



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I843814 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：109106984 (22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 03 月 04 日

(51)Int. Cl. : C01B25/45 (2006.01) C08K9/06 (2006.01)
C08L101/00 (2006.01) C09C1/00 (2006.01)

(30)優先權：2019/03/07 日本 2019-041281
2019/12/18 日本 2019-228647

(71)申請人：日商日本化學工業股份有限公司 (日本) NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：深沢純也 FUKAZAWA, JUNYA (JP)；畠透 HATA, TORU (JP)；加藤拓馬 KATO, TAKUMA (JP)

(74)代理人：葉璟宗；卓俊傑

(56)參考文獻：
TW 201713781A TW 201731764A
JP 2006-137635A

審查人員：鍾文正

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：4 共 34 頁

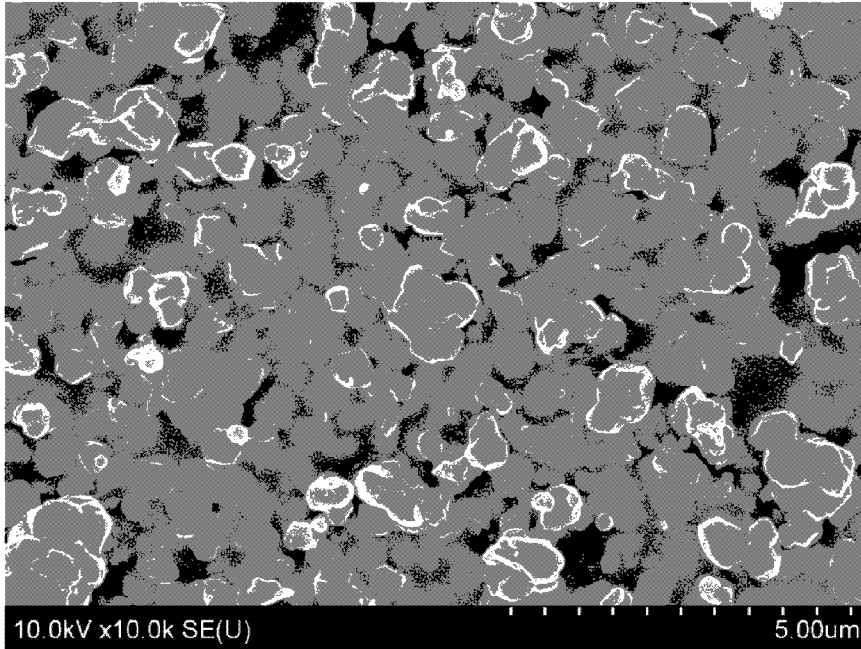
(54)名稱
改質磷酸鎢酸鋇、負熱膨脹填料和高分子組成物

(57)摘要

本發明的課題在於提供一種改質磷酸鎢酸鋇，其即便在與水接觸情況下，亦有效地抑制磷離子的溶出，可表現出作為負熱膨脹材的優異的性能，可分散於樹脂等高分子化合物中，可順利地製造包含負熱膨脹填料的低熱膨脹性材料。一種改質磷酸鎢酸鋇，其中磷酸鎢酸鋇粒子的表面由無機化合物被覆，所述無機化合物含有一種或兩種以上的選自 Zn、Si、Al、Ba、Ca、Mg、Ti、V、Sn、Co、Fe 及 Zr 中的元素 (M)。所述磷酸鎢酸鋇粒子的 BET 比表面積較佳為 0.1 m²/g ~ 50 m²/g。

指定代表圖：

磷酸鋁酸鉛粒子試樣1



【圖1】



I843814

【發明摘要】

【中文發明名稱】改質磷酸鋁酸鋇、負熱膨脹填料和高分子組成物

【中文】

本發明的課題在於提供一種改質磷酸鋁酸鋇，其即便在與水接觸情況下，亦有效地抑制磷離子的溶出，可表現出作為負熱膨脹材的優異的性能，可分散於樹脂等高分子化合物中，可順利地製造包含負熱膨脹填料的低熱膨脹性材料。一種改質磷酸鋁酸鋇，其中磷酸鋁酸鋇粒子的表面由無機化合物被覆，所述無機化合物含有一種或兩種以上的選自 Zn、Si、Al、Ba、Ca、Mg、Ti、V、Sn、Co、Fe 及 Zr 中的元素（M）。所述磷酸鋁酸鋇粒子的 BET 比表面積較佳為 $0.1 \text{ m}^2/\text{g} \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

【指定代表圖】圖 1。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】改質磷酸鎢酸鋇、負熱膨脹填料和高分子組成物

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種改質磷酸鎢酸鋇、使用其的負熱膨脹填料和高分子組成物。

【先前技術】

【0002】 一般而言，物質具有若溫度上升，則因熱膨脹而長度或體積增大的性質。另一方面，已知有具有藉由熱的賦予而相反地體積變小的性質的顯示負的熱膨脹的材料（以下亦有時稱為「負熱膨脹材」）。顯示負的熱膨脹的材料例如可與其他材料一併使用，用於抑制由溫度變化引起的材料的熱膨脹所導致的體積變化。

【0003】 作為顯示負的熱膨脹的材料，例如已知有 β -鋰霞石（ β -eucryptite）、鎢酸鋇（ ZrW_2O_8 ）、磷酸鎢酸鋇（ $\text{Zr}_2\text{WO}_4(\text{PO}_4)_2$ ）、 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}(\text{CN})_2$ 、氮化錳、鉍-鎳-鐵氧化物等。

【0004】 已知磷酸鎢酸鋇粒子的線膨脹係數於 $0^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ 的溫度範圍內為 $-3.4 \text{ ppm}/^\circ\text{C} \sim -3.0 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ ，負熱膨脹性大。藉由將該磷酸鎢酸鋇粒子與顯示正的熱膨脹的材料（以下亦有時稱為「正熱膨脹材」）併用，可製造低熱膨脹的材料（參照專利文獻 1～專利文獻 3）。另外，亦提出有將作為正熱膨脹材的樹脂等高分子化

合物與負熱膨脹材併用（專利文獻 4～專利文獻 5）。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0005】 [專利文獻 1]日本專利特開 2005-35840 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開 2015-10006 號公報

[專利文獻 3]國際公開第 2017/61403 號手冊

[專利文獻 4]日本專利特開 2015-38197 號公報

[專利文獻 5]日本專利特開 2016-113608 號公報

【0006】 但是，磷酸鎢酸鋯若與水接觸，則結構中的磷等會以離子的形式溶出，存在由此而產生的以下問題：作為負熱膨脹材的性能的降低、與樹脂等材料混合而製成樹脂成型品時的電氣可靠性的降低、以及與樹脂成型品接觸的金屬製零件的腐蝕等。

【發明內容】

【0007】 [發明所欲解決之課題]

因此，本發明的目的在於提供一種抑制磷酸鎢酸鋯中的磷離子向水中的溶出，可適宜用作高分子化合物所含有的負熱膨脹填料的改質磷酸鎢酸鋯、使用其的負熱膨脹填料和高分子組成物。

【0008】 [解決課題之手段]

本發明者等人鑒於所述課題而反覆進行努力研究，結果發現：藉由利用含有特定元素的無機化合物被覆磷酸鎢酸鋯粒子的表面來進行改質，即便在與水接觸的情況下，亦可有效地抑制磷離子的溶出。另外發現，改質的磷酸鎢酸鋯分散於樹脂等高分子

化合物中，可製造含有負熱膨脹填料的低熱膨脹性材料，從而完成本發明。

【0009】 即，本發明提供一種改質磷酸鎢酸鋇，其中磷酸鎢酸鋇粒子的表面由無機化合物被覆，所述無機化合物含有一種或兩種以上的選自 Zn、Si、Al、Ba、Ca、Mg、Ti、V、Sn、Co、Fe 及 Zr 中的元素（M）。

【0010】 另外，本發明提供一種包含所述改質磷酸鎢酸鋇的負熱膨脹填料。

【0011】 另外，本發明提供一種含有所述負熱膨脹填料及高分子化合物的高分子組成物。

【0012】 [發明的效果]

