

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2014年1月9日(09.01.2014)

(10) 国際公開番号
WO 2014/007325 A1

- (51) 国際特許分類:
C08K 9/02 (2006.01) *C08L 67/00* (2006.01)
C01F 11/46 (2006.01) *C08L 101/00* (2006.01)
C01G 9/00 (2006.01) *G02B 5/02* (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01) *H05K 3/28* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/068358
- (22) 国際出願日: 2013年7月4日(04.07.2013)
- (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 2012-152990 2012年7月6日(06.07.2012) JP
- (71) 出願人: 堺化学工業株式会社(SAKAI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5908502 大阪府堺市堺区戎島町5丁2番地 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 志水勇介(SHIMIZU, Yusuke); 〒9718183 福島県いわき市泉町下川字田宿110 堺化学工業株式会社内 Fukushima (JP). 三宅淳一(MIYAKE, Junichi); 〒9718183 福島県いわき市泉町下川字田宿110 堺化学工業株式会社内 Fukushima (JP). 泉川博幸(IZUMIKAWA, Hiroyuki); 〒9718183 福島県いわき市泉町下川字田宿110 堺化学工業株式会社内 Fukushima (JP). 麻田雅幸(ASADA, Masayuki); 〒9718183 福島県いわき市泉町下川字田宿110 堺化学工業株式会社内 Fukushima (JP).
- (74) 代理人: 八木敏安(YAGI, Toshiyasu); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目7-19 第7新大阪ビル602号 Osaka (JP).
- (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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ヨーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: BARIUM SULFATE COMPOSITE PARTICLES, RESIN COMPOSITION CONTAINING SAME, AND PROCESS FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 硫酸バリウム複合粒子、それを配合した樹脂組成物及びその製造方法

(57) Abstract: [Problem] With respect to barium sulfate which is for use in electronic appliances as a filler for resin compositions, precipitated barium sulfate synthesized from barium sulfide as a starting material has a problem that since the barium sulfate contains sulfur as an impurity, use thereof in a resin composition for an ink, film, sheet, or the like that is for use in an electronic appliance results in a possibility that the hydrogen sulfide which has volatilized from the barium sulfate might deteriorate or corrode metallic portions, e.g., electrodes, of electronic components, thereby impairing the function, durability, and reliability of the electronic appliance. [Solution] Barium sulfate composite particles which comprise barium sulfate particles and a zinc compound adhered to the surface thereof and which have an average particle diameter of 0.01-10 µm.

(57) 要約: 【課題】電子機器に樹脂組成物のフィラーとして用いられる硫酸バリウムにおいて、硫化バリウムを原料として合成された沈降性硫酸バリウムは、硫黄成分が不純物として含まれているため、電子機器に使用されるインキ、フィルム及びシート等の樹脂組成物に使用した場合、硫酸バリウムから揮発する硫化水素成分により、電子部品の電極等の金属部分を劣化、腐食させ、電子機器の機能、耐久性及び信頼性を損ねる可能性がある。【解決手段】硫酸バリウムの粒子表面に亜鉛化合物が付着し、平均粒子径が0.01～10 µmである硫酸バリウム複合粒子。

WO 2014/007325 A1

明 細 書

発明の名称 :

硫酸バリウム複合粒子、それを配合した樹脂組成物及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、硫酸バリウム複合粒子、その製造方法及びその硫酸バリウム複合粒子を配合した樹脂組成物に関するものである。

背景技術

[0002] 硫酸バリウムは汎用フィラーとして様々な分野に用いられている。中でも特に電子機器に用いられるインキ、フィルム及びシート等の樹脂組成物に広く用いられている。

[0003] 電子機器にフィラーとして用いられる硫酸バリウムとしては、化学的に合成された沈降性硫酸バリウムが広く用いられているが、特に大量生産に向いている製法として一般的なのは、重晶石を還元焙焼して得られた硫化バリウムを原料として合成された沈降性硫酸バリウムである。この硫化バリウムを原料として合成された硫酸バリウムは分散性に優れるため、塗料だけでなく高い分散性が要求されるインキ、フィルム及びシート等の樹脂組成物に特に好適に用いられている。しかし、硫化バリウムを原料として合成した硫酸バリウムには、硫黄成分が不純物として含まれており、インキや樹脂組成物に配合された状態でも条件によっては硫化物が揮発し、電子機器の電極等の金属部分を劣化、腐食させ、電子機器の機能、耐久性及び信頼性を損ねる可能性があることが課題となっている。

[0004] 特許文献 1 には、酸化亜鉛と他の無機化合物を含有した脱臭シートについての記載があるが、電子機器に使用される電極等の金属部分の劣化や腐食については十分に検討がなされていない。

[0005] また、特許文献 1 の実施例では、酸化亜鉛を 40 % 含む脱臭シートの硫化水素除去率はおよそ 90 % 程度であり、不十分である事が記載されている（比較例 2、4）。酸化亜鉛は触媒活性を持つ化合物であり、本発明者らの主な

研究対象であるポリエステル等の樹脂では、酸化亜鉛を多量に配合すると樹脂を劣化させる恐れがあり、配合量としては1%以下に押さえる必要がある。

[0006] 特許文献2には、微細な酸化亜鉛をアクリル系のバインダーを用いて懸濁液とし、ポリエステル繊維表面に塗布し、環境の硫化物成分を除去する記載があるが、これも脱臭が目的であり、特許文献1と同様に電子部品に使用される銀電極の腐食については十分に検討がなされていない。また、繊維に塗布する酸化亜鉛の量も1.5質量部と多く、特許文献1と同様に樹脂を劣化させる恐れがある。

[0007] また特許文献2の実施例では、微細な酸化亜鉛を脱臭成分として塗料に配合して繊維表面に塗布しているが、電子機器用途向けの樹脂においては、通常、塗料ほどの強いシェアを与えずに分散可能な硫酸バリウムが必要とされており、素材として高い分散性が求められる。特許文献2に記載されている様な微細な酸化亜鉛をそのまま配合しても、微細な酸化亜鉛が凝集し、工程で使用されるフィルターを目詰りさせたりする等の不具合が発生する。

