

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97129660

※申請日期：97年08月05日

※IPC分類：C12B33/44 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 有機化黏土複合物，其製造方法，及含有有機化黏土複合物之樹脂複合物
(英)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 昭和電工股份有限公司
(英) SHOWA DENKO K. K.

代表人：(中) 1. 高橋恭平
(英) 1. TAKAHASHI, KYOHEI

地 址：(中) 日本國東京都港區芝大門一丁目一三番九號
(英) 13-9, Shiba Daimon 1-chome, Minato-ku, Tokyo 105-8518 Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 熊木輝利
(英) KUMAKI, TERUTOSHI

國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2007/08/09 ; 2007-207378 ☒ 有主張優先權

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97129660

※申請日期：97年08月05日

※IPC分類：**C12B33/44 (2006.01)**

一、發明名稱：

(中) 有機化黏土複合物，其製造方法，及含有有機化黏土複合物之樹脂複合物
(英)

● 二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 昭和電工股份有限公司
(英) SHOWA DENKO K. K.

代表人：(中) 1. 高橋恭平
(英) 1. TAKAHASHI, KYOHEI

地 址：(中) 日本國東京都港區芝大門一丁目一三番九號

(英) 13-9, Shiba Daimon 1-chome, Minato-ku, Tokyo 105-8518 Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 熊木輝利
(英) KUMAKI, TERUTOSHI

國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2007/08/09 ; 2007-207378 ☒ 有主張優先權

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關有機化黏土複合物，其製造方法，及形成複合物取得之樹脂成形體。更詳細者係有關使層狀黏土礦物膨潤於水或水系溶媒之膨潤液中，使三維交聯型樹脂組成物添加使用有機鎔鹽或有機鎔鹽與界面活性劑進行乳化之乳化液，經由混合取得之有機化黏土複合物，其製造方法，及使該複合物成形取得之樹脂成形物。

【先前技術】

層狀矽酸鹽所代表之層狀黏土礦物係以改良橡膠、塑膠等之高分子材料之剛性、機械特性及耐熱變形性等物理特性為目的，被利用於填充材料或補強材料。此時，使層狀結晶構造經由剝離、分散後，則即使往少量之層狀黏土礦物之高分子材料進行添加，仍可期待大幅提昇特性。為使該層狀結晶構造之剝離、分散，預先擴大層狀黏土礦物之層間，嘗試為易於往作成黏著劑組成物之層間的插入(intercalate)。

如，經由選擇有機鎔鹽的種類，作成易於不同有機物的插入，意圖提昇分散性(特開平 5-163014 號公報；專利文獻 1、特開平 7-187656 號公報；專利文獻 2)。惟，藉由經此有機鎔鹽之陽離子交換法取得之有機化黏土，其相關低黏度之有機物往層間的插入雖充足，而，黏度高之有機物，如：相關的液狀樹脂，卻不具容易到達插入為止之

層間的擴展。

又，於層間除有機陽離子之外，進一步作為導入有機成份之方法者，被揭示有如：以陽離子啓始劑、陽離子鏈移動劑，實施陽離子交換後，加入單體、啓始劑、及乳化劑，進行聚合反應，製造複合物的方法(特表 2005-517054 號公報(WO 03066686)；專利文獻 3)、以矽烷偶合劑進行有機化處理後，使特定之有機化合物導入層間之方法(特開平 9-227778 號公報；專利文獻 4、特開平 10-259017 號公報；專利文獻 5)。惟，有關前者，並未具體記載複合粒子之狀態下之層間剝離狀態，有關後者，則限定所導入之化合物、或有影響分散有機化黏土之基材物性顧忌產生等問題的存在。

[專利文獻 1]特開平 5-163014 號公報

[專利文獻 2]特開平 7-187656 號公報

[專利文獻 3]特表 2005-517054 號公報

[專利文獻 4]特開平 9-227778 號公報

[專利文獻 5]特開平 10-259017 號公報

【發明內容】

本發明之目的係提供一種導入層狀黏土礦物之層間的化合物不會影響分散有機化黏土之基材的物性，分散性良好的層間隔寬廣之有機化黏土複合物及其製造方法，以及使有機化黏土複合物直接成形或均勻分散於黏合劑基材中之樹脂複合物，特別是透明樹脂複合物。

本發明者針對上述課題，進行精密研討結果，發現經由特定之方法使層狀黏土礦物進行有機化及與黏合劑基材進行複合化後，可取得分散性良好之有機化黏土複合物及使該有機化黏土均勻分散之樹脂複合物，進而完成本發明。