根據本發明的改質磷酸鎢酸鋇，即便在與水接觸情況下，亦可以有效地抑制磷離子的溶出，表現出作為負熱膨脹材的優異的性能。另外，本發明的改質磷酸鎢酸鋇可分散於樹脂等高分子化合物中，可順利地製造包含負熱膨脹填料的低熱膨脹性材料。

【圖式簡單說明】

【0013】

圖 1 是表示磷酸鎢酸鋇粒子試樣 1 的形狀的掃描式電子顯微鏡圖像。

圖 2 是表示磷酸鎢酸鋇粒子試樣 2 的形狀的掃描式電子顯微鏡圖像。

圖 3 是硝酸鋅六水合物的熱重分析 (Thermogravimetry, TG) 曲線。

圖 4 是檸檬酸鋅二水合物的 TG 曲線。

【實施方式】

【0014】 以下，基於較佳實施形態對本發明進行說明。本發明的改質磷酸鋁酸鋇（以下亦將其稱為「改質 ZWP」）為磷酸鋁酸鋇粒子（以下亦將其稱為「ZWP 粒子」）的表面由含有一種或兩種以上的選自 Zn、Si、Al、Ba、Ca、Mg、Ti、V、Sn、Co、Fe 及 Zr 中的元素（M）的無機化合物（以下有時將其稱為「無機化合物」）被覆者。即，本發明的改質 ZWP 包含以 ZWP 粒子為芯材，且於該粒子的表面形成有包含無機化合物的層的粒子。以下的說明中，於記載為「N1～N2」（N1 及 N2 分別為任意的數字）的情況下，只要並無特別說明則是指「N1 以上且 N2 以下」。

【0015】 改質 ZWP 中所含的無機化合物可無遺漏地連續被覆 ZWP 粒子的整個表面，或者亦可僅被覆該粒子表面的一部分。於前者的情況下，改質 ZWP 成為 ZWP 粒子的表面整個區域由無機化合物完全被覆，該粒子的表面不露出的狀態。於後者的情況下，改質 ZWP 的表面包括作為基底的包含磷酸鋁酸鋇的部位、及包含無機化合物的部位。於無機化合物僅被覆 ZWP 粒子的表面的一部分的情況下，被覆部位可連續，亦可呈海島狀不連續地被覆，或者可為該些的組合。

【0016】 構成本發明的 ZWP 粒子的磷酸鋳酸鋇為由下述通式(1)所表示者。



(式中，x 為 $1.7 \leq x \leq 2.3$ ，較佳為 $1.8 \leq x \leq 2.2$ ，y 為 $0.85 \leq y \leq 1.15$ ，較佳為 $0.90 \leq y \leq 1.10$ ，z 為 $1.7 \leq z \leq 2.3$ ，較佳為 $1.8 \leq z \leq 2.2$)

【0017】 本發明中使用的被覆 ZWP 粒子的無機化合物為含有一種或兩種以上的選自 Zn、Si、Al、Ba、Ca、Mg、Ti、V、Sn、Co、Fe 及 Zr 中的元素 (M) 的無機化合物。作為該無機化合物，可列舉含有元素 (M) 的氧化物、氫氧化物、碳酸鹽、硝酸鹽、硫酸鹽、矽酸鹽等，該些無機化合物可使用一種或兩種以上。該些中，就不溶於水、且溶出的磷離子的抑制效果變高的觀點而言，特佳為含有元素 (M) 的氧化物或氫氧化物。

另外，作為所述元素 (M)，該些中，較佳為 Zn、Al、Ca、Ba，特佳為含有 Zn 的無機化合物。其原因在於，含有 Zn 的化合物的被膜有效地抑制 ZWP 與水分的接觸，進而磷離子的吸附性能亦優異，因此藉由被膜中的含有 Zn 的化合物而吸附自 ZWP 溶出的磷離子，從而有效地抑制磷離子自改質 ZWP 的溶出。

無機化合物可為含有兩種以上的元素 (M) 的複合氧化物、複合氫氧化物或複合鹽。

【0018】 本發明的改質 ZWP 中，相對於 ZWP 粒子，所述無機化合物的被覆量（存在量）以無機化合物中所含的元素（M）計較佳為 0.1 質量%～10 質量%，更佳為 0.3 質量%～5.0 質量%，進而佳為 0.5 質量%～3.0 質量%。藉由被覆量為此種範圍，可有效地抑制磷離子自改質 ZWP 的溶出，提高作為負熱膨脹材的性能，當用作負熱膨脹填料時，在樹脂等正熱膨脹材中的分散性變得良好。

關於無機化合物的被覆量，於元素（M）為 Zn、Si、Al、Ba、Ca、Mg、Ti、V、Sn、Co 或 Fe 的情況下，可藉由以下方式求出：以該些元素不包含在 ZWP 粒子中為前提，對利用硝酸或鹽酸等溶解的溶液進行感應耦合電漿（Inductively Coupled Plasma，ICP）發光分光分析，對選自 Zn、Si、Al、Ba、Ca、Mg、Ti、V、Sn、Co、Fe 中的元素的量進行測定。ZWP 粒子中所含的副成分元素與被覆 ZWP 粒子的無機元素可使用掃描式電子顯微鏡（Scanning Electron Microscope，SEM）- 能量色散 X 射線分析（energy-dispersion X-ray analysis，EDX）、電子探針顯微分析（electron probe micro analysis，EPMA）等方法加以區別而進行定量。

【0019】 就提高對於正熱膨脹材的分散性或填充特性的觀點而言，於作為原料的 ZWP 粒子中，較佳為含有除作為所述通式（1）中所含的元素的 P、W、Zr 及 O 以外的元素（以下亦將其稱為「副成分元素」）。

【0020】 作為副成分元素，例如可列舉：Li、Na、K 等鹼金屬元

素；Mg、Ca、Sr、Ba 等鹼土金屬元素；Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Y、Nb、Mo、Ag、Hf、Ta 等過渡金屬元素；La、Ce、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Yb 等稀土類元素；Al、Zn、Ga、Cd、In、Sn、Pb、Bi 等過渡金屬以外的其他金屬元素；B、Si、Ge、Sb、Te 等半金屬元素；S 等非金屬元素；F、Cl、Br、I 等鹵素元素等。該些元素於所述粒子中可含有一種或兩種以上。該些中，就進一步提高對於正熱膨脹材的分散性或填充特性的觀點而言，所述粒子較佳為包含 Mg、Al 及 V 中的至少一種副成分元素。

【0021】 就製成具有優異的負熱膨脹性、且在正熱膨脹材中的分散性及填充特性優異者的觀點而言，相對於 ZWP 粒子，ZWP 粒子中的副成分元素的含量較佳為 0.1 質量%～3 質量%，進而佳為 0.2 質量%～2 質量%。於含有兩種以上的副成分元素的情況下，副成分元素的含量基於副成分元素的合計質量來算出。另外，改質 ZWP 中的副成分元素的含量可設為與所述同樣的範圍。副成分元素的含量例如可使用螢光 X 射線分析裝置等測定裝置，藉由粉末壓製法、熔融玻璃珠法等方法進行測定。

【0022】 改質 ZWP 的粒子形狀並無特別限制，例如可為球狀、粒狀、板狀、鱗片狀、晶須狀、棒狀、絲（filament）狀、具有一條或兩條以上的稜線的不規則碎石狀（以下亦將其稱為「破碎狀」）、或者該些的組合。

【0023】 根據利用含有一種或兩種以上的選自 Zn、Si、Al、Ba、Ca、Mg、Ti、V、Sn、Co、Fe 及 Zr 中的元素（M）的無機化合物

被覆磷酸鋳酸鋇粒子的表面的本發明的改質磷酸鋳酸鋇，即便在與水接觸的情況下，亦可有效地抑制磷以離子的形式自磷酸鋳酸鋇溶出，可表現出作為負熱膨脹材的優異的性能。另外，本發明的改質磷酸鋳酸鋇可均勻地分散於樹脂等高分子化合物中，其結果，可順利地製造低熱膨脹性的材料。

