



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202436234 A

(43)公開日：中華民國 113 (2024) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：113103131

(22)申請日：中華民國 113 (2024) 年 01 月 26 日

(51)Int. Cl. : C01G23/00 (2006.01)

B82Y30/00 (2011.01)

(30)優先權：2023/01/30 日本

2023-011988

(71)申請人：日商戶田工業股份有限公司 (日本) TODA KOGYO CORP. (JP)

日本

(72)發明人：河合菜穗 KAWAI, NAHO (JP)；中田健一 NAKATA, KENICHI (JP)；美藤真 BITO, SHIN (JP)；河口譽元 KAWAGUCHI, TAKAMOTO (JP)；田万里耕作 TAMARI, KOUSAKU (JP)；植本真次 UEMOTO, SHINJI (JP)；三谷佳史 MITANI, YOSHIFUMI (JP)；河合良樹 KAWAI, YOSHIKI (JP)；章安玉 ZHANG, ANYU (CN)

(74)代理人：陳豫宛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：4 項 圖式數：0 共 27 頁

(54)名稱

經過表面處理的球狀鈦酸鋇微粒粉末、分散體和樹脂組合物

(57)摘要

本發明提供一種經過表面處理的球狀鈦酸鋇微粒粉末，其特徵在於，平均一次粒徑為 50nm 以下、由表面處理劑量為 5~30 重量%的表面處理劑進行了表面處理，由於是微細的球狀，因此可獲得透明的複合膜。另外，通過表面處理，該微粒的表面的溶劑親和性提高，從而能夠製作分散穩定性高的粉末、分散體和樹脂組合物，因此可以提供無混濁性的複合薄膜。

The present invention provides a surface-treated spherical strontium titanate microparticle powder which is characterized by an average primary particle size of 50 nm or less and by surface treatment by a surface treatment agent with a surface treatment dosage of 5-30 wt.%. Since the strontium titanate microparticle powder is in the form of fine spheres, a transparent composite film can be obtained. In addition, the solvent affinity of the surface of the microparticle is enhanced by the surface treatment, and thus powders, dispersions, and resin compositions with high dispersion stability can be produced; therefore, non-turbid composite films can be provided.

【發明摘要】

【中文發明名稱】 經過表面處理的球狀鈦酸鋇微粒粉末、分散體和樹脂組合物

【英文發明名稱】 SURFACE-TREATED SPHERICAL STRONTIUM TITANATE MICROPARTICLE POWDER, DISPERSION AND RESIN COMPOSITION

【中文】

本發明提供一種經過表面處理的球狀鈦酸鋇微粒粉末，其特徵在於，平均一次粒徑為50nm以下、由表面處理劑量為5~30重量%的表面處理劑進行了表面處理，由於是微細的球狀，因此可獲得透明的複合膜。另外，通過表面處理，該微粒的表面的溶劑親和性提高，從而能夠製作分散穩定性高的粉末、分散體和樹脂組合物，因此可以提供無混濁性的複合薄膜。

【英文】

The present invention provides a surface-treated spherical strontium titanate microparticle powder which is characterized by an average primary particle size of 50 nm or less and by surface treatment by a surface treatment agent with a surface treatment dosage of 5-30 wt.%. Since the strontium titanate microparticle powder is in the form of fine spheres, a transparent composite film can be obtained. In addition, the solvent affinity of the surface of the microparticle is enhanced by the surface treatment, and thus powders, dispersions, and resin compositions with high dispersion stability can be produced; therefore, non-turbid composite films can be provided.

【指定代表圖】 無。

【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】 經過表面處理的球狀鈦酸鋇微粒粉末、分散體和樹脂組合物

【英文發明名稱】 SURFACE-TREATED SPHERICAL STRONTIUM TITANATE MICROPARTICLE POWDER, DISPERSION AND RESIN COMPOSITION

【技術領域】

【0001】 本發明的目的在於獲得一種最適合作為填充劑的經過表面處理的球狀鈦酸鋇微粒粉末。

【先前技術】

【0002】 近年來，隨著各種電子設備的小型化、高性能化和輕量化，對於在維持有機樹脂的加工性的情況下賦予無機填充劑的功能性(折射率、介電常數、導電性、磁性、導熱性等)的有機無機雜化材料的需求日益增加。

【0003】 例如，用於顯示器的增亮膜、用於AR/MR玻璃等的衍射光學元件需要單一的樹脂成分無法達到的高折射率，以獲得高亮度化、薄膜化、改善視角等特性。因此，研究了向樹脂中添加具有高折射率的無機填充劑以提高樹脂膜的透明性。

【0004】 作為這種雜化材料中的無機填充劑所需的特性，可以列舉出透明性、分散穩定性。為了滿足透明性，需要微細且細微性分佈良好的球狀顆粒。另外，對於分散穩定性，要求顆粒表面具有溶劑親和性。

【0005】 另一方面，鈦酸鋇是具有鈣鈦礦結構的高性能材料，單獨用於各種用途。鈦酸鋇可以用於例如利用高折射率的顏料、反射材料以及聚光材料等光

學用途、或者基於高介電常數的陶瓷電容器用途，進而利用具有光催化活性的特點而用於可見光光催化劑，或者利用添加其他元素而半導體化的特點等而用於半導體、半導體電容器、熱電材料、EL、發光材料等。

【0006】 具有這樣高功能性的鈦酸鋇通過與樹脂形成複合體，期待能夠製作具有僅靠樹脂無法實現的功能性的新材料。

【0007】 作為獲得微細的鈦酸鋇顆粒粉末的方法，已知水熱反應等水體系中的反應。但是，由於鈦酸鋇顆粒表面為親水性，顆粒表面吸附有液體交聯力高的水分，因此當與樹脂、溶劑等有機物混合時容易發生顆粒間凝聚，將由樹脂與填充劑混合而成的複合液塗布成薄膜的複合膜的透明性、分散體的穩定性存在問題。

