

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2009年4月9日 (09.04.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/044866 A1

- (51) 国際特許分類:
C03B 37/005 (2006.01) *C08K 7/00* (2006.01)
C08K 3/40 (2006.01) *C08L 101/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/068067
- (22) 国際出願日: 2008年10月3日 (03.10.2008)
- (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2007-262470 2007年10月5日 (05.10.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本板硝子株式会社 (Nippon Sheet Glass Company, Limited) [JP/JP]; 〒1086321 東京都港区三田三丁目5番27号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 前田健 (MAEDA, Takeshi) [JP/JP]; 〒1086321 東京都港区三田三丁目5番27号日本板硝子株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 鎌田耕一, 外 (KAMADA, Koichi et al.); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満4丁目3番25号 梅田プラザビル別館8階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING FLAKY-GLASS GRANULE, FLAKY-GLASS GRANULE, AND RESIN COMPOSITION CONTAINING THE SAME

(54) 発明の名称: 顆粒フレーク状ガラスの製造方法、並びに顆粒フレーク状ガラス及びそれを用いた樹脂組成物

(57) Abstract: A process for producing flaky-glass granules by bonding glass flakes to one another to form granules. The process comprises (I) a step in which at least one liquid selected among water and volatile organic solvents is added to the glass flakes and the mixture is stirred and (II) a step in which the glass flakes which have been stirred together with the liquid added thereto are dried. The flaky-glass granules thus produced contain neither a binder for bonding glass flakes to one another nor a surface-treating agent unlike conventional ones. Because of this, even when incorporated into a thermoplastic resin to be molded at a high temperature, the granules cause neither bubble inclusion nor discoloration to a molded article obtained from the resin.

(57) 要約: 本発明の顆粒フレーク状ガラスの製造方法は、複数のフレーク状ガラスを互いに結合させて造粒することによって、顆粒状のフレーク状ガラスを製造する方法であって、(I) 前記複数のフレーク状ガラスに、水及び揮発性有機溶剤から選ばれる少なくとも何れか1種の液体を添加して、攪拌する工程と、(II) 前記液体が添加されて攪拌された前記複数のフレーク状ガラスを乾燥させる工程と、を含んでいる。この方法で製造される顆粒フレーク状ガラスには、従来のように、フレーク状ガラス同士を結合させるための結合剤や表面処理剤が含まれていないので、高温で成形される熱可塑性樹脂に配合された場合であっても、その成形品に発泡や変色を生じさせない。

WO 2009/044866 A1

明 細 書

顆粒フレーク状ガラスの製造方法、並びに顆粒フレーク状ガラス及びそれを用いた樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、顆粒フレーク状ガラスの製造方法と、顆粒フレーク状ガラス及びそれを用いた樹脂組成物とに関する。

背景技術

[0002] 一般に、フレーク状ガラスは、熱硬化性樹脂や熱可塑性樹脂の補強材、防食ライニング用充填材等の用途に広く使用されている。

[0003] 例えばフレーク状ガラスを熱可塑性樹脂に配合して、その強度や寸法安定性を向上させる技術が、特開昭62-109855号公報に記載されている。また、特開昭63-225554号公報、特開平3-86753号公報、特開平5-287175号公報、特開2002-212421号公報及び特開2003-82260号公報には、結合剤や表面処理剤を用いて造粒した顆粒タイプのフレーク状ガラスを熱可塑性樹脂に配合することが記載されている。

[0004] フレーク状ガラスは鱗片状の薄片であるため飛散性が高く、熱可塑性樹脂に配合するまでの作業性が悪いという問題があった。また、フレーク状ガラスを熱可塑性樹脂に配合する場合、一般に押出成形機が用いられるが、フレーク状ガラスは嵩が高く流動性が悪いため、フィード部にフレーク状ガラスが詰まったり、熱可塑性樹脂への食い込みが悪いという問題があった。これらの問題を解決するために、フレーク状ガラスを結合剤や表面処理剤を用いて造粒して顆粒状にしてから、熱可塑性樹脂に配合する技術が開発された。

