

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C01B 33/44 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200880024494.X

[43] 公开日 2010 年 3 月 31 日

[11] 公开号 CN 101687655A

[22] 申请日 2008.8.5

[21] 申请号 200880024494.X

[30] 优先权

[32] 2007.8.9 [33] JP [31] 207378/2007

[86] 国际申请 PCT/JP2008/063990 2008.8.5

[87] 国际公布 WO2009/020107 日 2009.2.12

[85] 进入国家阶段日期 2010.1.12

[71] 申请人 昭和电工株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 熊木辉利

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
代理人 段承恩 田 欣

权利要求书 2 页 说明书 14 页

[54] 发明名称

有机化粘土复合物、其制造方法和含有有机化粘土复合物的树脂复合物

[57] 摘要

本发明涉及一种有机化粘土复合物的制造方法，在使层状粘土矿物在水或水系溶剂中溶胀之后，向该液中添加混合预先使用有机镧盐或有机镧盐和非离子性表面活性剂使固化性树脂组合物乳化而成的乳化液，从而同时进行所述层状粘土矿物的层间金属阳离子转换成有机镧离子的阳离子交换工序和向所述层状粘土矿物的层间导入固化性树脂组合物的工序。 本发明还涉及使用该方法得到的有机化粘土复合物、和由有机化粘土复合物成型固化而成的树脂成型体。 根据本发明，可以得到导入到层状粘土矿物层间的化合物对使有机化粘土分散的基材物性不会有影响的、分散性良好的、层间距扩大的有机化粘土复合物。

1. 一种有机化粘土复合物的制造方法，其特征在于，在使层状粘土矿物在水或水系溶剂中溶胀之后，向该液中添加混合预先使用有机铯盐或有机铯盐和非离子性表面活性剂使固化性树脂组合物乳化而成的乳化液，从而同时进行所述层状粘土矿物的层间金属阳离子转换成有机铯离子的阳离子交换工序和向所述层状粘土矿物的层间导入固化性树脂组合物的工序。

2. 根据权利要求 1 所述的有机化粘土复合物的制造方法，在添加混合所述乳化液之前进行所述层状粘土矿物的端面羟基的有机化处理。

3. 根据权利要求 2 所述的有机化粘土复合物的制造方法，通过使用硅烷偶联剂进行处理，来进行所述端面羟基的有机化处理。

4. 根据权利要求 3 所述的有机化粘土复合物的制造方法，所述硅烷偶联剂的使用量相对于 100 质量份层状粘土矿物为 1~150 质量份。

5. 根据权利要求 1 所述的有机化粘土复合物的制造方法，所述有机铯盐的使用量是层状粘土矿物的亚甲基蓝（MB）吸附当量的 60~120%。

6. 根据权利要求 1 所述的有机化粘土复合物的制造方法，所述层状粘土矿物是层状硅酸盐。

7. 根据权利要求 6 所述的有机化粘土复合物的制造方法，所述层状硅酸盐是选自蒙皂石、滑石、高岭土和云母中的至少一种。

8. 根据权利要求 1 所述的有机化粘土复合物的制造方法，所述层状粘土矿物与水或水系溶剂的比例是，层状粘土矿物的质量相对于层状粘土矿物与水或水系溶剂的质量之和为 1~5%。