【0008】 以往，關於鈦酸鋇微粒有各種報導。

現有技術文獻

專利文獻

【0009】

專利文獻1：國際公開第2019/123916號

專利文獻2：日本特開2022-58093號公報

【發明內容】

-發明所要解決的問題-

【0010】 然而，雖然目前最需要的是適合於如上所述的填充劑的鈦酸鋇微粒粉末，但是尚未獲得。

【0011】 即，雖然上述專利文獻1中記載了鈦酸鋇分散體，但是平均粒徑粗大，為0.1μm~10μm，不足以作為具有高折射率材料的透明性的微粒填充劑。

【0012】 另外，雖然上述專利文獻2報導了微細且球狀的鈦酸鋁微粒，但是由於必須添加胍或醯胍化合物等第三成分，因此存在鈦酸鋁以外的成分，無法充分發揮作為填充劑的特性。另外，上述第三成分的添加量不在規定範圍內的微粒表現出平均粒徑大、分散性差，並且對於該微粒的分散穩定性也沒有任何提及。

【0013】 因此，本發明要解決的問題在於，製作一種適合於複合材料中的填充劑的球狀且微細的鈦酸鋁微粒粉末，並且兼顧複合膜的透明性和分散體的分散穩定性。

-用於解決問題的方案-

【0014】 上述技術問題可以通過如下所述的本發明而解決。

【0015】 即，本發明是一種球狀鈦酸鋁微粒粉末，其特徵在於，所述球狀鈦酸鋁微粒粉末的平均一次粒徑為50nm以下，由表面處理劑量為5~30重量%的表面處理劑進行了表面處理(本發明1)。

【0016】 另外，本發明是本發明1所述的球狀鈦酸鋁微粒粉末，所述表面處理劑為高分子分散劑(本發明2)。

【0017】 另外，本發明是一種分散體，所述分散體含有本發明1所述的球狀鈦酸鋁微粒粉末(本發明3)。

【0018】 另外，本發明是一種樹脂組合物，所述樹脂組合物含有本發明1所述的球狀鈦酸鋁微粒粉末(本發明4)。

【0019】 根據本發明，通過對球形鈦酸鋁微粒進行表面處理，將表面改性為具有溶劑親和性，從而能夠分散在各種溶劑中。該顆粒即使在表面處理後也是微細的球狀，因此表現出透明性，在分散溶劑中的凝聚少。因此，含有該顆粒的複合膜透明且無混濁。另外，所得的分散體不會隨著時間的推移而沉降，因此也

適合於保存和運輸，是能夠兼顧透明性和分散穩定性的工業上有優勢的球狀鈦酸鋇微粒粉末。

【實施方式】

具體實施方式

【0020】 本發明的構成詳述如下。

【0021】 首先，對本發明所述的經過表面處理的球狀鈦酸鋇微粒粉末進行說明。

【0022】 本發明所述的經過表面處理的球狀鈦酸鋇微粒粉末的平均一次粒徑為50nm以下。如果平均一次粒徑大於50nm，則塗膜化時有可能混濁而無法獲得透明性。平均一次粒徑更優選為40nm以下，進一步優選為30nm以下。下限沒有特別限定，為8nm左右。

【0023】 本發明所述的經過表面處理的球狀鈦酸鋇微粒粉末由表面處理劑將顆粒表面的一部分或全部被覆、改性。

【0024】 本發明的表面處理劑的表面處理量相對於球狀鈦酸鋇微粒粉末為5~30重量%，更優選為7~27重量%，進一步優選為9~25重量%。如果表面處理劑的表面處理量小於5重量%，則分散劑量少，不能將球狀鈦酸鋇微粒粉末充分被覆，因此有可能無法獲得分散穩定性。另一方面，如果表面處理劑的表面處理量大於30重量%，則分散劑量過剩，分散劑層損壞而有可能無法獲得分散穩定性。

【0025】 本發明的表面處理劑沒有特別限定，可以列舉出表面活性劑、濕潤活性劑、分散劑等，根據與分散溶劑或樹脂的相容性、目標用途，可以使用一種或混合使用兩種以上表面處理劑。在使用偶聯劑作為表面處理劑的情況下，需要水解工序以通過化學反應進行結合。另一方面，在使用表面活性劑或分散劑作

為表面處理劑的情況下，該顆粒表面與表面處理劑由氫鍵結合，只要該顆粒表面與分散劑接觸即可進行表面吸附、表面處理，因此更為優選。

【0026】 本發明的表面活性劑沒有特別限定，可以列舉出：脂肪酸鹽、硫酸酯鹽、磺酸鹽、磷酸酯鹽等陰離子型表面活性劑；聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯芳基醚等聚乙二醇型非離子表面活性劑、脫水山梨醇脂肪酸酯等多元醇型非離子表面活性劑等非離子型表面活性劑；胺鹽型陽離子系表面活性劑、季銨鹽型陽離子系表面活性劑等陽離子型表面活性劑；烷基二甲基氨基乙酸甜菜鹼等烷基甜菜鹼、烷基咪唑啉等兩性表面活性劑。

【0027】 本發明的分散劑沒有特別限定，可以列舉出高分子分散劑、低分子分散劑等。由於分散劑的分子量越高則越能確保穩定的空間位阻，容易獲得分散穩定化效果，因此優選使用高分子分散劑。作為高分子分散劑，可以使用含有酸基的烷醇銨共聚物、丙烯酸類聚合物、嵌段共聚物、苯乙烯-丙烯酸共聚物、苯乙烯-馬來酸共聚物、聚羧酸及其鹽等，優選具有丙烯酸基或甲基丙烯酸基的分子量800~2000左右的高分子分散劑，作為結構，優選為嵌段型或接枝型高分子。另外，酸值5以上的高分子分散劑具有與該顆粒表面的親和性和反應性高的傾向，故優選。

【0028】 上述表面處理劑對顆粒表面為親水性的球狀鈦酸鋁微粒粉末表面的吸附性特別優異，通過附著、吸附、結合於該微粒表面而形成空間位阻，抑制了脫附，從而獲得分散體的穩定性。

