

(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
2013 年 10 月 3 日(03.10.2013)



(10) 国際公開番号

WO 2013/147284 A1

- (51) 国際特許分類:
C01F 7/00 (2006.01) C08L 23/02 (2006.01)
C08K 3/26 (2006.01) C08L 27/06 (2006.01)
C08K 9/04 (2006.01) C08L 101/00 (2006.01)
C08L 21/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/059789
- (22) 国際出願日: 2013 年 3 月 25 日(25.03.2013)
- (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 2012-069194 2012 年 3 月 26 日(26.03.2012) JP
- (71) 出願人: 協和化学工業株式会社(KYOWA CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒7610113 香川県高松市屋島西町 3 0 5 Kagawa (JP).
- (72) 発明者: 黒木 祐輔(KUROGI, Yusuke); 〒7620012 香川県坂出市林田町 4 2 8 5 協和化学工業株式会社 研究開発部内 Kagawa (JP). 中村 司(NAKAMURA, Tsukasa); 〒7620012 香川県坂出市

林田町 4 2 8 5 協和化学工業株式会社 研究開発部内 Kagawa (JP). 宮田 茂男(MIYATA, Shigeo); 〒8071123 福岡県北九州市八幡西区下畑町 1 6 番 1 1 号 株式会社海水化学研究所内 Fukuoka (JP).

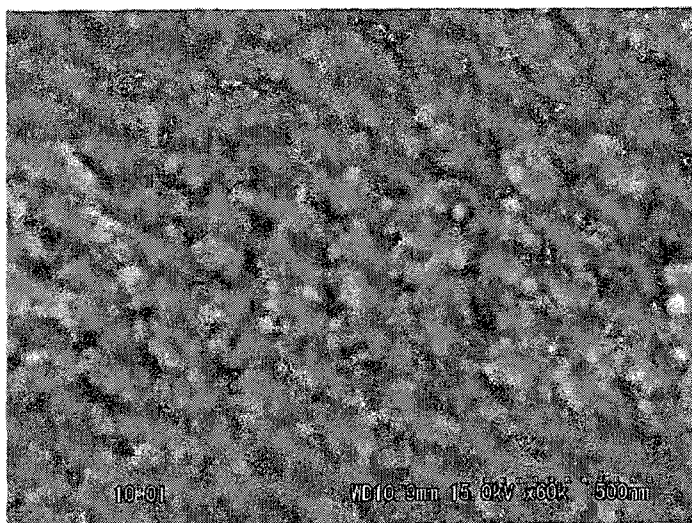
- (74) 代理人: 大島 正孝(OHSHIMA, Masataka); 〒1600022 東京都新宿区新宿 1 丁目 1 7 番 1 1 号 B N 御苑ビル 大島特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, 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,

[続葉有]

(54) Title: FINE HYDROTALCITE PARTICLES

(54) 発明の名称: 微細ハイドロタルサイト粒子

図 1



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: hydrotalcite particles having an extremely small average secondary particle diameter; a method for producing the hydrotalcite particles; a resin composition containing fine hydrotalcite particles and having excellent transparency; and a molded article produced from the resin composition. The present invention relates to fine hydrotalcite particles having an average secondary particle diameter of 5 to 100 nm as measured by a dynamic light scattering method.

(57) 要約: 本発明の目的は、平均二次粒子径が極めて小さいハイドロタルサイト粒子およびその製造方法を提供することにある。また本発明は、微細ハイドロタルサイト粒子を含有し、透明性に優れた樹脂組成物およびその成形品を提供することにある。本発明は、動的光散乱法で測定された平均二次粒子径が 5 ~ 100 nm である微細ハイドロタルサイト粒子である。



MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラ
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, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

微細ハイドロタルサイト粒子

5 技術分野

本発明は、微細ハイドロタルサイト粒子およびその製造方法に関する。

背景技術

10 ハイドロタルサイト粒子は古くから知られており、優れた酸反応性や陰イオン交換性を有している。これらの性質を活用して、医薬用制酸剤、吸着剤、ポリオレフィン系樹脂の触媒残分の中和剤、塩素系樹脂の安定剤等多岐にわたる分野で利用されている。

近年、ナノ粒子が新しい用途を提供する例が増え、ハイドロタルサイト粒子についてもナノレベルの微粒子の開発が必要になってきた。ナノレベル微粒子は、
15 非沈降性で透明性も良くなり、化粧品、医薬、塗料等に有用となる。