【0024】 以下，說明本發明的改質 ZWP 的較佳製造方法。改質 ZWP 的製造方法大致分為使鋇源、鋳源及磷源反應而獲得 ZWP 粒子的步驟、以及利用無機化合物對所獲得的 ZWP 粒子的表面進行被覆處理的步驟這兩個步驟。

【0025】 首先，使鋇源、鋳源及磷源反應而獲得 ZWP 粒子。本發明中使用的 ZWP 粒子的製造方法並無特別限制，例如可列舉：

(i) 對利用濕式球磨機將磷酸鋇、氧化鋳及 MgO 等反應促進劑混合而得的混合物進行煅燒的方法（例如參照日本專利特開 2005-35840 號公報）；(ii) 將氯化鋇等鋇源、鋳酸鉍等鋳源及磷酸鉍等磷源進行濕式混合，對所獲得的混合物進行煅燒的方法（例如參照日本專利特開 2015-10006 號公報）；(iii) 對包含氧化鋇、氧化鋳及磷酸二氫鉍的混合物進行煅燒的方法（例如參照「材料研究公報（Materials Research Bulletin）」，44（2009），p.2045-2049）；或者(iv) 將鋳化合物與包含磷及鋇的非晶質化合物的混合物作為反應前驅物，對該反應前驅物進行煅燒的方法（例如參照國際公開第 2017/061402 號手冊）等。

【0026】 就使將改質 ZWP 用作相對於正熱膨脹材的填料時的處

理變得容易的觀點而言，ZWP 粒子的 BET 比表面積較佳為 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ $\sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ ，進而佳為 $0.1 \text{ m}^2/\text{g} \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$ 。另外，改質 ZWP 的 BET 比表面積可設為與所述相同的範圍。BET 比表面積可利用 BET 單點法進行測定，例如使用 BET 比表面積測定裝置（康塔儀器（Quantachrome Instruments）股份有限公司製造，AUTOSORB-1）進行測定。

【0027】 就同樣的觀點而言，ZWP 粒子的平均粒徑較佳為 $0.02 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ ，進而佳為 $0.5 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$ 。另外，改質 ZWP 的平均粒徑可設為與所述相同的範圍。平均粒徑可使用掃描式電子顯微鏡觀察任意的 100 個粒子，作為掃描式電子顯微鏡圖像中的粒子的最大長度的算術平均值求出。此處所謂最大長度是指橫穿粒子圖像的線段中最長線段的長度。作為觀察倍率，較佳為以進入一個視野的粒子數為 100 個 $\sim$ 200 個的方式進行調整。

【0028】 ZWP 粒子的粒子形狀並無特別限制，例如可為球狀、粒狀、板狀、鱗片狀、晶須狀、棒狀、絲狀、破碎狀、或該些的組合。ZWP 粒子可為造粒顆粒，亦可為未造粒的粉末。

【0029】 就容易藉由工業上有利的方法來控制所述粒徑、比表面積、粒子形狀等各種特性，且獲得負熱膨脹性優異的改質 ZWP 的觀點而言，作為 ZWP 粒子的製造方法，較佳為使用藉由所述方法（iv）而製造的 ZWP 粒子。

【0030】 繼而，利用無機化合物對藉由所述方法而獲得的 ZWP 粒子的表面進行被覆處理。本步驟可藉由濕式法或乾式法進行。

【0031】 於藉由濕式法進行無機化合物的被覆處理的情況下，例如可使以所期望的濃度含有所述無機化合物的分散液（亦包括溶解液）中含有 ZWP 粒子而製成漿料，並將該漿料噴霧乾燥，或者將該漿料固液分離，並對所獲得的固體成分加以乾燥，藉此獲得目標改質 ZWP。分散液（亦包括溶解液）中的所述無機化合物的含量只要以改質 ZWP 中的無機化合物的被覆量為所述範圍的方式適當調整即可。分散液（亦包括溶解液）中的所述無機化合物的濃度只要考慮作業性而適當調整即可。

【0032】 於藉由乾式法進行無機化合物的被覆處理的情況下，例如可使用亨舍爾混合機（Henschel mixer）、氣流式粉碎機等混合裝置將 ZWP 粒子與固體的所述無機化合物混合，或者將 ZWP 粒子與利用溶劑稀釋所述無機化合物而得的稀釋液混合，其後根據需要進行加熱乾燥，藉此獲得目標改質 ZWP。於乾式法中，直接使用 ZWP 粒子與所述無機化合物的混合物來製造改質 ZWP，因此所述無機化合物的添加量與被覆量大致一致。

【0033】 所述乾式法或濕式法中的被覆處理方法亦可為使用作為無機化合物的前驅物的含有元素（M）的有機化合物或無機鹽，藉由後述的加熱處理，加熱處理至該有機化合物或無機鹽的分解溫度以上，將有機化合物或無機鹽轉換為成氧化物的方法。作為該有機化合物，只要為可藉由加熱處理轉換為氧化物者，則並無特別限制，例如可列舉元素（M）的羧酸鹽、元素（M）的醇鹽等。例如，作為羧酸鹽的羧酸，可為一元羧酸及多元羧酸的任一種，

可列舉乙酸、檸檬酸、葡萄糖酸、甲酸、乳酸等。作為無機鹽，例如可列舉元素（M）的硝酸鹽、碳酸鹽等。再者，有機化合物或無機鹽的使用量只要以改質 ZWP 中的無機化合物的被覆量為所述範圍的方式適當調整即可。

【0034】 另外，於藉由濕式法進行無機化合物的被覆處理的情況下，亦可為於使 ZWP 粒子分散於水中而得的漿料中，添加含有元素（M）的水溶性無機鹽及鹼劑，將 pH 調整為 6~10，使含有元素（M）的氫氧化物析出至 ZWP 粒子的粒子表面來進行被覆的方法。再者，漿料中的含有元素（M）的水溶性無機鹽的含量只要以改質 ZWP 中的無機化合物的被覆量為所述範圍的方式適當調整即可。

【0035】 以該方式製造的本發明的改質 ZWP 是即便在水的存在下，亦抑制磷離子自改質 ZWP 溶出，適宜用作負熱膨脹材者。關於本發明的改質 ZWP，當利用 85℃ 的水 70 mL 對 1 g 的改質 ZWP 進行 1 小時加熱處理，繼而冷卻至 25℃ 並靜置 24 小時時，每 1 g 改質磷酸鎢酸鋇中，溶出的磷離子量為 100 μg 以下，較佳為 70 μg 以下。磷離子量作為如上所述靜置 24 小時而得的溶出液中存在的總磷量來測定，例如可使用 ICP 發光分光裝置進行測定。

【0036】 較佳為於利用濕式法及乾式法中的任一種方法進行被覆處理的情況下，均在被覆處理後進一步進行加熱處理。加熱處理的溫度較佳為 250℃~600℃，進而佳為 300℃~450℃，加熱處理的時間較佳為 30 分鐘以上，進而佳為 1 小時~10 小時。另外，

加熱處理的環境可為真空、惰性氣體環境或者大氣環境的任一種。藉由實施加熱處理，存在於 ZWP 粒子的表面的所述無機化合物成為緻密的結構，可進一步抑制水的存在下的磷離子自改質 ZWP 的溶出。其結果，可獲得負熱膨脹性優異的改質 ZWP。

作為所述無機化合物的前驅物的含有元素 (M) 的有機化合物及元素 (M) 的無機鹽，藉由該加熱處理，可轉換為元素 (M) 的氧化物。存在於 ZWP 粒子的表面的已轉換的元素 (M) 的氧化物成為緻密的結構，進一步抑制水的存在下的磷離子自改質 ZWP 的溶出。其結果，可獲得負熱膨脹性優異的改質 ZWP。

【0037】 於進行加熱處理的情況下，加熱處理的溫度特佳為於使用氧化物及氫氧化物以外的物質、或含有元素 (M) 的有機化合物製成含有元素 (M) 的無機化合物的情況下，為高於該些化合物的分解溫度的溫度。再者，於含水鹽的情況下，分解溫度是指成為氧化物的溫度。藉由以此種溫度進行加熱處理，而將存在於 ZWP 粒子的表面的被覆層中含有元素 (M) 的化合物轉換為元素 (M) 的氧化物，與此相伴，存在於 ZWP 粒子的表面的被覆層成為更緻密的結構，可進一步抑制該水的存在下的磷離子自改質 ZWP 的溶出。

