプル板における塗工面の紫外光から近赤外光（波長300～2500nm）の反射特性を反射率（%）として測定した。なお、測定は60mm $\Phi$ 積分球を用い、スペクトラロンを標準白板に使用して行った。得られた結果を図19に示す。

図19から、実施例の複合粒子は、トルエンのような有機溶媒を使用せずとも、比較例3と同程度の紫外光から近赤外光のほぼ全ての波長における高い反射率を有することがわかる。

## [0108] (塗料組成物の製造例1)

実施例1で得られた複合粒子2重量部と、市販のアクリル系水性つやあり塗料（カンペパピオ社製、商品名スーパーヒット）20重量部とを、攪拌脱泡装置を用いて、3分間混合し、1分間脱泡することによって、塗料組成物を得た。

得られた塗料組成物を、クリアランス75 $\mu$ mのブレードをセットした塗工装置を用いてABS樹脂（アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン樹脂）板上に塗布した後、乾燥することによって塗膜を得た。

## [0109] (塗料組成物の製造例2)

実施例5で得られた複合粒子2重量部と、市販のアクリル系水性つやあり塗料（カンペパピオ社製、商品名スーパーヒット）20重量部とを、攪拌脱泡装置を

用いて、3分間混合し、1分間脱泡することによって、塗料組成物を得た。

得られた塗料組成物を、クリアランス75 $\mu$ mのブレードをセットした塗工装置を用いてABS樹脂（アクリロニトリル-ブタジエンスチレン樹脂）板上に塗布した後、乾燥することによって塗膜を得た。

[0110]（光拡散性樹脂組成物及び光拡散フィルムの製造例1）

実施例1で得られた複合粒子7.5重量部と、アクリル樹脂（DIC社製、製品名アクリディックA811）30重量部、架橋剤（DIC社製、製品名VM-D）10重量部、溶剤として酢酸ブチル50重量部とを攪拌脱泡装置を用いて、3分間混合し、1分間脱泡することによって、光拡散性樹脂組成物を得た。

得られた光拡散性樹脂組成物を、クリアランス50 $\mu$ mのブレードをセットした塗工装置を用いて、厚さ125 $\mu$ mのPETフィルム上に塗布した後、70°Cで10分乾燥することによって光拡散フィルムを得た。

[0111]（光拡散性樹脂組成物及び光拡散フィルムの製造例2）

実施例5で得られた複合粒子7.5重量部と、アクリル樹脂（DIC社製、製品名アクリディックA811）30重量部、架橋剤（DIC社製、製品名VM-D）10重量部、溶剤として酢酸ブチル50重量部とを攪拌脱泡装置を用いて、3分間混合し、1分間脱泡することによって、光拡散性樹脂組成物を得た。

得られた光拡散性樹脂組成物を、クリアランス50 $\mu$ mのブレードをセットした塗工装置を用いて、厚さ125 $\mu$ mのPETフィルム上に塗布した後、70°Cで10分乾燥することによって光拡散フィルムを得た。

[0112]（化粧料の処方例）

（配合例1）

パウダーファンデーションの製造

・配合量

実施例1で得られた複合粒子 10.0重量部

赤色酸化鉄 3.0重量部

黄色酸化鉄 2.5重量部

黒色酸化鉄 0.5重量部

酸化チタン 10.0重量部

マイカ 20.0重量部  
タルク 44.0重量部  
流動パラフィン 5.0重量部  
ミリスチン酸オクチルドデシル 2.5重量部  
ワセリン 2.5重量部  
防腐剤 適量  
香料 適量

・製造法

複合粒子、赤色酸化鉄、黄色酸化鉄、黒色酸化鉄、酸化チタン、マイカ、タルクをヘンシェルミキサーで混合し、これに流動パラフィン、ミリスチン酸オクチルドデシル、ワセリン及び防腐剤を混合溶解したものを加えて均一に混合する。これに、香料を加えて混合した後、粉碎して篩いを通す。これを、金皿に圧縮成形してパウダーファンデーションを得る。

[0113] (配合例2)

化粧乳液の製造

・配合量

実施例1で得られた複合粒子 10.0重量部  
ステアリン酸 2.5重量部  
セチルアルコール 1.5重量部  
ワセリン 5.0重量部  
流動パラフィン 10.0重量部  
ポリエチレン(10モル)モノオレイン酸エステル 2.0重量部  
ポリエチレングリコール1500 3.0重量部  
トリエタノールアミン 1.0重量部  
精製水 64.5重量部  
香料 0.5重量部  
防腐剤 適量

・製造法

まず、ステアリン酸、セチルアルコール、ワセリン、流動パラフィン、ポリエ

チレンモノオレイン酸エステルを加熱溶解して、ここへ複合粒子を添加・混合し、70℃に保温する（油相）。また、精製水にポリエチレングリコール、トリエタノールアミンを加え、加熱溶解し、70℃に保温する（水相）。水相に油相を加え、予備乳化を行い、その後ホモジナイザーで均一に乳化し、乳化後かき混ぜながら30℃まで冷却させることで化粧乳液を得る。

[0114]（配合例3）

パウダーファンデーションの製造

・配合量

実施例5で得られた複合粒子 10.0重量部

赤色酸化鉄 3.0重量部

黄色酸化鉄 2.5重量部

黒色酸化鉄 0.5重量部

酸化チタン 10.0重量部

マイカ 20.0重量部

タルク 44.0重量部

流動パラフィン 5.0重量部

ミリスチン酸オクチルドデシル 2.5重量部

ワセリン 2.5重量部

防腐剤 適量

香料 適量

・製造法

複合粒子、赤色酸化鉄、黄色酸化鉄、黒色酸化鉄、酸化チタン、マイカ、タルクをヘンシェルミキサーで混合し、これに流動パラフィン、ミリスチン酸オクチルドデシル、ワセリン及び防腐剤を混合溶解したものを加えて均一に混合する。これに、香料を加えて混合した後、粉碎して篩いに通す。これを、金皿に圧縮成形してパウダーファンデーションを得る。

[0115]（配合例4）

化粧乳液の製造

・配合量

実施例5で得られた複合粒子 10.0重量部  
ステアリン酸 2.5重量部  
セチルアルコール 1.5重量部  
ワセリン 5.0重量部  
流動パラフィン 10.0重量部  
ポリエチレン(10モル)モノオレイン酸エステル 2.0重量部  
ポリエチレングリコール1500 3.0重量部  
トリエタノールアミン 1.0重量部  
精製水 64.5重量部  
香料 0.5重量部  
防腐剤 適量

