

(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
2016 年 2 月 4 日(04.02.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/017638 A1

- (51) 国際特許分類:
C01F 7/00 (2006.01) C08L 101/00 (2006.01)
C08K 7/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/071373
- (22) 国際出願日: 2015 年 7 月 28 日(28.07.2015)
- (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 2014-158154 2014 年 8 月 1 日(01.08.2014) JP
特願 2014-158157 2014 年 8 月 1 日(01.08.2014) JP
- (71) 出願人: 戸田工業株式会社(TODA KOGYO CORP.)
[JP/JP]; 〒7320828 広島県広島市南区京橋町 1 番
2 3 号 Hiroshima (JP).
- (72) 発明者: 三谷 佳史(MITANI, Yoshifumi); 〒
7390652 広島県大竹市明治新開 1 番 4 戸田工
業株式会社大竹創造センター内 Hiroshima (JP).
本名 虎之(HONMYO, Torayuki); 〒7390652 広島
県大竹市明治新開 1 番 4 戸田工業株式会社大
竹創造センター内 Hiroshima (JP).
- (74) 代理人: 岡田 数彦(OKADA, Kazuhiko); 〒1020073
東京都千代田区九段北一丁目 1 0 番 1 号 九段
勸業ビル 6 階 岡田国際特許事務所 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,
IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, 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, SA, 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, ST, 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, 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: ACICULAR DAWSONITE GRAIN POWDER, MANUFACTURING METHOD THEREFOR AND RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 針状ドーソナイト粒子粉末およびその製造方法ならびに樹脂組成物

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide an acicular dawsonite grain powder that is highly compatible with resins, having improved dispersibility and also having improved heat resistance. The acicular dawsonite grain powder of the present invention has the following characteristics (1) and/or (2): (1) the acicular dawsonite grain powder has an oil absorption rate of 80 cc/100 g or less; and (2) the acicular dawsonite grain powder contains 0.01 to 5 wt% of one or more elements selected from among alkali earth metals and silicon, and the acicular dawsonite grain powder has a BET specific surface area of 1 to 60 m²/g.

(57) 要約: 本発明の目的は、本発明は、樹脂へ馴染みやすく分散性が向上するとともに、耐熱性が向上した針状ドーソナイト粒子粉末を提供することである。本発明の針状ドーソナイト粒子粉末は、以下の(1)及び/又は(2)の特徴を有する。(1)針状ドーソナイト粒子粉末の吸油量が80cc/100g以下である、(2)針状ドーソナイト粒子粉末が0.01~5wt%のアルカリ土類金属及びケイ素から選ばれる1種以上の元素を含有し、針状ドーソナイト粒子粉末のBET比表面積が1~60m²/gである。

WO 2016/017638 A1

明 細 書

発明の名称：

針状ドーソナイト粒子粉末およびその製造方法ならびに樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂へ馴染みやすく分散性が向上するとともに、耐熱性が向上した針状ドーソナイト粒子粉末を提供するものである。

背景技術

[0002] ポリプロピレンなどの合成樹脂は、加工性や物理的性質、化学的性質が優れるために成形品などに広く用いられており、自動車材料など様々な用途に用いられている。さらに樹脂の特性を保持しつつ、さらに高い物理的、化学的性質を付与するために無機フィラーを樹脂中に分散させた複合材料が開発されている。複合材料において無機フィラーの性質を最大限に引き出すためには樹脂中での分散性が非常に重要となる。

[0003] ドーソナイトは、一般式： $\text{NaAl}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ と表される化合物であり、以前より開発が行われており、制酸剤、難燃剤、樹脂補強材等に用いるために研究が行われている。

[0004] ドーソナイト粒子粉末は難燃剤、樹脂補強材として研究が行われているが、複合材料となった際の樹脂への馴染みやすさ、分散性は不十分であり、さらなる向上が求められている。

[0005] ドーソナイト粒子粉末において、特性改善を目的として種々の検討が行われている（特許文献1～4）。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開昭55-12115号公報
特許文献2：特開昭48-96494号公報
特許文献3：特開昭49-34935号公報
特許文献4：特開昭52-29838号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 樹脂補強材としては例えば、特許文献1が挙げられる。該公報のドーソナイト製造方法は特許文献2で報告されている。アルミン酸ナトリウム水溶液に尿素を添加し、加熱反応せしめてドーソナイト粒子粉末を合成している。しかしながら、該手法でドーソナイトを合成した場合、尿素が加熱分解した際にアンモニウムイオンが生成し、アンモニア型のドーソナイトが生成してしまい、純度の低いドーソナイト粒子粉末が生成する可能性があるものと思われる。アンモニア型ドーソナイトを含有する該ドーソナイトは樹脂との混練時にナトリウム型ドーソナイトよりも低温で分解しやすく、分解物によって該ドーソナイトの分散性が悪化する恐れがある。
- [0008] 特許文献3にはドーソナイトを充填材とする合成樹脂の難燃化法が報告されている。ドーソナイトを樹脂に分散させ不飽和ポリエステル樹脂を難燃化することが可能と記載されているが、ドーソナイト粒子粉末の性状、製造方法、分散性についての記載がなく、樹脂中にどのように分散しているかを予測することが難しい。
- [0009] 特許文献4では炭素数4以上の有機酸性物質を溶解させた溶媒中にドーソナイトを分散させて表面処理したドーソナイトが、合成樹脂に対して分散性に優れていると記載されている。しかしながら、炭素数4以上の有機酸は合成樹脂の特性を劣化させる恐れがあると共に、樹脂表面に移動するいわゆるブリード現象が起こる可能性があり、合成樹脂の特性が劣化する恐れがある。
- [0010] また、ドーソナイトは難燃化効果が確認されており、樹脂の燃焼を抑制することに効果的な物質であることが確認されている。しかしながら、分解温度が低いため高分子の燃焼時の温度よりも少し低いことが指摘されている（参考文献；質量分析 Vol. 47, No. 6, 1999）。また、ドーソナイト粒子粉末は難燃剤、樹脂補強材として研究が行われているが、複合材料となった際の分散性は不十分であり、分散性のさらなる向上が求められて