発明の開示

本発明の目的は、二次粒子径が極めて小さいナノレベルのハイドロタルサイト粒子およびその製造方法を提供することにある。また本発明は、ハイドロタルサイト粒子を含有する樹脂組成物を提供することにある。また本発明は、ハイドロタルサイト粒子を含有する非沈降性で透明性に優れた分散液を提供することにある。この分散液は化粧品、医薬、塗料等に用いることができる。

本発明者は、二次粒子径が極めて小さいハイドロタルサイト粒子を製造する方法について鋭意検討した。その結果、直径300 μ m以下の微小ビーズを用いる
25 湿式微粉碎機（ビーズミル）により、平均二次粒子径が極めて小さいハイドロタルサイト粒子が得られることを見出し、本発明を完成した。

すなわち本発明は、動的光散乱法で測定された平均二次粒子径が5～100 nmであるハイドロタルサイト粒子である。

また本発明は、100重量部の樹脂、および0.001～300重量部の動的
光散乱法で測定された平均二次粒子径が5～100nmであるハイドロタルサイ
ト粒子を含有する樹脂組成物である。

また本発明は、100重量部の水、および0.1～100重量部の平均二次粒
子径が5～100nmのハイドロタルサイト粒子を含有する分散液である。

また本発明は、平均二次粒子径が0.1～10μmのハイドロタルサイト粒子
のスラリーを、ビーズ径が15～300μmのビーズを用いて湿式粉碎を行うこ
とを特徴とする、動的散乱法で測定された平均二次粒子径が5～100nmで
あるハイドロタルサイト粒子の製造方法である。

10

図面の簡単な説明

図1は、本発明（実施例1）のSEM写真である。

図2は、実施例2と比較例2の透過率である。

図3は、実施例2と比較例2の可視光域での透過率である。

15

発明を実施するための最良の形態

<ハイドロタルサイト粒子>

本発明のハイドロタルサイト粒子は、動的散乱で測定された平均二次粒子径
が5～100nm、好ましくは5～50nm、より好ましくは5～20nmであ
る。

20

本発明のハイドロタルサイト粒子の組成は、特に限定されないが、例えば下記
式（1）で表わされる組成の粒子が好適である。



式中、 M_1^{2+} は、Mg、Zn、Ca、Sr、Cu、Fe、Mn、Co、Ni、
Sn、Pb、CdおよびBa等の2価金属から選ばれる少なくとも一種以上の2
価金属を示す。

25

M^{3+} は、Al、Fe等の3価金属の少なくとも1種以上を示す。

A^{n-} は n 価のアニオンを示す。アニオンとして、例えば、塩素イオン、炭酸イオン、有機酸イオンなどが挙げられる。

x 、 y_1 、 y_2 および m は夫々下記式で示される正数を示す。

$$0 < x \leq 0.5、$$

$$0.5 \leq y_1 + y_2 < 1$$

$$0 \leq m < 2、$$

上記式(1)において好ましいのは、 M_1^{2+} が Mg および/または Zn であり、 M^{3+} が Al である。

- 本発明のハイドロタルサイト粒子は、二次粒子径が小さいので、非沈降性で透
 10 明性の高いサスペンション型またはゾル型医薬用制酸剤、塗料、化粧品、吸着剤、
 ポリオレフィン系樹脂の触媒残分の中和剤、塩素系樹脂の安定剤として用いるこ
 とができる。

(表面処理)

- 本発明において使用するハイドロタルサイト粒子はそれ自体を合成樹脂に配合
 15 することができるが、粒子を表面処理剤で処理して使用することができる。

表面処理剤として、高級脂肪酸、高級アルコールの硫酸エステル、チタネート
 カップリング剤、シランカップリング剤、アルミネートカップリング剤、多価ア
 ルコールと脂肪酸のエステル、リン酸エステルおよびアニオン系界面活性剤から
 なる群から選ばれる少なくとも一種が好ましい。

- 20 高級脂肪酸として、ステアリン酸、エルカ酸、パルミチン酸、ラウリン酸、ベ
 ヘニン酸等の炭素数10以上の高級脂肪酸が挙げられる。またこれら高級脂肪酸
 のアルカリ金属塩が挙げられる。

高級アルコールの硫酸エステルとして、ステアリルアルコール硫酸エステル、
 オレイルアルコール硫酸エステル等が挙げられる。

- 25 チタネート系カップリング剤として、イソプロピルトリイソステアロイルチタ
 ネート、イソプロピルトリス(ジオクチルパイロフォスフェート)チタネート、
 イソプロピルトリ(N-アミノエチル-アミノエチル)チタネート、イソプロピ
 ルトリデシルベンゼンスルホンチタネート等が挙げられる。