9. 根据权利要求 1 所述的有机化粘土复合物的制造方法，所述层状粘土矿物的数均粒径是 10~300nm，所述固化性树脂组合物的固化物具有透明性。

10. 一种有机化粘土复合物，是使用权利要求 1~9 的任一项所述的制造方法制造的。

11. 一种有机化粘土复合物，数均粒径为 10~300nm 的层状粘土矿物

的端面是经有机修饰过的，并且所述层状粘土矿物的层间具有有机镧离子和固化性树脂组合物。

12. 根据权利要求 11 所述的有机化粘土复合物，所述层状粘土矿物是层状硅酸盐。

13. 根据权利要求 12 所述的有机化粘土复合物，所述层状硅酸盐是选自蒙皂石、滑石、高岭土和云母中的至少一种。

14. 根据权利要求 10 或 11 所述的有机化粘土复合物，所述固化性树脂组合物是自由基固化性液态树脂组合物。

15. 一种树脂成型体，是使权利要求 10~14 的任一项所述的有机化粘土复合物成型、固化而成的。

16. 根据权利要求 15 所述的透明树脂成型体，所述树脂成型体是透明膜或透明板。

有机化粘土复合物、其制造方法 和含有有机化粘土复合物的树脂复合物

技术领域

本发明涉及有机化粘土复合物、其制造方法和由复合物成型得到的树脂成型体。更详细地说，涉及使层状粘土矿物在水或水系溶剂中溶胀，向该溶胀液中添加混合通过使用有机镨盐或有机镱盐和表面活性剂使三维交联型树脂组合物乳化而成的乳化液，从而得到的有机化粘土复合物，还涉及其制造方法、和由上述复合物成型得到的树脂成型体。

背景技术

以层状硅酸盐为代表的层状粘土矿物，出于改进橡胶、塑料等高分子材料的刚性、机械特性和耐热变形性等物理特性而作为填充剂或增强材料使用。此时，可以期待通过使层状晶体结构剥离、分散，即使向高分子材料中添加少量的层状粘土矿物，也可以大幅提高特性。为了使该层状晶体结构剥离、分散，已经尝试先使层状粘土矿物的层间距扩大、以使基质组合物容易插入到层间。

例如，通过选择有机镨盐的种类，使得容易插入不同有机物，实现了分散性提高（专利文献 1：特开平 5-163014 号公报，专利文献 2：特开平 7-187656 号公报）。虽然使用该有机镨盐阳离子交换法得到的有机化粘土，低粘度的有机物可充分插入到层间，但对于粘度高的有机物例如液体树脂，不具有容易实现插入的层间距。

另外，作为向层间除了导入有机阳离子以外，还导入有机成分的方法，已提出下述方法：使用阳离子引发剂、阳离子链转移剂进行阳离子交换，然后加入单体、引发剂和乳化剂进行聚合反应，制造复合物的方法（专利

文献 3: 特表 2005-517054 号公报 (WO03066686)); 在使用硅烷偶联剂进行有机化处理之后, 在层间导入特定的有机化合物的方法 (专利文献 4: 特开平 9-227778 号公报, 专利文献 5: 特开平 10-259017 号公报)。但前者没有发现复合粒子状态下的层间剥离状态的具体记载, 后者限定了所导入的化合物, 或对分散有机化粘土的基材的物性可能会有影响, 存在等等问题。

专利文献 1: 特开平 5-163014 号公报

专利文献 2: 特开平 7-187656 号公报

专利文献 3: 特表 2005-517054 号公报

专利文献 4: 特开平 9-227778 号公报

专利文献 5: 特开平 10-259017 号公报

发明内容

本发明的目的在于, 提供导入到层状粘土矿物层间的化合物对使有机化粘土分散的基材的物性不会有影响的、分散性良好的、层间距扩大的有机化粘土复合物和其制造方法, 以及将该有机化粘土复合物直接成型或在基材母体中均匀分散而成的树脂复合物, 特别是透明的树脂复合物。

本发明对上述课题进行了深入研究, 结果发现, 通过使用特定方法使层状粘土矿物有机化并与基材母体复合化, 可以得到分散性优异的有机化粘土复合物、和均匀分散有上述有机化粘土的树脂复合物, 从而完成本发明。

即, 本发明包括下述 1~9 的有机化粘土复合物的制造方法、10~14 的有机化粘土复合物和 15~16 的树脂成型体。

1. 一种有机化粘土复合物的制造方法, 其特征在于, 在使层状粘土矿物在水或水系溶剂中溶胀之后, 向该液中添加混合预先使用有机镧盐或有机镧盐和非离子性表面活性剂使固化性树脂组合物乳化而成的乳化液, 从而同时进行所述层状粘土矿物的层间金属阳离子转换成有机镧离子的阳离子交换工序和向所述层状粘土矿物的层间导入固化性树脂组合物的