・製造法

まず、ステアリン酸、セチルアルコール、ワセリン、流動パラフィン、ポリエチレンモノオレイン酸エステルを加熱溶解して、ここへ複合粒子を添加・混合し、70°Cに保温する(油相)。また、精製水にポリエチレングリコール、トリエタノールアミンを加え、加熱溶解し、70°Cに保温する(水相)。水相に油相を加え、予備乳化を行い、その後ホモミキサーで均一に乳化し、乳化後かき混ぜながら30°Cまで冷却させることで化粧乳液を得る。

## 請求の範囲

- [請求項1] 架橋ポリマーから構成される外殻と、前記外殻により区画された空洞とを備え、前記空洞の内部に、第一の無機粒子としてのシリカ粒子が互いに連結された多孔質構造体と、シリカ粒子以外の第二の無機粒子とを含み、 $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ の体積平均粒子径を有することを特徴とする有機無機複合粒子。
- [請求項2] 前記第二の無機粒子が $1.8$ 以上の屈折率を有する請求項1に記載の有機無機複合粒子。
- [請求項3] 前記第二の無機粒子が、動的光散乱法により測定された $0.001 \sim 3 \mu\text{m}$ の粒径を有する請求項1又は2に記載の有機無機複合粒子。
- [請求項4] 前記第一の無機粒子及び第二の無機粒子が、前記有機無機複合粒子の全重量に対して $5 \sim 50$ 重量%を有し、前記空洞に中空構造を与える請求項1～3のいずれか1項に記載の有機無機複合粒子。
- [請求項5] 前記第二の無機粒子が、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化セリウム、酸化亜鉛、酸化ニオブ、ケイ酸ジルコニウムから選択される粒子である請求項1～4のいずれか1項に記載の有機無機複合粒子。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載の有機無機複合粒子を配合した化粧料。
- [請求項7] 請求項1～5のいずれか1項に記載の有機無機複合粒子を配合した塗料組成物。
- [請求項8] 請求項1～5のいずれか1項に記載の有機無機複合粒子を配合した断熱性樹脂組成物。
- [請求項9] 請求項1～5のいずれか1項に記載の有機無機複合粒子を配合した光拡散性樹脂組成物。
- [請求項10] 請求項1～5のいずれか1項に記載の有機無機複合粒子を配合した光拡散フィルム。
- [請求項11] 請求項1～5のいずれか1項に記載の有機無機複合粒子の製造方法であって、  
ラジカル重合性の単官能単量体 $100$ 重量部及び架橋性単量体 $20 \sim$



150重量部と、シリカ前駆体としてのシリコンアルコキシド60~400重量部と、第二の無機粒子0.1~10重量部とを含む混合物を、ラジカル重合開始剤の存在下、水系媒体中で懸濁重合させることで、架橋ポリマーから構成される外殻と、前記外殻により区画された空洞とを形成する工程と、

前記外殻の形成後又は外殻の形成と同時にシリコンアルコキシドをゲル化させることで、前記空洞の内部にシリカ粒子が互いに連結された多孔質構造体を形成する工程と

を備えることを特徴とする有機無機複合粒子の製造方法。

[請求項12] 前記ゲル化が、前記外殻により区画された空洞内の酸又は塩基を触媒として行われ、前記酸又は塩基が、潜在性pH調整剤のエネルギー放射線又は熱による外部刺激により生じ、前記潜在性pH調整剤が、前記懸濁重合時の混合物中に前記潜在性pH調整剤を溶解させることにより前記空洞内に存在する請求項11に記載の有機無機複合粒子の製造方法。

[請求項13] ラジカル重合性の単官能単量体及び架橋性単量体と、シリカ前駆体としてのシリコンアルコキシドと、無機系増粘剤とを含む混合物を、ラジカル重合開始剤の存在下かつ有機溶媒の非存在下、水系媒体中で懸濁重合させることで、架橋ポリマーから構成される外殻を形成する工程と、

前記外殻の形成後又は外殻の形成と同時にシリコンアルコキシドから、前記外殻の内部にシリカ粒子が互いに連結された多孔質構造体を形成する工程と

を備えることを特徴とする有機無機複合粒子の製造方法。

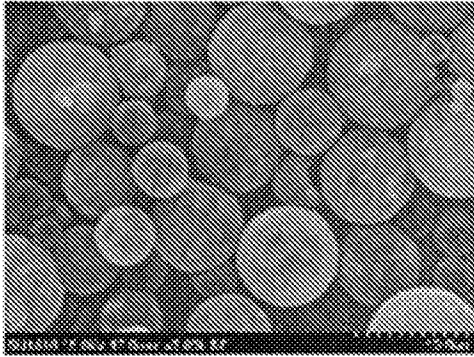
[請求項14] 前記混合物が、25°Cにおいて、0.90mPa·s以上の粘度を有する請求項13に記載の有機無機複合粒子の製造方法。

[請求項15] 前記無機系増粘剤が、無水ケイ酸又は粘土鉱物である請求項13又は14に記載の有機無機複合粒子の製造方法。

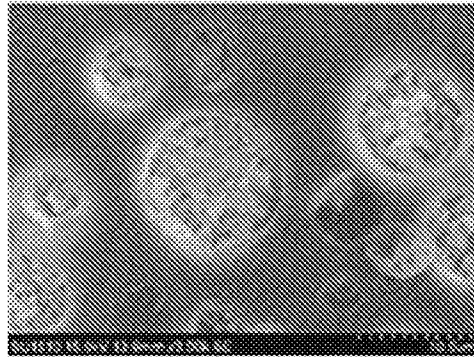
[請求項16] 前記シリカ粒子が互いに連結された多孔質構造体が、EDX測定において炭素成分の含有を示す請求項13~15のいずれか1項に記載の有機無機複合粒子の製造方法。

- [請求項17] 前記無機系増粘剤が、無水ケイ酸である疎水性シリカ粒子であり、前記疎水性シリカ粒子が、 $15 \sim 330 \text{ m}^2/\text{g}$ のBET法による比表面積を有する請求項15又は16に記載の有機無機複合粒子の製造方法。
- [請求項18] 前記有機無機複合粒子が、 $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ の体積平均粒子径を有する請求項13～17のいずれか1項に記載の有機無機複合粒子の製造方法。
- [請求項19] 前記多孔質構造体が、前記有機無機複合粒子の全重量に対して5～50重量%を有する請求項13～18のいずれか1項に記載の有機無機複合粒子の製造方法。
- [請求項20] 前記疎水性シリカ粒子が、前記混合物中に、前記混合物100重量部に対し、 $0.5 \sim 100$ 重量部含まれる請求項17～19のいずれか1項に記載の有機無機複合粒子の製造方法。
- [請求項21] 前記混合物が、前記単官能単量体を100重量部、前記架橋性単量体を20～150重量部、前記シリカ前駆体を60～400重量部含む請求項13～20のいずれか1項に記載の有機無機複合粒子の製造方法。

