



I808947

發明摘要

【發明名稱】

硫酸鋇粉體之製造方法及塗料組成物或油墨組成物

【中文】

本發明提供一種可容易且簡便地分散於樹脂或溶劑中之微細之硫酸鋇粉體。又，本發明亦提供一種使用該硫酸鋇粉體之樹脂組成物、塗料組成物、油墨組成物及樹脂成形體、以及用以獲得此種硫酸鋇粉體之製造方法。

本發明係一種硫酸鋇粉體，其係數量平均一次粒徑為 1~100 nm 者，且該粉體於表面具有有機化合物，該粉體之壓縮成形體與蒸餾水之接觸角為 10~170 度。

【英文】

無。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

硫酸鋇粉體之製造方法及塗料組成物或油墨組成物

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種硫酸鋇粉體及含其之樹脂組成物。

【先前技術】

【0002】 硫酸鋇粉體於各種用途中作為填料等而被廣泛利用。例如於無機顏料用途中，以耐熱性或表面平滑性、機械強度等之提高、白化、重量賦予等為目的而被用作樹脂組成物之填料，於光學膜用途中，以於膜延伸時形成空隙而提高反射率為目的而被用作液晶之反射膜之填料。關於此種硫酸鋇粉體，為了可於各種用途中充分地發揮所需之物性，而要求對樹脂之分散性優異。因此，於專利文獻 1 中，為了改善對樹脂之分散性，而研究了以有機添加物被覆硫酸鋇之方法。

【0003】 再者，本案申請人開發出了經特定金屬元素之氫氧化物、氧化物及／或磷酸鹽覆著之超微粒子硫酸鋇（參照專利文獻 2）。該超微粒子硫酸鋇係對水之分散性或對水性樹脂之親和性優異，於水性塗料或水性油墨組成物等各種用途中極其有用。

先前技術文獻

專利文獻

【0004】

專利文獻 1：日本特表 2003—523914 號公報

專利文獻 2：國際公開第 2007／069353 號

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0005】 如上所述，硫酸鋇粉體要求對樹脂之分散性優異。又，通常樹脂組成物成形（亦稱為成型）為化學纖維或膜狀等而使用，但對於含有對樹脂之分散性較低之填料之樹脂組成物而言，該填料於樹脂組成物中形成凝集粒子，而成為纖維之斷線或膜表面之凹凸之原因。就此方面而言，亦認為對於可用作填料之硫酸鋇粉體而言，對樹脂之分散性係非常重要之特性。進而，雖然認為對於提高耐熱性或表面平滑性、機械強度等或形成微細之空隙而言，較理想為硫酸鋇粉體之粒徑微細，但粉體變得越微細則凝集力變得越強，從而對樹脂之分散變得困難。

【0006】 此處，通常於利用例如塗料般之溶液系使填料分散之情形時，採用利用分散強度較強之使用介質之分散機進行長時間分散之方法。另一方面，於分散於樹脂中之情形時，通常將填料添加至經加熱熔融之樹脂中並進行混練，因此採用「於使用雙軸擠出機等之螺桿或輥之情況下進行分散」之方法。然而，該等分散機與使用介質之分散機相比分散強度較弱，故而使更微細之硫酸鋇粉體均勻地分散於樹脂中並不容易且困難。又，分散時間變長亦會使樹脂劣化。

【0007】 專利文獻 1 中所記載之硫酸鋇係為了改善對樹脂之分散性

而經有機添加物被覆者。然而，實施例中具體示出者僅為平均粒度 d_{50} 為 500~4900 nm 之粒徑較大之硫酸鋇，未對例如數量平均一次粒徑成為 100 nm 以下般之微細之硫酸鋇進行研究。於粉體之領域中，粒徑變得越微細則分散變得越困難係技術常識，因此有待努力違背該技術常識，而獲得雖為微細之粒徑但對樹脂之分散性亦優異之硫酸鋇粉體。

【0008】 專利文獻 2 中所記載之超微粒子硫酸鋇係對水之分散性或對水性樹脂之親和性優異，於水性塗料或水性油墨組成物等各種用途中極其有用。然而，有待努力使之即便對於溶劑或樹脂、其中尤其是非極性樹脂亦可發揮優異之分散性。

【0009】 本發明係鑒於上述現狀而成者，其目的在於提供一種可容易且簡便地分散於樹脂或溶劑中之微細之硫酸鋇粉體。本發明之另一目的在於提供一種使用該硫酸鋇粉體之樹脂組成物、塗料組成物、油墨組成物及樹脂成形體、以及用以獲得此種硫酸鋇粉體之製造方法。

[解決課題之技術手段]

【0010】 本發明人在對硫酸鋇粉體進行各種研究中發現，數量平均一次粒徑為 1~100 nm，並且於表面具有有機化合物且接觸角在特定範圍內之硫酸鋇粉體儘管為微細之粒徑，亦對於溶劑、或非極性樹脂等各種樹脂具有優異之分散性，於分散於溶劑或樹脂中時，即便無需較大之能量或長時間分散亦可容易且簡便地分散。此種硫酸鋇粉體例如可藉由包含添加步驟之製造方法而適宜獲得，該添加步驟係於數量平均一次粒徑為 1~100 nm 之硫酸鋇基材中添加特定之有機化合物。又，亦發現包含此種硫酸鋇粉體之樹脂組成物作為塗料組成物或油墨組成物尤其有用，想到可完美地解決

上述問題，從而完成了本發明。

【0011】 即，本發明係一種硫酸鋇粉體，其數量平均一次粒徑為 1~100 nm，且該粉體於表面具有有機化合物，該粉體之壓縮成形體與蒸餾水之接觸角為 10~170 度。

上述有機化合物較佳為包含碳數 4 以上之碳鏈及／或矽氧烷鏈。

【0012】 又，本發明亦係一種樹脂組成物，其包含上述硫酸鋇粉體、及樹脂。

上述樹脂較佳為選自由聚氯乙烯、聚乙烯樹脂、聚酯樹脂、聚醯胺樹脂及聚丙烯酸樹脂所組成之群中之至少一種熱塑性樹脂。

【0013】 又，本發明亦係一種塗料組成物或油墨組成物，其等使用上述樹脂組成物。即，亦係一種包含上述硫酸鋇粉體、及樹脂之塗料組成物或油墨組成物。

【0014】 又，本發明亦係一種樹脂成形體，其係使用上述樹脂組成物而成。

上述樹脂成形體較佳為其掃描式電子顯微鏡照片 1 mm² 視野中所存在之 10 μm 以上之硫酸鋇之凝集粒子之個數為 10 個以下。

【0015】 進而，本發明亦係一種硫酸鋇粉體之製造方法，其包括：添加步驟，其係於數量平均一次粒徑為 1~100 nm 之硫酸鋇基材中添加包含碳數 4 以上之碳鏈及／或矽氧烷鏈之有機化合物。

上述有機化合物之添加量較佳為相對於上述硫酸鋇基材 100 重量份為 2~20 重量份。

[發明之效果]

【0016】 本發明之硫酸鋇粉體係由上述構成而成，儘管為微細之粒徑，亦對於溶劑、或各種樹脂具有優異之分散性。因此，即便無需較大之能量或長時間分散，亦可容易且簡便地分散於溶劑或樹脂中，於工業上極其有利。又，由於粒徑微細，故而除了可有效地發揮耐熱性或表面平滑性、機械強度等各種物性以外，例如對於製作反射膜時之微細之空隙之形成亦發揮較大作用。進而，由於充分地抑制樹脂組成物中之凝集，故而可較佳地用作化學纖維或膜等中所使用之填料而不會成為纖維之斷線或膜表面之凹凸之原因，又，亦可形成透明性高之樹脂組成物。因此，本發明之硫酸鋇粉體作為樹脂組成物、溶劑系塗料、油墨等中所使用之填料尤其有用。

【圖式簡單說明】

【0017】

- 圖 1 係比較例 1 中所拍攝之掃描式電子顯微鏡照片。
- 圖 2 係實施例 1 中所拍攝之掃描式電子顯微鏡照片。
- 圖 3 係實施例 2 中所拍攝之掃描式電子顯微鏡照片。
- 圖 4 係實施例 3 中所拍攝之掃描式電子顯微鏡照片。
- 圖 5 係實施例 4 中所拍攝之掃描式電子顯微鏡照片。
- 圖 6 係實施例 5 中所拍攝之掃描式電子顯微鏡照片。
- 圖 7 係實施例 6 中所拍攝之掃描式電子顯微鏡照片。
- 圖 8 係實施例 7 中所拍攝之掃描式電子顯微鏡照片。
- 圖 9 係實施例 8 中所拍攝之掃描式電子顯微鏡照片。
- 圖 10 係實施例 9 中所拍攝之掃描式電子顯微鏡照片。

圖 11 係比較例 2 中所拍攝之掃描式電子顯微鏡照片。

圖 12 係比較例 3 中所拍攝之掃描式電子顯微鏡照片。

圖 13 係比較例 4 中所拍攝之掃描式電子顯微鏡照片。

圖 14 係比較例 5 中所拍攝之掃描式電子顯微鏡照片。

圖 15 係比較例 6 中所拍攝之掃描式電子顯微鏡照片。

【實施方式】

【0018】 以下，對本發明之較佳形態進行具體說明，本發明並非僅限定於以下之記載，可於不變更本發明之主旨之範圍內適當變更而應用。

【0019】 1.硫酸鋇粉體

本發明之硫酸鋇粉體其數量平均一次粒徑為 1~100 nm。藉由數量平均一次粒徑為 100 nm 以下，含有該硫酸鋇粉體之樹脂組成物成為透明性優異者。又，除了可有效地發揮耐熱性或表面平滑性、機械強度等各種物性以外，例如對於製作反射膜時之微細之空隙之形成亦有利。數量平均一次粒徑之上限較佳為 70 nm 以下，更佳為 50 nm 以下，進而較佳為 30 nm 以下。