亦即，本發明係含有下述 1～9 之有機化黏土複合物之製造方法，10～14 之有機化黏土複合物以及 15～16 之樹脂成形體。

1. 其特徵係使層狀黏土礦物膨潤於水或水系溶媒後，藉由對於該液添加預先使用有機鎔鹽或有機鎔鹽與非離子性界面活性劑乳化硬化性樹脂組成物之乳化液，混合後，同時進行使該層狀黏土礦物之層間的金屬陽離子往有機鎔離子進行陽離子交換之步驟與往該層狀黏土礦物之層間之導入硬化性樹脂組成物之步驟之有機化黏土複合物的製造方法。

2. 該乳化液之添加、混合前進行該層狀黏土礦物之端面羥基的有機化處理之前項 1 所載之有機化黏土複合物之製造方法。

3. 藉由矽烷偶合劑處理進行該端面羥基之有機化處理之前項 2 所載之有機化黏土複合物之製造方法。

4. 該矽烷偶合劑之使用量，對於 100 質量份之層狀黏土礦物而言，為 1～150 質量份之前項 3 所載之有機化黏土複合物之製造方法。

5. 該有機鎔鹽之使用量為層狀黏土礦物之亞甲藍

(MB)吸附當量之 60~120%之前項 1 所載之有機化黏土複合物之製造方法。

6. 該層狀黏土鑛物為層狀矽酸鹽之前項 1 所載之有機化黏土複合物之製造方法。

7. 該層狀矽酸鹽為至少 1 種選自蒙脫石、滑石、高嶺土、及雲母所成群之前項 6 所載之有機化黏土複合物之製造方法。

8. 該層狀黏土鑛物與水或水系溶媒之比例，對於層狀黏土鑛物與水或水系溶媒之質量和而言，層狀黏土鑛物之質量為 1~5%之前項 1 所載之有機化黏土複合物之製造方法。

9. 該層狀黏土鑛物之數平均粒徑為 10~300nm，該硬化性樹脂組成物係其硬化物具有透明性者之前項 1 所載之有機化黏土複合物之製造方法。

10. 藉由前項 1 至 9 之任一項所載之製造方法所製造之有機化黏土複合物。

11. 數平均粒徑為 10~300nm 之層狀黏土鑛物之端面被有機修飾，且於該層狀黏土鑛物之層間具有有機鎰離子及硬化性樹脂組成物之有機化黏土複合物。

12. 該層狀黏土鑛物為層狀矽酸鹽之前項 11 所載之有機化黏土複合物。

13. 該層狀矽酸鹽為至少 1 種選自蒙脫石、滑石、高嶺土及雲母所成群之前項 12 所載之有機化黏土複合物。

14. 該硬化性樹脂組成物為自由基硬化性液狀樹脂組

成物之前項 10 或 11 所載之有機化黏土複合物。

15. 使前項 10 至 14 中任一項所載之有機化黏土複合物進行成形，硬化所成之樹脂成形體。

16. 該樹脂成形體為透明薄膜或透明板之前項 15 所載之透明樹脂成形體。

依據本發明係可提供一種導入層狀黏土礦物之層間的化合物不會影響分散有機化黏土之黏合物基材的物性，可取得分散性良好之層間隔寬廣之有機化黏土複合物，其製造方法及使該有機化黏土複合物直接成形或均勻分散於黏合劑基材之樹脂複合物。

本發明取得之有機化黏土複合物係可適用於塗料，印刷油墨、塗層材料等，且使用數平均粒徑為 $10 \sim 300\text{nm}$ 之層狀黏土礦物後，其分散性良好之硬化物提供相關透明橡膠、透明塑膠等之高分子材料之機械特性、透明性，特別是良好的透明樹脂成形體。

【實施方式】

[發明實施之最佳形態]

以下，進行本發明之詳細說明。

本發明中，使數平均粒徑為 $10 \sim 300\text{nm}$ 之層狀黏土礦物膨潤於水或水系溶媒之液中，經由添加預先使用有機鎔鹽或有機鎔鹽與非離子性界面活性劑乳化製成的硬化性樹脂組成物之乳化液，混合後，取得同時達成使層狀黏土礦物之層間之金屬陽離子於有機鎔離子進行交換之陽離子