[0005] しかし、結合剤や表面処理剤を用いて造粒された顆粒フレーク状ガラスを熱可塑性樹脂に配合すると、熱可塑性樹脂を高温で成形する際に結合剤や表面処理剤が熱分解してガスが発生し、成形品が発泡したり変色したりするという不具合を生じる場合があった。

発明の開示

[0006] 本発明は、上記の問題点を解決するためになされたものであり、その目的とするところは、飛散性が低く作業性に優れ、且つ、高温で成形される熱可塑性樹脂に配合された際に、その成形品に発泡や変色を生じさせない顆粒フレーク状ガラスを提供することにある。また、本発明の別の目的は、高温で成形しても発泡や変色が生じない成形品を得ることができる樹脂組成物を提供することである。

[0007] 本発明の顆粒フレーク状ガラスの製造方法は、複数のフレーク状ガラスを互いに結合させて造粒することによって、顆粒状のフレーク状ガラスを製造する方法であって、

(I) 前記複数のフレーク状ガラスに、水及び揮発性有機溶剤から選ばれる少なくとも何れか1種の液体を添加して、攪拌する工程と、

(II) 前記液体が添加されて攪拌された前記複数のフレーク状ガラスを乾燥させる工程と、
を含む。

[0008] また、本発明は、上記本発明の製造方法によって得られる顆粒フレーク状ガラスも提供する。

[0009] さらに、本発明は、上記本発明の顆粒フレーク状ガラスと熱可塑性樹脂とを含む、樹脂組成物も提供する。

[0010] 本発明の製造方法によって得られる顆粒フレーク状ガラスでは、複数のフレーク状ガラスを互いに結合させる際に、従来用いられていた結合剤や表面処理剤が用いられずに、水及び揮発性有機溶剤から選ばれる少なくとも何れか1種の液体が用いられている。この液体は、乾燥工程を経ることによって除去される。したがって、本発明によって得られる顆粒フレーク状ガラスには、結合剤や表面処理剤が含まれていない。これにより、本発明によって得られる顆粒フレーク状ガラスが、高温で成形される熱可塑性樹脂に添加された場合であっても、成形時にガスが発生せず、成形品の発泡や変色を抑制できる。また、本発明の樹脂組成物は、このような効果を奏する顆粒フレーク状ガラスを用いているので、成形時に結合剤や表面処理剤に起因するガスが発生せず、発泡や変色が生じない成形品を実現できる。

発明を実施するための最良の形態

[0011] 本発明の顆粒フレーク状ガラスの製造方法は、(I) 複数のフレーク状ガラスに、水

及び揮発性有機溶剤から選ばれる少なくとも何れか1種の液体を添加して、攪拌する工程と、(II)前記液体が添加されて攪拌された前記複数のフレーク状ガラスを乾燥させる工程と、を含むものである。すなわち、本発明の製造方法は、水及び揮発性有機溶剤から選ばれる少なくとも何れか1種の液体を用いて、複数のフレーク状ガラスを互いに結合させて造粒し、顆粒状とする方法である。本発明によって得られる顆粒フレーク状ガラスは、樹脂等の結合成分及び界面活性剤等を含む結合剤を用いることなく、個々のフレーク状ガラスを結合させているので、高温で成形される熱可塑性樹脂に配合された場合であっても、成形品に発泡や変色を生じさせることがない。以下、本発明の実施の形態について、詳細に説明する。

[0012] 本発明の顆粒フレーク状ガラスを作製する際に用いられるフレーク状ガラスは、例えば、特公昭41-17148号公報や特公昭45-3541号公報に開示されている、いわゆるブロー法や、特開昭59-21533号公報や特表平2-503669号公報に開示されている、いわゆるロータリー法で作製することができる。

[0013] ブロー法は、溶融ガラスを貯えた液槽中にノズルを入れ、このノズルから空気を吹き込んで、いわゆる風船を作り、これをローラーで引っ張り、フレーク状ガラスを得る方法である。ロータリー法は、高速回転している平板やカップ状容器に溶融ガラスを連続的に注ぎ、平板やカップ縁から延伸させてフレーク状ガラスを得る方法である。