【0029】 本發明所述的經過表面處理的球狀鈦酸鋁微粒粉末的顆粒形狀為球狀，其圓形度優選為0.80以上。只要該微粒的圓形度在上述範圍內，則能夠以少量的表面處理劑均勻地進行表面處理。另外，由於對溶劑、樹脂等的填充性

也良好，因此適合作為填充劑。更優選的圓形度為0.85以上，進一步優選為0.88~1.00。應予說明，圓形度由通過電子顯微鏡照片測定的顆粒的 $(4\pi \times \text{面積})/\text{周長}^2$ 表示。

【0030】 接著，對本發明的表面處理前的球狀鈦酸鋇微粒粉末進行說明。

【0031】 本發明的表面處理前的球狀鈦酸鋇微粒粉末的平均一次粒徑優選為50nm以下。通過使表面處理前的球狀鈦酸鋇微粒粉末的平均一次粒徑在上述範圍內，可以均勻地分散在薄膜中，從而獲得透明的複合膜。優選的平均一次粒徑為40nm以下，更優選為30nm以下。下限沒有特別限定，為8nm左右。

【0032】 本發明的表面處理前的球狀鈦酸鋇微粒粉末的BET比表面積優選為 $23.4\text{m}^2/\text{g}$ 以上。如果BET比表面積小於 $23.4\text{m}^2/\text{g}$ ，則會使球狀鈦酸鋇微粒粉末的平均粒徑大於50nm。更優選的BET比表面積為 $30.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上，進一步優選為 $35.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上。BET比表面積的上限值為 $120.0\text{m}^2/\text{g}$ 左右。

【0033】 本發明的表面處理前的球狀鈦酸鋇微粒粉末的平均一次粒徑與BET換算粒徑 $(6000/(\text{BET} \times 5.13))$ 之比(表面處理前平均一次粒徑/BET換算粒徑)優選為0.85~1.25。如果該比在上述範圍內，則可以獲得顆粒缺陷少、細微性分佈狹的球狀鈦酸鋇微粒粉末。另一方面，如果該比在上述範圍之外，則有可能無法獲得組成穩定性，並且分散體有可能凝膠化或沉降等而無法獲得分散穩定性。如果該比小於0.85，則BET比表面積相對於平均粒徑較低，因此粗大顆粒多、分佈差。如果上述比值大於1.25，則BET比表面積相對於平均粒徑較高，因此低結晶度等顆粒缺陷增多。更優選的範圍為0.86~1.23，進一步優選為0.87~1.20。

【0034】 本發明的表面處理前的球狀鈦酸鋇微粒粉末的顆粒形狀為球狀，其圓形度優選為0.80以上。如果球狀鈦酸鋇微粒粉末的圓形度小於0.80，則形狀

為直方體狀等，填充密度會下降。另外，圓形度在上述範圍內的球狀顆粒與直方體狀等相比，比表面積更小，因此能夠減少分散劑的用量，從而提高複合化時的折射率和透明性。更優選的圓形度為0.82以上，進一步優選為0.84~1.00。

【0035】本發明的表面處理前的球狀鈦酸鋇微粒粉末的Sr/Ti優選為0.90~1.10。通過將Sr/Ti控制在該範圍內，可以發揮鈦酸鋇的高折射率等各種特性。更優選的Sr/Ti為0.95~1.05，進一步優選為0.98~1.02。

【0036】本發明的表面處理前的球狀鈦酸鋇微粒粉末的折射率優選為2.080以上，更優選為折射率2.187以上的高結晶度微粒粉末。如果折射率在上述範圍內，則能夠製作具有透明性的薄膜。

【0037】本發明所述的經過表面處理的球狀鈦酸鋇微粒粉末為球形且微細，因此能夠使複合薄膜透明化，通過由表面處理劑對表面親水性部分進行表面處理，顆粒表面的溶劑相容性提高，在樹脂等中的分散穩定性也提高。因此，複合薄膜無混濁。另外，本發明所述的經過表面處理的球狀鈦酸鋇微粒粉末能夠形成各種溶劑相容性和分散穩定性高的填充劑，適合於光學用途和電子用途。進而，通過對微小顆粒且組成變動等顆粒缺陷小的高結晶度高折射率球狀鈦酸鋇微粒粉末進行表面處理，能夠獲得高透明性，並且能夠獲得加工工藝的形狀、特性的變動小的工業上優異的微粒。

【0038】接著，對含有本發明所述的經過表面處理的球狀鈦酸鋇微粒粉末的分散體進行說明。

【0039】本發明所述的含有經過表面處理的球狀鈦酸鋇微粒粉末的分散體可以利用離心、靜置等進行固液分離，上清液中的平均分散粒徑優選為80nm以下，更優選為70nm以下，進一步優選為60nm以下。如果平均分散粒徑大於

80nm，則會在分散體中產生沉降等而有可能無法獲得分散穩定性，或者有可能無法獲得複合薄膜的透明性。下限沒有特別限定，為8nm左右。

【0040】 本發明所述的分散體中的經過表面處理的球狀鈦酸鋁微粒粉末的分散到達度以分散體中的平均分散粒徑與經過表面處理的球狀鈦酸鋁微粒粉末的平均一次粒徑之比(分散體中的平均分散粒徑/經過表面處理的球狀鈦酸鋁微粒粉末的平均一次粒徑)來表示。本發明所述的分散體的分散到達度優選為5.0以下，更優選為3.5以下，進一步優選為2.0以下。如果在上述範圍內，則分散體中所含的凝聚體少，因此分散穩定性優異，還能夠獲得複合膜的透明性，從而能夠得到無混濁的薄膜。

【0041】 分散體中所含的分散顆粒的圓形度優選為0.80以上，更優選為0.84以上，進一步優選為0.88~1.00。這是因為如果圓形度小於0.80，則有可能由於裂紋等導致的微粒形狀變化而發生凝聚，有可能無法獲得分散穩定性。