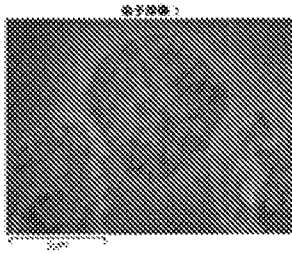
[圖 1]



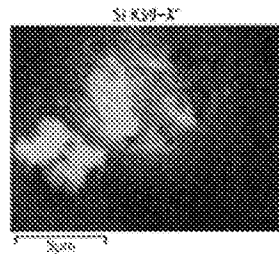
(a)



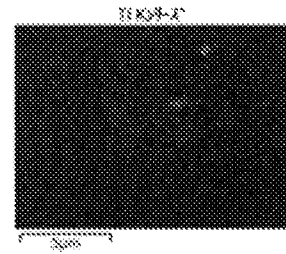
(b)



(c)

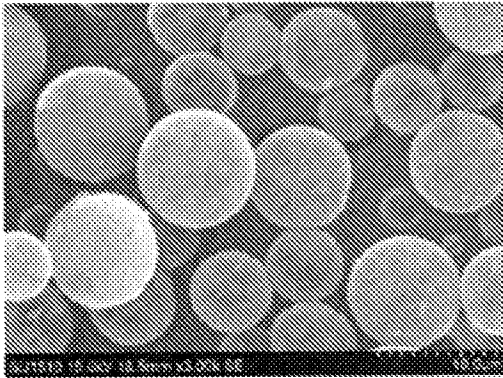


(d)

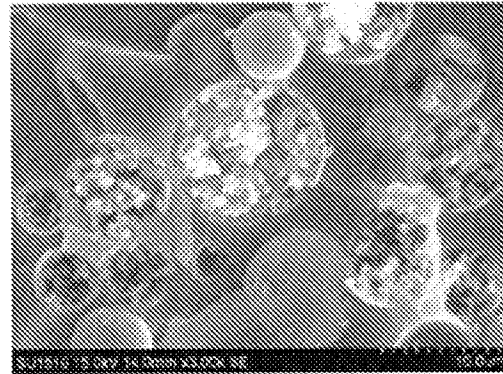


(e)

[圖 2]

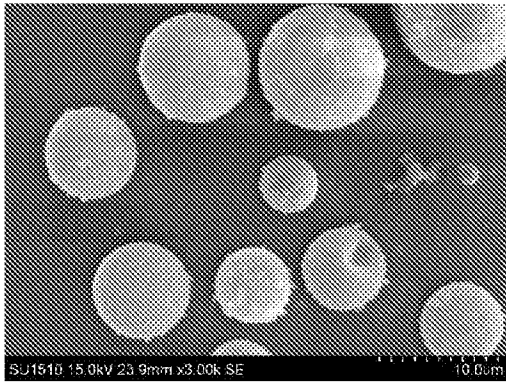


(a)

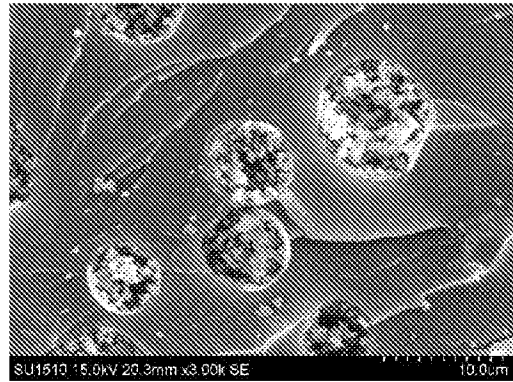


(b)

[图 3]

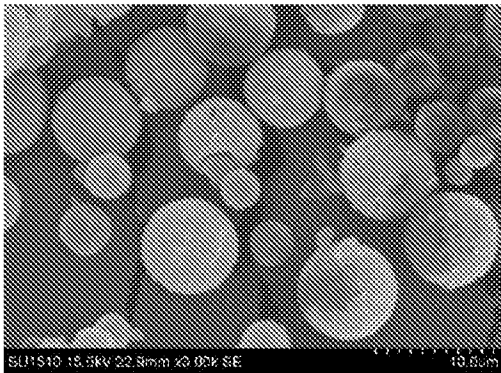


(a)

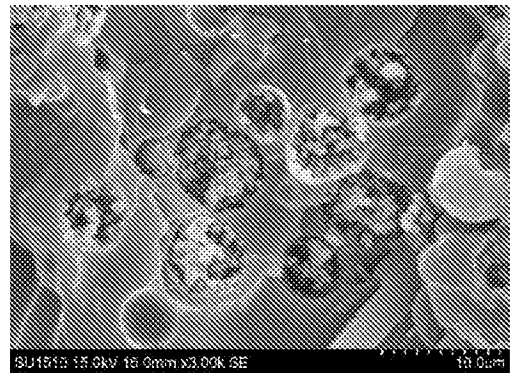


(b)

[图 4]

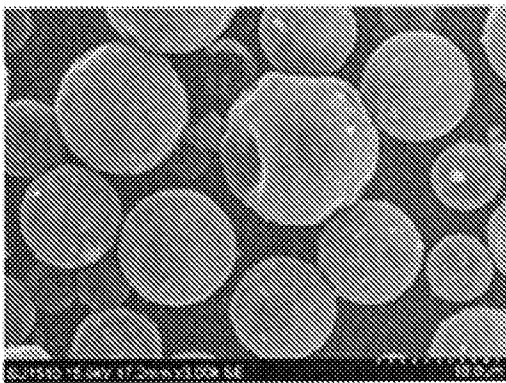


(a)