[0014] また、フレーク状ガラスの平均厚さ及び平均粒径は特に限定はされない。しかし、厚さが薄いフレーク状ガラスは、嵩密度が小さいので単位重量あたりの容積が大きく、本発明のような顆粒フレーク状ガラスとすることによって得られる減容化の効果が大きい。このため、厚さが薄いフレーク状ガラスを本発明に用いることは、作業性上及び在庫上で有効となる。具体的には、本発明の顆粒フレーク状ガラスを作製する際に、平均厚さが $2.0\mu\text{m}$ 以下であって且つアスペクト比(平均粒径を平均厚さで除した値)が50以上のフレーク状ガラスを用いることが、作業性上及び在庫上極めて有効である。また、技術的難易度及び製品の経済性を考慮すると、平均厚さは $0.1\mu\text{m}$ 以上が好ましい。さらに、平均粒径は、補強効果及び成形収縮率の低減効果をより効果的に実現するために、 $10\sim 2000\mu\text{m}$ であることが好ましい。また、平均アスペクト比は、樹脂への分散性の理由から、2000以下が好ましい。なお、本明細書において、

フレーク状ガラスの平均厚さとは、フレーク状ガラスから100枚以上のフレーク状ガラスを抜き取り、それらのフレーク状ガラスについて走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて厚さを測定し、その厚さ合計を測定枚数で割った値のことである。平均粒径とは、レーザー回折散乱法に基づいて測定された粒度分布において、累積質量百分率が50%に相当する粒径(D50)のことである。

[0015] 上述したように、本発明では、水及び揮発性有機溶剤から選ばれる少なくとも何れか1種の液体をフレーク状ガラスに添加して攪拌し、乾燥させることによって、顆粒フレーク状ガラスを作製する。水等の添加、攪拌及び乾燥の具体的な方法は、特に限定されないが、その例を以下に説明する。

[0016] 例えば、回転円盤混合機や、混合容器内に回転式ブレードを備えたヘンシェルミキサー等の混合機において、フレーク状ガラスを流動させつつ所定量の水及び／又は揮発性有機溶剤をスプレー等で添加し、混合攪拌する。次に、混合機中で攪拌しながらフレーク状ガラスを乾燥させる、又は混合機からフレーク状ガラスを取り出して乾燥させる。この方法により、本発明の顆粒フレーク状ガラスを得ることができる。

[0017] また、別の例として、特開平2-124732号公報に記載されるような転動造粒方式を用いても、本発明の顆粒フレーク状ガラスを作製することができる。すなわち、攪拌羽根を備える水平振動型造粒機内にフレーク状ガラスを入れ、これに水及び／又は揮発性有機溶剤を噴霧して造粒することによっても、本発明の顆粒フレーク状ガラスを作製することができる。

[0018] 上記以外でも、一般的に攪拌造粒法、流動層造粒法、噴射造粒法及び回転造粒法と呼ばれる公知の方法を適用することによって、本発明の顆粒フレーク状ガラスを作製できる。

[0019] 乾燥工程は、例えば、用いる液体(水及び／又は揮発性有機溶剤)の沸点以上の温度にて、液体が揮発するまで乾燥させることによって行われる。

[0020] 本発明の製造方法で用いられる水について、特に制限はないが、不純物混入防止の観点からイオン交換水又は蒸留水が好ましい。また、経済性、安全性の観点からは、フレーク状ガラスに添加される液体として水を用いることが好ましい。

[0021] 本発明の製造方法で用いられる揮発性有機溶剤について、特に制限はないが、例

えば、メタノール、エタノール、2-プロパノール、エチルアセテート、n-ブチルアセテート、2-プロパノン、2-ブタノン、テトラメチレンオキシド、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、トルエン、キシレン、ミネラルスピリット、n-ヘキサン、シクロヘキサンが使用できる。それらの中でも、安全性及び経済性の理由から、n-ブチルアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、キシレン、ミネラルスピリットが好適に用いられる。本発明では、揮発性有機溶剤として1種類のみを用いることもできるし、複数種類を混合して用いることもできる。また、水と揮発性有機溶剤を混合して用いることも可能である。