於本說明書中，所謂數量平均一次粒徑意指根據電子顯微鏡照片而得之定方向徑之數量平均一次粒徑。具體而言，可藉由後述實施例中所記載之方法而求出。

【0020】 上述硫酸鋇粉體於表面具有有機化合物。所謂「於表面具有有機化合物」意指硫酸鋇粉體之表面之一部分以上經有機化合物所被覆。再者，有機化合物可為一種，亦可為兩種以上。

【0021】 上述有機化合物較佳為包含碳數 4 以上之碳鏈及／或矽氧

烷鏈。此處，所謂碳數 4 以上之碳鏈意指碳元素連續鍵結 4 個以上、即不經氧元素或氮元素等其他元素而鍵結者。藉此，對硫酸鋇粉體充分地賦予疏水性，充分地抑制於混練至溶劑或樹脂中時之凝集，故而對樹脂或溶劑之親和性提高，因此對溶劑或樹脂之分散性進一步提高。構成上述碳鏈之碳數較佳為 8 以上，更佳為 10 以上，進而較佳為 12 以上，尤佳為 14 以上，最佳為 16 以上。又，碳鏈之碳數之上限無特別限定，但就獲取容易性之觀點而言，較佳為 30 以下，更佳為 24 以下。

【0022】 作為碳鏈，可列舉烷基、烯基、炔基等，就進一步提高對溶劑或樹脂之分散性之觀點而言，較佳為烷基。又，碳鏈可為直鏈狀、分支鏈狀或環狀之任一種，較佳為直鏈狀或分支鏈狀。

【0023】 又，上述有機化合物較佳為具有 1 個以上之親水基。尤其於有機化合物具有碳數 4 以上之碳鏈之情形時，該有機化合物較佳為亦具有親水基。藉由具有親水基與疏水基（碳鏈），親水基於構成硫酸鋇粉體之硫酸鋇（硫酸鋇基材）之表面發生作用，且藉由疏水基而對樹脂或溶劑之親和性提高，故而可更充分地發揮本發明之作用效果。

【0024】 作為上述親水基，並無特別限定，例如較佳為羧基、矽烷醇基、磷酸基。再者，亦可具有兩種以上之親水基。

【0025】 作為具有碳數 4 以上之碳鏈之有機化合物，例如可列舉：醇、甘油、脂肪酸、矽烷偶合劑、磷酸酯等。其中，較佳為飽和脂肪酸、矽烷偶合劑或磷酸酯。作為飽和脂肪酸，例如可列舉：癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕櫚酸、硬脂酸、異硬脂酸等。作為矽烷偶合劑，例如可列舉：癸基三甲氧基矽烷、辛基三甲氧基矽烷等烷氧基矽烷。作為磷酸酯，例如

可列舉：異癸基酸性磷酸酯、月桂基酸性磷酸酯、異十三烷基酸性磷酸酯、硬脂基酸性磷酸酯、異硬脂基酸性磷酸酯等酸性磷酸酯等。

【0026】 於使用具有碳數 4 以上之碳鏈之有機化合物作為上述有機化合物之情形時，只要為不使性能降低之範圍，則亦可併用三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷、單甲醇胺、二乙醇胺、三甲醇胺等具有碳數 4 以下之碳鏈之有機化合物。

【0027】 於有機化合物具有矽氧烷鍵（Si—O—Si 鍵）之情形時，該有機化合物較佳為具有 2 個以上之〔—Si(R¹)₂—O—〕所表示之結構單元（R¹ 表示氫原子或甲基）之聚矽氧烷化合物。具體而言，例如較佳為二甲基聚矽氧油、甲基氫化聚矽氧油等。

【0028】 上述有機化合物之含量較佳為於本發明之硫酸鋇粉體中以碳換算計為 0.5 重量%以上。藉此，除了對溶劑或樹脂之親和性及分散性進一步提高以外，進一步暗示硫酸鋇粉體之表面之一部分以上經有機化合物所被覆。更佳為 0.6 重量%以上。其中，於使用具有碳數 4 以上之碳鏈之有機化合物之情形時，其含量較佳為以碳換算計為 1.2 重量%以上，更佳為 1.8 質量%以上。又，上限無特別限定，但就於併用硫酸鋇粉體與樹脂時充分地抑制樹脂之劣化或增黏之觀點而言，較佳為 10 重量%以下。更佳為 8 重量%以下，進而較佳為 6 重量%以下（均為碳換算量）。

於本說明書中，有機化合物之碳換算量可藉由後述實施例中所記載之方法而求出。

【0029】 於本發明中，即便上述硫酸鋇粉體為經無機化合物所被覆者，亦根據無機化合物之被覆量不同而存在發揮效果之情形。因此，硫酸

鋇粉體於表面具有有機化合物與無機化合物兩者之形態亦包含於本發明之硫酸鋇粉體中。

作為被覆硫酸鋇粉體之無機化合物，可列舉：氧化鋁、氫氧化鋁、氧化鋅、氧化矽、含水氧化鋁、含水氧化矽等。

【0030】 關於上述硫酸鋇粉體，該粉體之壓縮成形體與蒸餾水之接觸角為 10~170 度。若接觸角在該範圍內，則成為對溶劑或樹脂之分散性優異者。接觸角之下限較佳為 20 度以上，更佳為 25 度以上，進而較佳為 50 度以上，尤佳為 90 度以上。

於本說明書中，上述接觸角可藉由後述實施例中所記載之方法而求出。

【0031】 上述硫酸鋇粉體較佳為白度 W 值為 85 以上且 100 以下。白度 W 值越高則越白，若 W 值較低則表示著色，但若 W 值在該範圍內，則可獲得透明感更高，於上色時色調鮮豔之樹脂組成物，故而較佳。作為 W 值，更佳為 90 以上，進而較佳為 95 以上，尤佳為 97 以上，最佳為 97.5 以上。

於本說明書中，白度 W 值可藉由後述實施例中所記載之方法而求出。

【0032】 上述硫酸鋇粉體較佳為容積比重為 0.6 g/cm³ 以下。藉此，進一步發揮本發明之效果，即儘管為微細之粒徑亦對於溶劑或樹脂具有優異之分散性。更佳為 0.5 g/cm³ 以下，進而較佳為 0.4 g/cm³ 以下。

於本說明書中，容積比重可藉由後述實施例中所記載之方法而求出。

【0033】 於上述硫酸鋇粉體中，若存在鐵成分（Fe 成分）則著色，故而就提高透明性之觀點而言，較佳為鐵成分之含量較少。又，由於鐵成分具有磁性或導電性，故而於將樹脂組成物用於電子材料用途之情形時，

亦較佳為鐵成分之含量較少。具體而言，鐵成分之含量以鐵元素（Fe）計較佳為 100 ppm 以下。更佳為 50 ppm 以下，進而較佳為 20 ppm 以下，尤佳為 10 ppm 以下。

於本說明書中，鐵成分之含量可藉由後述實施例中所記載之方法而求出。

【0034】 2.硫酸鋇粉體之製造方法

本發明之硫酸鋇粉體之製造方法包括：添加步驟，其係於數量平均一次粒徑為 1~100 nm 之硫酸鋇基材中，添加含有碳數 4 以上之碳鏈及／或矽氧烷鏈之有機化合物。藉此，可較佳地製造上述本發明之硫酸鋇粉體。即，上述製造方法作為製造本發明之硫酸鋇粉體之方法較佳。再者，亦可進而包括通常之粉體之製造中所採用之一個或兩個步以上之其他步驟。

【0035】 <添加步驟>

添加步驟係於數量平均一次粒徑為 1~100 nm 之硫酸鋇基材中添加有機化合物之步驟。可分別使用一種或兩種以上硫酸鋇基材或有機化合物、視需要而使用之其他成分等各原料。

【0036】 上述硫酸鋇基材可藉由合成而製作，或不限於合成，亦可藉由利用珠磨機等粉碎機進行粉碎而獲得。此外，亦可將市售品（BARIFINE（註冊商標）BF-1、BF-10、BF-20、BF-40：均為堺化學工業公司製造）用作上述硫酸鋇基材。於進行合成之情形時，可藉由鋇源（例如氫氧化鋇、硫化鋇、氯化鋇、硝酸鋇等）、與硫酸源（硫酸、硫酸鈉、硫酸銨等）之反應而進行合成，具體而言，較佳地採用國際公開第 2007/069353 號〔0024〕中所記載之方法。

【0037】 上述硫酸鋇基材之形狀並無特別限定，較佳為球狀、立方狀、或縱橫比為 2 以下。

上述硫酸鋇基材之數量平均一次粒徑只要為 1~100 nm 即可，較佳為 70 nm 以下，更佳為 50 nm 以下，進而較佳為 30 nm 以下。就粒徑越小則透明性或樹脂成形體等之平滑性變得越高之方面而言較佳。

【0038】 上述添加步驟可為於含有硫酸鋇基材之漿料中添加有機化合物之步驟（藉由濕式法進行之添加步驟）、或於乾燥之硫酸鋇基材中添加有機化合物之步驟（藉由乾式法進行之添加步驟）之任一者，但由於粉體有在乾燥時形成較強凝集之傾向，故而較佳為前者之藉由濕式法進行之添加步驟。

以下，對藉由濕式法進行之添加步驟進行詳細說明，但於採用藉由乾式法進行之添加步驟之情形時，較佳為於乾燥之硫酸鋇基材中添加有機化合物後，於有機化合物之存在下進行乾式粉碎，藉此，可獲得對於溶劑或樹脂親和性較高之硫酸鋇粉體。

