

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3554369号
(P3554369)

(45) 発行日 平成16年8月18日(2004.8.18)

(24) 登録日 平成16年5月14日(2004.5.14)

(51) Int. Cl.⁷

F I

C09C 1/04
A61K 7/42
C08K 9/04
C08L 101/00
C09D 7/12C09C 1/04
A61K 7/42
C08K 9/04
C08L 101/00
C09D 7/12

請求項の数 6 (全 38 頁)

(21) 出願番号 特願平6-218066
(22) 出願日 平成6年8月19日(1994.8.19)
(65) 公開番号 特開平8-60022
(43) 公開日 平成8年3月5日(1996.3.5)
審査請求日 平成13年4月11日(2001.4.11)(73) 特許権者 000004628
株式会社日本触媒
大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(74) 代理人 100073461
弁理士 松本 武彦
(72) 発明者 武田 光生
大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
日本触媒 機能開発研究所内
(72) 発明者 松田 立人
大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
日本触媒 機能開発研究所内

審査官 山田 泰之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化亜鉛-ポリマー複合体微粒子、その製造方法およびその用途

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

内側が中空となっている粒子であって、酸化亜鉛微粒子とポリマーを含有し、その外殻は酸化亜鉛微粒子が凝集して構成されており、かつ、前記酸化亜鉛微粒子と前記ポリマーとの合計重量に対し前記酸化亜鉛微粒子が50～99重量%である、酸化亜鉛-ポリマー複合体微粒子。

【請求項2】

0.1～10μmの数平均粒子径を有し、粒子径の変動係数が30%以下である、請求項1に記載の複合体微粒子。

【請求項3】

前記ポリマーが1個以上の極性の原子団を有する、請求項1または2に記載の複合体微粒子。

【請求項4】

請求項1から3までのいずれかに記載の酸化亜鉛-ポリマー複合体微粒子を製造する方法であって、金属亜鉛、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、塩基性炭酸亜鉛、および、置換基があってもよいモノ-またはジ-カルボン酸塩からなる群から選ばれる少なくとも1つを亜鉛源とし、該亜鉛源と、モノカルボン酸と、該亜鉛源の亜鉛原子を酸化亜鉛に換算した量に対する重量比で0.01～1.0の量のポリマーと、前記亜鉛源・前記モノカルボン酸・前記ポリマーを溶解または分散させ得る、少なくともアルコールからなる媒体とを含む混合物を100以上の温度に保持することにより、酸化亜鉛微粒子とポリマーとを含有する酸

10

20

化亜鉛 - ポリマー複合体微粒子を析出させる析出工程を含む、酸化亜鉛 - ポリマー複合体微粒子の製造方法。

【請求項 5】

請求項 1 から 3 までのいずれかに記載の酸化亜鉛 - ポリマー複合体微粒子と、透明または半透明の連続相を形成しうるバインダー成分と、前記複合体微粒子を分散し前記バインダー成分を分散および/または溶解する溶媒とを含む、塗料組成物。

【請求項 6】

請求項 1 から 3 までのいずれかに記載の酸化亜鉛 - ポリマー複合体微粒子と、透明または半透明の連続相を形成しうる樹脂とを含む、樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、酸化亜鉛とポリマーとを含む複合体微粒子、その製造方法、ならびに、前記複合体微粒子を利用した塗料組成物および樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

〔酸化亜鉛微粒子の従来技術〕

酸化亜鉛微粒子は、紫外線遮蔽能（吸収または散乱）に優れているので、紫外線遮蔽能が付与された塗膜や樹脂成形品などに含有されている。しかし、酸化亜鉛微粒子は、凝集しやすいため分散性が低いという問題がある。

〔塗料組成物・塗装品・樹脂組成物・樹脂成形品の従来技術〕

光拡散性組成物として、炭酸カルシウム、シリカ、硫酸バリウムなどの無機透明微粒子を、この微粒子を分散しうるバインダー成分（たとえばメタクリル樹脂）に分散したものが知られている。この光拡散性組成物は、透明基材の表面に光拡散層を形成する塗料として、または、光拡散性を有する成形品を形成する成形材料として使用されて光拡散体を構成している。この光拡散体は、無機透明微粒子とバインダー成分との屈折率差に基づいて、無機透明微粒子とバインダー成分との界面で光が散乱することにより、光拡散性を発揮する。

【0003】

しかし、炭酸カルシウム、シリカ、硫酸バリウムなどの無機透明微粒子は、紫外線を遮蔽する機能を持たない。また、この光拡散体は、無機透明微粒子とバインダー成分との親和性が低いため、機械的特性が低い。しかも、この光拡散体は、高い光拡散性を実現するために多量の無機透明微粒子を含む必要があるので、光透過率が低減し、機械的特性がより低減する。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、紫外線遮蔽能を有し、可視光透過性と光拡散性が制御され、分散性に優れている酸化亜鉛 - ポリマー複合体微粒子を提供することである。

本発明の別の目的は、そのような酸化亜鉛 - ポリマー複合体微粒子を生産性良く作ることができる製造方法を提供することである。

【0005】

本発明のさらに別の目的は、紫外線遮蔽能を有し、可視光透過性と光拡散性が制御された、塗料組成物および樹脂組成物を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

〔酸化亜鉛 - ポリマー複合体微粒子〕

本発明の酸化亜鉛 - ポリマー複合体微粒子は、内側が中空となっている粒子であって、酸化亜鉛微粒子とポリマーを含有し、その外殻は酸化亜鉛微粒子が凝集して構成されており、かつ、前記酸化亜鉛微粒子と前記ポリマーとの合計重量に対し前記酸化亜鉛微粒子が 50 ~ 99 重量%である。

10

20

30

40

50

【0007】

本発明の複合体微粒子は、好ましくは、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ の数平均粒子径を有し、粒子径の変動係数が30%以下である。

本発明の複合体微粒子が $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ の数平均粒子径を有し、粒子径の変動係数が30%以下であるときには、酸化亜鉛微粒子が $0.005 \sim 0.1 \mu\text{m}$ の数平均粒子径を有し、酸化亜鉛微粒子の数平均粒子径が複合体微粒子の数平均粒子径に対して $1/10 \sim 1/1000$ であることが好ましい。

【0008】

本発明の複合体微粒子は、たとえば、球状および/または楕円球状である。

本発明の複合体微粒子は、高い光拡散性を有するために、酸化亜鉛微粒子が凝集して構成された外殻を有している。この場合、外殻の内側は中空であり、そのため、一層光拡散性に優れた複合体微粒子となっている。

本発明の複合体微粒子において、外殻に含有されるポリマーは、たとえば、1個以上の極性の原子団を有する。極性の原子団は、たとえば、カルボキシル基、アミノ基、4級アンモニオ基、アミド基、イミド結合、水酸基、カルボン酸エステル結合、ウレタン基、ウレタン結合、ウレイド基、ウレイレン結合、イソシアネート基、エポキシ基、リン酸基、金属水酸基、金属アルコキシ基およびスルホン酸基からなる群から選ばれる少なくとも1つである。

〔酸化亜鉛 - ポリマー複合体微粒子の製造方法〕

本発明の酸化亜鉛 - ポリマー複合体微粒子の製造方法は、亜鉛源とモノカルボン酸とポリマーと媒体とを含む混合物を 100 以上の温度に保持することにより、酸化亜鉛微粒子とポリマーとを含有する酸化亜鉛 - ポリマー複合体微粒子を析出させる析出工程を含む。前記媒体は、亜鉛源とモノカルボン酸とポリマーとを溶解または分散させ得るものであり、少なくともアルコールからなっている。

【0009】

本発明の製造方法において、析出工程は、第1混合工程と第2混合工程とを含む。第1混合工程は、亜鉛源とモノカルボン酸とを混合することで、亜鉛源とモノカルボン酸とを含む第1混合物を作る工程である。第2混合工程は、前記少なくともアルコールからなる媒体と第1混合物とを混合することにより、亜鉛源およびモノカルボン酸がその媒体中に溶解または分散している第2混合物を作る工程である。

【0010】

第1混合工程は、亜鉛源をモノカルボン酸と水との混合溶媒に溶解する工程であってもよい。

第2混合工程は、 100 以上の温度に保持された前記媒体に第1混合物を添加して混合する工程であってもよい。

本発明の製造方法に用いられるポリマーは、たとえば、1個以上の極性の原子団を有する。極性の原子団は、たとえば、カルボキシル基、アミノ基、4級アンモニオ基、アミド基、イミド結合、水酸基、カルボン酸エステル結合、ウレタン基、ウレタン結合、ウレイド基、ウレイレン結合、イソシアネート基、エポキシ基、リン酸基、金属水酸基、金属アルコキシ基およびスルホン酸基からなる群から選ばれる少なくとも1つである。

【0011】

本発明の製造方法に用いられる亜鉛源は、好ましくは、酸化亜鉛、水酸化亜鉛および酢酸亜鉛からなる群から選ばれる少なくとも1つの亜鉛化合物である。

本発明の製造方法に用いられるモノカルボン酸は、好ましくは、1気圧で 200 以下の沸点を有する飽和脂肪酸である。

本発明の製造方法に用いられるポリマーの量は、たとえば、亜鉛源中の亜鉛原子の量を酸化亜鉛に換算した量に対する重量比で $0.01 \sim 1.0$ である。

〔酸化亜鉛 - ポリマー複合体微粒子の用途〕

(塗料組成物)

本発明の塗料組成物は、本発明の酸化亜鉛 - ポリマー複合体微粒子と、透明または半透明

10

20

30

40

50

の連続相を形成しうるバインダー成分と、複合体微粒子を分散しバインダー成分を分散および/または溶解する溶媒とを含む。

【0012】

本発明の塗料組成物は、また、本発明の酸化亜鉛 - ポリマー複合体微粒子の製造方法により作られた酸化亜鉛 - ポリマー複合体微粒子と、透明または半透明の連続相を形成しうるバインダー成分と、複合体微粒子を分散しバインダー成分を分散および/または溶解する溶媒とを含む。

本発明の塗料組成物では、たとえば、複合体微粒子の量が複合体微粒子とバインダー成分との固形分合計重量に対して0.1～80重量%である。

【0013】

本発明の塗料組成物は、また、塗料組成物全量に対して、たとえば、複合体微粒子とバインダー成分との固形分合計量が1～80重量%、溶媒の量が10～99重量%である。

本発明の塗料組成物は、透明または半透明の基材と基材の表面に形成された塗膜とを備えている。この塗膜は本発明の塗料組成物を含む。基材は、たとえば、樹脂成形品、ガラスおよび紙からなる群から選ばれる少なくとも1つである。樹脂成形品は、たとえば、板、シート、フィルムおよび繊維からなる群から選ばれる少なくとも1つである。

【0014】

本発明の樹脂組成物は、本発明の酸化亜鉛 - ポリマー複合体微粒子と、透明または半透明の連続相を形成しうる樹脂とを含む。

本発明の樹脂組成物は、また、本発明の酸化亜鉛 - ポリマー複合体微粒子の製造方法により作られた酸化亜鉛 - ポリマー複合体微粒子と、透明または半透明の連続相を形成しうる樹脂とを含む。

【0015】

本発明の樹脂組成物では、たとえば、複合体微粒子の量が複合体微粒子と樹脂との固形分合計重量に対して0.1～80重量%である。

本発明の樹脂成形品は、本発明の樹脂組成物を、板、シート、フィルムおよび繊維からなる群から選ばれる形状に成形したものである。

本発明の紙は、抄造されたパルプと、パルプ中に分散された、本発明の酸化亜鉛 - ポリマー複合体微粒子および/または本発明の製造方法により作られた酸化亜鉛 - ポリマー複合体微粒子とを備え、複合体微粒子の量がパルプに対して0.01～50重量%である。

【0016】

本発明の化粧料は、本発明の酸化亜鉛 - ポリマー複合体微粒子および/または本発明の製造方法により作られた酸化亜鉛 - ポリマー複合体微粒子を0.1重量%以上含有する。

【0017】

【手段の説明】

〔酸化亜鉛 - ポリマー複合体微粒子〕

本発明の酸化亜鉛 - ポリマー複合体微粒子は、酸化亜鉛微粒子とポリマーとの合計重量に対して、酸化亜鉛微粒子をZnOとして50～99重量%、ポリマーを1～50重量%、好ましくは、酸化亜鉛微粒子をZnOとして70～90重量%、ポリマーを5～30重量%含む。酸化亜鉛微粒子の量が前記範囲を下回ると複合体微粒子1個あたりの紫外線遮蔽能が低下するおそれがあり、前記範囲を上回ると複合体微粒子の機械的強度が弱く実用性に欠けるおそれがある。

【0018】

本発明の複合体微粒子を構成する酸化亜鉛は、可視光の透過性に優れ着色がなく、紫外線の吸収波長が広いため紫外線を効率良くカットでき、毒性が低いという点からは、結晶であることが好ましい。酸化亜鉛結晶は、通常、六方晶（ウルツ鉱型構造）、立方晶（食塩型構造）、立方晶面心構造いずれかのX線回折パターンを示す。

【0019】

本発明の複合体微粒子は、酸化亜鉛微粒子の量が上述した範囲内であれば、アルカリ金属、アルカリ土類金属等の亜鉛以外の金属元素が原子またはイオンとして酸化亜鉛結晶と複

10

20

30

40

50

合化している微粒子；亜鉛以外の金属元素の酸化物、水酸化物、硫化物、窒化物、炭化物、炭酸塩等の無機化合物が酸化亜鉛結晶中に固溶している微粒子；シラン系、アルミニウム系、ジルコニウム系、チタン系等のカップリング剤またはオルガノシロキサン、キレート化合物等の有機金属化合物が酸化亜鉛結晶の表面に結合または表面に被覆層を形成してなる微粒子；ハロゲン元素、硫酸根、硝酸根等の無機酸根、または脂肪酸根、アルコール残基、アミン残基等の有機化合物が、微粒子内部および／または表面に含有されている粒子等も含みうる。本発明の複合体微粒子では、酸化亜鉛微粒子とポリマーとの合計重量は、好ましくは75～100重量%、より好ましくは85～100重量%である。前記範囲を下回ると複合体微粒子1個あたりの紫外線遮蔽能が低下したり、複合体微粒子の機械的強度が弱く実用性に欠けたりするおそれがある。

10

【0020】

本発明の複合体微粒子の形状および大きさは特に限定されない。

本発明の複合体微粒子は、長径(L)基準で、好ましくは数平均粒子径0.1～10 μ m、粒子径の変動係数が30%以下、より好ましくは数平均粒子径0.1～2 μ m、粒子径の変動係数が15%以下であるときには、実用上有用である。数平均粒子径が前記範囲を下回ると複合体微粒子の分散性が悪くなるおそれがあり、前記範囲を上回ると塗料に含まれる複合体微粒子の分散安定性が悪くなるおそれがある。粒子径の変動係数が前記範囲を上回ると複合体微粒子の分散性および／または分散安定性が低下したり、塗膜や成形品の表面が不均質になったりするおそれがある。

【0021】

本発明の複合体微粒子の形状は、たとえば、球状、楕円球状、円筒状、円柱状、六角柱状、紡錘状、四角錐状(ピラミッド状)、立方体状などである。本発明の複合体微粒子は、球状および／または楕円球状であるときには、塗料や樹脂に配合する際などに、分散し易く、また、機械的シエアによって破碎されにくい。球状とは、複合体微粒子が全体的に丸みを帯びた形状を持っており、しかも、長短度(長径(L)/短径(B))が1.0以上、1.2未満の範囲にあるものと定義される。楕円球状とは、複合体微粒子が全体的に丸みを帯びた形状を持っており、しかも、長短度(L/B)が1.2以上、5.0以下の範囲にあるものと定義される。複合体微粒子が、5.0よりも大きい長短度(L/B)を有するときには、樹脂に分散しにくい、または、機械的シエアにより破碎されやすいことがある。長径(L)は、複合体微粒子について測定された三軸径のうちの最長の長さであり、短径(B)は、その三軸径のうちの幅および高さのうちの大きくない方である。