[0022] 本発明の製造方法において、フレーク状ガラスに添加される水及び／又は揮発性有機溶剤の量は、フレーク状ガラスのサイズやガラス組成等に基づいて適宜選択すればよい。特に限定されないが、一例として、フレーク状ガラスに添加される水及び／又は揮発性有機溶剤の量は、フレーク状ガラスの質量に対して例えば0.3倍～1.5倍の範囲が好ましい。

[0023] また、本発明に用いるフレーク状ガラスのガラス組成については、特に限定はなく、一般的にEガラス、Cガラスと称される組成のガラス及び特開2002-226732号公報等の開示されたボロンフリーEガラスも適用できる。

[0024] このようにして得られた顆粒フレーク状ガラスの粒径は、小さすぎると飛散防止効果が低く、逆に大きすぎると熱可塑性樹脂への配合の際に均一分散性が低下する。熱可塑性樹脂に配合する際の作業性及び熱可塑性樹脂中での分散性を考慮すると、顆粒の大きさとしては平均粒径20～3000 μm が好ましい。平均粒径が20 μm よりも小さいと、十分な飛散防止効果が得られなかったり、嵩が高くなって押出成形機のフィード部に詰まりが生じやすくなったりする場合がある。一方、平均粒径が3000 μm よりも大きい場合には、熱可塑性樹脂中での分散性が低下する場合がある。上記ヘンシェルミキサーのような混合機を用いると、スプレー等で添加する水や揮発性有機溶剤の量、造粒時の混合機等での攪拌条件、乾燥条件等を適宜調整することによって、所望の大きさの顆粒フレーク状ガラスを作製できる。顆粒フレーク状ガラスは、個々のフレーク状ガラスが互いに結合されて形成されたフレーク状ガラスの塊であり、そ

の形状は上記作製条件により種々異なるが、略球体や楕円体が一般的である。なお、本明細書における顆粒の平均粒径とは、顆粒フレーク状ガラスから100個以上の顆粒フレーク状ガラスを抜き取り、それらの顆粒フレーク状ガラスについて光学顕微鏡を用いて直径を測定し、その直径合計を測定個数で割った値のことである。

[0025] 次に、本発明の樹脂組成物について説明する。

[0026] 本発明の樹脂組成物は、上記顆粒フレーク状ガラスと熱可塑性樹脂とを含む。ここで用いられる熱可塑性樹脂は、特に限定されないが、高温で成形される熱可塑性樹脂、例えば液晶ポリマー(I型、II型及びIII型)、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド及び高耐熱ナイロン等を用いることができる。これらの熱可塑性樹脂に、結合剤や表面処理剤を用いた従来の顆粒フレーク状ガラスを配合した樹脂組成物では、その結合剤や表面処理剤がその成形温度における熱分解のためにガスを発生するため、成形品に発泡や変色を生じることがあった。これに対し、本発明の樹脂組成物では、結合剤や表面処理剤が含まれていない顆粒フレーク状ガラスが用いられているので、発泡や変色が生じない成形品を提供できる。

実施例

[0027] 以下、本発明について実施例を用いてさらに詳細に説明するが、本発明は、本発明の要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

[0028] (実施例1)

まず、表1に示す組成を有するEガラスにて、ブロー法によりフレーク状ガラスを作製した。具体的には、1200℃以上に加熱した溶解槽にEガラスを入れて溶解し、この溶解槽にノズルを入れ、このノズルから空気を吹き込みながら薄いガラスを作製し、この薄いガラスをローラーで連続的に引き出した。空気の吹き込み量及びローラー回転数を調整し、平均厚さ1.3 μ mのガラスを得た。その後、粉碎、分級を行い、平均粒径1000 μ mのフレーク状ガラスを得た。平均粒径の測定には、「マイクロトラック(登録商標)HRA」(日機装株式会社製)を用いた。以下の実施例及び比較例も同様である。

[0029] [表1]

(単位：質量%)