シランカップリング剤として、ビニルエトキシシラン、ビニルトリシラン（２－メトキシ－エトキシ）シラン、ガンマーメタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ガンマーアミノプロピルトリメトキシシラン、ベーター（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、ガンマーグリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ガンマーメルカプトプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

アルミネートカップリング剤として、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート等が挙げられる。

多価アルコールと脂肪酸のエステルとして、グリセリンモノステアレート、グリセリンモノオレエート等が挙げられる。

リン酸エステルとして、オルトリン酸とオレイルアルコールのモノエステル、ジエステルまたはこれらの混合物、オルトリン酸とステアリルアルコールのモノエステル、ジエステルまたはこれらの混合物が挙げられる。またこれらのエステルの、酸型またはアルカリ金属塩またはアミン塩等が挙げられる。

アニオン系界面活性剤として、ポリエチレングリコールエーテルの硫酸エステル塩、アミド結合硫酸エステル塩、エステル結合硫酸エステル塩、エステル結合スルホネート、アミド結合スルホン酸塩、エーテル結合スルホン酸塩、エーテル結合アルキルアリールスルホン酸塩、エステル結合アルキルアリールスルホン酸塩、アミド結合アルキルアリールスルホン酸塩等が挙げられる。

前記した表面処理剤を使用して、微細ハイドロタルサイト粒子の表面コーティング処理をするには、それ自体公知の湿式または乾式法により実施できる。例えば湿式法としては、微細ハイドロタルサイト粒子のスラリーに該表面処理剤を液状またはエマルジョン状で加え、約１００℃までの温度で機械的に十分混合すればよい。乾式法としては、微細ハイドロタルサイト粒子をヘンシェルミキサー等の混合機により、十分攪拌下で表面処理剤を液状、エマルジョン状、固形状で加え、加熱または非加熱下に十分に混合すればよい。

表面処理剤の添加量は、適宜選択できるが、該ハイドロタルサイト粒子の重量に基づいて、１０重量％以下とするのが好ましい。

表面処理をしたハイドロタルサイト粒子は、必要により、例えば水洗、脱水、造粒、乾燥、粉碎、分級等の手段を適宜選択して実施し、最終製品形態とすることができる。

＜樹脂組成物＞

- 5 本発明の樹脂組成物は、100重量部の樹脂および0.001～100重量部、好ましくは0.01～20重量部、より好ましくは0.1～10重量部のハイドロタルサイト粒子を含有する。

樹脂は、熱可塑性樹脂であることが好ましい。その例としてはポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン／プロピレン共重合体、ポリブテン、ポリ（4-メチルペンテン-1）等の如きC2～C8オレフィン（ α -オレフィン）の重合体もしくは共重合体、これらC2～C8オレフィンとジエンとの共重合体類、エチレン-アクリレート共重合体、ポリスチレン、ABS樹脂、AAS樹脂、AS樹脂、MBS樹脂、エチレン／塩ビ共重合樹脂、エチレン酢ビコポリマー樹脂、エチレン-塩ビ-酢ビ-グラフト重合樹脂、塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、塩素化
10 ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、塩ビプロピレン共重合体、酢酸ビニル樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアセタール、ポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリフェニレンサルファイド、
15 ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、メタクリル樹脂等の熱可塑性樹脂が例示できる。

- 20 ポリオレフィンとして、ポリプロピレンホモポリマー、エチレンプロピレン共重合体の様なポリプロピレン系樹脂、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、EVA（エチレンビニルアセテート樹脂）、EEA（エチレンエチルアクリレート樹脂）、EMA（エチレンアクリル酸メチル共重合樹脂）、EAA（エチレンアクリル酸共重合樹脂）、
25 超高分子量ポリエチレンの様なポリエチレン系樹脂、およびポリブテン、ポリ（4-メチルペンテン-1）等のC2～C6のオレフィン（ α -エチレン）の重合体もしくは共重合体である。これらのうち、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリ（4-メチルペンテン-1）またはこれらの共重合体が特に本

発明の組成物に適している。これらポリオレフィン、重合触媒に由来するハロゲン含有しているが、そのハロゲンに起因する熱劣化に対して本発明の組成物は極めて効果的である。

- さらに、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、尿素樹脂等の熱硬化性樹脂が挙げられる。

またEPDM、ブチルゴム、イソプレンゴム、SBR、NBR、クロロスルホン化ポリエチレン、フッ素ゴム、臭素化ブチルゴム、エピクロロヒドリンゴム等のハロゲン含有ゴム等の合成ゴムを例示することができる。

