

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2006 年 3 月 2 日 (02.03.2006)

PCT

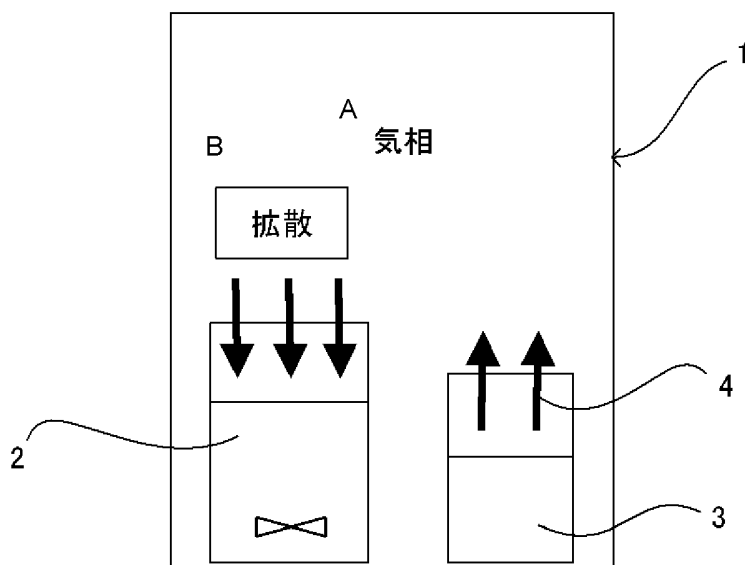
(10) 国際公開番号
WO 2006/022272 A1

- (51) 国際特許分類:
C01F 11/18 (2006.01) C01G 9/00 (2006.01)
C01B 31/24 (2006.01) C01G 21/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/015294
- (22) 国際出願日: 2005 年 8 月 23 日 (23.08.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-245116 2004 年 8 月 25 日 (25.08.2004) JP
特願2005-222081 2005 年 7 月 29 日 (29.07.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 富士写真フイルム株式会社 (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2500123 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 河野 哲夫 (KAWANO, Tetsuo) [JP/JP]; 〒2500123 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 廣田 浩一, 外 (HIROTA, Koichi et al.); 〒1510053 東京都渋谷区代々木 2-2-1 3 新宿 T R ビル 4 階 山の手合同国際特許事務所 Tokyo (JP).

/ 続葉有 /

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING CARBONATE

(54) 発明の名称: 炭酸塩の製造方法

A... GAS PHASE
B... DIFFUSION

(57) Abstract: A process for producing a carbonate in which a carbonate having the property of oriented birefringence, especially either acicular or rodlike carbonate can be efficiently and easily produced at about room temperature without heating control, and in which the particle size thereof can be controlled. There is provided a process for producing a carbonate, characterized in that carbon dioxide gas derived from a carbonate source is released into a gas phase, and the carbon dioxide gas having been released into the gas phase is dissolved in a liquid containing a metal ion source including at least one metal ion selected from among Sr^{2+} ion, Ca^{2+} ion, Ba^{2+} ion, Zn^{2+} ion and Pb^{2+} ion to thereby form a carbonate of ≥ 1 aspect ratio. Preferably, there are employed a mode wherein an either acicular or rodlike carbonate is produced; a mode wherein the metal ion source is a hydroxide of a metal such as Sr; a mode wherein the release of carbon dioxide gas is carried out in a hermetically sealed vessel; a mode

wherein the liquid contains a solvent; etc.

(57) 要約: 配向複屈折性を有する炭酸塩、特に、針状及び棒状のいずれかの形状を有する炭酸塩を、加熱制御を行うことなく、室温近傍にて効率的かつ簡便に形成することができ、粒子サイズを制御可能な炭酸塩の製造方法の提供することを目的とする。炭酸源に由来する炭酸ガスを気相中に放出させ、該気相中に放出させた前記炭酸ガスを、 Sr^{2+} イオン、 Ca^{2+} イオン、 Ba^{2+} イオン、 Zn^{2+} イオン、及び Pb^{2+} イオンから選択される少なくとも1種の金属イオンを含む金属イオン源を含む液中に溶解させてアスペクト比が1より大きい炭酸塩を製造することを特徴とする炭酸塩の製造方法である。針状及び棒状のいずれかの形状を有する炭酸塩を製造する態様、前記金属イオン源がSrなどの金属の水酸化物である態様、炭酸ガスの放出が密閉容器内で行われる態様、前記液中に溶剤を含む態様などが好ましい。



- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,

KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

炭酸塩の製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、配向複屈折性を有する炭酸塩、特に、針状及び棒状のいずれかの形状を有する炭酸塩を、50℃以上の加熱制御を行うことなく、室温近傍にて効率的かつ簡便に形成することができ、粒子サイズを制御可能な炭酸塩の製造方法に関する。

背景技術

- [0002] 従来より、炭酸塩（例えば、炭酸カルシウムなど）は、ゴム、プラスチック、製紙などの分野で広く使用されてきたが、近年、高機能性を付与した炭酸塩が次々と開発され、粒子形状や粒子径などに応じて、多用途、多目的に使用されるようになってきている。