工序。

2. 根据前项 1 所述的有机化粘土复合物的制造方法, 在添加混合所述乳化液之前进行所述层状粘土矿物的端面羟基的有机化处理。

3. 根据前项 2 所述的有机化粘土复合物的制造方法, 通过使用硅烷偶联剂进行处理, 来进行所述端面羟基的有机化处理。

4. 根据前项 3 所述的有机化粘土复合物的制造方法, 所述硅烷偶联剂的使用量相对于 100 质量份层状粘土矿物为 1~150 质量份。

5. 根据前项 1 所述的有机化粘土复合物的制造方法, 所述有机镧盐的使用量是层状粘土矿物的亚甲基蓝 (MB) 吸附当量的 60~120%。

6. 根据前项 1 所述的有机化粘土复合物的制造方法, 所述层状粘土矿物是层状硅酸盐。

7. 根据前项 6 所述的有机化粘土复合物的制造方法, 所述层状硅酸盐是选自蒙皂石、滑石、高岭土和云母中的至少一种。

8. 根据前项 1 所述的有机化粘土复合物的制造方法, 所述层状粘土矿物与水或水系溶剂的比例是, 层状粘土矿物的质量相对于层状粘土矿物与水或水系溶剂的质量之和为 1~5%。

9. 根据前项 1 所述的有机化粘土复合物的制造方法, 所述层状粘土矿物的数均粒径是 10~300nm, 所述固化性树脂组合物的固化物具有透明性。

10. 一种有机化粘土复合物, 是使用前项 1~9 的任一项所述的制造方法制造的。

11. 一种有机化粘土复合物, 数均粒径为 10~300nm 的层状粘土矿物的端面是经有机修饰过的, 并且所述层状粘土矿物的层间具有有机镧离子和固化性树脂组合物。

12. 根据前项 11 所述的有机化粘土复合物, 所述层状粘土矿物是层状硅酸盐。

13. 根据前项 12 所述的有机化粘土复合物, 所述层状硅酸盐是选自蒙皂石、滑石、高岭土和云母中的至少一种。

14. 根据前项 10 或 11 所述的有机化粘土复合物, 所述固化性树脂组合物是自由基固化性液态树脂组合物。

15. 一种树脂成型体, 是使前项 10~14 的任一项所述的有机化粘土复合物成型、固化而成的。

16. 根据前项 15 所述的透明树脂成型体, 所述树脂成型体是透明膜或透明板。

根据本发明, 提供导入到层状粘土矿物层间的化合物对使有机化粘土分散的基材母体的物性不会有影响的、分散性良好的、层间距扩大的有机化粘土复合物和其制造方法, 以及将该有机化粘土复合物直接成型或在基材母体中均匀分散而成的树脂复合物。

由本发明得到的有机化粘土复合物可以有效地在涂料、印刷油墨、涂布材料等中使用, 此外, 使用数均粒径为 10~300nm 的层状粘土矿物可以提供一种透明树脂成型体, 该层状粘土矿物分散性优异的固化物对于透明橡胶、透明塑料等高分子材料的机械特性、透明性特别优异。

具体实施方式

下面对本发明进行具体说明。

本发明, 在使数均粒径为 10~300nm 的层状粘土矿物在水或水系溶剂中溶胀之后, 向该液中添加混合预先制作出的乳化液, 从而得到一种有机化复合粘土, 其同时实现了使层状粘土矿物的层间金属阳离子与有机镧离子进行交换的阳离子交换和固化性树脂组合物导入到层状粘土矿物的层间的导入。上述乳化液是利用有机镧盐、或利用通过并用有机镧盐和非离子性表面活性剂而成的表面活性剂, 使固化性树脂组合物乳化而成的液体。

在本发明中, 还可以得到该有机化粘土复合物分散在固化性树脂组合物中的流体状树脂复合物。作为流体状树脂复合物的例子, 可以列举出涂料、印刷油墨、涂布材料等。进而, 还可以使树脂复合物固化、或使有机化粘土复合物成型固化而得到透明树脂成型体。作为透明树脂成型体, 可以列举出后述公知的热固性树脂组合物、光固性树脂组合物的透明固化物。

[层状粘土矿物的数均粒径]

在欲利用本发明得到作为分散有有机化复合粘土的透明树脂组合物时，原料层状粘土矿物的平均粒径需要比可见光的波长充分小。另外，这里的可见光是指波长在 400~800nm 范围的光。因此，层状粘土矿物的数均粒径优选在 10~300nm 的范围，更优选在 30~200nm 的范围。当数均粒径在 10nm 以下时，虽然可以充分确保透明性，但作为添加层状粘土矿物的另外目的的机械特性例如线膨胀率往往不能充分小，当数均粒径大于 300nm 时，由于含有粒径与可见光波长重合的粒子，所以从透明性方面考虑是不优选的。