【0039】 上述漿料較佳為使硫酸鋇基材分散於液體介質中之狀態者。作為液體介質，並無特別限定，可使用水或有機溶劑（例如醇類、聚矽氧油類、二醇類）。其中，較佳為水。即，上述漿料較佳為水漿料。於該情形時，上述添加步驟例如較佳為於將鋇源之水溶液與硫酸源之水溶液混合而獲得漿料後，在不進行乾燥之情況下添加有機化合物之步驟。藉此，可獲得對於溶劑或樹脂具有更高之親和性之硫酸鋇粉體。

【0040】 較佳為於製作上述漿料後，於添加有機化合物之前，藉由珠磨機等分散機充分地進行分散。又，亦較佳為於有機化合物之添加中途或

添加後藉由珠磨機等分散機進行分散。為了改善漿料中之硫酸鋇之分散，可使用一般之分散劑。

【0041】 關於上述添加步驟中所使用之有機化合物，如上文所述。有機化合物之添加量較佳為相對於硫酸鋇基材 100 重量份為 2~20 重量份。若為 2 重量份以上，則對溶劑或樹脂之親和性提高，而更充分地抑制凝集粒子之產生。若為 20 重量份以下，則可於將所獲得之硫酸鋇粉體與樹脂併用時充分地抑制樹脂之劣化或增黏。下限更佳為 4 重量份以上，進而較佳為 6 重量份以上，又，上限更佳為 15 重量份以下。

【0042】 於添加有機化合物時，上述漿料之溫度只要為有機化合物溶解或分散於溶劑中之溫度條件即可，較佳為 40~100°C。藉由在處於該溫度範圍之漿料中添加有機化合物，有機化合物於漿料中充分地溶解或分散，有機化合物之反應效率提高，因此更充分地發揮所獲得之硫酸鋇粉體之作用效果。漿料溫度更佳為 50~100°C。

【0043】 又，於併用有機化合物與無機化合物作為用以被覆硫酸鋇基材之材料之情形時，可將預先混合有機化合物與無機化合物而獲得之混合物添加至硫酸鋇基材中，亦可將有機化合物與無機化合物依序添加至硫酸鋇基材中。於依序添加之情形時，可將任一者先添加至硫酸鋇基材中。

作為為了被覆硫酸鋇基材而添加之無機化合物，可列舉：鋁酸鈉、矽酸鈉、氯化鋅、硫酸鋅等。

【0044】 <熟化步驟>

較佳為於上述添加步驟（較佳為藉由濕式法進行之添加步驟）後進行熟化步驟。藉此，硫酸鋇基材之表面經有機化合物更充分地被覆，故而對

溶劑或樹脂之分散性進一步提高。熟化步驟並無特別限定，例如較佳為於40~150℃下保持0.1~10小時。

【0045】 <乾燥、粉碎步驟>

亦可於上述添加步驟後（進行熟化步驟之情形於下文敘述）視需要進行清洗步驟，但較佳為其後進行乾燥步驟及／或粉碎步驟。乾燥之方法或條件等並無特別限定，可列舉利用藉由蒸氣、電機、氣體、紅外線等進行之加熱、真空減壓等之乾燥方法。粉碎之方法或條件亦無特別限定。於粉碎步驟中，只要可將乾燥時之凝集鬆散即可，可利用氣流式粉碎機等進行粉碎。

【0046】 3.樹脂組成物

本發明之樹脂組成物含有上述本發明之硫酸鋇粉體、及樹脂。樹脂組成物亦可進而含有其他成分，各含有成分可分別使用一種或兩種以上。

【0047】 上述樹脂只要根據用途等而適當設定即可，並無特別限定，例如就絕緣性觀點而言，較佳為非極性樹脂。其中，較佳為熱塑性樹脂，尤佳為選自由聚氯乙烯、聚乙烯樹脂、聚酯樹脂、聚醯胺樹脂及聚丙烯酸樹脂所組成之群中之至少一種熱塑性樹脂。

【0048】 於上述樹脂組成物中，硫酸鋇粉體與樹脂之質量比只要根據用途等而適當設定即可，並無特別限定，例如較佳為相對於樹脂 100 重量份，硫酸鋇粉體為 1~50 重量份。藉此，硫酸鋇粉體與樹脂之親和性進一步提高。更佳為 10 重量份以上，又，更佳為 40 重量份以下。

【0049】 上述樹脂組成物可藉由利用通常之方法將硫酸鋇粉體、樹脂、及視需要進而含有之其他成分混合或混練而製備。

【0050】 上述樹脂組成物係硫酸鋇粉體經均勻地分散者，故而不僅透明性或穩定性優異，並且耐熱性或表面平滑性、機械強度等亦優異。因此，作為顏料而有用，較佳地用於塗料或油墨用途。又，上述樹脂組成物作為反射膜等膜之材料亦較佳。

【0051】 4.塗料組成物、油墨組成物

本發明之塗料組成物及油墨組成物含有上述本發明之硫酸鋇粉體、及樹脂。亦可視需要進而含有其他成分，可分別使用一種或兩種以上各含有成分。此處所使用之樹脂與上述本發明之樹脂組成物中可較佳地使用之樹脂相同。

【0052】 上述塗料組成物及油墨組成物亦可根據目的、用途進而包含必需之各種添加劑。作為添加劑，並無特別限定，作為較佳地用於塗料組成物中之添加劑，例如可列舉：分散劑、濕潤劑、整平劑、觸變性賦予劑、增黏劑、防流掛劑、防黴劑、紫外線吸收劑、成膜助劑、有機溶劑、硫酸鋇粉體以外之有機或無機顏料等。作為較佳地用於油墨組成物中之添加劑，例如可列舉：防腐劑、防黴劑、pH調整劑、防銹劑、界面活性劑、有機溶劑、硫酸鋇粉體以外之有機或無機顏料等。

【0053】 上述塗料組成物及油墨組成物可藉由利用通常之方法將硫酸鋇粉體、樹脂、及視需要進而包含之其他成分混合或混練而製備。

【0054】 5.樹脂成形體

本發明之樹脂成形體係使用上述本發明之樹脂組成物而成者。即，係上述樹脂組成物之成形體。因此，透明性或耐熱性、表面平滑性、機械強度等亦優異，於各種用途中較佳地使用。樹脂成形體之形狀並無特別限定，

除了片狀、薄膜狀、膜狀以外，可列舉繩狀、板狀、棒狀、顆粒狀、管狀等其他形狀。又，作為樹脂成形體，具體而言，例如可列舉各種膜、化學纖維等。

【0055】 關於上述樹脂成形體，其掃描式電子顯微鏡照片 1 mm^2 視野中所存在之 $10 \text{ }\mu\text{m}$ 以上之硫酸鋇之凝集粒子之個數為 10 個以下。作為樹脂成形體之材料之硫酸鋇粉體雖然數量平均一次粒徑為 $1\sim 100 \text{ nm}$ 而小於可見光之波長，但該尺寸之粒子存在於對樹脂之分散步驟中一部分成為凝集粒子之情況。於該情形時， $10 \text{ }\mu\text{m}$ 以上之凝集粒子存在於成型（成形）為膜時產生凹凸之情況，此外於成型膜厚為 $10 \text{ }\mu\text{m}$ 左右之膜之情形時，因存在膜厚以上之較大粒子，故而成型變得困難。於成型為纖維之情形時，亦存在導致斷線之情況。又，大於可見光之波長之凝集粒子有時會將可見光散射而使透明性降低，但只要硫酸鋇粉體較可見光之波長更微細地分散，則透明性提高。雖然與可見光之波長存在差，但就該等觀點而言，上述樹脂成形體中之 $10 \text{ }\mu\text{m}$ 以上之凝集粒子之個數越少越佳。因此，上述 $10 \text{ }\mu\text{m}$ 以上之凝集粒子之個數宜為 10 個以下。 $10 \text{ }\mu\text{m}$ 以上之凝集粒子之個數較佳為 6 個以下，更佳為 5 個以下，進而較佳為 3 個以下，尤佳為 0 個。

於本說明書中，上述 $10 \text{ }\mu\text{m}$ 以上之凝集粒子之個數可藉由後述實施例中所記載之方法而求出。

實施例

【0056】 為了詳細地說明本發明，以下列舉實施例，但本發明並非僅限定於該等實施例。再者，將各種物性等之評價、測定條件記載於下。

【0057】 1) 數量平均一次粒徑

利用隨機地改變視野而拍攝之倍率 10 萬倍之穿透式電子顯微鏡照片（日本電子股份有限公司製造，JEM-2100）測定 300 個定方向之一次粒徑，根據其測定值算出平均值。將該平均值設為數量平均一次粒徑。

【0058】 2) 接觸角

將測定對象之樣品(粉體)7.5 g 放入至外徑 44 mm、內徑 40 mm 且 5 mm 高之鋁環中，利用前川試驗機製作所公司製造之錠劑成型壓縮機(型號 BRE-33)以 120 MPa 之壓力進行成形，製作試片（壓縮成形體）。將該試片放置於水平之台上，滴加 0.2 g 蒸餾水，於滴加 5 秒鐘以內利用數位相機進行拍攝。作出試片與蒸餾水之切線，利用分度器測定其角度。其中，於在滴加後蒸餾水浸透至試片中而毫無拍攝時間之情形、或雖可拍攝但蒸餾水亦於滴加後 5 秒鐘以內浸透至試片中之情形時，判斷樣品為親水性，不進行測定。

【0059】 3) 有機化合物之碳換算量（碳量）

利用固體碳分析裝置 EMIA-110（堀場製作所公司製造）進行分析。

【0060】 4) 容積比重

藉由依據 JIS K5101 第 12 部第 1 節之顏料試驗方法之表觀密度之靜置法的方法進行測定。

【0061】 5) 鐵之含量

利用 500°C 之電爐將測定對象之樣品 5 g 加熱 60 分鐘，去除有機物成分(有機化合物等)。將加熱後之樣品之總量放入至加入有 2 重量%鹽酸 100 ml 之燒杯中，攪拌 60 分鐘而使 Fe 成分溶解。其後，利用 5C 濾紙進行過濾，利用 SII NanoTechnology 股份有限公司製造之 ICP 發光分析裝置（型