炭酸塩の結晶形としては、カラサイト、アラゴナイト、バテライトなどが挙げられるが、これらの中でも、アラゴナイトは針状であり、強度や弾性率に優れる点で、様々な用途に有用である。

- [0003] 炭酸塩を製造する方法としては、炭酸イオンを含む溶液と塩化物の溶液とを反応させて炭酸塩を製造する方法や、塩化物と炭酸ガスとの反応によって炭酸塩を製造する方法などが一般的に知られている。また、アラゴナイト構造を有する針状の炭酸塩の製造方法としては、例えば、前者の方法において、炭酸イオンを含む溶液と塩化物の溶液との反応を超音波照射下に行う方法（特許文献1参照）や、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水スラリーに二酸化炭素を導入する方法において、あらかじめ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水スラリー中に、種晶となる針状アラゴナイト結晶を入れ、該種晶を一定方向にのみ成長させる方法（特許文献2参照）、水酸化カルシウムスラリーに対して、アルミン酸ナトリウムを添加した後、50℃以上に加熱し、炭酸ガスを吹き込む方法（特許文献3参照）などが提案されている。

しかし、特許文献1に記載の炭酸塩の製造方法では、得られる炭酸塩の長さが30～60 μm と大きいだけでなく、粒子サイズの分布幅が広く、所望の粒子サイズに制御した炭酸塩を得ることができないという問題がある。また、特許文献2に記載の炭酸塩

の製造方法を用いても、長さが20～30 μm の大きな粒子しか得ることができない。更に、特許文献3に記載の炭酸塩の製造方法では、製造工程において、加熱制御を行わなければならない。

[0004] ところで、近年、眼鏡レンズ、透明板などの一般的光学部品やオプトエレクトロニクス用の光学部品、特に、音響、映像、文字情報等を記録する光ディスク装置などのレーザ関連機器に用いる光学部品の材料として、高分子樹脂が用いられる傾向が強まっている。その理由としては、高分子光学材料(高分子樹脂からなる光学材料)は、一般に、他の光学材料(例えば、光学ガラスなど)に比べて、軽量、安価で加工性、量産性に優れている点が挙げられる。また、高分子樹脂には、射出成形や押出成形などの成形技術の適用が容易であるという利点もある。

[0005] しかし、従来より使用されている一般的な高分子光学材料に成形技術を施して製品化した場合、得られた製品が複屈折性を示すという性質があった。複屈折性を有する高分子光学材料は、比較的高精度が要求されない光学素子に用いる場合には、特に問題となることはないが、近年、より高精度が要求される光学用物品が求められてきており、例えば、書込／消去型の光磁気ディスクなどにおいては、複屈折性が大きな問題となる。すなわち、このような光磁気ディスクには、読取ビームあるいは書込ビームに偏向ビームが用いられており、光路中に複屈折性の光学素子(例えば、ディスク自体、レンズなど)が存在すると、読取り、あるいは、書込みの精度に悪影響を及ぼす。

[0006] そこで、複屈折性の低減を目的として、複屈折性の符号が互いに異なる高分子樹脂と無機微粒子とを用いた非複屈折光学樹脂材料が提案されている(特許文献4参照)。該光学樹脂材料は、結晶ドープ法とよばれる手法により得られるものであり、具体的には、高分子樹脂中に多数の無機微粒子を分散させ、延伸などにより成形力を外部から作用させ、高分子樹脂の結合鎖と多数の無機微粒子とを略平行に配向させ、高分子樹脂の結合鎖の配向によって生ずる複屈折性を、符号の異なる無機微粒子の複屈折性で減殺したものである。

[0007] このように、結晶ドープ法を用いて非複屈折光学樹脂材料を得るためには、結晶ドープ法に使用可能な無機微粒子が必要不可欠となるが、この無機微粒子としては、

微細な針状又は棒状の炭酸塩が特に好適に使用可能であることが認識されている。

[0008] 特許文献1:特開昭59-203728号公報

特許文献2:米国特許第5164172号明細書

特許文献3:特開平8-2914号公報

特許文献4:国際公開第01/25364号パンフレット

発明の開示

[0009] 本発明は、配向複屈折性を有する炭酸塩、特に、針状及び棒状のいずれかの形状を有する炭酸塩を、加熱制御を行うことなく、室温近傍にて効率的かつ簡便に形成することができ、粒子サイズを制御可能な炭酸塩の製造方法を提供することを目的とする。

[0010] 前記課題を解決するため本発明者が鋭意検討を重ねた結果、炭酸アンモニウムなどの炭酸源に由来する炭酸ガスを気相中に放出させ、該気相中に放出させた前記炭酸ガスを、 Sr^{2+} イオン、 Ca^{2+} イオンなどの金属イオンを含む金属イオン源を含む液中に、溶け込ませることにより、粒子サイズを制御可能で、アスペクト比が1より大きい(特に、針状、棒状などの)炭酸塩を、加熱制御を行うことなく、室温近傍にて効率的かつ簡便に製造することができることを知見した。