いる。また、難燃剤として使用されることもあるが、その性能は十分とはいえない。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明の目的は、樹脂材料と複合化された際の馴染みやすさ、分散性が良好であり且つ耐熱性が向上したドーソナイト粒子粉末を提供することにある。本発明の目的はまた、該ドーソナイト粒子粉末を含有する樹脂組成物を提供することである。

[0012] 前記目的は、次の通りの本発明によって達成できる。

[0013] 即ち、本発明は、以下の（１）及び／又は（２）の特徴を有する針状ドーソナイト粒子粉末である（本発明１）：

（１）針状ドーソナイト粒子粉末の吸油量が $80\text{ cc}/100\text{ g}$ 以下である、

（２）針状ドーソナイト粒子粉末が $0.01\sim 5\text{ wt}\%$ のアルカリ土類金属及びケイ素から選ばれる１種以上の元素を含有し、針状ドーソナイト粒子粉末の BET 比表面積が $1\sim 60\text{ m}^2/\text{g}$ である。

[0014] また、本発明は、上記特徴（２）において針状ドーソナイト粒子粉末の吸油量が $100\text{ cc}/100\text{ g}$ 以下である本発明１に記載の針状ドーソナイト粒子粉末である（本発明２）。

[0015] また、本発明は、 BET 比表面積が $1\sim 25\text{ m}^2/\text{g}$ である本発明１又は２に記載の針状ドーソナイト粒子粉末である（本発明３）。

[0016] また、本発明は、レーザー回折法による体積平均粒子径が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下である本発明１～３の何れかに記載の針状ドーソナイト粒子粉末である（本発明４）。

[0017] アルカリ金属の炭酸塩を含有する水溶液に、アルミニウム塩水溶液を添加し混合攪拌した後、該混合液をオートクレーブにて $120\sim 300^\circ\text{C}$ で反応せしめることにより製造することを特徴とする本発明１～４のいずれかに記載の針状ドーソナイト粒子粉末の製造方法である（本発明５）。

[0018] また、本発明は、アルカリ金属の炭酸塩を含有する水溶液に、アルミニウ

ム塩水溶液を添加し混合攪拌する工程において、更に、アルカリ土類金属及びケイ素から選ばれる１種以上の元素を含む水溶液を添加する本発明５に記載の製造方法である（本発明６）。

[0019] また、本発明は、本発明１～４のいずれかに記載のドーソナイト粒子粉末を含有する樹脂組成物である（本発明６）。

発明の効果

[0020] 本発明に係るドーソナイト粒子粉末は、樹脂材料と複合化された際の馴染みやすさ、分散性が良好であり、且つ耐熱性が向上しているので、樹脂組成物のフィラーとして好適である。

発明を実施するための最良の形態

[0021] 本発明の構成をより詳しく説明すれば次の通りである。

[0022] 本発明１の針状ドーソナイト粒子粉末は、以下の（１）及び／又は（２）の特徴を有する。

（１）針状ドーソナイト粒子粉末の吸油量が $80\text{ cc}/100\text{ g}$ 以下である、

（２）針状ドーソナイト粒子粉末が $0.01\sim5\text{ wt}\%$ のアルカリ土類金属及びケイ素から選ばれる１種以上の元素を含有し、針状ドーソナイト粒子粉末の BET 比表面積が $1\sim60\text{ m}^2/\text{g}$ である。

[0023] すなわち、本発明１の針状ドーソナイト粒子粉末は、上記特徴（１）のみであってもよく、特徴（２）のみであってもよく、特徴（１）と（２）とを合わせ持っていてよい。従って、特徴（１）を満足すれば、特徴（２）の説明におけるいかなる特徴を組合せてもよく、特徴（２）を満足すれば、特徴（１）の説明におけるいかなる特徴を組合せてもよい。

[0024] まず、本発明１の針状ドーソナイト粒子粉末において特徴（１）を有する場合について説明する。

[0025] 本発明１に係る針状ドーソナイト粒子粉末の吸油量は $80\text{ cc}/100\text{ g}$ 以下である。吸油量が $80\text{ cc}/100\text{ g}$ を超える場合には、樹脂との濡れ性が低くなる傾向があるために、樹脂に練り込むために多大なエネルギーが

必要となってしまう。より好ましい吸油量は $75 \text{ cc} / 100 \text{ g}$ 以下であり、更により好ましくは $30 \sim 70 \text{ cc} / 100 \text{ g}$ である。

