

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 C08K 9/02, C08L 101/00	A1	(11) 国際公開番号 WO97/03119
		(43) 国際公開日 1997年1月30日(30.01.97)
(21) 国際出願番号 PCT/JP96/01894		青山光延(AOYAMA, Mitsunobu)[JP/JP] 〒674 兵庫県明石市魚住町西岡1653 105号 Hyogo, (JP)
(22) 国際出願日 1996年7月9日(09.07.96)		(74) 代理人 弁理士 伊丹健次(ITAMI, Kenji) 〒530 大阪府大阪市北区西天満3丁目2番4号 大三ビル Osaka, (JP)
(30) 優先権データ 特願平7/200504 1995年7月12日(12.07.95) JP		(81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許 (DE, FR, GB, LU). 添付公開書類 国際調査報告書
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 丸尾カルシウム株式会社 (MARUO CALCIUM COMPANY LIMITED)[JP/JP] 〒674 兵庫県明石市魚住町西岡1455番地 Hyogo, (JP)		
(72) 発明者 ; および		
(75) 発明者／出願人 (米国についてのみ) 西岡英彦(NISHIOKA, Hidehiko)[JP/JP] 〒674 兵庫県明石市魚住町西岡1692 202号 Hyogo, (JP)		
花崎 実(HANAZAKI, Minoru)[JP/JP] 〒675 兵庫県加古川市加古川町稻屋210-9 Hyogo, (JP)		
源吉嗣郎(MINAYOSHI, Shiro)[JP/JP] 〒674 兵庫県明石市大久保町山手台1丁目126 Hyogo, (JP)		
瀧山成生(TAKIYAMA, Shigeo)[JP/JP] 〒655 兵庫県神戸市垂水区大町4丁目1-1 Hyogo, (JP)		

(54)Title: ADDITIVE FOR SYNTHETIC RESINS AND SYNTHETIC RESIN COMPOSITIONS

(54)発明の名称 合成樹脂用添加剤、及び合成樹脂組成物

(57) Abstract

An additive for synthetic resins composed of particles surface-coated with petaloid porous hydroxyapatite having the chemical formula: $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, the hydroxyapatite accounting for at least 5 wt.% of the weight of the particles. This additive is applicable to various synthetic resins. For example, the application of the additive to a polyolefin film is effective in preventing the blocking of the film and imparts excellent transparency and scratch resistance to the film, and the addition to polyester provides a film excellent in slip characteristics and wear resistance and reduces in coarse protuberances.

(57) 要約

粒子表面が化学式 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})$ である花弁状多孔質ヒドロキシアバタイトで被覆され、粒子重量に占める該花弁状多孔質ヒドロキシアバタイトの重量割合が 5 重量%以上である合成樹脂用添加剤を提供する。該添加剤は各種合成樹脂に添加され、例えばポリオレフィンフィルムに用いた場合は、ブロッキングが防止されるとともに良好な透明性と耐スクラッチ性を付与し、またポリエステルに用いた場合は、滑り性、耐摩耗性に優れ、粗大突起の少ないフィルムを提供する。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド
AM	アルメニア	DK	デンマーク	LC	セントルシア	PT	ポルトガル
AT	オーストリア	EE	エストニア	LK	シリランカ	RO	ルーマニア
AU	オーストラリア	ES	スペイン	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AZ	アゼルバイジャン	FI	フィンランド	LS	レソト	SD	スードアン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	FR	フランス	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
BB	バルバドス	GA	ガボン	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
BE	ベルギー	GB	イギリス	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BF	ブルガリア・ファソ	GE	グルジア	MC	モナコ	SK	スロヴァキア
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MD	モルドヴァ共和国	SN	セネガル
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	MG	マダガスカル	SZ	スウェーデン
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	MK	マケドニア旧ユーゴスラ	TD	チャド
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	VI	ヴィア共和国	TG	トーゴ
CA	カナダ	IS	イスラエル	ML	マリ	TJ	タジキスタン
CF	中央アフリカ共和国	IT	アイスランド	MN	モンゴル	TM	トルクメニスタン
CG	コンゴ	JP	イタリア	MR	モーリタニア	TR	トルコ
CH	スイス	KE	日本	MW	マラウイ	TT	トリニダード・トバゴ
CI	コート・ジボアール	KG	ケニア	MX	メキシコ	UA	ウクライナ
CM	カメルーン	KP	キルギスタン	NE	ニジエール	UG	ウガンダ
CN	中国	KR	朝鮮民主主義人民共和国	NL	オランダ	US	アメリカ合衆国
CU	キューバ	KZ	大韓民国	NO	ノールウェー	UZ	ウズベキスタン
CZ	チェコ共和国		カザフスタン	NZ	ニュージーランド	VN	ヴィエトナム

明細書

合成樹脂用添加剤、及び合成樹脂組成物

技術分野

本発明は、特定の形態を有する花弁状多孔質ヒドロキシアパタイトで被覆された粒子からなる合成樹脂用添加剤、及び該粒子を配合してなる合成樹脂組成物に関し、その目的とするところは、ポリオレフィン、ポリエステル等の合成樹脂用添加剤として使用して、例えば合成樹脂フィルム、合成樹脂繊維等のプロッキングに対し優れた防止能を示す添加剤、及び該添加剤を含有してなる合成樹脂組成物を提供することにある。

背景技術

合成樹脂は各種工業用途に広く利用されている。中でも工業的に製造されているポリエステル、特にポリエチレンテレフタレート（以下P E Tと略す）は優れた物理的、化学的特性を有しており、繊維、フィルム、その他の成形品として広く使用されている。例えばフィルム分野においては、オーディオテープ、ビデオテープ等の磁気テープ、コンデンサー用、写真用、包装用、O H P用、プリペイドカード用等に用いられている。

ポリエステルフィルムにおいては、その滑り性や耐削れ性がフィルムの製造工程及び各用途における加工工程の作業性の良否、さらにはその製品品質の良否を左右する大きな要因となっている。これら滑り性や耐削れ性が不十分な場合、例えばポリエステルフィルム表面に磁性層を塗布し、磁気テープとして用いる場合には、磁性層塗布時におけるコーティングロールとフィルム表面との摩擦が激しく、またこれによるフィル