【0042】 本發明中的多分散指數是表示分散體中所含的分散顆粒的細微性分佈的指數，其值越低意味著平均分散粒徑的偏差越小。本發明所述的分散體中所含的分散顆粒的多分散指數優選為0.35以下，更優選為0.30以下，進一步優選為0.29以下。如果多分散指數大於0.35，則複合化時的特性有可能產生偏差。多分散指數的下限為0。

【0043】 接著，對本發明所述的表面處理前的球狀鈦酸鋁微粒粉末的製造方法進行說明。

【0044】 本發明所述的鈦酸鋁微粒粉末可以如下獲得：使用作為鹼性水溶液的氫氧化鋁水溶液中和作為鈦原料的四氯化鈦水溶液，得到含水氫氧化鈦漿

料(中和反應)，加熱後，將含水氫氧化鈦漿料水洗，添加到氫氧化鋇水溶液中，在60~200°C的溫度範圍內進行濕法反應。

【0045】 中和反應時鈦原料與鹼性水溶液的添加比例(Sr/Ti)優選為1.1~1.8。如果上述添加比例小於1.1，則鈦酸鋇核顆粒的生成收率降低，如果上述添加比例大於1.8，則鈦酸鋇的一次顆粒的分佈惡化。更優選的添加比例為1.25~1.65。

【0046】 優選地，生成鈦酸鋇微粒的反應溶液的反應濃度以鈦化合物換算為0.05~0.7mol/L。如果反應濃度小於0.05mol/L，則收率低，不利於工業化。另一方面，如果反應濃度為0.7mol/L以上，則反應溶液中的氫氧化鋇量超過溶解度，因此Sr(OH)₂析出，難以進行均勻的液相反應。

【0047】 中和反應之後，水洗，添加氫氧化鋇水溶液。氫氧化鋇水溶液的添加量為：相對於反應溶液中的Ti，添加至Sr/Ti以莫耳比計達到1.5~3.0。

【0048】 優選地，在反應中通入氮氣，以控制鋇化合物不與空氣中的二氧化碳等反應。

【0049】 優選地，濕法反應的反應溫度為60~300°C。如果反應溫度小於60°C，則難以獲得緻密的球狀鈦酸鋇微粒。如果反應溫度大於300°C，則難以設計水熱容器。反應溫度優選為65~250°C。

【0050】 濕法反應後的顆粒可以按照常規方法水洗，分散在水中而得到懸浮液，或者在水洗後進行乾燥，得到乾粉。通過水洗可以洗去過剩的鋇。另外，還可以同時除去作為雜質的Na、K和Cl等。

【0051】 在本發明中，通過控制反應濃度、中和時的Sr/Ti、濕法反應時的Sr/Ti，可以獲得所需的鈦酸鋇微粒粉末。

【0052】 另外，在本發明中，可以對乾粉進行粉碎、解碎處理。

【0053】 接著，對本發明所述的經過表面處理的球狀鈦酸鋇微粒粉末和分散體的製造方法進行說明。該製造方法是進行第一步驟和第二步驟的逐步分散的製造方法。

【0054】 本發明中表面處理前的球狀鈦酸鋇微粒粉末可以將反應濾餅水洗，直接使用懸浮液，也可以通過抽濾或離心過濾提高鈦酸鋇的濃度進行使用，還可以使用乾燥後的乾粉。

【0055】 作為第一步驟，將本發明的球狀鈦酸鋇微粒粉末預分散於分散溶劑中。作為第一步驟中使用的分散機，沒有特別限定，優選能夠對粉體層施加剪切力、衝擊力、壓縮力、和/或摩擦力的裝置，例如可以使用輥磨機、高速旋轉磨機(high-speed rotation mill)、分級機內置型高速旋轉磨機、球磨機、介質攪拌磨機(media stirring mill)、氣流式粉碎機、固結剪切磨機(consolidation shearing mill)、膠體磨機(colloid mill)、滾碎機(roll mill)等。

【0056】 在第一步驟中使用介質攪拌磨機的情況下，作為粉碎介質，根據磨機的材質，可以使用不銹鋼、鋼等的鋼球珠；氧化鋁、滑石、氧化鋯、鋯石、二氧化矽、碳化矽、氮化矽等的陶瓷珠；鈉玻璃、HiBea等的玻璃珠；WC等的超硬珠等，其大小優選為0.05~2.0mm的範圍，進一步優選為0.1~1.5mm的範圍。

【0057】 作為第二步驟，將由本發明的第一步驟所得的含有球狀鈦酸鋇微粒粉末的分散體與介質一起攪拌。作為第二步驟中使用的分散機，可以適當地使用介質攪拌磨機，特別優選為立式珠磨機。

【0058】 作為第二步驟中使用的粉碎介質，根據磨機的材質，可以使用不銹鋼、鋼等的鋼球珠；氧化鋁、滑石、氧化鋯、鋯石、二氧化矽、碳化矽、氮化

矽等的陶瓷珠；鈉玻璃、HiBea等的玻璃珠；WC等的超硬珠等，其大小優選為小於100 μm ，進一步優選為50 μm 以下，其下限值優選為1 μm 。

【0059】 本發明所述的分散體中所含的球狀鈦酸鋇微粒粉末由表面處理劑進行了表面處理。表面處理劑除了在上述第一步驟和/或第二步驟中直接添加到分散溶劑中以外，也可以預先對球狀鈦酸鋇微粒粉末進行處理，還可以先添加到分散溶劑中。根據上述方法，可以由表面處理劑被覆球狀鈦酸鋇微粒粉末表面的一部分或全部。因此，優選通過將球狀鈦酸鋇微粒粉末解碎並與表面處理劑混合進行表面處理的方法。