20

30

【0022】

本発明の複合体微粒子では、酸化亜鉛微粒子は、全体に均一に分散していてもよいが、部分的に凝集していてもよい。特に、酸化亜鉛微粒子が凝集して外殻を構成している場合には、複合体微粒子において酸化亜鉛微粒子が外殻に局在して複層構造を形成しているので、複合体微粒子表面における光の散乱(これは、従来の無機透明微粒子表面における光の散乱に相当する)に加えて、複合体微粒子中での酸化亜鉛微粒子表面における光の散乱と、複合体微粒子中での外殻と内殻との界面における光の散乱とが起こり、高い光透過性を有しながら、高い拡散性を発揮する。酸化亜鉛微粒子が凝集して構成された外殻の厚みは特に限定はないが、複合体微粒子の数平均粒子径の値に対して、好ましくは0.1～0.4である。前記範囲を下回ると複合体微粒子の機械的強度が低下するおそれがあり、前記範囲を上回ると複層構造を有することによる上記効果が十分発揮されないおそれがある。

40

【0023】

酸化亜鉛微粒子の形状および大きさは特に限定されないが、複合体微粒子よりも小さくなければならない。たとえば、複合体微粒子が0.1～10 μ m(好ましくは0.1～2 μ m)の数平均粒子径を有するときには、酸化亜鉛微粒子の数平均粒子径は、0.005～0.1 μ mであり、複合体微粒子の数平均粒子径に対して1/10～1/1000である。酸化亜鉛微粒子の数平均粒子径が前記範囲を下回ると酸化亜鉛微粒子の紫外線遮蔽能が低下するおそれがあり、前記範囲を上回ると光透過性が低下するおそれがある。酸化亜鉛微粒子の数平均粒子径の、複合体微粒子の数平均粒子径に対する比率が前記範囲を下回る

50

と酸化亜鉛微粒子の紫外線遮蔽能が低下するおそれがあり、前記範囲を上回ると複合体微粒子が実用上十分な機械的強度を持たなかったり、複合効果が十分に発揮されなかったりするおそれがある。

【0024】

本発明の複合体微粒子は、酸化亜鉛微粒子が凝集して外殻を構成しているときには、ポリマーは、外殻にのみ、内殻にのみ、または、外殻と内殻との両方にそれぞれ含まれうる。しかし、ポリマーも外殻にのみ含まれていて、複合体微粒子が中空であることが好ましい。複合体微粒子が中空であるときには、光拡散機能がより高くなる。ポリマーが外殻に存在し複合体微粒子表層を覆う場合には、複合体微粒子は、分散性に優れ、組成物としたときのマトリックスポリマーとの結着性がさらに高まる。また、複合体微粒子が酸化亜鉛微粒子間に細孔を多数有する場合、さらに中空である場合には、多孔質微粒子またはマイクロカプセルとしての機能、たとえば、吸油能、吸湿能、有害金属イオンの吸着能、有毒ガス・悪臭などの吸収能などの吸着分離、除去、捕集機能；断熱性、遮音性等の熱や音の遮蔽機能（断熱フィルター、遮音フィルター）；金属イオン、酵素・菌固定等の固定化機能（触媒担体、クロマトグラフィー充填剤など）；軽量性；内部に保持した液体、香料などの徐放機能を持つようになる。

【0025】

本発明の複合体微粒子に含まれるポリマーは、特に限定はないが、たとえば、重量平均分子量1000～100万のものであり、一般にオリゴマー、プレポリマー等と称されているものも含まれる。このようなポリマーは、第1混合物、第2混合物、あるいは、複合体微粒子を析出させるための加熱過程において、溶解しやすいか、または、できるだけ微細な状態で乳化または懸濁しやすいので、粒子径の揃った（粒子径の変動係数が30%以下である）、粒子形状の均一な複合体微粒子が得られやすい。本発明の複合体微粒子に含まれるポリマーは、たとえば、次の(1)～(14)の樹脂群から選ばれる少なくとも1つの樹脂である。これらの樹脂を使用した場合は、平均粒子径0.1～10μmの複合体微粒子が得られやすい。

【0026】

(1) アクリル樹脂系ポリマー

1 アクリル酸エステル・メタクリル酸エステルなどの(メタ)アクリル系モノマーの単独重合体・共重合体；マレイン酸エステル、イタコン酸エステル系モノマー、スチレン・p-クロルスチレン・ビニルトルエン・酢酸ビニル・塩化ビニル・ビニルメチルエーテル・ビニルブチラール等のビニル系モノマー、エチレン・プロピレン等のオレフィン類、ブタジエン等のジエン類、トリエン類など、(メタ)アクリル系モノマー以外の官能基を持たない重合性モノマーと、前記(メタ)アクリル系モノマーとの共重合体などの、熱可塑性アクリル樹脂、その変性物、その誘導體（置換基を導入したものなど）など、2 アクリル酸・メタクリル酸・アクリルアミド・メタクリルアミド・アクリロニトリル・メタクリロニトリル・(メタ)アクリル酸のヒドロキシアルキルエステル・(メタ)アクリル酸グリシジルエステル・(メタ)アクリル酸のアミノアルキルエステルなど、官能基を有する重合性モノマーと、前記(メタ)アクリル系モノマーとの共重合体；前記官能基を有する重合性モノマーと、前記(メタ)アクリル系モノマーと、前記官能基を持たない重合性モノマーとの共重合体などの、熱硬化性アクリル樹脂、その変性物、その誘導體（置換基を導入したもの、官能基が中和されたものなど）など。

【0027】

(2) アルキド樹脂系ポリマー

無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、安息香酸、ロジン、アジピン酸、無水マレイン酸、コハク酸、セバチン酸、無水フマル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸などの多塩基酸と、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、グリセリン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、水添ビスフェノールA等の多価アルコールと

10

20

30

40

50

の重縮合物（オイルフリーアルキド樹脂）；前記重縮合物を油脂（たとえば脂肪酸）などで変性した変性物（アルキド樹脂）；前記重縮合物や変性物を、ロジンなどの天然樹脂、フェノール樹脂・エポキシ樹脂・ウレタン樹脂・シリコン樹脂・アミノ樹脂などの合成樹脂、上記（１）に記載したモノマーなどで変性した変性物（ロジン変性アルキド樹脂、フェノール変性アルキド樹脂、エポキシ変性アルキド樹脂、スチレン化アルキド樹脂、アクリル化アルキド樹脂、ウレタン変性アルキド樹脂、シリコン変性アルキド樹脂、アミノ樹脂変性アルキド樹脂などの変性アルキド樹脂）；前記重縮合物、前記アルキド樹脂、前記変性アルキド樹脂の誘導体（カルボキシル基などの官能基の一部または全部を中和したもの、置換基を導入したものなど）。

【 0 0 2 8 】

10

(3) アミノ樹脂系ポリマー

メラミンホルムアルデヒド樹脂、ブチル化メラミン樹脂、メチル化メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂などのメラミン樹脂；尿素ホルムアルデヒド樹脂、ブチル化尿素樹脂、ブチル化尿素メラミン樹脂などの尿素樹脂；メラミン樹脂や尿素樹脂を用いて上記（２）のアルキド樹脂を共縮合反応で変性したアミノ樹脂変性アルキド樹脂；前記メラミン樹脂、前記尿素樹脂、前記アミノ樹脂変性アルキド樹脂の変性物（たとえば、メチル化メチロールメラミン、メチロールメラミン初期縮合物と多価アルコールとの付加物、メラミンまたは尿素と多価アミンとの縮合物、親水性基を導入したブチル化メラミン、親水性基を導入したベンゾグアナミンなどを用いたアミノ樹脂）など。

【 0 0 2 9 】

20

(4) ビニル樹脂系ポリマー

塩化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、塩化ビニリデン、ビニルブチラール、スチレン、p-クロルスチレン、ビニルトルエンなどのビニル系モノマーの単独重合体・共重合体（ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、変性エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコール、ポリスチレンなど）；ビニル系モノマーと、エチレン・プロピレンなどのオレフィン類、ブタジエン等のジエン類、トリエン類等の他の不飽和モノマーとの共重合体；ビニル系モノマーと、前記（メタ）アクリル系モノマーおよび/または他の不飽和モノマーとの共重合体；それらの重合体の誘導体。

【 0 0 3 0 】

30

(5) エポキシ樹脂系ポリマー

ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂（ビスフェノールA型エポキシ樹脂の高分子量（分子量 30,000）型樹脂）、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂、テトラフェニロールエタン型エポキシ樹脂などのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂；グリシジエステルの型エポキシ樹脂；グリシジールアミン型エポキシ樹脂；エポキシ化ポリブタジエン；これらのエポキシ樹脂を、エポキシ基と架橋反応し得る、アミノ基、カルボキシル基、アミド基、チオール基などの活性水素を有する化合物および/または（プレ）ポリマー（脂肪族（ポリ）アミン、芳香族（ポリ）アミン、ジエチルアミノプロピルアミン、脂環式アミン、ポリメルカプタンなど）と反応させたポリマーなど。

40

【 0 0 3 1 】

(6) ポリアミド樹脂系ポリマー

ジアミンとジカルボン酸との重縮合により得られるナイロン樹脂（たとえばナイロン66）、ラクタムの開環重合により得られるナイロン樹脂（たとえばナイロン6）、アミノ酸の重縮合により得られるポリペプチド（たとえば、ポリグリシン、ポリ（-L-アラニン）など）、植物油脂脂肪酸の重合物である重合脂肪酸（ダイマー酸）に代表されるポリカルボン酸とエチレンジアミン・ジエチレンポリアミンなどのポリアミンとを脱水縮合して得られる、アミノ基があってもよいポリアミンのアミド誘導体など。

【 0 0 3 2 】

50

(7) ポリイミド樹脂系ポリマー

ピロメリット酸無水物等のテトラカルボン酸の二無水物と芳香族ジアミンとの重縮合反応、ビスヘキサメチレンマレイミドなどのビスマレイミドとビスシクロペンタジエニル化合物・2,5-ジメチル-3,4-ジフェニルシクロペンタジエノン等とのディールス-アルダー(Diels-Alder)重合反応などによって得られるポリイミド系ポリマーなど。

【0033】

(8) ポリウレタン樹脂系ポリマー

分子中にウレタン結合を有する樹脂であればよく、たとえば、アルキド樹脂中に二塩基酸をジイソシアネートに置換したもの；メタクリル酸ヒドロキシエステルのように水酸基を有する(メタ)アクリル系モノマーを含むモノマーを重合したアクリル系ポリマーとイソシアネート化合物とを反応させてなるポリマー；二塩基酸と過剰の多価アルコールとからなるポリエステル系ポリマーとイソシアネート化合物とを反応させてなるポリマー；多価アルコールにプロピレンオキシドやエチレンオキシドを付加重合させたポリアルキレングリコールにイソシアネート化合物を反応させてなるポリマー；水酸基を有するエポキシ系樹脂にイソシアネート化合物を反応させてなるポリマー；湿気硬化型ポリウレタン樹脂、加熱硬化型ポリウレタン樹脂、触媒硬化型ポリウレタン樹脂などのごとく従来より塗料用で使用されているポリウレタン樹脂；フェニルグリシジルエーテルアクリレートヘキサメチレンジイソシアネートウレタンプレポリマー・フェニルグリシジルエーテルアクリレートイソホロンジイソシアネートウレタンプレポリマー・フェニルグリシジルエーテルアクリレートトリレンジイソシアネートウレタンプレポリマー・グリセリンジメタクリレートヘキサメチレンジイソシアネートウレタンプレポリマー・グリセリンジメタクリレートイソホロンジイソシアネートウレタンプレポリマー・ペンタエリスリトールトリアクリレートヘキサメチレンジイソシアネートウレタンプレポリマー・ペンタエリスリトールトリアクリレートイソホロンジイソシアネートウレタンプレポリマー・ペンタエリスリトールトリアクリレートトリレンジイソシアネートウレタンプレポリマーなどのウレタン結合を含有し、重合可能な二重結合を有するプレポリマー、これらのプレポリマーの単独重合体・共重合体、これらのプレポリマーと他の重合性モノマー(たとえば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミドなどの(メタ)アクリル系モノマー；マレイン酸、マレイン酸エステル、スチレン、p-クロルスチレン、ビニルトルエンなどのスチレン系モノマー；エチレン、プロピレンなどのオレフィン類；ブタジエンなどのジエンまたはトリエン類；酢酸ビニル、塩化ビニル、ビニルメチルエーテル、ビニルアルコール、ビニルブチラールなどのビニル系モノマー)との共重合体；ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートなどのポリイソシアネートと(メタ)アクリル酸または(メタ)アクリル酸オリゴマー等との反応により得られるウレタンアクリレートポリマーなど。

【0034】

(9) ポリエステル樹脂系ポリマー

エチレングリコール・ジエチレングリコール・プロピレングリコール・ジプロピレングリコール・1,3-ブタンジオール・1,6-ヘキサジオール・ネオペンチルグリコール等の脂肪族グリコール、ヒドロキノン・レゾルシン等の芳香族ジオール、ポリエチレングリコール・ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコールなどからなる群から選ばれる少なくとも1つのグリコールと、(無水)フタル酸・イソフタル酸・テレフタル酸・ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、アジピン酸・セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサン-1,4-ジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸、(無水)マレイン酸・フマル酸等の不飽和ジカルボン酸などからなる群から選ばれる少なくとも1つのジカルボン酸とを重縮合して得られる、飽和または不飽和のポリエステル系ポリマー；不飽和ポリエステルをスチレン、(メタ)アクリル酸エステル等の重合性モノマー等と重合反応させてなるポリマーなど。

【0035】

10

20

30

40

50

(10) フェノール樹脂系ポリマー

フェノール、アルキル置換フェノール、アリル置換フェノール、ビスフェノールAなどのフェノールとホルムアルデヒドとを重縮合して得られる、一般にノボラック型、レゾール型と言われるフェノール樹脂、および、これらのフェノール樹脂を変性したり置換したりした誘導体など。

【0036】

(11) オルガノポリシロキサン系ポリマー

シロキサン結合を骨格として有し、シロキサン結合中のケイ素原子に直接結合した炭素原子を含む有機基(たとえばアルキル基など)を有するポリマー(たとえば、ポリジメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサンなどのポリアルキルシロキサン等); これらのポリマー中の有機基の一部が酸素原子を介してケイ素原子に結合したもの、これらのポリマー中の有機基の一部を変性した変性シリコーン(たとえば、アルキド変性シリコーン、エポキシ変性シリコーン、ポリエステル変性シリコーン、アクリル変性シリコーン、ウレタン変性シリコーンなど)など。

10

【0037】

(12) アクリルシリコーン樹脂系ポリマー

メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等のごとく重合性二重結合を有する有機ケイ素化合物とアクリル系モノマーなどの不飽和モノマーとを共重合して得られるポリマー(たとえば、アルコキシシリル基を含むアクリル系共重合体)など。

20

【0038】

(13) フッ素樹脂系ポリマー

フッ化エチレン、フッ化ビニリデン、フッ化ビニルなど、フッ素を含有する重合性モノマーの単独重合体・共重合体、フッ素を含有する重合性モノマーと、他のビニル系、オレフィン系、アクリル系などの重合性モノマーとの共重合体など。

【0039】

(14) その他樹脂系ポリマー

キシレン樹脂、石油樹脂、ケトン樹脂、液状ポリブタジエン、ロジン変性マレイン酸樹脂、クマロン樹脂など従来公知の樹脂、およびこれらの樹脂の誘導体など。

好ましいポリマーは、複合体微粒子が耐溶剤性・耐薬品性などの化学的安定性や機械的特性に優れるという理由で、1個以上の極性の原子団を有するものである。好ましい極性の原子団は、カルボキシル基、アミノ基(1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基、イミノ基、イミノ結合)、4級アンモニオ基、アミド基、イミド結合、水酸基(アルコール性、フェノール性)、カルボン酸エステル結合、ウレタン基、ウレタン結合、ウレイド基、ウレイレン結合、イソシアネート基、エポキシ基、リン酸基、金属水酸基、金属アルコキシ基およびスルホン酸基からなる群から選ばれる少なくとも1つである。理由は、複合体微粒子の化学的安定性が一層高まるばかりか圧壊強度等の機械的強度が優れ、しかも、微細な(平均粒子径0.005~0.1 μ m)酸化亜鉛微粒子が得られやすく粒子径の揃った(粒子径の変動係数が30%以下である)、粒子形状が均一な複合体微粒子が得られやすいからである。

30

40

1個以上のカルボキシル基を有するポリマーとしては、たとえば、(メタ)アクリル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルフタル酸、2-アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、マレイン酸等のカルボキシル基含有重合性モノマーの単独重合体・共重合体; 前記カルボキシル基含有重合性モノマーと、(メタ)アクリル酸エステル・(メタ)アクリルアミド・(メタ)アクリロニトリル等の(メタ)アクリル系モノマー、 α -クロルメタクリル酸メチルなどの(メタ)アクリル系モノマー置換体、マレイン酸エステル、スチレン・p-クロルスチレン・ビニルトルエン等のスチレン系モノマー、エチレン・プロピレン等のオレフィン類、ブタジエン等のジエンまたはトリエン類、酢酸ビニル・塩化ビニル・ビニルメチルエーテル・ビニルブチラール・ビニルアルコール等のビニル系モノマー、ビニルトリメトキシシラン・