ム表面の摩耗も激しく、極端な場合はフィルム表面へのしわ、擦傷等が発生する。また磁性層塗布後のフィルムをスリットしてオーディオ、ビデオ、またはコンピューター用テープ等に加工した後でも、リールやカセット等からの引出し、巻き上げその他の操作の際に、多くのガイド部、再生ヘッド等との間で摩耗が著しく生じ、擦傷、歪の発生、さらにはポリエステルフィルム表面の削れ等による白粉状物質を析出させる結果、磁気記録信号の欠落、即ちドロップアウトの大きな原因となることが多い。

従来、ポリエ斯特の摩擦係数を低下させる方法としては、ポリエ斯特中に無機微粒子を含有せしめ、成形品の表面に微細で適度な凹凸を与えて成形品の表面滑性を向上させる方法が数多く提案されているが、微粒子とポリエ斯特との親和性が充分でなく、フィルムの透明性、耐摩耗性がいづれも満足すべきものではなかった。

また、ポリオレフィンを例示した場合、各種用途の工業製品として広く利用されており、特にポリプロピレンフィルム等のポリオレフィンフィルムは各種の包装用材料として最も汎用されているものである。この種のポリオレフィンフィルムは周知のように粘着性があるためブロッキングを起こし易く、そのためにフィルムの製造及び更にその高次加工における作業性を損なうのみならず、他方そのフィルムを使用して例えば梱包や包装する場合には袋の口開き不良などのトラブルを生じ易い。従って通常この種のフィルムは耐ブロッキング処理がなされており、ブロッキング防止剤としては微粉末珪酸、ゼオライト、炭酸カルシウム、あるいはカオリンクレーが代表的に知られ、かつ使用されている。

一方、ポリオレフィンフィルムの品質特性として透明性の優れていること、及び良好な耐スクラッチ性（例えばフィルム相互の接触によるフィルム表面の傷付きにくさ）が要求されるが、この透明性、耐スクラッ

チ性、耐ブロッキング性とは相矛盾する品質特性であり、ポリオレフィンフィルムの耐ブロッキング性を良好化せしめるために多量のブロッキング防止剤を使用した場合、使用量の増加にともないポリオレフィンフィルムの耐スクラッチ性及び透明性が低下するという関係にあって、これら耐ブロッキング性、耐スクラッチ性及び透明性を共に効果的に満足しうるための改質用添加剤としては、従来の無機粉末はいずれも欠点があった。

例えば従来から使用されているカオリンクレーは、粒子形状が板状構造を有しているため、ポリオレフィンフィルムのブロッキング防止剤として使用して、ポリオレフィンフィルム表面に充分な凹凸を形成する事が出来ないため、多量に使用しないと良好な耐ブロッキング性を得る事が出来ず、その結果透明性において不十分なポリオレフィンフィルムしか得られなかった。

同様に微粉末珪酸を用いた場合、その基本粒子が極めて微小であるため、透明性及び耐スクラッチ性の観点からは良好なポリオレフィンフィルムが得られるものの、多量に使用してもポリオレフィンフィルム表面に充分な凹凸を形成する事が出来ないため、ブロッキング防止機能の観点からは充分なポリオレフィンフィルムが得られなかった。

また、ゼオライト粉末を用いた場合、カオリンクレー、微粉末珪酸と比較し、比較的良好な透明性、耐ブロッキング性を有するポリオレフィンフィルムが得られるものの、耐スクラッチ性において良好なフィルムを得ることができず、さらにゼオライトは周知のように結晶水を有するために、合成樹脂の成形、フィルム化の際の加熱条件において、結晶水の離脱に伴う発泡現象がしばしば生じて欠陥商品を与えることがある。この欠陥はゼオライトを加熱処理していわゆるゼオライト水を除いて無水の活性化ゼオライトにした場合でも、この水は容易に再吸着してしま

うので、実質的には、フィルム化工程における際に水の影響を除くことは不可能であった。

さらに又、炭酸カルシウムを使用した場合、炭酸カルシウムには結晶水が無いため結晶水の離脱に伴う発泡現象は皆無であるものの、炭酸カルシウムは元来凝集力が強く一次粒子が多数凝集した二次粗大粒子を形成しやすいため、良好な耐プロッキング性、透明性及び耐スクラッチ性を共に具備するポリオレフィンフィルム用のプロッキング防止剤として改善すべき問題点があった。

本発明者等は、このような上記の事実に鑑み、ポリエステル、ポリオレフィンに代表される合成樹脂、特にそのフィルム、繊維等に良好な耐プロッキング性、良好な透明性、良好な耐スクラッチ性を付与し、且つ合成樹脂との親和性が良好な合成樹脂添加剤と、該添加剤を配合する合成樹脂組成物に関し鋭意検討を重ねた結果、特定の粒子組成、特定の粒子径と分散度、特定の比表面積内容を有する粒子が所期の目的の合成樹脂添加剤としての機能を有していること、さらに該合成樹脂添加剤を配合してなる合成樹脂組成物が所期の目的を具備することを見いだし、本発明を完成した。

発明の開示

すなわち本発明の第一は、以下の合成樹脂用添加剤である。

粒子表面が化学式 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ である花弁状多孔質ヒドロキシアパタイトで被覆され、粒子重量に占める該花弁状多孔質ヒドロキシアパタイトの重量割合が 5 重量 % 以上であり、且つ下記の式 (a) ~ (d) を満足する粒子からなる、合成樹脂用添加剤。

$$(a) 0.1 \leq d_x 1 \leq 2.0 (\mu\text{m})$$

$$(b) 1 \leq \alpha \leq 5 \quad \text{但し} \quad \alpha = d_{5.0} / d_x 1$$

(c) $0 \leq \beta \leq 2$ 但し $\beta = (d_{90} - d_{10}) / d_{50}$

(d) $40 / d_{x1} \leq S_{w1} \leq 400$

但し、

d_{x1} : 電子顕微鏡写真により測定した粒子の平均粒子径 (μm)。

α : 分散係数

d_{50} : マイクロトラック F R A レーザー式粒度分布計により測定した粒子の 50% 平均粒子径 (μm)。

β : シャープネス、粒度分布値で数値が小さいほど粒度の分布がシャープ。

d_{90} : マイクロトラック F R A レーザー式粒度分布計により測定した粒子のふるい通過側累計 90% 粒子径 (μm)。

d_{10} : マイクロトラック F R A レーザー式粒度分布計により測定した粒子のふるい通過側累計 10% 粒子径 (μm)。

S_{w1} : 窒素吸着法による BET 比表面積 m^2/g

本発明の第二は、以下の合成樹脂組成物である。

粒子表面が化学式 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})$ である花弁状多孔質ヒドロキシアパタイトで被覆され、粒子重量に占める該花弁状多孔質ヒドロキシアパタイトの重量割合が 5 重量% 以上であり、且つ下記の式 (a) ~ (d) を満足する粒子を配合してなる、合成樹脂組成物。

