

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2008-524110

(P2008-524110A)

(43) 公表日 平成20年7月10日(2008.7.10)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO1F 11/18 (2006.01)	CO1F 11/18 J	4G076
CO8L 101/00 (2006.01)	CO8L 101/00	4J002
CO8K 3/26 (2006.01)	CO8K 3/26	
CO8K 9/04 (2006.01)	CO8K 9/04	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2007-547487 (P2007-547487)	(71) 出願人	591001248 ソルヴェイ (ソシエテ アノニム)
(86) (22) 出願日	平成17年12月20日 (2005.12.20)		ベルギー国 ベー1050 ブリュッセル
(85) 翻訳文提出日	平成19年8月20日 (2007.8.20)		リュージュ ブランス アルペール 3
(86) 国際出願番号	PCT/EP2005/056959		3
(87) 国際公開番号	W02006/067144	(74) 代理人	100082005
(87) 国際公開日	平成18年6月29日 (2006.6.29)		弁理士 熊倉 禎男
(31) 優先権主張番号	04106898.2	(74) 代理人	100084009
(32) 優先日	平成16年12月22日 (2004.12.22)		弁理士 小川 信夫
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100084663
(31) 優先権主張番号	05290509.8		弁理士 箱田 篤
(32) 優先日	平成17年3月7日 (2005.3.7)	(74) 代理人	100093300
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 浅井 賢治
		(74) 代理人	100114007
			弁理士 平山 孝二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ土類金属炭酸塩の耐酸粒子

(57) 【要約】

20mlのトルエンと、脱イオン水、11.76g/Lのクエン酸一水和物、2.57g/LのNaCl及び0.068モル/LのNaOHからなる80mlの水相から作られた混合物に1.0gの粒子を懸濁した後に、25において1000 rpmで35分間攪拌した後に測定したpHが7未満として表されるか、又は22において相対湿度50%で1週間貯蔵した後の吸湿量が2gの水/kg炭酸カルシウム以下として表されるか、又は開放セルにおいて25から250 まで窒素雰囲気下加熱速度10 /分で測定される場合に示差走査熱量測定(DSC)スペクトルが170~190 に少なくとも1つのピークを示すとして表される耐酸性を示すアルカリ土類金属炭酸塩。前記粒子の調製方法、前記粒子を含有する組成物及びその使用。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1.0gの粒子を、20mlのトルエンと、脱イオン水、11.76g/Lのクエン酸一水和物、2.57g/LのNaCl及び0.068モル/LのNaOHからなる80mlの水相から作られた混合物に懸濁した場合に、25℃において1000 rpmで35分間攪拌した後に、混合物のpH値が7.00未満であるような耐酸性を示すアルカリ土類金属炭酸塩を含む粒子。

【請求項 2】

22℃において相対湿度50%で1週間貯蔵した後の吸湿量として表される耐酸性が、2gの水/kg炭酸カルシウム以下を示す、アルカリ土類金属炭酸塩を含む粒子。

【請求項 3】

開放セルにおいて25から250℃まで窒素雰囲気下で10℃/分の加熱速度で測定した場合に、170~190℃に少なくとも1つのピークを示す示差走査熱量測定(DSC)スペクトルとして表される耐酸性を示す、アルカリ土類金属炭酸塩を含む粒子。

【請求項 4】

炭酸カルシウムのコア及び少なくとも2つの異なった連続工程でコーティングを行うことによって得られるコアの表面を覆っているコーティングを含む、請求項1~3のいずれか1項に記載の粒子。

【請求項 5】

炭酸カルシウムのコア及びコアの表面を覆っているコーティングを含み、コーティングが少なくとも2つの異なった連続工程において行われる、請求項1~3のいずれか1項に記載の粒子。

【請求項 6】

第一工程で用いられる、アルキル硫酸塩、スルホン酸、カルボン酸、それらの塩、又は混合物より選ばれる第一コーティング剤及び1つの連続工程で用いられる、アルキル硫酸塩、スルホン酸、カルボン酸、それらの塩、又は混合物より選ばれる第二コーティング剤を含む、請求項4又は5記載の粒子。

【請求項 7】

第一コーティング剤と第二のコーティング剤が異なるか又は同一である、請求項6記載の粒子。

【請求項 8】

次の特性：
 粒子の全質量に基づき、0.0001質量%~60質量%の範囲にあるコーティング含量、
 粒子の全質量に基づき、1.0質量%以下の水分、
 60µm以下の分散性、
 必要の場合にはコーティング前に、1m²/g以上で300m²/g以下のBET比表面積、
 必要の場合にはコーティング前に、0.001µm~50µmの範囲にある平均基本粒径(d_p)の少なくとも1つを示す、請求項1~7のいずれか1項に記載の粒子。

【請求項 9】

(a)アルカリ土類金属炭酸塩の粒子と第一コーティング剤とを第一コーティング媒体において接触させる工程、
 (b)前記第一コーティング媒体の少なくとも1つの部分を除去する工程であって、前記部分が工程(a)から得られたアルカリ土類金属炭酸塩のコーティングされた粒子と異なる、前記工程、
 (c)工程(b)から得られた第一コーティング媒体の残りの部分と第二コーティング剤とを第二コーティング媒体において接触させる工程
 を含む、請求項1~8のいずれか1項に記載の粒子の調製方法。

【請求項 10】

第一コーティング媒体(工程a)の水分が第二コーティング媒体(工程c)の水分より多く、工程(b)と(c)の間に乾燥工程を更に含む、請求項9記載の方法。

【請求項 11】

10

20

30

40

50

請求項1~8のいずれか1項に記載の粒子及びポリマーを含むポリマー組成物。

【請求項12】

充填剤としての請求項1~8のいずれか1項に記載の粒子の使用。

【請求項13】

ポリマー、ゴム、インキ、プラスチック、シーラント、紙、塗料、コーティング、医薬、食品、化粧品における請求項12記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、アルカリ土類金属炭酸塩、好ましくはCaCO₃の粒子に関する。その粒子は、改善された耐酸性を示し、ポリマー組成物における添加剤として適する。 10

微粉末石灰石又は沈降炭酸カルシウムの使用は、例えば、ゴム、プラスチック、紙又は塗料用の充填剤として知られている。同様に、炭酸カルシウムが充填剤として添加される物質又は混合物における炭酸カルシウム粒子の分散性又は粒子の親和性が、例えば、脂肪酸又はその塩又はエステルによる表面処理によって改善又は増大することができることも知られている。前記処理によって、材料の粒子の表面が疎水性ホストにおける取込みに更に適することになる。特に、炭酸塩粒子の脂肪酸又はそれらの塩又はエステルによる疎水性コーティングは、分散性を改善するだけでなく、このような炭酸塩粒子を含有するポリマー組成物の粘度を安定化する。 20

【0002】

この点に関しては、例えば、炭酸カルシウムの制御された表面処理方法を開示している国際出願公開第99/11721号を参照することができる。一実施態様において、乳化された飽和及び/又は不飽和カルボン酸、置換された脂肪酸、それらの塩又は脂肪アルコールが炭酸カルシウム粒子用のコーティング剤として用いられる。その方法は、炭酸カルシウム粒子の結晶性表面の20~60%を覆う、二分子コーティング、即ち、二重層を提供する。

単一コーティング剤でコーティングされる炭酸塩粒子の特性があらゆる点で、特に、粒子の完全な疎水性を必要とする適用には満足でないので、従来技術のコーティング炭酸塩粒子において、1以上のコーティング工程において1を超えるコーティング剤による方法が開発された。この点に関しては、例えば、国際出願公開第01/32787号、米国特許第4,151,136号、米国特許出願公開第2002/0102404 A1号を参照することができる。 30