【0060】 本發明的表面處理的時間沒有特別限定，優選在室溫下攪拌混合30分鐘左右。

【0061】 本發明所述的分散體可以進行離心或過濾以除去粗粒和雜質。

【0062】 另外，經過表面處理的球狀鈦酸鋇微粒粉末可以通過對分散體進行乾燥而除去溶劑以獲得乾粉。乾燥方法可以列舉出熱乾燥機、減壓乾燥機、蒸發器、真空式攪拌乾燥機等，沒有特別限制，只要是通過乾燥獲得由表面處理劑進行了表面處理的球狀鈦酸鋇微粒粉末的方法即可。

【0063】 本發明所述的含有經過表面處理的球狀鈦酸鋇微粒粉末的分散體可以將前一階段所得的乾粉再次分散於溶劑中而得到，也可以不經過前一階段的乾燥步驟而得到含有經過表面處理的球狀鈦酸鋇的分散體。作為含有該微粒粉末的分散體的構成基材，除了上述微粒粉末之外，還可以根據需要添加分散劑、添加劑(樹脂、消泡劑、助劑等)等。分散時間沒有特別限制，優選為1小時以上。上限沒有特別限制，10小時以上也沒有問題。

【0064】 本發明的表面處理步驟和/或分散體所用的溶劑可以使用水系也可以使用溶劑系，並且可以根據目的和用途使用一種或混合兩種以上使用。

【0065】 作為水系溶劑，可以使用水、或者甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇等醇系溶劑；甲基溶纖劑、乙基溶纖劑、丙基溶纖劑、丁基溶纖劑等二醇醚系溶劑；二甘醇、三甘醇、聚乙二醇、二丙二醇、三丙二醇、聚丙二醇等氧乙烯或氧丙烯加成聚合物；乙二醇、丙二醇、1,2,6-己三醇等亞烷基二醇；甘油、2-吡咯烷酮等水溶性有機溶劑。這些水系分散體所用的分散溶劑可以根據目標用途使用一種或混合兩種以上使用。

【0066】 作為溶劑系溶劑，可以使用甲苯、二甲苯等芳香烴；甲乙酮、環己酮等酮類；N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯烷酮等醯胺類；乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、二甘醇單甲醚、丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚等醇醚類；乙二醇單甲醚乙酸酯、乙二醇單乙醚乙酸酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯等醚乙酸酯類；乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸異丁酯等乙酸酯類；乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丙酯等乳酸酯類；碳酸亞乙酯、碳酸亞丙酯、 γ -丁內酯等環狀酯類和各種單體等。這些溶劑系分散體所用的分散溶劑可以根據目標用途使用一種或混合兩種以上使用。

【0067】 本發明的溶劑的溶解度參數(SP值)的單位以 $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 表示。本發明的溶劑的SP值優選為 $5\sim 25(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ ，更優選為 $6\sim 20(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ ，進一步優選為 $7\sim 15(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 。作為SP值 $5\sim 25(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 的溶劑，可以列舉出二甲基環己烷等，作為SP值 $6\sim 20(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 的溶劑，可以列舉出正戊烷、甲醯胺等，作為SP值 $7\sim 15(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 的溶劑，可以列舉出正己烷、甲基乙基酮、丙二醇單甲醚乙酸酯、2-甲氧基乙醇等。只要溶劑的SP值在上述範圍內，則可以將表面處理劑充分溶解

在溶劑中，通過與該微粒混合，可以被覆該微粒表面，故優選。進而，可以獲得分散體的分散穩定性，形成無微粒沉降的穩定的分散體。

【0068】 本發明所述的分散體中的固含量即經過表面處理的球狀鈦酸鋁微粒粉末濃度只要是不發生沉降、分離、固化和凝膠化並保持流動性的程度，則沒有特別限定，優選相對於總重量為10~60重量%左右。如果小於10重量%，則用於下一步驟的生產率低，另外，如果大於60重量%，則有可能無法獲得分散體的流動性。

【0069】 本發明所述的經過表面處理的球狀鈦酸鋁微粒粉末通過使表面處理劑物理附著或吸附、或者化學結合在球形且微細的高結晶度球狀鈦酸鋁微粒粉末表面而得到。表面處理前該顆粒的結晶度高，因此可以在保持圓形度的情況下均勻地被與溶劑、樹脂具有相容性的表面處理劑被覆，從而將顆粒表面改性為溶劑親和性。表面具有空間位阻的該經過表面處理的球狀鈦酸鋁微粒粉末即使在樹脂、溶劑中也能保持球狀，在微細且不會過度凝聚的狀態下存在，因此能夠形成具有透明性而無混濁的薄膜。進而，通過表面處理劑對球狀且微細的該微粒表面賦予了空間位阻，因此可以獲得不發生沉降的分散穩定性高的分散體。另外，本發明所述的經過表面處理的球狀鈦酸鋁微粒粉末的細微性整齊，乾燥凝聚少，再分散容易，分散成本和分散能量降低。

【0070】 接著，對含有本發明所述的經過表面處理的球狀鈦酸鋁微粒粉末的樹脂組合物進行說明。

【0071】 本發明的樹脂沒有特別限制，可以列舉出熱固性樹脂、光固性樹脂等，可以使用丙烯酸樹脂；丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯聚合物、聚碳酸酯樹脂、

聚苯乙烯樹脂、聚酯樹脂、聚醯亞胺樹脂、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)樹脂、AS樹脂、矽樹脂、氟樹脂等。

【0072】 本發明所述的樹脂組合物中的固含量即經過表面處理的鈦酸鋇微粒粉末濃度只要是能夠分散在樹脂中的程度則沒有特別限定，優選為10~60重量%左右。如果樹脂組合物中的固含量小於10重量%，則用於下一步驟的生產率低，另外，如果大於60重量%，則有可能無法獲得樹脂組合物的流動性。

【0073】 本發明所述的經過表面處理的球狀鈦酸鋇微粒粉末、分散體和樹脂組合物中，在不損害本發明的效果的範圍內，可以適當含有上述樹脂中所不含的單體或低聚物、分散劑、聚合引發劑、抗靜電劑、折射率調節劑、抗氧化劑、紫外線吸收劑、光穩定劑、流平劑、消泡劑、無機填充劑、防腐劑、增塑劑、流動調整劑、增稠劑、pH調節劑、聚合引發劑等常規的各種添加劑。