[0026] 本発明に係る針状ドーソナイト粒子粉末は、針状であって、BET比表面積は $1 \sim 25 \text{ m}^2 / \text{g}$ が好ましい。針状ドーソナイト粒子粉末のBET比表面積が $25 \text{ m}^2 / \text{g}$ を超える場合には、樹脂に練り込む際の分散性が不十分となる場合がある。 $1 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満の場合には、工業的に生産することが困難である。より好ましいBET比表面積は $2 \sim 23 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、更により好ましくは $3 \sim 20 \text{ m}^2 / \text{g}$ である。

[0027] 本発明に係る針状ドーソナイト粒子粉末の粒度分布はレーザー回折法による体積平均径が $5.0 \mu\text{m}$ 以下が好ましい。体積平均径が $5.0 \mu\text{m}$ を超える場合には、樹脂に練り込む際の分散性が不十分となってしまう。より好ましい体積平均径は $1.0 \sim 4.8 \mu\text{m}$ である。

[0028] 本発明に係る針状ドーソナイト粒子粉末の平均長軸径は $2 \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましく、平均短軸径は $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ が好ましく、針状比は（長軸径／短軸径） $3 \sim 30$ が好ましい。針状比はより好ましくは $5 \sim 28$ である。

[0029] 本発明に係る針状ドーソナイト粒子粉末は、化学式 $\text{NaAl}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ で表される化合物である。

[0030] 次に、本発明1の針状ドーソナイト粒子粉末において特徴（2）を有する場合について説明する。

[0031] 本発明に係る針状ドーソナイト粒子粉末は、針状であって、BET比表面積が $1 \sim 60 \text{ m}^2 / \text{g}$ である。針状ドーソナイト粒子粉末のBET比表面積が $60 \text{ m}^2 / \text{g}$ を超える場合には、樹脂に練り込む際の分散性が不十分である。 $1 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満の場合には、工業的に生産することが困難である。より好ましいBET比表面積は $5 \sim 55 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、更により好ましくは $7 \sim 50 \text{ m}^2 / \text{g}$ である。

[0032] 本発明に係る針状ドーソナイト粒子粉末のアルカリ土類金属またはケイ素の含有量は、 $0.01 \sim 5.0 \text{ wt} \%$ である。アルカリ土類金属またはケイ素の含有量が $0.01 \text{ wt} \%$ 未満の場合には、十分な耐熱性が期待できない

。アルカリ土類金属またはケイ素の含有量が5.0wt%を超える場合には、炭酸塩化合物、硫酸塩化合物、水酸化物の粗大粒子が生成してしまう。より好ましい元素は、バリウム又はカルシウムである。

[0033] 本発明に係る針状ドーソナイト粒子粉末の吸油量は100cc/100g以下が好ましい。吸油量が100cc/100gを超える場合には、樹脂との濡れ性が低いために、樹脂に練り込む際の分散性が不十分となってしまう。より好ましい吸油量は80cc/100g以下であり、より好ましい吸油量は75cc/100g以下であり、更により好ましくは30~70cc/100gである。

[0034] 本発明に係る針状ドーソナイト粒子粉末の平均長軸径は0.4~30 μ mが好ましく、平均短軸径は0.02~2.0 μ mが好ましく、針状比（長軸径/短軸径）は3~30が好ましく、より好ましくは5~28である。

[0035] 本発明に係る針状ドーソナイト粒子粉末の粒度分布はレーザー回折法による体積平均径が5.0 μ m以下が好ましい。体積平均径が5.0 μ mを超える場合には、樹脂に練り込む際の分散性が不十分となってしまう。より好ましい体積平均径は1.0~4.8 μ mである。

[0036] 本発明に係る針状ドーソナイト粒子粉末は、化学式： $\text{NaAl}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ で表される化合物である。

[0037] 本発明に係る針状ドーソナイト粒子粉末（特徴（1）及び（2）において）は耐熱性に優れ、後述する実施例における耐熱性評価方法において、温度が346℃以上を有する。

[0038] 本発明に係る針状ドーソナイト粒子粉末（特徴（1）及び（2）において）は分散性に優れ、後述する実施例における分散性評価方法において、ランクAを有する。

[0039] 次に、本発明に係る針状ドーソナイト粒子粉末（特徴（1）及び（2）において）の製造方法について述べる。

[0040] 本発明に係る針状ドーソナイト粒子粉末は、アルカリ金属の炭酸塩を含有する水溶液に、アルミニウム塩水溶液を添加し混合攪拌した後、該混合液を

オートクレーブにて120～300℃で反応せしめることにより製造される。上記特徴(2)を有する場合は、さらに、アルカリ金属の炭酸塩を含有する水溶液に、アルミニウム塩水溶液を添加し混合攪拌する工程において、更に、アルカリ土類金属及びケイ素から選ばれる1種以上の元素を含む水溶液を添加する。なお、上記特徴(1)を有する場合においても、アルカリ土類金属及びケイ素から選ばれる1種以上の元素を含む水溶液を添加してもよい。

[0041] 本発明におけるアルカリ金属の炭酸塩のアルカリ金属は、ナトリウム、カリウムなどの水溶性アルカリ金属塩から選ばれる一種あるいは複数種の炭酸塩である。炭酸塩は例えば炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウムなどが挙げられる。