[0008] また、特許文献3においては、酸化亜鉛によって被覆されている板状硫酸バリウムが記載されている。当該文献においては化粧料に配合することが記載されているのみであり、酸化亜鉛によって被覆されている板状硫酸バリウムを含有する樹脂組成物は記載されていない。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開平06-099022号公報

特許文献2：特開平08-231897号公報

特許文献3：特開平10-8028号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は上記に鑑み、分散性に優れる硫化バリウムを原料として合成した硫

酸バリウムを電子機器に用いられる樹脂組成物のフィラーとして用いた際に、高分散性を維持したまま、硫酸バリウム及びそれを配合した樹脂組成物から揮発する硫化物成分によって銀や銅などからなる電極等の金属部分を劣化、腐食させることのない硫酸バリウム複合粒子、さらにはその硫酸バリウム複合粒子を配合した樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0011] そこで本発明者らは、鋭意検討を行い、表面に亜鉛化合物が付着した硫酸バリウム複合粒子、その製造方法、及び、その硫酸バリウム複合粒子を含有する樹脂組成物を完成した。

発明の効果

[0012] 本発明の硫酸バリウム複合粒子は、電子機器に用いるレジストインキ、フィルム、シート等の樹脂組成物のフィラーとして使用した際に、銀や銅等の金属製電極が硫酸バリウムから揮発する硫化物成分により劣化、腐食するのを防ぎ、電子機器の機能、耐久性及び信頼性を向上させる効果がある。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]実施例4で得られた硫酸バリウム複合粒子の表面を透過型電子顕微鏡で撮影した写真である。

[図2]実施例4で得られた硫酸バリウム複合粒子の表面を透過型電子顕微鏡で撮影し、波長分散型X線分析によりBa元素をマッピングした写真である。

[図3]実施例4で得られた硫酸バリウム複合粒子の表面を透過型電子顕微鏡で撮影し、波長分散型X線分析によりZn元素をマッピングした写真である。

[図4]実施例4で得られた硫酸バリウム複合粒子の表面を透過型電子顕微鏡で撮影し、波長分散型X線分析によりBa元素及びZn元素をマッピングした写真である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下に、本発明を詳細に説明する。

本発明の硫酸バリウム複合粒子は、硫酸バリウムの表面に亜鉛化合物が付着

した複合粒子であり、また、それを含有する樹脂組成物でもある。

[0015] 酸化亜鉛を成分とした化合物が硫化水素臭を脱臭することは公知であるが、電子機器の金属電極の劣化、腐食については十分に検討されていない。また、電子機器に使用されるインキやフィルムに使用する顔料には高い分散性が求められるため、微細な酸化亜鉛を硫酸バリウムに混ぜた場合は、微細な原粒が凝集するため分散性が悪くなり、工程のフィルターに目詰まり等の不具合が発生する恐れがある。本発明においては、硫酸バリウム表面に亜鉛化合物を沈着させる事で、高い分散性を維持したまま、母体である硫酸バリウムから発生する硫化物成分が金属電極を劣化、腐食させる事を防ぐことを目的とするものである。

[0016] 本発明の硫酸バリウム複合粒子は、平均粒子径が、 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ である。 $0.01 \mu\text{m}$ 未満であると、粉体の凝集が強くなり、分散性が著しく悪くなるため、樹脂用途に使用することができない。また $10 \mu\text{m}$ を超えると、樹脂表面の平滑性が損なわれるなど、樹脂組成物にフィラーとして使用するメリットが失われてしまうため使用する事ができない。上記平均粒子径は、 0.1 以上かつ $3 \mu\text{m}$ 未満であることがより好ましい。 $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ のものとすることで、分散性がより向上し、樹脂表面の平滑性がより向上するという点でより好ましいものである。上記平均粒子径は、 $2.9 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

なお、上記硫酸バリウム複合粒子の粒子径の測定は、日機装株式会社製のマイクロトラックMT-3300EXIIを用いて測定した。溶媒として 0.025% ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を使用し、分散条件は内部超音波で 40W 、 10 分間という条件によって行ったものである。

[0017] 本発明の硫酸バリウム複合粒子の母体として用いる硫酸バリウム粒子は、比表面積が、 $0.5 \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、 $2 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ であることがより好ましい。当該範囲内とすることで、分散性が良好で、樹脂組成物用のフィラーとして好適な物性を得ることができる点で好ましい。

[0018] 本発明の硫酸バリウム複合粒子の母体として用いる硫酸バリウム粒子は、特

に限定されるものではないが、その原料に硫化バリウムを用いたものに適用することが好ましい。原料に硫化バリウムを使用した硫酸バリウム粒子は、特に限定されるものではなく、硫化バリウムと硫酸ナトリウム、硫酸アンモニウム等の可溶性硫酸塩又は硫酸との反応により得ることができる。母体として用いる硫酸バリウムの粒子径は0.01～10μmである。また、市販されているものを使用することもできる。すなわち、本発明の硫酸バリウム複合粒子は、表面に亜鉛化合物が沈着していない市販の硫酸バリウム粒子の表面に、亜鉛化合物を沈着させたものであってもよい。市販の硫酸バリウム粒子としては、例えば、堺化学工業株式会社製「バリエース B-54」（平均粒子径0.7μm、比表面積4.9m²/g）、「バリエース B-55」（平均粒子径0.6μm、比表面積5.4m²/g）等を挙げることができる。なお、母体として用いる硫酸バリウムの粒子径は、上記硫酸バリウム複合粒子の粒子径と同一の方法によって測定したものである。

- [0019] 上記母体として用いる硫酸バリウム粒子は、その粒子形状を特に限定されるものではないが、球状、板状等の形状であることが好ましい。
- [0020] 上記母体として用いる硫酸バリウムを得る反応は、連続式で行うことも回分式で行うこともできる。いずれの方式の場合も、硫化バリウムと硫酸ナトリウム、硫酸アンモニウム等の可溶性硫酸塩又は硫酸を、攪拌機を備えた反応容器に供給して反応させる。
- [0021] 本発明の硫酸バリウム複合粒子は、亜鉛化合物が表面に付着したものである。上記亜鉛化合物は、硫酸バリウムを含むスラリーに、亜鉛塩の水溶液を加えることによって亜鉛化合物を硫酸バリウム表面に沈着させたものであることが好ましい。
- 水溶性の亜鉛塩を添加して沈着させることで生成する亜鉛化合物は特に限定されるものでは無いが、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、炭酸亜鉛を挙げることができる。これらの2種以上の化合物が混在した状態のものであってもよい。
- [0022] 硫酸バリウムの粒子表面に亜鉛化合物を付着させる方法は、硫酸バリウムを含むスラリーに、亜鉛塩の水溶液を加え、スラリーのpHを6.0～12.