交換與往層狀黏土鑛物之層間進行硬化性樹脂組成物之導入之有機化複合黏土。

本發明又可取得使該有機化黏土複合物分散於硬化性樹脂組成物中之流體狀樹脂複合物。作為流體狀樹脂複合物之例者，如：塗料、印刷油墨、塗層材料等例。更可使樹脂複合物硬化、或使有機化黏土複合物成形，硬化後作成透明樹脂成形體。作為透明樹脂成形體者，如：後述公知之熱硬化性樹脂組成物、光硬化性樹脂組成物之透明硬化物例。

[層狀黏土鑛物之數平均粒徑]

依據本發明，欲取得作成分散有機化黏土複合物之樹脂組成物為透明者時，其原料層狀黏土鑛物之平均粒徑務必為極小於可視光之波長者。另外，其中可視光係指波長為 $400 \sim 800 \text{ nm}$ 之範圍之光者。因此，層狀黏土鑛物之數平均粒徑為 $10 \sim 300 \text{ nm}$ 範圍者宜，更佳者為 $30 \sim 200 \text{ nm}$ 範圍。當數平均粒徑為未達 10 nm 時，則透明性雖可充份確保，而添加層狀黏土鑛物之其他目的之機械特性，如，線膨脹率無法充份變小之傾向，反之超出 300 nm 時，則亦含有與可視光波長重疊之粒徑，因此透明性之面不理想。

又，其中所謂層狀黏土鑛物之數平均粒徑係指，分散於溶媒中，同時藉由動態光散射法求取之數平均粒徑之意。

藉由動態光散射法之數平均粒徑係可藉由參考如：「粒徑計測技術」(粉體工學會編，1994年)之第169～179頁，求取之，作為具體之測定裝置者，如：動態光散射式粒徑分佈測定裝置(如：(股份)堀場製作所製，LB-550型)之例。藉由上述動態光散射法所求取之層狀黏土礦物之數平均粒徑實質上可推測與本發明中分散於樹脂層後之層狀黏土礦物之數平均粒徑為相同者。

[層狀黏土礦物]

用於本發明之層狀黏土礦物係使單位結晶層具有相互重疊之層狀構造之層狀矽酸鹽、以於層間置入水後，於水系溶媒中出現膨潤性質之膨潤性層狀矽酸鹽者宜。作為層狀黏土礦物者如：蒙脫石、鋰蒙脫石、史帝芬石、皂石、拜來石等之蒙脫石、或高嶺土、地開石、珍珠陶土、埃洛石、葉蛇紋石、纖蛇紋石、葉蠟石、四紫磷雲母、鈉帶雲母、白雲母、珍珠雲母、滑石、蛭石、金雲母、柔軟石、綠泥石之例。其中又以至少1種選自蒙脫石、滑石、高嶺土、及雲母所成群者為較佳，特別由其水膨潤性、上膠之面觀之，又以蒙脫石最為理想。

作為本發明有機化複合黏土之製造方法者，如：使層狀黏土礦物預先於水或水系溶媒中進行膨潤，添加預先使用有機鎔鹽或有機鎔鹽與非離子性界面活性劑硬化性樹脂組成物之乳化液於該液中，進行混合後，同時進行使層狀黏土礦物之層間的金屬陽離子往有機鎔鹽離子進行交換之陽

離子交換與往層狀黏土礦物之層間之導入硬化性樹脂組成物。其中所謂水系溶媒係指，可與水完全混合，且使層狀黏土礦物進行膨潤之水與有機溶媒之混合溶媒，較佳如，水與甲醇、乙醇、異丙醇等之與醇之混合溶媒。另外，預先往該液僅添加硬化性樹脂組成物後，進行陽離子交換，則硬化性樹脂組成物仍不溶於水系溶媒，因此無法調製均勻的液體。又，陽離子交換後添加硬化性樹脂組成物時，亦無法取得均勻的混合狀態。故，未能取得於所期待之層間導入硬化性樹脂組成物之有機化黏土複合物。

作為用於為乳化上述硬化性樹脂組成物之有機鎔鹽者，可使用一般公知之陽離子性界面活性劑，如四級銨鹽、四級鎘鹽等例。其中又以碳數 6 以上之烷基銨離子鹽，芳香族 4 級銨離子鹽或雜環 4 級銨離子鹽者宜。