【0074】 本發明所述的樹脂組合物的製造方法沒有特別限定，可以將經過表面處理的球狀鈦酸鋇微粒粉末或/和含有經過表面處理的球狀鈦酸鋇微粒粉末的分散體與樹脂混合進行製造。混合方法可以列舉出螺旋槳攪拌器、分散器、超聲波等。混合時間只要能夠充分攪拌混合即可，因此沒有特別限定，優選為1小時左右。樹脂組合物的粘度只要不會損害操作性的程度即可。

[實施例]

【0075】 以下示出本發明的實施例，但本發明並不限於此。

【0076】 [平均一次粒徑]

對於使用透射式電子顯微鏡(JEOL Ltd.製JEM-F200)觀察表面處理前和經過表面處理的球狀鈦酸鋇微粒粉末得到的照片(25000倍)，由約50個顆粒測量平均一次粒徑。此處，平均一次粒徑是指，對於各個顆粒，將與從照片求出的面積

同等面積的圓的直徑作為粒徑，將其相對於測定的全部顆粒進行平均得到的粒徑。另外，顆粒形狀由上述電子顯微鏡照片進行判斷。

【0077】 [圓形度]

顆粒粉末和分散顆粒的圓形度由通過上述電子顯微鏡照片測定的顆粒的 $(4\pi \times \text{面積}) / \text{周長}^2$ 表示。

【0078】 [平均分散粒徑和多分散指數]

平均分散粒徑如下獲得：使用動態光散射法(“FPAR-1000：Otsuka Electronics Co.,Ltd. 製”)對各分散體進行測定，採用累積量分析法(cumulant analysis method)得到平均分散粒徑。同時，採用長條圖分析法(histogram analysis method)，測定代表粒徑分佈的多分散指數。

【0079】 [分散體沉降試驗]

進行分散體沉降試驗作為分散穩定性的評價。將含有經過表面處理的球狀鈦酸鋁微粒粉末的分散體在25°C下保存，一個月後，目視觀察有無沉降，無沉降的分散體評價為○，發生沉降的分散體評價為×

【0080】 [比表面積和BET換算粒徑]

比表面積值由通過BET法測定的值(m^2/g)表示。另外，BET換算粒徑(nm)通過關係式： $6000 / (\text{BET比表面積} \times 5.13)$ 計算。應予說明，5.13為鈦酸鋁的密度(g/cm^3)。通過上述平均一次粒徑和上述BET換算粒徑計算出二者之比(平均一次粒徑/BET換算粒徑)。

【0081】 [顆粒密度]

顆粒密度使用顆粒密度測定裝置BELPYCNO(Microtrac Bell Co., Ltd. 製)進行測定。

【0082】 [分散體的折射率]

將各鈦酸鋁微粒粉末2g與2-甲氧基丙醇8g混合120分鐘，製成固含量20重量%的分散體。分散體的折射率使用折射率測定裝置阿貝折射計RX-7000α(Atago Co.，Ltd. 製)進行測定。

【0083】 [顆粒的折射率]

鈦酸鋁微粒粉末的折射率使用該微粒粉末的顆粒密度、分散體折射率和分散體中固含量的值，按照下式進行計算。在將分散體視為溶劑和填充劑(粉體)的複合體的情況下，分散體折射率 n 由以下式(1)求出。 $V1$ 為填充劑的體積分數， $n1$ 為填充劑的折射率， $V2$ 為溶劑的體積分數， $n2$ 為溶劑的折射率。即，填充劑的折射率可以由測定的折射率、以及分散體中各成分的體積分數求出。

$$n = V1 \times n1 + V2 \times n2 \dots (1)$$

【0084】 填充劑的折射率 $n1$ 為以下式(2)。由於分散體中的體積分數難以實際測量，因此由容易實際測量的各成分的重量分數 $w1$ (填充劑)、 $w2$ (溶劑)和密度 $d1$ (填充劑)、 $d2$ (溶劑)進行換算，分別為以下式(3)、(4)。將式(3)、式(4)代入式(2)，可以求出填充劑的折射率。

$$n1 = \frac{n - n2 \times V2}{V1} \dots (2)$$

$$V1 = \frac{\frac{w1}{d1}}{\frac{w1}{d1} + \frac{w2}{d2}} \dots (3)$$

$$V2 = \frac{\frac{w2}{d2}}{\frac{w1}{d1} + \frac{w2}{d2}} \dots (4)$$

【0085】 [分散體中固含量]

分散體中的固含量通過將鈦酸鋇分散體在馬弗爐中300°C下燒成1小時，由式(5)進行計算，以重量%表示。

$$\frac{\text{燒成後重量(g)}}{\text{燒成前重量(g)}} \times 100 \dots (5)$$

【0086】 [Sr/Ti的莫耳比]

Sr/Ti使用螢光X射線分析儀(Rigaku Corporation製ZSX PrimusII)進行測定。

【0087】 [總透光率和薄膜混濁度評價]

各塗膜的總透光率使用濁度計(NIPPON DENSHOKU INDUSTRIES Co.,Ltd.製NDH2000)進行測定。將在大氣中測定時所得的透光率作為100%進行評價，各塗膜的總透光率優選為90%以上。薄膜混濁度評價通過目視觀察各塗膜進行，無混濁的薄膜評價為○，有混濁的薄膜評價為×

【0088】 實施例1

將四氯化鈦水溶液混合在水中，使得Ti的莫耳濃度達到2.10mol/L，製成混合溶液，向該混合溶液中加入20wt%的氫氧化鋇水溶液，使得Sr/Ti莫耳比達到1.32，得到氫氧化鈦漿料，水洗。將所得的氫氧化鈦漿料放入預先溶解在反應容器內的氫氧化鋇水溶液中。此時氫氧化鋇水溶液的Sr/Ti莫耳比調整至2.0。另外，反應時的濃度以鈦酸鋇濃度計為0.28mol/L。然後，在260°C下持續攪拌8小時進行水熱反應。反應後冷卻至室溫，然後進行水洗、過濾、乾燥，得到鈦酸鋇微粒的白色粉末。