【0038】 另外，本發明的改質 ZWP 可以進一步抑制磷離子自 ZWP 的溶出、進一步提高對高分子化合物的分散性或密接性為目的，並且以防止因磷離子溶出引起的樹脂成型品的電氣可靠性的降低及金屬製零件的腐蝕為目的，利用疏水性的化合物對該改質

ZWP 的粒子表面進一步進行表面處理。作為該疏水性的化合物，可列舉偶合劑、高級脂肪酸或高級脂肪酸的金屬鹽等，該些中，就可進一步減少磷離子自 ZWP 的溶出，另外進一步提高對於高分子化合物的分散性或密接性的效果亦高的方面而言，較佳為偶合劑。

再者，以下為方便起見，有時將磷酸鎢酸鋇粒子的表面由含有一種或兩種以上的選自 Zn、Si、Al、Ba、Ca、Mg、Ti、V、Sn、Co、Fe 及 Zr 中的元素 (M) 的無機化合物被覆的改質磷酸鎢酸鋇稱為「改質 ZWP (1)」。

另外，以下有時將進一步由偶合劑被覆改質 ZWP (1) 的粒子表面者稱為「改質 ZWP (2)」。

【0039】 作為可用於改質 ZWP (2) 的偶合劑，可列舉矽烷系偶合劑、鋁系偶合劑、鈦酸酯系偶合劑及鋇酸酯系偶合劑，該些偶合劑可使用一種或兩種以上。

【0040】 作為矽烷系偶合劑，例如可列舉：六甲基二矽氮烷等矽氮烷類；三甲基矽烷等氫化矽烷類；三甲基氯矽烷、二甲基二氯矽烷、甲基三氯矽烷、烯丙基二甲基氯矽烷、苄基二甲基氯矽烷等鹵代矽烷類；甲基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、異丁基三甲氧基矽烷、二甲基二甲氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、三甲基甲氧基矽烷、羥基丙基三甲氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、正丁基三甲氧基矽烷、正十六烷基三甲氧基矽烷、正十八烷基三甲氧基矽烷等烷基烷氧基矽烷類；乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基

三乙氧基矽烷等乙烯基烷氧基矽烷類； γ -甲基丙烯酸氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -甲基丙烯酸氧基丙基甲基二甲氧基矽烷等含甲基丙烯酸酯基的烷氧基矽烷類； γ -(2-胺基乙基)胺基丙基三甲氧基矽烷、 γ -(2-胺基乙基)胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、 γ -胺基丙基三乙氧基矽烷、N-(2-胺基乙基)3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N- β -(N-乙基苄基胺基乙基)- γ -胺基丙基三甲氧基矽烷等含胺基的烷氧基矽烷類； β -(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、 γ -縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -縮水甘油氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、 γ -縮水甘油氧基丙基三乙氧基矽烷等含環氧基的烷氧基矽烷類；乙烯基三乙氧基矽烷、 γ -氯丙基三甲氧基矽烷、 γ -巰基丙基三甲氧基矽烷、N- β -(胺基乙基)- γ -胺基丙基三甲氧基矽烷、 γ -脲基丙基三乙氧基矽烷、胺基氟矽烷等。

【0041】 作為鋁系偶合劑，例如可列舉：乙醯乙酸乙酯二異丙醇鋁、乙醯乙酸甲酯二異丙醇鋁、乙醯乙酸乙酯二丁醇鋁、乙醯乙酸烷基酯二異丙醇鋁等鋁醇化物類；單乙醯丙酮酸雙(乙醯乙酸乙酯)鋁等鋁螯合物類等。

【0042】 作為鈦酸酯系偶合劑，可列舉：異丙基三異硬脂醯基鈦酸酯、異丙基三-十二烷基苯磺醯基鈦酸酯、異丙基三(焦磷酸二辛酯)鈦酸酯、四異丙基(亞磷酸二辛酯)鈦酸酯、四辛基雙(亞磷酸二-十三烷基酯)鈦酸酯、四(2,2-二烯丙氧基甲基-1-丁基)雙(二-十三烷基)亞磷酸鈦酸酯、雙(焦磷酸二辛酯)氧基乙酸酯鈦酸酯、雙(焦磷酸二辛酯)乙烯鈦酸酯等烷氧基鈦酸酯等。

【0043】 作為銨酸酯系偶合劑，例如可列舉硬脂酸乙氧基銨等銨烷氧化物類；四乙醯丙酮銨或 α -羥基羧酸銨等銨螯合物化合物、銨皂類、乙酸銨等。

【0044】 於本發明中，該些偶合劑中，就將所獲得的改質 ZWP（2）用作負熱膨脹材填料的情況下，對於高分子化合物的分散性或密接性優異、進一步降低磷離子自 ZWP 的溶出的效果高的觀點而言，較佳為矽烷系偶合劑或鈦酸酯系偶合劑。

【0045】 相對於改質 ZWP（1），改質 ZWP（2）中的偶合劑的被覆量較佳為 0.05 質量%～30 質量%，進而佳為 0.1 質量%～10 質量%。藉由被覆量為此種範圍，可有效地抑制銨離子、鎢離子及磷離子自改質 ZWP 的溶出，提高作為負熱膨脹材的性能。

【0046】 作為利用偶合劑對改質 ZWP（2）的粒子表面進行被覆處理的方法，可藉由濕式法或乾式法來進行。

【0047】 於藉由濕式法進行偶合劑的被覆處理的情況下，例如將改質 ZWP（1）浸漬於以所期望的濃度包含所述偶合劑的分散液（亦包括溶解液）中而製成漿料，將該漿料噴霧乾燥，或者將該漿料固液分離而對固體成分加以乾燥，使偶合劑水解及縮合。藉此，可獲得目標改質 ZWP（2）。分散液中的偶合劑的濃度只要以改質 ZWP（2）中的被覆量為所述範圍的方式適當調整即可。

【0048】 於藉由乾式法進行偶合劑的被覆處理的情況下，例如使用亨舍爾混合機、氣流式粉碎機等混合裝置將改質 ZWP（1）與偶合劑混合，或者將改質 ZWP（1）與利用溶劑稀釋偶合劑而得的稀

釋液混合，其後根據需要在所述條件下進行加熱處理，使偶合劑水解及縮合。藉此，可獲得目標改質 ZWP (2)。於乾式法中，直接使用改質 ZWP (1) 與偶合劑的混合物來製造改質 ZWP (2)，因此偶合劑的被覆量與理論上由偶合劑的添加量算出的值大致一致。

【0049】 經過以上步驟而獲得的本發明的改質 ZWP 可將其直接以粉末等乾燥狀態，或者以使該粉末分散於溶媒中的濕潤狀態，適宜用作用於製造低熱膨脹性材料的負熱膨脹填料。

【0050】 本發明的負熱膨脹填料為包含所述改質 ZWP 者，藉由將該負熱膨脹填料與高分子化合物混合，可製造高分子組成物。由於改質 ZWP 所具備的高負熱膨脹性，該高分子組成物成為熱膨脹率得到抑制的材料。

【0051】 作為本發明的高分子組成物中使用的高分子化合物，並無特別限制，較佳為具有正熱膨脹性的樹脂等。作為此種樹脂，例如可列舉：橡膠、聚烯烴樹脂、聚環烯烴樹脂、聚苯乙烯樹脂、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 (Acrylonitrile Butadiene Styrene, ABS) 樹脂、聚丙烯酸酯樹脂、聚苯硫醚樹脂、酚樹脂、聚醯胺樹脂、聚醯亞胺樹脂、環氧樹脂、矽酮樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚乙烯樹脂、聚丙烯樹脂、聚對苯二甲酸乙二酯 (polyethylene terephthalate) 樹脂 (PET 樹脂) 及聚氯乙烯樹脂等。該些可單獨使用或組合使用多種。