作為該四級銨鹽者，並未特別限定，一般如：三甲基烷銨鹽、三乙基烷銨鹽、三丁基烷銨鹽、二甲基二烷銨鹽、二丁基二烷銨鹽、甲基苄基二烷銨鹽、二苄基二烷銨鹽、三烷基甲基銨鹽、三烷基乙基銨鹽、三烷基丁基銨鹽、苄基甲基{2-[2-(p-1,1,3,3-四甲基丁基苯氧基)乙氧基]乙基}銨氯化物等之具有芳香環之 4 級銨鹽；三甲苯基銨等之源於芳香族胺之 4 級銨鹽；烷基吡啶鎔鹽、咪唑鎔鹽等之具有雜環之 4 級銨鹽；具有 3 個聚乙二醇鏈之烷基 4 級銨鹽，具有二個聚丙二醇鏈之二烷基 4 級銨鹽、具有 1 個聚乙二醇鏈之三烷基 4 級銨鹽、具有 1 個聚丙二醇鏈之三烷基 4 級銨鹽等例。其中又以月桂基三甲基銨鹽、硬脂醯甲基銨鹽、三辛基甲基銨

鹽、二甲基二辛癸銨鹽、二烷基二甲基銨鹽、二硬脂醯苺基銨鹽、N-聚環氧乙烷-N-月桂基-N,N-二甲基銨鹽、具有3個聚乙二醇鏈之烷基4級銨鹽等為宜。此等4級銨鹽可單獨使用，亦可併用2種以上。

上述銨鹽中，又以三辛基甲基銨鹽或二甲基二辛癸基銨鹽與聚環氧乙烷烷基(C8~C18)甲基銨鹽(具有3個聚乙二醇鏈之烷基4級銨鹽)之併用為較佳者。

作為該4級磷鹽者，並未特別限定，一般如：月桂基三苯基磷鹽、甲基三苯基磷鹽、月桂基三甲基磷鹽、硬脂醯三甲基磷鹽、三辛基甲基磷鹽、三丁基月桂基磷鹽、硬脂醯三丁基磷鹽、三辛基甲基磷鹽、二硬脂醯二甲基磷鹽、二硬脂醯二苺基磷鹽等例。此等4級磷鹽可單獨使用，亦可併用2種以上。

該磷鹽中又以三丁基月桂基磷鹽、硬脂醯三丁基磷鹽之使用為較佳。

本發明製造方法之乳化時所使用之鎔鹽係進行層狀黏土礦物之無機陽離子與陽離子交換，使層間進行有機化。本發明中所使用鎔鹽之量於層狀黏土礦物之離子交換當量為基準之亞甲藍(MB)吸附當量之60~120%者宜，更佳者為75~100%。當交換當量未達MB吸附當量之60%時，則無法於樹脂複合物中取得所期待的分散性，反之，超出120%則配合過剩之鎔鹽後對於基材特性有不良影響。

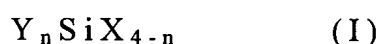
本發明中，於乳化時可使非離子系界面活性劑併用鎔鹽。作為非離子系界面活性劑者如：山梨聚糖脂肪酸酯、聚

環氧乙烷山梨聚糖脂肪酸酯、甘油脂肪酸酯、聚環氧乙烷烷醚、聚環氧乙烷烷基苯醚、脂肪酸二乙醇醯胺、烷基配糖體等例。

使於層狀黏土礦物之層間導入鎔鹽與硬化性樹脂組成物所成之有機化黏土複合物分散於黏合劑基材後，作為樹脂複合物使用時，與乳化液混合前，進行層狀黏土礦物之端面羥基之有機化處理步驟之實施可進一步提昇樹脂複合物中有機化黏土之分散穩定性為理想者。

作為該端面羥基之有機化處理者如：可適用矽烷偶合劑、鈦偶合劑等之處理。作為矽烷偶合劑者，可使用一般所使用之表面處理劑。

理想之上述矽烷系偶合劑如一般式(I)



所示之矽烷偶合劑。

式(I)中，n為0或1~3之整數，Y為至少1種選自由碳數1~25之烴基、及碳數1~25之烴基與取代基所構成之有機官能基所成群。作為該取代基之具體例者，如：選自酯基、醚基、環氧基、胺基、羧基、羰基、醯胺基、氫硫基、磺醯基、亞磺醯基、硝基、亞硝基、腈基、鹵素原子及羥基所成群之官能基。X為水解性基及/或羥基，作為水解性基者，如：至少1種選自烷氧基、烯氧基、酮肟基、醯氧基、胺基、胺氧基、醯胺基、及鹵素所成群。

n 個 Y 及 $4-n$ 個 x 分別為複數個時，可各為相同、亦可為相異。

該烴基代表直鏈或支鏈狀(亦即，具有側鏈)之飽和或不飽和之一價或多價之脂肪族烴基，及芳香族烴基、脂環烴基，如：烷基、烯基、炔基、苯基、萘基、環烷基等例。本說明書中烷基在無特別指示下包含伸烷基等之多價烴基。同樣的，烯基、炔基、苯基、萘基、及環烷基分別包含伸烯基、伸炔基、苯撐基、萘撐基及環伸烷基等。