(a) $0.1 \leq d_{x1} \leq 20 (\mu\text{m})$

(b) $1 \leq \alpha \leq 5$ 但し $\alpha = d_{50} / d_{x1}$

(c) $0 \leq \beta \leq 2$ 但し $\beta = (d_{90} - d_{10}) / d_{50}$

(d) $40 / d_{x1} \leq S_{w1} \leq 400$

但し、

d_{x1} : 電子顕微鏡写真により測定した粒子の平均粒子径 (μm)。

α : 分散係数

d₅₀ : マイクロトラック F R A レーザー式粒度分布計により測定した
粒子の 50 % 平均粒子径 (μm)。

β : シャープネス、粒度分布値で数値が小さいほど粒度の分布がシ
ャープ。

d₉₀ : マイクロトラック F R A レーザー式粒度分布計により測定した
粒子のふるい通過側累計 90 % 粒子径 (μm)。

d₁₀ : マイクロトラック F R A レーザー式粒度分布計により測定した
粒子のふるい通過側累計 10 % 粒子径 (μm)。

図面の簡単な説明

第 1 図はフィルムの摩擦係数を測定するための装置の概略図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の合成樹脂添加剤及び合成樹脂組成物の最も重要な特徴は、本発明の添加剤粒子表面が単にヒドロキシアパタイトで被覆されていることではなく、花弁状構造を有する多孔質ヒドロキシアパタイトで被覆されていることがある。

本発明の添加剤粒子の表面を被覆する花弁状構造を有する多孔質ヒドロキシアパタイトは、その花弁状構造が自己崩壊性（外部から応力が粒子に作用した場合、粒子の一部が破壊又は崩壊変形することにより、外部からの応力を粒子自身が自己吸収又は自己分散し、その結果粒子外部に対する粒子からの反発力が低下する性質）を有しているため、例えば本発明の添加剤を合成樹脂フィルムに多量に添加した場合においても、フィルム相互の接触の際、フィルム表面に存在する花弁状構造の粒子が自己崩壊するため、フィルム相互の接触により発生する応力を大きく軽減させることができ、自己崩壊性を有しない他の合成樹脂添加剤を用い

た場合と比較して、フィルムの表面がお互いに損傷する度合いは著しく低下し、その結果良好な耐スクラッチ性を有する合成樹脂フィルムを得ることができる。

さらにまた、本発明の合成樹脂添加剤は、その比表面積が非常に大きい花弁状構造の多孔質ヒドロキシアパタイトにより構成されているため、多数の水酸基が存在し、ポリエステル、ポリオレフィン及びその他の合成樹脂と良好な親和性を有するため、透明性に優れた合成樹脂を調製することが可能であり、さらに例えばフィルム等のブロッキング防止剤として使用しても、添加剤粒子のフィルムからの脱落が極めて少ない合成樹脂フィルムを得ることが可能となる。

本発明の合成樹脂添加剤表面の花弁状構造は、SEM写真観察により添加剤表面にバラの花の如き花弁状の構造が確認されれば、その他特に制限はないが、添加剤が充分な自己崩壊性を有し且つ充分な耐スクラッチ性を有する合成樹脂組成物を得るためには、

0. 01 ≤ d_{x2} ≤ 1 (μm)、90 ≤ ω_1 ≤ 99、60 ≤ ω_2 ≤ 95
であることが好ましく、さらに好ましくは

0. 01 ≤ d_{x2} ≤ 1 (μm)、95 ≤ ω_1 ≤ 99、70 ≤ ω_2 ≤ 95
である。

但し

d_{x2} : 水銀圧入法により測定した細孔分布により求めた粒子の細孔の平均粒子径 (μm)。

ω_1 : JISK5101-91 20. 1 顔料試験方法の静置法による見掛け比容 (ml/g) を測定し、下記の式 (m) により計算した静置空隙率 (%)

1

$$(m) \omega_1 = \left\{ 1 - \frac{1}{2.9 \times [\text{見掛け比容}]} \right\} \times 100 \quad (\%)$$

ω_2 : 試料 0.5 g を断面積 2 cm^2 の円筒に充填、 30 kg/cm^2 の圧力で 30 秒間加圧、その厚みをノギスで測定し、下記の式 (n) より計算した 30 kg/cm^2 の加圧空隙率 (%)

$$(n) \omega_2 = \left\{ 1 - \frac{0.5}{2.9 \times 2 \times [\text{厚さ}]} \right\} \times 100 \quad (\%)$$

本発明の合成樹脂添加剤粒子中に占める花弁状多孔質ヒドロキシアバタイトの重量割合は、5 重量%以上であり、該添加剤粒子の合成樹脂との親和性のさらなる向上、及び自己崩壊性向上の観点から、25 重量%以上が好ましく、50 重量%以上がより好ましく、90 重量%以上がさらに好ましいが、100 重量%の場合自己崩壊性が顕著になりすぎ、合成樹脂繊維、フィルム等に用いた場合、ブロッキング防止効果が充分発揮できない場合があるため、90 重量%以上 98 重量%以下が最も好ましい。

本発明における合成樹脂添加剤の d_{x1} は、

- 0. 1 $\leq d_{x1} \leq 20 \text{ } (\mu\text{m})$ であり、好ましくは
- 0. 2 $\leq d_{x1} \leq 10 \text{ } (\mu\text{m})$ 、より好ましくは
- 0. 5 $\leq d_{x1} \leq 8 \text{ } (\mu\text{m})$ である。

d_{x1} が $0.1 \mu\text{m}$ 未満の場合、合成樹脂中での分散が容易でないばかりでなく、例えば合成樹脂繊維、フィルムに使用した場合、充分なブロッキング防止効果が発揮できない。