[0011] 本発明は、本発明者による前記知見に基づくものであり、前記課題を解決するための手段としては、以下の通りである。即ち、

<1> 炭酸源に由来する炭酸ガスを気相中に放出させ、該気相中に放出させた前記炭酸ガスを、 Sr^{2+} イオン、 Ca^{2+} イオン、 Ba^{2+} イオン、 Zn^{2+} イオン、及び Pb^{2+} イオンから選択される少なくとも1種の金属イオンを含む金属イオン源を含む液中に溶け込ませてアスペクト比が1より大きい炭酸塩を製造することを特徴とする炭酸塩の製造方法である。該<1>に記載の炭酸塩の製造方法においては、前記炭酸源に由来する前記炭酸ガスが気相中に放出される。該気相中に放出された前記炭酸ガスが前記金属イオン源を含む前記液中に溶け込む。このとき、前記炭酸ガスはゆっくり拡散して前記液に溶解する。その結果、アスペクト比が1より大きい炭酸塩が得られる。

<2> 針状及び棒状のいずれかの形状を有する炭酸塩を製造する前記<1>に記載の炭酸塩の製造方法である。該<2>に記載の炭酸塩の製造方法においては

、前記針状及び前記棒状のいずれかの形状を有する炭酸塩が製造されるので、該炭酸塩を多目的、多用途に使用可能である。また、非複屈折光学樹脂材料への応用も可能である。

<3> 金属イオン源が、Sr、Ca、Ba、Zn、及びPbから選択される少なくとも1種の金属の水酸化物である前記<1>から<2>のいずれかに記載の炭酸塩の製造方法である。該<3>に記載の炭酸塩の製造方法においては、前記金属イオン源が前記金属の水酸化物であるので、高アルカリ領域にて炭酸塩の合成が行われる。その結果、高アスペクト比、かつ微細な炭酸塩が得られる。

<4> 炭酸源が固体及び気体のいずれかである前記<1>から<3>のいずれかに記載の炭酸塩の製造方法である。

<5> 炭酸源が固体であり、該炭酸源が炭酸アンモニウムである前記<4>に記載の炭酸塩の製造方法である。

<6> 炭酸ガスの放出が、密閉容器内で行われる前記<1>から<5>のいずれかに記載の炭酸塩の製造方法である。

<7> 密閉容器が、炭酸ガスの放出圧力を制御可能に設けられてなる前記<6>に記載の炭酸塩の製造方法である。

<8> 液中に水を含む前記<1>から<7>のいずれかに記載の炭酸塩の製造方法である。

<9> 液中に溶剤を含む前記<1>から<8>のいずれかに記載の炭酸塩の製造方法である。該<9>に記載の炭酸塩の製造方法においては、前記溶剤が含まれるので、得られる炭酸塩の溶解度の低下が可能である。

<10> 溶剤が、メタノール、エタノール、及びイソプロピルアルコールから選択される少なくとも1種である前記<9>に記載の炭酸塩の製造方法である。

[0012] 本発明によると、従来における問題を解決することができ、配向複屈折性を有する炭酸塩、特に、針状及び棒状のいずれかの形状を有する炭酸塩を、加熱制御を行うことなく、室温近傍にて効率的かつ簡便に形成することができ、粒子サイズを制御可能な炭酸塩の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0013] [図1]図1は、本発明の炭酸塩の製造方法の一例を説明する概念図である。
- [図2A]図2Aは、実施例1における水酸化ストロンチウム懸濁液のpHと経過時間との関係を示すグラフ図である。
- [図2B]図2Bは、実施例1で製造した炭酸ストロンチウム結晶のSEM写真である。
- [図3A]図3Aは、比較例1で製造した炭酸ストロンチウム結晶のSEM写真(倍率:1, 020倍)である。
- [図3B]図3Bは、比較例1で製造した炭酸ストロンチウム結晶のSEM写真(倍率:5, 030倍)である。

発明を実施するための最良の形態

[0014] (炭酸塩の製造方法)

本発明の炭酸塩の製造方法は、炭酸源に由来する炭酸ガスを気相中に放出させ、該気相中に放出させた前記炭酸ガスを、金属イオン源を含む液中に溶け込ませてアスペクト比が1より大きい炭酸塩を製造する。

[0015] ー炭酸源ー

前記炭酸源としては、炭酸ガスを生ずるものである限り特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、その状態としては、固体及び気体のいずれかであるのが好ましい。

前記固体の炭酸源としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、炭酸アンモニウム $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$ などが好ましい。

前記気体の炭酸源としては、例えば、炭酸ガスが挙げられる。

[0016] ー金属イオン源ー

前記金属イオン源としては、金属イオンを含む限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記炭酸ガスと反応して、カラサイト、アラゴナイト、バテライト及びアモルファスのいずれかの形態を有する炭酸塩を形成するものが好ましく、アラゴナイト型の結晶構造を有する炭酸塩を形成するものが特に好ましい。

前記アラゴナイト型の結晶構造は、金属イオンと CO_3^{2-} ユニットで表され、該 CO_3^{2-} ユニットが積層されて針状及び棒状のいずれかの形状を有する炭酸塩を形成する。このため、該炭酸塩をポリマーフィルムなどに添加した場合、後述する延伸処理によ