另外，这里所谓的层状粘土矿物的数均粒径是指在分散在溶剂中的情况下利用动态光散射法求出的数均粒径。

利用动态光散射法求出的数均粒径可以参照例如《粒子径计测技术》（粉体工学会编，1994 年）第 169~179 页来求出，作为具体的测定装置，可以列举出动态光散射式粒径分布测定装置（例如，（株）堀场制作所制，LB-500 型）。可以认为通过上述动态光散射法求出的层状粘土矿物的数均粒径与本发明中的分散在树脂层中后的层状粘土矿物的数均粒径实质相同。

[层状粘土矿物]

本发明中使用的层状粘土矿物是具有晶层单元彼此重叠的层状结构的层状硅酸盐，优选显示出水进入到层间、而在水系溶剂中溶胀的性质的溶胀性层状硅酸盐。作为层状粘土矿物可以列举出蒙脱石（Montmorillonite）、水辉石、硅镁石、皂石、贝得石等蒙皂石（Smectite）类矿物，或高岭土、地开石、透橄无球粒陨石（nakhilite）、埃洛石（Halloysite）、叶蛇纹石（Antigorite）、温石绒、叶蜡石、四硅氟云母（tetrasilicic mica）、钠带云母（sodium Taeniolite）、白云母、重钾矾（マーガライト）、滑石、蛭石、金云母、黄绿脆云母（Xanthophyllite）、绿泥石。其中优选选自蒙皂石（Smectite）、滑石、高岭土和云母中的至少一种。从水溶胀性、尺寸的观点出发，特别优选蒙皂石。

作为本发明的有机化复合粘土的制造方法，先使层状粘土矿物在水或水系溶剂中溶胀，再向该液中添加混合预先使用有机镕盐、或有机镕盐和非离子性表面活性剂使固化性树脂组合物乳化而成的液体，从而进行层状粘土矿物的层间金属阳离子与有机镕离子交换的阳离子交换，并同时向层状粘土矿物的层间导入固化性树脂组合物。这里所称的水系溶剂是可以与水完全混溶、并且可以使层状粘土矿物溶胀的水和有机溶剂的混合溶剂，优选水与甲醇、乙醇、异丙醇等醇的混合溶剂。另外，如果先在该液中仅添加固化性树脂组合物，之后就欲进行阳离子交换，则由于固化性树脂组合物不能溶解在水系溶剂中，所以不能调制均匀溶液。另外，在阳离子交换之后添加固化性树脂组合物的情况中也不能得到均匀的混合状态，所以不能得到希望的、在层间导入了固化性树脂组合物的有机化粘土复合物。

作为用于使上述固化性树脂组合物乳化的有机镕盐，可以使用一般已知的阳离子性表面活性剂。可以列举出例如，季铵盐、磷盐等。尤其优选碳原子数6以上的烷基季铵离子盐、芳香族季铵离子盐或杂环季铵离子盐。

作为上述季铵盐没有特殊限定，可以列举出例如，三甲基烷基铵盐、三乙基烷基铵盐、三丁基烷基铵盐、二甲基二烷基铵盐、二丁基二烷基铵盐、甲基苄基二烷基铵盐、二苄基二烷基铵盐、三烷基甲基铵盐、三烷基乙基铵盐、三烷基丁基铵盐、苄基甲基{2-[2-(p-1,1,3,3-四甲基丁基苯氧基)乙氧基]乙基}氯化铵等具有芳香环的季铵盐；三甲基苯基铵等源自芳香族胺的季铵盐；烷基吡啶镕盐、咪唑镕盐等具有杂环的季铵盐；具有3个聚乙二醇链的烷基季铵盐、具有2个聚丙二醇链的二烷基季铵盐、具有1个聚乙二醇链的三烷基季铵盐、具有1个聚丙二醇链的三烷基季铵盐等。其中优选十二烷基三甲基铵盐、十八烷基三甲基铵盐、三辛基甲基铵盐、二甲基二(十八烷基)铵盐、二烷基二甲基铵盐、二(十八烷基)二苄基铵盐、N-聚氧乙烯-N-十二烷基-N,N-二甲基铵盐、具有三个聚乙二醇链的烷基季铵盐等。这些季铵盐可以单独使用，也可以2种以上并用。