【0003】

国際出願公開第01/32787号には、粒子上に疎水性材料のコーティングを施すようにアルカリ土類金属炭酸塩材料の粒子を処理する方法であって、炭酸塩材料の粒子に、(a)式CH₃(CH₂)_mCOOH(式中、mは、8以上の整数である。)を有する少なくとも1つの脂肪族カルボン酸を含む第一成分及び(b)前記酸の炭酸塩放出温度より実質的に高い炭酸塩放出温度を有する有機化合物である第二成分を含み、第二成分が式CH₃(CH₂)_mCOOR {式中、mは、ゼロ又は1以上の整数であり、Rは、II族金属基又は式CH₃(CH₂)_qO- (式中、qはゼロ又は1以上の整数である。)の基であり、ここで、mとqの少なくとも1つは8以上であり、Rが族II金属基である場合、mは8以上である。}を有する少なくとも1つの化合物を含み、ここで、表面処理剤における第一成分の濃度が炭酸塩粒子上に少なくとも0.5X (ここで、Xは第一成分によって炭酸塩粒子の単層コーティングを得るために必要とされる第一成分の最低濃度である。)である第一成分の量を得るような濃度である、少なくとも2つの成分を有する疎水化表面処理剤を適用することを含み、コーティング組成物が、少なくとも10質量パーセントの第二成分を含有する、前記方法が開示されている。 40

【0004】

米国特許第4,151,136号には、酸反応性無機鋇物充填剤を調製するための方法であって、炭素原子8~22個を有する長鎖カルボン酸が充填剤粒子と反応して、充填剤粒子の表面で酸の塩を形成する、前記方法が開示されている。酸反応充填剤は、その後、長鎖カルボン酸のビニルエステルと接触させる。その後、ビニルエステルモノマーは、酸反応充填剤を封入する架橋シースを与えるように重合される。酸反応性無機鋇物充填剤には、周期律 50

表2族の金属炭酸塩、例えば、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウムが含まれる。

米国特許出願公開第2002/0102404 A1号には、表面コーティングされた炭酸カルシウム粒子の製造方法であって、(1) (1A)少なくとも1つの化合物は、飽和脂肪酸及びその塩からなる群より選ばれる少なくとも1つの化合物と(1B)不飽和脂肪酸及びその塩からなる群より選ばれる少なくとも1つの化合物を含む脂肪酸混合物で炭酸カルシウム粒子をコーティングして、第一コーティング層を形成し、(2)フタル酸エステル、リン酸エステル、アジピン酸エステル、セバシン酸エステル、アゼライン酸エステル、トリメリット酸エステル及び金属アルコキッドからなる群より選ばれる少なくとも1つの有機化合物でコーティングされた炭酸カルシウム粒子をコーティングして、第二コーティング層を形成する工程を含む、前記方法が開示されている。

10

しかしながら、従来技術の疎水的にコーティングされた炭酸塩粒子の特性は、あらゆる点でなお満足でない。ある適用について、アルカリ土類金属炭酸塩の粒子を含むポリマー組成物は、優れた流動学的性質、例えば、高降伏応力、高粘度、また、優れた分散性を示さなければならない。これらの特性は、好ましくは数日又は数週間、一定期間一定でなければならない。更にまた、特に粒子が7又はそれ以下のpH値を有する組成物において用いられる場合、粒子は酸に対して抵抗性でなければならない。即ち、炭酸塩粒子の外面が酸性攻撃から保護されなければならない。

【0005】

従って、従来技術の粒子より比較的、好ましくはより良好な特性を有するアルカリ土類金属炭酸塩の粒子が求められている。特に、粒子は、化学的に安定でなければならない。即ち、化学分解に対して抵抗性でなければならない。更にまた、粒子を含有するポリマー組成物は、良好な流動学的性質、また、機械的性質を示さなければならない。

20

【0006】

この技術的な問題は、特許請求の範囲の内容によって解決される。アルカリ土類金属炭酸塩を含む粒子を特定のコーティングで被覆することができ、それによって、粒子を酸に対して抵抗性にすることがわかった。

本発明は、粒子、例えば、前記粒子を含有するポリマー組成物、粒子の製剤及びその使用に関する。

【0007】

本発明の粒子は、優れた耐酸性を特徴とする。耐酸性は、3つの異なる方法において表すことができる。

30

第一の方法によれば、本発明の粒子の耐酸性は、1.0gの粒子を、20mlのトルエンと脱イオン水、11.76g/Lのクエン酸一水和物、2.57g/LのNaCl、及び0.068モル/LのNaOHからなる80mlの水相から作られた混合物に懸濁させた場合、25、1000 rpmで35分間攪拌した後に、混合物のpH値が7.00未満であると定義される。

粒子を添加する前の混合物のpH値は、通常約3.80+/-0.05である。

混合物のpH値を上げるのに必要とされる時間は、粒子の耐酸性に対応する。例えば、酸にさらされる際に粗CaCO₃粒子の分解が次の簡易化された反応スキーム： $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2 \text{OH}^- + \text{CO}_2$ に従って起こり、それによってpH値の上昇に關与する水酸化イオンを脱遊離させる。

40

好ましくは35分後、より好ましくは37.5分後、更により好ましくは40分後、なおより好ましくは42.5分後、最も好ましくは45分後、なお最も好ましくは47.5分後、特に50分後、混合物のpH値は、なお7.00未満である。本発明の粒子の好ましい実施態様において、35分後、水相のpH値は、なお6.80未満、より好ましくは6.60未満、更により好ましくは6.40未満、最も好ましくは6.20未満、なお最も好ましくは6.00未満、特に5.95未満である。

【0008】

第二の方法によれば、本発明の粒子の耐酸性は、粒子の吸湿量として表される。吸湿量とは、調製の直後の粒子の水分と22で相対湿度50%下に種々の時間貯蔵した後の水分との間の差を示すことを意味する。1週間後、吸湿量は、2.0gの水/kg炭酸カルシウム(CC)以

50

下、好ましくは1.5gの水/kgCC以下、より好ましくは1.0g水/kgCC以下、最も好ましくは0.5gの水/kgCC以下である。いかなる理論にも縛られることなく、低吸湿量は、粒子のコーティングされていない表面が極めて少なく、それ故、アルカリ土類金属炭酸塩の酸との相互作用が減少することを表すと考えられる。

【0009】

第三の方法によれば、本発明の粒子の耐酸性は、示差走査熱量測定(DSC)スペクトルとして表される。粒子は、開放セルにおいて25から250 まで窒素雰囲気下10 /分の加熱速度で測定した場合に170~190 にDSCスペクトルにおいて少なくとも1つのピークを示す。いかなる理論にも縛られることなく、DSCパターンが低温で存在するコーティングの具体的な構造の高温変換に対応し且つ低温で存在するコーティングの具体的な構造が粒子の耐酸性に關与すると考えられる。

10

その結果として、本発明は、1.0gの粒子を、20mlのトルエンと、脱イオン水、11.76g/Lのクエン酸一水和物、2.57g/LのNaCl、及び0.068モル/LのNaOHからなる80mlの水相から作られた混合物に懸濁した場合に、25 において1000 rpmで35分間攪拌した後に、混合物のpH値が7.00未満であるような耐酸性を示すアルカリ土類金属炭酸塩を含む粒子に関する。

【0010】

本発明は、また、2gの水/kg炭酸カルシウム以下である22 において相対湿度50%で1週間貯蔵した後の吸湿量として表される耐酸性を示すアルカリ土類金属炭酸塩を含む粒子に関する。