[0042] 本発明におけるアルカリ金属の炭酸塩を含有する水溶液には、水酸化ナトリウム水溶液を加えても良い。水酸化ナトリウム水溶液によってアルカリ金属の炭酸塩の加水分解を抑えると共に、溶解析出反応による粒子成長が起きやすくなる作用をもたらす。

[0043] 本発明におけるアルミニウム塩水溶液としては、硫酸アルミニウム水溶液、塩化アルミニウム水溶液、及び硝酸アルミニウム水溶液、水酸化アルミニウムなどを使用することができる。好ましくは硫酸アルミニウム水溶液、塩化アルミニウム水溶液である。

[0044] 上記特徴(2)を有する場合に添加されるアルカリ土類金属またはケイ素から選ばれる一種以上の元素を含む水溶液としては、塩化物水溶液、硝酸化合物、硫酸化合物水溶液などを使用することができる。好ましくは塩化カルシウム水溶液である。

[0045] アルカリ土類金属またはケイ素水溶液の添加量は、生成するドーソナイト粒子粉末の全体量に対して、アルカリ土類金属またはケイ素イオンとしての重量比で0.01～5wt%である。

[0046] 本発明におけるアルカリ金属の炭酸塩水溶液の濃度は、0.5～8.0mol/lが好ましく、より好ましくは0.5～5.0mol/lである。

アルミニウム塩水溶液の濃度は、 $0.03 \sim 3.0 \text{ mol/l}$ であり、より好ましくは $0.05 \sim 2.5 \text{ mol/l}$ である。

水酸化ナトリウムの濃度は $0 \sim 3.0 \text{ mol/l}$ であり、より好ましくは $0 \sim 2.5 \text{ mol/l}$ である。

なお、反応溶液中のアルミニウム塩とアルカリ金属の炭酸塩との比は $1.5 \sim 8.0$ が好ましく、より好ましくは $2.0 \sim 6.0$ である。

[0047] 本発明における混合攪拌時の温度は $5 \sim 100^\circ\text{C}$ が好ましく、より好ましくは $20 \sim 80^\circ\text{C}$ である。炭酸水素ナトリウムなどの炭酸水素塩を使用する際には高温では分解が促進されてしまうので、 60°C 以下の温度で混合攪拌する。混合攪拌の時間は $1 \sim 10$ 時間が好ましく、より好ましくは $1 \sim 5$ 時間である。

[0048] 本発明における混合攪拌時のpH値は $7.5 \sim 12.5$ が好ましく、より好ましくは $8.0 \sim 12$ である。pH値が低すぎる場合には目的の生成物以外のアルミニウム化合物が生成してしまう。pH値が高すぎる場合には未反応のアルミニウム塩が反応溶液中に残存し、反応効率が悪くなってしまう。

[0049] 本発明におけるオートクレーブの反応温度は、 $120^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ が好ましく、より好ましくは $120^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ である。 120°C 未満であると、十分に溶解析出反応が進行せず、粒子が成長しづらい。 300°C を超える温度で反応させても良いが、本発明の粒子を得るには過剰な加温になるので、そこまでの加熱の必要はない。反応時間は $3 \sim 24$ 時間であり、好ましくは $5 \sim 15$ 時間である。

[0050] オートクレーブ反応後においては、常法により水洗、乾燥をすれば、針状ドーソナイト粒子粉末が得られる。

[0051] 得られた針状ドーソナイト粒子粉末は各種粉砕機により粉砕する。粉砕機はハンマーミル、ピンミル、ブレードミル、ジェットミル等の乾式型粉砕機を用いる。

[0052] 次に、本発明に係る樹脂組成物について述べる。

[0053] 本発明に係る針状ドーソナイト粒子粉末は樹脂中での分散性が良好である

。

本発明における樹脂としてはオレフィン重合体であり、エチレン重合体、プロピレン重合体、ブテン重合体、スチレン重合体などが挙げられ、それらのホモポリマー、ランダムポリマー、ブロックポリマーが挙げられる。樹脂 100 質量部に対して、前記針状ドーソナイト粒子粉末を 1 質量部～80 質量部含有することが好ましい。

[0054] 本発明に係る樹脂組成物には必要に応じて、種々の添加物を配合することができる。このような添加剤としては、用途に応じて各種の添加剤、例えば、滑剤、可塑剤、難燃剤、酸化防止剤、帯電防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、等の改質用添加剤を添加することができる。

[0055] 次に、本発明に係る樹脂組成物の製造法について述べる。

[0056] 本発明に係る樹脂組成物は、ポリプロピレン等の樹脂、針状ドーソナイト粒子粉末、及び必要に応じて滑材などの添加物を用いて、公知の方法で混練することにより得ることが出来る。例えばフィルム状成形物を得る場合には通常の押し出し機、熱間ロール、プラストミル、ニーダーなどを用いて混練した後フィルム成型すればよい。フィルムの成型は従来のインフレーション法、Tダイ法等を使用することができる。成形品を得る場合には射出成型機を使用し、押し出し機によって作成したコンパウンドを任意の形状に成形すればよい。

[0057] <作用>

本発明に係る針状ドーソナイト粒子粉末を用いることにより、樹脂を混練する際のトルクを低く抑えることができる。また、樹脂中の分散性が向上し、凝集物を低減することができる。