- 樹脂は、ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール（PVA）、またはゴムであることが好ましい。

- 樹脂組成物を調製するため、微細ハイドロタルサイト粒子を樹脂に配合する手段には特別な制約はなく、例えば安定剤や充填剤などをこれら樹脂に配合する公知慣用の配合手段と同様な手段で、他の樹脂配合材と共に、もしくは別個に合成樹脂にできるだけ均一に配合すればよい。例えば、リボンプレンダー、高速ミキサー、ニーダー、ペレタイザー、押出機などの公知混合手段を利用して配合する手段や、微細ハイドロタルサイト粒子を有効成分としてなる熱劣化剤の懸濁液を、重合後のスラリーに添加攪拌して混合し、乾燥する手段などを例示することができる。

- 本発明の樹脂組成物は、上記成分以外にも慣用の他の添加剤を配合してもよい。このような添加剤としては、例えば酸化防止剤、紫外線防止剤、帯電防止剤、顔料、発泡剤、可塑剤、充填剤、補強剤、有機ハロゲン難燃剤、架橋剤、光安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、他の無機系および有機系熱安定剤、水等を例示できる。

<成形品>

本発明は、前記樹脂組成物を成形して得られた成形品を包含する。

- <分散液>

本発明の分散液は、100重量部の水、および0.01～100重量部の動的光散乱法で測定された平均二次粒子径が5～100nmのハイドロタルサイト粒子を含有する。ハイドロタルサイト粒子の含有量は、水100重量部に対して、

好ましくは0.1～50重量部、より好ましくは1～20重量部である。本発明の分散液は、非沈降性で透明性に優れ、医薬（制酸剤、鉄剤等）、化粧品（光散乱剤、UV吸収剤等）、塗料（防錆）等に用いることができる。

本発明の分散液は、分散剤を含有することが好ましい。分散剤としてヘキサメ
5 タリン酸ナトリウムが挙げられる。分散剤の含有量は、ハイドロタルサイト粒子100重量部に対して、好ましくは3～30重量部、より好ましくは5～20重量部、さらに好ましくは5～10重量部である。分散液中に分散剤を含有させると、ハイドロタルサイト粒子の凝集が抑制され、長期に亘って平均二次粒子径を小さく維持することができる。

10 <ハイドロタルサイト粒子の製造方法>

本発明のハイドロタルサイト粒子は、平均二次粒子径が0.2～10 μ mのハイドロタルサイト粒子の原料スラリーを、平均直径が15～300 μ mのビーズを用いて湿式粉碎して製造することができる。

原料スラリーは、ハイドロタルサイトおよび媒体を含有する。媒体として、水
15 や有機溶剤を挙げることができる。有機溶剤として具体的には、トルエンやキシレン等の芳香族炭化水素類、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、酢酸エチル、酢酸n-ブチル等のエステル類、エチレングリコール、ブチルセロソルブ、イソプロパノール、n-ブタノール、エタノール、メタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、
20 シクロヘキサノン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド等のアミド類、クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素等のハロゲン化合物類、ジメチルスルホキシド、ニトロベンゼン等やこれらの2種以上の混合物が挙げられる。必要に応じてポリオールなどの粉碎助剤（分散剤）等をさらに用いてもよい。

25 原料スラリー中のハイドロタルサイトの平均二次粒子は、0.1～10 μ m、好ましくは0.2～5 μ mである。平均二次粒子は、レーザー回析散乱法で測定する。スラリー中のハイドロタルサイト粒子の含有量は、媒体100重量部に対して、好ましくは0.1～50重量部、より好ましくは1～20重量部である。

湿式ビーズミル粉砕に用いるビーズの平均直径は、 $15 \sim 300 \mu\text{m}$ 、好ましくは $15 \sim 100 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $30 \sim 50 \mu\text{m}$ である。ビーズの材質として、ガラス、アルミナ、ジルコニア、ジルコン、スチール、チタニアが挙げられる。

- 5 湿式ビーズミル粉砕に用いる装置として、ロータを回転駆動してビーズとスラリーを攪拌混合することによりスラリーに含まれるハイドロタルサイト粒子を粉砕する湿式攪拌ボールミルを用いることができる。湿式攪拌ボールミルは、ケーシング内のシャフトに固定され、ケーシング内に充填されたビーズとスラリーとを攪拌するロータを有する。またケーシング内のシャフトに固定されてシャフト
10 と共に回転し、遠心力の作用により比重の小さなスラリーを比重の大きなビーズより分離するセパレータを有することが好ましい。ビーズは通常、ケーシング内の有効容積の $60 \sim 80\%$ 充填（かさ容積）して運転を行う。ロータの回転数は $4000 \sim 5000 \text{ rpm}$ の回転で運転を行うことが好ましい。