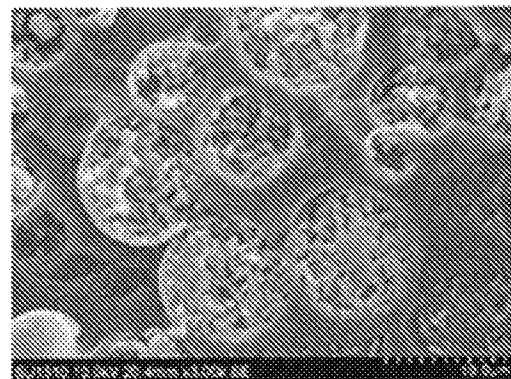


(b)

[图 5]

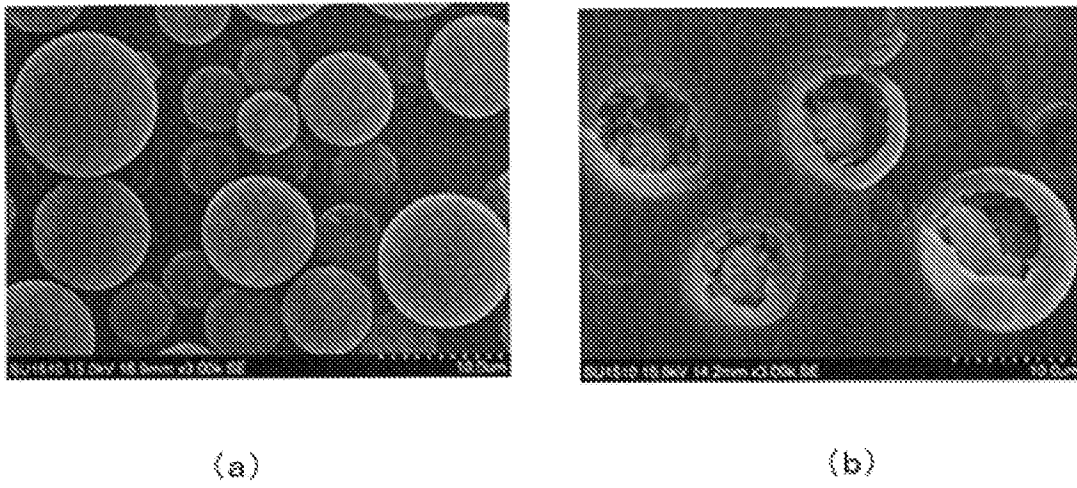


(a)

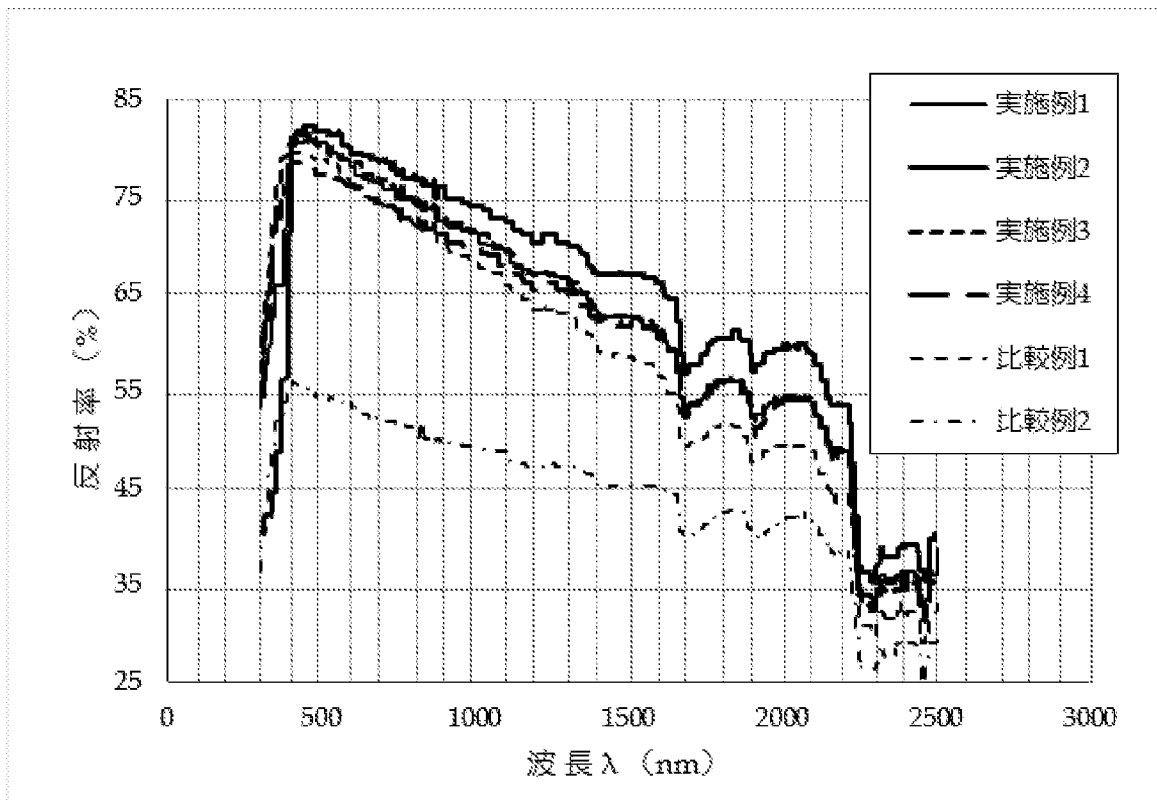


(b)