號 SPS3520) 對所獲得之濾液中之鐵 (Fe) 進行定量。

【0062】 6) 粉體色 (白度 W 值)

將測定對象之樣品(粉體)7.5 g 放入至外徑 44 mm、內徑 40 mm 且 5 mm 高之鋁環中,利用前川試驗機製作所公司製造之錠劑成型壓縮機(型號 BRE-33)以 120 MPa 之壓力進行成形,製作試片。對於所獲得之試片,藉由日本電色工業公司製造之粉體顏色測定器(型號 SPECTRO COLOR METER SE-6000)進行分析,並根據下述式(1)算出。

$$W = 100 - \{ (100 - L)^2 + (a^2 + b^2) \}^{1/2} \quad (1)$$

式中, L、a、b 分別為 Hunter 表色系統之亮度、彩度、色相。

【0063】 7) 10 μm 以上之凝集粒子 (稱為「10 μm 粒子」) 之個數

於使用 Laboplastomill (東洋精機製作所公司製造) 之情況下,相對於聚乙烯樹脂 (Japan polyethylene 公司製造, NOVATEC HB420R) 100 重量份添加 20 重量份之樣品 (硫酸鋇粉體) 後,以溫度 200°C、轉速 50 rpm、10 分鐘之條件進行混練,藉此進行分散。其後,視需要利用旋轉式切片機 RM2265 (Leica 公司製造) 使所獲得之分散物 (樹脂組成物) 之表面平滑後,利用掃描式電子顯微鏡 (日本電子股份有限公司製造, JSM-6510A) 進行觀察,對掃描式電子顯微鏡照片 1 mm² 之範圍之視野中所存在之 10 μm 以上之凝集粒子之個數進行計數。

【0064】 8) 分光穿透率

於使用兩輓 (KANSAI ROLL 股份有限公司製造, φ8×20 吋 Test roll) 之情況下,相對於氯乙烯樹脂 (SHIN DAI-ICHI VINYL 股份有限公司製造, ZEST1000Z) 100 重量份添加 20 重量份之樣品 (硫酸鋇粉體) 後,以

溫度 167°C、6 分鐘、將 2 根輥之轉速分別設為 22 與 18 rpm 之條件進行混練，藉此進行分散。藉由 160°C 之加壓將所獲得之分散物（樹脂組成物）調整為厚度 0.5 mm 後，利用紫外可見近紅外分光光度計 V-770（日本分光公司製造）測定 550 nm 下之穿透率。

【0065】 製備例 1（硫酸鋇漿料之製備）

將吸入口徑 40 mm、吐出口徑 25 mm、內容積 850 mL、葉輪轉速 2380 rpm 之瓦爾曼泵用作反應器，於該泵中以 700 L/h 之一定流量吸入濃度 110 g/L（1.1 mol/L）、溫度 30°C 之硫酸水溶液，並且以 1180 L/h 之一定流量吸入 120 g/L（0.71 mol/L）、溫度 50°C 之硫化鋇水溶液，藉此進行反應，於 70°C 熟化 3 小時，獲得固形物成分為 100 g/L 之硫酸鋇漿料。

針對將該漿料過濾、水洗、乾燥而獲得之硫酸鋇（硫酸鋇基材），利用上述方法對定方向徑之數量平均一次粒徑進行測定，結果為 50 nm。

【0066】 比較例 1

將製備例 1 中所獲得之硫酸鋇漿料 1 L 調整為 30°C 而熟化 30 分鐘。利用 5C 濾紙進行過濾後以離子交換水進行水洗，於 100°C 之箱型恆溫槽內進行乾燥。藉由氣流式粉碎機（NISSHIN ENGINEERING 公司製造，SJ-500）將乾燥後之樣品壓碎，藉此獲得硫酸鋇粉體（C1）。

【0067】 實施例 1

將製備例 1 中所獲得之硫酸鋇漿料 1 L 升溫至 80°C，添加 4.0 g 硬脂酸並熟化 30 分鐘。利用 5C 濾紙進行過濾後以離子交換水進行水洗，於 100°C 之箱型恆溫槽內進行乾燥。藉由氣流式粉碎機（NISSHIN ENGINEERING 公司製造，SJ-500）將乾燥後之樣品壓碎，藉此獲得硫酸鋇粉體（1）。

【0068】 實施例 2

除了使用 10.0 g 硬脂酸以外，以與實施例 1 相同之方式獲得硫酸鋇粉體 (2)。

【0069】 實施例 3

除了添加 4.0 g 硬脂酸鈉代替硬脂酸並熟化 30 分鐘以外，以與實施例 1 相同之方式獲得硫酸鋇粉體 (3)。

【0070】 實施例 4

除了使用癸基三甲氧基矽烷代替硬脂酸以外，以與實施例 1 相同之方式獲得硫酸鋇粉體 (4)。

【0071】 實施例 5

除了使用異硬脂基酸性磷酸酯 (SC 有機化學公司製造, Phoslex A-180L) 代替硬脂酸以外，以與實施例 1 相同之方式獲得硫酸鋇粉體 (5)。

【0072】 實施例 6

除了使用甲基氫化聚矽氧(信越化學工業公司製造, Shin-Etsu Silicone KF-99) 代替硬脂酸以外，以與實施例 1 相同之方式獲得硫酸鋇粉體 (6)。

【0073】 實施例 7

除了使用二甲基聚矽氧(信越化學工業公司製造, Shin-Etsu Silicone KF-96) 代替硬脂酸以外，以與實施例 1 相同之方式獲得硫酸鋇粉體 (7)。

【0074】 實施例 8

除了於將漿料升溫至 80°C 之前添加 2.5 g 二乙醇胺並攪拌 10 分鐘以及將硬脂酸之添加量設為 5.0 g 以外，以與實施例 1 相同之方式獲得硫酸鋇粉體 (8)。

【0075】 實施例 9

將製備例 1 中所獲得之硫酸鋇漿料 1 L 升溫至 45°C，並添加以 Al_2O_3 計相當於 0.5 g 量之鋁酸鈉。攪拌 10 分鐘後，利用稀硫酸歷時 10 分鐘中和至 pH 值 8.5 後熟化 30 分鐘。將漿料升溫至 80°C 並添加 5.0 g 硬脂酸而熟化 30 分鐘。以後之操作係設為與實施例 1 相同，獲得硫酸鋇粉體 (9)。

【0076】 比較例 2

將 Baryace (註冊商標) B-55 (堺化學工業公司製造) 設為比較例 2。Baryace B-55 之數量平均一次粒徑為 500 nm。

【0077】 比較例 3

將 Baryace (註冊商標) B-30 (堺化學工業公司製造) 設為比較例 3。Baryace B-30 之數量平均一次粒徑為 200 nm。

【0078】 比較例 4

除了使用聚乙二醇 2000 (和光純藥工業公司製造) 代替硬脂酸以外，以與實施例 1 相同之方式獲得硫酸鋇粉體 (C4)。

【0079】 比較例 5

將製備例 1 中所獲得之硫酸鋇漿料 1 L 升溫至 70°C，以純水 100 mL 將以 SiO_2 計相當於 4 g 量之 3 號矽酸鈉稀釋，並以 20 分鐘滴加，其次以純水 100 mL 將以 Al_2O_3 計相當於 2 g 量之鋁酸鈉稀釋，並以 20 分鐘滴加。攪拌 10 分鐘後，利用稀硫酸歷時 30 分鐘中和至 pH 值 8 後攪拌 10 分鐘。將所獲得之漿料過濾，並充分地水洗後進行乾燥，獲得乾燥碎片，粗粉碎之後，利用氣流式粉碎機進行壓碎，藉此獲得硫酸鋇粉體 (C5)。

【0080】 比較例 6

除了使用 1-羥基乙烷-1,1-二膦酸（一水合物）（Kishida Chemical 公司製造）5.0 g 代替硬脂酸 4.0 g 以外，以與實施例 1 相同之方式獲得硫酸鋇粉體（C6）。

【0081】 針對上述實施例及比較例中所獲得之各粉體，評價各種物性。將結果示於表 1。再者，將上述「7）10 μm 以上之凝集粒子之個數」中所拍攝之掃描式電子顯微鏡照片示於圖 1~15。

【0082】

[表 1]

	有機化合物	製造時添加量	數量平均一次粒徑	接觸角	10 μm 粒子	粉體顏色				碳量	Fe 含量	容積比重	分光穿透率
		重量份*1	nm	度	個/1 mm ²	L	a	b	W	重量 %	ppm	g/cm ³	%
比較例 1	無	0	50	※2	18	97.5	-1.0	2.4	96.4	0.0	5	0.3	0.4
實施例 1	硬脂酸	4	50	134	0	98.0	-0.9	2.5	96.7	2.6	7	0.32	5.6
實施例 2	硬脂酸	10	50	146	1	98.0	-0.9	2.6	96.6	5.9	8	—	—
實施例 3	硬脂酸鈉	4	50	151	0	97.8	-1.1	2.6	96.5	2.4	6	—	—
實施例 4	癸基三甲氧基矽烷	4	50	93	0	97.6	-0.8	1.7	97.0	1.8	9	—	—
實施例 5	異硬脂基酸性磷酸酯 A-180L	4	50	89	5	97.5	-0.9	2.0	96.7	2.7	10	—	—
實施例 6	甲基氫化聚矽氧	4	50	131	2	98.2	-0.8	2.3	97.0	0.6	8	—	—
實施例 7	二甲基聚矽氧	4	50	28	6	97.8	-1.0	2.2	96.7	1.2	9	—	—
實施例 8	二乙醇胺	2.5	50	134	0	97.4	-0.6	1.2	97.1	4.8	7	—	—
	硬脂酸	5											
實施例 9	Al ₂ O ₃	0.5	50	137	5	96.8	-0.4	1.6	96.4	3.8	9	—	—
	硬脂酸	5											
比較例 2	Baryace B-55	無	500	※2	0	99.0	-0.3	1.3	98.4	0.0	2	—	0.2
比較例 3	Baryace B-30	無	200	※2	0	96.9	-1.1	1.2	96.5	0.0	9	—	—
比較例 4	聚乙二醇 2000	4	50	※2	61	96.4	-1.5	3.9	94.5	0.4	11	—	—
比較例 5	SiO ₂	4	50	※2	58	95.3	-1.4	2.5	94.5	0.0	12	—	—
	Al ₂ O ₃	2											
比較例 6	1-羥基乙烷-1,1 二磷酸 (一水合物)	5	50	※2	13	96.0	-2.2	4.1	93.9	0.1	8	—	—