50

メタクリロキシトリメトキシシラン等の重合性有機ケイ素化合物などの重合性モノマーとの共重合体；前記アルキド樹脂系ポリマー、ポリエステル樹脂系ポリマーのうちの、末端または側鎖などにカルボキシル基を有するポリマー；末端または側鎖などにカルボキシプロピルなどを有するポリジメチルシロキサンなどのごとく末端および/または側鎖にカルボキシル基を含有するカルボキシル変性オルガノポリシロキサン系ポリマーなどが例示される。

【0040】

1個以上のアミノ基および/または4級アンモニオ基を有するポリマーとしては、1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基、イミノ基、イミノ結合および4級アンモニオ基からなる群から選ばれる少なくとも1つを1個以上有するポリマーであればよく、たとえば、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、4-ビニルピリジン、p-アミノスチレン、3-ビニルアニリン、4-ビニルイミダゾール、ビニルピロール、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド等のアミノ基、イミノ基、アンモニオ基含有重合性モノマーの単独重合体・共重合体；これらのモノマーと、(メタ)アクリル酸・(メタ)アクリル酸エステル・(メタ)アクリルアミド・(メタ)アクリロニトリル等の(メタ)アクリル系モノマー、-クロルメタクリル酸メチルなどの(メタ)アクリル系モノマー置換体、マイレン酸、マレイン酸エステル、スチレン・p-クロルスチレン・ビニルトルエン等のスチレン系モノマー、エチレン・プロピレン等のオレフィン類、ブタジエン等のジエンまたはトリエン類、酢酸ビニル・塩化ビニル・ビニルメチルエーテル・ビニルブチラール・ビニルアルコール等のビニル系モノマー、ビニルトリメトキシシラン・メタクリロキシトリメトキシシラン等の重合性有機ケイ素化合物などの重合性モノマーとの共重合体；前記ポリアミド樹脂系ポリマーのうちのアミノ基を有するポリマー；前記アミノ樹脂系ポリマー；末端または側鎖にジメチルアミノ基あるいはアミノプロピル基などを有するポリジメチルシロキサンなどのごとく、末端および/または側鎖にアミノ基を有するアミノ変性オルガノポリシロキサン系ポリマー；ポリエチレンイミン、ポリプロピレンイミン等のアルキレンイミンの重合体；ピロリジン、ピペリジン等の重合体；ハロゲン化ポリジアリルアンモニウム；アイオネン系化合物；キトサン；テトラメチルポルフィン、テトラフェニルポルフィン等のポルフィン類などが例示される。

【0041】

1個以上のアミド基を有するポリマーとしては、たとえば、(メタ)アクリルアミド、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等のアミド基含有重合性モノマーの単独重合体・共重合体；これらのモノマーと、(メタ)アクリル酸・(メタ)アクリル酸エステル・(メタ)アクリロニトリル等の(メタ)アクリル系モノマー、-クロルメタクリル酸メチルなどの(メタ)アクリル系モノマー置換体、マレイン酸、マレイン酸エステル、スチレン・p-クロルスチレン・ビニルトルエン等のスチレン系モノマー、エチレン・プロピレン等のオレフィン類、ブタジエン等のジエンまたはトリエン類、酢酸ビニル・塩化ビニル・ビニルメチルエーテル・ビニルブチラール・ビニルアルコール等のビニル系モノマー、ビニルトリメトキシシラン・メタクリロキシトリメトキシシラン等の重合性有機ケイ素化合物などの重合性モノマーとの共重合体；前記ポリアミド樹脂系ポリマー；末端および/または側鎖にアミド基を含有するアミド変性オルガノポリシロキサン系ポリマーなどが例示される。

【0042】

1個以上のイミド結合を有するポリマーとしては、たとえば、前記ポリアイミド樹脂系ポリマーなどが例示される。

1個以上のアルコール性水酸基を有するポリマーとしては、たとえば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、グリセリンジメタクリレート、グリセロールモノメタクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタル酸、ペンタエリスリトールトリアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、ビスフェノールA-ジエポキシ

10

20

30

40

50

- (メタ)アクリル酸付加物、ビニルアルコール等の水酸基含有重合性モノマーの単独重合体・共重合体；これらのモノマーと、(メタ)アクリル酸・(メタ)アクリル酸エステル・(メタ)アクリロニトリル・(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリル系モノマー、
 - クロルメタクリル酸メチルなどの(メタ)アクリル系モノマー置換体、マレイン酸、マレイン酸エステル、スチレン・p-クロルスチレン・ビニルトルエン等のスチレン系モノマー、エチレン・プロピレン等のオレフィン類、ブタジエン等のジエンまたはトリエン類、酢酸ビニル・塩化ビニル・ビニルメチルエーテル・ビニルブチラール等のビニル系モノマー、ビニルトリメトキシシラン・メタクリロキシトリメトキシシラン等の重合性有機ケイ素化合物などの重合性モノマーとの共重合体；ヒドロキシプロピルセルロース・メチルセルロース・ヒドロキシエチルメチルセルロース等のセルロース系ポリマー；脂肪族ジカルボン酸等の多塩基酸とポリアミンとの縮合反応により得られるポリアミド樹脂系ポリマー；末端がカルビノール、ヒドロキシプロピルとなっているポリジメチルシロキサン、ポリジメチル-ヒドロキシアルキレンオキシドメチルシロキサンなど末端および/または側鎖にアルコール性水酸基を含有するオルガノポリシロキサン系ポリマーなどが例示される。

10

【0043】

1個以上のフェノール性水酸基を有するポリマーとしては、たとえば、前記フェノール樹脂系ポリマーなどが例示される。

1個以上のカルボン酸エステル結合を有するポリマーとしては、たとえば、メチルメタクリレート・エチルメタクリレート・ブチルメタクリレート・イソブチルメタクリレート・
 イソアミルアクリレート・2-エチルヘキシルメタクリレート・イソデシルメタクリレート・
 n-ラウリル(メタ)アクリレート・ベンジルアクリレート・トリデシルメタクリレート・
 n-ステアリル(メタ)アクリレート・イソオクチルアクリレート・イソステアリルメタクリレート・
 ベヘニルメタクリレート・ブトキシエチルアクリレート・メトキシジエチレングリコールメタクリレート・
 n-ブトキシエチルメタクリレート・2-フェノキシエチル(メタ)アクリレート・メトキシジエチレングリコールアクリレート・メトキシ
 ポリエチレングリコールメタクリレート・シクロヘキシルメタクリレート・テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート・
 イソボルニル(メタ)アクリレート・ベンジルメタクリレート・エチレングリコールジメタクリレート・
 ジエチレングリコールジメタクリレート・1,4-ブタンジオールジメタクリレート・1,6-ヘキサジオールジメタクリレ
 ート・トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート・グリセリンジメタクリレート
 ・トリフロロエチルメタクリレート・ペンタエリスリトールトリアクリレート・ペンタエリスリトールテトラアクリレート・
 ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート・ネオペンチルグリコールアクリル安息香酸エステル・3-アクリロイルオキシグリセリンモノメ
 タクリレート・プロピレンオキシド変成ビスフェノールAジアクリレート・水添ジシクロペンタジエニルジアクリレート・
 パーフロロオクチルエチルアクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル類、マレイン酸メチル・マレイン酸ブチルなどのマレイン酸エステル類、
 酢酸ビニル、メタクリロキシプロピルトリメトキシシランなどのカルボン酸エステル含有重合性モノマーの単独重合体・共重合体；
 これらのモノマーと、他のモノマー(メタ)アクリル酸・(メタ)アクリロニトリル・(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリル系モノマー、
 マレイン酸、スチレン・p-クロルスチレン・ビニルトルエン等のスチレン系モノマー、エチレン・プロピレン等のオレフィン類、
 ブタジエン等のジエンまたはトリエン類、塩化ビニル・ビニルメチルエーテル・ビニルアルコール・ビニルブチラール等の
 ビニル系モノマー、ビニルトリメトキシシラン等の重合性有機ケイ素化合物などの重合性モノマーとの共重合体；
 前記ポリエステル樹脂系ポリマー；末端がアセトキシ、ステアリロキシ等のポリジメチルシロキサンなど末端および/または側鎖にエステル結合を含有する
 オルガノポリシロキサン系ポリマーなどが例示される。

20

30

40

【0044】

1個以上のウレタン基および/またはウレタン結合を有するポリマーとしては、たとえば、前記ポリウレタン樹脂系ポリマーなどが例示される。

50

1個以上のウレイド基および/またはウレイレン結合を有するポリマーとしては、たとえば、ノナメチレンジアミンと尿素との重縮合反応で得られるポリ尿素などが例示される。

【0045】

1個以上のイソシアネート基を有するポリマーとしては、たとえば、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート；ポリオール変性イソシアネート；ヘキサメチレンジイソシアネート、トルイレンジイソシアネート等の多官能芳香族または多官能脂肪族イソシアネート化合物を、アミノ基、カルボキシル基、水酸基等の活性水素を有する官能基を含有する（プレ）ポリマーと反応（該イソシアネート化合物中に含まれるイソシアネート基のうちの一部を活性水素を有する官能基と反応）させて得られるポリマーなどが例示される。

【0046】

1個以上のエポキシ基を有するポリマーとしては、たとえば、グリシジルメタクリレート、N-〔4-(2,3-エポキシプロポキシ)-3,5-ジメチルベンジル〕アクリルアミドなどのエポキシ基含有（メタ）アクリル系モノマーのごとくエポキシ基含有重合性モノマーの単独重合体・共重合体；これらのモノマーと、重合過程においてエポキシ基と反応しない、たとえば（メタ）アクリル酸エステル等の（メタ）アクリル系モノマー、 α -クロルメタクリル酸メチルなどの（メタ）アクリル系モノマー置換体、マレイン酸エステル、スチレン・ p -クロルスチレン・ビニルトルエン等のスチレン系モノマー、エチレン・プロピレン等のオレフィン類、ブタジエン等のジエンまたはトリエン類、酢酸ビニル・塩化ビニル・ビニルメチルエーテル・ビニルブチラール・ビニルアルコール等のビニル系モノマー、ビニルトリメトキシシラン・メタクリロキシトリメトキシシラン等の重合性有機ケイ素化合物などの重合性モノマーとの共重合体；前記エポキシ樹脂系ポリマー；末端にグリシドキシプロピルなどを有するポリジメチルシロキサン、ポリグリシドキシプロピルメチルシロキサン、ポリグリシドキシプロピルメチル-ジメチルシロキサンコポリマーなどのごとく末端および/または側鎖にグリシドキシ基を含有するオルガノポリシロキサン系ポリマーなどが例示される。

【0047】

1個以上のリン酸基を有するポリマーとしては、たとえば、モノ(2-メタクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェート、モノ(2-アクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェート、2-アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェートなどのリン酸基含有重合性モノマーの単独重合体・共重合体；これらのモノマーと、（メタ）アクリル酸・（メタ）アクリル酸エステル・（メタ）アクリロニトリル・（メタ）アクリルアミド等の（メタ）アクリル系モノマー、 α -クロルメタクリル酸メチルなどの（メタ）アクリル系モノマー置換体、マレイン酸、マレイン酸エステル、スチレン・ p -クロルスチレン・ビニルトルエン等のスチレン系モノマー、エチレン・プロピレン等のオレフィン類、ブタジエン等のジエンまたはトリエン類、酢酸ビニル・塩化ビニル・ビニルメチルエーテル・ビニルアルコール・ビニルブチラール等のビニル系モノマー、ビニルトリメトキシシラン・メタクリロキシトリメトキシシラン等の重合性有機ケイ素化合物などの重合性モノマーとの共重合体などが例示される。

【0048】

1個以上の金属水酸基および/または金属アルコキシ基を有するポリマーとしては、たとえば、メタクリロキシプロピルトリメトキシシランのごとく重合可能な二重結合を有するケイ素化合物と、（メタ）アクリル酸・（メタ）アクリル酸エステル・（メタ）アクリロニトリル・（メタ）アクリルアミド等の（メタ）アクリル系モノマー、 α -クロルメタクリル酸メチルなどの（メタ）アクリル系モノマー置換体、マレイン酸、マレイン酸エステル、スチレン・ p -クロルスチレン・ビニルトルエン等のスチレン系モノマー、エチレン・プロピレン等のオレフィン類、ブタジエン等のジエンまたはトリエン類、酢酸ビニル・塩化ビニル・ビニルメチルエーテル等のビニル系モノマー、ビニルトリメトキシシラン・メタクリロキシトリメトキシシラン等の重合性有機ケイ素化合物などの重合性モノマーとの共重合体；およびこれらの共重合体中のアルコキシシリル基を（部分）加水分解してなるポリマー；末端がシラノールであるポリジメチルシロキサン、末端がシラノールである

10

20

30

40

50

ポリジフェニルシロキサン、末端がシラノールであるポリジメチル - ジフェニルシロキサン、ポリテトラメチル - p - シルフェニレンシロキサンなどのシラノール基含有オルガノポリシロキサン類；(N - トリメトキシシリルプロピル) ポリエチレンイミン、(N - トリメトキシシリルプロピル) - o - ポリエチレンオキサイドウレタン、トリエトキシシリル変性ポリ(1, 2 - ブタジエン) およびこれらのポリマー中のアルコキシシリル基を(部分)加水分解してなるポリマー；前記アクリルシリコーン樹脂系ポリマーなどが例示される。

【0049】

1個以上のスルホン酸基を有するポリマーとしては、たとえば、アクリルアミドメタンスルホン酸、2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸、これらのナトリウム塩等のごとくスルホン酸基含有重合性モノマーの単独重合体・共重合体；これらのモノマーと、(メタ)アクリル酸・(メタ)アクリル酸エステル・(メタ)アクリロニトリル・(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリル系モノマー、 - クロルメタクリル酸メチルなどの(メタ)アクリル系モノマー置換体、マレイン酸、マレイン酸エステル、スチレン・p - クロルスチレン・ビニルトルエン等のスチレン系モノマー、エチレン・プロピレン等のオレフィン類、ブタジエン等のジエンまたはトリエン類、酢酸ビニル・塩化ビニル・ビニルメチルエーテル・ビニルアルコール・ビニルブチラール等のビニル系モノマー、ビニルトリメトキシシラン・メタクリロキシトリメトキシシラン等の重合性有機ケイ素化合物などの重合性モノマーとの共重合体；スチレン系ポリマーに濃硫酸、クロロスルホン酸、無水硫酸等のスルホン化剤を作用させて得られるスルホン酸基含有ポリマーなどが例示される。

【0050】

その他の極性の原子団を有するポリマーとしては、たとえば、オキサゾリン、2 - メチルオキサゾリン等を開環重合して得られるポリ - N - ホルミルエチレンイミン、ポリ - N - アセチルエチレンイミンなどの如く(2 -)置換オキサゾリンおよび/または(2 - 置換)オキサジン等の環状イミノエーテル類の開環化合物；オキサゾリンと - プロピオラクトンの交互共重合体のごとく環状イミノエーテル類とラクトン類との開環共重合体など、少なくとも1つの官能基を有するポリマーのうち、金属イオンが配位し得る配位基(官能基)を有するキレート樹脂に使用される構造のポリマー(たとえば、ポリビニルアルコール、ポリビニルトリアクリルメタン、ポリビニルメタクリロイルアセトン、ポリ(4 - ヒドロキシスチレン)、ピロガロールフェノールホルムアルデヒド樹脂、サリチル酸ホルムアルデヒド樹脂、ポリビニルサリチル酸、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリイタコン酸、アミノフェノールホルムアルデヒド樹脂、ポリ(8 - ヒドロキシ - 5 - ビニルキノリン)、ポリビニルアミン、ポリエチレンイミン、ポリ(4 - アミノスチレン)、ポリ(3 - ビニルアニリン)、ポリ(4 - ビニルピリジン)、ポリ(4 - ビニルピピリジン)、ポリ(4 - ビニルイミダゾール)、ポリビニルピロール、ポリグリシン、ポリ(- L - アラニン)などに金属イオンを部分的にあるいはすべての配位基(官能基)に吸着配位させてなるポリマー；カルボキシル基、スルホン酸基などが、ナトリウム・カリウム等のアルカリ金属、マグネシウム・カルシウム等のアルカリ土類金属などの金属塩の形になったポリマーなどが例示される。