- 湿式攪拌ボールミルとして、寿工業株式会社製のウルトラアペックスミルU A
15 M-015 1170が好ましい。ウルトラアペックスミルは、ウルトラ・セントリセパレータにより、 0.05 mm またはそれ以下の微小ビーズの使用が可能で、ナノ領域における粉砕が可能である。また、ローターピン方式によるビーズ攪拌により、ハイドロタルサイト粒子に最適な分散力を設定することが可能となり、ナノ領域での粒子破壊による再凝集を防止し、高分散・精密分散を行うこと
20 ができる。

実施例

以下、実施例に基づき、本発明をより詳細に説明する。PHRは、樹脂100重量部に対する各添加物の重量部で表した値である。

- 25 実施例中、(a) 平均二次粒子径、(b) SEM観察写真、(c) 透過率は下記方法にて行った。

(a) 平均二次粒子径

大塚電子製のELS Z-2（動的光散乱法：動的光電気泳動光散乱法）を用い

て測定した。測定は、ハイドロタルサイトスラリーを超音波で5分処理後に測定した。

(b) SEM観察写真

日立ハイテク社のS-3000Nを使用した。試料はハイドロタルサイトスラリーを超音波で10分間処理後に試料台に滴下して作成して観測した。

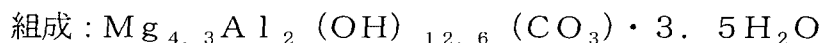
(c) 光線透過率

日立ハイテク社の分光光度計U-4100を用いた。PETを基準として、PETの透過率を100%として測定した。

10 実施例1

(ハイドロタルサイト粒子の合成)

1. 0.3 mol/L濃度の塩化マグネシウムと0.239 mol/L濃度の硫酸アルミニウムとの混合水溶液 {A液とする} と0.753 mol/L濃度の炭酸ナトリウム水溶液 {B液} および3.39 N濃度の水酸化ナトリウム水溶液 {C液} を調製した。次に、A液、B液、およびC液を定量ポンプを用いて、A液：B液を4.5：1の容量比となる流量で反応槽に注加し、C液で反応液のpH値を9.3～9.6の範囲に保持し、反応温度は40℃で行い沈殿物を生成させた。濾過、洗浄後、イオン交換水に再乳化させて、原料のハイドロタルサイトスラリーを得た。得られたハイドロタルサイトスラリー中のハイドロタルサイトは、5.6重量%濃度であった。得られたハイドロタルサイト粒子は、下記式で表わされ、平均二次粒子径が0.99 μmであった。



(湿式粉碎)

得られた実施例1のハイドロタルサイトスラリー1.0 kgにイオン交換水0.4 kgを加えて、ハイドロタルサイトスラリー中のハイドロタルサイトが4.0重量%濃度になるように希釈した。希釈したハイドロタルサイトスラリーを、UAM-015 1170を使用して、ビーズ径が50 μmのジルコニアビーズを加えて湿式粉碎して微細ハイドロタルサイトスラリーを得た。UAM-015

1170は、ローター回転数が4325rpmで、スラリー流量を9.6L/時間で運転した。

得られた微細ハイドロタルサイト粒子の平均二次粒子径の測定結果を表1に示す。また微細ハイドロタルサイトのSEM写真を図1に示す。また微細ハイドロタルサイトスラリーを超音波で分散処理した後、1日放置した後の平均二次粒径を表1に示す。

実施例2

実施例1で得られた微細ハイドロタルサイトスラリー80g（ハイドロタルサイト粒子の含有量は3.2g）に、分散剤としてヘキサメタリン酸ナトリウムを0.16g添加し、分散剤を添加したスラリーを得た。ハイドロタルサイトスラリー中のハイドロタルサイトの濃度は、計算値では3.99重量%であったが、実測値では3.82重量%であった。