优选将上述铵盐中的三辛基甲基铵盐或二甲基二(十八烷基)铵盐、与聚氧乙烯烷基(C8~C18)甲基铵盐(具有3个聚乙二醇链的烷基季铵盐)

一起并用。

作为上述磷盐没有特殊限定，可以列举出例如，十二烷基三苯基磷盐、甲基三苯基磷盐、十二烷基三甲基磷盐、十八烷基三甲基磷盐、三辛基甲基磷盐、三丁基十二烷基磷盐、十八烷基三丁基磷盐、三辛基甲基磷盐、二（十八烷基）二甲基磷盐、二（十八烷基）二苄基磷盐等。这些磷盐可以单独使用，也可以2种以上并用。

上述磷盐中，优选使用三丁基十二烷基磷盐、十八烷基三丁基磷盐。

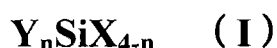
本发明的制造方法中乳化时使用镨盐，以便与层状粘土矿物的无机阳离子进行阳离子交换，使层间有机化。本发明中镨盐的用量是作为层状粘土矿物的离子交换当量的量尺的亚甲基蓝（MB）吸附当量的60~120%，更优选为75~100%。如果交换当量小于MB吸附当量的60%，则不能得到在树脂复合物中的希望的分散性能，如果大于120%，则过量的镨盐对配合后的基材特性影响不良。

在本发明中，乳化时可以将非离子系表面活性剂和镨盐一起使用。作为非离子系表面活性剂，可以列举出失水山梨糖醇脂肪酸酯、聚氧乙烯失水山梨糖醇脂肪酸酯、甘油脂肪酸酯、聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基苯基醚、脂肪酸二乙醇酰胺、烷基糖苷等。

在将通过在层状粘土矿物的层间导入了镨盐和固化性树脂组合物而成的有机化粘土复合物分散在基材母体中作为树脂复合物使用的情况中，从进一步提高树脂复合物中的有机化粘土的分散稳定性方面考虑，优选在与乳化液混合之前进行层状粘土矿物的端面羟基的有机化处理工序。

作为上述端面羟基的有机化处理，可以使用硅烷偶联剂、钛偶联剂等进行处理。作为硅烷偶联剂，可以使用通常一般使用的表面处理剂。

上述硅烷类偶联剂，优选通式（I）所示的硅烷偶联剂。



式（I）中，n是0或1~3的整数，Y是选自碳原子数1~25的烷基、和由碳原子数1~25的烷基和取代基构成的有机官能团中的至少一种。作为这种取代基的具体例，是选自酯基、醚基、环氧基、氨基、羧基、羰基、

酰胺基、硫醇基、磺酰基、亚磺酰基、硝基、亚硝基、氰基、卤原子、和羟基中的官能团。X 是水解性基团和/或羟基，作为水解性基团，是选自烷氧基、链烯基氧基、酮肟基、酰氧基、氨基、氨氧基、酰胺基、和卤素中的至少一种。当 n 个 Y 和 $4-n$ 个 X 是多个时，它们可以相同，也可以不同。

上述烃基，指的是直链或支化链（即具有侧链）的饱和或不饱和的一价或多价脂肪族烃基、芳香族烃基和脂环式烃基，可以列举出例如烷基、链烯基、炔基、苯基、萘基、环烷基等。在本说明书中，如果没有特殊说明，则烷基包括亚烷基等多价烃基。同样，链烯基、炔基、苯基、萘基和环烷基分别包括亚链烯基、亚炔基、亚苯基、亚萘基和亚环烷基等。