【0051】

前記(1) ~ (14)で例示したポリマーのうち、(メタ)アクリル系、スチレン系、ビニル系、これらの共重合系、アルキド系、ポリエステル系、およびポリアミド系からなる群から選ばれる少なくとも1つの主鎖と、カルボキシル基、アミノ基、アミド基、シラノール基、およびアルコキシシリル基からなる群から選ばれる少なくとも1つの極性の原子団を有するポリマーは、複層構造を持ち中空で球状の複合体微粒子が得られやすいので、好ましい。ただし、使用するポリマーの量、極性の原子団の当量、複合体微粒子生成時の反応液組成(溶媒組成など)をポリマーの種類によって適宜選択することが好ましい。

【0052】

本発明の複合体微粒子は、耐熱性に優れるため、成形温度の高い樹脂例えばポリエステル

10

20

30

40

50

やポリカーボネート等に配合できることは勿論、ガラス等は無機系バインダーを用いて該微粒子を含有する膜を製膜した後、高温で加熱することも可能であり、熱的にも用途制限のない微粒子である。

〔酸化亜鉛 - ポリマー複合体微粒子の製造方法〕

本発明の複合体微粒子を製造する方法は特に限定されない。本発明の複合体微粒子は、本発明の製造方法により生産性良く作られる。

【0053】

本発明の製造方法によれば、亜鉛源とモノカルボン酸とポリマーと少なくともアルコールからなる媒体とを含む混合物を100以上の温度に保持することにより、酸化亜鉛微粒子とポリマーとを含有する酸化亜鉛 - ポリマー複合体微粒子を析出させることができる。本発明に使用される亜鉛は、金属亜鉛および亜鉛化合物からなる群から選ばれる少なくとも1つの亜鉛源から供給される。亜鉛源は特に限定されないが、金属亜鉛（亜鉛末）、酸化亜鉛（亜鉛華等）、水酸化亜鉛、塩基性炭酸亜鉛、置換基があってもよいモノ - またはジ - カルボン酸塩（たとえば、酢酸亜鉛、オクチル酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、シユウ酸亜鉛、乳酸亜鉛、酒石酸亜鉛およびナフテン酸亜鉛）からなる群から選ばれる少なくとも1つが好ましい。これらの亜鉛源を用いるときには脱塩工程が不要となり、脱塩工程が必要な塩化亜鉛、硝酸亜鉛または硫酸亜鉛を使用するとき比べて工程が少なくなる。

10

【0054】

中でも、金属亜鉛（亜鉛末）、酸化亜鉛（亜鉛華）、水酸化亜鉛、塩基性炭酸亜鉛および酢酸亜鉛からなる群から選ばれる少なくとも1つの亜鉛源は、安価で取扱いが容易な点で好ましい。

20

酸化亜鉛、水酸化亜鉛および酢酸亜鉛からなる群から選ばれる少なくとも1つの亜鉛源は、酸化亜鉛微粒子の大きさと形状とを制御しやすいので、さらに好ましい。

【0055】

酸化亜鉛および/または水酸化亜鉛は安価に入手できるばかりかモノカルボン酸の種類を任意に選択できるので、特に好ましい。

亜鉛源の量は、亜鉛源、モノカルボン酸および前記少なくともアルコールからなる媒体の合計仕込み量に対して、ZnO換算で、たとえば0.1～95重量%、好ましくは0.5～50重量%、より好ましくは1～30重量%である。前記範囲を下回ると生産性が低くなるおそれがあり、上回ると複合体微粒子同士の2次凝集が起こり易くなり、分散性が良く粒度分布の揃った複合体微粒子が得にくくなるおそれがある。

30

【0056】

本発明に使用されるモノカルボン酸は、分子内にカルボキシル基を1個だけ有する化合物である。該化合物の具体例は、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、イソ酪酸、カブロン酸、カプリル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸等の飽和脂肪酸（飽和モノカルボン酸）；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、オレイン酸、リノレン酸等の不飽和脂肪酸（不飽和モノカルボン酸）；シクロヘキサンカルボン酸等の環式飽和モノカルボン酸類；安息香酸、フェニル酢酸、トルイル酸等の芳香族モノカルボン酸；無水酢酸等の上記モノカルボン酸無水物；トリフルオロ酢酸、モノクロル酢酸、o - クロロ安息香酸等のハロゲン含有モノカルボン酸などである。これらの化合物のうちのいずれかが単独で使用されたり、2以上の化合物が併用される。

40

【0057】

好ましいモノカルボン酸は、1気圧で200以下の沸点を有する飽和脂肪酸である。具体的には、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸が好ましい。その理由は、混合物の調製過程から加熱する過程において反応系内に於けるモノカルボン酸の含有量を制御し易く、従って酸化亜鉛結晶の析出反応を厳密に制御し易いからである。該飽和脂肪酸は、モノカルボン酸総量に対して、60～100モル%の範囲で使用することが好ましく、80～100モル%の範囲で使用することがより好ましい。前記範囲を下回ると得られる複合体微粒子における酸化亜鉛の結晶性が低くなるおそれがある。

【0058】

50

モノカルボン酸としては、酢酸亜鉛等の亜鉛のモノカルボン酸塩も含まれ、該亜鉛塩を使用する場合は、原料として必ずしも前記モノカルボン酸を別途添加する必要はない。

第1混合物を得るためのモノカルボン酸の使用(または仕込み)量は、亜鉛源のZn原子の量に対するモル比で、たとえば0.5~50、好ましくは2.2~10である。前記範囲内であると経済性、複合体微粒子の生成し易さ、凝集しにくく分散性に優れる複合体微粒子の得られ易さ等の点で好ましい。前記範囲を下回ると結晶性の良い酸化亜鉛微粒子や形状および粒子径等の均一性に富む複合体微粒子が得られにくいおそれがあり、上回ると経済性の低下につながるばかりか、分散性の良い複合体微粒子が得られにくいことがある。

【0059】

本発明に用いられるアルコールは、脂肪族1価アルコール(メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、t-ブチルアルコール、ステアリルアルコール等)、脂肪族不飽和1価アルコール(アリルアルコール、クロチルアルコール、プロパギルアルコール等)、脂環式1価アルコール(シクロペンタノール、シクロヘキサノール等)、芳香族1価アルコール(ベンジルアルコール、シナミルアルコール、メチルフェニルカルビノール等)、複素環式1価アルコール(フルフリルアルコール等)等の1価アルコール類;アルキレングリコール(エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,8-オクタンジオール、1,10-デカンジオール、ピナコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等)、芳香環を有する脂肪族グリコール類(ヒドロベンゾイン、ベンズピナコール、フタリルアルコール等)、脂環式グリコール類(シクロペンタン-1,2-ジオール、シクロヘキサン-1,2-ジオール、シクロヘキサン-1,4-ジオール等)、ポリオキシアルキレングリコール(ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等)等のグリコール類;エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノアセテート等の上記グリコール類のモノエーテル及びモノエステル;ヒドロキノン、レゾルシン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等の芳香族ジオール及びこれらのモノエーテル及びモノエステル;グリセリン等の3価アルコール及びこれらのモノエーテル、モノエステル、ジエーテル及びジエステルなどである。これらのアルコールのうちのいずれか1つを単独で使用しても良く、あるいは、2以上を併用してもよい。

【0060】

少なくともアルコールからなる媒体におけるアルコールの量は、特に限定されないが、酸化亜鉛微粒子生成反応を短時間で行わせる為には、亜鉛源に由来するZn原子に対するアルコールのモル比で、好ましくは1~100、より好ましくは5~80である。前記範囲を下回ると結晶性の良い酸化亜鉛微粒子が得られにくく、または、分散性、形状・粒子径の均一性において優れる複合体微粒子が得られにくくなるおそれがあり、上回ると経済的に不利であるおそれがある。

【0061】

前記媒体は、上記アルコールのみからなる媒体、上記アルコールと水との混合溶媒、上記アルコールと、ケトン類、エステル類、芳香族炭化水素類、エーテル類等の、アルコール以外の有機溶剤との混合溶媒などであり、上記アルコールと他の溶媒との比率は、第2混合物を調製するために使用した仕込み(使用)量換算で、アルコール5~100重量%、好ましくは40~100重量%、より好ましくは60~100重量%である。アルコールの量が前記範囲を下回ると結晶性、形状・粒子径の均一性、分散性において良好な複合体微粒子が得にくくなるおそれがある。

【0062】

本発明の製造方法に用いられるポリマーは、本発明の複合体微粒子に含まれるポリマーのところで説明されたものと同じものである。

使用されるポリマーの量は特に限定されないが、亜鉛源中(すなわち、第2混合物中)の

10

20

30

40

50

亜鉛原子の量を酸化亜鉛に換算した量に対する重量比で、たとえば0.01~1.0の範囲で行われる。前記範囲を下回ると複合体微粒子が得られにくく、前記範囲を上回ると酸化亜鉛結晶の析出反応が起こり難くなる場合があるため目的とする複合体微粒子が得られにくい。ポリマーの種類や他の反応条件にもよるが、上述の複層構造を持ち、粒子形状と粒子径が揃っていて分散性のよい複合体微粒子を得るためには、ポリマーの量は、上記酸化亜鉛換算量に対して、0.05~0.8の重量比が好ましい。

【0063】

本発明の製造方法は、析出工程が、第1混合工程と第2混合工程とを有することが好ましい。第1混合工程は、亜鉛源とモノカルボン酸とを混合することで、亜鉛とモノカルボン酸とを含む第1混合物を作る工程である。第2混合工程は、前記少なくともアルコールからなる媒体と第1混合物とを混合することにより、亜鉛およびモノカルボン酸が前記媒体中に溶解または分散している第2混合物を作る工程である。

10

【0064】

本発明の製造方法では、ポリマーは、第1混合工程、第2混合工程、第2混合物を100以上の温度に保持する温度保持工程のうちのいずれか1つの工程または2以上の工程において添加される。ポリマーの添加は、複合体微粒子を析出させるまでの任意の時期に行われる。たとえば、第1混合工程において第1混合物中に添加混合したり、第2混合工程において第2混合物中に添加混合したり、第2混合物を100以上の温度に保持する工程において添加混合したりするなどの方法が例示される。

【0065】

本発明の製造方法では、第1混合工程が、亜鉛源をモノカルボン酸と水との混合溶媒に溶解する工程であることが好ましい。この第1混合工程により、溶液状の第1混合物が得られる。

20

本発明の製造方法では、第2混合工程が、100以上の温度に保持された前記媒体に第1混合物を添加して混合する工程であることが好ましい。この第2混合工程により、第2混合物が作られる。

【0066】

亜鉛源とモノカルボン酸とからなる第1混合物を少なくともアルコールからなる媒体に添加する場合、第1混合物が溶液であることが好ましい。第1混合物が溶液である場合、亜鉛源とモノカルボン酸とが相溶しているか、あるいは、これらとの相溶性の高い溶媒に溶解していることが望ましい。そのために使用する溶媒としては、亜鉛源及びモノカルボン酸を室温~100程度までの温度で容易に溶解することができ、しかも、少なくともアルコールからなる媒体とも相溶性の高い点で、水、アルコール類、ケトン類、エステル類が好ましい。ここでいうアルコール類とは、前記したアルコールを全て包含する。

30

【0067】

第1混合物の添加混合は、常圧、加圧又は減圧いずれで行ってもよいが、製造コスト的に常圧で行うことが好ましい。添加混合を常圧下で行う場合には、粒子径、形状等に於いて均一性に富み、しかも分散性に優れる複合体微粒子の分散体を得たいときには、添加混合中に少なくともアルコールからなる媒体を60以上の温度、特に100以上300以下に維持しておくことが好ましい。添加混合する際の前記媒体の温度が60未満では、添加混合中又は添加混合後に第2混合物の粘度が急激に高まり、ゲル状になることがある。このような場合、攪拌が不能になり均一な混合が達成されないとか、あるいは次の工程すなわち加熱を行う際に伝熱が不十分となって温度分布ができる等の問題を誘発し、結晶性、粒子径、粒子形状等に於いて均一な複合体微粒子が得られ難い。このような問題は、第2混合物に於ける亜鉛濃度とも関連し亜鉛濃度が高い場合ほど起こり易い。これらの最適温度の下限温度は、系の圧力に応じて異なり、減圧下あるいは加圧下で行う場合は、圧力に応じて前記媒体の温度を適宜選択する必要がある。前記媒体を上記範囲内の温度に維持しながら第1混合物を添加した場合等に、モノカルボン酸の一部及び/又はアルコールの一部が蒸発に依って系外に留去されてもよい。

40

【0068】

50

第1混合物の前記媒体への添加方法としては、例えば、第1混合物を一挙に前記媒体に添加混合する方法、第1混合物を前記媒体に滴下することにより混合する方法、あるいは第1混合物を前記媒体に噴霧する方法等が採用し得る。中でも第1混合物を前記媒体上または中に連続的または間欠的に滴下する方法が、生産性高く分散性に優れた複合体微粒子を得易い点で好ましい。

【0069】

上記のようにして調製された第1混合物を、たとえば60以上、好ましくは100以上300未満の温度に加熱維持された前記媒体に添加混合することにより、第2混合物が得られる。第1混合物を前記媒体に添加することによって第2混合物を得る際、第1混合物および/または第2混合物中の揮発成分(モノカルボン酸、アルコール、水など)の一部を留去しながら添加(滴下など)することが好ましく採用される。

10

【0070】

前記少なくともアルコールからなる媒体は、第1混合物が添加混合されるときには、均一な混合物を得るために攪拌されていることが特に好ましい。

本発明の製造方法では、ポリマーの添加時期は、複合体微粒子が生成する前の段階であれば、上記いずれの工程でもよい。

ポリマーは、反応系中に速やかに広がりうるという理由で、前記媒体に用いられるアルコールに予め溶解されているか、または、任意の溶媒に溶解して反応系に添加されるのが好ましい。ポリマーの溶解に用いられる溶媒は、ポリマーを溶解しうる液体であれば特に限定はなく、たとえば、アルコール類(上述のもの)、脂肪族および芳香族カルボン酸類、脂肪族および芳香族カルボン酸エステル類、ケトン類、エーテル類、エーテルエステル類、脂肪族および芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類などの有機溶剤；水；鉱物油；植物油；ワックス油；シリコン油からなる群から選ばれる少なくとも1つである。

20

【0071】

第2混合物は、亜鉛とモノカルボン酸とアルコールとの3成分を必須成分として混合されて得られるものであればよく、酸化亜鉛-ポリマー複合体微粒子が生成する前の段階においてポリマーが添加され、必要に応じて、該3成分以外の成分、例えば、水；ケトン類、エステル類、(シクロ)パラフィン類、エーテル類、芳香族化合物等の有機溶剤；後述する添加剤等の成分；亜鉛以外の金属成分(例えば金属の酢酸塩、硝酸塩、塩化物等の無機塩や金属アルコキシド等の有機金属アルコキシド)等を含んでいてもよい。水及び有機溶剤は、通常溶媒成分として含有される。

30

【0072】

第2混合物の状態は特に限定されず、例えば、溶液、ゾル、乳化物、懸濁物等であってもよい。

上述のごとくして得られた第2混合物を100以上、好ましくは100~300、より好ましくは150~200の範囲内の温度で0.1~30時間、好ましくは0.5~10時間維持することにより、原料の種類や組成比に応じた本発明の複合体微粒子が実用的な生産性で得られる。すなわち、前記媒体中に溶解または分散された亜鉛は、第2混合物が上記範囲内の温度で上記範囲内の時間維持されることにより、X線回折学的に結晶性の酸化亜鉛に転換される。前記媒体中には、ポリマーも溶解または分散されているので、酸化亜鉛結晶の核が析出し、結晶化が進む過程においてポリマーが複合化することによって、酸化亜鉛-ポリマー複合体微粒子を含む分散体を得られる。使用するポリマーの種類、前記媒体に含まれるアルコールの種類等の原料の種類や、原料仕込み組成や複合体微粒子が生成するまでの温度履歴等に基づく複合体微粒子が生成するときの反応液組成・温度等を制御することにより、複合体微粒子の内部構造や粒子形状・粒子径、含有される酸化亜鉛微粒子の粒子径等をコントロールすることができる。

