

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成19年5月31日(2007.5.31)

【公開番号】特開2005-298751(P2005-298751A)

【公開日】平成17年10月27日(2005.10.27)

【年通号数】公開・登録公報2005-042

【出願番号】特願2004-119975(P2004-119975)

【国際特許分類】

C 08 L 67/00 (2006.01)

C 08 K 9/04 (2006.01)

【F I】

C 08 L 67/00

C 08 K 9/04

【手続補正書】

【提出日】平成19年4月5日(2007.4.5)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

蛍光X線測定によって測定されるカルシウム含有率が元素比率として0.5%以下であり、かつ下記式(1)

【化1】



(式中、R₁、R₂、R₃及びR₄は、それぞれ独立に、炭素数1~30の炭化水素基またはヘテロ原子を含む炭化水素基、Mは窒素原子またはリン原子である。また任意のR₁、R₂、R₃及びR₄は環を形成していても良い。)

で表される有機オニウムイオンにより層状珪酸塩のイオン交換能対比60~100%交換されている層状珪酸塩を灰分量として0.1~20重量%含有することを特徴とするポリエステル組成物。

【請求項2】

有機オニウムイオンがホスフォニウムイオン、またはイミダゾリウムイオンである請求項1のポリエステル組成物。

【請求項3】

請求項1記載のポリエステル組成物からなるポリエステルフィルム。

【請求項4】

ポリエステルフィルムの断面方向からのX線回折における層状珪酸塩の層間の散乱ピーク強度について下記式(I)

【数1】

$$0.8 \leq f_c = \frac{3 < \cos^2 \phi > c - 1}{2}, \quad < \cos^2 \phi > c = \frac{\int_0^{\pi/2} I_c(\phi) \cos^2 \phi \sin \phi d\phi}{\int_0^{\pi/2} I_c(\phi) \sin \phi d\phi} \quad (I)$$

(式(I)中で f_c は配向係数、 ϕ はフィルムの面内方向に対する方位角であり、 $I_c(\phi)$ は方位角 ϕ における散乱強度)

を満足する請求項3に記載のポリエステルフィルム。

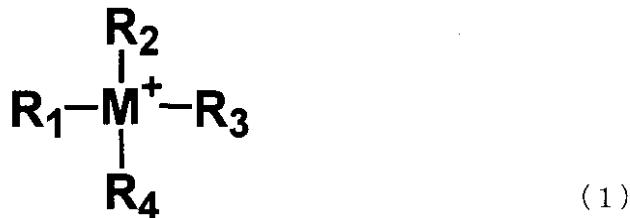
【請求項5】

ポリエステルがポリ(エチレンテレフタレート)、またはポリ(エチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレート)である請求項4に記載のポリエステルフィルム。

【請求項6】

層状珪酸塩のイオン交換能対比1.0~10.0当量の水溶性アンモニウムでイオン交換反応を行った後、層状珪酸塩のイオン交換能対比1.0~10.0当量の下記式(1)

【化2】



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、それぞれ独立に、炭素数1~30の炭化水素基またはヘテロ原子を含む炭化水素基、 M は窒素原子またはリン原子である。また任意の R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は環を形成していても良い。)

で表せる有機オニウムイオンを含有する塩でイオン交換反応する工程からなることを特徴とする層状珪酸塩の製造方法。

【請求項7】

水溶性アンモニウムでイオン交換反応を行った後、有機オニウムイオンを含有する塩でイオン交換反応する工程の前に、層状珪酸塩のイオン交換能対比1.0~10.0当量のアルカリ金属塩でイオン交換反応を行うことを特徴とする請求項6に記載の層状珪酸塩の製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

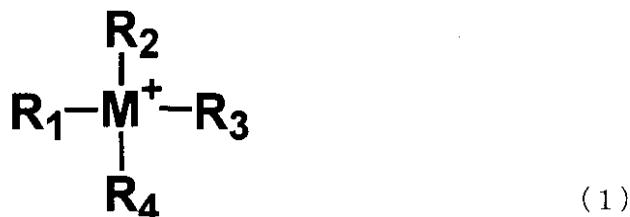
【補正方法】変更

【補正の内容】

【0005】

本発明は蛍光X線測定によって測定されるカルシウム含有率が元素比率として0.5%以下であり、かつ下記式(1)

【化1】



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、それぞれ独立に、炭素数1~30の炭化水素基またはヘテロ原子を含む炭化水素基、 M は窒素原子またはリン原子である。また任意の R_1

、 R_2 、 R_3 及び R_4 は環を形成しても良い。)

で表される有機オニウムイオンにより層状珪酸塩のイオン交換能対比 60 ~ 100 % 交換されている層状珪酸塩を灰分量として 0.1 ~ 20 重量 % 含有することを特徴とするポリエスチル組成物である。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0007】