在上述通式 (I) 中，作为 Y 为碳原子数 1~25 的烃基的例子，可以列举出辛基三乙氧基硅烷之类的具有多亚甲基链的硅烷、甲基三乙氧基硅烷之类的具有低级烷基的硅烷、2-己烯基三甲氧基硅烷之类的具有不饱和烃基的硅烷、2-乙基己基三甲氧基硅烷之类的具有侧链的硅烷、苯基三乙氧基硅烷之类的具有苯基的硅烷、3- β -萘基丙基三甲氧基硅烷之类的具有萘基的硅烷、和对乙烯基苄基三甲氧基硅烷之类的具有亚苯基的硅烷。作为 Y 是具有乙烯基的基团时的例子，可以列举出例如乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三氯硅烷、和乙烯基三乙氧基硅烷。作为 Y 是具有酯基的基团时的例子，可以列举出 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷。作为 Y 是具有醚基的基团时的例子，可以列举出 γ -聚氧乙烯丙基三甲氧基硅烷、和 2-乙氧基乙基三甲氧基硅烷。作为 Y 是具有环氧基的基团时的例子，可以列举出 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷。作为 Y 是具有氨基的基团时的例子，可以列举出 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、 γ -(2-氨基乙基)氨基丙基三甲氧基硅烷和 γ -苄氨基丙基三甲氧基硅烷。作为 Y 是具有羧基的基团时的例子，可以列举出 γ -(4-羧基苯基)丙基三甲氧基硅烷。作为 Y 是具有羰基的基团时的例子，可以列举出 γ -脲基丙基三乙氧基硅烷。作为 Y 是具有巯基的基团的例子，可以列举出 γ -巯基丙基三甲氧基硅烷。作为 Y 是具有卤素的基团时的例子，可以列举出 γ -氯丙基三乙氧基硅烷。作为 Y 是具有

磺酰基的基团时的例子,可以列举出 γ -苯基磺酰基丙基三甲氧基硅烷。作为Y是具有亚磺酰基的基团时的例子,可以列举出 γ -苯基亚磺酰基丙基三甲氧基硅烷。作为Y是具有硝基的基团时的例子,可以列举出 γ -硝基丙基三乙氧基硅烷。作为Y是具有亚硝基的基团时的例子,可以列举出 γ -亚硝基丙基三乙氧基硅烷。作为Y是具有氰基的基团时的例子,可以列举出 γ -氰基乙基三乙氧基硅烷和 γ -氰基丙基三乙氧基硅烷。作为Y是具有羟基的基团时的偶联处理剂的例子,可以列举出N,N-二(2-羟基乙基)氨基-3-丙基三乙氧基硅烷。羟基可以是硅羟基(SiOH)的形式。

还可以使用上述硅烷类偶联处理剂的取代物或衍生物。这些硅烷类偶联处理剂可单独或2种以上组合使用。

在上述硅烷偶联剂中,优选单独使用辛基三乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷或使用它们中的2种以上。

在本发明中,层状粘土矿物的端面处理中使用的硅烷偶联剂的量,相对于100质量份层状粘土矿物需要为1~150质量份,优选为5~100质量份,更优选为10~60质量份。当端面处理量少于1质量份时或大于150质量份时,不能得到所希望的分散性。

在本发明中,对使用硅烷偶联剂进行有机化处理的方法没有特殊限定,可以预先将上述层状粘土矿物用水或水系溶剂例如水和醇的混合溶剂充分溶胀,再将硅烷偶联剂添加到上述层状粘土矿物充分溶胀的液体中,从而进行处理。上述层状粘土矿物的浓度只要是可以均匀混合的浓度即可,没有特殊限定。相对于上述层状粘土矿物和分散介质的质量之和,优选相对于水或水系溶剂(优选水/醇)的质量之和,上述层状粘土矿物的质量优选为1~5%左右。对添加方法没有特殊限定,可以在初期将所希望的量一起添加,也可以分批或连续添加。另外,也可以用醇稀释后添加。

本发明中使用的固化性树脂组合物没有特殊限定,可以使用公知的热固性树脂组合物、光固性树脂组合物。

具体地说,是在烯丙基酯树脂、乙烯基酯树脂、交联型丙烯酸树脂、环氧树脂、热固性改性聚苯醚树脂、热固性聚酰亚胺树脂、硅树脂、苯并噁

嗪树脂、三聚氰胺树脂、尿素树脂、酚树脂、双马来酰亚胺三嗪树脂、醇酸树脂、呋喃树脂、聚氨酯树脂、苯胺树脂等中根据需要含有自由基固化剂、反应性稀释剂（反应性单体）、各种添加剂而成的自由基固化性液态树脂组合物。其中优选烯丙基酯树脂组合物、乙烯基酯树脂组合物。这些固化性树脂组合物可以单独使用，也可以2种以上并用。