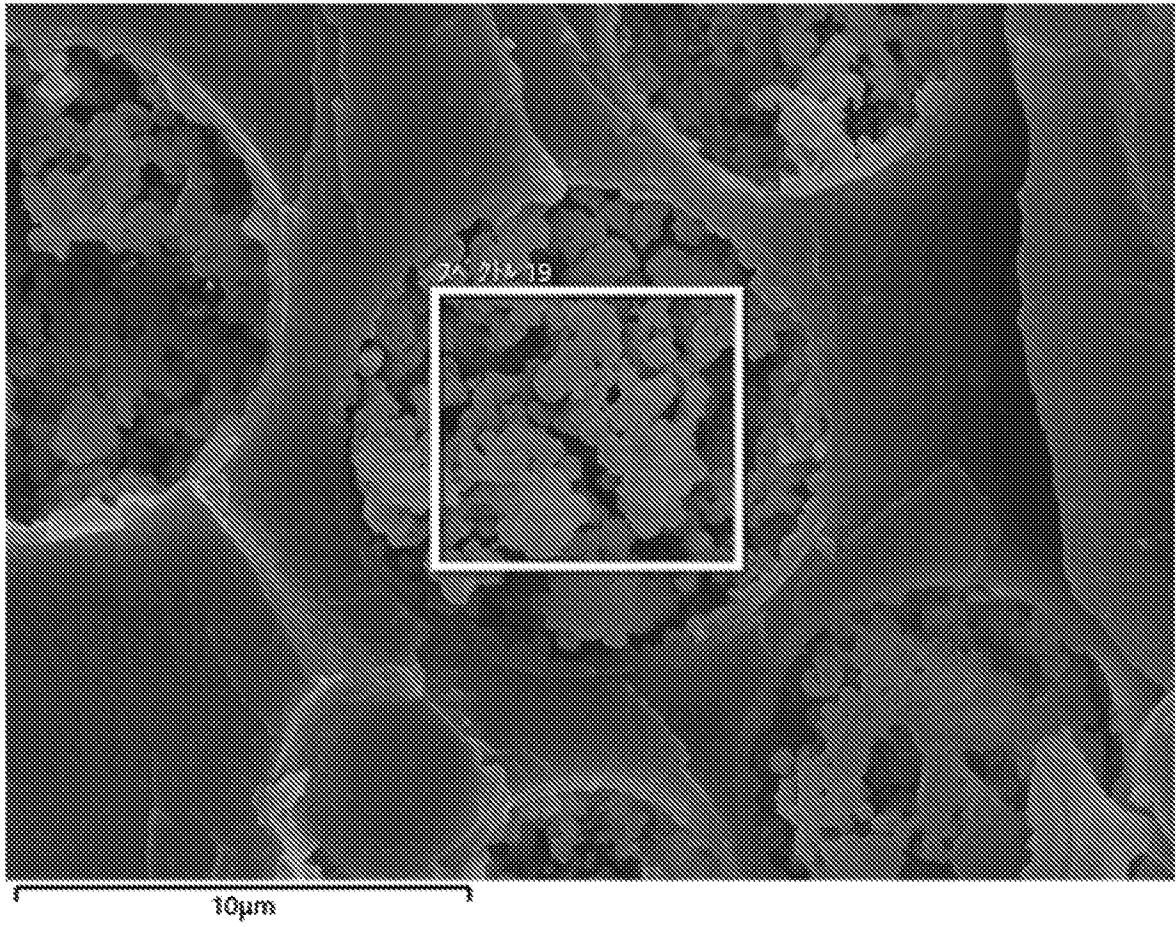
[图 6]



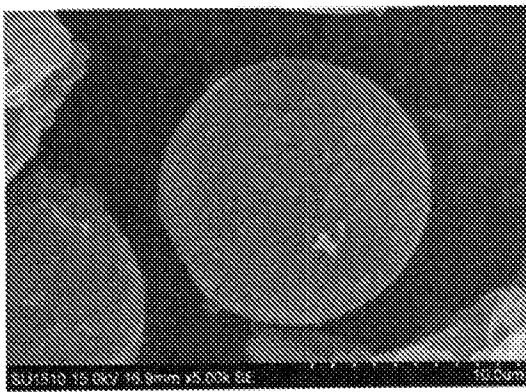
[图 7]



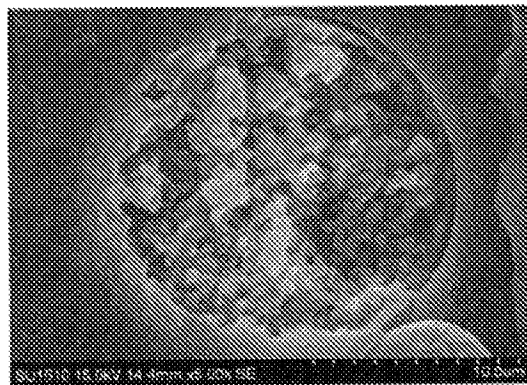
[圖 8]



[圖 9]

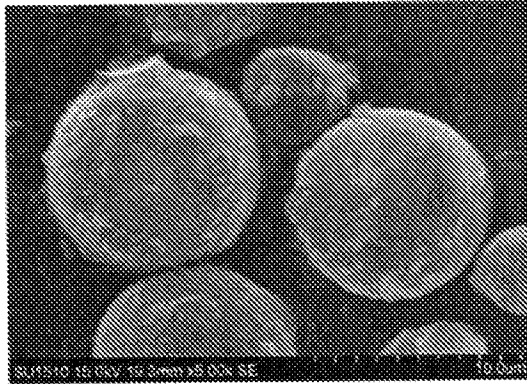


(A)

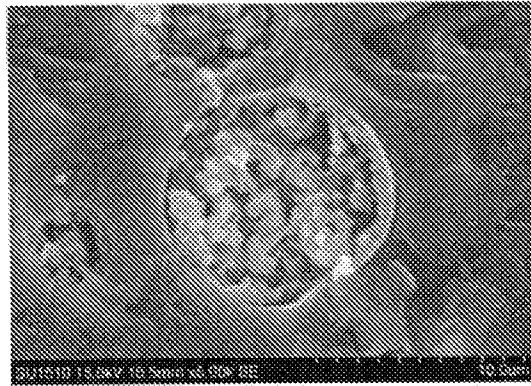


(B)

[圖 10]

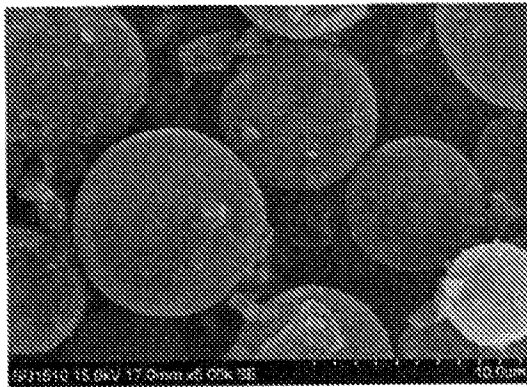


(A)

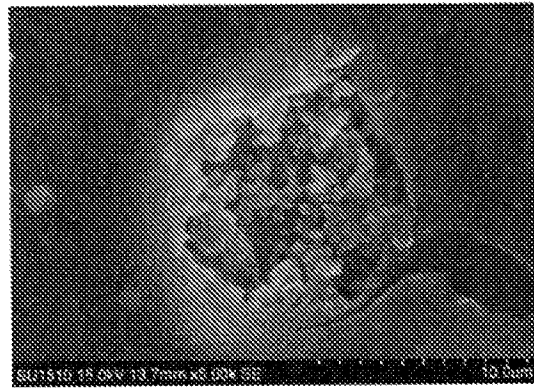


(B)