0に調整することで、硫酸バリウムの粒子表面に亜鉛化合物を沈着させる方法が好ましい。このような上記硫酸バリウム複合粒子の製造方法も、本発明の一つである。

- [0023] 亜鉛塩の水溶液のみを加えた際にpHが6.0～12.0の範囲から外れる場合は、酸性またはアルカリ性の溶液を加えて調整してもよい。また、亜鉛塩の水溶液のみを加えた際に、pHが6.0～12.0の範囲内となる場合でも、亜鉛化合物の沈着を最適なものとするために、酸性又はアルカリ性の化合物を添加して、pHを調整するものであってもよい。酸性またはアルカリ性の溶液の添加は、亜鉛塩の水溶液を硫酸バリウムのスラリーに添加する前でも、後でもどちらでもよい。あるいは、亜鉛塩の水溶液と、酸性またはアルカリ性の溶液を同時に硫酸バリウムのスラリーに添加する方法でもよい。なお、上記、亜鉛塩の水溶液は特に限定されず、例えば、硫酸亜鉛、硝酸亜鉛、塩化亜鉛、酢酸亜鉛等の水溶液やヒドロキシ錯体の亜鉛酸陰イオン及びアンミン錯体の亜鉛酸陰イオンを含む水溶液を挙げることができる。
- [0024] なお、上記スラリーのpHは、反応させる工程において当該pH条件内のものであることが好ましい。反応を行う場合は反応に応じてpHは変化していくものであるが、反応の全工程において上記pH範囲内であることが必要なわけではなく、一定時間上記範囲内になっていることで、上記pHの範囲内で反応が進行していればよい。
- [0025] 亜鉛塩を添加する前のスラリーのpHは特に限定されるものではないが、6以上であることが好ましく、8以上であることがより好ましい。スラリーのpHが上記範囲のものを使用することで、硫酸バリウムから揮発する硫化物成分が電子機器の銀や銅などからなる電極等の金属部分を劣化、腐食させることを防ぐという点で好ましい。
- [0026] 亜鉛塩を添加している時のスラリーのpHは特に限定されるものではないが、添加中を通じて6以上であることが好ましく、添加中を通じて8以上であることがより好ましい。亜鉛塩を添加することでpHが変動するが、上記pHになるように酸またはアルカリの溶液を亜鉛塩と同時に添加しても良い。

- [0027] 亜鉛塩を添加した後のスラリーの pH は 6 ~ 12 であることが好ましく、8 ~ 11 であることがより好ましい。なお、亜鉛塩を添加したあとに pH が上記範囲から外れている場合は、酸性またはアルカリ性の溶液の添加により pH を調整したものであっても良い。亜鉛は両性元素であり、pH が 6 以下及び 12 以上の条件では溶解度が大きくなることから、上記 pH 範囲に調整することで、効率的に亜鉛化合物を沈着させるという点で好ましい。
- [0028] 硫酸バリウムのスラリー濃度は特に限定されないが、スラリー濃度が濃すぎるとスラリーの粘度が高くなり、添加する亜鉛塩溶液が速やかに拡散しない恐れがあり望ましくない。またスラリー濃度が薄すぎると工業的に生産する際の効率が悪くなる点で望ましくない。硫酸バリウムのスラリー濃度としては、10 ~ 400 g/L が好ましく、100 ~ 200 g/L がより好ましい。また、添加する亜鉛化合物の濃度は、その亜鉛化合物が水に完全に溶解していれば良く、特に濃度は限定されないが、通常は 50 ~ 1000 g/L が好ましく、100 ~ 500 g/L がより好ましい。
- [0029] 上記酸性の溶液は特に限定されないが、例えば硫酸、硝酸、塩酸、酢酸などの水溶液が挙げられる。アルカリ性の溶液は特に限定されないが、例えば水酸化ナトリウムや水酸化カリウムやアンモニア水の水溶液が挙げられる。硫酸バリウムの原料が、硫化バリウムと、硫酸塩または硫酸であることから、不要な塩類が増えないという点で、亜鉛化合物としては硫酸亜鉛が好ましい。また、硫酸亜鉛を亜鉛化合物として選択したときには、工業用途に広く使われており比較的安価で容易に手に入るという点で、水酸化ナトリウムを用いて pH 調整することが好ましい。
- [0030] 上記反応後、得られたスラリーを濾過、水洗、乾燥する。その後、必要に応じて粉碎機で粉碎して、表面に亜鉛化合物が付着した硫酸バリウム複合粒子を得ることができる。
- [0031] 上述した硫酸バリウム複合粒子に含まれる亜鉛化合物の量は、その処理量を特に限定されるものではないが、本発明の硫酸バリウム複合粒子の質量に対して、ZnO に換算して 0.05 ~ 1 質量% の割合で含まれるものであるこ

とが好ましい。0.05質量%未満では、硫酸バリウムから揮発してくる硫化物成分を捕捉できず、電子機器の電極の劣化、腐食を十分に防ぐ事ができない。また、1質量%を超えると、樹脂に配合した際に亜鉛化合物が樹脂を劣化させるのを防ぐため、硫酸バリウムの配合量を少なくしなければならぬ点で好ましくない。上記上限は、望ましくは0.6質量%であり、上記下限は0.1質量%である。

[0032] なお、上述した特許文献1～3においては、硫酸バリウムと酸化亜鉛との比率においては、酸化亜鉛を高い割合で配合したものが記載されているが、本発明においては従来の複合粉体よりも亜鉛化合物が低い割合で存在するものであることが好ましい。例えば、特許文献1の酸化亜鉛と他の無機化合物との混合比率は重量比で30：70～70：30が好ましいとの記載がある。