該一般式(I)中， Y 為碳數 1~25 之烴基例者，如：具有辛基三乙氧基矽烷類之聚甲撐鏈者、具有甲基三乙氧基矽烷類之低級烷基者、具有 2-己烯基三甲氧基矽烷類之不飽和烴基者、具有 2-乙基己基三甲氧基矽烷類之側鏈者、具有苯基三乙氧基矽烷類之苯基者、具有 3- β -萘基丙基三甲氧基矽烷類之萘基者、及具有 p -乙烯苄基三甲氧基矽烷類之苯撐基者之例。 Y 為具有乙烯基之基時之例者，如：乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三氯矽烷、及乙烯基三乙酸基矽烷之例。 Y 為具有酯基之基時之例者，如： γ -甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷之例。 Y 為具有醚基之基時之例者，如： γ -聚環氧乙烷丙基三甲氧基矽烷、及 2-乙氧基乙基三甲氧基矽烷之例。 Y 為具有環氧基之基時之例者，如： γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷之例。 Y 為具有胺基之基時之例者如： γ -胺基丙基三甲氧基矽烷、 γ -(2-胺基乙基)胺基丙基三甲氧基矽烷、及 γ -苯胺基丙基三甲氧基矽烷之例。 Y 為具有羧基之基時之例

者如： γ -(4-羧基苯基)丙基三甲氧基矽烷之例。Y 為具有羧基之基時之例者：如： γ -阿達林丙基三乙氧基矽烷之例。Y 為具有氫硫基之基時之例者，如： γ -氫硫基丙基三甲氧基矽烷之例。Y 為具有鹵素之基時之例者，如： γ -氯丙基三乙氧基矽烷之，例。Y 為具有磺醯基之基時之例者，如： γ -苯磺醯基丙基三甲氧基矽烷之例。Y 為具有亞磺醯基之基時之例者如： γ -苯亞磺醯基丙基三甲氧基矽烷之例。Y 為具有硝基之基例者如： γ -硝基丙基三乙氧基矽烷之例。Y 為具有亞硝基之基時之例者，如： γ -亞硝基丙基三乙氧基矽烷之例。Y 為具有腈基之基時之例者如： γ -氰基乙基三乙氧基矽烷及 γ -氰基丙基三乙氧基矽烷之例。Y 為具有羥基之基時之偶合處理劑之例者，如：N,N-二(2-羥乙基)胺基-3-丙基三乙氧基矽烷之例。羥基或矽醇基(SiOH)之形態者亦可。

亦可使用上述之矽烷系偶合處理劑之取代物，或衍生物。該矽烷系偶合處理劑可單獨或組合 2 種以上使用之。

該矽烷偶合劑中又以辛基三乙氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、 γ -甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷之單獨或合併 2 種以上之使用者為較佳者。

本發明中，用於層狀黏土礦物之端面處理之矽烷偶合劑之量，對於 100 質量份之層狀黏土礦物而言，務必為 1～150 質量份，較佳者為 5～100 質量份、更佳者為 10～60 質量份。端面處理量為未達 1 質量份時，或超出 150 質量份時則均無法取得所期待之分散性。

本發明中，藉由矽烷偶合劑之有機化處理方法並未特別限定，通常，使該層狀黏土礦物預先加入於水或水系溶媒，如於水與醇之混合溶媒下充份膨潤之液中，進行處理。該層狀黏土礦物之濃度只要可均勻混合之濃度者即可，並未特別受限。對於該層狀黏度礦物與分散媒、較佳者為水或水系溶媒(較佳者為水/醇)之質量之和而言，該層狀黏度礦物之質量為 1~5% 者宜。添加方法並未特別限定，初期可一併添加所期待之量，或亦可分次添加、或連續性添加。又，進行醇稀釋後添加亦可。

本發明中所使用之硬化性樹脂組成物並未特別限定，一般可使用公知的熱硬化性樹脂組成物，光硬化性樹脂組成物。

具體而言，依所期待，含有如：烯丙酯樹脂、乙烯酯樹脂、交聯型丙烯酸樹脂、環氧樹脂、熱硬化型改性聚苯醚樹脂、熱硬化型聚醯亞胺樹脂、矽樹脂、苯並噁嗪樹脂、蜜胺樹脂、脲樹脂、苯酚樹脂、雙馬來酸酐縮亞胺三嗪樹脂、醇酸樹脂、呋喃樹脂、聚胺基甲酸乙酯樹脂、苯胺樹脂等自由基硬化劑、反應性稀釋劑(反應性單體)、各種添加劑之自由基硬化性液狀樹脂組成物。其中又以，烯丙酯樹脂組成物、乙烯酯樹脂組成物為較佳者。該等硬化性樹脂組成物可單獨使用，亦可合併 2 種以上之使用。