また d_{x1} が $20 \mu\text{m}$ を超える場合、合成樹脂の透明性を損なうこと

になるばかりではなく、例えば合成樹脂繊維、フィルムに使用した場合、糸切れの原因となったり粗大突起の一因となり、好ましくない。

本発明の合成樹脂添加剤の α 及び β は、 $1 \leq \alpha \leq 5$ 、 $0 \leq \beta \leq 2$ であり、好ましくは $1 \leq \alpha \leq 2$ 、 $0 \leq \beta \leq 1$ である。

α が5を超える場合、合成樹脂成形物の性能の設計の観点から好ましくなく、例えばフィルム分野においては、このような添加剤によって得られるフィルム表面の凹凸の大きさも不均一となり、充分な耐ブロッキング性を有するフィルムが得られない。また、オーディオ、ビデオ用等の磁気テープ等のより高度の物性を要求される分野においては、2以下が特に好ましい。

合成樹脂添加剤の粒度構成に関する関数である β が2を超える場合、粒度分布幅がブロードになり、合成樹脂組成物にとって不必要的微小粒子及びフィルム等合成樹脂成形物表面の粗大突起の原因となる粗大粒子の含有率が多くなるため、充分な耐ブロッキング性と良好な透明性を合成樹脂フィルム等の合成樹脂成形物に付与できる合成樹脂添加剤は得られない。

本発明の合成樹脂添加剤の $S_w 1$ は、 $40/d_x 1 \leq S_w 1 \leq 400$ であり、好ましくは $100/d_x 1 \leq S_w 1 \leq 350$ である。

$S_w 1$ が $40/d_x 1$ 未満の場合、合成樹脂との親和性が充分でないため、合成樹脂の透明性を阻害したり、フィルム及び繊維等に用いて添加剤の脱落が発生し好ましくなく、さらに添加剤の自己崩壊性が充分でないため、耐スクラッチ性の良好な合成樹脂組成物が得られない。

また $S_w 1$ が400を超える場合、添加剤の自己崩壊性が強すぎることになり、フィルム、繊維等に用いた場合、耐スクラッチ性は良好である反面、良好な耐ブロッキングのある合成樹脂組成物は得られない。さらに又、例えばポリエステルの製造時において、ポリエステルの原料で

あるエチレングリコール中にSw1が400を超える添加剤を懸濁させポリエステルを重合した場合、添加剤の表面積が大きく活性度が極めて高いため、添加剤自身が重合中に凝集し粗大粒子を形成したり、添加剤自身から発生するCaイオンにより粗大有機粒子が生成し、好ましくない。

本発明の合成樹脂添加剤粒子の基体を構成するものとしては、無機物、有機物共に使用可能であり、好ましい基体としては、タルク、カオリン、雲母、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、珪酸カルシウム、二酸化チタン、硫酸バリウム、磷酸カルシウム、ヒドロキシアバタイト等の白色顔料が挙げられ、中でも炭酸カルシウムが最も好ましい。

これら基体を分散した水系中で、水可溶性カルシウム塩と水可溶性磷酸または水可溶性磷酸塩とを徐々に反応させて、基体表面に花弁状多孔質ヒドロキシアバタイトを沈着させることにより、本発明の合成樹脂添加剤粒子は調製される。

本発明の合成樹脂添加剤粒子を炭酸カルシウムを基体として調製する場合、基体となる炭酸カルシウムの水懸濁液分散体と磷酸の希釀水溶液及び／又は磷酸2水素カルシウムの水懸濁液分散体及び／又は磷酸水素カルシウム2水塩の水懸濁液分散体を特定の割合で特定の混合条件において混合、特定の熟成条件で熟成後乾燥することにより製造することができる。

以下に、本発明の合成樹脂添加剤粒子を炭酸カルシウムを基体として製造する方法について詳細に記載する。

粒度分布測定器（（株）島津製作所製SA-C P 3）により測定した平均粒子径が0.1～5μmである炭酸カルシウムの水懸濁液分散体と磷酸の希釀水溶液及び／又は粒度分布測定器（（株）島津製作所製SA

- CP 3) により測定した平均粒子径 (μm) が 2~10 μm である磷酸 2 水素カルシウムの水懸濁液分散体及び／又は粒度分布測定器 ((株) 島津製作所製 SA - CP 3) により測定した平均粒子径 (μm) が 2~10 μm である磷酸水素カルシウム 2 水塩の水懸濁液分散体を Ca / P の原子比率が 3.3, 5.3~1, 7.2 となる割合で水中で下記の混合条件で混合後、更に下記の熟成条件で熟成を行った後、脱水を行うか又は脱水せずに 700 °C 以下の乾燥雰囲気下で乾燥し、解碎仕上げを行う。

混合条件

炭酸カルシウムの水懸濁液分散体 固形分濃度 1~15 %

磷酸の希釈水溶液濃度 1~50 %

磷酸 2 水素カルシウムの水懸濁液分散体 固形分濃度 2~15 %

磷酸水素カルシウム 2 水塩の水懸濁液分散体 固形分濃度

2~15 %

混合時間 0, 1~150 時間

混合系水懸濁液温度 0~80 °C

混合系の水懸濁液 pH 5~9

熟成条件

熟成系の Ca 濃度 0, 4~5 %

熟成時間 0, 1~100 時間

熟成系水懸濁液温度 20~80 °C

熟成系水懸濁液 pH 6~9

本発明の合成樹脂添加剤に適用できる合成樹脂及び合成樹脂成形品の種類としては格別に制限は無く、熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸エステル、ポリアクリル酸アミド、ポリエステル、ポリアクリロニトリル、ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等が例示でき、熱硬

化性樹脂としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、ケイ素樹脂等が例示できるが、中でも特にポリオレフィンや飽和ポリエステルのフィルム組成物及び繊維組成物に好適である。