【0052】 高分子組成物中的負熱膨脹填料的含量可根據所使用

的高分子化合物的種類、製造的材料的使用或目的適當變更，相對於高分子組成物，較佳為 1 體積%～90 體積%。同樣地，相對於高分子組成物，高分子組成物中的高分子化合物的含量較佳為 10 體積%～99 體積%。

【0053】 除負熱膨脹填料及高分子化合物以外，高分子組成物可更含有添加劑。作為添加劑，例如可列舉：抗氧化劑、熱穩定劑、紫外線吸收劑、潤滑劑、剝離劑、包含染料、顏料的著色劑、阻燃劑、交聯劑、軟化劑、分散劑、硬化劑、聚合起始劑、無機填料等。相對於高分子組成物，添加物的含量較佳為 10 體積%～90 體積%。

【0054】 本發明的高分子組成物可藉由公知的方法進行製造。例如，於使用硬化性樹脂作為高分子化合物的情況下，可列舉：將負熱膨脹填料、硬化性樹脂（或者預聚物）以及根據需要的添加物同時混合而製成成形體的方法；或者預先將負熱膨脹填料及根據需要的添加劑與樹脂成分的一種混合而製成混合物，繼而，將該混合物與硬化性樹脂（或者預聚物）混合而製成成形體的方法等。

【0055】 另外，於使用熱塑性樹脂作為高分子化合物的情況下，可列舉：利用擠壓機（extruder）將負熱膨脹填料與熱塑性樹脂熔融混合而製成成形體的方法；或者使用射出成形機將負熱膨脹填料與熱塑性樹脂以固體狀態混合而得的混合物製成成形體的方法等。

【0056】 以該方式製造的本發明的高分子組成物藉由用作負熱膨脹填料的改質 ZWP 所具備的高負熱膨脹性，有效地抑制熱膨脹率，成為不易產生由熱引起的變形的材料。另外，離子自用作負熱膨脹填料的改質 ZWP 的溶出少，因此可特佳地用作電子零件的封裝材料等精密儀機器的材料。

[實施例]

【0057】 以下藉由實施例來說明本發明，但本發明並不限定於該些實施例。

【0058】 <磷酸鎢酸鋯粒子（ZWP 粒子）的製備>

（1.ZWP 粒子試樣 1）

將市售的三氧化鎢（ WO_3 ；平均粒徑 $1.2\ \mu\text{m}$ ）15 質量份放入燒杯中，進而添加純水 84 質量份，並添加 1 質量份的聚羧酸銨鹽作為分散劑，製成分散液。將該分散液於室溫（ 25°C ）下使用三一馬達（three-one motor）攪拌機攪拌 120 分鐘，製備包含三氧化鎢的 15 質量%漿料。漿料中的固體成分的平均粒徑為 $1.2\ \mu\text{m}$ 。

【0059】 繼而，以漿料中的 Zr：W：P 的莫耳比為 2.00：1.00：2.00 的方式，於室溫（ 25°C ）下向漿料中添加氫氧化鋯及 85 質量%磷酸水溶液，製成反應液。使用該反應液，於室溫（ 25°C ）下，於攪拌下使其反應 2 小時。將反應結束後的反應液的總量於大氣下以 200°C 進行 24 小時乾燥，獲得反應前驅物。對所獲得的反應前驅物進行 X 射線繞射分析，結果僅觀察到三氧化鎢的繞射峰值。

【0060】 繼而，將所獲得的反應前驅物於大氣中以 950°C 進行 2

小時煅燒，作為煅燒品而獲得白色的 ZWP 粒子試樣 1。對所獲得的 ZWP 粒子試樣 1 進行 X 射線繞射分析，結果，該試樣 1 為單相的 $\text{Zr}_2(\text{WO}_4)(\text{PO}_4)_2$ 。將 ZWP 粒子試樣 1 的平均粒徑及 BET 比表面積示於表 1 中。另外，進行掃描式電子顯微鏡觀察，結果所獲得的 ZWP 粒子試樣 1 的粒子形狀如圖 1 所示為破碎狀。

【0061】 （2.ZWP 粒子試樣 2）

將市售的三氧化鎢（ WO_3 ；平均粒徑 $1.2\ \mu\text{m}$ ）15 質量份放入燒杯中，進而添加純水 84 質量份，製成分散液。將該分散液於室溫（ 25°C ）下攪拌 120 分鐘，製備包含三氧化鎢的 15 質量%漿料。漿料中的固體成分的平均粒徑為 $1.2\ \mu\text{m}$ 。

【0062】 繼而，以漿料中的 $\text{Zr}:\text{W}:\text{P}:\text{Mg}$ 的莫耳比為 2.00:1.00:2.00:0.1 的方式，於室溫（ 25°C ）下向漿料中添加氫氧化鋯、85 質量%磷酸水溶液及氫氧化鎂，製成反應液。將該反應液升溫至 80°C ，於攪拌下進行 4 小時反應。其後，向反應結束後的反應液中添加 1 質量份的聚羧酸銨鹽作為分散劑，一邊對其進行攪拌，一邊將直徑 0.5 mm 的氧化鋯珠供給至介質攪拌型珠磨機（蘆澤精細科技（Ashizawa Finetech）製造，LMZ2），以 2000 rpm 進行 15 分鐘濕式粉碎。濕式粉碎後的反應液中的固體成分的平均粒徑為 $0.3\ \mu\text{m}$ 。

【0063】 繼而，以 2.4 L/h 的供給速度將濕式粉碎後的反應液供給至設定為 220°C 的噴霧乾燥器（spray dryer），獲得反應前驅物。對所獲得的反應前驅物進行 X 射線繞射分析，結果僅觀察到三氧

化鎢的繞射峰值。

【0064】 最後，將所獲得的反應前驅物於大氣中以 960℃ 煅燒 2 小時，作為煅燒品而獲得白色的 ZWP 粒子試樣 2。對所獲得的 ZWP 粒子試樣 2 進行 X 射線繞射分析，結果，該試樣 2 為單相的 $Zr_2(WO_4)(PO_4)_2$ 。將 ZWP 粒子試樣 2 的平均粒徑及 BET 比表面積示於表 1 中。另外，進行掃描式電子顯微鏡觀察，結果所獲得的 ZWP 粒子試樣 2 的粒子形狀如圖 2 所示為球狀。

【0065】 [表 1]

	粒子形狀	平均粒徑 (μm)	BET 比表面積 (m^2/g)
ZWP 粒子試樣 1	破碎狀	0.6	3.82
ZWP 粒子試樣 2	球狀	16	0.5

【0066】 （實施例 1）

利用氣流式粉碎機（清新（SEISHIN）企業製造，A-O 噴射磨機）將 50 g 的 ZWP 粒子試樣 1 與使用硝酸鋅六水合物製備的 40 質量%的硝酸鋅水溶液 3.5 g 粉碎混合，製成粉體混合物，將該混合物於大氣環境中以 400℃ 加熱處理 1 小時，獲得 ZWP 粒子的表面由氧化鋅被覆的改質 ZWP。該改質 ZWP 為破碎狀的粒子。氣流式粉碎機的條件設為粉體供給速度：3 g/分鐘，推進壓力：0.6 MPa，噴射壓力：0.6 MPa。

將藉由以下方法對所使用的硝酸鋅六水合物進行測定而得的 TG 曲線示於圖 3 中。如圖 3 的 TG 曲線所示，可知硝酸鋅六水合物(分子量 297.49)在 310℃ 下分解而成為氧化鋅(分子量 81.40)。

因此可知，存在於 ZWP 粒子的表面的硝酸鋅藉由 400℃ 下的加熱處理而轉換為氧化鋅。

＜TG 曲線的測定方法＞

求出於大氣環境下以 10℃/分鐘自 25℃ 升溫至 700℃ 時的 TG 曲線。樣品量設為 5.6 mg。

【0067】（實施例 2）

使用檸檬酸鋅二水合物粉末 1.63 g 來代替 40 質量%的硝酸鋅水溶液 3.5 g，將粉體混合物的加熱處理的溫度設為 430℃，除此以外，藉由與實施例 1 相同的方法進行，獲得 ZWP 粒子的表面由氧化鋅被覆的改質 ZWP。該改質 ZWP 為破碎狀的粒子。