【0089】 所得的球狀鈦酸鋇微粒粉末是一次平均粒徑為22.12nm、圓形度為0.92的球狀顆粒，Sr/Ti為0.978，顆粒密度為4.71g/cc，BET比表面積為45.9m²/g，BET換算粒徑為25.5nm，平均一次粒徑/BET換算粒徑之比為0.87。另外，為了計

算顆粒折射率而調整的分散體的分散體中固含量為19.72重量%，分散體的折射率為1.440，計算出的顆粒折射率為2.196。

【0090】 作為分散的第一步驟，在200mL的螺口瓶中將由前一步驟獲得的球狀鈦酸鋇微粒粉末10.5g加入2-甲氧基乙醇59.5g中。添加100 $\mu\text{m}\phi$ 的 ZrO_2 珠(Nikkato Corporation製氧化鋇球YTZ系列)，使用塗料搖動器(paint shaker，Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.製)分散1小時後，將 ZrO_2 珠除去，得到固含量15重量%的分散體。

【0091】 接著，作為分散的第二步驟，準備新的螺口瓶，向含有由前一步驟獲得的球形鈦酸鋇微粒粉末的分散體和表面處理劑(BYK-Chemie製Disperbyk-180)中放入相對於球狀鈦酸鋇微粒粉末為10重量%的50 $\mu\text{m}\phi$ 的 ZrO_2 珠(Nikkato Corporation製氧化鋇球YTZ系列)，再次使用塗料搖動器(Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.製)分散4小時。除去 ZrO_2 珠，得到含有經過表面處理的球狀鈦酸鋇微粒粉末的分散體。

【0092】 使用高溫恆溫機在80°C下乾燥12小時，得到經過表面處理的球狀鈦酸鋇微粒粉末。

【0093】 表1示出表面處理前的球狀鈦酸鋇微粒粉末的各種特性，表2示出表面處理條件和經過表面處理的球狀鈦酸鋇微粒粉末的各種特性，表3示出分散體的各種特性和效果。

【0094】 [表1]

	種類	BET [m ² /g]	平均一 次粒徑 [nm]	BET 換 算粒徑 [nm]	平均一次粒 徑/BET 換 算粒徑之比	Sr/Ti [莫耳比]	顆粒折射率	顆粒密度 [g/cc]	圓形度
實施 例 1	鈦酸鋇	45.9	22.12	25.5	0.87	0.978	2.196	4.71	0.92
實施 例 2	鈦酸鋇	45.9	22.12	25.5	0.87	0.978	2.196	4.71	0.92
實施 例 3	鈦酸鋇	45.9	22.12	25.5	0.87	0.978	2.196	4.71	0.92
實施 例 4	鈦酸鋇	45.9	22.12	25.5	0.87	0.978	2.196	4.71	0.92
實施 例 5	鈦酸鋇	45.9	22.12	25.5	0.87	0.978	2.196	4.71	0.92
比較 例 1	鈦酸鋇	24.4	38.50	47.9	0.80	1.015	2.186	4.75	0.83
比較 例 2	鈦酸鋇	45.9	22.12	25.5	0.87	0.978	2.196	4.71	0.92
比較 例 3	鈦酸鋇	45.9	22.12	25.5	0.87	0.978	2.196	4.71	0.92
比較 例 4	鈦酸鋇	24.8	84.36	47.2	1.79	1.069	2.075	4.30	0.90

【0095】 [表2]

	表面處理條件				經過表面處理的球狀鈦酸鋁微粒粉末 的各種特性		
	分散劑特 性	型號	製造商	酸值 (mmol)	平均一次粒徑 [nm]	表面處理量 [重量%]	圓形度
實施 例 1	高分子分 散劑	Disperbyk-180	BYK- Chemie	94	22.08	10	0.88
實施 例 2	高分子分 散劑	Disparlon AQ- 380	楠本化成 (株)	15	22.92	10	0.88
實施 例 3	高分子分 散劑	Disperbyk-190	BYK- Chemie	10	22.66	20	0.91
實施 例 4	高分子分 散劑	Disparlon AQ- 380	楠本化成 (株)	15	22.27	20	0.90
實施 例 5	高分子分 散劑	Disperbyk-190	BYK- Chemie	10	21.21	10	0.94
比較 例 1	-	-	-	-	-	-	-
比較 例 2	高分子分 散劑	Disperbyk-180	BYK- Chemie	94	21.28	3	0.90
比較 例 3	高分子分 散劑	Disperbyk-180	BYK- Chemie	94	22.14	50	0.88
比較 例 4	高分子分 散劑	Disperbyk-190	BYK- Chemie	10	86.90	20	0.88

【0096】 [表3]

	分散體の各種特性								效果		
	分散溶劑	分散溶劑 SP 值 [(cal/cm ³) ^{1/2}]	平均分 散粒徑 [nm]	多分 散 指數	分散到達 度 (平均分散 粒徑/平均 一次粒徑)	分散 顆粒 的圓 形度	分散 體 的折 射率	分散體中 固含量 [重量%]	總透 光率 [%]	薄膜混濁 度評價 無混濁→ ○ 有混濁 →×	分散 體 沉降 試驗
實施例 1	2-甲氧基 乙醇	10.2	26.1	0.29	1.2	0.88	1.440	19.72	90.0	○	○
實施例 2	2-甲氧基 乙醇	10.2	38.5	0.25	1.7	0.88	1.440	19.72	91.0	○	○
實施例 3	PGMEA	9.4	44.0	0.16	1.9	0.91	1.440	19.72	90.5	○	○
實施例 4	MEK	9.3	31.2	0.22	1.4	0.90	1.440	19.72	90.8	○	○
實施例 5	MEK	9.3	30.1	0.28	1.4	0.94	1.440	19.72	90.7	○	○
比較例 1	2-甲氧基 乙醇	10.2	88.0	0.23	2.3	0.91	1.439	19.43	90.0	×	×
比較例 2	2-甲氧基 乙醇	10.2	60.2	0.28	2.8	0.90	1.440	19.72	90.0	×	×
比較例 3	2-甲氧基 乙醇	10.2	70.7	0.21	3.2	0.88	1.440	19.72	91.2	×	×
比較例 4	MEK	9.3	114.3	0.09	1.3	0.88	1.437	19.66	91.3	×	×