り、任意の一方向に延伸されると、その延伸方向に粒子の長軸方向が一致した状態で結晶が並ぶ。

また、表1にアラゴナイト型鉱物の屈折率を示す。表1に示すように、前記アラゴナイト型の結晶構造を有する炭酸塩は、複屈折率 δ が大きいため、配向複屈折性を有するポリマーへのドーブに好適に使用することができる。

[0017] [表1]

	α	β	γ	δ	比重
CaCO_3	1.530	1.681	1.685	0.155	2.94
SrCO_3	1.520	1.667	1.669	0.149	3.75
BaCO_3	1.529	1.676	1.677	0.148	4.29
PbCO_3	1.804	2.076	2.078	0.274	6.55

[0018] 前記金属イオン源は、 Sr^{2+} イオン、 Ca^{2+} イオン、 Ba^{2+} イオン、 Zn^{2+} イオン、及び Pb^{2+} イオンから選択される少なくとも1種の金属イオンを含む限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、Sr、Ca、Ba、Zn、及びPbから選択される少なくとも1種の金属の硝酸塩、塩化物、水酸化物などが挙げられる。これらの中でも、前記金属の水酸化物が特に好ましい。前記金属イオン源が前記金属の水酸化物であると、高アルカリ領域にて炭酸塩の合成が行われるため、高アスペクト比、かつ微細な炭酸塩が得られる。

[0019] また、前記金属イオン源を含む液中に水を含むのが好ましい。したがって、前記金属イオン源を含む液は、水溶液又は懸濁液であるのが好ましい。

更に、合成される炭酸塩の結晶の溶解度を下げることが目的として、前記液中に溶剤を含むのが好ましい。

前記溶剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどが好適に挙げられる。これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

前記溶剤の添加量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、炭酸塩製造後の溶媒量の1～80体積%が好ましく、10～80体積%がより好ましい。

[0020] 前記炭酸ガスの前記気相中への放出方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記炭酸ガスの放出が密閉容器内で行われるのが好ましい。

前記炭酸ガスを前記金属イオン源を含む液中に溶解込ませる方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、前記炭酸ガスをゆっくり拡散させて溶解込ませるのが好ましい。

また、前記金属イオン源を含む液と前記炭酸源とは、一の密閉容器内に収容されるのが好ましい。

前記金属イオン源を含む液と前記炭酸源との前記密閉容器内への収容態様としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、前記炭酸源が固体である場合には、該固体の炭酸源を前記密閉容器内の底面に配置するほか、側面に取り付けてもよいし、上面から吊り下げて収容してもよい。

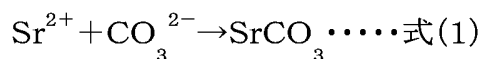
[0021] 前記密閉容器は、前記炭酸ガスの放出圧力を制御可能に設けられてなるのが好ましい。

前記炭酸ガスの放出圧力の制御態様としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、ヘンリーの法則に基づいて、前記金属イオン源を含む液中に、前記炭酸ガスが所望の質量溶解込むように、前記炭酸ガスの放出圧力を設定するのが好ましい。

[0022] 本発明の炭酸塩の製造方法の一例として、前記炭酸源が固体である場合について説明する。例えば、図1に示すように、前記金属イオン源を含む液2を(密閉)容器1に入れ、前記炭酸源3と共に一の(密閉)容器1内の底面に配置して収容する。すると、前記炭酸源3から炭酸ガス4が発生し、前記炭酸源3が前記炭酸ガス4を前記(密閉)容器1内の気相中に放出する。該気相中に放出した炭酸ガス4が、ゆっくりと拡散し、前記金属イオン源を含む液2中に溶解込む。その結果、前記液2中の前記金属イオンと、該液2中に溶解込んだ炭酸ガス4により生ずる炭酸イオンとが反応し、炭酸塩が製造される。

[0023] ここで、前記金属イオン源が $\text{Sr}(\text{OH})_2$ である場合の炭酸塩の合成反応を以下に示す。

前記炭酸ガスが前記金属イオン源を含む液(水溶液)に溶け込んで発生する炭酸イオン(CO_3^{2-})と、電離したストロンチウムイオン(Sr^{2+})とが、下記式(1)のように反応し、前記炭酸塩としての炭酸ストロンチウム(SrCO_3)が合成される。



[0024] 前記合成反応における反応温度としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、室温程度から50℃未満で炭酸塩を合成することができるが、25℃程度の室温近傍が好ましい。

反応時間としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、15～360minが好ましく、30～240minがより好ましい。

なお、前記合成反応は、前記金属イオン源を含む液を攪拌しながら行うのが好ましく、攪拌速度としては、500～1,500rpmであるのが好ましい。

[0025] ー炭酸塩の物性ー

本発明の炭酸塩の製造方法により製造される炭酸塩は、アスペクト比が1より大きいことが必要であり、針状及び棒状のいずれかの形状を有しているのが好ましい。

前記アスペクト比は、前記炭酸塩の長さとの比を表し、その数値は大きいほど好ましい。具体的には、前記アスペクト比は、例えば、1.5～20が好ましく、1.5～8がより好ましい。