40

【0073】

第2混合物中における各成分の存在形態は、特に限定されない。上記の反応過程に於いて、上記媒体中に溶解または分散した亜鉛が、酸化亜鉛結晶に転換される過程において、1つ又は複数の酸化亜鉛前駆体を経る場合がある。例えば亜鉛又はその化合物に、酸化亜鉛

50

等を使用した場合が挙げられる。該酸化亜鉛前駆体としては、酸化亜鉛以外の少なくとも亜鉛原子を含むイオン又は化合物の状態を意味し、例えば亜鉛（水和物）イオン（ Zn^{2+} ）、亜鉛の多核水酸化物イオン、（塩基性）酢酸亜鉛、（塩基性）サリチル酸亜鉛、（塩基性）乳酸亜鉛等の（塩基性）カルボン酸塩等として存在する場合等が挙げられる。該前駆体としてその一部又は全部が、モノカルボン酸及び/又はアルコールとの錯塩等複合組成物として存在する場合も含まれる。

【0074】

第2混合物の温度を前記範囲に設定することは、酸化亜鉛微粒子を得るために、過剰又は不要となる成分の蒸発除去の速度・量を含めた反応系の組成制御を厳密に行い易く、そのために得られる複合体微粒子の粒子径等の制御を行い易い利点がある。例えば、第1混合物を100以上の前記媒体に添加混合することにより100以上の第2混合物を得たときは、そのまま、その温度を維持してもよく、あるいは100以上に昇温又は降温した後、加熱してもよく、また、第1混合物を100未満の前記媒体に添加混合することにより第2混合物を得たときは、100以上に昇温すればよい。

10

【0075】

第2混合物中の亜鉛が酸化亜鉛微粒子に変換される過程において、第2混合物中のモノカルボン酸は変化しないか、あるいは、その一部又は全部が第2混合物中のアルコールの一部又は全部とエステル化反応を起こし、エステル化合物を生成する。

前記分散体を得るための過程に於いて、アルコール、加熱により生成する前記エステル化合物又は必要に応じて混合物中に存在せしめた溶媒の一部を蒸発除去しても構わない。

20

【0076】

第2混合物が水を含む場合には、得られた分散体に於ける遊離の水の量が、好ましくは5重量%以下、さらに好ましくは1重量%以下になるまで留去を行うことが好ましい。水の量が前記範囲を越えると、前記分散体中に含有されるアルコール等他の成分の種類によっては、複合体微粒子中の酸化亜鉛結晶の結晶性が低くなり酸化亜鉛としての機能が十分発揮されない場合がある。

【0077】

生成した複合体微粒子分散体中に於ける最終組成として、前記モノカルボン酸の量は、生成した該分散体中に含有される亜鉛原子換算での総量に対して、0.5倍モル以下とすることが好ましい。その理由は、0.5倍モルを越える場合には、酸化亜鉛微粒子の結晶性が低くなり酸化亜鉛としての機能が十分発揮されない場合がある為である。従って、第2混合物中に存在せしめたモノカルボン酸量が、生成した該分散体中に含有される亜鉛原子換算での総量に対して、0.5倍モルを越える場合には、加熱する過程で、少なくとも過剰分を留去する必要がある。勿論上記比率が0.5倍モル以下であっても、加熱する過程で留去を行っても構わない。

30

【0078】

最終的に得られる複合体微粒子の粒子径、粒子形状、表面の極性等の制御を行う目的で、モノカルボン酸のうちの長鎖飽和脂肪酸（たとえば、カプリル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸などの炭素数6～20の飽和脂肪酸）および/または特定の添加剤を、加熱する過程に於いて共存させることも可能である。該添加剤の添加時期は特に限定されず、第1混合物又は第2混合物を調製する過程又は加熱処理の過程、いずれでもよく、目的及び添加剤の種類に応じて適宜選択される。表面処理を目的とする場合は本発明の複合体微粒子が生成した後に添加するのが好ましい。

40

【0079】

該特定の添加剤としては、1 オクタデシルアミン、ステアリルアミン等の脂肪族アミン、2 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、ベンジルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、ステアリルトリメトキシシラン等のシランカ

50

ップリング剤；イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、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、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、イソプロピルトリ（N-アミノエチルアミノエチル）チタネート等のチタネート系カップリング剤；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等のアルミニウム系カップリング剤等の各種カップリング剤およびこれらの部分加水分解物、 3 トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリス（2-クロロエチル）ホスフェート、（ポリオキシエチレン）ビス〔ビス（2-クロロエチル）ホスフェート〕等のリン酸エステル；メチルアシッドホスフェート、プロピルアシッドホスフェート、ラウリルアシッドホスフェート、ステアリルアシッドホスフェート、ビス-2-エチルヘキシルホスフェート、ジイソデシルホスフェート等の酸性リン酸エステル；トリメチルホスファイト等の亜リン酸エステル；ジメチルジチオリン酸、ジイソプロピルジチオリン酸等のチオリン酸エステル等の有機リン化合物、 4 ラウリル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸（ナトリウム）、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、ステアリン酸カルシウム等のアニオン性界面活性剤、 5 ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリエチレングリコールモノラウレート、グリセロールモノステアレート等のノニオン性界面活性剤、 6 ラウリルジメチルアミン、ステアリルトリメチルアンモニウムクロリド等のカチオン性界面活性剤、 7 ラウリルベタイン、ステアリルアミンアセテート等の両性界面活性剤、 8 ステアリン酸カルシウム等の金属石鹸等が例示され、これらのうちのいずれか1つが単独で使用されたり、あるいは 20

【0080】

本発明の製造方法に従えば、酸化亜鉛微粒子とポリマーとを含有し、0.1～10 μmの数平均粒子径と30%以下の粒子径の変動係数と（好ましくは、0.1～2 μmの数平均粒子径と15%以下の粒子径の変動係数）を有する酸化亜鉛-ポリマー複合体微粒子が1～80重量%の範囲で分散含有され、アルコール及び/又は前記エステル化合物及び/又は有機溶媒を溶媒とする分散体を得られる。

【0081】

本発明の製造方法で得られた複合体微粒子の分散体は、そのまま使用することもできるが、必要に応じて、複合体微粒子粉体、溶媒置換による他の溶媒に複合体微粒子が分散した分散体等に容易に転換する事ができる。 30

複合体微粒子の粉体は、分散体を濾過、遠心分離、溶媒蒸発など通常行われている方法によって複合体微粒子を分散媒から分離した後、乾燥するか、または、必要に応じて乾燥物を焼成することにより得られる。必要に応じて分散体の濃縮操作を行った後、真空瞬間蒸発装置を用いる溶媒蒸発法による粉体化方法は、乾燥過程で起こりがちな複合体微粒子の2次凝集が抑制される方法であるため分散性に優れる複合体微粒子の粉体化方法として好ましい。

【0082】

本発明の製造方法で得られた複合体微粒子を含有する分散体とは異なる溶媒に複合体微粒子が分散した分散体を得る方法としては、上述した方法に従って得られた粉体を水等の分散させたい溶媒に混合した後、ボールミル、サンドミル、超音波ホモジナイザーなどの機械的エネルギーにより分散させる公知の方法、あるいは、分散体を加熱することにより分散体中の溶媒の一部又は全部を蒸発・留去しつつ、置換したい溶媒を混合するいわゆる加熱溶媒置換法等が採用し得る。分散体を構成する溶媒成分としては、特に限定されず、アルコール類、脂肪族及び芳香族カルボン酸エステル類、ケトン類、エーテル類、エーテルエステル類、脂肪族及び芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類等の有機系溶剤、水、鉱物油、植物油、ワックス油、シリコン油等が例示され、使用目的に応じて適宜選択すればよい。 40

〔酸化亜鉛-ポリマー複合体微粒子の用途〕

以下に、本発明の複合体微粒子、および、本発明の製造方法により得られた複合体微粒子 50

の用途の例を説明する。

【0083】

本発明の複合体微粒子、および、本発明の製造方法により得られた複合体微粒子は、たとえば、これを含む組成物として、種々の産業用途あるいは工業用途で使用されうる。フィルム、シート、繊維、樹脂板、ガラス、紙、化粧品などの付加価値を高めるために、フィルム、シート、繊維、樹脂板等を構成する樹脂組成物；フィルム、繊維、樹脂板、ガラス、紙等に塗装される塗料組成物；紙；化粧品等に本発明の複合体微粒子が添加される。

【0084】

本発明の複合体微粒子、および、本発明の製造方法により得られた複合体微粒子は、特に前記した酸化亜鉛微粒子が凝集した外殻層を有する複層構造を有するものは、光拡散性が高いので、該複合体微粒子を含有させた塗料を透明または半透明の基材（ガラス、プラスチックなど）にコーティングしてなる塗装品、あるいは、該複合体微粒子を内包する樹脂組成物の成形品は、一般照明器具、非常灯、誘導灯、表示灯などのカバー；表示板、表示パネル；透光性カバー；看板、標識、映像機器のスクリーン；液晶表示板（LCD）用バックライト拡散板等、光の拡散を必要とする部材に適用可能な光拡散体として有用であり、また、該複合体微粒子を含有した塗料のうち、印刷用インキ組成物は、該複合体微粒子が艶消し剤として有効に働くため、特にオフセット印刷用インキとして有用である。また、該複合体微粒子を含むことで、可視光透過性と可視光拡散性とを向上させた光拡散体は、液晶ディスプレイや照明器具などの装置の小型化または薄型化に有用である。

（塗料組成物および塗装品）

本発明の塗料組成物は、本発明の複合体微粒子および/または本発明の製造方法により得られた複合体微粒子と、透明または半透明の連続相を形成しうるバインダー成分と、複合体微粒子を分散しバインダー成分を分散および/または溶解する溶媒とを含む。複合体微粒子の量は、複合体微粒子とバインダー成分との固形分合計量に対して、たとえば0.1～80重量%、好ましくは0.5～50重量%である。

【0085】

本発明の塗装品は、基材と、基材の表面に形成された塗膜とを備えている。基材は、たとえば、樹脂成形品、ガラスおよび紙からなる群から選ばれる1つである。樹脂成形品は、たとえば、板、シート、フィルムおよび繊維からなる群から選ばれる少なくとも1つである。基材は、好ましくは材質的に透明および/または半透明であり、（メタ）アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリオレフィン樹脂などの合成樹脂；ガラスなどが例示される。塗膜は、本発明の複合体微粒子および/または本発明の製造方法により得られた複合体微粒子と、複合体微粒子が分散した透明または半透明の連続相を形成したバインダー成分とを含む。複合体微粒子の量は、複合体微粒子とバインダー成分との固形分合計量に対して、たとえば0.1～80重量%、好ましくは0.5～50重量%である。

【0086】

複合体微粒子の量が前記範囲を上回ると塗膜の基材への密着性、塗膜自体の耐擦傷性、耐摩耗性等が不十分であるという問題があり、下回ると複合体微粒子の添加効果が不十分となるという問題がある。

本発明の塗料組成物では、塗料組成物全体に対して、たとえば、複合体微粒子とバインダー成分との固形分合計量1～80重量%、溶媒の量10～99重量%である。塗料組成物の残部は、必要に応じて使用される顔料等の添加剤である。

【0087】

塗料組成物に使用可能なバインダー成分は特に限定されないが、例えば、1（メタ）アクリル系、塩化ビニル系、シリコーン系、メラミン系、ウレタン系、スチレン系、アルキド系、フェノール系、エポキシ系、ポリエステル系等の熱可塑性もしくは熱硬化性合成樹脂；エチレン-プロピレン共重合ゴム、ポリブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム等の合成ゴムもしくは天然ゴムなどの有機系バインダー、2 シリカゾル、アルカリ珪酸塩、シリコンアルコキシド、リン酸塩等の無機

10

20

30

40

50

系バインダーなどが使用できる。これらのバインダー成分は、塗料組成物を基材に塗布乾燥して得られる膜に対する耐熱性や耐擦傷性等の要求性能、基材の種類等の使用目的に応じて適宜選択され、いずれか1つが単独で、または、2以上が混合して使用される。

【0088】

本発明の塗料組成物では、バインダー成分は、溶媒に溶解、乳化または懸濁していてもよい。

バインダー成分の溶媒としては、塗料組成物の使用目的、バインダー成分の種類などに応じて適宜選択され、例えば、アルコール類、脂肪族及び芳香族カルボン酸エステル類、ケトン類、エーテル類、エーテルエステル類、脂肪族及び芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類等の有機系溶剤；水；鉱物油、植物油、ワックス油、シリコーン油等が例示され、使用目的に応じて適宜選択すればよく、また必要に応じて2以上を任意の割合で混合して使用してもよい。バインダー成分の溶媒としては、本発明の複合体微粒子および/または本発明の製造方法により得られた複合体微粒子の上記分散体の溶媒を使用することができる。

10

【0089】

本発明の塗料組成物を製造する方法は特に限定されない。例えば、本発明の複合体微粒子および/または本発明の製造方法により得られた複合体微粒子の粉末を、バインダー成分を含む溶媒に添加混合して分散させる方法、複合体微粒子を溶媒に分散させた分散体とバインダー成分を含む溶媒とを混合する方法、複合体微粒子を溶媒に分散させた分散体にバインダー成分を添加して混合する方法等が採用し得る。分散方法は、特に限定されず、例えば攪拌機、ボールミル、サンドミル、超音波ホモジナイザー等を用いた従来公知の方法が採用し得る。

20

【0090】

本発明の塗料組成物は、前記した複合体微粒子の製造方法によって得られた複合体微粒子分散体に直接、バインダー成分またはバインダー成分を含む溶媒を添加混合することによっても得られる。

上述した塗料組成物の製造方法に従えば、少なくとも複合体微粒子、バインダー成分および溶媒を含む塗料組成物を得ることができる。

【0091】

本発明の塗料組成物は、任意の基材、例えば、ポリエステルフィルム等のプラスチックフィルムまたはシート；天然繊維、合成繊維等の繊維；塩化ビニル樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂等の透明または半透明の合成樹脂板；ガラス；紙等に塗布、乾燥することによって、複合体微粒子を含む膜を形成することができる。

30

【0092】

膜を形成するために、必要に応じて、基材の変形温度以下の温度で加熱してもよい。加熱を行うのは、溶媒除去以外に、たとえば、バインダー成分にシリコンアルコキシド等の無機系バインダーを使用しバインダー成分の分子間の縮合反応を十分に進めることによって強靱な膜を形成したり、バインダー成分に熱硬化性樹脂を使用し熱硬化性樹脂の硬化反応を十分に進めることによって硬化膜を形成したり、バインダー成分の少なくとも一部にポリエーテルおよび/またはポリエステル等の活性水素原子を2つ以上有する樹脂とイソシアネート類等の架橋剤とを使用し最終的にポリウレタン膜を形成させたい場合など架橋反応を行う場合に架橋反応を効率良く行わせたりするためである。

40

【0093】

本発明の塗料組成物におけるバインダー成分は、上記有機系および/または無機系バインダーが、冷却固化、冷却固化硬化（架橋）、乾燥固化または乾燥硬化（乾燥架橋）してなる被膜である。

本発明の塗料組成物を塗布する方法は特に限定されず、ディッピング法、スプレー法、スクリーン印刷法、ロールコーター法、フローコート法等従来公知の方法が採用される。

【0094】

50

以上のようにして本発明の塗料組成物から形成された塗膜、および、以上のようにして得られた本発明の塗装品は、バインダー成分中に本発明の複合体微粒子および/または本発明の製造方法により得られた複合体微粒子が分散されて含有されている。このため、該塗膜および塗装品は、該複合体微粒子の有する特徴が反映された機能、すなわち、

- (1) 複合体微粒子による光拡散性と光透過性が使用目的に応じて制御された特性と
 - (2) 紫外線遮弊性と
 - (3) 複合体微粒子が良好にバインダー成分中に分散されていることによる塗膜の均一性と
 - (4) 抗菌・防かび性と
- を有する。

10

【0095】

複合体微粒子が、同様の形状を持ち、数平均粒子径 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、粒子径の変動係数30%以下(好ましくは、数平均粒子径 $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ 、粒子径の変動係数15%以下)であるときには、本発明の塗料組成物から形成された塗膜、および、本発明の塗装品は、上記(1)~(5)の特性を有し、表面平坦性を損なわずに優れた滑り性およびアンチブロッキング性を有する。

【0096】

複合体微粒子が、酸化亜鉛微粒子の凝集して構成した外殻を有するときには、複合体微粒子が外殻とその内側との界面においても光散乱を生ずるので、光拡散性に優れた膜および塗装品となる。ポリマーも外殻に存在し、複合体微粒子が中空であるときには、その特性