	Eガラス
SiO ₂	54.7
Al ₂ O ₃	14.0
CaO	23.4
MgO	0.3
Na ₂ O	0.4
K ₂ O	0.2
Li ₂ O	—
B ₂ O ₃	5.8
その他	1.2

[0030] 次に、このフレーク状ガラス5kgをヘンシェルミキサーに投入し、イオン交換水5kgをスプレーで添加しながら15分間混合攪拌を行った。その後、そのフレーク状ガラスを取り出し、乾燥機にて125℃で8時間乾燥を行い、実施例1の顆粒フレーク状ガラスを得た。

[0031] (実施例2)

まず、表2に示す組成を有するホウ素を含まない(ホウ素非含有)ガラスにて、ブロー法によりフレーク状ガラスを作製した。具体的には、1200℃以上に加熱した溶解槽に表2に示す組成を有するガラスを入れて溶解し、この溶解槽にノズルを入れ、このノズルから空気を吹き込みながら薄いガラスを作製し、この薄いガラスをローラーで連続的に引き出した。空気の吹き込み量及びローラー回転数を調整し、平均厚さ0.4μmのガラスのガラスを得た。その後、粉碎、分級を行って、平均粒径200μmのフレーク状ガラスを得た。

[0032] [表2]

(単位：質量%)

	ホウ素非含有ガラス
SiO ₂	61.1
Al ₂ O ₃	11.2
CaO	21.7
MgO	3.1
Na ₂ O	1.3
K ₂ O	0.6
Li ₂ O	0.6
B ₂ O ₃	—
その他	0.4

[0033] 次に、このフレーク状ガラス5kgをヘンシェルミキサーに投入し、イオン交換水4kgをスプレーで添加しながら15分間混合攪拌を行った。その後、そのフレーク状ガラスを取り出し、乾燥機にて125℃で8時間乾燥を行い、実施例2の顆粒フレーク状ガラスを得た。

[0034] (実施例3)

表2に示す組成を有するホウ素非含有ガラスにて、ブロー法によりフレーク状ガラスを作製した。具体的には、1200℃以上に加熱した溶解槽に表2に示す組成を有するガラスを入れて溶解し、この溶解槽にノズルを入れ、このノズルから空気を吹き込みながら薄いガラスを作製し、この薄いガラスをローラーで連続的に引き出した。空気の吹き込み量及びローラー回転数を調整し、平均厚さ0.7 μ mのガラスのガラスを得た。その後、粉碎、分級を行って、平均粒径160 μ mのフレーク状ガラスを得た。

[0035] 次に、このフレーク状ガラス5kgをヘンシェルミキサーに投入し、イオン交換水3kgをスプレーで添加しながら15分間混合攪拌を行った。その後、そのフレーク状ガラスを取り出し、乾燥機にて125℃で8時間乾燥を行い、実施例3の顆粒フレーク状ガラスを得た。

[0036] (実施例4)

イオン交換水に代えて揮発性有機溶剤であるキシレンを用いた点以外は、実施例2と同様の方法にて、顆粒フレーク状ガラスを作製した。これを実施例4とした。

[0037] (比較例1)

表1に示す組成を有するEガラスにて、ブロー法によりフレーク状ガラスを作製した。具体的には、1200℃以上に加熱した溶解槽にEガラスを入れ溶解し、この溶解槽にノズルを入れ、このノズルから空気を吹き込みながら薄いガラスを作製し、この薄いガラスをローラーで連続的に引き出した。空気の吹き込み量及びローラー回転数を調整し、平均厚さ1.3 μ mのガラスを得た。その後、粉碎、分級を行い、平均粒径100 μ mのフレーク状ガラスを得た。これを比較例1とした。

[0038] (比較例2)

表2に示す組成を有するホウ素非含有ガラスにて、ブロー法によりフレーク状ガラスを作製した。具体的には、1200℃以上に加熱した溶解槽に表2に示す組成を有す

るガラスを入れて溶解し、この溶解槽にノズルを入れ、このノズルから空気を吹き込みながら薄いガラスを作製し、この薄いガラスをローラーで連続的に引き出した。空気の吹き込み量及びローラー回転数を調整し、平均厚さ $0.4\mu\text{m}$ のガラスのガラスを得た。その後、粉砕、分級を行って、平均粒径 $200\mu\text{m}$ のフレーク状ガラスを得た。これを比較例2とした。