20

本発明は、最後にまた、開放セルにおいて25から250 まで窒素雰囲気下で10 /分の加熱速度で測定した場合に170~190 に少なくとも1つのピークを示す示差走査熱量測定(DSC)スペクトルとして表される耐酸性を示すアルカリ土類金属炭酸塩を含む粒子に関する。

アルカリ土類金属炭酸塩は、好ましくは、 $MgCO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 $SrCO_3$ 、 $BaCO_3$ 、及びそれらの混合物、 $CaMg(CO_3)_2$ より選ばれる。 $CaCO_3$ が特に好ましい。

【0011】

本発明の粒子の調製に用いられる出発粒子は、既知の方法によって得られるあらゆる生成物、即ち、天然材料又は合成材料であり得る。それ故、本発明は、例えば、天然炭酸カルシウム粒子と合成炭酸カルシウム粒子(軽質炭酸カルシウム粒子とコロイド炭酸カルシウム粒子)双方の使用を可能にする。天然炭酸カルシウムは、炭酸カルシウムの鉱石を機械的に粉砕し等級分けすることにより処理して、所望のサイズに調整した粒子を得ることができる。合成炭酸カルシウム粒子は、通常は沈降によって調製される(沈降炭酸カルシウム、PCC)。PCCは、まず、燃料、例えば、コークス、石油燃料(例えば、重油又は軽油)、天然ガス、石油ガス(LPG)等を燃焼させることにより石灰石をか焼に供することによって酸化カルシウム(生石灰)を調製し、次に、酸化カルシウムと水とを反応させて水酸化カルシウムスラリー(石灰乳又は石灰)を得、水酸化カルシウムスラリーと、石灰石から酸化カルシウムを得るためのか焼炉から放出される二酸化炭素とを反応させて所望の粒径と形状PCC(炭酸法)を得ることにより製造することができる。炭酸カルシウムの沈降は、また、石灰水(苛性化法)で開始するアルカリ金属炭酸塩を添加することによって又は塩化カルシウムを含有する水溶液で開始するアルカリ金属炭酸塩の添加による沈降を行うことができる。炭酸法から得られるPCCが好ましい。

30

40

【0012】

炭酸カルシウムは、実質的にアモルファスでも実質的に結晶性でもあり得る。実質的にアモルファス又は結晶性は、X線回折技術によって分析される場合に、50質量%を超える炭酸カルシウムがアモルファス又は結晶性の材料の形であることを意味すると理解される。実質的に結晶性の炭酸カルシウムが好ましい。結晶性炭酸カルシウムは、カルサイト又はアラゴナイト又はこれらの2つの結晶相の混合物からなることができる。カルサイト相が好ましい。

炭酸カルシウムが合成炭酸カルシウムである場合には、粒子はあらゆる形状であり得る。針状、偏三角面体状、菱面体状、球状、小板状又は柱状の形を有してもよい。擬立方体

50

状又は擬球状に変形し得る菱面体形状が好ましい。炭酸カルシウムは、また、国際出願公開第03004414号に記載され特許請求された方法によって得られる、種々のナノスケール構造-ナノファゴット、ナノロザリオ、ナノアコーディオン-を示すことができる。ナノファゴット、ナノロザリオ、ナノアコーディオンの定義は、引例国際出願公開第03004414号、5頁、33行~7頁、9行に示され、この明細書の記載は本願明細書に含まれるものとする。

【0013】

本発明の炭酸カルシウム粒子のBET比表面積は、通常 $1.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $2.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $5\text{m}^2/\text{g}$ 以上、更により好ましくは $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上、特に $15\text{m}^2/\text{g}$ 以上である。本発明の粒子のBET比表面積は、一般的には $300\text{m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは $250\text{m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $200\text{m}^2/\text{g}$ 以下、更により好ましくは $150\text{m}^2/\text{g}$ 以下、特に $100\text{m}^2/\text{g}$ 以下である。当業者は、粒子のBET比表面積をどのように求めるか知っている。好ましくは、BET比表面積はISO9277規格(ISO規格 9277、第一版、1995-05-15)に準じて測定される。

炭酸カルシウム粒子の平均基本粒径(d_p)は、通常 $0.001\ \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $0.002\ \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.005\ \mu\text{m}$ 以上、更により好ましくは $0.01\ \mu\text{m}$ 以上、最も好ましくは $0.05\ \mu\text{m}$ 以上である。平均粒径は、一般的には $20\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $5\ \mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $3\ \mu\text{m}$ 以下である。当業者は、平均基本粒径を求めるための適切な方法を知っている。この点に関しては、例えば、規格NF 11 601/11 602を参照することができる。より詳しくは、平均基本粒径は、リー・ナス法(規格NFX 11-601、1974)で測定される。 d_p 値は、全ての粒子が球状で非多孔性で等径であると仮定することによって、また、粒子間の接触面を無視することによって、リー・ナス法から誘導される塊の面積(S_M)から得られる。

【0014】

d_p と S_M 間の関係は、以下の通りである。

$$d_p = 6 / (\rho \cdot S_M)$$

ここで、 ρ は炭酸カルシウムの比質量である。

炭酸カルシウム基本粒子は、凝集し得る。凝集した粒子の平均サイズ(下で定義されるD50の値にほぼ等しい)は、 $0.030\ \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $0.050\ \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.070\ \mu\text{m}$ 以上、なおより好ましくは $0.100\ \mu\text{m}$ 以上、最も好ましくは $0.150\ \mu\text{m}$ 以上である。平均粒径は、一般的には $20\ \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $5\ \mu\text{m}$ 以下、更により好ましくは $3\ \mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $1\ \mu\text{m}$ 以下である。D50は、50質量%の粒子がそれ以下の粒径値である。D50は、50容積%の粒子のサイズ値がD50以下であることを表す粒径値である。当業者は、D50を求めるための適切な方法を知っている。例えば、Micromeritics Corporation(米国)によって提供されるSEDIGRAPH 5100の機械又は堀場製作所(日本)によって提供されるCAPA 700の機械を用いて水性媒体に十分に分散された状態の粒子の沈降技術において使われる周知の標準法から得ることができる。凝集体の平均径は、 $0.1\sim 300\ \mu\text{m}$ の範囲のサイズについてMicromeritics SediGraph 5100測定デバイスを用いる(規格ISO 13317-3)、また、 $0.01\sim 300\ \mu\text{m}$ の範囲のサイズについてHoriba CAPA 700測定デバイスを用いる(規格ISO 13318-2)沈降法によって決定される粒子の粒度分布に基づいて得られる。

【0015】

本発明の粒子の好ましい実施態様において、コーティングは、アルキル硫酸塩、スルホン酸、カルボン酸、それらの塩、又はそれらの混合物より選ばれる第一コーティング剤を含む。カルボン酸が好ましく、脂肪族カルボン酸が最も好ましい。

脂肪族カルボン酸は、あらゆる置換された又は置換されていない直鎖又は分枝鎖又は環状飽和又は不飽和カルボン酸であってもよい。脂肪族カルボン酸は、炭素原子数を通常4個以上、好ましくは8個以上、より好ましくは10個以上、最も好ましくは14個以上有する。脂肪族カルボン酸は、炭素原子数を一般的には32個以下、好ましくは28個以下、より好ましくは24個以下、最も好ましくは22個以下有する。