※1：意指相對於硫酸鋇基材 100 重量份之有機化合物之添加量（重量份）。

※2：表示已浸透而無法測定接觸角。

【0083】 根據上述實施例及比較例確認到以下事項。

若將實施例 1~9 中所獲得之硫酸鋇粉體（1）~（9）與比較例 1、4

~6 中所獲得之硫酸鋇粉體 (C1)、(C4) ~ (C6) 進行比較，則硫酸鋇粉體 (1) ~ (9) 均係數量平均一次粒徑為 1~100 nm，且於表面具有有機化合物，接觸角為 10~170 度，相對於此，硫酸鋇粉體 (C1)、(C4) ~ (C6) 雖然數量平均一次粒徑與硫酸鋇粉體 (1) ~ (9) 幾乎在同等範圍內，但就無法測定接觸角 (由於已浸透) 方面而言與硫酸鋇粉體 (1) ~ (9) 不同。硫酸鋇粉體 (C1) 就於表面不具有有機化合物之方面而言亦與硫酸鋇粉體 (1) ~ (9) 不同。於該差異下，若將藉由在製成樹脂成形體時所看到之 10 μm 以上之凝集粒子之個數而評價對樹脂之分散性之結果進行對比，則硫酸鋇粉體 (1) ~ (9) 之情況下該個數為 6 個以下，相對於此，硫酸鋇粉體 (C1)、(C4) ~ (C6) 之情況下為 13 個以上，其差明顯較大。又，就分光穿透率而言，樹脂之透明性變高這一情況亦顯示分散性。故而知，對於儘管為微細之硫酸鋇粉體亦可容易且簡便地分散於樹脂或溶劑中之效果之發揮而言，於表面具有有機化合物且該粉體之壓縮成形體與蒸餾水之接觸角為 10~170 度之特徵具有重要意義。

再者，比較例 2、3 係使用數量平均一次粒徑為 200 nm 以上之粒徑相對較大之硫酸鋇粉體之例。可知此種硫酸鋇粉體係對樹脂 (及溶劑) 之分散性良好 (參照圖 11、12)，故而本發明之微細之硫酸鋇粉體所欲解決之課題 (對樹脂或溶劑之分散性) 係原本之前提而並未成為課題。

【符號說明】

無。

申請專利範圍

1. 一種塗料組成物或油墨組成物，其含有數量平均一次粒徑為 1~100 nm，容積比重為 0.6 g/cm³ 以下之硫酸鋇粉體與選自由聚氯乙炔、聚乙烯樹脂、聚酯樹脂、聚醯胺樹脂及聚丙烯酸樹脂所組成之群中之至少一種熱塑性樹脂，且

該粉體於表面具有：具有碳數 4 以上之碳鏈之醇、具有碳數 4 以上之碳鏈之甘油、具有碳數 4 以上之碳鏈之脂肪酸、具有碳數 4 以上之碳鏈之矽烷偶合劑、具有碳數 4 以上之碳鏈之磷酸酯、具有矽氧烷鏈之化合物之任一有機化合物，

該粉體之壓縮成形體與蒸餾水之接觸角為 10~170 度。

2. 一種樹脂成形體，其係使用申請專利範圍第 1 項之塗料組成物或油墨組成物而成。
3. 如申請專利範圍第 2 項之樹脂成形體，其中，上述樹脂成形體其掃描式電子顯微鏡照片 1 mm² 視野中所存在之 10 μm 以上之硫酸鋇之凝集粒子之個數為 10 個以下。
4. 一種硫酸鋇粉體之製造方法，其包含下述添加步驟，即：

於含有數量平均一次粒徑為 1~100 nm 且 40~100°C 之硫酸鋇基材的漿料中添加具有碳數 4 以上之碳鏈之醇、具有碳數 4 以上之碳鏈之甘油、具有碳數 4 以上之碳鏈之脂肪酸、具有碳數 4 以上之碳鏈之矽烷偶合劑、具有碳數 4 以上之碳鏈之磷酸酯、具有矽氧烷鏈之化合物之任一有機化合物。