即ち、本発明に係る針状ドーソナイト粒子粉末は、吸油量が低く抑えられるために樹脂とのなじみが非常に良く、ポリプロピレンなどの樹脂と混練した際のトルクが低く抑えられる。さらに、低い比表面積、大きな粒子径も相まって樹脂中の分散性が高く、凝集物の少ない樹脂組成物を得ることができる。

更に本発明に係る針状ドーソナイト粒子粉末は、樹脂材料と複合化された際の分散性が良好であり、且つ、耐熱性を向上することができる。

即ち、本発明に係る針状ドーソナイト粒子粉末は、アルカリ土類金属またはケイ素から選ばれる1種以上の元素を含有することによって、耐熱性を向上することができる。アルカリ土類金属またはケイ素は、例えば炭酸カルシウム、または水酸化カルシウムに代表されるように高温での難燃剤として有用であることが確認されている。本発明においては、アルカリ土類金属イオンあるいはその化合物微粒子がドーソナイト構造中に取り込まれた状態で存在することによって耐熱性が向上するものと考えている。さらに、その理由は明らかではないが、アルカリ土類金属またはケイ素が存在することによって樹脂中での分散性を向上させることができ、従来、比表面積が大きく樹脂中での分散が困難であった範囲でも、アルカリ土類金属又はケイ素が存在することによって、分散性を向上させることが可能になった。

実施例

- [0058] 次に、実施例及び参考例を挙げる。
- [0059] 本発明に係る針状ドーソナイト粒子粉末及び樹脂組成物の諸特性は、下記の方法により評価した。
- [0060] 針状ドーソナイト粒子粉末の構成相同定はX線回折装置（理学電気株式会社製、RINT-2500）で行った。回折角 2θ が $3\sim 80^\circ$ 、ステップ角 0.03° 、FT0.3secの条件で測定した。線源種はCuを使用した。
- [0061] 針状ドーソナイト粒子粉末の針状比は、走査型電子顕微鏡を用いて測定した粒子径の長軸径／短軸径の比で示したものである。
- [0062] 比表面積値は、窒素を用いたBET法により測定した。測定装置は「モノソーブ MS-21（QUANTA CHROME製）」を使用した。
- [0063] 吸油量に関してはJIS K5101-13-2に準じて、ドーソナイト粒子粉末2.5gに吸収される煮あまに油の容量を測定し、粉末100gあたりに換算して表した。

[0064] 針状ドーソナイト粒子粉末の体積平均粒子径はレーザー回折散乱式粒度分布測定器の湿式測定ユニット（株式会社セイシン企業 SKレーザーマイクロサイザーLMS-2000e）にて測定を行った。測定にあたり、試料をあらかじめ超音波分散機で1分間分散した後、評価した。

[0065] 樹脂への馴染みやすさ、は、以下の手順に従ってドーソナイト粒子粉末を含有する樹脂組成物を作製し、トルクを測定して評価した。

即ち、針状ドーソナイト粒子粉末を20%濃度になるように2軸混練機を用いて、樹脂を混ぜてマスターバッチ化した。混練条件を、混練温度170℃、回転速度50rpm、混練時間15分とし、ラボプラストミル（（株）東洋精機製作所製）で混練した。樹脂への馴染みやすさはラボプラストミルのトルク測定値における混練初期の最大トルクと、混練開始から5分経過後の安定トルクの差を計算して指標とした。値が小さいほど、樹脂に対して馴染みやすいことを示している。

[0066] 樹脂への分散性は、上記で得られたマスターバッチを以下の手順に従ってドーソナイト粒子粉末を含有する樹脂フィルムを作製し、凝集物の数を測定して評価した。

フィルム化は針状ドーソナイト粒子粉末20%のマスターバッチを熱間プレスで加圧成形処理し、膜厚100μmのプレスフィルムを得た。加圧条件は、プレス温度170℃、プレス圧150kg重/cm²、プレス時間1分、処理量0.8gである。

[0067] 得られた膜厚100μmフィルムを5cm四方に切り分け、1cm感覚で格子状に記しをつけたものを光学顕微鏡で観察した際に、1cm四方の一マスの範囲に存在する100μm以上の凝集物の数を計測し、フィルム全体の平均値で評価した。Aが実用的に問題ないレベルである。

A・・・5個以下

B・・・6～10個

C・・・11個以上

[0068] 針状ドーソナイト粒子粉末の耐熱性はTG/DTAにより測定した。カル

シウム添加による耐熱性向上効果は、同等BET比表面積のドーソナイト粒子粉末を用いて効果を比較した。なお、重量減量開始から重量が80wt%となったときの温度を比較した。前記評価方法において、温度が346℃以上のときに、耐熱性に優れるレベルである。

[0069] 実施例1-1:

2. 25mol/Lの炭酸ナトリウム1000mlを60℃に保持して、反応容器内で攪拌しておく。これに1.5mol/Lの硫酸アルミニウム水溶液500mlを添加し、全量を1.5Lとした。反応容器内を攪拌しながらpH8.3、60℃で2時間熟成して白色スラリーを得た。該白色スラリーをオートクレーブ(ACV)に移して200℃、7時間攪拌しながらエージングして白色沈殿物を含むスラリーを得た。このスラリーを濾過、水洗の後、120℃で乾燥することにより白色粒子粉末を得た。