【0016】

第一実施態様において、本発明の第一コーティング剤は、置換された、置換されていない

い、飽和及び不飽和の脂肪酸又はその混合物の群より選ばれる脂肪族カルボン酸である。より好ましくは、カプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、ヒドロキシステアリン酸、アラキジン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、モンタン酸、メリシン酸、ミリストレイン酸、パルミトレイン酸、ペトロセリン酸、ペトロセライジン酸、オレイン酸、エライジン酸、リノール酸、リノレライジン酸、リノレン酸、リノレンエライジン酸、a-エレオステアリン酸、b-エレオステアリン酸、ガドレイン酸、アラキドン酸、エルカ酸、ブラシジン酸、及びクルパノドン酸、それらの混合物又はそこから誘導される塩からなる群より選ばれる。主にパルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸を含有する混合物がより好ましい。約30-40質量%のステアリン酸、約40-50質量%のパルミチン酸、及び約13-20質量%のオレイン酸からなる“ステアリン”と呼ばれる混合物が特に好ましい。

10

【0017】

第二実施態様において、本発明の第一コーティング剤は、レボピマール酸、ネオアピエチン酸、パルストリン酸、アピエチン酸、デヒドロアピエチン酸、それらの混合物又はそこから誘導される塩からなる群より選ばれるロジン酸である。

第一コーティング剤が脂肪族カルボン酸の塩である場合には、これは、炭酸塩コアのカチオンとアニオンとしてのカルボン酸に対応するアルカリ土類金属の塩、即ち、カルボン酸のカルシウム、マグネシウム、ストロンチウム又はバリウム塩であってもよい。しかしながら、第一コーティング剤は、また、脂肪族カルボン酸のナトリウム、カリウム又はアンモニウムの塩の形であってもよい。

20

第一コーティング剤は、適切ないかなる方法によっても粒子に適用することができる。好ましくは、アルカリ土類金属炭酸塩は、既知の方法においてコーティング剤と接触させる。コーティング剤は、例えば、粉碎工程中又は沈降中及び/又は沈降後に、液体又は固体の形で、好ましくは、分散したアルカリ土類金属炭酸塩によるエマルジョンとして分散又は乳化し、コーティング剤はアルカリ土類金属炭酸塩の表面に付着する。

【0018】

一実施態様において、アルカリ土類金属炭酸塩の第一コーティング剤による処理は、水性系に乳化した形で行われる。詳しくは、例えば、米国特許第6,342,100号を参照することができ、この明細書の記載は本願明細書に含まれるものとする。

本発明の粒子の好ましい実施態様において、コーティングは、第一コーティング剤と異なるのがよく、カルボン酸、スルホン酸、それらの塩、アルキル硫酸塩又はそれらの混合物より選ばれる第二コーティング剤を含む。カルボン酸が好ましく、脂肪族カルボン酸が最も好ましい。脂肪族カルボン酸は上記のように定義される。

30

コーティングが第一コーティング剤と第二コーティング剤を含む場合、第一コーティング剤は、アルカリ土類金属炭酸塩コアの外部表面積の好ましくは少なくとも0.5%、より好ましくは少なくとも25%、更により好ましくは少なくとも30%を覆う。第一コーティング剤は、アルカリ土類金属炭酸塩コアの外部表面積の多くても75%、より好ましくは多くても65%、更により好ましくは多くても50%を覆う。

第二コーティング剤は、アルカリ土類金属炭酸塩コアの外部表面積の好ましくは少なくとも25%、より好ましくは少なくとも35%、更により好ましくは少なくとも50%を覆う。第二コーティング剤は、アルカリ土類金属炭酸塩コアの外部表面積の多くても99.5%、より好ましくは多くても75%、更により好ましくは多くても70%を覆う。

40

【0019】

好ましくは、本発明の粒子はコーティングで被覆され、その含量は、粒子の全質量に基づいて、通常は0.0001質量%以上、好ましくは0.001質量%以上、なお好ましくは0.01質量%以上、最も好ましくは0.05質量%以上である。本発明の粒子のコーティング含量は、粒子の全質量に基づいて、一般的には60質量%以下、好ましくは25質量%以下、なお好ましくは10質量%以下、最も好ましくは6質量%以下である。この点に関しては、“コーティング”という用語は、コアの1つ又は複数のアルカリ土類金属炭酸塩と異なるあらゆる物質を包含するものと理解されてる。

50

好ましくは、本発明の粒子のコーティングは、フタル酸エステル、リン酸エステル、アジピン酸エステル、セバシン酸エステル、アゼライン酸エステル、トリメリット酸エステル、金属アルコキッドからなる群より選ばれる化合物及び炭素原子8~22個を有する長鎖カルボン酸のビニルエステル及びポリジアルキルジシロキサン群より選ばれる化合物を含有しない。

【0020】

本発明の粒子は、極めて低水分を特徴とする。それ故、少量の水又はいかなる水も存在しないことを必要とするポリマー組成物に使用し得る。粒子の水分は、粒子の全質量に基づいて、一般的には1.0質量%以下、好ましくは0.5質量%以下、より好ましくは0.25質量%以下、更に好ましくは0.15質量%以下、最も好ましくは0.1質量%以下、特に0.05質量%以下である。水分は、規格ISO 787/5により測定し得る。

10

更にまた、本発明の粒子は、Hegmanゲージ値で測定した場合に優れた分散性を示す。分散性は、通常は60 μ m以下、好ましくは50 μ m以下、より好ましくは40 μ m以下、なおより好ましくは30 μ m以下、なおより好ましくは20 μ m以下、最も好ましくは10 μ m以下である。当業者は、分散性を測定するのに適切な方法を知っている。この点に関しては、規格ISO 1524を参照することができる。

本発明の粒子は、また、PCC充填ポリマーのマイクロトム切片の光学顕微鏡所見からわかるようにポリマーにおいて良好な分散を示す。このようなマイクロトム切片の写真を図2に示す。

【0021】

20

本発明は、また、上記粒子の調製方法に関する。

本発明の粒子は、

(a)アルカリ土類金属炭酸塩の粒子と第一コーティング剤とを第一コーティング媒体において接触させる工程、

(b)前記第一コーティング媒体の少なくとも1つの部分を除去する工程であって、前記部分が工程(a)から得られたアルカリ土類金属炭酸塩のコーティングされた粒子と異なる、前記工程、

(c)工程(b)から得られた第一コーティング媒体の残りの部分と第二コーティング剤とを第二コーティング媒体において接触させる工程を含む、方法によって調製することができる。

30

第一コーティング媒体は、少なくとも、アルカリ土類金属炭酸塩、第一コーティング剤及び水を含有する。

【0022】

第二コーティング媒体は、少なくとも、工程(b)から得られた第一コーティング媒体の残りの部分、第二コーティング剤を含有し、また、水を含有してもよい。

本発明の方法の好ましい実施態様において、第一コーティング媒体(工程a)の水分は第二コーティング媒体(工程c)の水分より多い。

工程(a)における第一コーティング媒体の水分は、通常は500g/kg以上、好ましくは750g/kg以上、より好ましくは850g/kg以上、最も好ましくは950g/kg以上である。

工程(c)における第二コーティング媒体の水分は、一般的には850g/kg以下、好ましくは500g/kg以下、より好ましくは300g/kg以下、なおより好ましくは100g/kg以下、最も好ましくは10g/kg以下である。

40

余分な水は、工程(c)における第二コーティング媒体にほとんど添加されない。余分な水は、工程(b)から得られる第一コーティング媒体の残りの部分から、また、工程(c)に用いられる第二コーティング剤から生じないあらゆる水を意味する。ほとんどは、第二コーティング媒体における余分な水が通常は100g/kg以下、好ましくは10g/kg以下、最も好ましくは1g/kg以下であることを意味する。

【0023】

工程(b)から得られ、工程(c)に入る第一コーティング媒体の残りの部分は、好ましくは乾燥固形物又は湿ったケーキである。

50

乾燥固形物とは、通常は10質量%以下の水分を有する固形物を意味するものである。この含量は、好ましくは3質量%以下、より詳しくは1質量%以下である。その場合には、方法は工程(b)と(c)との間に乾燥工程を含むことが好ましい。