得られた微細ハイドロタルサイト粒子の平均二次粒子径および超音波で1日放置した後の平均二次粒子径の測定結果を表1に示す。

表1

	超音波処理直後の 平均二次粒子径	超音波処理1日後の 平均二次粒子径
実施例1	94nm	186nm
実施例2	62nm	68nm

比較例1

平均二次粒子径が0.225 μ mのハイドロタルサイト（協和化学製：DHT-4H）を4.0重量%濃度になるようにイオン交換水で再乳化した。再乳化スラリー80g（ハイドロタルサイト粒子の含有量は3.2g）に、分散剤としてヘキサメタリン酸ナトリウムを0.16g添加し、分散剤を添加したスラリーを得た。ハイドロタルサイトスラリー中のハイドロタルサイトの濃度は、実測値で3.78重量%であった。

実施例 3

(樹脂の配合割合)

配合割合は以下の通りである。

	樹脂成分	100重量部
5	実施例2で得られたハイドロタルサイト粒子	20重量部

(成形品の調製)

株式会社カンペハピオの水溶性つやだしニス (成分: アクリル樹脂 (屈折率: 1.49)、有機溶剤、水) を用いた。ニス 5.44 g (アクリル樹脂として 2.480 g) に、実施例2で得られたスラリー 13 g (ハイドロタルサイト粒子として 0.497 g) を混合して、超音波3分で分散処理し塗料を得た。

塗料 1 ml を、厚みが 125 μ m の PET 板上にキャストして一晩自然乾燥して成形品を得た。成形品の厚みは 80 ~ 120 μ m であった。作成した成形品の透過率を測定した。透過率は 98% 以上であり、目視で白濁もなく無色透明で凝集体もなかった。本発明の成形品は高い透明性を示した。

15

比較例 2

比較例1のハイドロタルサイト粒子を用いて、実施例1と同じ条件で成形品を製造した。製造した試料の透過率を測定した。透過率は 95% 以上であったが、目視では白く濁り凝集体が確認された。

20

発明の効果

本発明のハイドロタルサイト粒子は平均二次粒子径が 5 ~ 100 nm であり極めて微細であって、この粒子を樹脂中に配合した場合、透明性が高い成形品が得られる。また少ない含有量であってもその効果が有効である。さらに粒子が小さいので、成形した時の加工性およびフィルター通過性向上による作業性等優れている。また少ない添加量で医薬用制酸剤、吸着剤、ポリオレフィン系樹脂の触媒残分の中和剤、塩素系樹脂の安定剤としての効果が優れている。

25

請 求 の 範 囲

1. 動的光散乱法で測定された平均二次粒子径が5～100nmであるハイドロタルサイト粒子。
- 5 2. その表面が、高級脂肪酸類、チタネートカップリング剤、シランカップリング剤、アルミネートカップリング剤、多価アルコールと脂肪酸のエステル、リン酸エステル類およびアニオン系界面活性剤からなる群から選ばれる少なくとも一種の表面処理剤で表面処理された請求項1記載のハイドロタルサイト粒子。
- 10 3. 100重量部の樹脂および0.001～300重量部の動的光散乱法で測定された平均二次粒子径が5～100nmであるハイドロタルサイト粒子を含有する樹脂組成物。
- 15 4. 樹脂が、ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール（PVA）またはゴムである請求項3記載の樹脂組成物。
5. 請求項3記載の樹脂組成物を成形して得られた成形品。
- 20 6. 100重量部の水、および0.1～100重量部の動的光散乱法で測定された平均二次粒子径が5～100nmのハイドロタルサイト粒子を含有する分散液。
7. 平均二次粒子径が0.1～10μmのハイドロタルサイト粒子のスラリー
- 25 を、ビーズ径が15～300μmのビーズを用いて湿式粉碎を行うことを特徴とする、動的光散乱法で測定された平均二次粒子径が5～100nmであるハイドロタルサイト粒子の製造方法。