[0070] この白色粒子粉末をX線回折により結晶相を同定した結果、ドーソナイトであることが認められた。得られたドーソナイト粒子粉末を電子顕微鏡で観察したところ、長軸/短軸比がおよそ21の針状粒子であることが確認された。比表面積は12.3m²/gであった。また、吸油量は62ml/100gであり、体積平均粒子径は4.2μmであった。

[0071] 次いで、得られた針状ドーソナイト粒子粉末20重量部、ポリプロピレン樹脂(商品名:WSX-02)80重量部を混合して、ラボプラストミルで170℃、15分間混練して樹脂混合物を得た。最大トルクは59.5N・mで、安定トルクは7.25N・mであり、最大トルクと安定トルクの差は52.3N・mであった。

[0072] 得られた樹脂混合物を熱間プレスで加圧成形処理し、膜厚100μmのプレスフィルムを得た。光学顕微鏡でフィルム中に含まれる凝集物の個数を計測したところ0個であり、分散性はAであった。

[0073] 実施例1-2:

4. 5mol/Lの炭酸ナトリウム500mlと3.0mol/Lの水酸化ナトリウム500mlを混合して60℃に保持し、反応容器内で攪拌して

おく。これに0.9mol/Lの硫酸アルミニウム水溶液500mlを添加し、全量を1.5Lとした。反応容器内を攪拌しながらpH9.9、60℃で2時間熟成して白色スラリーを得た。該白色スラリーをオートクレーブに移して200℃、7時間攪拌しながらエージングして白色沈殿物を含むスラリーを得た。このスラリーを濾過、水洗の後、120℃で乾燥することにより白色粒子粉末を得た。

[0074] 実施例1-3、1-4、参考例1-1～1-3：

アルミニウム化合物の種類、濃度、炭酸ナトリウム塩の濃度、アルカリ水溶液の濃度、及び熟成温度を種々変化させた以外は、前記実施例1-1又は1-2と同様にして針状ドーソナイト粒子粉末を得た。また、同様に得られた針状ドーソナイト粒子粉末を用いてフィルム上樹脂組成物を得た。

[0075] 実施例および参考例の合成条件を表1に、得られた針状ドーソナイト粒子粉末の諸特性を表2に示す。

[0076] 表2に示す通り、本発明に係る針状ドーソナイト粒子粉末および針状ドーソナイト粒子粉末を含有する樹脂組成物は、プラストミルのトルクが低く抑えられ樹脂とのなじみが優れており、樹脂中の凝集物が少なく分散性に優れることが確認された。

[0077]

[表1]

	反応容量 (L)	Al濃度 (mol/L)	Al種類	炭酸発生種濃度 (mol/L)	炭酸発生種	NaOH濃度 (mol/L)	ACV温度 (°C)	ACV時間 (hr)
実施例1-1	1.5	0.5	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	1.5	炭酸Na	-	200	7
実施例1-2	1.5	0.3	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	1.5	炭酸Na	1	200	7
実施例1-3	1.5	0.3	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	1.05	炭酸Na	0.5	180	7
実施例1-4	1.5	0.3	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	1.5	炭酸K	-	200	15
参考例1-1	1.5	0.3	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	1	炭酸Na	0.3	180	7
参考例1-2	1.5	0.3	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	0.9	炭酸Na	-	170	7
参考例1-3	1.5	0.3	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	0.9	炭酸Na	0.3	160	7

[0078] [表2]

	比表面積 [m ² /g]	長軸／短軸比	結晶構造	給油量 [cc/100g]	体積平均 径 [μm]	トルク [N・m]	凝集物 [個]	分散性
実施例1-1	12.3	21	ドーソナイト	62	4.2	52.3	0	A
実施例1-2	8.1	20	ドーソナイト	54	4.5	45.6	0	A
実施例1-3	17.7	24	ドーソナイト	66	3.8	55.6	0	A
実施例1-4	19.2	20	ドーソナイト	69	4.4	56.8	0	A
参考例1-1	32	15	ドーソナイト	89	6.3	70.1	7	B
参考例1-2	67.2	21	ドーソナイト	106	25.2	75.4	15	C
参考例1-3	55.5	18	ドーソナイト	95	8.1	72.4	8	B

[0079] 実施例 2-1 :

2. 25 mol/L の炭酸ナトリウム 1000 ml を 60℃ に保持して、反応容器内で攪拌しておく。これに 1.125 mol/L の硫酸アルミニウム水溶液 400 ml と 0.135 mol/L の塩化ナトリウム水溶液 100 ml を添加し、全量を 1.5 L とした。反応容器内を攪拌しながら pH 8.7、60℃ で 2 時間熟成して白色スラリーを得た。該白色スラリーをオートクレーブ (ACV) に移して 180℃、7 時間攪拌しながらエージングして白色沈殿物を含むスラリーを得た。このスラリーを濾過、水洗の後、120℃ で乾燥することにより白色粒子粉末を得た。この白色粒子粉末を X 線回折により結晶相を同定した結果、ドーソナイトであることが認められた。

得られたドーソナイト粒子粉末を電子顕微鏡で観察したところ、長軸/短軸比がおおよそ 20 の針状粒子であることが確認された。比表面積は 23.4 m²/g であった。また、吸油量は 70 ml/100 g であった。