20

(樹脂組成物および樹脂成形品)

本発明の樹脂組成物は、たとえば、成形材料として使用される。

【0097】

本発明の樹脂組成物は、本発明の複合体微粒子および/または本発明の製造方法により得られた複合体微粒子と、透明または半透明の連続相を形成しうる樹脂とを含む。複合体微粒子の量は、複合体微粒子と樹脂との固形分合計量に対して、たとえば $0.1 \sim 80$ 重量%、好ましくは $0.1 \sim 20$ 重量%である。

本発明の樹脂成形品は、本発明の樹脂組成物を、板、シート、フィルムおよび繊維からなる群から選ばれる形状に成形したものである。この樹脂成形品は、本発明の複合体微粒子

30

【0098】

複合体微粒子の量が前記範囲を上回ると成形品を得難く、たとえ得られたとしても成形品が機械的強度において不十分であるという問題があり、下回ると微粒子の添加効果が十分に発揮されないという問題がある。

本発明の、樹脂組成物および樹脂成形品に使用し得る樹脂の種類は特に限定されないが、使用目的に応じて適宜選択される。樹脂としては、例えば、1 ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂；ポリスチレン樹脂；塩化ビニル樹脂；塩化ビニリデン樹脂；ポリビニルアルコール；ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル樹脂；ポリアミド樹脂；ポリイミド樹脂；ポリメチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル樹脂、フェノール樹脂；ユリア樹脂；メラミン樹脂；不飽和ポリエステル樹脂；ポリカーボネート樹脂；エポキシ樹脂等の熱可塑性または熱硬化性樹脂、

2 エチレン-プロピレン共重合ゴム、ポリブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム等の合成ゴムもしくは天然ゴムなどが例示され、いずれか1つが単独で使用されたり、または、2以上が併用されたりする。好ましい樹脂は、透明性に優れるという理由で、メタクリル樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリエステル樹脂およびポリスチレン樹脂からなる群から選ばれ

40

50

る少なくとも1つである。より好ましい樹脂は、透明性と耐候性とに優れているという理由で、メタクリル樹脂である。

【0099】

本発明の樹脂組成物を製造する方法は特に限定されない。樹脂中に本発明の複合体微粒子および/または本発明の製造方法により得られた複合体微粒子を混合、分散させることによって目的とする樹脂組成物は得られるが、例えば、ペレット状または粉末状の樹脂を溶融混練する際に、複合体微粒子粉末を添加混合するマスターバッチ法、樹脂を溶解した溶液に複合体微粒子を混合分散させた後に溶媒を除去する方法等の従来公知の方法を採用できる。別法として、樹脂を製造する過程に複合体微粒子を混合分散させる方法、例えば、樹脂がポリエステル樹脂の場合、ポリエステルの製造工程中すなわちエステル交換反応～重合反応に於ける一連の工程の任意の時期に複合体微粒子の粉末、好ましくは複合体微粒子をポリエステル原料であるグリコールに分散させてなる分散体を添加混合する方法も採用し得る。

10

【0100】

上述の方法に従えば、本発明の複合体微粒子および/または本発明の製造方法により得られた複合体微粒子が樹脂中に分散含有された樹脂組成物が得られる。樹脂組成物は、ペレットなど、通常の成形材料の形態であってもよい。得られた樹脂組成物を板状、シート状、フィルム状、繊維状等に成形することによって、あるいは、樹脂組成物のシート・フィルムを上記基材に積層することによって、本発明の複合体微粒子および/または本発明の製造方法により得られた複合体微粒子が含有され、以下の機能を同時に有する樹脂成形品を得ることができる。

20

- (1) 複合体微粒子による光拡散性と光透過性が使用目的に応じて制御された特性
- (2) 紫外線遮弊性
- (3) 複合体微粒子が良好に樹脂成分中に分散されていることによる成形品の均一性
- (4) 抗菌・防かび性

複合体微粒子が、同様の形状を持ち、数平均粒子径 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、粒子径の変動係数30%以下(好ましくは、数平均粒子径 $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ 、粒子径の変動係数15%以下)であるときには、本発明の樹脂成形品は表面平坦性を損なわずに優れた滑り性およびアンチブロッキング性を有する。該樹脂成形品は、フィルム状、特に延伸操作などによって延伸されたフィルムとされることによって、複合体微粒子の存在に基づく凹凸が形成される。本発明の好ましい態様にしたがって得られた複合体微粒子を含有せしめた場合は、複合体微粒子の粒度分布が揃っており高分散しているために、フィルム表面の凹凸は、均一微細なものとなり、極めて平坦性に優れながら、滑り性、アンチブロッキング性に優れたフィルムとなる。例えばこのようにして得られたポリエステルフィルムは、磁気テープ用ベースフィルム、包装用フィルム、コンデンサー用フィルム等として有用である。

30

【0101】

複合体微粒子が、酸化亜鉛微粒子の凝集して構成した外殻を有するときには、複合体微粒子が外殻とその内側との界面においても光散乱を生ずるので、樹脂成形品は光拡散性に優れたものとなる。ポリマーも外殻に存在し、複合体微粒子が中空であるときには、その特性が一層高まる。

40

樹脂組成物シート・フィルムは、たとえば、本発明の複合体微粒子および/または本発明の製造方法により得られた複合体微粒子を樹脂に均一分散させ、複合体微粒子と樹脂とを混合し、成形することにより作られる。混合・成形方法は、たとえば、射出成形法、押し出し成形法、キャスト重合(成形)法、カレンダー法、流延法などである。得られたシート・フィルムは、そのまま光拡散性シート・フィルムとして使用されうる。また、シート・フィルムを上記基材に積層してもよい。積層方法は、たとえば、加熱プレス法、押し出しラミネート法、キャスト重合時にフィルム一体化する方法、接着剤で貼り付ける方法などである。

【0102】

本発明の樹脂組成物より所望の形状の成形品を得る方法は特に限定されず、従来公知の方

50

法をそのまま採用できる。以下に一例を挙げて説明する。

本発明の複合体微粒子および/または本発明の製造方法により得られた複合体微粒子の分散含有されたポリカーボネート樹脂板を得たいときには、例えば、ポリカーボネート樹脂ペレットまたは粉末と所定量の複合体微粒子粉末を、樹脂が溶融した状態で混練することによって樹脂中に複合体微粒子が均一に混合された組成物を得た後、そのまま連続的にあるいは一旦ペレット化した後、射出成形、押出成形、圧縮成形等によって、平面状または曲面状の板状に加工する方法が採用される。勿論、平板状成形体をさらに後加工することによって、波板状などの任意の形状に成形することも可能である。アクリル系樹脂板、塩化ビニル系樹脂板、ポリエステル系樹脂板等の樹脂板も同様にして得られる。

【0103】

本発明の複合体微粒子および/または本発明の製造方法により得られた複合体微粒子の分散含有されたナイロン繊維やポリエステル繊維等の繊維、ポリオレフィンフィルムやポリアミドフィルム、ポリエステルフィルム等のフィルムを得たい場合には、例えば、複合体微粒子粉末と樹脂ペレットまたは粉末を溶融混練することによって樹脂中に複合体微粒子が均一に混合された組成物を得た後、そのまま連続的にあるいは一旦ペレット化した後、溶融紡糸等の従来公知の繊維化方法、あるいは押出成形によりシート状に成形した後、必要に応じて一軸または2軸に延伸操作を施すという従来公知の(延伸)フィルムの製法を採用すればよい。

【0104】

本発明の複合体微粒子および/または本発明の製造方法により得られた複合体微粒子の分散含有されたポリエステル繊維あるいはポリエステルフィルムを得るためには、従来公知の以下の別法も採用し得る。

すなわち、ポリエステル繊維を得る方法としては、ポリエステルの製造工程中すなわちエステル交換反応～重合反応に於ける一連の工程の任意の時期に複合体微粒子を、たとえば0.1～50重量%の割合でグリコールに分散させてなる分散体を添加混合し、ポリエステルの重合反応を完結させることによって、ポリエステル中に複合体微粒子が分散含有されたポリエステル重合物を得た後、従来公知の方法に従って溶融紡糸する方法を採用すればよい。

【0105】

一方、ポリエステルフィルムを得る為には、同様にしてポリエステル中に複合体微粒子が分散含有されたポリエステル重合物を得た後、押出成形によってシート状に押し出した後、必要に応じて一軸または2軸方向に延伸処理を施す方法を採用することができる。

(紙)

本発明の紙は、抄造されたパルプと、前記パルプ中に分散された本発明の複合体微粒子および/または本発明の製造方法により得られた複合体微粒子とを有する。複合体微粒子の量は、パルプに対して0.01～50重量%、好ましくは0.1～20重量%である。前記範囲を下回ると複合体微粒子の添加効果が不十分であるという問題があり、上回ると紙の機械的特性を低下させるという問題がある。

【0106】

紙とは、本発明の複合体微粒子および/または本発明の製造方法により得られた複合体微粒子を含有するものであればよく、例えば内添紙、塗工紙、含浸紙、フィルムラミネート紙等の加工紙が例示される。

内添紙とは、パルプの叩解時から抄紙されるまでの工程に於いて複合体微粒子を任意の時期に添加混合せしめることにより得られる、複合体微粒子を紙の内部および/または外表面に分散含有する紙を意味する。複合体微粒子の添加混合方法は特に限定されず、通常、複合体微粒子を粉体のまま、あるいは、水等に分散せしめた分散液の状態で行うことができる。また、抄紙、乾燥するまでの工程は、従来公知の抄紙方法に準じて行えばよい。用いられる原料も従来公知のものをそのまま使用できる。例えば、パルプをパルパー等によって叩解することによってパルプスラリーを調製する。該スラリーに複合体微粒子の水性分散液を添加混合した後、抄紙工程、乾燥工程を経て、複合体微粒子の分散含有された紙

10

20

30

40

50

を得ることができる。この際、必要に応じて、サイズ剤、硫酸バンド、紙力増強剤等を任意の段階で添加しても良い。

【0107】

塗工紙とは、複合体微粒子が含有された塗料を紙基材上に塗布、乾燥することにより複合体微粒子を含有する膜の形成されたものである。含浸紙とは、複合体微粒子が分散含有されたバインダーを含むまたは含まない水性または有機溶媒分散液等に紙基材を含浸、乾燥することにより、複合体微粒子が紙の内外表面に固着してなるものを意味する。

【0108】

これら、塗工紙、含浸紙の製法は特に限定されず、本発明の複合体微粒子および/または本発明の製造方法により得られた複合体微粒子を使用することを除けば、従来公知の一般

10

的製法により得られる紙を基材とし、従来公知の塗工法、含浸法をそのまま適用できる。使用する複合体微粒子を含有する塗料組成物、分散液の組成、使用する溶媒、バインダー成分の種類およびこれらの調製方法等は、従来公知の原料をそのまま使用でき、従来公知の調製方法に従って調製すればよい。

【0109】

塗料組成物、分散液に於ける複合体微粒子の含有量は、固形分中0.1~100重量%の範囲であればさらに限定されず、使用目的等によって適宜選択される。

ここでいう固形分とは、該塗料、分散液中に含有される酸化亜鉛-ポリマー複合体微粒子とバインダー成分との総量を意味する。塗工紙を作るために使用される塗料組成物として

20

【0110】

フィルムラミネート紙は前記した方法に従って得られた複合体微粒子を分散含有する高分子フィルムを紙基材に貼り付けてなるものを意味する。高分子フィルムとしては、上述の本発明の樹脂成形品が使用されうる。

以上の製造方法に従って得られる紙は、外観に優れる紙として有用である。得られる紙の用途は任意であり、例えばアート紙、壁紙をはじめ多様な用途で使用することができる

30

【0111】

本発明の複合体微粒子および/または本発明の製造方法により得られた複合体微粒子が、同様の形状を持ち、数平均粒子径0.1~10 μ m、粒子径の変動係数30%以下(好ましくは、数平均粒子径0.1~2 μ m、粒子径の変動係数15%以下)であるときには、表面平坦性と光沢と印刷適性等の改善された紙を得ることができる。

(化粧品)

本発明の化粧品は、本発明の複合体微粒子および/または本発明の製造方法により得られた複合体微粒子を0.1重量%以上含有する。複合体微粒子の量は、通常、化粧品の固形分の合計重量に対して0.1~50重量%である。上記必須成分の他に目的に応じて、

40

1 液体油脂、固体油脂、ロウ類、炭化水素等の油分と、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール等の多価アルコール類と、からなる群から選ばれる少なくとも1つ、
2 界面活性剤、増粘剤、香料、薬剤、酸化防止剤、キレート剤、色素、水、防腐・防カビ剤からなる群から選ばれる少なくとも1つなど、通常、化粧品に用いられる成分が本発明の効果を損なわない範囲で配合される。さらに、
3 カオリン、タルク、マイカ等の体質顔料と、酸化鉄系、TiO₂系等の無機着色顔料と、赤色202、黄色4等の有機着色顔料とからなる群から選ばれる少なくとも1つ、および/または、
4 安息香酸系、桂皮酸系、サリチル酸系、ベンゾフェノン系等の有機系紫外線吸収剤からなる群から選ばれる少なくとも1つも、複合体微粒子と併用することができる。

【0112】

50

本発明の化粧品は、従来よりものびが良く、しかも、紫外線を遮蔽することのできる化粧品である。即ち、本発明の化粧品に於ける複合体微粒子の配合目的は、主に日焼け止めにある。

本発明の化粧品の用途は特に限定されず、パウダー状、クリーム状あるいは油性ファンデーション、化粧水、乳液、化粧油、クリーム等のフェーシャル化粧品、口紅、アイシャドー等のメーキャップ化粧品等として使用することができる。

【0113】

該化粧品の組成は、本発明の複合体微粒子および/または本発明の製造方法により得られた複合体微粒子を含有するものであれば、さらに限定されず、化粧品の用途(種類)に応じた従来公知の化粧品組成物中に該複合体微粒子を含有せしめたものである。従って、一般に化粧品で使用されている原料をそのまま使用することができる。

10

【0114】

従って、本発明の化粧品の製造方法は特に限定されず、化粧品の用途(種類)に応じた従来公知の化粧品組成物を製造する任意の時期に該複合体微粒子を、必要量を添加混合し分散せしめればよい。本発明の複合体微粒子および/または本発明の製造方法により得られた複合体微粒子は、凝集しにくく、通常の化粧品組成物に対して容易に分散し得るものである。従って、該複合体微粒子の分散方法は、一般に化粧品粉末に用いられている混合分散方法をそのまま適用することができるとともに該方法に従えば該複合体微粒子が高分散した化粧品が得られる。また、該複合体微粒子を添加混合する際、該微粒子はそのまま添加混合してもよいが、必要に応じて、例えばアニオン性、カチオン性、ノニオン性および両性等の界面活性剤、金属石鹸、シリコーン等による、化粧品粉末に一般に用いられている親油化あるいは親水化等を目的とした表面処理法を行ってもよい。表面処理は、添加混合に先だって行ってもよく、あるいは添加混合過程で行ってもよい。

20

【0115】

本発明に係る複合体微粒子を含有する化粧品は、

- (1) 複合体微粒子による光拡散性と光透過性が使用目的に応じて制御された特性と、
- (2) 紫外線遮蔽性と、
- (3) 化粧品組成物中における高分散性と、
- (4) 抗菌・防かび性(殺菌性)と、

を有する。

30

【0116】

複合体微粒子が、酸化亜鉛微粒子の凝集して構成した外殻を有し、ポリマーも外殻に存在し、複合体微粒子が中空であるときには、本発明の化粧品は、保湿性、しっとり感を持つことができ、香料などを微粒子に保持させることにより香料などの徐放機能を持たせることも可能である。

ただし、本発明に係る複合体微粒子の用途は上述したものに限定されない。

【0117】

【実施例】

以下に、この発明の実施例と、この発明の範囲を外れた比較例とを示すが、この発明は下記実施例に限定されない。

40

実施例および比較例で得られた複合体微粒子について、結晶性、粒子径および形状、分散性、微粒子組成、酸化亜鉛微粒子の大きさおよび形状等の物性又は物性値、複合体微粒子を含有する膜の形成されたフィルム、ガラス等の光学的特性などは以下の方法により分析、評価した。分析、評価に先だって粉末化する必要のある場合は、以下の方法に従って、粉末化した後、得られた粉末を測定試料とした。

【0118】

(結晶性)

複合体微粒子を粉末化した後、粉末X線回折測定により結晶の種類を同定した。

(複合体微粒子の平均粒子径、粒子径の変動係数)