さらに本発明は上記記載のポリエスチル組成物からなるポリエスチルフィルムである。ここでポリエスチルフィルムの断面方向からの X 線回折における層状珪酸塩の層間の散乱ピーク強度について下記式 (I)

【数 1】

$$0.8 \leq fc = \frac{3 < \cos^2 \phi > c - 1}{2}, \quad < \cos^2 \phi > c = \frac{\int_0^{\pi/2} Ic(\phi) \cos^2 \phi \sin \phi d\phi}{\int_0^{\pi/2} Ic(\phi) \sin \phi d\phi} \quad (I)$$

(ϕ はフィルムの面内方向に対する方位角であり、 $Ic(\phi)$ は方位角 ϕ における散乱強度)

を満足することが好ましい。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0011】

本発明におけるポリエスチル組成物は、層状珪酸塩の分散性が高く、弹性、韧性等に優れ、種々の成形体、特にフィルムとして使用場合には表面平滑性の高いものを得ることができため、磁気用途、包装用途、保護フィルム等各種工業用途に使用可能である。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0015】

カルシウムイオンを除去する方法としては、1) 水溶性アンモニウムで処理し、完全に層間に含まれるイオン交換性陽イオンを交換し、然る後に式 (1) で表せるオニウムイオンで処理することである。もう一つは2) 水溶性アンモニウムで処理し、完全に層間に含まれるイオン交換性陽イオンを交換し、次に塩化ナトリウム、塩化カリウムなどのアルカリ金属塩で処理し層間にアルカリ金属を担持させる。その後然る後に式 (1) で表せるオニウムイオンで処理することである。このようにして層状珪酸塩の層間に存在するカルシウムを完全に除去することができる。カルシウムイオンが完全に除去されているかは蛍光 X 線分析によって確認することができる。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0022】

以下にヘテロ原子を含む置換基を有する炭化水素基の例を列挙する。（ここで下記式中、 a および b は 1 以上 29 以下の整数であり、置換基中での炭素数が 30 以下になる整数である。）

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0029】

上述した有機オニウムイオンは、単独でも組み合わせても用いることができる。有機オニウムイオンとしては、膨潤性層状珪酸塩の耐熱性の点からホスフォニウム、イミダゾリウム構造を有するものが好ましい。さらに好ましい有機オニウムとして、具体的には、テトラブチルホスホニウム、テトラオクチルホスホニウム、トリブチルドデシルホスホニウム、トリブチルヘキサデシルホスフォニウムなどのアルキルホスホニウムや N - メチルイミダゾリニウム、 N - エチルイミダゾリニウム、 N - ヘキシルイミダゾリニウム、 N - オクチルイミダゾリニウム、 N - ドデシルイミダゾリニウム、 N - ヘキサデシルイミダゾリニウム等のアルキル置換イミダゾリウム、そして、アルキル基の一部がイミド置換炭化水素基で置換された以下のオニウムを例示することができる。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0032】

本発明で使用する層状珪酸塩は、こうした有機オニウムイオンにより、層状珪酸塩の陽イオン交換能に対して 60 ~ 100% イオン交換されている。層状珪酸塩の陽イオン交換能は、従来公知の方法で測定可能であるが、本発明で使用される層状珪酸塩のイオン交換能としては、先述の層状珪酸塩の内、0.2 ~ 3 ミリグラム当量 / g 程度のものが好適に使用可能である。陽イオン交換能が、0.2 ミリグラム当量 / g 以上であるほうが、有機オニウムイオンの導入率が高くなるために分散性の点で有利である。逆に 3 ミリグラム当量 / g 以下のものの方が、有機オニウムイオンの導入が容易となるために本発明の層状珪酸塩を製造する上で好ましい。陽イオン交換能としては、0.8 ~ 1.5 ミリグラム当量 / g であることがさらに好ましい。本発明の層状珪酸塩は、こうした陽イオン交換能のうち、50 ~ 100% が上述の有機オニウムによりイオン交換されているものである。こうした陽イオンの交換率は、下記式(2)によって算出することができる。

$$\text{カチオン交換率 (\%)} = \{ W_f / (1 - W_f) \} / (M_{\text{org}} / M_{\text{si}}) \times 100$$

(2)

(W_f は 20 / min の昇温速度で 120 から 800 まで測定した層状珪酸塩の示差熱天秤による重量減少率、 M_{org} は該オニウムイオンの分子量、 M_{si} は層状珪酸塩の陽イオン部分における 1 電荷あたりの分子量を表す。層状珪酸塩の陽イオン部分における 1 電荷あたりの分子量は、層状珪酸塩の陽イオン交換容量（単位：グラム当量 / g）の逆数で算出される値である。)