將藉由所述方法對所使用的檸檬酸鋅二水合物進行測定而得的 TG 曲線示於圖 4 中。如圖 4 的 TG 曲線所示，可知檸檬酸鋅二水合物（分子量 610.43）在 430℃ 下分解而成為氧化鋅（分子量 81.40）。

因此可知，存在於 ZWP 粒子的表面的檸檬酸鋅二水合物藉由 430℃ 下的加熱處理而轉換為氧化鋅。

【0068】（實施例 3）

加入 50 g 的 ZWP 粒子試樣 2 及檸檬酸鋅二水合物粉末 1.63 g，利用混合機（實驗室用混合機：Labo Milser）以 20000 rpm 混合 1 分鐘，製成粉體混合物，將該混合物於大氣環境中以 430℃ 加熱處理 30 分鐘，獲得 ZWP 粒子的表面由氧化鋅被覆的改質 ZWP。該改質 ZWP 為球狀的粒子。

【0069】 （比較例 1 及比較例 2）

僅將 ZWP 粒子試樣 1 作為比較例 1，僅將 ZWP 粒子試樣 2 作為比較例 2。即，各比較例為僅使用 ZWP 粒子，該粒子表面未由鋅化合物被覆者。

【0070】 <物性的評價>

（粉體的線膨脹係數的評價）

對於實施例及比較例中所獲得的粒子，利用帶有升溫功能的 X 射線繞射（X-Ray Diffraction，XRD）裝置（理學（Rigaku）製造的 Ultima IV），以升溫速度 20℃/分鐘，自 25℃ 起將目標溫度設為 100℃ 來升溫，到達目標溫度後 10 分鐘後，測定試樣相對於 a 軸、b 軸、c 軸的晶格常數。繼而，將目標溫度設為 200℃、300℃ 及 400℃ 依次升溫，與所述方法同樣地測定各溫度下的試樣相對於 a 軸、b 軸、c 軸的晶格常數。對所獲得的晶格體積變化（長方體）進行線換算，求出線膨脹係數（ppm/℃）（參照材料科學雜誌（J. Mat. Sci.）（2000）35，p.2451-2454）。將其結果示於表 2 中。

【0071】 （溶出 P 離子量的評價）

將實施例及比較例中所獲得的粒子 1 g 添加至純水 70 mL 中製成試驗液，以 85℃ 將該試驗液加熱處理 1 小時後，冷卻至室溫（25℃），利用純水以試驗液為 100 mL 的方式進行調整。將該試驗液於 25℃ 下靜置 24 小時後，藉由過濾而將該試驗液固液分離，利用 ICP 發光分光裝置測定濾液中的總 P 離子量，換算為每 1 g 改質 ZWP 中溶出的總 P 離子量，將其結果示於表 2 中。

【0072】 [表 2]

	ZWP 粒子	平均 粒徑 (μm)	BET 比表面積 (m^2/g)	¹⁾ 鋅化合物 的被覆量 (質量%)	加熱處理 溫度 ($^{\circ}\text{C}$)	粉體的 線膨脹係數 ($\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$)	²⁾ 總 P 離子 溶出量 ($\mu\text{g}/\text{g}$)
實施例 1	試樣 1	0.6	3.91	1.0	400	-3	10
實施例 2	試樣 1	0.6	3.95	1.0	430	-3	50
實施例 3	試樣 2	16	0.5	1.0	430	-3	10
比較例 1	試樣 1	-	-	-	-	-3	130
比較例 2	試樣 2	-	-	-	-	-3	124

註) 1) 表示 Zn 原子換算的被覆量。2) 表示每 1 g 改質 ZWP 中溶出的總 P 離子量。

【0073】 如表 2 所示，可知與比較例的粒子相比較，各實施例的改質 ZWP 具有相同水準的負的線膨脹係數，並且抑制了離子自粒子的溶出。

【0074】 (實施例 4～實施例 6)

使用實施例 1～實施例 3 中所獲得的改質 ZWP 作為負熱膨脹填料，製造高分子組成物。詳細而言，使用真空混合機（新基（Thinky）製造的去泡攪拌太郎 ARV-310），以旋轉速度 2000 rpm 將 5.8 g 的負熱膨脹填料與作為高分子化合物的 4.2 g 的環氧樹脂（三菱化學製造的 jER807，環氧當量 160～175）混合，製作 30 體積%的糊劑。

【0075】 繼而，向所述糊劑中加入 100 μL 的硬化劑（四國化成製造的固澤爾（Curezol）），使用所述真空混合機，以旋轉速度 1500 rpm 進行混合，以 150 $^{\circ}\text{C}$ 歷時 1 小時使其硬化，獲得目標高分子組成物。利用掃描式電子顯微鏡觀察所獲得的高分子組成物的剖面，結果，任一實施例中均可確認到作為負熱膨脹填料的改質 ZWP

均勻地分散於高分子組成物中。

【0076】（參考例 1）

使用 3.3 g 的球狀熔融二氧化矽（平均粒徑 10 μm、線膨脹係數 $5\times10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ）來代替 5.8 g 的改質 ZWP 作為負熱膨脹填料，製作 30 體積%的糊劑，除此之外，藉由與實施例 6 相同的方法，獲得目標高分子組成物。利用掃描式電子顯微鏡觀察所獲得的高分子組成物的剖面，結果可確認到球狀熔融二氧化矽粒子均勻地分散於高分子組成物中。

【0077】＜組成物的線膨脹係數的評價＞

將實施例及參考例中所獲得的高分子組成物切成 5 mm×5 mm×10 mm 的長方體狀，作為測定樣品。對該測定樣品，使用熱機械分析裝置（thermomechanical analyzer）（TMA；耐馳（NETZSCH）公司製造，4000SE），以升溫速度 1℃/分鐘測定 30℃～120℃的線膨脹係數。將其結果示於表 3 中。

【0078】[表 3]

	負熱膨脹填料	線膨脹係數（/℃）
實施例 4	實施例 1	30×10^{-6}
實施例 5	實施例 2	30×10^{-6}
實施例 6	實施例 3	30×10^{-6}
參考例 1	熔融二氧化矽	40×10^{-6}

【0079】如表 3 所示，可知使用本發明的改質 ZWP 作為負熱膨脹填料的各實施例的高分子組成物為線膨脹係數低，不易發生由熱引起的變形的材料。

【0080】（實施例 7）

相對於實施例 1 中所獲得的改質 ZWP(改質 ZWP(1)) 50 g，加入鈦酸酯系偶合劑（異丙基三異硬脂醯基鈦酸酯）0.75 g，利用氣流式粉碎機（清新（SEISHIN）企業製造，A-O 噴射磨機）進行粉碎混合，製成粉體混合物，將該混合物於大氣環境中以 110℃ 加熱處理 4 小時，獲得改質 ZWP 粒子的表面由鈦酸酯系偶合劑被覆的改質 ZWP（2）試樣。該改質 ZWP（2）試樣為破碎狀的粒子。氣流式粉碎機的條件設為粉體供給速度：3 g/分鐘，推進壓力：0.6 MPa，噴射壓力：0.6 MPa。

另外，與實施例 1～實施例 3 同樣地測定自所獲得的改質 ZWP（2）試樣溶出的 P 離子量。將其結果示於表 4 中。

【0081】（實施例 8）

相對於實施例 1 中所獲得的改質 ZWP(改質 ZWP(1)) 50 g，加入矽烷系偶合劑（3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷）0.75 g，利用氣流式粉碎機（清新（SEISHIN）企業製造，A-O 噴射磨機）進行粉碎混合，製成粉體混合物，將該混合物於大氣環境中以 110℃ 加熱處理 4 小時，獲得改質 ZWP 粒子的表面由矽烷系偶合劑被覆的改質 ZWP（2）試樣。該改質 ZWP（2）試樣為破碎狀的粒子。氣流式粉碎機的條件設為粉體供給速度：3 g/分鐘，推進壓力：0.6 MPa，噴射壓力：0.6 MPa。

另外，與實施例 1～實施例 3 同樣地測定自所獲得的改質 ZWP（2）試樣溶出的 P 離子量。將其結果示於表 4 中。

【0082】 [表 4]