湿ったケーキとは、通常は10質量%を超え、より詳しくは30質量%以上の水分を有する固形物を意味するものである。この含量は、一般的には80質量%以下、好ましくは50質量%以下である。

工程(b)から得られ、工程(c)に入る第一コーティング媒体の残りの部分は、乾燥固形物であることが好ましい。

本発明の方法の他の好ましい実施態様において、工程(c)におけるコーティング媒体の水分は、工程(a)におけるコーティング媒体の水分より多い。その場合、工程(b)は省略することができる。工程(a)に入るアルカリ土類金属炭酸塩は、上で定義した通り、乾燥固形物又は湿ったケーキであり得る。

【0024】

工程(a)と(c)においてアルカリ土類金属炭酸塩に適用される第一及び第二コーティング剤は、異なっても同じでもよい。好ましい実施態様において、第一コーティング剤は第二コーティング剤と同一である。他の好ましい実施態様において、第一コーティング剤は第二コーティング剤と異なる。

第一コーティング媒体(工程a)の水分が第二コーティング媒体(工程c)の水分より多い場合、第二コーティング剤は、乾燥セル式ミル又は乾燥エアジェットミル(例えば、Atritor Multirotor Cellmill, Jaeckering Ultrarotor, ...)によって粒子に適用される。ミルの出口の温度は、通常は100 以上、好ましくは120 以上、最も好ましくは130 以上である。この温度は、一般的には350 以下、好ましくは250 以下、最も好ましくは200 以下である。このような出口温度ミルによって、ミル内の温度が全反応と第二コーティング剤のアルカリ土類金属炭酸塩の良好な分配を確実にするために充分であると考えられる。

【0025】

好ましくは、コーティングされていないアルカリ土類金属炭酸塩粒子(例えば、炭酸カルシウム粒子)は、第一コーティング剤のエマルジョンと接触させる。その後、粒子は、エマルジョンから分離され、乾燥される。好ましくは、乾燥は、好ましくは粒子の水分が1.5g/kg未満になるまで、周囲圧で105 の温度で行われる。乾燥工程後、コーティングされた粒子は、工業用セル式ミルに導入される。粉砕プロセスの前に又は粉砕プロセスの間に、セル式ミルが、第二コーティング剤、好ましくは、周囲温度の液体又は固体であってもよい1つ以上の脂肪族カルボン酸と提供される。粒子上に第二コーティング剤を適用する種々の可能性がある。

- ・ ジェット(“噴霧”)によって液化した第二コーティング剤を噴霧する；
- ・ 粉砕の前に乾燥粒子と固形の第二コーティング剤とを混合する；
- ・ 液体又は固体の第二コーティング剤を添加して連続的に又は段階的に粉砕する。

一般に、コーティングされた粒子の特性は、次のパラメータを変えることによって調整することができる。

- ・ 第一/第二コーティング剤(固相)を適用するときのコーティング工程の温度；
- ・ 熱的に処理され、粉砕装置内にある粒子の時間；
- ・ 第一/第二コーティング剤の種類；
- ・ 第一/第二コーティング剤の量；
- ・ アルカリ土類金属炭酸塩の比表面積。

【0026】

本発明は、また、上記の方法によって得られる粒子に関する。

本発明は、また、上で定義した耐酸粒子を含むポリマー組成物にも関する。

好ましくは、本発明のポリマー組成物は、粒子を、一般的には0.001質量%以上、好ましくは0.1質量%、より好ましくは1.0質量%、最も好ましくは5.0質量%である組成物の全質量に基づく量で含有する。この量は、通常は99質量%以下、好ましくは95質量%以下、最も好ましくは50質量%以下である。

10

20

30

40

50

好ましくは、本発明のポリマー組成物は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリハロゲン化ビニル、ポリシリコン、変性ポリシリコン、ポリビニルアルコール、ポリスチレン、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリ尿素、ポリエステル、ポリアミド、ポリアクリレート、ポリアクリレート及びそれらの混合物又はコポリマーからなる群より選ばれる1つ以上のポリマーを含有する。ポリマーは、適切な架橋剤によって架橋されてもよい。

ポリプロピレン(PP)、ポリ塩化ビニル(PVC)、変性ポリシリコン、ポリシリコン、ポリアクリル及び/又はポリウレタン(PU)が好ましい。プラスチックやシーラント適用に用いられるPVC、変性ポリシリコン、ポリシリコン、ポリアクリル及び/又はポリウレタンが特に好ましい。プラスチックやシーラントに用いられるポリウレタン、また、ポリプロピレンが最も好ましい。

本発明の組成物に含有されるポリマーの質量平均分子量は、好ましくは1,000~5,000,000g/モル、より好ましくは2,500~2,500,000g/モル、より好ましくは5,000~1,000,000g/モル、なおより好ましくは10,000~750,000g/モル、最も好ましくは25,000~500,000g/モル、特に50,000~250,000g/モルの範囲内にある。

【0027】

本発明の耐酸粒子を含有するポリマー組成物は、従来技術の組成物より降伏応力が大きく、時間内粘度が安定であり、且つ分散性が良好である。

55質量%のポリマー、好ましくはポリウレタン、より好ましくはイソシアネート(143L Isonate、Papi、Desmocap 11、Desmocap 1280、Katenate L、Desmodur E22、Desmodur TP、KL5-2493、Desmodur vl-50、Desmodur HL、Desmodur N、Desmodur VKS 70、Lupranate T80-2、Lupranate 8020、No 219isocyanate、Lupranate M20S、No 78 Isocyanate)とポリオール(PCP 301、PolyG 85-28、LU 5800、LU 10000、Desmophen 1150、Pluracol P1010、Pluracol P 2020、Quadrol、PPG 2025、PPG 2035、PPG 4025、E351、LHT 42、LHT 28、Polymeg 2000、Baycoll AD 3040、Baycoll AS 2060、Baycoll DS 1165)の混合物、22%の本発明の粒子、1%の充填剤、例えば、TiO₂、SiO₂、天然炭酸カルシウム又はタルク、6質量%の乾燥剤、例えば、CaO及び15質量%の他の添加剤、例えば、安定剤を含む組成物は、降伏応力が通常は50Pa以上、好ましくは75Pa以上、より好ましくは100Pa以上、更により好ましくは125Pa以上、最も好ましくは145Pa以上、特に145~175Paの範囲内である。当業者は、降伏応力を求めるのに適切な方法を知っている。この点に関しては、例えば、規格ISO 3219を参照することができる。

【0028】

上記ポリマー組成物は、降伏応力が一定期間安定であるという点を特徴とする。好ましくは、14日後に組成物の降伏応力は、通常は25%未満だけ、好ましくは20%未満だけ、より好ましくは15%未満だけ、最も好ましくは5.0%未満だけ、特に3.0%未満だけ低下した。

100s⁻¹における上記ポリマー組成物の粘度は、規格ISO 3219に準じて測定した場合、一般的には1.0Pa・s以上、好ましくは2.0Pa・s以上、より好ましくは3.0Pa・s以上、なおより好ましくは4.0Pa・s以上、最も好ましくは5.0Pa・s以上、特に5.5~7.0Pa・sの範囲内である。

上記のポリマー組成物において本発明の粒子の分散性は、Hegmanゲージ値に従って測定した場合、通常は60µm未満、好ましくは40µm未満、より好ましくは20µm未満、更により好ましくは10µm未満、最も好ましくは5µm未満、特に1µm未満である。当業者は、分散を求めるのに適切な方法を知っている。この点に関しては、例えば、規格ISO 1524を参照することができる。