在本发明中，对进行复合化的树脂组合物和有机化粘土的比例没有特殊限定，但优选有机化粘土：树脂的质量比为 99: 1~25: 75，更优选为 75: 25~60: 40。如果进行复合化的树脂小于1质量%，则不能得到扩大层间的效果，如果为75质量%以上，则作为复合粒子回收困难。

在本发明中，固化性树脂组合物的乳化液的制作方法没有特殊限定，可以通过将树脂组合物、镧盐等表面活性剂添加到水或水系溶剂中，剧烈搅拌而成。搅拌可以使用均质机等公知的搅拌机。该乳化液优选在就要添加时才调制。

使用本发明的有机化粘土复合物而成的树脂成型体，可以使用使在层状粘土矿物的层间导入了镧盐和固化性树脂组合物而成的有机化粘土复合物直接成型、固化的方法，或在基材母体中分散该有机化粘土复合物之后再成型、固化的方法中的任一方法来成型。前一方法可以通过例如真空加压等来形成透明膜，后一方法可以通过向隔有规定厚度空间的玻璃板之间注入来成型透明板。

实施例

下面列举出实施例来具体说明本发明，但本发明并不受到这些实施例的限定。另外，下面示出了实施例中的所得的有机化粘土复合物和树脂成型体的评价方法。

[层间距]

利用在X射线衍射（XRD）测定中在低角（ 2θ : $2\sim 10^\circ$ ）出现的表示层间隔的峰的位置来计算。XRD测定中使用RU-200B（理学电气（株）制），在靶Cu- $k\alpha$ 线、电压50kV、电流180mA、扫描角 $2\theta=2\sim 10^\circ$ 、步距角为 0.2° 的条件下进行。

[被复合化的有机物量]

利用热重分析,以 50~600℃的温度范围内的质量减少量作为量尺。测定中使用 EXSTR6000 TG/DTA6300 (エスアイアイ・ナノテクノロジー(株)制),在氮气氛围中以 10℃/分钟的升温速度进行。

[透明性]

透明性以使用分光光度计 V-570 (日本分光(株)制)测定的 600nm 下透射率的值作为指标。本发明中将透射率为 85%以上的看作透明。

实施例 1

将蒙皂石 (Smectite) (SWN: コープケミカル(株)制, MB 吸附当量: 101meq/100g) 40g 加入到 2L 纯水中,在 60℃下搅拌 2 小时,充分溶胀之后加入 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷 (γ -MPS) (KBE-503; 信越化学工业(株)制) 16g (硅烷偶联剂是蒙皂石量的 4/10),再继续搅拌 6 小时,进行端面羟基的有机化处理。预先使用均质机将邻苯二甲酸二烯丙酯树脂 DD201 (昭和电工(株)制) 20g、作为自由基引发剂的 1,1-二(叔己基过氧化)-3,3,5-三甲基环己烷 (1,1-di(t-hexylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexane; パーヘキサ TMH: 日本油脂(株)制) 0.8g、75%三辛基甲基氯化铵的异丙醇溶液 (TOMAC-75; ライオン・アクゾ(株)制) 16.1g (相当于 MB 吸附量的 75%)、聚氧乙烯烷基 (C8~C18) 甲基铵盐 (エソカード C/25; ライオン・アクゾ(株)制) 1g (相当于 MB 吸附量的 2.5%) 和纯水 200g 进行乳化,将所得的乳化液一并添加到上述端面羟基已被有机化处理的液中,添加后继续搅拌 30 分钟,进行阳离子交换和树脂组合物的复合化。然后将生成物进行固液分离、洗净,除去盐类副产物,然后干燥,从而得到有机化粘土复合物。

实施例 2

除了使乳化液的组成为 DD201 (昭和电工(株)制) 40g、パーヘキサ TMH (日本油脂(株)制) 1.6g、75%三辛基甲基氯化铵的异丙醇溶液 (TOMAC-75; ライオン・アクゾ(株)制) 16.1g (相当于 MB 吸附量的 75%)、聚氧乙烯烷基 (C8~C18) 甲基铵盐 (エソカード C/25; ライオ