1万倍の走査型電子顕微鏡像の任意の粒子100個の粒子径(長径)を実測して、複合体

50

微粒子の数平均粒子径を下式より求めた。

【 0 1 1 9 】

【 数 1 】

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

ここで、 d_n は数平均粒子径、 D_i は個々の粒子の長径、 n は粒子数である。

【 0 1 2 0 】

【 数 2 】

$$CV = 100 \sigma_{n-1} / d_n$$

ここで、 CV は粒子径の変動係数、 σ_{n-1} は粒子径分布標準偏差である。

粒子径分布標準偏差は、次式で計算される。

【 0 1 2 1 】

【 数 3 】

$$\sigma_{n-1} = \left[\sum_{i=1}^n (d_n - D_i)^2 \right]^{1/2} / (n-1)$$

(粒子形状)

1 万倍の走査型電子顕微鏡により、微粒子 1 0 0 個につき下式により求めた長短度 (長径 / 短径比) を判定基準として判定した。

【 0 1 2 2 】

【 数 4 】

$$\text{長短度} = \left[\sum_{i=1}^n (L_i / B_i) \right] / n$$

ここで、 L_i は個々の粒子の長径、 B_i は個々の粒子の短径である。

判定基準は、長短度が 1 . 0 以上、1 . 2 未満を球状とし、1 . 2 以上、5 . 0 以下を楕円球状とした。

(酸化亜鉛微粒子の大きさ、形状)

1 万倍 ~ 1 0 万倍の走査型電子顕微鏡又は透過型電子顕微鏡により判定した。

【 0 1 2 3 】

複合体微粒子断面像は、複合体微粒子粉末を樹脂に包埋し薄片を切り出しこれを試料として透過型電子顕微鏡像より得た。

(微粒子組成 : 酸化亜鉛濃度)

粉末試料を、空气中 6 0 0 °C で 2 時間焼成し、灰分を酸化亜鉛として重量基準で求めた。

【 0 1 2 4 】

(微粒子含有フィルム等の光学的特性)

分光特性については、自記分光光度計 (UV - 3 1 0 0 、 (株) 島津製作所) により照射波長 8 0 0 ~ 2 0 0 n m に於ける透過率を測定し、可視域に於ける (全光線) 透過率、紫外線遮蔽能等を評価した。

全光線透過率とヘイズは、濁度計 (NDH - 1 0 0 1 DP 日本電色工業 (株)) により測定し評価した。

10

20

30

40

50

【0125】

(実施例1)

攪拌機、滴下口、温度計、還流冷却器を備えたガラス製反応器中で、市販の酸化亜鉛粉末 0.3 kg を、酢酸 1.5 kg とイオン交換水 1.5 kg の混合溶媒に添加混合した後、混合物を攪拌しながら 80 まで昇温することにより酸化亜鉛を混合溶媒に溶解して均一な亜鉛含有溶液を得た。

【0126】

次に、攪拌機、滴下口、温度計、留出ガス出口を備え外部より熱媒加熱し得る 20 リットルのガラス製反応器に 2 - ブトキシエタノール 12 kg を仕込み、内温を 154 まで加熱昇温し、その温度に保持した。これに、80 に保持された亜鉛含有溶液 3.3 kg を、定量ポンプにより 30 分かけて滴下して混合した。この滴下混合により、ボトムsの温度は 154 から 134 まで低下した。滴下終了後、内温を昇温し、167 に達した時点で、この混合物に、メタクリル酸メチル - アクリル酸共重合ポリマー (メタクリル酸メチル / アクリル酸 = 9 / 1 の重量比、重量平均分子量 7,500) 53 g を 2 - ブトキシエタノールに溶解した溶液 1.5 kg を添加して混合し、さらに 170 に達した後、該温度で 2 時間保持することにより、微粒子分散体 10.65 kg を得た。

10

【0127】

分散体中に含有されている微粒子を遠心分離によって分散媒から分離し、分離された微粒子をイソプロピルアルコールで洗浄した後、50 で 24 時間真空乾燥 (10 Torr) することによって微粒子粉体 P1 を得た。

20

微粒子粉体 P1 は、走査型電子顕微鏡像より求めた数平均粒子径が 2.0 μm であり、粒子径 8 ~ 30 nm の酸化亜鉛微粒子 (数平均粒子径 20 nm) が外殻層に局在する複層構造を有する微粒子であることが透過型電子顕微鏡観察により確認された。さらに、微粒子粉体 P1 を破碎した後、破碎物を試料として走査型電子顕微鏡で観察することにより、微粒子は中空であることが確認された。また、微粒子粉体 P1 における ZnO 含有量は 87.7 重量%であった。また、X線回折測定により、ZnO 結晶であることが確認され、元素分析、FT-IR 等によりメタクリル酸メチル - アクリル酸共重合ポリマーが含有されていることが確認された。これらの結果から、微粒子粉体 P1 は、酸化亜鉛 - ポリマー複合体微粒子であることが確認された。

【0128】

透過型電子顕微鏡による微粒子の断面像を図1に、外殻層に含有される ZnO 超微粒子の透過型電子顕微鏡像を図2に示す。図1では、画面の右下の3本線の端から端までの長さが 1.0 μm である。図1において黒い小さな点が酸化亜鉛微粒子であり、黒い小さな点が多数凝集して塊状の複合体微粒子の外殻を構成しているのがわかる。図2では、画面の右下の3本線の端から端までの長さが 20 nm である。図2において、グレー ~ 黒色の像は、酸化亜鉛微粒子である。酸化亜鉛微粒子が多数凝集している。

30

【0129】

(実施例2 ~ 5)

実施例1において、メタクリル酸メチル - アクリル酸共重合ポリマーの代わりに表1に示すポリマーを使用したこと、および、表1に示す反応条件を採用したこと以外は実施例1と同様にして酸化亜鉛 - ポリマー複合体微粒子の分散体を得、複合体微粒子粉体 P2 ~ P5 を得た。得られた複合体微粒子粉体 P1 ~ P5 の諸物性を表2に示した。

40

【0130】

【表1】

【表 2】

| | ポリマー添加液 | | | 使用した反応溶媒 (ポトム) | 重鉛-モノ加酢酸含有溶液 (フィード液) | | | | 反応温度と反応時間 * 1 |
|-------|---|--------------|----------------------------|--|------------------------|---------------------------|--------------------------|-----------|----------------|
| | ポリマー | ポリマー添加量 (kg) | 溶媒 | | 使用した重鉛源 (kg) | 使用したモノ加酢酸源 (kg) | 溶媒 (kg) | 溶液温度 (°C) | |
| 実施例 1 | タクリル 酸アクリル-アクリル酸共重合体 (重量平均分子量: 7,500 COOH当量: 770) | 5.3 | 2-プロピルノール | 2-プロピルノール 1.2 | 酸化亜鉛 0.3 | 酢酸 1.5 | 水 1.5 | 80 | 170°C 3時間 |
| 実施例 2 | アクリル酸-ヒドロキシethylメタクリレート-スチレン マクロカクサート 共重合体 (重量平均分子量: 20,000 COOH当量: 3,000) | 9.2 | 2-プロピルノール | 2-プロピルノール 1.2 | 酸化亜鉛 0.3 | 酢酸 1.5 | 水 1.5 メタノール 1.5 | 60 | 170°C 1時間 |
| 実施例 3 | タクリル 酸アクリル-タクリルアミド共重合体 (重量平均分子量: 5,000 アミド基当量: 500) | 4.0 | 2-プロピルノール | ベンジロアルコール 5.5 トリフィングリコール 4.5 | 酢酸亜鉛 (2水和物) 0.81 | カビン酸 0.4 酢酸 1.0 | 水 1.5 メタノール 3.0 | 40 | 200°C 0.5時間 |
| 実施例 4 | メチルメタクリレート (重量平均分子量: 120,000) | 2.0 | カビングリコール メタヒエテ アセテート | 2-プロピルノール 1.2 | 酢酸亜鉛 (2水和物) 0.81 | 酢酸 1.5 | 水 1.5 | 80 | 165°C 1時間 |
| 実施例 5 | タクリル 酸アクリル-タクリルアミド-トリメチル アミン 共重合体 (重量平均分子量: 105,000) | 1.2 | メタノール | メタノール 1.0 ジメチルグリコール 3 ジエチルグリコール 2 | 酸化亜鉛 0.3 | メタノール 0.2 酢酸 1.0 | 水 1.5 | 80 | 140°C 4時間 |

* 1: 最終的に保持した温度と時間

| | 粉体名 | 酸化亜鉛-ポリマー複合体微粒子 | | | | | |
|-------|-----|-----------------|--------------------------------|--------------|--------------------|---------------|---------------------|
| | | 形状 | 数平均粒子径 μ (μm) | 粒子径の変動係数 (%) | 内部構造 | 酸化亜鉛含有量 (wt%) | 酸化亜鉛微粒子の数平均粒子径 (nm) |
| 実施例 1 | P 1 | 球 状 | 2. 0 | 1 8 | 複層構造 (ZnO 外殻局在) | 8 7. 8 | 2 0 |
| 実施例 2 | P 2 | 球 状 | 1. 4 | 4 | 複層構造 (ZnO 外殻局在) | 7 6. 5 | 1 5 |
| 実施例 3 | P 3 | 球 状 | 5. 1 | 8 | 複層構造 (ZnO 外殻局在) | 8 5. 7 | 1 5 0 |
| 実施例 4 | P 4 | 亜球状 (楕円球状) | 2. 0 | 2 2 | 均一構造 (ZnO 均一分散) | 9 3. 0 | 8 0 |
| 実施例 5 | P 5 | 球 状 | 0. 4 5 | 1 4 | 複層構造 (ZnO 外殻局在) | 6 9. 2 | 1 0 |

(実施例 6 ~ 8)

実施例 1 で得られた微粒子粉体 P 1 を用いて以下の組成よりなる塗料 (1) ~ (3) を調製した。

| | 実施例 6 | 実施例 7 | 実施例 8 |
|------------------|-----------|-----------|-----------|
| | 塗料 (1) | 塗料 (2) | 塗料 (3) |
| 塗料組成 : 微粒子粉体 P 1 | 1 0 重量部 | 2 0 重量部 | 3 0 重量部 |
| アクリル樹脂系 | | | |
| ポリマー溶液* | 2 0 0 重量部 | 1 7 8 重量部 | 1 5 6 重量部 |
| トルエン | 2 5 0 重量部 | 2 2 2 重量部 | 1 9 4 重量部 |

* : (株) 日本触媒製、アロセット 5 2 4 7、固形分 4 5 重量%

塗料 (1) ~ (3) をそれぞれパーコーターを用いてガラス板上に塗布して乾燥することによりガラス板上に、表に記載した厚みの塗膜を形成し、塗装品 (1) ~ (3) を得た。塗装品 (1) ~ (3) の光学的物性を下表に示す。

【 0 1 3 1 】

| | 塗装品 の番号 | 塗膜厚み [μm] | 全光線透過 率 [%] | ヘイズ [%] |
|-------|------------|---------------------------|----------------|------------|
| 実施例 6 | (1) | 2 1 | 8 7 | 7 4 |
| 実施例 7 | (2) | 1 9 | 7 8 | 8 6 |
| 実施例 8 | (3) | 1 8 | 7 0 | 9 0 |
| ガラス板 | — | なし | 9 1 | 0. 3 |

上表にみるように、本発明の塗装品は、光拡散性の尺度であるヘイズが、基材であるガラ

10

20

30

40

50

ス板に比べて非常に大きくなっており、しかも、全光線透過率がガラス板とほぼ同等かまたはその75%程度であり光透過性は良好である。

【0132】

(比較例1および2)

実施例6に於いて、微粒子粉体P1の代わりに、平均粒子径0.02 μ mのZnO超微粒子(比較例1)、フランス法で得られた酸化亜鉛微粒子(亜鉛華1号(特製)、堺化学製)をそれぞれ使用したこと以外は、実施例6と同様にして比較用塗料(1)と(2)とを調製し、ガラス板上に塗布、乾燥することにより塗膜を形成し、比較用塗装品(1)と(2)とを得た。得られた比較用塗装品(1)と(2)の光学的物性を下表に示す。

【0133】

| | 比較用塗装 品の番号 | 塗膜厚み [μ m] | 全光線透過 率 [%] | ヘイズ [%] |
|------|---------------|--------------------|----------------|------------|
| 比較例1 | (1) | 25 | 89 | 60 |
| 比較例2 | (2) | 25 | 71 | 78 |

実施例6~8と比較例1~2との比較から、本発明の特定の複合体微粒子を含有する組成物は、高い光透過率(全光線透過率)を有しながら優れた光拡散性(拡散透過率=全光線透過率 \times ヘイズ)を有するものであること、しかも、優れた光拡散性が、組成物中に含有されている複合体微粒子量が少量でも発揮されることが明らかである。

【0134】

(実施例9~10)

実施例1で得られた微粒子粉体P1を用いて、以下の組成よりなる塗料(4)を調製した。

塗料(4)の組成

| | |
|-----------------------------|--------|
| 微粒子粉体P1 | 10重量部 |
| アクリル樹脂系ポリマー溶液 | 200重量部 |
| (株)日本触媒製、アロセット5247、固形分45重量% | |
| トルエン | 250重量部 |

該塗料をバーコーターを用いてポリエステルフィルム、メタクリル樹脂板上に塗布し、乾燥することにより塗装品(4)、(5)を得た。これらの塗装品の光学的物性を下表に示す。

【0135】

| | 塗装品 の番号 | 塗膜厚み [μ m] | 全光線透過 率 [%] | ヘイズ [%] | 紫外線遮蔽能 |
|-------|------------|--------------------|----------------|------------|--------|
| 実施例9 | (4) | 5 | 88 | 20 | あり |
| 実施例10 | (5) | 33 | 86 | 77 | あり |

(実施例11)

実施例4で得られた微粒子粉体P4の2重量部とポリカーボネート樹脂ペレット998重量部を混合し熔融混練りすることにより、微粒子0.2重量%が均一に分散した熔融物を得、引き続き押し出し成形することによって、厚み5.0mmのポリカーボネート板を得た。得られたポリカーボネート板は、複合体微粒子が高分散した、全光線透過率が85%以上と可視光透過性に優れ、紫外線防止効果に優れるものであった。

【0136】

(実施例12)

実施例 1 で得られた微粒子粉体 P 1 の 2 5 重量部とメタクリル樹脂ペレット 4 7 5 重量部を混合し溶融混練りすることにより、微粒子 5 重量% が均一に分散した溶融物を得、引き続き押し出し成形することによって、厚み 2 mm のメタクリル樹脂シートを得た。得られたシートは、微粒子が高分散した、全光線透過率が 8 3 %、ヘイズが 8 6 % と、高い可視光透過性と優れた光拡散性を有し、しかも、紫外線防止効果に優れるものであった。

【 0 1 3 7 】

(比較例 3)

実施例 1 2 に於いて、微粒子粉体 P 1 の代わりに、フランス法で得られた酸化亜鉛微粒子 (亜鉛華 1 号 : 堺化学製) 2 5 重量部を用いる以外は、実施例 1 2 と同様にして、微粒子 5 重量% を含有する、厚み 2 mm のメタクリル樹脂シートを得た。得られたシートは、微粒子が 2 次凝集した不均一な状態で含有された、透明感がなく白濁したものであった。

10

【 0 1 3 8 】

(実施例 1 3)

実施例 2 で得られた微粒子粉体 P 2 の 2 重量部とポリエステル樹脂ペレット 9 8 重量部を混合し溶融混練りすることにより複合体微粒子 2 重量% が均一に分散したポリエステル組成物を得、押し出し成形によってシート状に成形した後、さらに延伸することによって厚み 4 0 μ m のポリエステルフィルムを得た。該フィルムは、微粒子が均一に高分散したフィルムであり、可視光透過性と光拡散性に優れ、紫外線防止効果に優れるものであった。

【 0 1 3 9 】

(比較例 4)

20

実施例 1 3 において、実施例 1 で得られた微粒子粉体 P 1 の代わりにフランス法で得られた酸化亜鉛微粒子 (亜鉛華 1 号 : 堺化学製) を用いる以外は、実施例 1 3 と同様にして、該酸化亜鉛微粒子を 2 重量% 含有する、厚み 4 0 μ m のポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムは、微粒子が 2 次凝集した状態で含有されたものであり、そのため、紫外線防止効果が低く、しかも透明感がなく白濁したものであった。