5. 如申請專利範圍第 4 項之硫酸鋇粉體之製造方法，其中，上述有機化

合物之添加量相對於上述硫酸鋇基材 100 重量份為 2~20 重量份。

圖式

比較例1

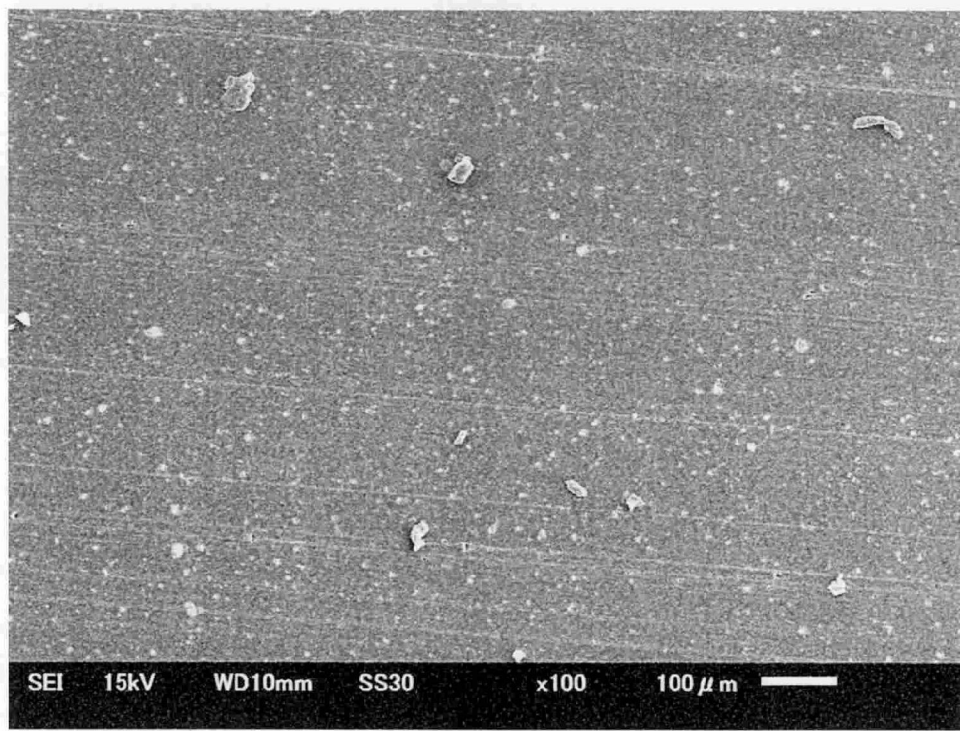


圖1

實施例1

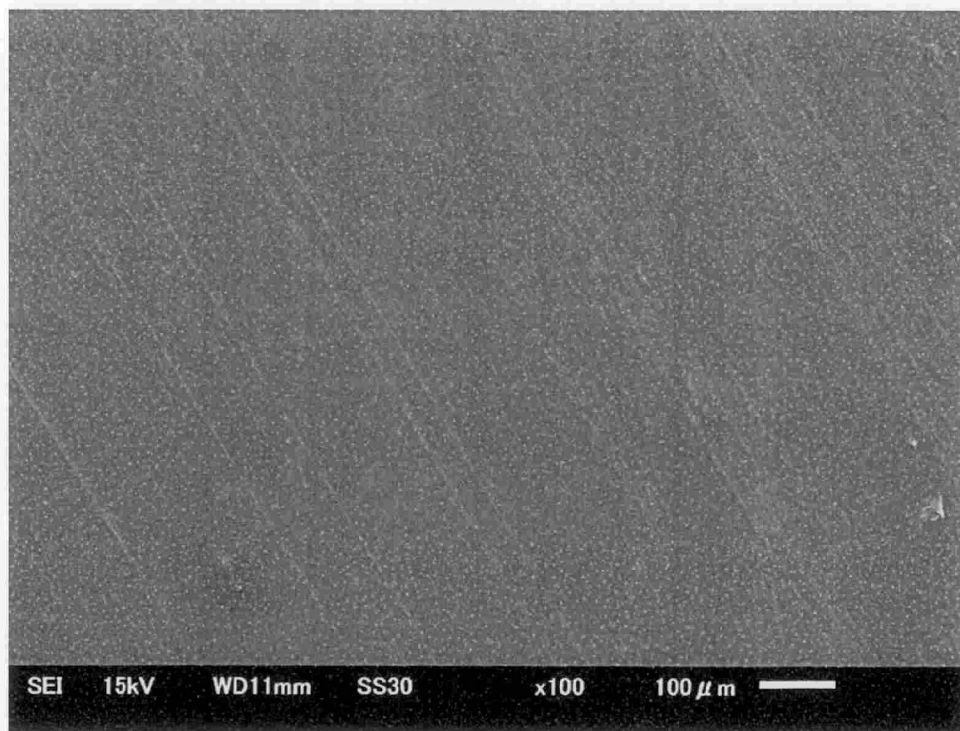


圖2

實施例2

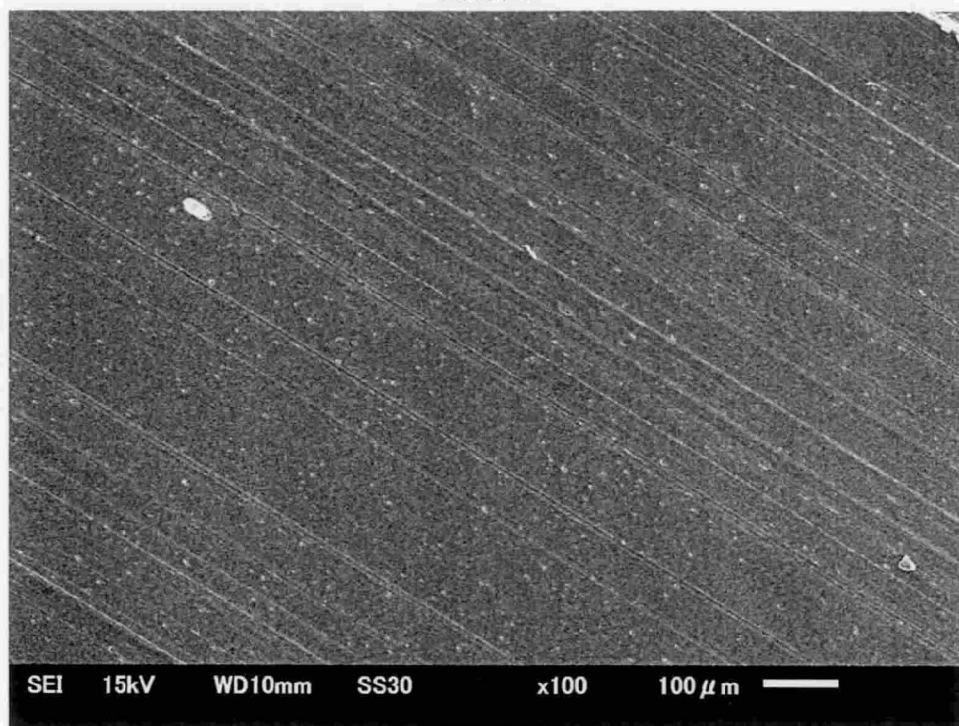


圖3

實施例3

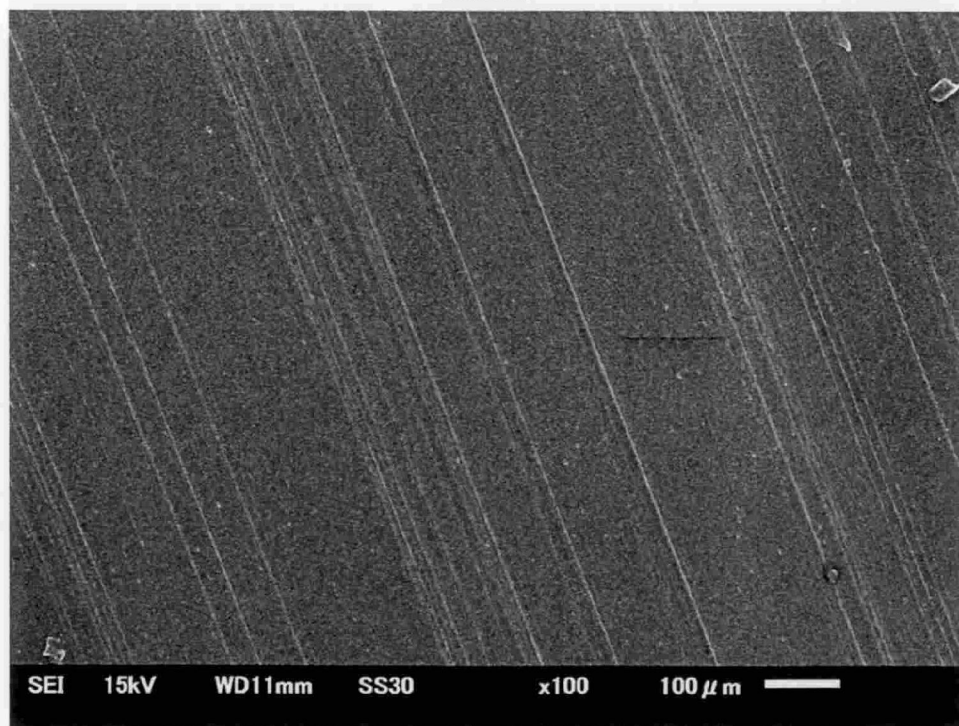


圖4