【0029】

本発明の耐酸粒子を含むポリマー組成物は、従来技術の粒子を含む組成物より、ヤングモジュラスが大きく、衝撃強さが大きい。

組成物が25 においてBrabander内で押出されるか又は混合された、ポリマー、好ましくはポリプロピレン、より好ましくはプロピレンコポリマーと20質量%の本発明の粒子を含む組成物は、ヤングモジュラスが一般的には600MPa以上、好ましくは700MPa以上、より

10

20

30

40

50

好ましくは800MPa以上、更により好ましくは900MPa以上、最も好ましくは1,000MPaを超え、特に1,000~1,200MPaの範囲内である。当業者は、ヤングモジュラスを求めるのに適切な方法を知っている。この点に関しては、例えば、規格ISO 527-1を参照することができる。

【0030】

組成物が25 で押出されたか又は混合された、ポリマー、好ましくはポリプロピレンと、45質量%の本発明の粒子を含む組成物は、耐衝撃性が、通常は2.0kJ/m²以上、より好ましくは5.0kJ/m²以上、更により好ましくは10kJ/m²以上、なおより好ましくは15kJ/m²以上、最も好ましくは20kJ/m²以上、特に20~25kJ/m²の範囲にある。当業者は、耐衝撃性を求めるのに適切な方法を知っている。この点に関しては、例えば、規格ISO 179を参照することができる。本発明の表面処理は、従来のアルカリ土類金属炭酸塩粒子を含有する組成物と比較した場合にポリマー組成物の耐衝撃性を改善する。特に、改善された特性は、5~45質量%の粒子の含量で達成される。

10

【0031】

本発明は、また、耐酸アルカリ土類金属炭酸塩粒子の使用及び前記粒子を含有する組成物の使用に関する。

本発明に従ってコーティングされる炭酸カルシウムは、混合成分として高機能性を有し、ポリマー、ポリマー製剤、プラスチック、プラスチックゾル、コーティング組成物、シーリング組成物、紙、塗料、顔料及び特に印刷インキにおける充填剤として使用し得る。

好ましくは、本発明の粒子は、ポリマー組成物における添加剤として用いられる。例えば、粒子は、ポリマー組成物における充填剤として使用し得る。このような組成物は、優れた流体力学的及び機械的性質、特に高降伏応力及び高粘度を示す。これらの特性は、時間とともにわずかに低下するだけであるので、比較的安定である。

20

充填剤としてPCCを含有するポリマー組成物の機械的性質は、コーティングされたPCCを用いることにより改善することができる。特にポリプロピレン組成物において、衝撃強さとヤング(引張り)モジュラスは、同時に改善することができる。水分のレベルができるだけ低くなければならない(好ましくは1.5g/kg未満)、シーラントやプラスチックゾルにおいて、このようなコーティングされたPCCは、シリカの代用品であり得る。ポリウレタン又はシリコーンのマッシュは、好ましいシーラントである。

次の実施例は更に本発明を具体的に説明するものであるが、本発明の範囲を制限するものと解釈すべきでない。

30

【実施例】

【0032】

実施例1(本発明の粒子)

第一工程において、70nmの基本粒径(d_p)及び20のm²/gの比表面積(BET)を特徴とする200g/Lのコーティングされていない沈降炭酸カルシウムの500リットルの懸濁液を、2.8kgのステアリン/100kgPCC、即ち、10質量%のステアリン(第一コーティング剤)を含有する28Lの水性エマルジョンで処理した。粒子を、75 で45分間エマルジョンと接触させた。

その後、粒子をフィルタによってエマルジョンから分離し、水分が3g/kg未満あり粉末になるまで、炉内で105 で乾燥した。

40

第二工程において、3.35kgのステアリン(第二コーティング剤)を100kgの以前にコーティングされたPCCを含むセルミル乾燥機に注入した。出口温度を180-200 に調節した。2分後、全固形物を回収した。

【0033】

比較例1(本発明でない粒子)

実施例1の第一工程に従って粒子を調製した。

比較例2(本発明でない粒子)

Imerys製のコーティングされた天然炭酸カルシウムFilmlink(登録商標) C400を用いた。

比較例3(本発明でない粒子)

50

第一工程のコーティングされない炭酸カルシウムを用いた以外は、実施例1の第二工程後に粒子を調製した。

比較例4(本発明でない粒子)

Shiraishi製のコーティングされた沈降炭酸カルシウムViscolite(登録商標) OSを用いた。

【0034】

実施例2~5

沈降炭酸カルシウム粒子を100kgの沈降炭酸カルシウムにつきそれぞれ4.5、4.8、5.5、6.9kgのステアリンでコーティングした以外は粒子を実施例1の手順に従って調製した。

実施例6

沈降炭酸カルシウム粒子をステアリンの代わりにロジン酸、5.5kgのロジン酸/100kg沈降炭酸カルシウムでコーティングした以外は、粒子を実施例1の手順に従って調製した。

【0035】

耐酸試験

水溶液を以下の通り調製した。11.76gのクエン酸一水和物、2.57gのNaCl、68mlのNaOH(1N)を1Lの定量フラスコに添加し、脱イオン水を1Lの容量に添加した。

ビーカー(内径5cm、高さ9cm)に、20mLのトルエン、80mLの上記水溶液を添加した。混合液を、25℃において1000rpm (Bioblock Scientific AM 3001磁気スターラー(長さ2.5cm幅0.9cmの三角攪拌棒)で磁氣的に攪拌してエマルジョンを得た。pHプローブ(PHM 250、Radiometer Analytical製)を混合液に挿入した。pHは、3.80+/-0.05であった。

1+/-0.05gの試験される固体をエマルジョンに添加し、pH値を、7.00値に達するまで毎分に記録した。

結果を表1に示す。

【0036】

DSC測定

TA Instrument 2010タイプのDSCデバイスを用いた。10mgの粒子を開放セルに添加し、対照標準として空のセルを用いて25から250℃まで窒素下に10℃/分の加熱速度で熱流量を測定した。

結果を図1に示す。曲線(a)、(b)、(c)、(d)は、それぞれ実施例1、比較例3、比較例1、比較例2で得られた粒子を表す。

水分測定

10gの粒子をガラスセルに導入した。冷却し、計量する前に、セルを105℃で3時間炉内に入れた。水分を、初期試料と乾燥した試料との間の質重の差によって決定した(規格ISO 787/5を参照のこと)。

結果を表2に示す。

吸湿量測定

シールしたバッグで又は相対湿度50%の屋外で22℃において1、2、3、4週間貯蔵した後に、105℃で3時間以前に乾燥した粒子の質量増を測定することによって粒子の吸湿量を得た。

結果を表2(シールバッグ)と表3(屋外)に示す。

【0037】

ポリプロピレン(PP)の機械的性質

種々の量のポリプロピレン(KS001P、British Petroleum製)と、コーティングされた炭酸カルシウムを混合し、押出し(190-200℃)、その後、次の条件下で圧縮した。

- ・ 190℃、20パール、5-6分
- ・ 190℃、80パール、5-6分
- ・ 冷却。

延伸試験を規格ISO 527-1に準じて行い、衝撃試験を規格ISO 179に準じて行った。

1mm/分の牽引速度による室温(25℃)、周囲相対湿度(50%)での延伸応力/変形曲線からヤングモジュラス値を得た(5つの試料の平均)。結果を表4に示す。

10

20

30

40

50

室温(25)と周囲相対湿度(50%)で行われるノッチ付きシャルピー試験からショック耐性を測定した。1Jのハンマーを用いた(10の試料の平均)。結果を表5に示す。

ポリマーマトリックスにおける分散

コーティングされた炭酸カルシウムを含有するPPの押出試料からマイクロトム切片(10 μm 厚)を得た。写真は、光学顕微鏡(LEICA)で行った。図2は、実施例1で得られる粒子を含有するポリマー組成物の写真であり、図3は、比較例1で得られた粒子を含有するポリマー組成物の写真である。