前記炭酸塩の平均粒子長さとしては、0.05～30μmが好ましく、0.05～5μmがより好ましい。該平均粒子長さが30μmを超えると、散乱の影響を大きく受けることがあり、光学用途への適応性が低下することがある。

また、[平均粒子長さ±α]の長さを有する炭酸塩の全炭酸塩における割合としては、60%以上が好ましく、70%以上がより好ましく、75%以上が更に好ましく、80%以上が特に好ましい。該割合が60%以上であると、粒子サイズの制御が高精度であると認められる。

ここで、前記αとしては、0.05～2μmが好ましく、0.05～1.0μmがより好ましく、0.05～0.8μmが更に好ましく、0.05～0.1μmが特に好ましい。

[0026] ー用途ー

本発明の炭酸塩の製造方法により製造される炭酸塩は、成形品内部での配向が少

なく、等方性を示し、プラスチックの強化材、摩擦材、断熱材、フィルター等として有用である。特に、延伸材料などの変形を施した複合材料においては、粒子が配向することによりその強度や光学特性を改良することが可能である。

[0027] また、本発明の炭酸塩の製造方法により製造される炭酸塩(結晶)を複屈折性を有する光学ポリマーに分散させ、延伸処理を施して前記光学ポリマーの結合鎖と前記炭酸塩とを略平行に配向させると、前記光学ポリマーの結合鎖の配向によって生ずる複屈折性を、前記炭酸塩の複屈折性で打ち消すことができる。

前記延伸処理としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、一軸延伸が挙げられる。該一軸延伸の方法としては、必要に応じて加熱しながら、延伸機で所望の延伸倍率に延伸することが挙げられる。

[0028] 複屈折性を有する光学ポリマーの固有複屈折率の一例としては、「ここまできた透明樹脂－ITに挑む高性能光学材料の世界－」(井出文雄著、工業調査会、初版)p. 29に記載されている通りであり、具体的には下記表2に示す通りである。表2より、前記光学ポリマーは、正の複屈折性を有するものが多いことが認められる。また、前記炭酸塩として炭酸ストロンチウムを用い、例えば、前記光学ポリマーとしてのポリカーボネートに添加すると、該混合物の正の複屈折性を打ち消し、0にすることができるだけでなく、負にすることもできる。このため、光学部品、特に、偏向特性が重要で高精度が要求される光学素子に好適に使用することができる。

[0029] [表2]

ポリマー	固有複屈折率
ポリスチレン	-0.10
ポリフェニレンエーテル	0.21
ポリカーボネート	0.106
ポリ塩化ビニル	0.027
ポリメチルメタクリレート	-0.0043
ポリエチレンテレフタレート	0.105
ポリエチレン	0.044

[0030] 本発明の炭酸塩の製造方法によれば、配向複屈折性を有する炭酸塩、特に、針状及び棒状のいずれかの形状を有する炭酸塩を、50℃以上の加熱制御を行うことなく

、室温近傍にて効率的かつ簡便に形成することができる。また、粒子サイズを制御可能で、一定の粒子サイズを有する炭酸塩を高い割合で得ることができる。

[0031] 以下、実施例及び比較例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

[0032] (実施例1)

－炭酸塩の製造－

図1に示すように、前記金属イオン源を含む液としての0.01M水酸化ストロンチウム $[\text{Sr}(\text{OH})_2]$ 懸濁液(pH12.2)10mlの入った容器と、前記炭酸源としての固体の炭酸アンモニウム $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$ とを密閉容器内に配置した。すると、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ から炭酸ガスが発生し、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ が炭酸ガスを密閉容器内の気相中に放出した。該気相中に放出した炭酸ガスが、ゆっくりと拡散し、水酸化ストロンチウム $[\text{Sr}(\text{OH})_2]$ 懸濁液に溶け込んだ。このとき、水酸化ストロンチウム $[\text{Sr}(\text{OH})_2]$ 懸濁液を攪拌して、反応温度25℃にて360minにわたって炭酸ガスと反応させ、前記炭酸塩としての炭酸ストロンチウム結晶を得た。なお、反応終了時のpHは9.4であった。また、攪拌速度は500rpmで行った。

[0033] 水酸化ストロンチウム $[\text{Sr}(\text{OH})_2]$ 懸濁液のpHと経過時間との関係を図2Aに示す。図2Aより、反応開始時のpHは12.2であり、360min後の反応終了時のpHは9.4であり、炭酸ガスの溶解に伴う水酸化ストロンチウム $[\text{Sr}(\text{OH})_2]$ 懸濁液のpHの低下が確認された。

[0034] 得られた炭酸ストロンチウム結晶を濾過により取り出し、乾燥させた。乾燥後の炭酸ストロンチウム結晶を、走査型電子顕微鏡(SEM)(日立製作所製、S-900)により観察した。このときのSEM写真を図2Bに示す。該SEM写真から、平均粒子長さ470nm程度の柱状(棒状)の炭酸ストロンチウム結晶が得られたことが判った。また、平均粒子長さ $\pm \alpha$ の長さ($\alpha = 50\text{nm}$)を有する結晶の全結晶における割合は67%であった。結果を表3に示す。