[0039] (比較例3)

表2に示す組成を有するホウ素非含有ガラスにて、ブロー法によりフレーク状ガラスを作製した。具体的には、 1200°C 以上に加熱した溶解槽に表2に示す組成を有するガラスを入れて溶解し、この溶解槽にノズルを入れ、このノズルから空気を吹き込みながら薄いガラスを作製し、この薄いガラスをローラーで連続的に引き出した。空気の吹き込み量及びローラー回転数を調整し、平均厚さ $0.7\mu\text{m}$ のガラスのガラスを得た。その後、粉砕、分級を行って、平均粒径 $160\mu\text{m}$ のフレーク状ガラスを得た。これを比較例3とした。

[0040] (比較例4)

イオン交換水に代えて、エポキシ系エマルジョンとシランカップリング剤の混合結束剤を用いた点以外は、実施例2と同様の方法にて、顆粒フレーク状ガラスを作製した。これを比較例4とした。ここでは、エポキシ系エマルジョンとしてはビスフェノールAタイプのエポキシ樹脂をポリオキシエチレンアルキルエーテルで乳化したエマルジョン(固形分50wt%)、シランカップリング剤としてはアミノプロピルトリエトキシシランを用い、それらを固形分重量比4対1となるようにして混合結束剤を調製した。

[0041] 以上のように作製した実施例1～4の顆粒フレーク状ガラス及び比較例1～4のフレーク状ガラスについて、ホソカワミクロン株式会社製パウダーテスターPT-R型を用いて粉体特性を測定した。表3に実施例1～4についての結果、表4に比較例1～4についての結果を示す。

[0042] パウダーテスターによる粉体特性の測定値を用い、表5及び表6に示すカーの指数表に基づいて、各試料の流動性指数及び噴流性指数を算出した。これらの指数も、表3及び表4に示す。

[0043] 流動性指数は、安息角、圧縮度、スパチュラ角及び均一度の測定値から、表5を用

いてそれぞれの指数を決定し、それらの指数の和で示される。流動性指数が高いほど流動性が良いことを示している。また、噴流性指数は、崩壊角、差角及び分散度の測定値と、流動性指数とから、表6を用いてそれぞれの指数を決定し、それらの指数の和で示される。噴流性指数が高いほど、噴流性が高い、すなわち飛散しやすいことを示している。

[0044] 表3及び表4から、顆粒状に造粒されたフレーク状ガラスと、顆粒状に造粒されないフレーク状ガラスとの粉体特性を、同ガラス組成、同平均厚さ及び同平均粒径のフレーク状ガラス間で比較した。すなわち、実施例1と比較例1、実施例2と比較例2、実施例3と比較例3をそれぞれ比較した。すると、何れの場合も、顆粒状に造粒された実施例の方が緩め密度及び固め密度ともに非常に大きくなっており、本発明の顆粒フレーク状ガラスを用いることにより大きく減容化することができ、作業性上、在庫上とも極めて有効であることが判断できた。また、同様の比較において、実施例は比較例に比べて流動性指数が高く、噴流性指数が低いことが確認された。このことから、顆粒状に造粒されたフレーク状ガラスは、流動性が良く、飛散しにくいことも認められた。

[0045] さらに、実施例4を比較例2と比較することにより、揮発性有機溶剤を用いてフレーク状ガラスを顆粒状に造粒した場合でも、水を用いた場合(実施例2)と同様に、減容化され、流動性が向上し、噴流性が減少することが確認された。

[0046] また、比較例4の顆粒フレーク状ガラスを625℃で灼熱した際の減量率から計算した有機物付着率は、0.60wt%であった。この比較例4の顆粒フレーク状ガラスを実施例2の顆粒フレーク状ガラスと比較すると、減容化、流動性、噴流性においてほとんど差がないことが確認された。すなわち、本発明のように、水を用いて造粒された顆粒フレーク状ガラスは、結合剤を用いて造粒された顆粒フレーク状ガラスと同程度の減容化、流動性および噴流性を実現できることが確認された。