	改質 ZWP(1)	偶合劑的種類	偶合劑的被覆量 (質量%)	總 P 離子溶出量 (μg/g)
實施例 7	實施例 1	鈦酸酯系偶合劑	1.5	5
實施例 8	實施例 1	矽烷系偶合劑	1.5	3

註) 偶合劑的被覆量以偶合劑相對於改質 ZWP (1) 的添加量來表示。

【0083】 如表 4 所示，可知進一步進行了偶合劑處理的改質 ZWP (2) 中，進一步抑制了離子自粒子的溶出。

【0084】 (實施例 9 及實施例 10)

使用實施例 7 及實施例 8 中所獲得的改質 ZWP (2) 試樣作為負熱膨脹填料，製造高分子組成物。詳細而言，使用真空混合機(新基(Thinky)製造的去泡攪拌太郎 ARV-310)，以旋轉速度 2000 rpm 將 5.8 g 的負熱膨脹填料與作為高分子化合物的 4.2 g 的環氧樹脂(三菱化學製造的 jER807，環氧當量 160~175)混合，製作 30 體積%的糊劑。

【0085】 繼而，向所述糊劑中加入 100 μL 的硬化劑(四國化成製造的固澤爾(Curezol))，使用所述真空混合機，以旋轉速度 1500 rpm 進行混合，以 150℃ 歷時 1 小時使其硬化，獲得目標高分子組成物。利用掃描式電子顯微鏡觀察所獲得的高分子組成物的剖面，結果，任一實施例中均可確認到作為負熱膨脹填料的改質 ZWP (2) 試樣均勻地分散於高分子組成物中。

【0086】 <組成物的線膨脹係數的評價>

將實施例 9 及實施例 10 中所獲得的高分子組成物切成 5

mm×5 mm×10 mm 的長方體狀，作為測定樣品。對該測定樣品，使用熱機械分析裝置（TMA；耐馳（NETZSCH）公司製造，4000SE），以升溫速度 1℃/分鐘測定 30℃～120℃的線膨脹係數。將其結果示於表 5 中。

【0087】 [表 5]

	負熱膨脹填料	線膨脹係數（/℃）
實施例 9	實施例 7	30×10 ⁻⁶
實施例 10	實施例 8	30×10 ⁻⁶

【0088】 如表 5 所示，可知使用本發明的改質 ZWP（2）作為負熱膨脹填料的各實施例的高分子組成物為線膨脹係數低，不易發生由熱引起的變形的材料。

【符號說明】

無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種改質磷酸鋁酸鋇，其中磷酸鋁酸鋇粒子的表面由無機化合物被覆，所述無機化合物含有一種或兩種以上的選自 Zn、Si、Al、Ba、Ca、Mg、Ti、V、Sn、Co、Fe 及 Zr 中的元素（M），其中相對於所述磷酸鋁酸鋇粒子，所述無機化合物的被覆量以無機化合物中所含的元素（M）計為 0.1 質量%~10 質量%，當利用 85℃ 的水 70 mL 對所述改質磷酸鋁酸鋇 1 g 進行 1 小時加熱處理，繼而冷卻至 25℃ 並靜置 24 小時時，每 1 g 改質磷酸鋁酸鋇中，溶出的磷離子量為 100 μg 以下。