[0035] (実施例2)

－炭酸塩の製造－

実施例1において、0.01M水酸化ストロンチウム $[\text{Sr}(\text{OH})_2]$ 懸濁液を、0.01M

水酸化カルシウム $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ 懸濁液に代えた以外は、実施例1と同様な方法により炭酸塩としての炭酸カルシウム結晶を製造した。得られた炭酸カルシウム結晶をSEMにより観察した。各種測定結果を表3に示す。

[0036] (実施例3)

－炭酸塩の製造－

実施例1において、得られる結晶の溶解度を低下させることを目的として、水酸化ストロンチウム $[\text{Sr}(\text{OH})_2]$ 懸濁液中に前記溶剤としてのイソプロピルアルコール(IPA)を添加した以外は、実施例1と同様な方法により、前記炭酸塩としての炭酸ストロンチウム結晶を製造した。得られた炭酸ストロンチウム結晶をSEM写真により観察した。各種測定結果を表3に示す。

[0037] (実施例4)

－炭酸塩の製造－

実施例1において、0.01M水酸化ストロンチウム $[\text{Sr}(\text{OH})_2]$ 懸濁液を、0.01M水酸化バリウム $[\text{Ba}(\text{OH})_2]$ 懸濁液に代えた以外は、実施例1と同様な方法により炭酸塩としての炭酸バリウム結晶を製造した。得られた炭酸バリウム結晶をSEMにより観察した。各種測定結果を表4に示す。

[0038] (実施例5)

－炭酸塩の製造－

実施例1において、0.01M水酸化ストロンチウム $[\text{Sr}(\text{OH})_2]$ 懸濁液を、0.01M水酸化亜鉛 $[\text{Zn}(\text{OH})_2]$ 懸濁液に代えた以外は、実施例1と同様な方法により炭酸塩としての炭酸亜鉛結晶を製造した。得られた炭酸亜鉛結晶をSEMにより観察した。各種測定結果を表4に示す。

[0039] (実施例6)

－炭酸塩の製造－

実施例1において、0.01M水酸化ストロンチウム $[\text{Sr}(\text{OH})_2]$ 懸濁液を、0.01M水酸化鉛 $[\text{Pb}(\text{OH})_2]$ 懸濁液に代えた以外は、実施例1と同様な方法により炭酸塩としての炭酸鉛結晶を製造した。得られた炭酸鉛結晶をSEMにより観察した。各種測定結果を表4に示す。

[0040] (比較例1)

—炭酸塩の製造—

0.5M硝酸ストロンチウム[$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$]溶液500mlの入った容器内に、0.5M炭酸アンモニウム[$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$]水溶液500mlを滴下し、25℃にて90minにわたって攪拌しながら反応させ、炭酸ストロンチウム結晶を製造した。ここで、前記攪拌速度は500rpmで行った。

[0041] 得られた炭酸ストロンチウム結晶を濾過により取り出し、乾燥させた。乾燥後の炭酸ストロンチウム結晶を、SEMにより観察した。このときのSEM写真を図3A及び図3Bに示す。ここで、図3A及び図3BのSEM写真の倍率は、それぞれ1,020倍、5,030倍である。該SEM写真より、平均粒子長さ0.35 μm 程度の球状の炭酸ストロンチウム結晶の凝集体が得られたことが判った。また、平均粒子長さ $\pm \alpha$ の長さ($\alpha = 0.1 \mu\text{m}$)を有する結晶の全結晶における割合は55%であった。結果を表5に示す。

[0042] (比較例2)

—炭酸塩の製造—

比較例1において、0.5M硝酸ストロンチウム[$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$]溶液500mlを0.01M水酸化ストロンチウム[$\text{Sr}(\text{OH})_2$]懸濁液500mlに代えた以外は、比較例1と同様な方法により炭酸ストロンチウム結晶を製造した。得られた炭酸ストロンチウム結晶をSEM写真により観察した。各種測定結果を表5に示す。

[0043] (比較例3)

—炭酸塩の製造—

比較例1において、得られる結晶の溶解度を低下させることを目的として、硝酸ストロンチウム[$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$]溶液中に前記溶剤としてのイソプロピルアルコール(IPA)を添加した以外は、比較例1と同様な方法により、前記炭酸塩としての炭酸ストロンチウム結晶を製造した。得られた炭酸ストロンチウム結晶をSEM写真により観察した。各種測定結果を表5に示す。

[0044] [表3]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3
金属イオン源	$\text{Sr}(\text{OH})_2$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{Sr}(\text{OH})_2$
炭酸源	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
溶剤	—	—	イソプロピル アルコール
粒子形態	柱状	柱状	柱状
アスペクト比	5.5	2.8	3.9
平均粒子長さ (nm)	470	710	384
[平均長さ $\pm\alpha$]の長さ の炭酸塩の割合(%)	67	44	62

[0045] [表4]