實施例4

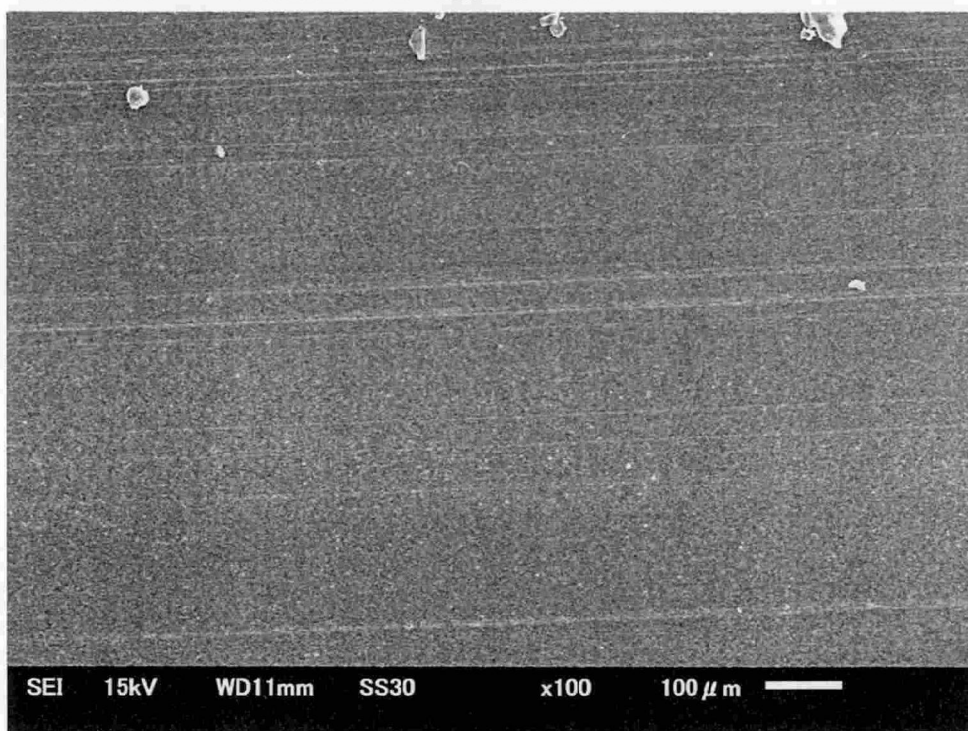


圖5

實施例5

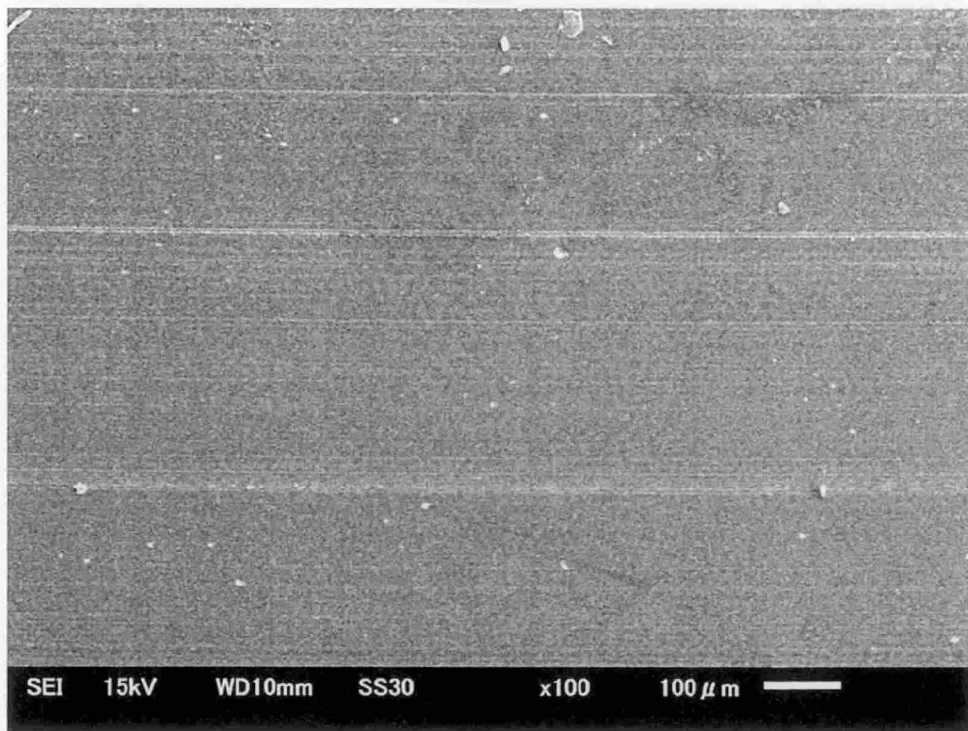


圖6

實施例6

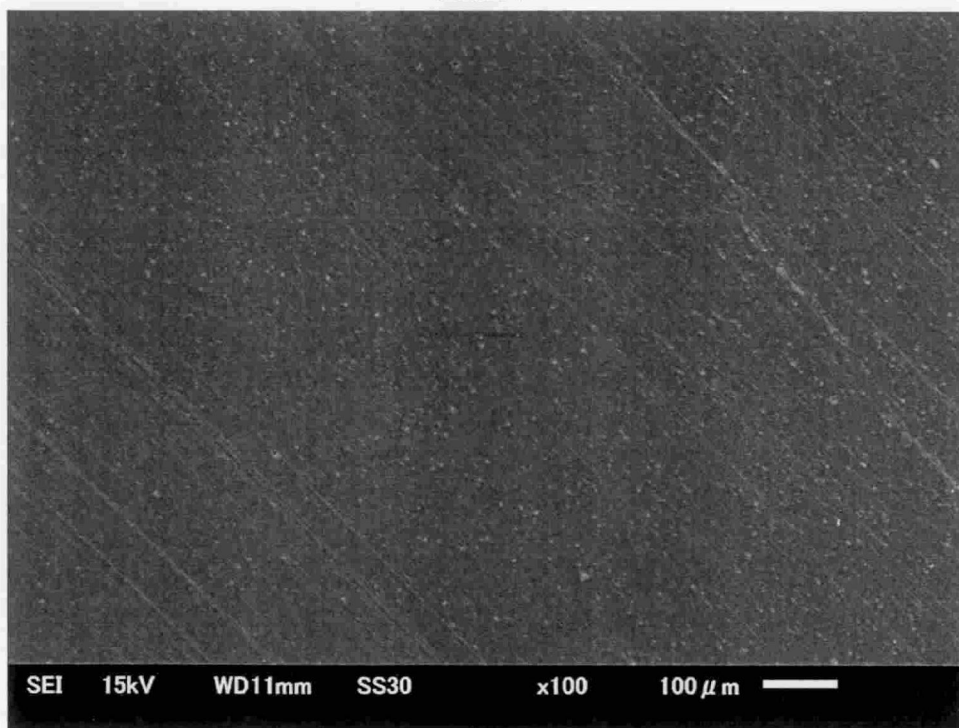


圖7

實施例7

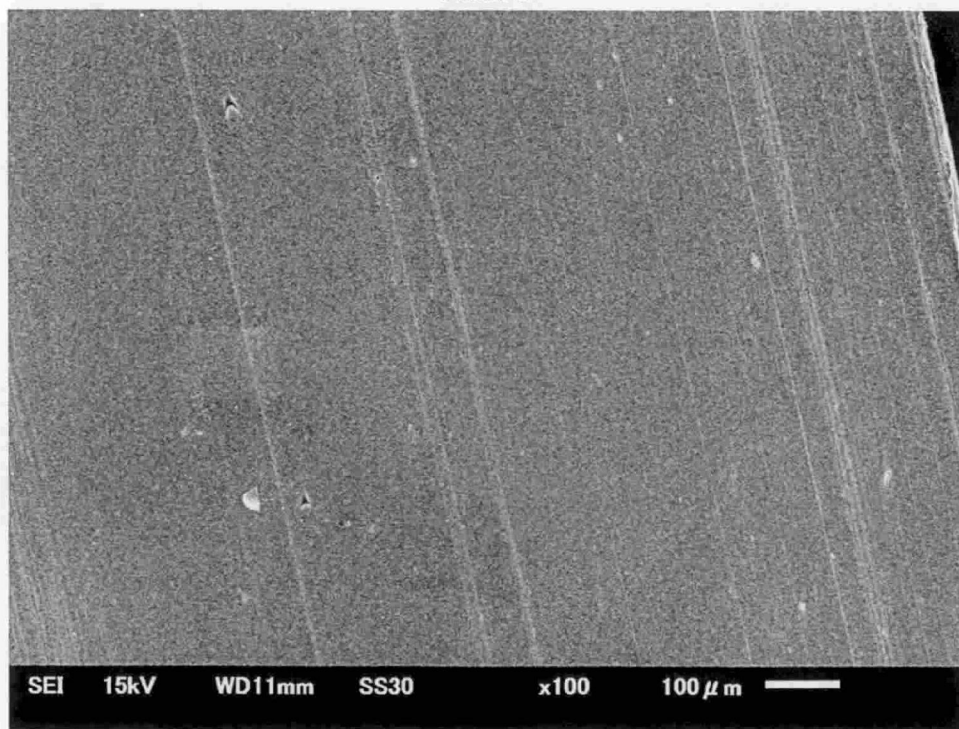


圖8

實施例8

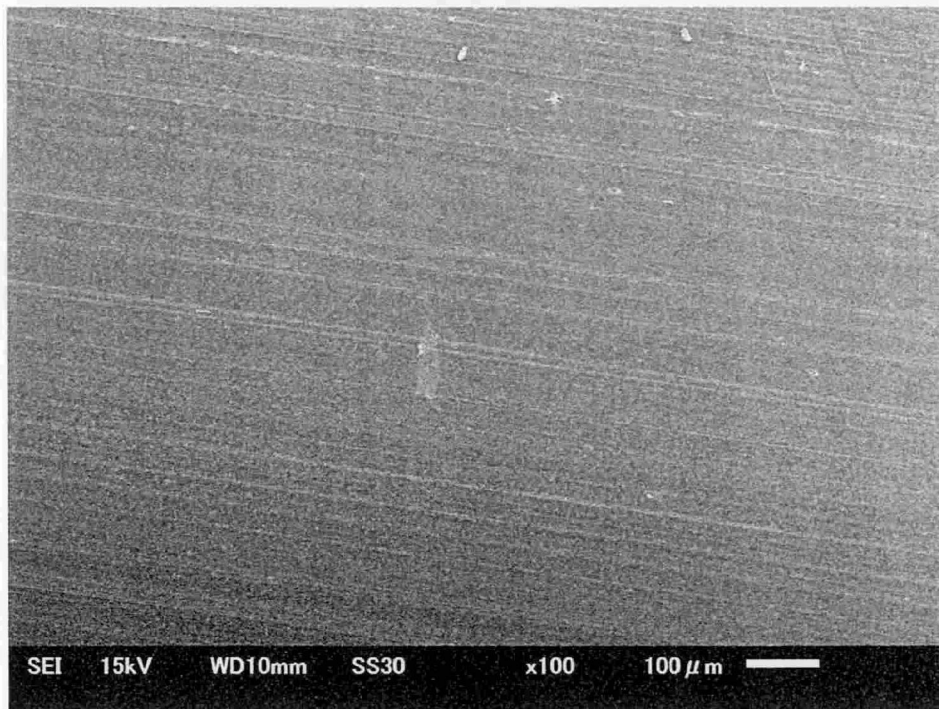


圖9

實施例9

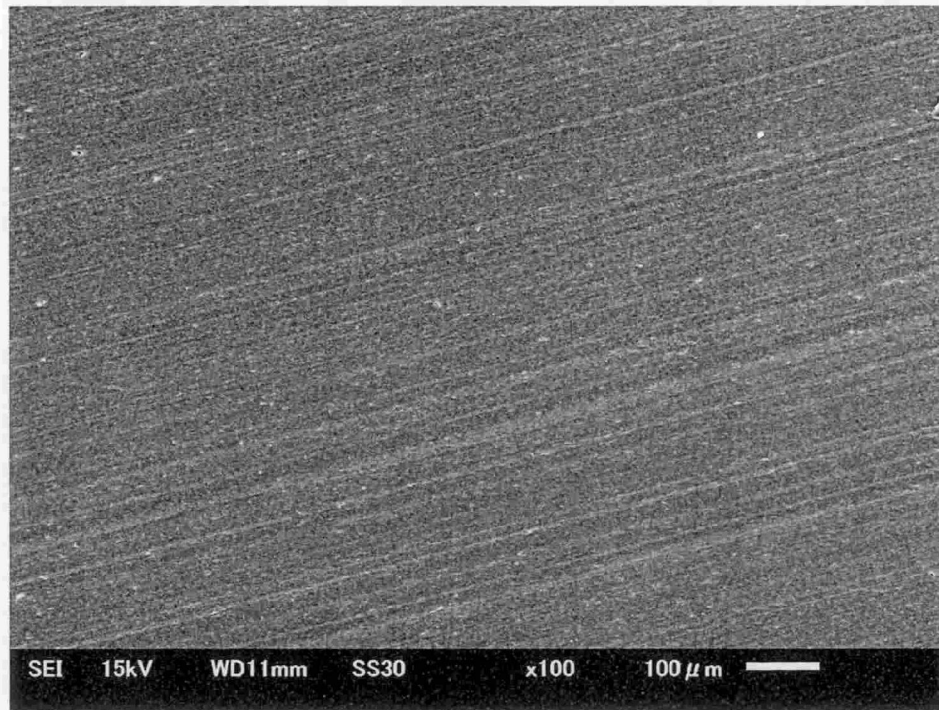