特許文献2においては、無機化合物は酸化亜鉛とジルコニウムの重量混合比が5：95～95：5と記載されている。更に特許文献3においては、板状硫酸バリウムへの酸化亜鉛の配合率は20～50重量%の範囲の実施例が記載されており、本発明に比べて亜鉛化合物の配合率が高い。

本発明においては、亜鉛化合物量が多すぎると、樹脂に添加した場合に分散性が低下するため樹脂との混合が不均一になり、また、亜鉛化合物が樹脂を劣化させてしまう可能性がある。このような観点は特許文献1～3に記載されていない事項である。

[0033] 本発明の硫酸バリウム複合粒子は、必要に応じて、更にアミン処理、シリコーン処理、アルコール処理等の、樹脂に配合する顔料で一般的に行われる処理を行ったものであってもよい。処理するアミンとして特に限定されるものではないが、ジエタノールアミンやトリエタノールアミン等が挙げられる。シリコーン処理として特に限定されるものではないが、モノメチルポリシロキサンやジメチルポリシロキサン等が挙げられる。アルコール処理として特に限定されるものではないが、トリメチロールプロパン、エチレングリコール、グリセリン等が挙げられる。これによって、樹脂との親和性を高め、インキ、フィルム及びシート等に使用する樹脂添加剤として好適に使用するこ

とができる。

[0034] 本発明の硫酸バリウム複合粒子は、レジストインキ等の、樹脂組成物の配合成分として使用することができる。このような樹脂組成物も本発明の一部である。また、このような用途において使用した場合、本発明の硫酸バリウム複合粒子は、体质顔料として作用するものである。

[0035] 本発明の樹脂組成物としては、電子機器に用いられる、電子基板、シート、フィルム等に使用するものを挙げることができる。なかでも、近年利用が拡大しているL E Dを光源として用いている液晶テレビ等に使用されている、なかでも、バックライトユニットの反射フィルム用樹脂組成物において、特に好適に使用することができる。このようなバックライトユニットの反射フィルムに使用した場合は、バックライトから発する光を反射することで光を有効的に利用でき、さらに、バックライト及びその電子機器に使用される電極等の金属部分の劣化を低減させるという点で特に優れた効果を奏するものである。

[0036] また、レジストインキにおいて本発明の硫酸バリウム複合粒子を使用した場合は、電子回路を保護し、さらに、電子回路及びその電子機器に使用される電極等の金属部分の劣化を低減させる
という点で特に優れた効果を奏するものである。

[0037] 上記樹脂組成物に配合する際の樹脂としては、塗料、インキ、フィルム及びシートの様な樹脂組成物に用いられる樹脂であれば特に限定されないが、例えばプリント配線板のソルダーレジスト等に用いられるエポキシ樹脂や、フィルムやシートの様な樹脂成型物に用いられるポリエステル樹脂やフッ素樹脂などが挙げられる。上記ポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート樹脂（P E T樹脂）が特に好ましい。中でもソルダーレジストや液晶テレビのバックライトユニットの反射板に用いるのが好ましい。ソルダーレジストには、本発明の硫酸バリウム複合粒子をフィラーとして10～50質量%含むのが好ましい。また、液晶テレビのバックライトユニットの反射板には、本発明の硫酸バリウム複合粒子をフィラーとして10～40質量%

含むのが好ましい。

[0038] 以下に、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

[0039] (実施例1)

内容積3Lのビーカーに堺化学工業株式会社製 硫酸バリウム「バリエースB-55」を500g入れ、水で2.5Lに調整し、40°Cで攪拌機を用いて10分間リパルプし、その後3%NaOH水溶液12.5mLを加えた。148g/Lの硫酸亜鉛水溶液6.5mLを、上記スラリーに1mL/minで滴下した後、そのまま15分熟成させた。この時のスラリーのpHは9.1であった。熟成後スラリーを5°Cろ紙を用いてろ過し、ろ過後、イオン交換水で洗浄を行い、ろ液の電導度が150μS/cm以下になるまで水洗を続けた。水洗後、105°Cの箱型乾燥器に12時間静置し乾燥した。乾燥物は日清エンジニアリング社製ジェットミルSJ-500を用い、粉碎圧0.7MPa、20g/minの粉碎ペースで粉碎し、硫酸バリウム複合粒子を得た。

[0040] (実施例2)

添加する3%NaOH水溶液を19.2mL、148g/Lの硫酸亜鉛水溶液を9.8mLにした以外は、全て実施例1と同様の操作を行い、硫酸バリウム複合粒子を得た。ろ過前のスラリーのpHは9.0であった。

[0041] (実施例3)

添加する3%NaOH水溶液を38.4mL、148g/Lの硫酸亜鉛水溶液を19.6mLにした以外は、全て実施例1と同様の操作を行い、硫酸バリウム複合粒子を得た。ろ過前のスラリーのpHは9.1であった。

[0042] (実施例4)

添加する3%NaOH水溶液を64.3mL、148g/Lの硫酸亜鉛水溶液を32.6mLにした以外は、全て実施例1と同様の操作を行い、硫酸バリウム複合粒子を得た。ろ過前のスラリーのpHは9.1であった。

[0043] (実施例5)

内容積3Lのビーカーに堺化学工業株式会社製 硫酸バリウム「バリエース

B-54」を375g入れ、水で2.5Lに調整し、40°Cで攪拌機を用いて10分間リパルプし、その後3%NaOH水溶液を加えてpHを10.0に調整した。122g/Lの硫酸亜鉛水溶液31mLを2mL/min、3%NaOH水溶液をpHが9.0±0.5の範囲内に収まるように連続的に添加した。滴下終了後、そのまま15分熟成した。

スラリーを5Cろ紙を用いてろ過し、ろ過後、イオン交換水でろ液の電導度が150μS/cm以下になるまで水洗を続けた。水洗後、105°Cの箱型乾燥器で12時間静置し乾燥した。乾燥物は日清エンジニアリング社製ジェットミルSJ-500を用いて、粉碎圧0.7MPa、20g/minの粉碎ペースで粉碎し、硫酸バリウム複合粒子を得た。