[0047] なお、これら実施例1～4の顆粒フレーク状ガラスには結合剤や表面処理剤が用いられていないため、高温で成形される熱可塑性樹脂に配合しても、成形時にガスは発生せず、成形品に発泡や変色を生じることはない。

[0048] [表3]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
フレーク状ガラスの ガラス組成	E ガラス	ホウ素非含有 ガラス	ホウ素非含有 ガラス	ホウ素非含有 ガラス
フレーク状ガラスの 平均厚さ (μm)	1. 3	0. 4	0. 7	0. 4
フレーク状ガラスの 平均粒径 (μm)	1000	200	160	200
安息角 (度)	45	44	50	50
緩め密度 (g/cm^3)	0. 168	0. 276	0. 164	0. 132
固め密度 (g/cm^3)	0. 331	0. 368	0. 286	0. 218
圧縮度 (%)	49	25	43	39
スパチュラ角 (度)	44	50	50	44
均一度	2. 5	2. 5	2. 5	2. 5
崩壊角 (度)	36	38	37	42
差角 (度)	10	6	13	8
分散度 (%)	78	67	77	36
流動性指数	56	70	53	68
噴流性指数	75	72	74	66

[0049] [表4]

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
フレーク状ガラスの ガラス組成	E ガラス	ホウ素非含有 ガラス	ホウ素非含有 ガラス	ホウ素非含 有ガラス
フレーク状ガラスの 平均厚さ (μm)	1. 3	0. 4	0. 7	0. 4
フレーク状ガラスの 平均粒径 (μm)	1000	200	160	200
安息角 (度)	55	54	55	42
緩め密度 (g/cm^3)	0. 035	0. 045	0. 056	0. 297
固め密度 (g/cm^3)	0. 066	0. 081	0. 113	0. 364
圧縮度 (%)	47	44	50	18
スパチュラ角 (度)	41	44	40	52
均一度	2. 5	2. 5	2. 5	2. 5
崩壊角 (度)	37	36	38	36
差角 (度)	18	18	17	6
分散度 (%)	52	77	53	61
流動性指数	51	55	51	73
噴流性指数	79	80. 5	78	72

[0050] [表5]

<粉体の流動性指数表>

安息角		圧縮度		スパチュラ角		均一度	
度	指数	%	指数	度	指数	%	指数
≤25	25	≤5	25	≤25	25	1	25
26~29	24	6~9	23	26~30	24	2~4	23
30	24.5	10	22.5	31	22.5	5	22.5
31	22	11	22	32	22	6	22
32~34	21	12~14	21	33~37	21	7	21
35	20	15	20	38	20	8	20
36	19.5	16	19.5	39	19.5	9	19.5
37~39	18	17~19	18	40~44	18	10~11	18
40	17.5	20	17.5	45	17.5	12	17.5
41	17	21	17	46	17	13	17
42~44	16	22~24	16	47~59	16	14~16	16
45	15	25	15	60	15	17	15
46	14.5	26	14.5	61	14.5	18	14.5
47~54	12	27~30	12	62~74	12	19~21	12
55	10	31	10	75	10	22	10
56	9.5	32	9.5	76	9.5	23	9.5
57~64	7	33~36	7	77~89	7	24~26	7
65	5	37	5	90	5	27	5
66	4.5	38	4.5	91	4.5	28	4.5
67~89	2	39~44	2	92~99	2	29~35	2
90	0	>45	0	>99	0	>35	0

[0051] [表6]