1 / 2

図 1

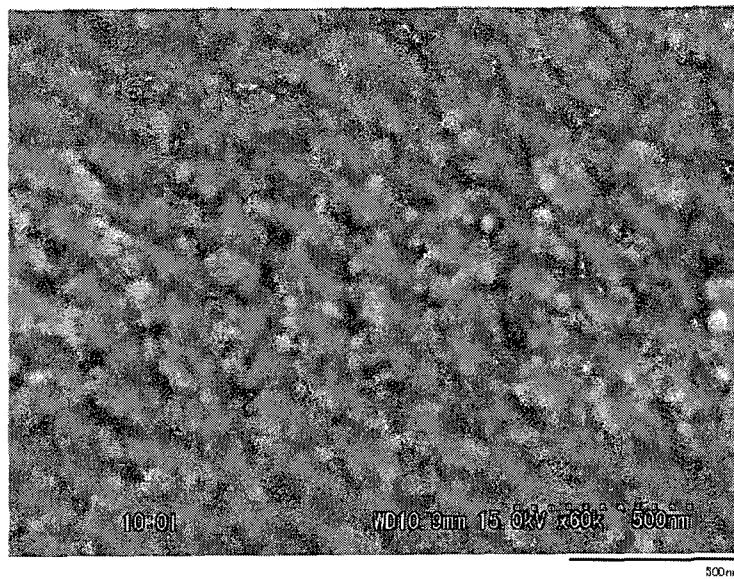
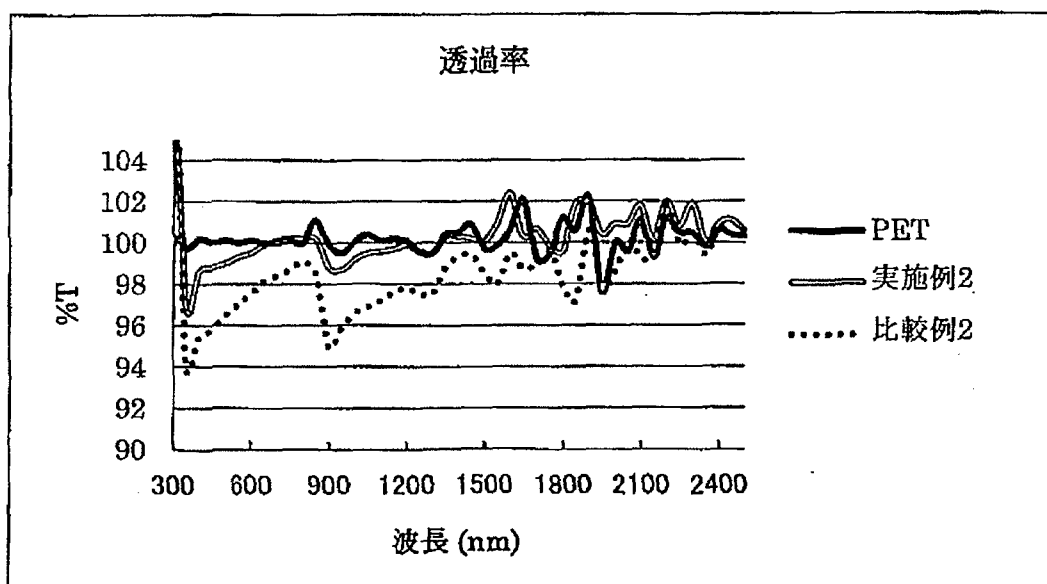
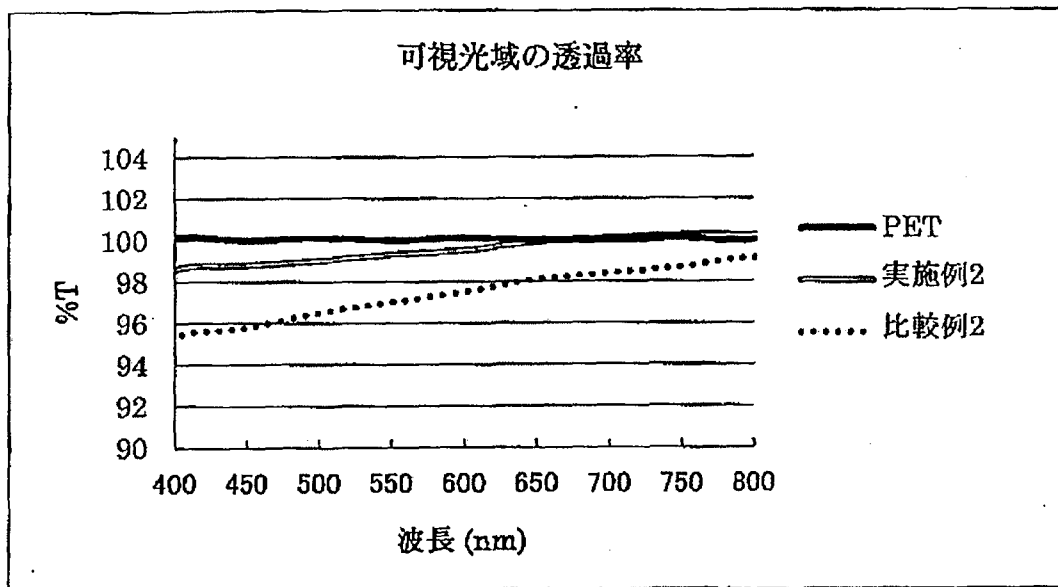