[0044] (実施例6)

内容積3Lのビーカーに堺化学工業株式会社製 硫酸バリウム「バリエースB-54」を375g入れ、水で2.5Lに調整し、40°Cで攪拌機を用いて10分間リパルプした。リパルプ後3%NaOH水溶液を49.9mL加えた後、122g/Lの硫酸亜鉛水溶液31mLを2mL/minで添加した。滴下終了後、そのまま15分熟成した後、スラリーを5Cろ紙を用いてろ過した。ろ過後、イオン交換水で、ろ液の電導度が150μS/cm以下になるまで水洗を行った。水洗後、105°Cの箱型乾燥器で12時間静置し乾燥した。乾燥物は日清エンジニアリング社製ジェットミルSJ-500を用いて、粉碎圧0.7MPa、20g/minの粉碎ペースで粉碎し、硫酸バリウム複合粒子を得た。

[0045] (実施例7)

内容積3Lのビーカーに堺化学工業株式会社製 硫酸バリウム「バリエースB-55」を500g入れ、水で2.5Lに調整し、40°Cで攪拌機を用いて10分間リパルプし、その後3%NaOH水溶液12.5mLを加えた。148g/Lの硫酸亜鉛水溶液6.5mLを、上記スラリーに1mL/minで滴下した後、そのまま15分熟成させた。この時のスラリーのpHは9.1であった。熟成後スラリーを5Cろ紙を用いてろ過し、ろ過後、イオン交換

水で洗浄を行い、ろ液の電導度が $150\text{ }\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下になるまで水洗を続けた。水洗後、 105°C の箱型乾燥器に12時間静置し乾燥した。乾燥物にトリメチロールプロパン50wt%水溶液を2g添加してよく混合し、さらに 105°C の箱型乾燥器に12時間静置し乾燥した。乾燥物は日清エンジニアリング社製ジェットミルSJ-500を用い、粉碎圧 0.7 MPa 、 $20\text{ g}/\text{min}$ の粉碎ペースで粉碎し、硫酸バリウム複合粒子を得た。

[0046] (比較例1)

堺化学工業株式会社製

硫酸バリウム「バリエースB-55」を比較例1の粒子として以下の評価を行った。

[0047] (比較例2)

堺化学工業株式会社製

硫酸バリウム「バリエースB-54」を比較例2の粒子として以下の評価を行った。

[0048] 実施例1～7、比較例1、2の粒子について、以下の評価を行った。結果は表1に示した。

[0049] (銀ペースト変色試験)

内容積 100 mL のガラス製のサンプル瓶に実施例1～7及び比較例1、2で作成したサンプル3gを入れ、蓋をして密閉した。予め $85^\circ\text{C} \times 85\text{ RH\%}$ の状態に安定化しておいた恒温恒湿容器内に、そのサンプル瓶を入れた。恒温恒湿容器内が一定温度・湿度となったのを確認後、恒温恒湿槽の雰囲気下で銀ペースト(藤倉化成社製 ドータイトD550)を塗布したスライドガラスをサンプル瓶に入れ、ふたを閉めて密閉した。72時間後、サンプル瓶からスライドガラスを取り出し、目視で銀ペーストの変色度合いを確認した。変色の評価は、銀ペーストのみの試験をブランクとして、そのブランクと同等を○、ブランクよりやや劣る場合を△、ブランクより劣る場合を×とし、表1に結果を示した。表1の結果から、本発明の硫酸バリウム複合粒子は、銀ペーストの劣化、変色を抑制する効果のある事が明らかである。

[0050] (Zn含有量)

精秤したサンプル約1gに10%塩酸を100mL添加後30分攪拌した。攪拌後、5Cろ紙でろ過し、そのろ液5mLを100mLメスフラスコに取り、蒸留水でメスアップした後、ICPでろ液中のZnを定量した。試薬は全て特級試薬を用いた。ICPはエスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製 SPS3500を使用した。Zn含有量は酸化物 (ZnO) での質量%に換算した。

[0051] (TEM観察)

実施例4の硫酸バリウム複合粒子を、透過型電子顕微鏡JEM-2100F(日本電子社製)によって表面に沈着している亜鉛化合物を観察した。結果を図1～図4に示した。硫酸バリウムの粒子表面に亜鉛を主成分とする化合物が沈着している事が明らかである。

[0052] [表1]

試料	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2
Zn含有量 (質量%) ZnO換算	0.11	0.14	0.29	0.42	0.58	0.61	0.11	—	—
銀ペースト 変色試験	○	○	○	○	○	○	○	×	×

[0053] (PETマスターバッチ作成)

(実施例8)

実施例2で得られた硫酸バリウム複合粒子を用いて、硫酸バリウム複合粒子を30質量%含有する樹脂組成物を製造した。あらかじめアトマイザーで粉碎したPET樹脂350g(帝人化成株式会社製TR-8550T(PET))と、実施例2で得られた硫酸バリウム複合粒子150gをガラス製のマヨネーズ瓶に入れ、レッドデビル社のペイントコンディショナーで30分間混合した。その後、マヨネーズ瓶の蓋をとり、そのまま110℃の乾燥器で12時間乾燥させ、予備混合品を得た。予備混合品を混練する装置として、東洋精機社製ラボプラスミル4C150型に、東洋精機社製二軸押出機2D25SH型を取り付けたものを使用した。予備混合品を20g/分のペー

スで混練機に投入した。スクリューの回転数は 80 rpm、混練部の設定温度は全て 260°C で行った。混練した樹脂は水槽中に取り出した後、ハサミで適当な大きさに切断しマスターバッチとした。

[0054] (比較例 3)

比較例 1 のサンプルを用いる以外は実施例 8 と同様の操作を行い、マスターバッチを作成した。

[0055] (比較例 4)

比較例 2 のサンプルを用いる以外は実施例 8 と同様の操作を行い、マスターバッチを作成した。

[0056] (比較例 5)

堺化学工業株式会社製 硫酸バリウム「バリエース B-55」に、微細酸化亜鉛（堺化学工業株式会社製 超微粒子酸化亜鉛NANOFINE W-1）を硫酸バリウムに対し、0.15 質量% 加え、ビニール袋に入れた後、手で良く振って混合したものをサンプルとして用いた以外は、実施例 8 と同様の操作を行い、マスターバッチを作成した。