【請求項2】 如請求項 1 所述的改質磷酸鋁酸鋇，其中所述磷酸鋁酸鋇粒子的 BET 比表面積為 0.1 m^2/g ~50 m^2/g 。

【請求項3】 如請求項 1 或請求項 2 所述的改質磷酸鋁酸鋇，其中所述磷酸鋁酸鋇粒子的平均粒徑為 0.02 μm ~50 μm 。

【請求項4】 如請求項 1 或請求項 2 所述的改質磷酸鋁酸鋇，其中所述磷酸鋁酸鋇粒子更含有副成分元素。

【請求項5】 如請求項 1 或請求項 2 所述的改質磷酸鋁酸鋇，其中所述無機化合物為含有元素（M）的氧化物及/或氫氧化物。

【請求項6】 如請求項 5 所述的改質磷酸鋁酸鋇，其中所述元素（M）為 Zn。

【請求項7】 如請求項 1 或請求項 2 所述的改質磷酸鋁酸鋇，其中所述磷酸鋁酸鋇粒子的表面進而由偶合劑被覆。

【請求項8】 如請求項 7 所述的改質磷酸鋁酸鋇，其中所述偶合

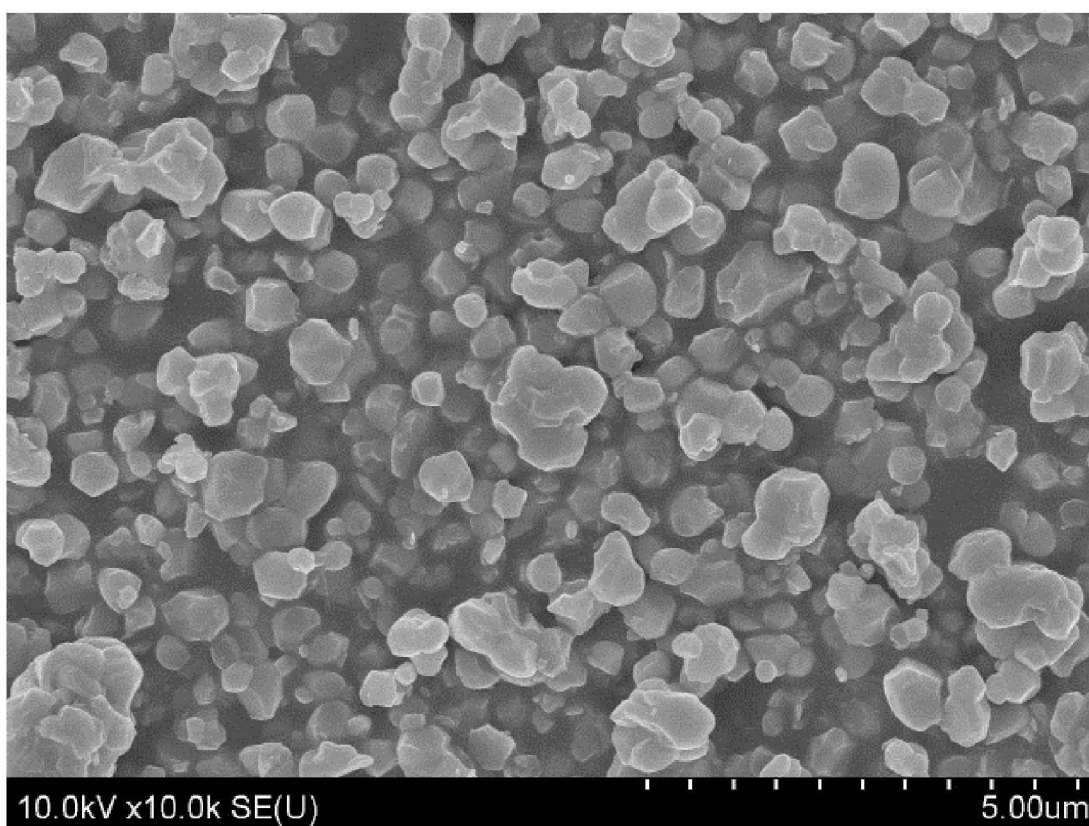
劑為矽烷系偶合劑或鈦酸酯系偶合劑。

【請求項9】 一種負熱膨脹填料，包含如請求項 1 至請求項 8 中任一項所述的改質磷酸鋁酸鋇。

【請求項10】 一種高分子組成物，含有如請求項 9 所述的負熱膨脹填料及高分子化合物。

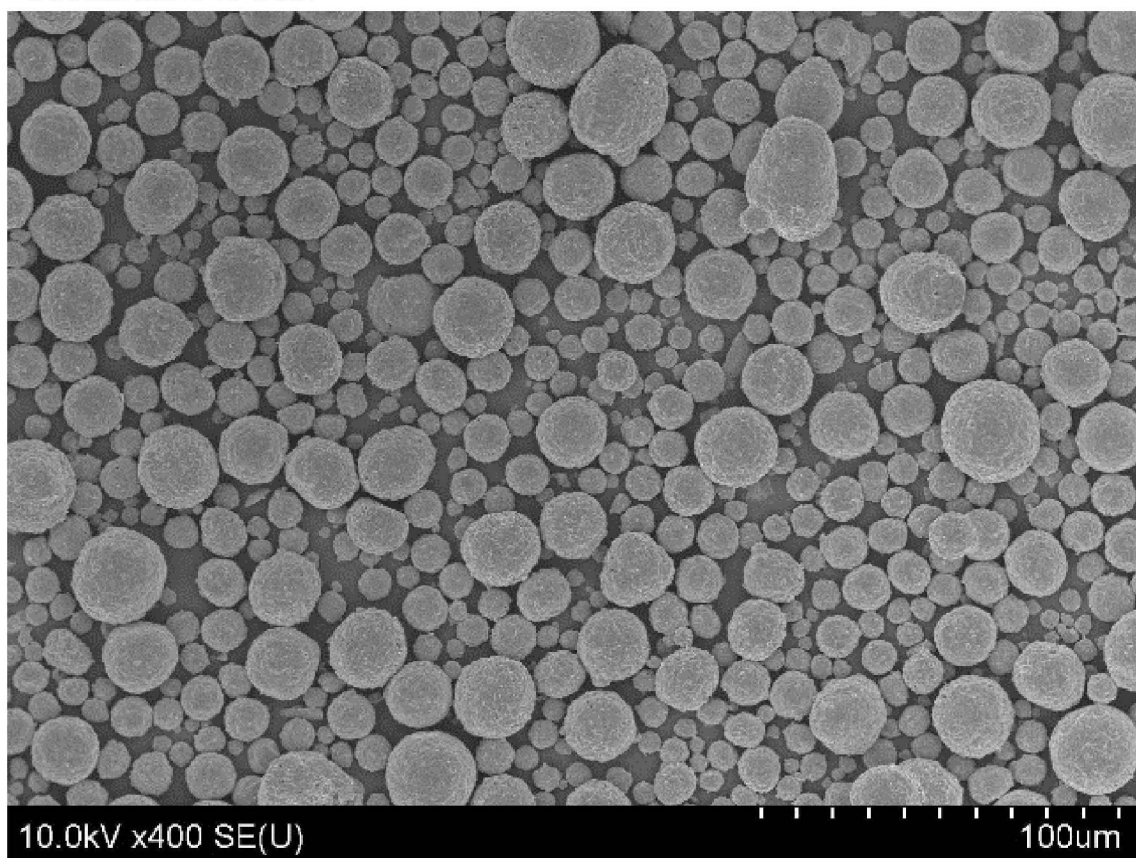
【發明圖式】

磷酸鋁酸鉛粒子試樣1

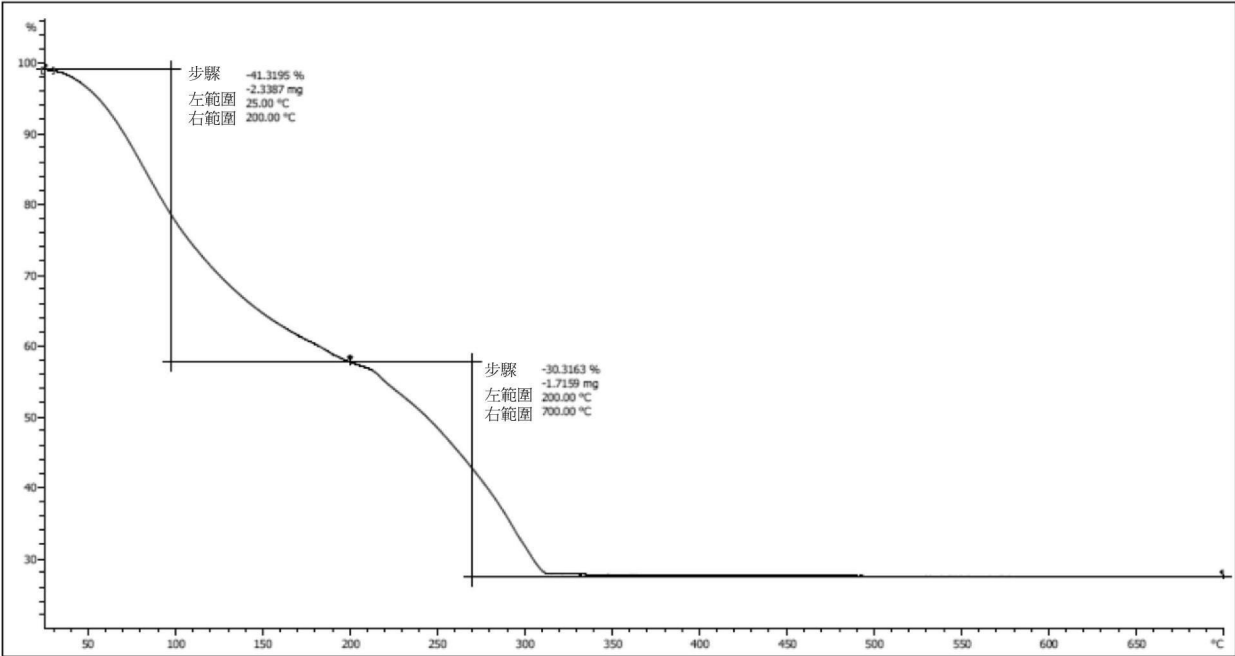


【圖1】

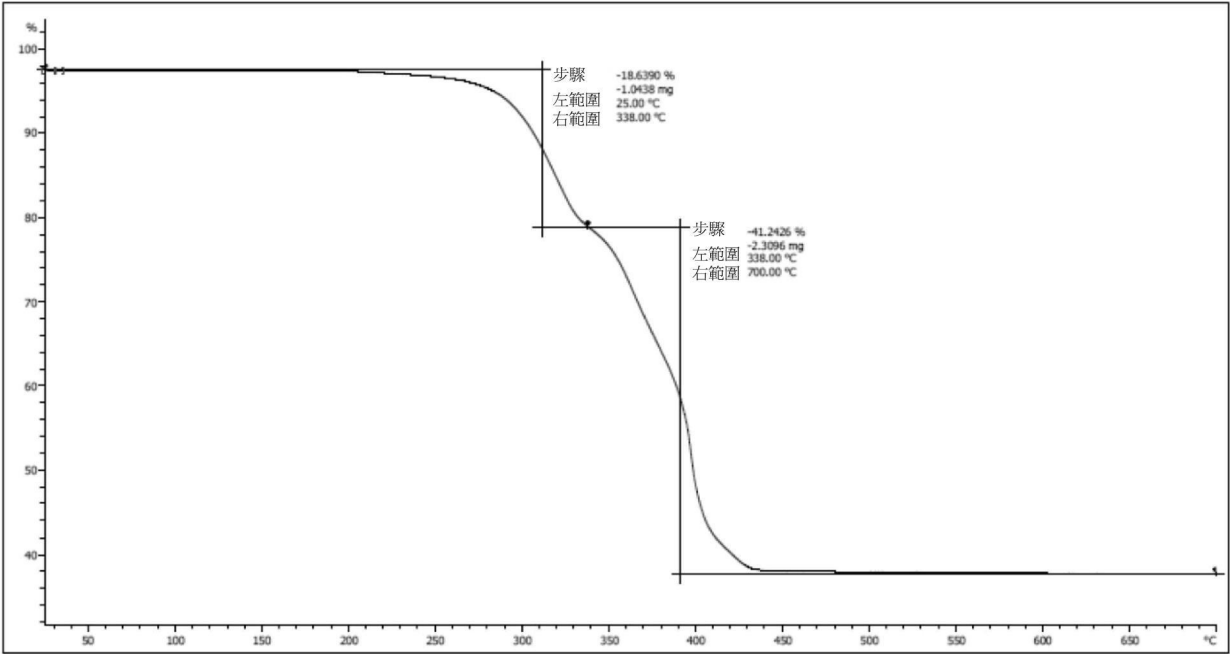
磷酸鋇酸鉛粒子試樣2



【圖2】



【圖3】



【圖4】