本發明中之複合化樹脂組成物與有機化黏土之比例並未特別限定，一般以質量比計，有機化黏土：樹脂=99：1~25：75 者宜、更佳者為 75：25~60：40。當複合化樹

脂未達 1 質量 % 時，將無法取得擴展層間之效果，反之超出 75 質量 % 則不易回收複合粒子。

本發明中硬化性樹脂組成物之乳化液的製成方法，並未特別限定，一般將樹脂組成物、鎘鹽等界面活性劑添入水或水系溶媒中進行強力攪拌後取得。攪拌時可使用勻漿器等公知之攪拌機。該乳化液於加入前進行調製者宜。

本發明之使用有機化黏土複合物之樹脂成形體系以於層狀黏土礦物之層間導入鎘鹽與硬化性樹脂組成物所成之有機化黏土複合物之直接成形，硬化之方法，或將該有機化黏土複合物分散於黏合劑基材後，成形、硬化之方法之任意方法均可成形。前者方法可藉由如：真空加壓作成透明薄膜成形，後者方法可藉由如：注入挾夾特定厚度間隔物之玻璃板後，作成透明板之成形。

[實施例]

以下，舉實施例為例，進行本發明具體的說明，惟本發明並未受限於此等實施例。另外，實施例中，取得之有機化黏土複合物及樹脂成形體之評定方法如下所示。

[層間距離]

X 線繞射 (XRD) 測定中，由代表低角 (2θ : $2 \sim 10^\circ$) 所顯現之間隔的波峯位置進行計算之。XRD 測定係利用 RU-200B (理學電氣 (股份) 製)，於靶 Cu-K α 線、電壓 50kV、電流 180mA、掃描角 $2\theta = 2 \sim 20^\circ$ 、階躍角 0.2° 之條件下進

行之。

[複合化之有機物量]

藉由熱質量分析，使 50～600℃ 之溫度範圍之質量減少量作成指標。測定方式係利用 EXSTR 6000TG/DTA 6300(SII：奈米科技(股份)製)，於氮雰圍下，昇溫速度 10℃/min 下進行之。

[透明性]

透明性係以利用分光光度計 V-570(日本分光(股份)製)所測定之透光率之 600nm 之值作為指標。本發明中透光率 85%以上者為透明。

[實施例 1]

於 2L 純水中加入 40g 之蒙脫石(SWN；Korpchemical (股份)製、MB 吸附當量；101meq/100g)，60℃，攪拌 2 小時使充份膨潤後，加入 16g 之 γ -甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷(γ -MPS)KBE-503；信越化學工業(股份)製)(矽烷偶合劑為蒙脫石量之 4/10)，更持續攪拌 6 小時，進行端面羥基之有機化處理。其中預先將 20g 之烯丙基鄰苯二甲酸酯樹脂 DD201(昭和電工(股份)製)、0.8g 之作為自由基起始劑之 1,1-二(第三己基過氧基)-3,3,5-三甲基環己烷(1,1-di(t-hexylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexane；perhexa TMH；日本油脂(股份)

製)、16.1g 之 75%三辛基甲基鉍氯化物異丙醇溶液(TOMAC-75; Lion ACZO(股份)製)(相當於 MB 吸附量之 75%), 1g 之聚環氧乙烷烷基(C8~C18)甲基鉍鹽(esocard C/25; Lion ACZO(股份)製)(相當於 MB 吸附量之 2.5%)、200g 之純水, 利用均漿器, 一併加入乳化之乳化液, 添加後持續攪拌 30 分鐘, 進行陽離子交換及樹脂組成物之複合化。之後, 使生成物進行固液分離、洗淨後, 去除副產物鹽類之後, 進行乾燥取得有機化黏土複合物。

[實施例 2]

除將乳化液之組成作成 40g 之 DD201(昭和電工(股份)製), 1.6g 之 perhexa TMH(日本油脂(股份)製), 16.1g 之 75%三辛基甲基鉍氯化物異丙醇溶液(TOMAC -75; Lion ACZO(股份)製)(相當於 MB 吸附量之 75%)、2g 之聚氧乙烷烷基(C8~C18)甲基鉍鹽(esocard C/25; Lion ACZO(股份)製)(相當於 MB 吸附量之 5%)、200g 之純水以外, 與實施例 1 同法操作。