[0057] (マスターバッチの銀ペースト変色試験)

内容積 100 mL のガラス製のサンプル瓶に実施例 8 及び比較例 3～5 で作成したマスターバッチ 10 g を入れ、蓋をして密閉した。予め 85°C × 85 RH % の状態に安定化しておいた恒温恒湿容器内に、そのサンプル瓶を入れた。恒温恒湿容器内が一定温度・湿度となったのを確認後、恒温恒湿槽の雰囲気下で銀ペースト(藤倉化成社製 ドータイト D550)を塗布したスライドガラスをサンプル瓶に入れ、ふたを閉めて密閉した。72 時間後、サンプル瓶からスライドガラスを取り出し、目視で銀ペーストの変色度合いを確認した。変色の評価は、銀ペーストのみの試験をブランクとして、そのブランクと同等を○、ブランクよりやや劣る場合を△、ブランクより劣る場合を×とし、表 2 に結果を示した。

[0058] (マスターバッチの分散性評価)

得られたマスターバッチを、アルミ箔を引いた平型の磁性皿に 10 g 入れ、

ホットプレートで加熱しながら薄く伸ばした後、放冷して薄いシートを作成した。作成したシートを顕微鏡で観察し、樹脂中の粗大粒子の大きさを測定した。測定した粗大粒子の大きさが全て $60 \mu\text{m}$ 以下なら○、 $60 \sim 100 \mu\text{m}$ の粗大粒子が 1 つでも見られたら△、 $100 \mu\text{m}$ 以上の粒子が一つでも見られた場合は×で評価した。

[0059] 評価結果を、銀ペーストの変色試験も合わせて表 2 に示した。表 2 の結果から、本発明の樹脂は、銀ペーストの劣化、変色を抑制する効果がある。また、本発明の硫酸バリウム複合粒子が樹脂への分散性にも優れている事も明らかである。本発明の硫酸バリウム複合粒子のように、樹脂への分散性に優れ、また銀ペーストを変色させない材料は、電子機器に用いられる樹脂組成物に配合するフィラーとして特に好適に用いる事ができる。それに対して、比較例 5 のように微細な酸化亜鉛を粉体として混合したサンプルでは、微細な酸化亜鉛の効果により銀ペーストの変色は押さえられているが、微細ゆえの凝集性のため、樹脂中で大きな凝集物を形成していることが確認された。よって、微細な酸化亜鉛を硫酸バリウムに単に添加したのでは、銀ペーストの変色抑制は可能でも、分散性が悪いために工業的に量産することはできず、また、良質な樹脂を得ることもできないことがわかる。

[0060] [表2]

試料	実施例8	比較例3	比較例4	比較例5
分散性評価	○	○	○	×
銀ペースト変色試験	○	×	×	○

産業上の利用可能性

[0061] 本発明の硫酸バリウム複合粒子は、各種インキ、フィルム、シート等の樹脂組成物への配合成分として好適に使用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 硫酸バリウムの粒子表面に亜鉛化合物が付着し、平均粒子径が0.01～10μmである硫酸バリウム複合粒子。
- [請求項2] 硫酸バリウムのスラリーに水溶性の亜鉛塩を添加して硫酸バリウムの表面に亜鉛化合物を沈着させる工程（1）を有する製造方法によって得られたものである請求項1記載の硫酸バリウム複合粒子。
- [請求項3] 硫酸バリウムの表面に亜鉛化合物を沈着させる工程（1）は、沈着をpH6.0～12.0の範囲で行うものである請求項2記載の硫酸バリウム複合粒子。
- [請求項4] 硫酸バリウムが、硫化バリウムを原料として得られたものであることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の硫酸バリウム複合粒子。
- [請求項5] 亜鉛化合物の沈着量が、硫酸バリウム複合粒子に対し、ZnO換算で0.05～1.0質量%であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の硫酸バリウム複合粒子。
- [請求項6] アミン、シリコーン、アルコールのうち一つ以上を処理することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の硫酸バリウム複合粒子。
- [請求項7] 硫酸バリウムのスラリーに水溶性の亜鉛塩を添加して硫酸バリウムの表面に亜鉛化合物を沈着させる工程（1）を有することを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の硫酸バリウム複合粒子の製造方法。
- [請求項8] 硫酸バリウムの表面に亜鉛化合物を沈着させる工程（1）は、沈着をpH6.0～12.0の範囲で行うものである請求項7記載の硫酸バリウム複合粒子の製造方法。
- [請求項9] 請求項1～6に記載の硫酸バリウム複合粒子を含有することを特徴とする樹脂組成物。
- [請求項10] 樹脂がポリエステルであることを特徴とする請求項9に記載の樹脂組成物。
- [請求項11] 樹脂がエポキシ樹脂であることを特徴とする請求項9に記載の樹脂組成物。