ン・アクゾ（株）制）2g（相当于 MB 吸附量的 5%）和纯水 200g 以外，与实施例 1 同样进行。

实施例 3

除了使乳化液的组成为 1,4-环己烷二甲酸二烯丙酯（H-DATP；昭和电工（株）制）40g、パーヘキサ TMH（日本油脂（株）制）1.6g、75%三辛基甲基氯化铵的异丙醇溶液（TOMAC-75；ライオン・アクゾ（株）制）16.1g（相当于 MB 吸附量的 75%）、聚氧乙烯烷基（C8~C18）甲基铵盐（エソカード C/25；ライオン・アクゾ（株）制）2g（相当于 MB 吸附量的 5%）和纯水 200g 以外，与实施例 1 同样进行。

实施例 4

除了使乳化液的组成为 DD201（昭和电工（株）制）60g、パーヘキサ TMH（日本油脂（株）制）2.4g、75%三辛基甲基氯化铵的异丙醇溶液（TOMAC-75；ライオン・アクゾ（株）制）16.1g（相当于 MB 吸附量的 75%）、聚氧乙烯烷基（C8~C18）甲基铵盐（エソカード C/25；ライオン・アクゾ（株）制）3g（相当于 MB 吸附量的 7.5%）和纯水 300g 以外，与实施例 1 同样进行。

实施例 5

除了使乳化液的组成为 DD201（昭和电工（株）制）40g、パーヘキサ TMH（日本油脂（株）制）1.6g、75%三辛基甲基氯化铵的异丙醇溶液（TOMAC-75；ライオン・アクゾ（株）制）16.1g（相当于 MB 吸附量的 75%）、聚氧乙烯失水山梨糖醇月桂酸酯（ナカライテスク（株）制）2g（相当于 MB 吸附量的 5%）和纯水 200g 以外，与实施例 1 同样进行。

实施例 6

除了不进行端面羟基的 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷处理以外，与实施例 1 同样进行。

比较例 1

不进行有机化处理，相当于原料蒙皂石本身。

比较例 2

在实施例 1 中不进行蒙皂石的层端面有机化处理，不添加邻苯二甲酸二烯丙酯树脂和引发剂，仅进行层间阳离子与有机镧盐的阳离子交换。

比较例 3

在实施例 1 中，不添加乳化液，而是添加有机镧盐后再添加邻苯二甲酸二烯丙酯树脂和自由基引发剂，则出现分离沉降，不能得到分散性良好的有机化粘土复合物。

将 XRD 测定和有机物量测定的结果一并示于表 1 中。

[表 1]

	端面处理	阳离子 交换	复合树脂组合物		层间距 (nm)	有机物量 (%)
			种类	复合量*		
实施例 1	有	有	DD201	50	2.4	47.3
实施例 2	有	有	DD201	100	2.6	57.6
实施例 3	有	有	H-DATP	100	2.7	49.0
实施例 4	有	有	DD201	150	2.9	64.8
实施例 5	有	有	DD201	100	2.7	54.8
实施例 6	无	有	DD201	50	2.2	41.3
比较例 1	无	无	无		1.4	0
比较例 2	无	有			1.8	23.5

※ 相对于层状粘土矿物的质量 (%)

实施例 7~8

将实施例 3 和实施例 4 的有机化粘土复合物夹在 PET 膜之间，减压后在 80℃、1 分钟、压力 12.5MPa 的条件进行真空挤压，将取出的膜夹在铝板之间，然后在烘箱中 110℃1 小时、再在 140℃0.5 小时的模式进行固化，得到透明膜。所得膜的透射率分别为 91.3%（实施例 7）、91.1%（实施例 8）。

实施例 9

以有机化粘土/烯丙酯树脂（DD201）为 5/95 的方式来配合实施例 4 的有机化粘土复合物，再补加相对于树脂质量为 4 质量%的作为自由基引

发剂的パーヘキサ TMH（日本油脂（株）制），使用均质机进行混合，从而得到树脂复合物。脱气后注入到相隔 1mm 的 2 片玻璃板之间，以在烘箱中 80℃0.5 小时、110℃1 小时、再在 140℃1 小时的模式进行固化，得到透明的树脂板。所得透明板的透射率为 88.7%。

如表 1 所示，本发明可以提供层间插有树脂组合物的、分散性良好的、层间距被扩大的有机化粘土复合物，并且还提供了使有机化粘土复合物直接成型的透明树脂复合物、或复合化在基材中均匀分散的透明树脂复合物。