[圖 11]

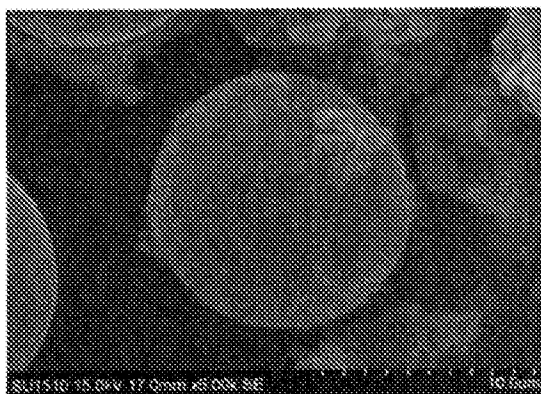


(A)

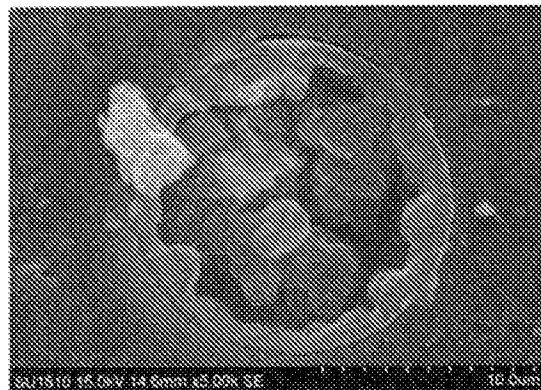


(B)

[圖 12]



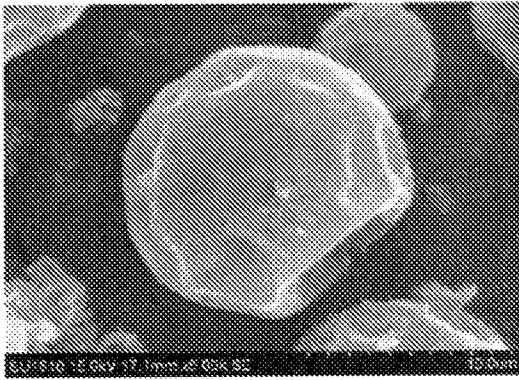
(A)



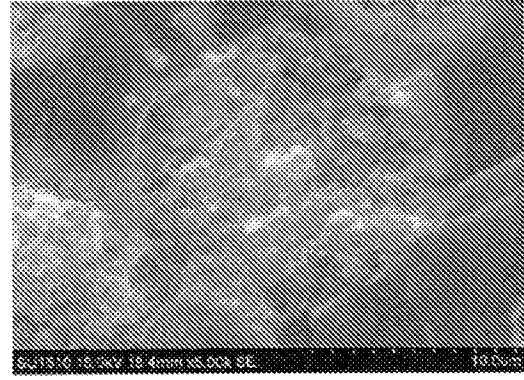
(B)



[圖 13]

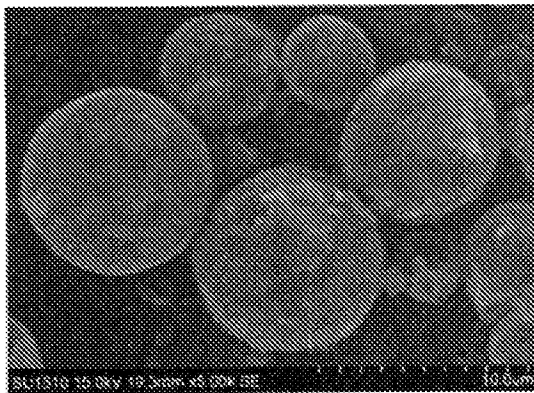


(A)

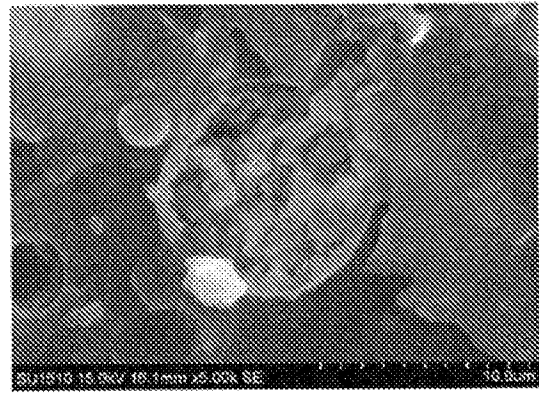


(B)

[圖 14]

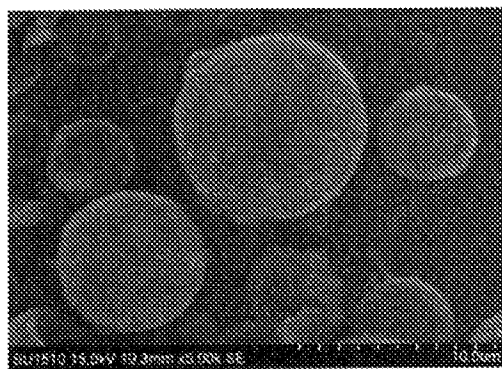


(A)

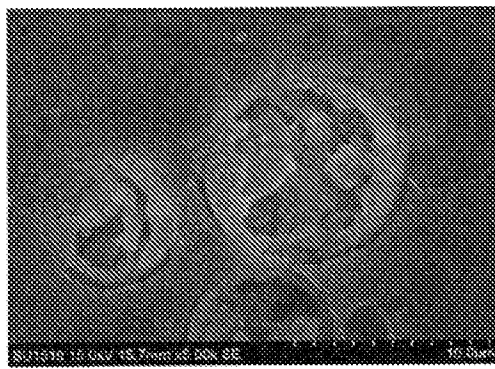


(B)

[圖 15]



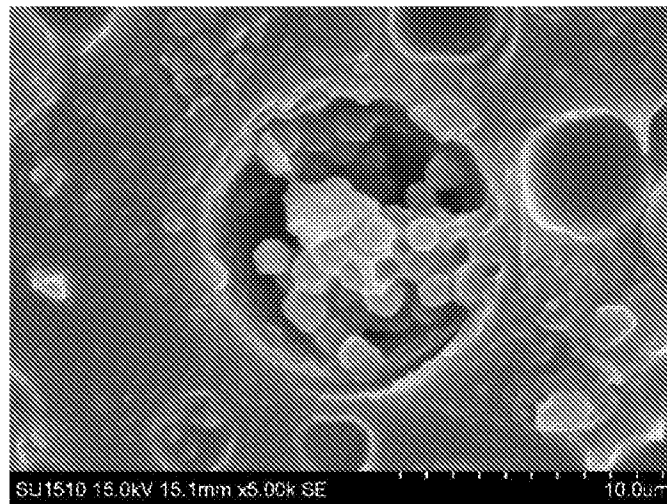
(A)