【 0 1 4 0 】

実施例 1 3 および比較例 4 でそれぞれ得られたフィルムの表面を透過型電子顕微鏡により観察した結果、実施例 1 3 で得られたフィルムの表面は、微粒子の存在に基づく均一微細な突起で覆われているのに対し、比較例 4 で得られたフィルムの表面は、微粒子が凝集しているために粗大な突起が存在する等不均一な突起を有する、粗悪なものであった。

30

【 0 1 4 1 】

(実施例 1 4)

実施例 1 3 において、微粒子粉体 P 2 の代わりに実施例 4 で得られた微粒子粉体 P 4 を用いる以外は、実施例 1 3 と同様にして、微粒子粉体 P 4 が 2 重量% 含有されたポリエステル組成物を得た後、溶融紡糸することによって、ポリエステル繊維を得た。該繊維は、微粒子が均一に高分散した繊維であり、透明感があり、紫外線防止効果に優れるものであった。

【 0 1 4 2 】

(比較例 5)

実施例 1 4 において、微粒子粉体 P 4 の代わりにフランス法で得られた酸化亜鉛微粒子 (亜鉛華 1 号 : 堺化学製) を用いる以外は、実施例 1 4 と同様にして、該酸化亜鉛微粒子が含有されたポリエステル繊維を得た。得られた繊維は、微粒子が 2 次凝集した状態で含有されたものであり、そのため紫外線防止効果が低く、しかも透明感がなく白濁したものであった。

40

【 0 1 4 3 】

(実施例 1 5)

実施例 4 で得られた分散体より分散体中に含まれる溶媒を遠心分離操作によって除去した。得られた若干量の溶媒分を含む複合体微粒子をイオン交換水に分散させ、再度遠心分離した。この操作を数回繰り返した後、複合体微粒子をイオン交換水に分散させることによって、微粒子が 2 0 重量% 含まれる水分散体 5 0 重量部を得た。

50

【0144】

該水分散体50重量部、バインダー樹脂としてアクリルエマルジョン（株式会社日本触媒製アクリセットR ES-285E、固形分量50重量%）20重量部を混合することにより塗料を調製し、該塗料にポリエステル繊維を浸漬して乾燥することによって微粒子目付け量7.0g/m²のポリエステル繊維を得た。該繊維は、紫外線を有効にカットする、透明感に優れるものであった。

【0145】

（比較例6）

フランス法で得られた酸化亜鉛微粒子（亜鉛華1号：堺化学製）10重量部をイオン交換水40重量部に添加して混合し、超音波ホモジナイザーによって分散させることによって、微粒子が20重量%分散含有される水分散体50重量部を得た。該水分散体を用いて、実施例15と同様の操作を行うことによって、微粒子目付け量6.8g/m²のポリエステル繊維を得た。得られた繊維は紫外線防止効果を有するものの、白濁したものであった。

10

【0146】

（実施例16）

実施例4で得られた微粒子粉体P4を配合した、下記組成を有する化粧品（O/W型クリーム）を製造した。

<組成>

（水相部）

- | | | |
|-----|------------|--------|
| （a） | 微粒子粉体P4 | 6重量部 |
| （b） | プロピレングリコール | 5重量部 |
| （c） | グリセリン | 10重量部 |
| （d） | 水酸化カリウム | 0.2重量部 |
| （e） | イオン交換水 | 45重量部 |

20

（油相部）

- | | | |
|-----|---------------|------|
| （f） | セタノール | 5重量部 |
| （g） | 流動パラフィン | 5重量部 |
| （h） | ステアリン酸 | 3重量部 |
| （i） | ミリスチン酸イソステアリル | 2重量部 |
| （j） | モノステアリン酸グリセリン | 2重量部 |

30

成分（a）～（e）を攪拌混合して80に保って水相部を調製した。一方、成分（f）～（j）を均一混合して80に保つことにより油相部を調製した。水相部に油相部を加えて攪拌し、ホモミキサーで乳化させた後、室温に冷却することによってクリームを製造した。得られたクリームは透明感を有し、しかも紫外線防止効果に優れるものであった。

【0147】

（実施例17）

実施例16において、微粒子粉体P4の代わりに実施例1で得られた微粒子粉体P1を用いる以外は、実施例16と同様にしてクリームを製造した。

40

得られたクリームは、紫外線防止効果に優れるものであった。

（比較例7）

実施例16において、実施例4で得られた微粒子粉体P4の代わりにフランス法で得られた酸化亜鉛微粒子粉末（亜鉛華1号：堺化学製）を用いる以外は、実施例16と同様にしてクリームを製造した。

【0148】

得られたクリームは、微粒子の分散性が不良であり、そのため手触り、のびが不十分であり、しかも白色度が高く不透明感の高いものであった。

（実施例18）

実施例2で得られた微粒子粉体P2をイオン交換水に添加混合することにより、微粒子濃

50

度が10重量%の水性分散液を調製した。

【0149】

次に、定量用濾紙（東洋製紙（株）製：品番5C）をナイアガラ式ピーターにて叩解し、カナディアン・スタンダード・フリーネス400mlに調製したパルプに、水性分散液を、パルプに対する微粒子重量比が1重量%となるよう添加混合した。次に得られたパルプスラリーを、固形分濃度0.1重量%となるよう希釈し、タッピ・シートマシンにより脱水し、プレスすることによって坪量75g/m²に抄紙した。引き続き回転型乾燥機で100で乾燥することによって、微粒子を1重量%含有する紙を得た。得られた紙は、微粒子の分散状態が良好であり、そのため紫外線遮蔽性に優れ、表面平坦性に優れるものであった。

10

【0150】

（比較例8）

実施例18において、実施例2で得られた微粒子粉体P2の代わりに、フランス法で得られた酸化亜鉛微粒子粉末（亜鉛華1号：堺化学製）を用いる以外は、実施例17と同様にして紙を製造した。得られた紙は、微粒子が2次凝集した状態で含有されたものであり、そのため紫外線防止効果が低く、さらに表面に凝集粒子に基づく粗大な突起が存在する等表面性状が粗悪なものであった。

【0151】

【発明の効果】

本発明の複合体微粒子は、酸化亜鉛微粒子とポリマーとを含有し、酸化亜鉛微粒子とポリマーとの合計重量に対して、酸化亜鉛微粒子が50～99重量%であるので、紫外線遮蔽能を有し、可視光透過性と光拡散性が制御され、分散性に優れている。

20

【0152】

本発明の複合体微粒子は、0.1～10μmの数平均粒子径を有するときには、これを含む塗膜および成形品が微細な表面凹凸を有するので表面平坦性を損なわずに滑り性とアンチブロッキング性を有する、という更なる利点を有する。

本発明の複合体微粒子は、0.1～10μmの数平均粒子径を有し、酸化亜鉛微粒子が0.005～0.1μmの数平均粒子径を有し、酸化亜鉛微粒子の数平均粒子径が複合体微粒子の数平均粒子径に対して1/1000～1/10であるときには、さらに、高い紫外線遮蔽能と高い可視光透過性を発揮するという利点を有する。

30

【0153】

本発明の複合体微粒子は、球状および/または楕円球状であるときには、さらに、樹脂や塗料溶媒への分散しやすさが高まるという利点を有する。

本発明の複合体微粒子は、酸化亜鉛微粒子が凝集して構成された外殻を有するときには、さらに、優れた光拡散性を有する。

本発明の複合体微粒子は、中空であるときには、光拡散性が特に高くなるばかりか、多孔質微粒子またはマイクロカプセルとしての機能を有することができる。

【0154】

本発明の複合体微粒子は、ポリマーが1個以上の極性の原子団を有するときには、さらに、化学的安定性と機械的特性に優れるという利点を有する。

40

本発明の複合体微粒子は、ポリマーの有する極性の原子団が、カルボキシル基、アミノ基、4級アンモニオ基、アミド基、イミド結合、水酸基、カルボン酸エステル結合、ウレタン基、ウレタン結合、ウレイド基、ウレイレン結合、イソシアネート基、エポキシ基、リン酸基、金属水酸基、金属アルコキシ基およびスルホン酸基からなる群から選ばれる少なくとも1つであるときには、化学的安定性が一層高まり、機械的特性の中でも特に圧壊強度などの機械的強度に優れるという利点を有する。

【0155】

本発明の複合体微粒子の製造方法は、亜鉛と、モルカルボン酸と、ポリマーと、亜鉛・モノカルボン酸・ポリマーを溶解または分散させ得る、少なくともアルコールからなる媒体とを含む混合物を100以上の温度に保持することにより、酸化亜鉛微粒子とポリマー

50

とを含有する酸化亜鉛 - ポリマー複合体微粒子を析出させる析出工程を含むので、紫外線遮蔽能を有し、可視光透過性と光拡散性が制御され、分散性に優れた酸化亜鉛 - ポリマー複合体微粒子を生産性良く簡易なプロセスで製造することのできる極めて実用性に富んだ製法である。

【 0 1 5 6 】

本発明の製造方法は、析出工程が、亜鉛源とモノカルボン酸とを混合することで、亜鉛とモノカルボン酸とを含む第1混合物を作る第1混合工程と、少なくともアルコールからなる媒体と第1混合物とを混合することにより、亜鉛およびモノカルボン酸を媒体中に溶解または分散させた第2混合物を作る第2混合工程とを含むときには、さらに、分散性に優れた複合体微粒子を得やすいという利点を有する。

10

【 0 1 5 7 】

本発明の製造方法は、第1混合工程が亜鉛源をモノカルボン酸と水との混合溶媒に溶解する工程であるときには、さらに、粒子径の微細な(数平均粒子径0.1 μm以下の酸化亜鉛微粒子を含む複合体微粒子)が得られやすいという利点を有する。

本発明の製造方法は、第2混合工程が100以上の温度に保持された媒体に第1混合物を添加して混合する工程であるときには、さらに、粒子径、粒子形状、粒子構造等の均一性に富む複合体微粒子が得られやすいという利点を有する。

【 0 1 5 8 】

本発明の製造方法は、ポリマーが1個以上の極性の原子団を有するときには、さらに、数平均粒子径0.005~0.1 μmの微細な酸化亜鉛微粒子が得られやすく、しかも、粒子径の変動係数30%以下の粒子径が揃った粒子形状の均一な複合体微粒子が得られやすいという利点を有する。

20

本発明の製造方法は、ポリマーの有する極性の原子団が、カルボキシル基、アミノ基、4級アンモニオ基、アミド基、イミド結合、水酸基、カルボン酸エステル結合、ウレタン基、ウレタン結合、ウレイド基、ウレイレン結合、イソシアネート基、エポキシ基、リン酸基、金属水酸基、金属アルコキシ基およびスルホン酸基からなる群から選ばれる少なくとも1つであるときには、さらに、化学的安定性が一層高まり、機械的特性の中でも特に圧壊強度などの機械的強度に優れる複合体微粒子が得られやすいという利点を有する。

【 0 1 5 9 】

本発明の製造方法において、亜鉛源として酸化亜鉛、水酸化亜鉛および酢酸亜鉛からなる群から選ばれる少なくとも1つの亜鉛化合物を用いると、薄片状酸化亜鉛結晶の生成反応を妨げる不純物を実質的に含まず、しかも、結晶と微粒子との大きさと形状を制御しやすい。

30

本発明の製造方法において、1気圧で200以下の沸点を有する飽和脂肪酸をモノカルボン酸として用いると、反応系内におけるモノカルボン酸の量を制御し易く、従って酸化亜鉛結晶の析出反応を厳密に制御し易い。

【 0 1 6 0 】

本発明の製造方法において、ポリマーの量が、亜鉛源中の亜鉛原子の量を酸化亜鉛に換算した量に対する重量比で0.01~1.0であると、さらに、粒子径と粒子形状が均一性に富む複合体微粒子が得られやすいという利点を有する。

40

本発明の複合体微粒子および本発明の製造方法により得られた複合体微粒子は、種々のフィルム、繊維、シート等の樹脂成形品、ガラス製品、塗料、化粧品等に配合することにより、バインダー成分、樹脂や溶媒などの媒体に均一に分散されやすく、樹脂成形品、ガラス製品、塗料、化粧品等に、紫外線遮蔽能、抗菌性、防かび性を付与し、更に可視域~赤外域における光拡散性と光透過性の制御機能を付与することができる。

【 0 1 6 1 】

該本発明の複合体微粒子および本発明の製造方法により得られた複合体微粒子をフィルム、紙等の基材に含有せしめることにより、これらの基材に良好な滑り性を付与することもできる。

本発明の塗料組成物は、本発明の複合体微粒子と、透明または半透明の連続相を形成しう

50

るバインダー成分と、複合体微粒子を分散しバインダー成分を分散および/または溶解する溶媒とを含むので、紫外線遮蔽能を有し、可視光透過性と光拡散性が制御されたものとなる。

【0162】

本発明の塗料組成物は、本発明の製造方法により得られた複合体微粒子と、透明または半透明の連続相を形成しうるバインダー成分と、複合体微粒子を分散しバインダー成分を分散および/または溶解する溶媒とを含むので、紫外線遮蔽能を有し、可視光透過性と光拡散性が制御されたものとなる。

本発明の塗料組成物は、透明または半透明の基材と、本発明の塗料組成物を含み、その基材の表面に形成された塗膜とを備えているので、紫外線遮蔽能を有し、可視光透過性と光拡散性が制御されたものとなる。

10

【0163】

本発明の樹脂組成物は、本発明の複合体微粒子と、透明または半透明の連続相を形成しうる樹脂とを含むので、紫外線遮蔽能を有し、可視光透過性と光拡散性が制御されたものとなる。

本発明の樹脂組成物は、本発明の製造方法により得られた複合体微粒子と、透明または半透明の連続相を形成しうる樹脂とを含むので、紫外線遮蔽能を有し、可視光透過性と光拡散性が制御されたものとなる。

【0164】

本発明の樹脂成形品は、本発明の樹脂組成物を、板、シート、フィルムおよび繊維からなる群から選ばれる形状に成形したものであるので、紫外線遮蔽能を有し、可視光透過性と光拡散性が制御されたものとなる。

20

本発明の紙は、抄造されたパルプと、パルプ中に分散された本発明の複合体微粒子とを備え、複合体微粒子の量がパルプに対して0.01~50重量%であるので、紫外線遮蔽能と可視光透過性に優れ可視光拡散性が制御されたものとなる。

【0165】

本発明の紙は、抄造されたパルプと、パルプ中に分散された、本発明の製造方法により得られた複合体微粒子とを備え、複合体微粒子の量がパルプに対して0.01~50重量%であるので、紫外線遮蔽能と可視光透過性に優れ可視光拡散性が制御されたものとなる。

本発明の化粧品は、本発明の複合体微粒子を0.1重量%以上含有するので、紫外線遮蔽能と可視光透過性に優れ可視光拡散性が制御されたものとなる。

30

【0166】

本発明の化粧品は、本発明の製造方法により得られた複合体微粒子を0.1重量%以上含有するので、紫外線遮蔽能と可視光透過性に優れ可視光拡散性が制御されたものとなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られた粉体P1の透過型電子顕微鏡像である。

【図2】実施例1で得られた粉体P1中の酸化亜鉛微粒子の透過型電子顕微鏡像である。

【 図 1 】

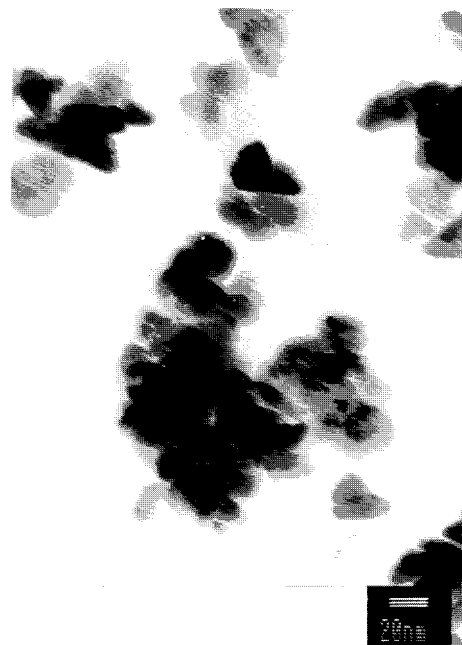
長白丸型写真



写真

【 図 2 】

長白丸型写真



写真

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平04 - 161245 (JP, A)
特開平04 - 005217 (JP, A)
特開平05 - 301810 (JP, A)
特開昭63 - 132821 (JP, A)
特開平05 - 059318 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C09C 1/04
A61K 7/42
C08K 9/04
C08L101/00
C09D 7/12