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0035

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0035】

本発明で使用する層状珪酸塩は、窒素雰囲気下、20 / min の昇温速度で示差熱天秤によって測定した 5 重量% 重量減少時の温度が、310 以上であることが好ましい。

5重量%重量減少時の温度が310より低いと、ポリエステル樹脂と溶融混合する際の分解が大きく層状珪酸塩の再凝集が起ったり、分解ガスが発生するなど樹脂特性を低下させるため好ましくない。こうした点から5重量%重量減少時の温度は、高いほど好ましいが、本発明の層状珪酸塩では、良好な分散性を与えるオニウムの構造を勘案すると、好ましくは330以上、より好ましくは340以上、さらに好ましくは350以上である。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

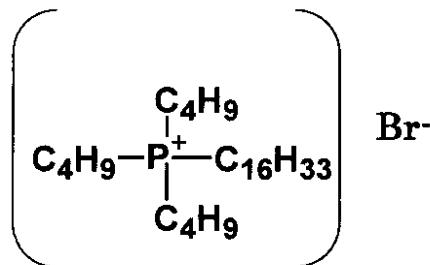
【補正対象項目名】0068

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0068】

【化11】



を水300重量部で溶解させた溶液を加え、さらに80で3時間攪拌した。混合物から固体を濾別し、メタノールで3回、水で3回洗浄したのち、凍結乾燥することによりカチオン交換された層状珪酸塩を得た。イオン交換率は84%であった。このようにして得られたものを固体分が20重量%の分散液から凍結乾燥することにより、比表面積は6.5 m² / g のイオン交換された層状珪酸塩を得た。さらに蛍光X線測定によってカルシウムが除去されているのを確認したところ、カルシウムは元素比率として0.1%未満であった。次にポリ(エチレン-2,6ナフタレンジカルボキシレート)(還元粘度が0.78、以下PENと略す)のペレット、得られた層状珪酸塩を同方向型二軸押し出し機(Werner社ZSK-25)を用いて押し出し温度280、吐出量10 kg / hr、スクリュー回転速度280 rpmの条件下で混練し、ポリエステル組成物を得た。この時に得られた樹脂組成物の結果を下記の表1に示す。また透過型電子顕微鏡で樹脂組成物を観察した。層状珪酸塩は、粗大な凝集なく、良好に分散していることが分かる。ここでTEM/EDS測定を行った所、カルシウムは測定されなかった。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0074

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0074】

【比較例1】

フラスコにクニピアF100重量部、水3000重量部を入れ、80で加熱攪拌した。ここに日本化学製PX416B83重量部を水300重量部で溶解させた溶液を加え、さらに80で3時間攪拌した。混合物から固体を濾別し、メタノールで3回、水で3回洗浄したのち、固体分率が約20%の分散液の凍結乾燥を行った。比表面積を測定したところ5.3 m² / g であった。さらに蛍光X線測定によってカルシウム量を測定したところ、カルシウム元素比率は0.6(%)であった。次にポリ(エチレンナフタレート)(還元粘度が0.78)のペレット、得られた層状珪酸塩を同方向型二軸押し出し機(Werner社ZSK-25)を用いて押し出し温度280、吐出量10 kg / hr、スクリュー回転速度280 rpmの条件下で混練し、ポリエステル組成物を得た。この時に得ら

れた樹脂組成物の結果を下記の表1に示す。層状珪酸塩の分散状況は高かったものの、粗大な珪酸塩が確認された。TEM/EDSにより、厚い層状珪酸塩の元素構成を測定したところ、カルシウム元素を多く含み、リンはほとんど検出されなかった。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0076

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0076】

【表1】

	実施例1 層状珪酸塩 脂肪族アノモニウム塩処理 アルカリ金属塩処理	実施例2 クニヒアF ○ ○	実施例3 クニヒアF ○ ○	実施例4 クニヒアF ○ ○	比較例1 クニヒアF - -
層状珪酸塩 修飾剤	PX416B N-フタルイミドカメチレン-2-ヘプタデシルミダゾールブロミド	N-フタルイミドカメチレン-2-ヘプタデシルスホニウムプロミド	PX416B PX416B	PX416B PX416B	
層間距離(nm)	2.74	2.31	2.41	2.76	2.78
カチオン交換率(%)	84	66	68	82	80
比表面積(m ² /g)	6.5	7	10	7	5.28
カルシウム元素比率(%)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.6
ポリエスチル 樹脂組成物	ポリエスチル クレイ含有量 融点(°C)	PEN 2 268	PEN 2 269	PEN 2 268	PEN 2 270

○…処理有り