ポリオレフィンとしては透明かつ結晶性の自己支持性フィルム形成能を有する物であれば、特に限定されるものではないが、例えば炭素数2～12程度の α -オレフィンの結晶性単独重合体あるいは二種以上の結晶性共重合体、具体的にはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-4-メチルペンテナー-1、エチレン-プロピレンランダムまたはブロック共重合体、エチレン-プロピレン-ブテン共重合体、エチレン-プロピレン-ヘキセン共重合体などを挙げることができる。中でも、ポリプロピレンやプロピレン過半重量のブロビレンと他の α -オレフィンとの重合体が好ましく、特にエチレン含量が0～6重量%のプロピレン重合体が良い。

また、これらのポリオレフィンは結晶性であり、アイソタクティックインデックス(I I)が通常40以上、たかでも60以上、特に90以上のものが適する。更に、成形できる物である限り用いられるが、通常はメルトフローレート(MFR)が0.01～100g/10分、中でも0.1～50g/10分、0.5～10g/10分のものが好ましい。

また、ポリエステルとしては、芳香族ジカルボン酸を主たる酸成分とし、脂肪族グリコールを主たるグリコール成分とするポリエステルであれば特に制限はない。かかるポリエステルは実質的に線状であり、そしてフィルム形成性特に溶融成形によるフィルム形成性を有する。

芳香族ジカルボン酸としては、例えばテレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、イソフタル酸、ジフェニルエタンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェニルスルホン

ンジカルボン酸、ジフェニルケトンジカルボン酸、アンスラセンジカルボン酸等を挙げることができる。

脂肪族グリコールとしては、例えばエチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、デカメチレングリコール等の如き炭素数2～10のポリメチレングリコールあるいはシクロヘキサンジメタノールの如き脂環族ジオール等を挙げることができる。

本発明において、ポリエステルとしては例えばアルキレンテレフタレート及び／又はアルキレンナフタレートを主たる構成成分とするものが好ましく用いられる。かかるポリエステルのうちでも例えばポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2, 6-ナフタレートはもちろんのこと、例えば全ジカルボン酸成分の80モル%以上がテレフタル酸及び／又は2, 6-ナフタレンジカルボン酸であり、全グリコール成分の80モル%以上がエチレングリコールである共重合体が好ましい。その際全酸成分の20モル%以下はテレフタル酸及び／又はナフタレンジカルボン酸以外の上記芳香族ジカルボン酸であることができ、また例えばアジピン酸、セバチン酸等の如き脂肪族ジカルボン酸；シクロヘキサン-1, 4-ジカルボン酸の如き脂環族ジカルボン酸等であることができる。また全グリコール成分の20モル%以下は、エチレングリコール以外の上記グリコールであることができ、あるいは例えばハイドロキノン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等の如き芳香族ジオール；1, 4-ジヒドロキシメチルベンゼンの如き芳香族を含む脂肪族ジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等の如きポリアルキレングリコール(ポリオキシアルキレングリコール)等であることもできる。

また、この飽和ポリエステルには、例えばヒドロキシ安息香酸の如き

芳香族オキシ酸； ω -ヒドロキシカプリン酸の如き脂肪族オキシ酸等のオキシカルボン酸に由来する成分を、ジカルボン酸成分及びオキシカルボン酸成分の総量に対し20モル%以下で共重合或は結合するものも含有される。

さらにこのポリエステルには実質的に線状である範囲の量、例えば全酸性分に対し2モル%以下の量で、3官能以上のポリカルボン酸又はポリヒドロキシ化合物、例えばトリメリット酸、ペンタエリスリトール等を共重合したものも含有される。

他の合成樹脂としてナイロン66、ナイロン6の如きポリアミド、ポリ塩化ビニルの如き含ハロゲン含有重合体も適用可能である。

かかる合成樹脂に配合すべき本発明の添加剤粒子の添加量は、用途によって一様ではないが、例えば合成樹脂フィルムのブロッキング防止剤として使用する場合、合成樹脂フィルム100重量部に対して0.01～3重量部が適当で、特に0.01～1重量部が好ましい。この理由は、下限値未満にあっては、添加量が少ないためブロッキング防止効果の発揮が不十分であると共に、合成樹脂に配合して均一に分散させる精度が低下するためであり、他方上限値を越えると、フィルムの透明性を損なうと共に添加量の割には耐ブロッキング性が向上せず、またフィルムの延伸性も低下する事になり好ましくない。

本発明の添加剤粒子を合成樹脂組成物に含有させる方法については、混練機を用いて合成樹脂中に練りこんでもよいし、例えばPET等のポリエステルにおいては、本発明の添加剤粒子をポリエステルの原料となるエチレングリコール中に分散させ、これをエステル交換反応前またはエステル化反応前から重縮合反応前の間に添加してもよい。

本発明の合成樹脂添加剤は、ポリオレフィン、ポリエステル等の合成樹脂に使用される他の添加剤、例えば顔料、染料、紫外線吸収剤、各種

安定剤、酸化防止剤、遮光剤（例えばカーボンブラック、二酸化チタン等）、加工助剤、帯電防止剤、抗菌剤、脱臭剤、農薬、香料等各種添加剤の1種又は2種以上と併用できることはもちろん、本発明の合成樹脂添加剤は、高い比表面積と空隙率を持ち、優れた吸着、担持性能があることから、これら各種添加剤を本発明の添加剤粒子に吸着又は担持させて使用することもできる。

例えば、抗菌剤としては、銀、銅、亜鉛等の無機系抗菌剤や、塩化ベンザルコニウム、塩化セチルピリジニウム等の第4アンモニウム系、エタノール、イソプロパノール等のアルコール系、ホルマリン、グリオキザール等のアルデヒド系、クレゾール、キシレノール等のフェノール系、ソルビン酸、安息香酸等のカルボン酸系、クロルヘキシジン、n-ドデシルグアニジニアセテート等のグアニジン系、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン等のチアゾール系等、脱臭剤としては、タンニン酸、ショウ脑油、テレピン油等、農薬としては、ジメチルフタレート、2-エチル-1,3-ヘキサンジオール、インダロン、ジメチルカーバイト、イルガビリン、PCP剤（ペンタクロルフェノール）、MEP剤（ジメチルチオホスフェート）、ECP剤（ジエチルジクロルフェニルチオホスフェート）等、紫外線吸収剤としては、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、フェニルサリシレート、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチル-フェニル)-ベンゾトリアゾール、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレート等、染料としては、アゾ染料、アントラキノン染料をはじめとし、インジゴイド染料、硫化染料、トリフェニルメタン染料等、香料としては、じゃ香、アビエス油、ベルガモット油、ボロアーズ油、ローズウッド油、ローズマリー油、オレンジフラワー油等の天然香料、アセト酢酸エチル、アネトール、アミルシナミックアルデヒド、イソ吉草酸エ