	実施例 4	実施例 5	実施例 6
金属イオン源	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$\text{Pb}(\text{OH})_2$
炭酸源	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
溶剤	—	—	—
粒子形態	柱状	柱状	柱状
アスペクト比	5.1	3.8	4.4
平均粒子長さ (nm)	520	438	605
[平均長さ $\pm\alpha$]の長さ の炭酸塩の割合(%)	60	47	52

[0046] [表5]

	比較例 1	比較例 2	比較例 3
金属イオン源	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Sr}(\text{OH})_2$	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$
炭酸源	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
溶剤	—	—	イソプロピル アルコール
粒子形態	球状	球状	球状
アスペクト比	1.0	1.0	1.0
平均粒子長さ (μm)	0.35	2.7	1.2
[平均長さ $\pm\alpha$]の長さ の炭酸塩の割合(%)	55	61	48

[0047] 表3～4の結果より、実施例1～6で得られた炭酸塩は、アスペクト比が1より大きい柱状(棒状)の形状を有することが認められた。特に、実施例3の反応条件によれば、平均粒子長さが384nmの微細な柱状粒子が得られることが判った。また、実施例1～6の炭酸塩の製造方法によれば、室温での反応であっても、粒子サイズを制御可能で、一定の粒子サイズを有する炭酸塩が高い割合で得られることが確認された。

産業上の利用可能性

[0048] 本発明の炭酸塩の製造方法は、粒子サイズを制御可能で、一定の粒子サイズを有する炭酸塩を高い割合で効率的かつ簡便に製造することができる。

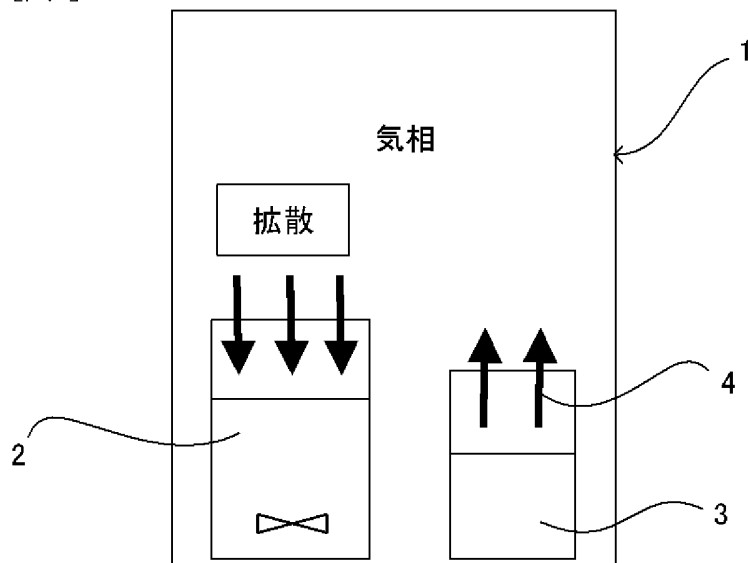
本発明の炭酸塩の製造方法により製造される炭酸塩は、結晶性が高く、凝集しにくく、アスペクト比が1より大きい(特に、針状、棒状などである)ため、成形品内部での配向が少なく、等方性を示し、プラスチックの強化材、摩擦材、断熱材、フィルターなどに好適に使用することができる。特に、延伸などの変形を施した複合材料においては、粒子が配向することによりその強度や光学特性を改良することが可能である。

また、本発明の炭酸塩の製造方法により製造される炭酸塩(結晶)を複屈折性を有する光学ポリマーに分散させ、延伸処理を施して前記光学ポリマーの結合鎖と前記炭酸塩とを略平行に配向させると、前記光学ポリマーの結合鎖の配向によって生ずる複屈折性を、前記炭酸塩の複屈折性で打ち消すことができる。このため、光学部品、特に、偏向特性が重要で高精度が要求される光学素子に好適に使用することができる。