＜粉体の噴流性指数表＞

流動性指数		崩壊角		差角		分散度	
表 5 で の指数	指数	度	指数	度	指数	%	指数
≥60	25	≤10	25	≥30	25	≥50	25
59~56	24	11~19	24	29~28	24	49~44	24
55	22.5	20	22.5	27	22.5	43	22.5
54	22	21	22	26	22	42	22
53~50	21	22~24	21	25	21	41~36	21
49	20	25	20	24	20	35	20
48	19.9	26	19.9	23	19.9	34	19.9
47~45	18	27~29	18	22~20	18	33~29	18
44	17.5	30	17.5	19	17.5	28	17.5
43	17	31	17	18	17	27	17
42~40	16	32~39	16	17~16	16	26~21	16
39	15	40	15	15	15	20	15
38	14.5	41	14.5	14	14.5	19	14.5
37~34	12	42~49	12	13~11	12	18~11	12
33	10	50	10	10	10	10	10
32	9.5	51	9.5	9	9.5	9	9.5
31~29	8	52~56	8	8	8	8	8
28	6.25	57	6.25	7	6.25	7	6.25
27	6	58	6	6	6	6	6
26~23	3	59~64	3	5~1	3	5~1	3
<23	0	>64	0	0	0	0	0

産業上の利用可能性

[0052] 本発明によって得られる顆粒フレーク状ガラスは、飛散性が低く作業性に優れていることに加え、高温で成形される熱可塑性樹脂に配合された場合に、成形品に発泡や変色を生じさせることがない。したがって、本発明によって得られる顆粒フレーク状ガラス及びそれを用いた本発明の樹脂組成物は、種々の樹脂成形品に適用可能である。

請求の範囲

- [1] 複数のフレーク状ガラスを互いに結合させて造粒することによって、顆粒状のフレーク状ガラスを製造する方法であって、
- (I) 前記複数のフレーク状ガラスに、水及び揮発性有機溶剤から選ばれる少なくとも何れか1種の液体を添加して、攪拌する工程と、
- (II) 前記液体が添加されて攪拌された前記複数のフレーク状ガラスを乾燥させる工程と、
- を含む、顆粒フレーク状ガラスの製造方法。
- [2] 前記液体が水である、請求項1に記載の顆粒フレーク状ガラスの製造方法。
- [3] 前記揮発性有機溶剤が、メタノール、エタノール、2-プロパノール、エチルアセテート、*n*-ブチルアセテート、2-プロパノン、2-ブタノン、テトラメチレンオキシド、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、トルエン、キシレン、ミネラルスピリット、*n*-ヘキサン及びシクロヘキサンから選ばれる少なくとも何れか1種である、請求項1に記載の顆粒フレーク状ガラスの製造方法。
- [4] 前記フレーク状ガラスは、平均厚さが0.1～2.0 μm であり、平均粒径が10～200 μm であり、平均粒径を平均厚さで除した平均アスペクト比が50以上である、請求項1に記載の顆粒フレーク状ガラスの製造方法。
- [5] 請求項1に記載の製造方法によって得られる顆粒フレーク状ガラス。
- [6] 顆粒の平均粒径が20～3000 μm である、請求項5に記載の顆粒フレーク状ガラス。
- [7] 請求項5に記載の顆粒フレーク状ガラスと熱可塑性樹脂とを含む、樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/068067

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03B37/005(2006.01)i, C08K3/40(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)

B01J2/00-2/30, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14

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 1996-2008

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2008 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2008

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 06-114256 A (ASK Corp.), 26 April, 1994 (26.04.94), Claims; Par. Nos. [0010] to [0019] (Family: none)	1-7
Y	JP 2006-249291 A (Teijin Chemicals Ltd.), 21 September, 2006 (21.09.06), Claim 1; Par. Nos. [0056] to [0059] (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
23 October, 2008 (23.10.08)

Date of mailing of the international search report
04 November, 2008 (04.11.08)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C03B37/005 (2006.01)i, C08K3/40 (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. B01J2/00-2/30, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14

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 0 8 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 8 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 8 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 06-114256 A (株式会社アスク) 1994. 04. 26, 特許請求の範囲, 【0010】 - 【0019】 (ファミリーなし)	1-7
Y	JP 2006-249291 A (帝人化成株式会社) 2006. 09. 21, 請求項 1, 【0056】 - 【0059】 (ファミリーなし)	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

2 3 . 1 0 . 2 0 0 8

国際調査報告の発送日

0 4 . 1 1 . 2 0 0 8

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)

柿崎 美陶

4 T

3 3 4 2

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