チル、イソアミルアセテート等の合成香料、ローズ系、ジャスミン系、リラ系等の調合香料等が挙げられる。

これらの添加量は特に制限はないが、本発明の合成樹脂用添加剤に対し、0.0001～100重量%が好ましい。また、必要に応じ他の組成のブロッキング防止剤、例えば合成球状シリカ、 β 、 γ -アルミナ、珪酸アルミニウム、合成ゼオライト、酸化チタン、カオリン、クレー、タルク、硫酸バリウム、リン酸カルシウム、炭酸カルシウム等の無機粒子、シリコーン樹脂粒子、架橋アクリル樹脂、ポリメチルメタノール粒子、架橋ポリスチレン粒子、架橋ポリエチレン粒子、テフロン粒子、ポリイミド粒子等の有機高分子粒子等を一部本発明の添加剤粒子に併用しても差し支えない。これらの添加量については特に制限はないが、通常0.01～3重量部程度が好ましい。

本発明の添加剤粒子は、粒子の分散性、安定性等をさらに高めるために、シランカップリング剤やチタネートカップリング剤等のカップリング剤、有機酸、例えば脂肪酸、樹脂酸、アクリル酸、ショウ酸、クエン酸等の有機酸、酒石酸、フッ酸等の無機酸、それらのポリマー、それらの塩、又はそれらのエステル類等の表面処理剤、界面活性剤等の分散剤等を、常法に従い表面処理してもさしつかえない。

以下、実施例、比較例を示し、本発明をさらに具体的に説明する。

実施例及び比較例に使用する炭酸カルシウムの水懸濁液分散体A1及びA2の調整方法

炭酸カルシウムの水懸濁液分散体A1

比重1.055で温度が8°Cの石灰乳（水酸化カルシウムの水懸濁液）7000リッターに、炭酸ガス濃度27重量%の炉ガスを24m³の流速で導通しpH9まで炭酸化反応を行い、その後40～50°Cで5時間攪拌熟成を行う事により粒子間のアルカリを溶出させpH10.8

として分散させ、電子顕微鏡写真より測定した平均粒子系 0. 05 μm で粒度分布測定器（（株）島津製作所製 SA-CP3）により測定した平均粒子径が 0. 48 μm である炭酸カルシウムの水懸濁液分散体 A 1 を調製した。

炭酸カルシウムの水懸濁液分散体 A 2

丸尾カルシウム（株）製重質炭酸カルシウム「スーパー SSS」（1. 2 m²/g）に水を添加混合後、TK ホモミキサー（5000 rpm, 15 分間）にて攪拌分散させて固形分濃度 25% の電子顕微鏡写真より測定した平均粒子径 3 μm で粒度分布測定器（（株）島津製作所製 SA-CP3）により測定した平均粒子径が 3. 4 μm である炭酸カルシウムの水懸濁液分散体 A 2 を調製した。

実施例で使用するカオリンの水懸濁液分散体 B 1 の調整方法

輸入カオリンの ASP-072 に水を添加混合後、TK ホモミキサー（5000 rpm, 15 分間）にて攪拌分散させて固形分濃度 25% のカオリンの水懸濁液分散体 B 1 を調整した。

実施例に使用する磷酸水素カルシウム 2 水塩の水懸濁液分散体 C 1 及び磷酸 2 水素カルシウムの水懸濁液分散体 C 2 の調整方法

磷酸水素カルシウム 2 水塩の水懸濁液分散体 C 1

太平化学工業（株）製「磷酸水素カルシウム 2 水塩」をアトマイザーで解碎することにより粒度調製後、水を添加混合し、TK ホモミキサー（5000 rpm, 15 分間）にて攪拌分散させて固形分濃度 25% の磷酸水素カルシウム 2 水塩の水懸濁液分散体 C 1 を調製した。粒度分布測定器（（株）島津製作所製 SA-CP3）により測定した平均粒子径は 7. 5 μm であった。

磷酸 2 水素カルシウムの水懸濁液分散体 C 2

太平化学工業（株）製「磷酸 2 水素カルシウム」をアトマイザーで解

碎する事により粒度調製後、水を添加混合し、TKホモミキサー（5000 r p m, 15分間）にて攪拌分散させて固形分濃度25%の磷酸2水素カルシウムの水懸濁液分散体C2を調製した。粒度分布測定器（株）島津製作所製SA-CP3により測定した平均粒子径は8.2 μm であった。

実施例1～8

表1及び表2に記載した原料及び混合条件に従い、邪魔板付きステンレスタンクに直径0.6mのタービン羽根1枚の攪拌機付きの0.4m³ステンレスタンクに希釈濃度調製及び温調した炭酸カルシウムの水懸濁液分散体を投入し、攪拌下において磷酸の希釈水溶液、磷酸水素カルシウム2水塩の水懸濁液分散体及び磷酸2水素カルシウムの水懸濁液分散体から選ばれる1種又は2種以上を滴下混合し、表3に記載した熟成条件に従い攪拌を行いながら熟成した。熟成終了後に攪拌を停止し上澄液をデカンテーション法で取り除き固形分濃度8%に濃縮しスプレー乾燥を行うことにより炭酸カルシウムを基体とする粒子表面が花弁状多孔質ヒドロキシアパタイトで被覆された合成樹脂添加剤粒子D1～D8を調製した。X線回折の結果、炭酸カルシウム（カルサイト）とヒドロキシアパタイト以外は認めなかった。なお、原料及び水の合計重量は400kgとした。

スプレー乾燥条件は噴霧時の粒径約0.1mm、入り口における熱風温度250°C、乾燥時間約10秒、乾燥直後の乾燥品の200°C、2時間での加熱減量が5～8%であった。実施例1～8で調製された合成樹脂添加剤粒子D1～D8の物性を表3及び4に示す。