[實施例 3]

除將乳化液之組成作成 40g 之 1,4-環己烷二羧酸二烯丙酯(H-DATP; 昭和電工(股份)製)、1.6g 之 perhexa TMH(日本油脂(股份)製)、16.1g 之 75%三辛基甲基鉍氯化物異丙醇溶液(TOMAC-75; Lion ACZO(股份)製)(相當於 MB 吸附量之 75%)、2g 之聚環氧乙烷烷基(C8~C18)甲基

鉍鹽(esocard C/25; Lion ACZO(股份)製)(相當於 MB 吸附量之 5%)、200g 之純水以外，與實施例 1 同法操作。

[實施例 4]

除將乳化液之組成作成 60g 之 DD201(昭和電工(股份)製)、2.4g 之 perhexa TMH(日本油脂(股份)製)、16.1g 之 75%三辛基甲基鉍氯化物異丙醇溶液(TOMAC-75; Lion ACZO(股份)製)(相當於 MB 吸附量之 75%)、3g 之聚環氧乙烷烷基(C8 ~ C18)甲基鉍鹽(esocard C/25; Lion ACZO(股份)製)(相當於 MB 吸附量之 7.5%)、300g 之純水以外，與實施例 1 同法操作。

[實施例 5]

除將乳化液之組成作成 40g 之 DD201(昭和電工(股份)製)、1.6g 之 perhexa TMH(日本油脂(股份)製)、16.1g 之 75%三辛基甲基鉍氯化物異丙醇溶液(TOMAC-75; Lion ACZO(股份)製)(相當於 MB 吸附量之 75%)、2g 之聚環氧乙烷山梨聚糖月桂酸酯(Nakalytesc(股份)製)(相當於 MB 吸附量之 5%)、200g 之純水之外，與實施例 1 同法操作。

[實施例 6]

除未進行端面羥基之 γ -甲基丙烯鹽氧基丙基三乙氧基矽烷處理之外，與實施例 1 同法操作。

[比較例 1]

相當於未進行有機化處理之原料蒙脫石自體。

[比較例 2]

未進行實施例 1 中之蒙脫石之層端面有機化處理與烯丙基鄰苯二甲酸酯樹脂、啓始劑之添加，僅進行往層間陽離子有機鎘離子之陽離子交換。

[比較例 3]

以有機鎘鹽取代實施例 1 之乳化液的添加後，添加烯丙基鄰苯二甲酸酯樹脂及自由基始啓劑後，產生分離沈澱，無法取得分散性良好之有機化黏土複合物。

進行 XRD 測定，及有機物量之測定結果，整理示於表 1。

表 1

	端面處理	陽離子交換	複合樹脂組成物		層間距離 (nm)	有機物量 (%)
			種類	複合量 [※]		
實施例 1	有	有	DD201	50	2.4	47.3
實施例 2	有	有	DD201	100	2.6	57.6
實施例 3	有	有	H-DATP	100	2.7	49.0
實施例 4	有	有	DD201	150	2.9	64.8
實施例 5	有	有	DD201	100	2.7	54.8
實施例 6	無	有	DD201	50	2.2	41.3
比較例 1	無	無	無		1.4	0
比較例 2	無	有			1.8	23.5

※：對於層狀黏度礦物之質量(%)

實施例 7～8：

針對實施例 3 及實施例 4 之有機化黏土複合物，於挾夾於 PET 薄膜間減壓後，80℃，1 分鐘，壓力 12.5MPa 之條件下進行真空加壓，將取出之薄膜，挾夾於鋁板後，於烤箱，110℃ 下 1 小時～140℃ 下 0.5 小時之模式，進行硬化，取得透明薄膜。所取得薄膜之透光率分別為 91.3%(實施例 7)，91.1%(實施例 8)。

[實施例 9]

將實施例 4 之有機化黏土複合物作成有機化黏土/烯丙酯樹脂(DD201)為 5/95 之配合，更使作為自由基起始劑之 perhexa TMH(日本油脂(股份)製)，對於樹脂質量進行追加為 4 質量%之量，利用勻漿器進行混合後，取得樹脂複合物。脫氣後，流入挾夾 1mm 厚間隔物之 2 片玻璃板間，於烤箱中 80℃ 下 0.5 小時～110℃ 下 1 小時～140℃ 下 1 小時之溫度模式，進行硬化，取得透明之樹脂板。取得之透明板的透光率為 88.7%。