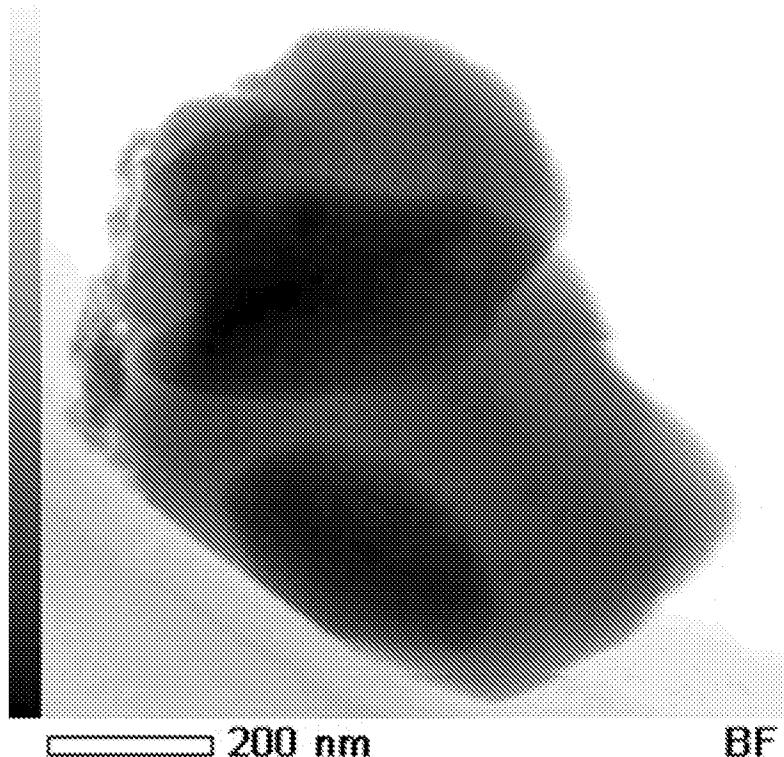
成物。

[請求項12] 請求項1～6のいずれかに記載の複合粒子を含有するレジストインキ

。

[請求項13] 請求項1～6のいずれかに記載の複合粒子を含有する樹脂組成物をフ
ィルム状に成形して得られたものであることを特徴とする反射フィル
ム。

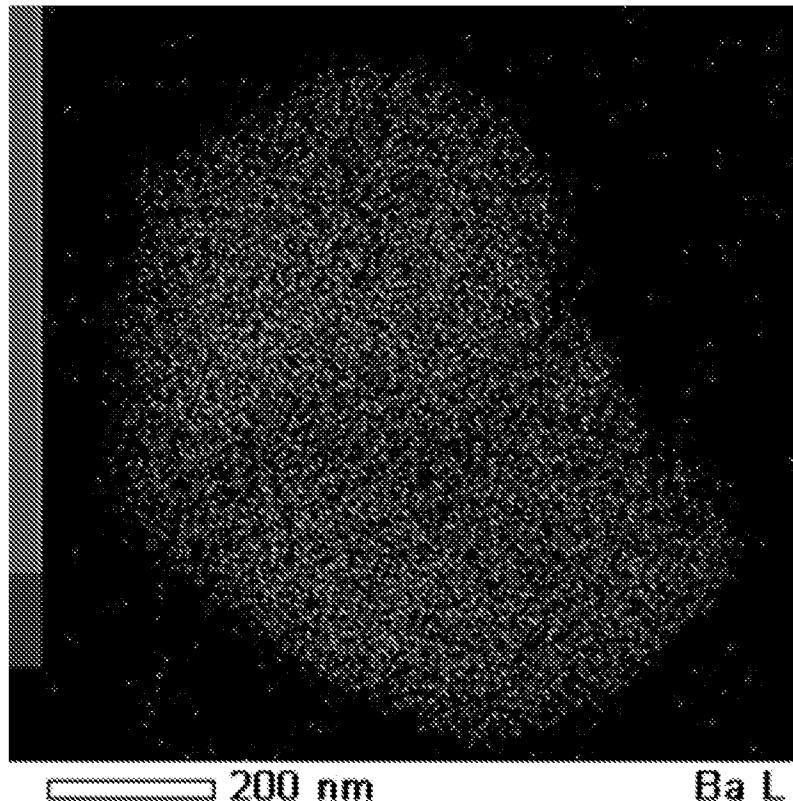
[図1]



200 nm

BF

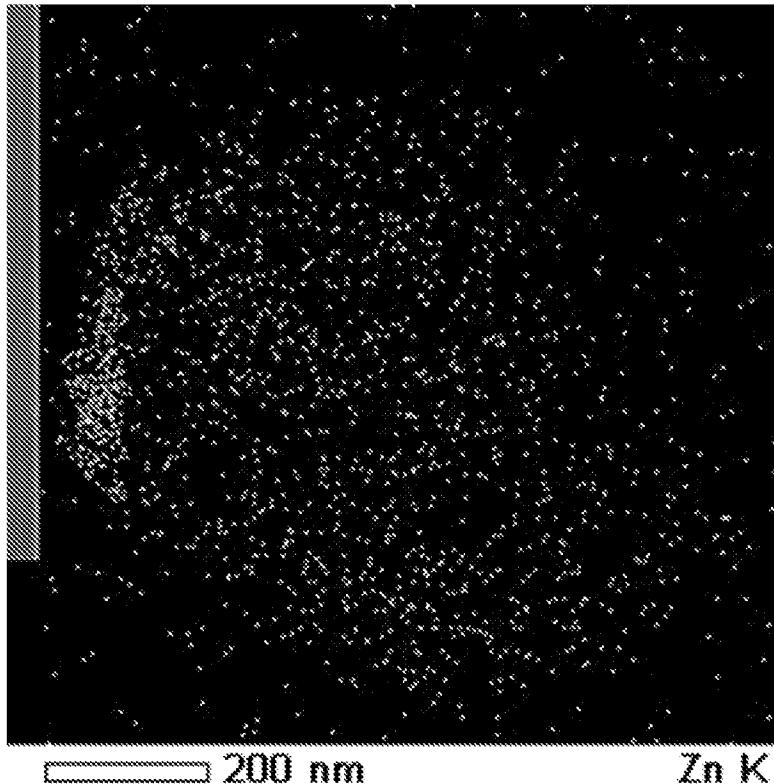
[図2]