【0097】 實施例2~5

對表2所述的表面處理條件進行各種改變，除此之外採用與實施例1同樣的步驟，得到含有經過表面處理的球狀鈦酸鋇微粒粉末的分散體和經過表面處理的球狀鈦酸鋇微粒粉末。

【0098】 比較例1

使用鈦酸鋇微粒粉末(Sigma-Aldrich製Strontiumtitanate517011-50G，平均粒徑38.5nm)，作為分散的第一步驟，在30mL的樣品瓶中將上述鈦酸鋇微粒粉末2.25g添加到甲基溶纖劑12.75g中。向其中加入100 $\mu\text{m}\phi$ 的ZrO₂珠(Nikkato Corporation製氧化鋯球YTZ系列)，使用塗料搖動器(paint shaker，Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.製)分散1小時。

【0099】 接著，作為分散的第二步驟，準備新的樣品瓶，放入含有由前一步驟獲得的球形鈦酸鋇微粒粉末的分散體和50 $\mu\text{m}\phi$ 的ZrO₂珠(Nikkato Corporation製氧化鋯球YTZ系列)，再次使用塗料搖動器(Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd. 製)分散2小時，然後將ZrO₂珠除去，得到固含量15重量%的分散體，採用與實施例1同樣的步驟得到顆粒粉末。

【0100】 應予說明，為了計算顆粒折射率而調整的分散體的分散體中固含量為19.43重量%，分散體的折射率為1.439，計算出的顆粒折射率為2.186。

【0101】 比較例2、3

對表2所述的表面處理條件進行各種改變，除此之外採用與實施例1同樣的步驟，得到含有經過表面處理的球狀鈦酸鋇微粒粉末的分散體和經過表面處理的球狀鈦酸鋇微粒粉末。

【0102】 比較例4

加入氫氧化鋇水溶液和四氯化鈦水溶液，使得Sr與Ti的莫耳比達到1.6，進行中和反應，然後向反應容器中加入氫氧化鋇水溶液和上述所得的氫氧化鈦漿料，使得Sr和Ti的莫耳比達到1.5，然後在90°C下進行3小時反應，得到鈦酸鋇微粒的白色粉末。

【0103】 對表2所述的表面處理條件進行各種改變，除此之外採用與實施例1同樣的步驟，得到含有經過表面處理的球狀鈦酸鋇微粒粉末的分散體和經過表面處理的球狀鈦酸鋇微粒粉末。

【0104】 應予說明，為了計算顆粒折射率而調整的分散體的分散體中固含量為19.66重量%，分散體的折射率為1.437，計算出的顆粒折射率為2.075。

【0105】 接著，對總透光率和薄膜混濁度評價用塗膜的製作進行說明。

【0106】 在30mL樣品瓶中將由前一步驟所製備的分散體2g和混合樹脂(CN2283(SARTOMER製聚酯丙烯酸酯)/SR833(SARTOMER製三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯(tricyclodecane dimethanol diacrylate)))與光聚合引發劑(IGMRESINS製Omnirad380(苯基雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)氧化膦))3g混合，製成各鈦酸鋇微粒(固含量9%)的塗料液。使用RKPRINTCOATINSTRUMENTS製KHANDCOATER將上述塗料液以12μm的厚度塗布在PET薄膜(Toray Industries, Inc.製Lumirror)上，使用CCS INC.製區域照射器(UV固化用)進行固化，製作塗膜。

【0107】 表3所示，確認了使用實施例1~5所得的鈦酸鋇微粒粉末的塗膜沒有混濁，透明性優異。另外，還確認了分散體也未發生沉降，分散穩定性優異。
-產業上的可利用性-

【0108】 本發明所述的球狀鈦酸鋇微粒粉末是微細的球狀，因此可獲得透明的複合膜。另外，通過表面處理使該微粒的表面的溶劑親和性提高，因此能夠製作凝聚少、分散穩定性高的粉末、分散體和樹脂組合物，分散穩定性也很高。

進而，由於是顆粒缺陷少、高結晶度的球狀鈦酸鋇微粒粉末，因此分散穩定性提高，能夠得到不含沉降物的分散體。本發明所述的球狀鈦酸鋇微粒粉末可以根據目的控制平均粒徑，由於是球狀，因此容易提高複合中填充劑填充密度。因此，本發明的球狀鈦酸鋇系微粒粉末最適合於顯示器所用的增亮膜、XR(AR、MR、VR)玻璃等所用的衍射光學元件的樹脂組合物的、用於高折射率化的高折射率無機填充劑、或者能夠用於薄膜電晶體(TFT)等電子元件的高介電樹脂組合物的高介電無機填充劑。

【符號說明】無。

【生物材料寄存】無。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種球狀鈦酸鋇微粒粉末，其特徵在於，

所述球狀鈦酸鋇微粒粉末的平均一次粒徑為50nm以下，由5~30重量%的表面處理劑進行了表面處理。

【請求項2】 如請求項1所述的球狀鈦酸鋇微粒粉末，其特徵在於，所述表面處理劑為高分子分散劑。

【請求項3】 一種分散體，其特徵在於，

所述分散體含有如請求項1所述的球狀鈦酸鋇微粒粉末。

【請求項4】 一種樹脂組合物，其特徵在於，

所述樹脂組合物含有如請求項1所述的球狀鈦酸鋇微粒粉末。