[0080] 次いで、得られた針状ドーソナイト粒子粉末 20 重量部、ポリプロピレン樹脂 (商品名: WSX-02) 80 重量部を混合して、ラボプラストミルで 170℃、15 分間混練して樹脂混合物を得た。得られた樹脂混合物を熱間プレスで加圧成形処理し、膜厚 100 μm のプレスフィルムを得た。光学顕微鏡でフィルム中に含まれる凝集物の個数を計測したところ 0 個であり、分散性は A であった。

[0081] 実施例 2-2 :

4. 5 mol/L の炭酸ナトリウム 500 ml と 0.9 mol/L の水酸化ナトリウム 500 ml を混合し 60℃ に保持して、反応容器内で攪拌しておく。これに 1.31 mol/L の硫酸アルミニウム水溶液 400 ml と 0.165 mol/L の塩化ナトリウム水溶液 100 ml を添加し、全量を 1.5 L とした。反応容器内を攪拌しながら pH 9.1、60℃ で 2 時間熟成して白色スラリーを得た。該白色スラリーをオートクレーブに移して 160℃、7 時間攪拌しながらエージングして白色沈殿物を含むスラリーを得た。このスラリーを濾過、水洗の後、120℃ で乾燥することにより白色粒子粉

末を得た。この白色粒子粉末をX線回折により結晶相を同定した結果、ドーソナイトであることが認められた。

得られたドーソナイト粒子粉末を電子顕微鏡で観察したところ、長軸／短軸比がおおよそ18の針状粒子であることが確認された。比表面積は55.5 m²/gであった。また、吸油量は98 ml/100 gであった。

[0082] 実施例2-3～2-8、参考例2-1～2-3：

アルミニウム化合物および添加元素の種類、濃度、アルカリ金属炭酸塩の濃度、アルカリ水溶液の濃度、及び熟成温度を種々変化させた以外は、前記実施例2-1又は2-2と同様にして針状ドーソナイト粒子粉末を得た。また、同様に得られた針状ドーソナイト粒子粉末を用いてフィルム上樹脂組成物を得た。

[0083] 実施例および参考例の合成条件を表3に、得られた針状ドーソナイト粒子粉末の諸特性を表4に示す。また、同等BET比表面積のドーソナイト粒子粉末における耐熱性向上効果を表5に示す。

[0084] 表4に示すとおり、本発明に係る針状ドーソナイト粒子粉末および針状ドーソナイト粒子粉末を含有する樹脂組成物は、樹脂中の凝集物が少なく分散性に優れており、且つ、表5に示すとおり、耐熱性が向上した針状ドーソナイト粒子粉末であることが確認された。

[0085]

[表3]

	反応容量 (L)	Al濃度 (mol/L)	Al種類	炭酸発生濃度 (mol/L)	炭酸発生種	添加金屬濃度 (mol/L)	添加金屬種類	NaOH濃度 (mol/L)	ACV温度 (°C)	ACV時間 (hr)
実施例2-1	1.5	0.3	$Al_2(SO_4)_3$	1.5	炭酸Na	0.009	$CaCl_2$	-	180	7
実施例2-2	1.5	0.35	$Al_2(SO_4)_3$	1.05	炭酸Na	0.011	$CaCl_2$	0.3	160	7
実施例2-3	1.5	0.35	$Al_2(SO_4)_3$	1.05	炭酸Na	0.0175	$CaCl_2$	0.3	180	7
実施例2-4	1.5	0.5	$Al_2(SO_4)_3$	1.5	炭酸Na	0.002	$CaCl_2$	1	180	7
実施例2-5	1.5	0.3	$Al_2(SO_4)_3$	0.9	炭酸Na	0.003	$CaCl_2$	-	200	7
実施例2-6	1.5	0.3	$Al_2(SO_4)_3$	1.5	炭酸K	0.009	$CaCl_2$	1	200	7
実施例2-7	1.5	0.3	$AlCl_3$	1.5	炭酸Na	0.009	$BaCl_2$	-	200	7
実施例2-8	1.5	0.3	$AlCl_3$	1.5	炭酸Na	0.009	Na_2SiO_3	0.3	200	7
参考例2-1	1.5	0.3	$Al_2(SO_4)_3$	0.75	炭酸Na	-	-	-	120	7
参考例2-2	1.5	0.3	$Al_2(SO_4)_3$	0.9	炭酸Na	-	-	0.3	180	7
参考例2-3	1.5	0.3	$Al_2(SO_4)_3$	0.75	炭酸Na	0.009	$CaCl_2$	-	120	7
参考例2-4	1.5	0.3	$Al_2(SO_4)_3$	0.3	炭酸Na	-	-	-	180	7
参考例2-5	1.5	0.3	$Al_2(SO_4)_3$	0.9	炭酸Na	0.09	$CaCl_2$	0.3	180	7

[0086] [表4]