図 2



2 / 2

図 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/059789

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01F7/00(2006.01)i, C08K3/26(2006.01)i, C08K9/04(2006.01)i, C08L21/00(2006.01)i, C08L23/02(2006.01)i, C08L27/06(2006.01)i, C08L101/00(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)

C01F7/00, C08K3/26, C08K9/04, C08L21/00, C08L23/02, C08L27/06, C08L101/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	Madhurjya Modhur BORGOHAIN, et al., Studies on a nanocomposite solid polymer electrolyte with hydrotalcite as a filler, Solid State Ionics, 2010.07.26, Vol.181 No.21-22, Page 964-970	1 2-6 7
Y A	WO 2011/111487 A1 (Kyowa Chemical Industry Co., Ltd.), 15 September 2011 (15.09.2011), claims 1, 2, 8 to 16; paragraphs [0014], [0023], [0028], [0030], [0031] & US 2013/0041081 A & EP 2546296 A & CA 2792054 A & CN 102834443 A & KR 10-2013-0008580 A & MX 2012010321 A	2-5 1, 6, 7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 May, 2013 (30.05.13)

Date of mailing of the international search report
11 June, 2013 (11.06.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/059789

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2011-57808 A (Tayca Corp.), 24 March 2011 (24.03.2011), claims 1, 2; paragraphs [0012], [0013] (Family: none)	6 1-5, 7
A	JP 2003-40616 A (Mizusawa Industrial Chemicals, Ltd.), 13 February 2003 (13.02.2003), entire text & US 2004/0147660 A1 & WO 2003/010091 A1 & CA 2454790 A	1-7
A	JP 2001-323169 A (Kyowa Chemical Industry Co., Ltd.), 20 November 2001 (20.11.2001), entire text & WO 2001/083620 A1 & CN 1383446 A	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/059789

Box No. 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:

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 No. 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:

The invention of claim 1 does not have novelty and a special technical feature since the invention is disclosed in the following document 1, and consequently, the invention of claim 1 does not comply with the requirement of unity.

The inventions of claims indicated below are relevant to a main invention group.

Claims 1 and 2

Document 1: Madhurjya Modhur BORGOHAIN, et al., Studies on a nanocomposite solid polymer electrolyte with hydrotalcite as a filler, Solid State Ionics, 2010.07.26, Vol.181 No.21-22, Page 964-970

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 additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
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 and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C01F7/00(2006.01)i, C08K3/26(2006.01)i, C08K9/04(2006.01)i, C08L21/00(2006.01)i,
C08L23/02(2006.01)i, C08L27/06(2006.01)i, C08L101/00(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. C01F7/00, C08K3/26, C08K9/04, C08L21/00, C08L23/02, C08L27/06, C08L101/00

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)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

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 Y A	Madhurjya Modhur BORGOHAIN, et al., Studies on a nanocomposite solid polymer electrolyte with hydrotalcite as a filler, Solid State Ionics, 2010.07.26, Vol.181 No.21-22, Page 964-970	1 2-6 7
Y A	WO 2011/111487 A1 (協和化学工業株式会社) 2011.09.15, 請求の範囲 1, 2, 8 ~ 16、【0014】、【0023】、【0028】、【0030】、【0031】 & US 2013/0041081 A & EP 2546296 A & CA 2792054 A & CN 102834443 A & KR 10-2013-0008580 A & MX 2012010321 A	2-5 1, 6, 7

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

3 0 . 0 5 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 1 . 0 6 . 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

特許庁審査官 (権限のある職員)

森坂 英昭

4 G

4 7 6 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

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
Y A	JP 2011-57808 A (テイカ株式会社) 2011. 03. 24, 請求項 1, 2、【0 0 1 2】、【0 0 1 3】 (ファミリーなし)	6 1-5, 7
A	JP 2003-40616 A (水澤化学工業株式会社) 2003. 02. 13, 全文 & US 2004/0147660 A1 & WO 2003/010091 A1 & CA 2454790 A	1-7
A	JP 2001-323169 A (協和化学工業株式会社) 2001. 11. 20, 全文 & WO 2001/083620 A1 & CN 1383446 A	1-7

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明は、下記の文献1に記載されているから、新規性が無く、特別な技術的特徴を有さず、事後的に単一性の要件を満たさない。

以下に示す請求項に係る発明が主発明である。

請求項1, 2

文献1 : Madhurjya Modhur BORGOHAIN, et al., Studies on a nanocomposite solid polymer electrolyte with hydrotalcite as a filler, Solid State Ionics, 2010.07.26, Vol.181 No.21-22, Page 964-970

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。