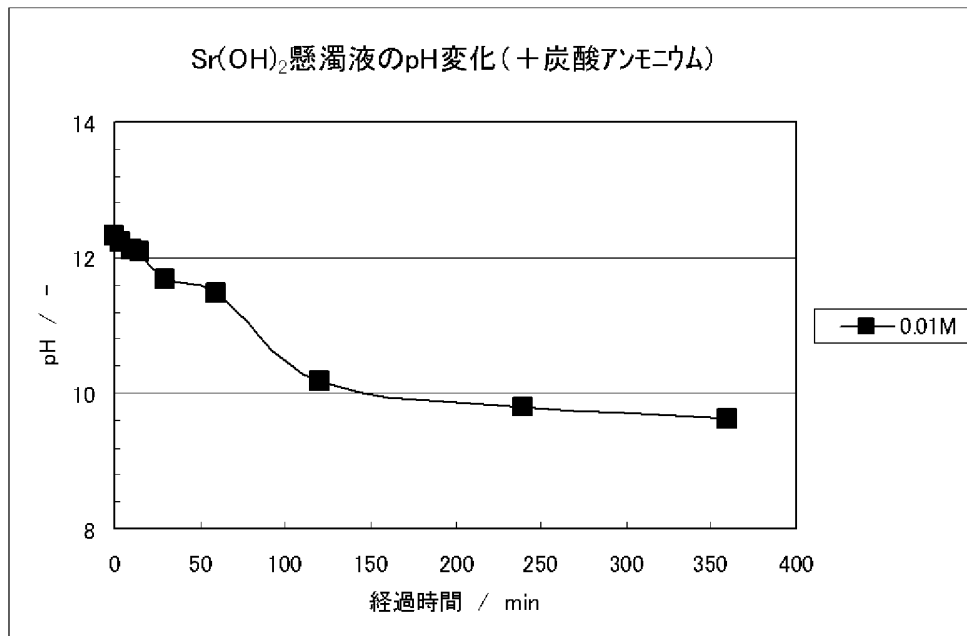
請求の範囲

- [1] 炭酸源に由来する炭酸ガスを気相中に放出させ、該気相中に放出させた前記炭酸ガスを、 Sr^{2+} イオン、 Ca^{2+} イオン、 Ba^{2+} イオン、 Zn^{2+} イオン、及び Pb^{2+} イオンから選択される少なくとも1種の金属イオンを含む金属イオン源を含む液中に溶解込ませてアスペクト比が1より大きい炭酸塩を製造することを特徴とする炭酸塩の製造方法。
- [2] 針状及び棒状のいずれかの形状を有する炭酸塩を製造する請求の範囲第1項に記載の炭酸塩の製造方法。
- [3] 金属イオン源が、Sr、Ca、Ba、Zn、及びPbから選択される少なくとも1種の金属の水酸化物である請求の範囲第1項から第2項のいずれかに記載の炭酸塩の製造方法。
- [4] 炭酸源が固体及び気体のいずれかである請求の範囲第1項から第3項のいずれかに記載の炭酸塩の製造方法。
- [5] 炭酸源が固体であり、該炭酸源が炭酸アンモニウムである請求の範囲第4項に記載の炭酸塩の製造方法。
- [6] 炭酸ガスの放出が、密閉容器内で行われる請求の範囲第1項から第5項のいずれかに記載の炭酸塩の製造方法。
- [7] 液中に水を含む請求の範囲第1項から第6項のいずれかに記載の炭酸塩の製造方法。
- [8] 液中に溶剤を含む請求の範囲第1項から第7項のいずれかに記載の炭酸塩の製造方法。
- [9] 溶剤が、メタノール、エタノール、及びイソプロピルアルコールから選択される少なくとも1種である請求の範囲第8項に記載の炭酸塩の製造方法。

[図1]



[図2A]



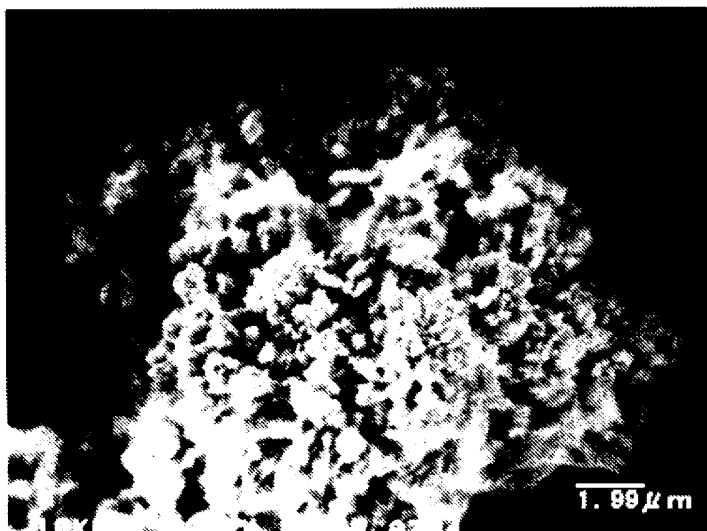
[図2B]



[図3A]



[図3B]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/015294

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01F11/18 (2006.01), **C01B31/24** (2006.01), **C01G9/00** (2006.01), **C01G21/14** (2006.01)

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)

C01F11/18 (2006.01), **C01B31/24** (2006.01), **C01G9/00** (2006.01), **C01G21/14** (2006.01)

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

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 Y	JP 1-212209 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 25 August, 1989 (25.08.89), Claims; page 2 (Family: none)	1-7 8-9
Y A	JP 63-100011 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 02 May, 1988 (02.05.88), Claims (Family: none)	8-9 1-7

☐ 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
09 November, 2005 (09.11.05)

Date of mailing of the international search report
22 November, 2005 (22.11.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C01F11/18 (2006.01), C01B31/24 (2006.01), C01G9/00 (2006.01), C01G21/14 (2006.01)

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.⁷ C01F11/18 (2006.01), C01B31/24 (2006.01), C01G9/00 (2006.01), C01G21/14 (2006.01)

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	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005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 請求の範囲の番号
X Y	JP 1-212209 A (三井金属鉱業株式会社) 1989.08.25, 特許請求の範囲、p. 2 (ファミリーなし)	1-7 8-9
Y A	JP 63-100011 A (住友化学工業株式会社) 1988.05.02, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	8-9 1-7

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ 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

09.11.2005

国際調査報告の発送日

22.11.2005

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)

廣野 知子

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

4G

9266