	比表面積 [m ² /g]	長軸／短軸比	結晶構造	吸油量 [cc/100g]	体積平均径 [μm]	添加金属含有量 [wt%]	凝集物 [個]	分散性
実施例2-1	23.4	20	ドーナツナイト	70	4.5	0.851	0	A
実施例2-2	55.5	18	ドーナツナイト	98	8.1	0.881	5	A
実施例2-3	33	25	ドーナツナイト	62	6.4	1.39	0	A
実施例2-4	24.5	22	ドーナツナイト	80	4.3	0.103	1	A
実施例2-5	15.2	15	ドーナツナイト	65	4.1	0.285	3	A
実施例2-6	25.3	17	ドーナツナイト	74	4.4	0.864	0	A
実施例2-7	15.1	20	ドーナツナイト	67	3.9	0.85	0	A
実施例2-8	32	20	ドーナツナイト	83	6.3	0.851	2	A
参考例2-1	75.6	13	ドーナツナイト	115	30.1	-	15	C
参考例2-2	25.6	21	ドーナツナイト	80	4.5	-	4	A
参考例2-3	90.5	12	ドーナツナイト	116	45.1	0.834	20	C
参考例2-4	13	-	ペーマイト	-	5.6	-	-	-
参考例2-5	27	15	ドーナツナイト 炭酸カルシウム	80	5.2	8.39	12	C

[0087]

[表5]

	耐熱温度 [°C]
実施例2-1	358
実施例2-4	353
実施例2-6	355
参考例2-2	345

産業上の利用可能性

[0088] 本発明に係るドーソナイト粒子粉末は、樹脂材料と複合化された際の馴染みやすさ、分散性が良好であり、且つ耐熱性が向上しているので、樹脂組成物のフィラーとして好適である。

請求の範囲

- [請求項1] 以下の（１）及び／又は（２）の特徴を有する針状ドーソナイト粒子粉末：
- （１）針状ドーソナイト粒子粉末の吸油量が $80\text{ cc}/100\text{ g}$ 以下である、
- （２）針状ドーソナイト粒子粉末が $0.01\sim5\text{ wt}\%$ のアルカリ土類金属及びケイ素から選ばれる１種以上の元素を含有し、針状ドーソナイト粒子粉末の BET 比表面積が $1\sim60\text{ m}^2/\text{g}$ である。
- [請求項2] 上記特徴（２）において針状ドーソナイト粒子粉末の吸油量が $100\text{ cc}/100\text{ g}$ 以下である請求項１に記載の針状ドーソナイト粒子粉末。
- [請求項3] BET 比表面積が $1\sim25\text{ m}^2/\text{g}$ である請求項１又は２に記載の針状ドーソナイト粒子粉末。
- [請求項4] レーザー回折法による体積平均粒子径が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下である請求項１～３の何れかに記載の針状ドーソナイト粒子粉末。
- [請求項5] アルカリ金属の炭酸塩を含有する水溶液に、アルミニウム塩水溶液を添加し混合攪拌した後、該混合液をオートクレーブにて $120\sim300^\circ\text{C}$ で反応せしめることにより製造することを特徴とする請求項１～４のいずれかに記載の針状ドーソナイト粒子粉末の製造方法。
- [請求項6] アルカリ金属の炭酸塩を含有する水溶液に、アルミニウム塩水溶液を添加し混合攪拌する工程において、更に、アルカリ土類金属及びケイ素から選ばれる１種以上の元素を含む水溶液を添加する請求項５に記載の製造方法。
- [請求項7] 請求項１～４のいずれかに記載のドーソナイト粒子粉末を含有する樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/071373

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01F7/00(2006.01)i, C08K7/00(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, C08K7/00, 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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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.
A	JP 10-045411 A (Mizusawa Industrial Chemicals, Ltd.), 17 February 1998 (17.02.1998), claims 1 to 3, 5; paragraphs [0028], [0059], [0089], [0105] & US 5997836 A & WO 1997/009274 A1 & EP 790214 A1	1-7
A	JP 2008-105930 A (RYOKO Lime Industry Co., Ltd.), 08 May 2008 (08.05.2008), claim 1; paragraph [0025] (Family: none)	1-7

☒ 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
02 September 2015 (02.09.15)

Date of mailing of the international search report
15 September 2015 (15.09.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/071373

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 3913243 A1 (Universitat Karlsruhe (TH)), 25 October 1990 (25.10.1990), claims & JP 3-271116 A & US 5078983 A & EP 394670 A1	1-7
A	WO 2004/080898 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 23 September 2004 (23.09.2004), page 7, line 21 to page 8, line 24 & US 2006/0128817 A1 & EP 1609759 A1	1-7

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, C08K7/00(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, C08K7/00, 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 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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
A	JP 10-045411 A（水澤化学工業株式会社）1998.02.17, 請求項 1 - 3, 5, [0028]、[0059]、[0089]、[0105] & US 5997836 A & WO 1997/009274 A1 & EP 790214 A1	1-7
A	JP 2008-105930 A（菱光石灰工業株式会社）2008.05.08, 請求項 1、[0025]（ファミリーなし）	1-7
A	DE 3913243 A1（Universitat Karlsruhe (TH)）1990.10.25, 特許請求の範囲 & JP 3-271116 A & US 5078983 A & EP 394670 A1	1-7

☒ 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

0 2 . 0 9 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 5 . 0 9 . 2 0 1 5

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

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

4 G

4 7 6 0

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
A	WO 2004/080898 A1 (日産化学工業株式会社) 2004. 09. 23, 第 7 頁第 2 1 行ー第 8 頁第 2 4 行 & US 2006/0128817 A1 & EP 1609759 A1	1-7