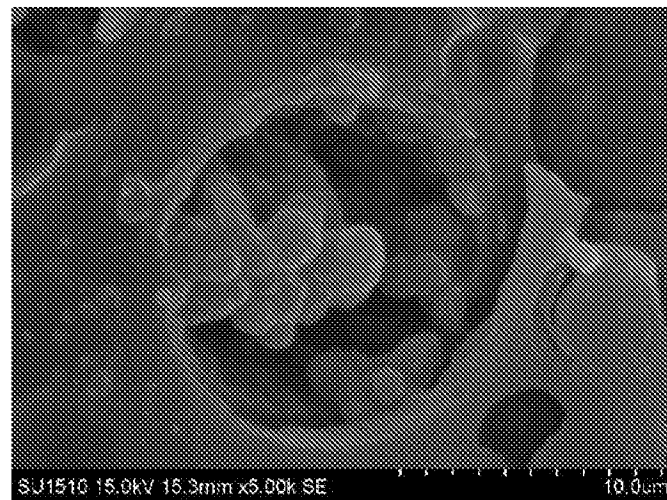
(B)



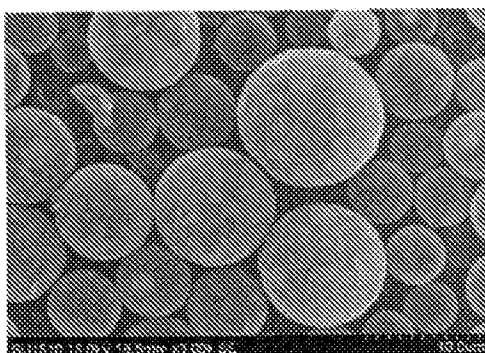
[圖 16]



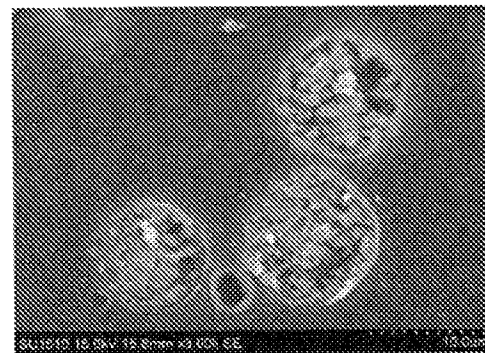
[圖 17]



[圖 18]

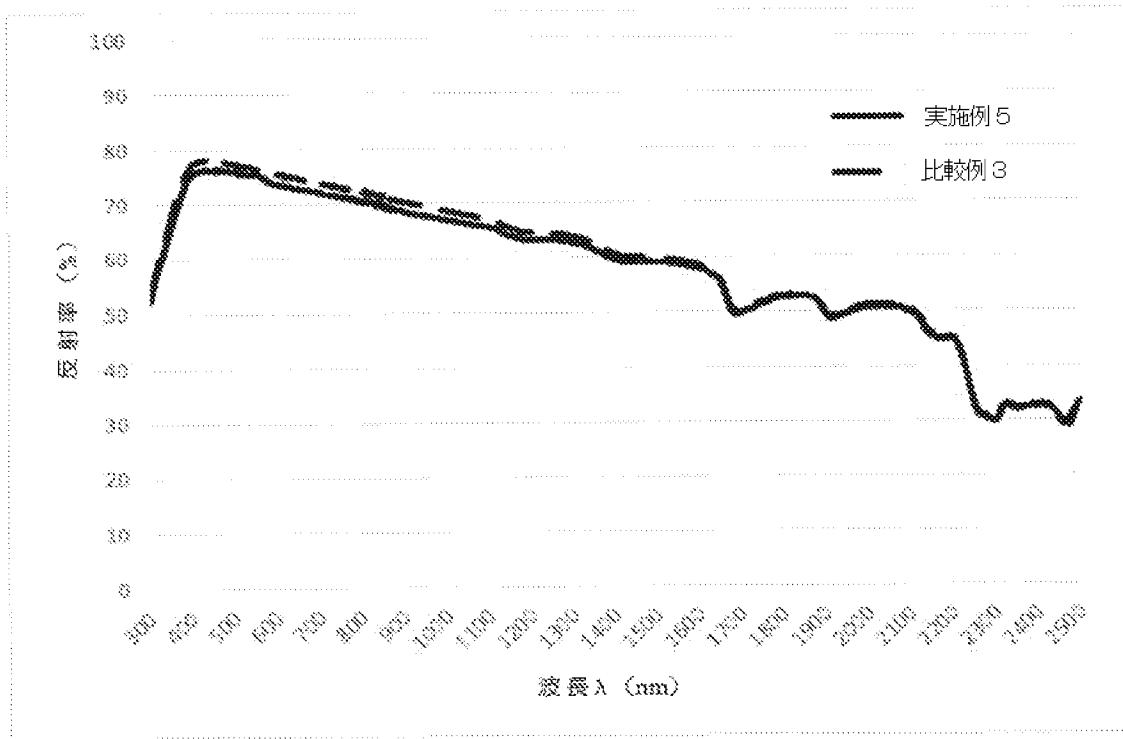


(A)



(B)

[图 19]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/IB2019/056673

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08F2/44 (2006.01) i, A61K8/25 (2006.01) i, A61K8/29 (2006.01) i,  
A61Q1/12 (2006.01) i, A61Q19/00 (2006.01) i, B01J13/18 (2006.01) i,  
C08F2/18 (2006.01) i, C08L101/00 (2006.01) i, C09D7/62 (2018.01) i,  
C09D201/00 (2006.01) i, C09K3/00 (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)

Int.Cl. C08F2/44, A61K8/25, A61K8/29, A61Q1/12, A61Q19/00, B01J13/18,  
C08F2/18, C08L101/00, C09D7/62, C09D201/00, C09K3/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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	WO 2017/150423 A1 (SEKISUI PLASTICS CO., LTD.) 08 September 2017, claims, paragraphs [0014], [0023]- [0024], examples (in particular, example 4) & US 2019/0053990 A1, claims, paragraphs [0042], [0059]-[0063], examples (in particular, example 4) & EP 3424486 A1 & KR 10-2018-0088424 A & CN 108697595 A	1-10, 13-14, 16, 18-19, 21
A	JP 2009-126909 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 11 June 2009, paragraph [0063] (Family: none)	1-21