【0038】

ポリウレタンシーラントの流動学的性質

55質量%のPU、22%のPCC、1%の充填剤、6質量%の乾燥剤及び15質量%の他の添加剤を含有するPUシーラント組成物(2つの成分)を調製した。

次の手順に従って、Bohlin CVO 120HR機器(測定システム: コーンプレート4°、直径20mm)を用いて規格ISO 3219に従って流動学的性質を測定した。

- ・0から100s⁻¹まで2分間剪断速度を上げる
- ・100s⁻¹に1分間剪断速度を一定に保つ
- ・100から0s⁻¹まで2分間剪断速度を下げる。

低下曲線(データ点99~77s⁻¹)に適用されるビンガムの数学モデルに従って降伏応力を得た。

組成物の降伏応力、粘度、及び分散性を表6にまとめる。

【0039】

変性シリコン組成物の流体力学的、及び機械的特性

30~35質量%のポリマー、14~18質量%の可塑剤、35~40質量%のコーティングされた炭酸カルシウム粒子、0~4質量%のシラン及び0~2質量%のワックスを含有する変性シリコン組成物を調製した。

長さ69.4mm、上の直径12mm、下の直径6.5mmを有する円錐ノズルを備えたセバースレオメータを用いて2パールの相対圧において流動性(セバース粘度)を測定した。

200mm/分の延伸速度による規格ISO 37-1994に従ってタイプIIの試験バーについて延伸試験を行った。結果は、5つの試験バーからの平均である。

組成物の流動性、引張強さ、破断時の歪みを表7にまとめる。

【0040】

アクリルプラスチック組成物の流動学的性質

30~50質量%のアクリル樹脂(アクリル酸のアルキルエステルとメタクリル酸メチル)、30~60質量%の可塑剤、1~2質量%の乾燥剤、13~20質量%のコーティングされた炭酸カルシウム粒子及び40~70質量%の天然粉末炭酸カルシウムを含有するアクリルプラスチック組成物を調製した。

長さ45mm、アパーチャ3.0mm径を有するノズルを備えたセバースレオメータを用いて4.9パールの相対圧において流動性(セバース粘度)を測定した。

ブルックフィールド粘度計により2rpmの回転数でブルックフィールド粘度を測定した。

22 と35 において種々の時間の貯蔵時の流動性と粘度を、表8にまとめる。

【0041】

ポリ塩化ビニルプラスチック組成物の流動学的性質

15~25質量%のコーティングされた炭酸カルシウム粒子、25~35質量%のポリマー(Vestolit、Vinolit)、30~40質量%の可塑剤(ジオクチルフタレート、ジイソノニルフタレート、アジペート、セバケート)、3~6質量%の溶媒(炭化水素誘導体)、0~16質量%の充填剤(TiO₂、SiO₂、天然粉末炭酸カルシウム)、1~6質量%の促進剤(ポリアミン、ポリアミド)、1~2質量%の乾燥剤(CaO)及び0~5質量%のその他の添加剤を含有するポリ塩化ビニルプラスチック組成物を調製した。

長さ50mm、アパーチャ1.6mm径を有するノズルを備えたセバースレオメータを用いて5.5パールの相対圧において流動性(セバース粘度)を測定した。

2rpmの回転速度でブルックフィールド粘時計によって粘度を測定した。

10

20

30

40

50

流動性と粘度を表9にまとめる。

【 0 0 4 2 】

表1

時間(分)	pH			
	実施例1	比較例1	比較例2	比較例3
0	3.82	3.84	3.8	3.76
1	3.87	4.38	4.07	3.93
2	3.95	4.73	4.34	4.1
3	4.02	5.03	4.55	4.22
4	4.09	5.35	4.73	4.33
5	4.16	5.69	4.9	4.42
6	4.22	5.99	5.08	4.51
7	4.29	6.23	5.25	4.59
8	4.35	6.43	5.43	4.68
9	4.4	6.6	5.61	4.76
10	4.46	6.75	5.78	4.84
11	4.52	6.89	5.95	4.92
12	4.57	7	6.09	5.01
13	4.63		6.22	5.1
14	4.68		6.34	5.19
15	4.73		6.45	5.29
16	4.79		6.55	5.39
17	4.84		6.64	5.5
18	4.89		6.72	5.61
19	4.94		6.8	5.72
20	4.99		6.88	5.84
21	5.04		6.95	5.96
22	5.1		7.02	6.07
23	5.15			6.18
24	5.21			6.29
25	5.26			6.39
26	5.32			6.48
27	5.38			6.57
28	5.44			6.65
29	5.5			6.73
30	5.57			6.8
31	5.63			6.86
32	5.7			6.92
33	5.77			6.97
34	5.84			7.02
35	5.92			
36	5.99			
37	6.07			
38	6.15			
39	6.22			
40	6.3			

10

20

30

40

【 0 0 4 3 】

表1(続き)

50

時間(分)	pH			
	実施例1	比較例1	比較例2	比較例3
41	6.38			
42	6.46			
43	6.53			
44	6.6			
45	6.67			
46	6.74			
47	6.81			
48	6.87			
49	6.92			
50	6.98			
51	7.03			

10

【 0 0 4 4 】

表2

時間	水分 (g/kg CC)	
	実施例1	比較例3
調製直後	0.8	0.9
調製1週間後	0.9	1.3
調製2週間後	1.1	1.8
調製3週間後	1.2	2.0
調製4週間後	1.9	1.9

20

【 0 0 4 5 】

表3

時間	水分 (g/kg CC)	
	実施例1	比較例1
調製直後	1.0	4.5
調製1週間後	1.1	5.0
調製2週間後	1.1	4.5
調製3週間後	1.2	5.0
調製4週間後	1.2	5.0

30

【 0 0 4 6 】

表4

充填剤含量(質量 %)	ヤングモジュラス (GPa)	
	実施例1	比較例1
0	0.80	0.80
10	1.00	0.88
20	1.10	1.01
25	1.25	1.08

40

【 0 0 4 7 】

50

表5

充填剤含量(質量%)	衝撃強さ(kJ/m ²)	
	実施例1	比較例1
0	1.0	1.0
15	7.5	3.0
25	12.5	6.0
45	22.0	3.0
50	6.0	4.0

【0048】

10

表6

	実施例1	比較例1
調製の直後の降伏応力(Pa)	149	57
2週間後の降伏応力(Pa)	134	63
調製の直後の100s ⁻¹ における粘度(Pa·s)	4.8	3.5
2週間後の100s ⁻¹ における粘度(Pa·s)	4.8	4.1
分散性(μm)	< 10	60

【0049】

20

表7

	比較例1	実施例3	実施例5	実施例6
流動性(g/分)	1598	2235	2249	2070
引張強さ(MPa)	1.47	1.43	1.69	1.93
破断時の歪み(%)	880	1112	1205	1096

【0050】

30

表8

		比較例1	比較例4	実施例4	実施例2
流動性(g/分)	開始	308	681	471	479
	22℃で7日後	237	455	466	470
	22℃で14日後	250	497	470	486
ブルックフィールド粘度(Pa·s)	開始	1447	922	1025	973
	22℃で7日後	1768	835	980	910
	22℃で14日後	1478	865	1027	1024
	35℃で10日後	2675	973	1198	1200