実施例9

実施例1と同様にして、邪魔板付きステンレスタンクに直径0.6mのタービン羽根1枚の攪拌機付きの0.4m³ステンレスタンクに8%

に希釈濃度調製及び35°Cに温調したカオリンの水懸濁液分散体を投入し、攪拌下において10%濃度の磷酸1水素ナトリウム水溶液と5%濃度の塩化カルシウム水溶液をCa/Pの原子モル比が1.67となる割合で徐々に滴下後、35°Cで24時間熟成し、基体であるカオリンの表面に花弁状多孔質ヒドロキシアパタイトを沈着させ、水洗後、攪拌を停止し上澄液をデカンテーション法で取り除き固体分濃度8%に濃縮しスプレー乾燥を行うことにより粒子表面が花弁状多孔質ヒドロキシアパタイトで被覆された合成樹脂添加剤粒子D9を調製した。X線回折の結果、カオリン（カオリナイト）とヒドロキシアパタイト以外は認めなかった。なお、原料及び水の合計重量は400kgとした。スプレー乾燥条件は実施例1と同じである。実施例9で調製された合成樹脂添加剤粒子D9の物性を表4に示す。

【表1】

実施例	1	2	3	4	5
炭酸カルシウムの 水懸濁液分散体の種類	A1	A1	A1	A1	A2
調製後の炭酸カルシウムの 水懸濁液分散体の固形分濃度%	8	8	8	8	8
磷酸の希釈水溶液の 固形分濃度%	5	5	5	5	5
Ca/Pの原子比	1.86	1.86	2.57	5.58	16.76
混合時間 hr	2.5	2.5	1.5	1.0	8
混合系水懸濁液温度 °C	27	27	27	27	35
混合系の水懸濁液pH	5.5-6	6.5-7	6.5-7	6.5-7	6-6.5
混合系の攪拌羽根周速 m/秒	1.0	6.0	6.0	6.0	3.0
熟成系のCa濃度 %	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
熟成時間 hr	48	12	12	12	12
熟成系水懸濁液温度	27	27	27	27	35
熟成系の水懸濁液pH	6.5-8	7.5-8	7.5-8	7.5-8	7-8
混合系の攪拌羽根周速 m/秒	1.0	6.0	6.0	6.0	3.0

【表2】

実施例	6	7	8
炭酸カルシウムの水懸濁液分散体の種類	A 1	A 1	A 1
炭酸カルシウムの水懸濁液分散体の固体分濃度%	8	8	8
磷酸の希釈水溶液の固体分濃度%		5	
磷酸水素カルシウム2水塩の水懸濁液分散体の種類	C 1	C 1	
磷酸水素カルシウム2水塩の水懸濁液分散体の固体分濃度%	5.5	5.5	
磷酸2水素カルシウム水懸濁液分散体の種類			C 2
磷酸2水素カルシウム水懸濁液分散体の固体分濃度%			5.5
Ca/Pの原子比	1.86	1.86	1.86
混合時間 hr	48	48	48
混合系水懸濁液温度 °C	35	15	15
混合系の水懸濁液pH	6.5-6	7.5-7	7.5-7
混合系の搅拌羽根周速 m/秒	1.0	6.0	6.0
熟成系のCa濃度 %	1.7	1.7	1.7
熟成時間 hr	48	12	12
熟成系水懸濁液温度 °C	35	35	35
熟成終了時の水懸濁液pH	7-7.5	7-8	7-8
熟成系の搅拌羽根周速 m/秒	1.0	6.0	6.0

【表3】

実施例	1	2	3	4	5	6	7
対応粒子 *1	D 1	D 2	D 3	D 4	D 5	D 6	D 7
d x 1 μm	6.8	1.6	1.5	1.0	4.0	8.5	1.6
α	1.3	1.0	1.3	1.5	1.4	1.8	1.1
β	0.9	0.6	0.8	0.9	1.3	1.3	0.9
d x 2 μm	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02
ω 1	96	96	95	93	91	93	97
ω 2	83	84	75	69	62	82	87
S w 1	155	160	120	80	15	130	140
40/d x 1	6	25	27	40	10	5	25
100/d x 1	15	63	67	100	25	12	63
H A P %	90	90	65	30	10	90	90
(X-RAY) *2							

*1.... 實施例に対応する合成樹脂添加剤粒子

*2.... H A P : Ca₅(PO₄)₃(OH), 9-432, ヒドロキシアパタイト

【表4】

実施例	8	9
対応粒子 *1	D 8	D 9
d x 1 μm	1.5	1.2
α	1.0	1.5
β	0.7	1.7
d x 2 μm	0.02	0.02
ω 1	96	92
ω 2	83	67
S w 1	110	38
40/d x 1	27	33
100/d x 1	67	83
H A P %	90	10
(X-RAY) *2		

比較例 1

実施例 1 で Ca/P の原子比を 8.3, 8.3 に、混合時間を 0, 2 時間に変更する他は同様にして合成樹脂添加剤粒子 E 1 を調整した。その物性を表 5 に示す。 X 線回折の結果、炭酸カルシウム（カルサイト）とヒドロキシアパタイト以外は認めなかった。

比較例 2

実施例 5 で Ca/P の原子比を 8.3, 8.3 に、混合時間を 0, 2 時間に変更する他は同様にし合成樹脂添加剤粒子 E 2 を調整した。その物性

を表5に示す。

X線回折の結果、炭酸カルシウム（カルサイト）とヒドロキシアパタイト以外は認めなかった。

比較例 3

実施例1で炭酸カルシウムの水懸濁液分散体A1を粒度分布測定器（（株）島津製作所製SA-CP3）により測定した平均粒子径15μmの丸尾カルシウム株式会社製のR重炭の水懸濁液に変更するほかは同様にし合成樹脂添加剤粒子E3を調整した。その物性を表5に示す。

X線回折の結果、炭酸カルシウム（カルサイト）とヒドロキシアパタイト以外に磷酸八カルシウムが認められた。

【表5】

比較例	1	2	3
対応粒子 *1	E 1	E 2	E 3
d x 1 μm	0.1	3.5	28.0
α	38	1.8	1.8
β	3.0	1.4	1.4
d x 2 μm	0.02	0.03	0.4
ω 1	88	83	83
ω 2	54	44	44
S w 1	18	80	80
40/d x 1	400	11	2
100/d x 1	1000	29	4
H A P %	3	3	90
(X-RAY) *2			