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  
21 October 2019 (21.10.2019)

Date of mailing of the international search report  
05 November 2019 (05.11.2019)

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

Authorized officer

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/IB2019/056673

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2016-100505 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 30 May 2016, paragraph [0130] (Family: none)	1-21
A	JP 2016-092142 A (CITIZEN HOLDINGS CO., LTD.) 23 May 2016, paragraphs [0034], [0039] (Family: none)	1-21
A	JP 2014-051581 A (DAICEL POLYMER LTD.) 20 March 2014, paragraph [0025] (Family: none)	1-21

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/IB2019/056673

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:  
See extra sheet

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

<Continuation of Box No. III>

The invention in claim 1 and the invention in claim 13 share the common technical feature of "organic-inorganic composite fine particles including an outer shell constituted by a cross-linked polymer and a porous structure in which silica particles are linked to each other inside the outer shell."

However, said technical feature does not make a contribution over the prior art in light of the disclosure of document 1 (WO 2017/150423 A1 (SEKISUI PLASTICS CO., LTD.) 08 September 2017, claims, examples) which is a prior art document, and thus cannot be considered a special technical feature. Also, there are no other identical or corresponding special technical features between two inventions.

Therefore, two inventions cannot be considered to be a group of related inventions forming a single general inventive concept referred to in PCT rule 13.1, and thus do not satisfy unity of invention.

Therefore, the claims include the following two inventions.

(Invention 1)

Invention in claims 1-12

(organic-inorganic composite particles characterized by having an outer shell constituted by a cross-linked polymer and a cavity divided by the outer shell, and including, inside the cavity, a porous structure in which silica particles as first inorganic particles are linked to each other and second inorganic particles other than silica particles, wherein a volume average particle diameter is 0.5-100  $\mu\text{m}$ .)

(Invention 2)

Invention in claims 13-21

(A method for producing organic-inorganic composite particles, the method being characterized by comprising: a step for carrying out suspension polymerization of a mixture of a radical polymerizable monofunctional monomer and crosslinkable monomer, silicon alkoxide as a silica precursor, and an inorganic thickening agent, in the presence of a radical polymerization initiator and the absence of an organic solvent, in an aqueous medium to form an outer shell constituted by a cross-linked polymer; and a step for forming a porous structure in which silica particles are linked to each other inside the outer shell, from the silicon alkoxide after or while the outer shell is formed.)

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））			
Int.Cl. C08F2/44(2006.01)i, A61K8/25(2006.01)i, A61K8/29(2006.01)i, A61Q1/12(2006.01)i, A61Q19/00(2006.01)i, B01J13/18(2006.01)i, C08F2/18(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i, C09D7/62(2018.01)i, C09D201/00(2006.01)i, C09K3/00(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. C08F2/44, A61K8/25, A61K8/29, A61Q1/12, A61Q19/00, B01J13/18, C08F2/18, C08L101/00, C09D7/62, C09D201/00, C09K3/00			
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	1971-2019年		
日本国実用新案登録公報	1996-2019年		
日本国登録実用新案公報	1994-2019年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
X	WO 2017/150423 A1（積水化成工業株式会社）2017.09.08, 請求の範囲, 段落[0014], [0023]-[0024], 実施例(特に実施例4) & US 2019/0053990 A1, 請求の範囲, 段落[0042], [0059]-[0063], 実施例(特に実施例4) & EP 3424486 A1 & KR 10-2018-0088424 A & CN 108697595 A	1-10, 13-14, 16, 18-19, 21	
A	JP 2009-126909 A（出光興産株式会社）2009.06.11, 段落[0063] (ファミリーなし)	1-21	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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	21.10.2019	国際調査報告の発送日	05.11.2019
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/JP） 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） 佐藤 貴浩 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4J	5811

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 請求項の番号
A	JP 2016-100505 A (日立化成株式会社) 2016. 05. 30, 段落[0130] (ファミリーなし)	1-21
A	JP 2016-092142 A (シチズンホールディングス株式会社) 2016. 05. 23, 段落[0034], [0039] (ファミリーなし)	1-21
A	JP 2014-051581 A (ダイセルポリマー株式会社) 2014. 03. 20, 段落[0025] (ファミリーなし)	1-21



## 第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

PCT17条(2)(a)の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1.  請求項 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。  
つまり、
2.  請求項 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3.  請求項 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。  
特別ページ参照

1.  出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2.  追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3.  出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4.  出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

<第Ⅲ欄の続き>

請求項1に係る発明と、請求項13に係る発明とは、「架橋ポリマーから構成される外殻と、前記外殻の内部にシリカ粒子が互いに連結された多孔質構造体とを含む有機無機複合微粒子」という共通の技術的特徴を有する。

しかしながら、当該技術的特徴は、先行技術文献である文献1 (WO 2017/150423 A1 (積水化成工業株式会社) 2017.09.08, 請求の範囲, 実施例) の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではなく、特別な技術的特徴であるとはいえない。また、両発明には、ほかに同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。

したがって、両発明は、PCT 規則 13.1 でいう単一の一般的発明概念を形成するように連関している一群の発明とはいえず、発明の単一性を満たしていない。

よって、請求の範囲には、以下に示す2の発明が含まれる。

(発明1)

請求項1-12に係る発明

(架橋ポリマーから構成される外殻と、前記外殻により区画された空洞とを備え、前記空洞の内部に、第一の無機粒子としてのシリカ粒子が互いに連結された多孔質構造体と、シリカ粒子以外の第二の無機粒子とを含み、0.5~100 μmの体積平均粒子径を有することを特徴とする有機無機複合粒子。)

(発明2)

請求項13-21に係る発明

(ラジカル重合性の単官能単量体及び架橋性単量体と、シリカ前駆体としてのシリコンアルコキシドと、無機系増粘剤とを含む混合物を、ラジカル重合開始剤の存在下かつ有機溶媒の非存在下、水系媒体中で懸濁重合させることで、架橋ポリマーから構成される外殻を形成する工程と、前記外殻の形成後又は外殻の形成と同時にシリコンアルコキシドから、前記外殻の内部にシリカ粒子が互いに連結された多孔質構造体を形成する工程とを備えることを特徴とする有機無機複合粒子の製造方法。)