由表 1 證明，依據本發明可提供一種於層間插入樹脂組成物，分散性良好之層間隔寬廣之有機化黏土複合物，且提供一種使有機化黏土複合物直接成形或均勻分散於複合化之基材中之透明樹脂複合物。

十、申請專利範圍

1. 一種有機化黏土複合物之製造方法，其特徵係使層狀黏土礦物膨潤於水或水系溶媒後，藉由對於該液添加預先使用有機鎔鹽或有機鎔鹽與非離子性界面活性劑乳化硬化性樹脂組成物之乳化液，混合後，同時進行使該層狀黏土礦物之層間金屬陽離子往有機鎔離子進行陽離子交換之步驟與往該層狀黏土礦物之層間之導入硬化性樹脂組成物之步驟。

2. 如申請專利範圍第 1 項之有機化黏土複合物之製造方法，其係於該乳化液之添加、混合前，進行該層狀黏土礦物之端面羥基的有機化處理。

3. 如申請專利範圍第 2 項之有機化黏土複合物之製造方法，其係藉由矽烷偶合劑處理進行該端面羥基之有機化處理。

4. 如申請專利範圍第 3 項之有機化黏土複合物之製造方法，其中該矽烷偶合劑之使用量，對於 100 質量份之層狀黏土礦物而言，為 1~150 質量份。

5. 如申請專利範圍第 1 項之有機化黏土複合物之製造方法，其中該有機鎔鹽之使用量為層狀黏土礦物之亞甲藍(MB)吸附當量之 60~120%。

6. 如申請專利範圍第 1 項之有機化黏土複合物之製造方法，其中該層狀黏土礦物為層狀矽酸鹽。

7. 如申請專利範圍第 6 項之有機化黏土複合物之製造方法，其中該層狀矽酸鹽為至少 1 種選自蒙脫石、滑

五、中文發明摘要

發明之名稱：有機化黏土複合物，其製造方法，及含有有機化黏土複合物之樹脂複合物

本發明係提供一種使層狀黏土礦物膨潤於水或水系溶媒後，添加預先使用有機鎔鹽或有機鎔鹽與非離子性界面活性劑乳化硬化性樹脂組成物之乳化液，混合後，同時進行使該層狀黏土礦物之層間金屬陽離子往有機鎔離子進行陽離子交換之步驟與往該層狀黏土礦物之層間之導入硬化性樹脂組成物之步驟之有機化黏土複合物之製造方法，以該方法取得之有機化黏土複合物、及使該有機化黏土複合物進行成形，硬化所成之樹脂成形體。依據本發明其導入層狀黏土礦物之層間的化合物不會影響分散有機化黏土之基材的物性，可取得分散性良好之層間隔寬廣之有機化黏土複合物。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

石、高嶺土、及雲母所成群。

8. 如申請專利範圍第 1 項之有機化黏土複合物之製造方法，其中該層狀黏土礦物與水或水系溶媒之比例，對於層狀黏土礦物與水或水系溶媒之質量和而言，層狀黏土礦物之質量為 1~5%。

9. 如申請專利範圍第 1 項之有機化黏土複合物之製造方法，其中該層狀黏土礦物之數平均粒徑為 10~300nm，該硬化性樹脂組成物係其硬化物具有透明性者。

10. 一種有機化黏土複合物，其特徵係藉由申請專利範圍第 1 項至第 9 項中任一項之製造方法所製造。

11. 一種有機化黏土複合物，其特徵係數平均粒徑為 10~300nm 之層狀黏土礦物之端面被有機修飾，且於該層狀黏土礦物之層間具有有機鎔離子及硬化性樹脂組成物。

12. 如申請專利範圍第 11 項之有機化黏土複合物，其該層狀黏土礦物為層狀矽酸鹽。

13. 如申請專利範圍第 12 項之有機化黏土複合物，其中該層狀矽酸鹽為至少 1 種選自蒙脫石、滑石、高嶺土及雲母所成群。

14. 如申請專利範圍第 10 項或第 11 項之有機化黏土複合物，其中該硬化性樹脂組成物為自由基硬化性液狀樹脂組成物。

15. 一種樹脂成形體，其特徵係使申請專利範圍第 10 項至第 14 項中任一項之有機化黏土複合物進行成形，硬化所成。

16. 如申請專利範圍第 15 項之透明樹脂成形體，其中該樹脂成形體為透明薄膜或透明板。

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無