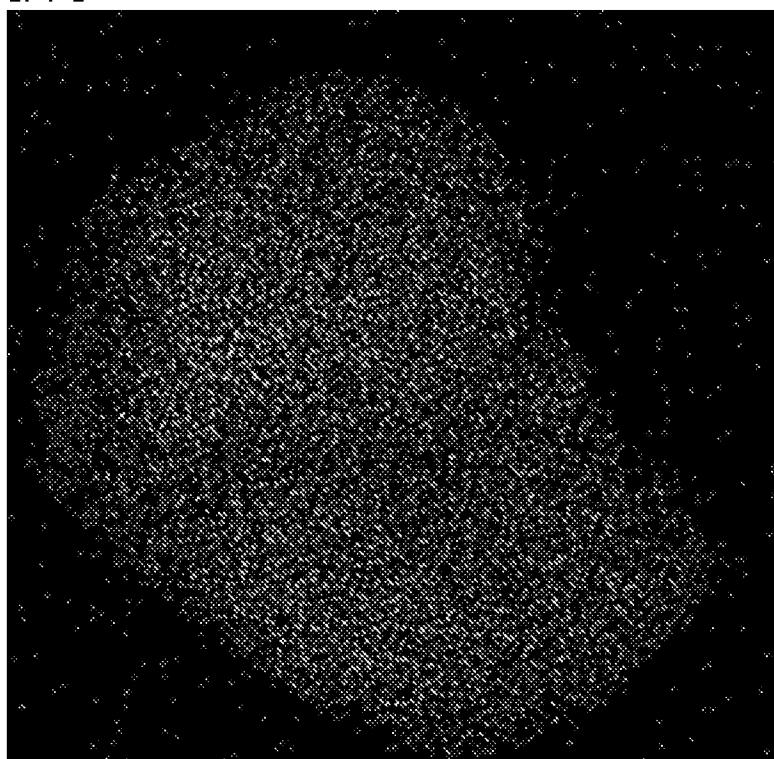
200 nm

Ba L

[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/068358

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08K9/02(2006.01)i, C01F11/46(2006.01)i, C01G9/00(2006.01)i, C08L63/00(2006.01)i, C08L67/00(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i, G02B5/02(2006.01)i, H05K3/28(2006.01)i

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)

C08K9/02, C01F11/46, C01G9/00, C08L63/00, C08L67/00, C08L101/00, G02B5/02, H05K3/28

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

<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2013</i>
<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2013</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2013</i>

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	JP 2009-255042 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 05 November 2009 (05.11.2009), claims; paragraphs [0003], [0008], [0014] to [0015], [0042], [0044], [0053] to [0054], [0061] (Family: none)	1-3, 5-11 4 12-13
X	JP 2009-126970 A (Teijin DuPont Films Japan Ltd.), 11 June 2009 (11.06.2009), claims; paragraphs [0009], [0012] to [0016], [0019] (Family: none)	1, 5-6, 9-10, 13 2-4, 7-8 11-12
Y		
A		

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
02 September, 2013 (02.09.13)

Date of mailing of the international search report
10 September, 2013 (10.09.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/068358

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004-054122 A (Canon Inc.), 19 February 2004 (19.02.2004), claims; paragraphs [0068] to [0069] (Family: none)	1, 5-6, 9, 11
Y	JP 2012-513365 A (Chongqing Kechang Technology Co., Ltd.), 14 June 2012 (14.06.2012), claims & WO 2010/078821 A1 & CN 101475200 A	2-4, 7-8
A	JP 10-008028 A (Sakai Chemical Industry Co., Ltd.), 13 January 1998 (13.01.1998), claims; paragraphs [0041] to [0054] & US 5976511 A & EP 837114 A1 & WO 1997/040118 A1 & DE 69633235 D	10, 12-13
A	JP 2009-209315 A (Teijin DuPont Films Japan Ltd.), 17 September 2009 (17.09.2009), claims; paragraphs [0020] to [0022] (Family: none)	1-13
A	JP 2002-296771 A (Tamura Kaken Corp.), 09 October 2002 (09.10.2002), claims; paragraphs [0003], [0020], [0023] (Family: none)	1-13
A	JP 59-122554 A (Onahama Sakai Kagaku Kabushiki Kaisha), 16 July 1984 (16.07.1984), claims & US 4505755 A & US 4551497 A & GB 2134094 A & GB 2174999 A & DE 3347191 A	1-13

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(I P C))

Int.Cl. C08K9/02(2006.01)i, C01F11/46(2006.01)i, C01G9/00(2006.01)i, C08L63/00(2006.01)i, C08L67/00(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i, G02B5/02(2006.01)i, H05K3/28(2006.01)i

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(I P C))

Int.Cl. C08K9/02, C01F11/46, C01G9/00, C08L63/00, C08L67/00, C08L101/00, G02B5/02, H05K3/28

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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 請求項の番号
X	JP 2009-255042 A (三井金属鉱業株式会社) 2009.11.5, 【特許請求の範囲】、段落【0 0 0 3】,【0 0 0 8】,【0 0 1 4】-【0 0 1 5】,【0 0 4 2】,【0 0 4 4】,【0 0 5 3】-【0 0 5 4】,【0 0 6 1】(ファミリーなし)	1-3, 5-11
Y		4
A		12-13
X	JP 2009-126970 A (帝人デュポンフィルム株式会社) 2009.6.11, 【特許請求の範囲】、段落【0 0 0 9】,【0 0 1 2】-【0 0 1 6】,【0 0 1 9】(ファミリーなし)	1, 5-6, 9-10 , 13
Y		2-4, 7-8
A		11-12

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 0 2 . 0 9 . 2 0 1 3	国際調査報告の発送日 1 0 . 0 9 . 2 0 1 3
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (I S A / J P) 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許序審査官(権限のある職員) 河野 隆一朗 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

C (続き) . 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 請求項の番号
X	JP 2004-054122 A (キヤノン株式会社) 2004. 2. 19, 【特許請求の範囲】，段落【0068】－【0069】 (ファミリーなし)	1, 5-6, 9, 11
Y		2-4, 7-8
A		10, 12-13
Y	JP 2012-513365 A (重慶科昌科技有限公司) 2012. 6. 14, 【特許請求の範囲】 & WO 2010/078821 A1 & CN 101475200 A	4
A	JP 10-008028 A (堺化学工業株式会社) 1998. 1. 13, 【特許請求の範囲】，段落【0041】－【0054】 & US 5976511 A & EP 837114 A1 & WO 1997/040118 A1 & DE 69633235 D	1-13
A	JP 2009-209315 A (帝人デュポンフィルム株式会社) 2009. 9. 17, 【特許請求の範囲】，段落【0020】－【0022】 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2002-296771 A (タムラ化研株式会社) 2002. 10. 9, 【特許請求の範囲】，段落【0003】，【0020】，【0023】 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 59-122554 A (小名浜堺化学株式会社) 1984. 7. 16, 特許請求の範囲 & US 4505755 A & US 4551497 A & GB 2134094 A & GB 2174999 A & DE 3347191 A	1-13