40

【0051】

表9

	比較例1	比較例4	実施例4	実施例5
流動性(g/分)	3.5	13.3	13.5	17
ブルックフィールド粘度(Pa·s)	2960	1355	1460	1750

50

【図面の簡単な説明】

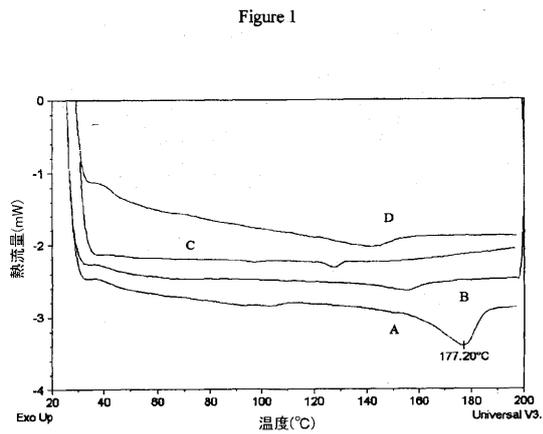
【0052】

【図1】10mgの実施例1(a)、比較例3(b)、比較例1(c)、比較例2(d)で得られた粒子を開放セルに添加し、対照標準として空のセルを用いて25から250 まで窒素下に10 /分の加熱速度で測定した熱流量を示す図である。

【図2】実施例1で得られた粒子を含有するポリマー組成物の写真である。

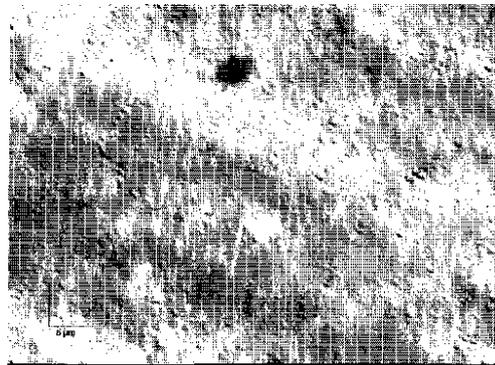
【図3】比較例1で得られた粒子を含有するポリマー組成物の写真である。

【図1】



【図2】

Figure 2



【 図 3 】

FIGURE 3



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2005/056959

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C09C1/02		
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) C09C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2002/102404 A1 (NAKAI GO ET AL) 1 August 2002 (2002-08-01) cited in the application paragraphs '0030!', '0031! paragraph '0035! - paragraph '0044! paragraphs '0048!', '0049!', '0067! paragraph '0072! - paragraph '0079!; example 1	1-10
X	WO 02/055596 A (OMYA AG; HOPPLER, HANS, ULRICH; OCHSNER, EDWIN; FREY, DANIEL) 18 July 2002 (2002-07-18) page 3, line 3 - line 4 page 5, line 11 - line 30 page 7, line 11 - line 14; claims 1,6,10,15,17,18	1,2,4-10
----- -/-- -----		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> 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		*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
E earlier document but published on or after the international filing date		*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
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)		*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.
O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		*&* document member of the same patent family
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 20 February 2006		Date of mailing of the international search report 01/03/2006
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Stebel, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2005/056959

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 452 489 A (SHIRAIISHI KOGYO KAISHA, LTD; SHIRAIISHI CENTRAL LABORATORIES, CO. LTD) 1 September 2004 (2004-09-01) paragraph '0022! - paragraph '0032! paragraph '0038! - paragraph '0041! -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

international application No.
PCT/EP2005/056959

Box II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.: -
because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:
see FURTHER INFORMATION sheet PCT/ISA/210

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.

2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/EP2005/056959

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

Continuation of Box II.2

Claims Nos.: -

Present claim 1 relate to a product defined by reference to a desirable characteristic or property, namely "resistance to acids according to a specific procedure".

The claims cover all products having this characteristic or property, whereas the application provides support within the meaning of Article 6 PCT and disclosure within the meaning of Article 5 PCT for only a very limited number of such products. In the present case, the claims so lack support, and the application so lacks disclosure, that a meaningful search over the whole of the claimed scope is impossible. Independent of the above reasoning, the claims also lack clarity (Article 6 PCT). An attempt is made to define the product by reference to a result to be achieved. Again, this lack of clarity in the present case is such as to render a meaningful search over the whole of the claimed scope impossible.

The same objection applies mutatis mutandis to claims 2 and 3

The present claims 4 and 5 relate to an extremely large number of possible coatings covering the surface of a core. Support and disclosure in the sense of Article 6 and 5 PCT is to be found however for only a very small proportion of the coatings and cores claimed, see 'coatings : page 7, line 22 to line 33; page 8, line 33 to page 9, line 2!'

The non-compliance with the substantive provisions is to such an extent, that the search was performed taking into consideration the non-compliance in determining the extent of the search of claims 4 and 5 (PCT Guidelines 9.19 and 9.23).

Consequently, the search has been carried out for those parts of the claims which appear to be clear, supported and disclosed, namely those parts relating to a coated alkaline earth carbonate core coated according to claims 6 and 7.

The applicant's attention is drawn to the fact that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (Rule 66.1(e) PCT). The applicant is advised that the EPO policy when acting as an International Preliminary Examining Authority is normally not to carry out a preliminary examination on matter which has not been searched. This is the case irrespective of whether or not the claims are amended following receipt of the search report or during any Chapter II procedure. If the application proceeds into the regional phase before the EPO, the applicant is reminded that a search may be carried out during examination before the EPO (see EPO Guideline C-VI, 8.5), should the problems which led to the Article 17(2) declaration be overcome.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2005/056959

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2002102404	A1	01-08-2002	NONE
WO 02055596	A	18-07-2002	BG 107981 A 30-09-2004 CA 2432635 A1 18-07-2002 CN 1484672 A 24-03-2004 CZ 20031819 A3 12-11-2003 EE 200300326 A 15-12-2003 EG 22984 A 31-12-2003 EP 1362078 A1 19-11-2003 FR 2819518 A1 19-07-2002 HR 20030521 A2 30-06-2005 HU 0302649 A2 28-11-2003 JP 2004522831 T 29-07-2004 MX PA03006264 A 25-06-2004 NO 20033141 A 09-07-2003 PL 361819 A1 04-10-2004 RU 2003124754 A 10-01-2005 SK 8542003 A3 03-02-2004 US 2004097616 A1 20-05-2004 ZA 200304904 A 24-06-2004
EP 1452489	A	01-09-2004	AU 2002349551 A1 17-06-2003 CA 2482623 A1 12-06-2003 CN 1596223 A 16-03-2005 WO 03048046 A1 12-06-2003 US 2005004266 A1 06-01-2005

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, 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

(72)発明者 カヴァリエ カリーヌ

フランス エフ - 1 3 2 0 0 アルル リュー エティエンヌ ラジェ 2 9

(72)発明者 ロダリー ゲール

フランス エフ - 1 3 5 0 0 マルティーグ リュー ジャン ルノワール レジデンス ル カナル バット エステ 4

(72)発明者 シー ディディエ

フランス エフ - 1 3 1 2 9 サランド ジロー リュー ドラ ヴィクトワール 5

(72)発明者 ローザ ロベルト

イタリア イ - 2 1 0 2 0 ランコ ヴィア ローマ 5 5

Fターム(参考) 4G076 AA16 AA26 BF06 CA02 CA40 DA02 DA16

4J002 BB031 BB121 BC031 BD001 BE021 BG041 CF001 CG001 CK011 CK021

CL001 CP031 DE236 FB236 GB00 GH01 GJ02 GK00