圖10

比較例2

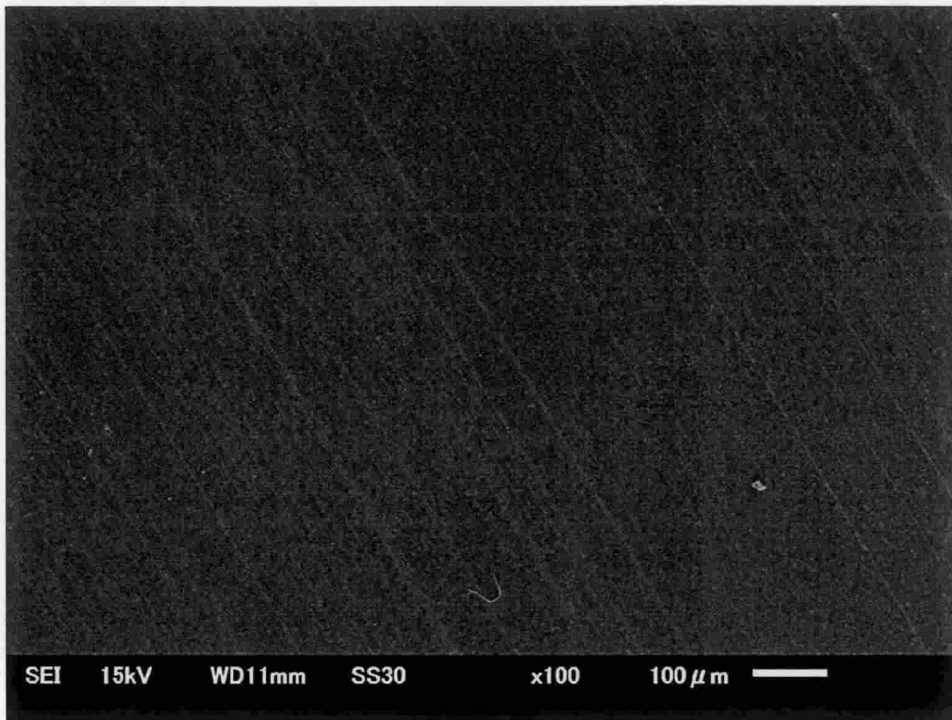


圖11

比較例3

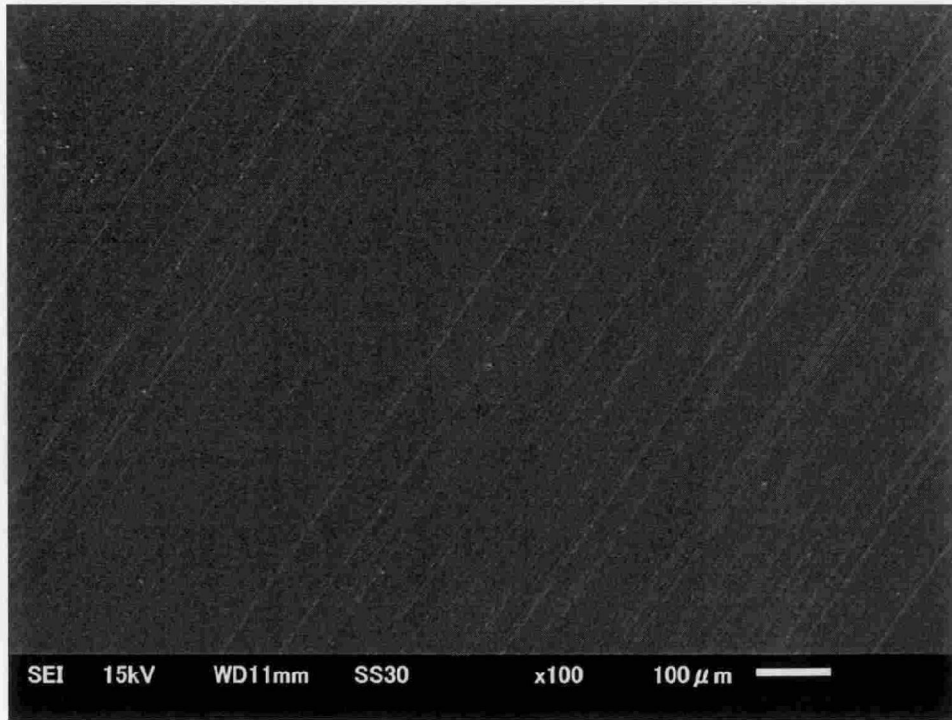


圖12

比較例4

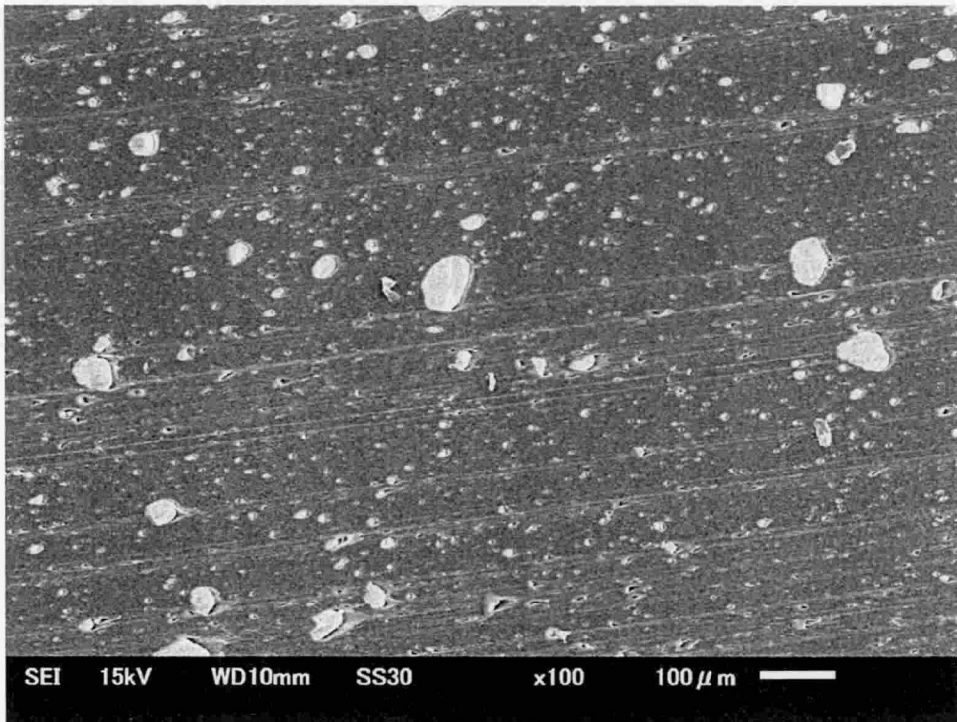


圖13

比較例5

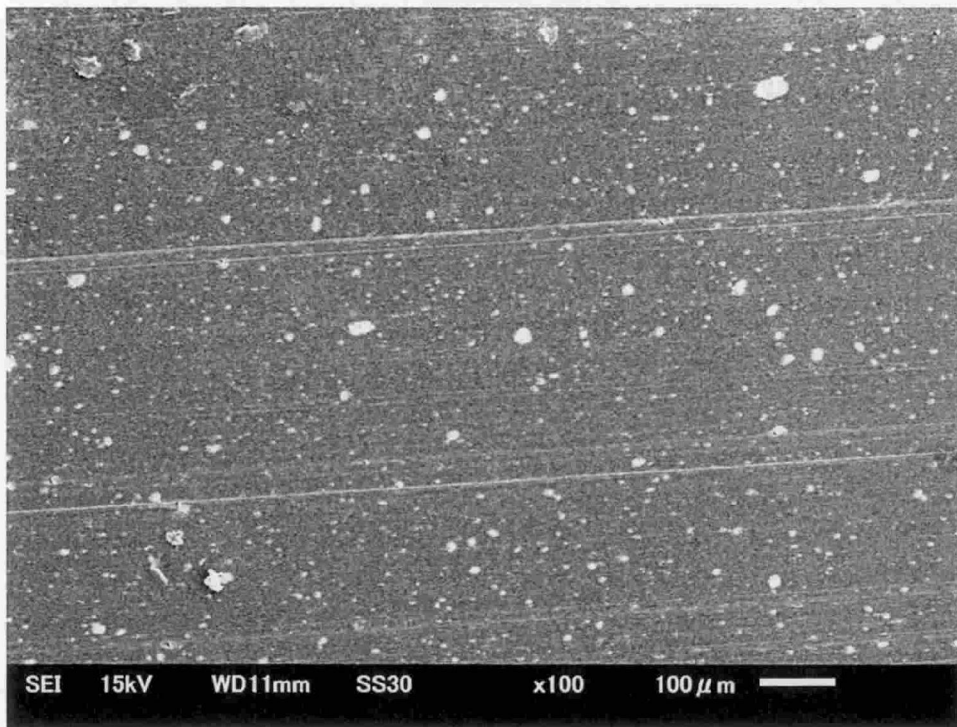


圖14

比較例6

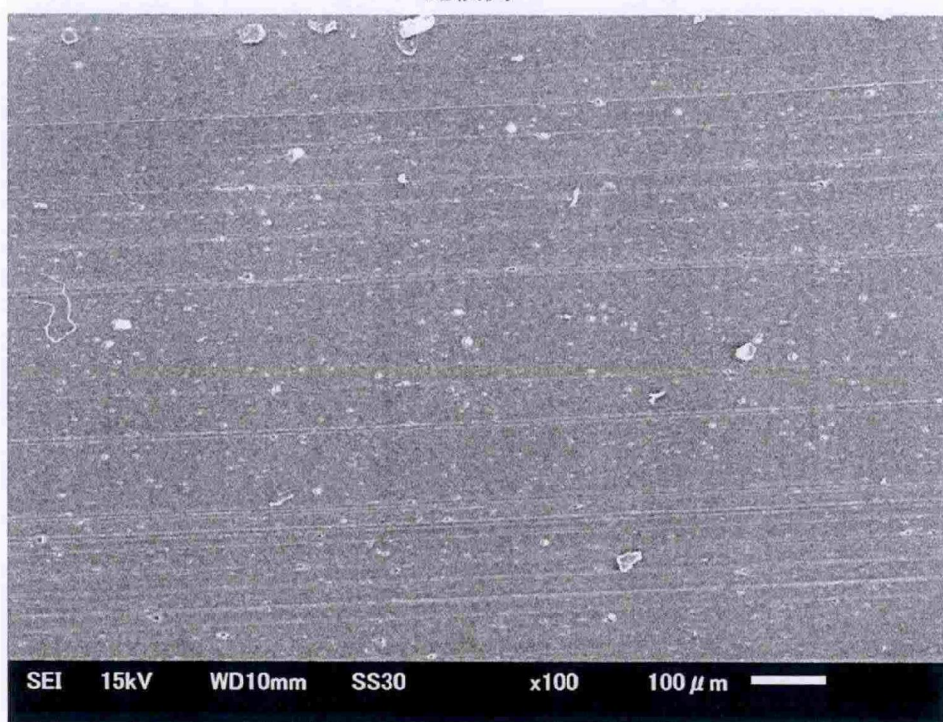


圖15