実施例10～14、比較例4～10

上記実施例1、3、5、6、9及び比較例1、2、3により調製された合成樹脂添加剤、及び比較として市販されているA型ゼオライト、カオリックレー、合成シリカを用いて、下記の要領でポリプロピレン組成物を調製し、二軸延伸ポリプロピレンフィルムを得、その品質を評価した。

その結果は、第6表に示すとおりであった。

ポリオレフィンフィルムの製造

メルトフローレートが1.9 g／10分であるポリプロピレン樹脂100重量部に酸化防止剤として2,6-ジ-*t*-ブチル-p-クレゾール0.10重量部、イルガノックス1010 0.02重量部、塩酸キャッチ剤としてステアリン酸カルシウム0.05重量部、及び本発明にかかる合成樹脂用添加剤を添加し、スーパー ミキサーで混合後押し出し機でペレット化した。

このペレットを押し出し機を用いてシート状フィルムにし、縦方向5倍、横方向10倍に延伸して最終的に厚さ30 μmの延伸フィルムを得た。

延伸フィルムの一面には、コロナ放電処理を施した。

これらの二軸延伸フィルムについて、透明性、プロッキング性及び耐スクラッチ性を測定した。フィルム透明性はASTM-D-1003に準拠して、フィルムを4枚重ねて測定した。フィルムのプロッキング性は、2枚のフィルムの接触面積が10 cm²となるように重ねて、2枚のガラス板の間におき、50 g/cm²の荷重をかけて40°Cの雰囲気中に7日間放置後、ショッパー型試験機を用いて、引っ張り速度500 mm/分にて引き剥して、その最大荷重を読みとて評価した。スクラッチ性は、ガラス板状に二軸延伸フィルム1枚を固定し、他方接触面積が50 cm²なる箱型の入れ物にフィルムを固定し、加重を4 kg掛けて、6回擦り、擦る前後の透明性で評価した。この値が小さいほどスクラッチ性が良好となる。

【表6】

合成樹脂用添加剤			フィルム品質		
実施例	対応粒子	添加量 重量部	透明性 %	プロッキング性 g / 10 cm ²	耐スクラッチ性
実施例 1 0	D 1	0.04	4.8	40	1.9
実施例 1 1	D 3	0.08	9.4	20	3.4
実施例 1 2	D 5	0.06	6.7	40	4.6
実施例 1 3	D 6	0.04	5.1	50	4.2
実施例 1 4	D 9	0.08	10.1	20	5.9
比較例 4	E 1	0.04	9.2	1200	6.2
比較例 5	E 2	0.04	8.4	950	6.5
比較例 6	E 3	0.04	11.0	420	10.5
比較例 7	A型ゼオライト	0.08	14.6	120	6.7
比較例 8	合成シリカ	0.15	13.7	1050	5.1
比較例 9	カオリンクレー	0.15	19.8	650	10.1
比較例 1 0	ブランク	-	2.0	2400	1.0

実施例 1 5 ~ 1 8, 比較例 1 1 ~ 1 4

上記実施例 2、4、7、8 及び比較例 1、2 で調製された合成樹脂添加剤、及び比較として市販されている A型ゼオライト、合成球状シリカのエチレングリコールスラリーをポリエステル化反応前に添加しポリエステル化反応を行い、合成樹脂添加剤粒子 0.1 重量% 含有した極限粘度数（オルソクロロフェノール、35°C）0.62 dL/g のポリエチ

レンテレフタレートを調製した。該ポリエチレンテレフタレートを160°Cで乾燥した後290°Cで溶融押し出し、40°Cに保持したキャスティングドラム上に急冷固化せしめて未延伸フィルムを得た。引き続き、該未延伸フィルムを加熱ローラーで70°Cに予熱した後、赤外線ヒーターで加熱しながら縦方向に3.6倍延伸した。続いて90°Cの温度で横方向に4.0倍に延伸した後200°Cで熱処理を行い、厚さ15μmの二軸配向フィルムを得た。

このようにして得られたフィルムの品質を、以下に示す方法で評価し、その結果を表7、8に示す。

①フィルム表面粗さ (R_a)

中心線平均粗さ (R_a) としてJIS-B0601で定義される値であり、本発明では(株)小坂研究所の触針式表面粗さ計(SURFCORDER SF-30C)を用いて測定する。測定条件等は次の通りである。

- (a) 触針先端半径: 2 μm
- (b) 測定圧力: 30 mg
- (c) カットオフ: 0.25 mm
- (d) 測定長: 0.5 mm
- (e) 同一試料について5回繰り返し測定し、最も大きい値を1つ除き、残り4つのデーターの平均値を表す。

②フィルムの摩擦係数 (μ_k)

第1図に示した装置を用いて下記のようにして測定する。第1図中、1は巻だしリール、2はテンションコントローラー、3、5、6、8、9及び11はフリーローラー、4はテンション検出機(入口)、7はステンレス網SUS304製の固定棒(外径5mm)、10はテンション検出機(出口)、12はガイドローラー、13は巻取りリールをそれぞれ示す。

温度20°C、湿度60%の環境で、幅1/2インチに裁断したフィルムを、7の固定棒（表面粗さ0.3μm）に角度θ = (152/180) ピラジアン (152°) で接触させて毎分200cmの速さで移動（摩擦）させる。入口テンションT1が35gとなるようにテンションコントローラーを調製したときの出口テンション(T2 : g)をフィルムが90m走行した後に出口テンション検出機で検出し、次式で走行摩耗係数μkを算出する。

$$\begin{aligned}\mu k &= (2.303/\theta) \log(T_2/T_1) \\ &= 0.861 \log(T_2/35)\end{aligned}$$

⑧摩耗性評価-I

1/2幅のフィルム表面を直径5mmのステンレス製固定ピン（表面粗さ0.58）に角度150°で接触させ、毎分2mの速さで約15cm程度往復移動、摩擦させる。（この時入側テンションT1を60gとする）。

この操作を繰り返し、往復40回測定後摩擦面に生じたスクラッチの程度を目視判定する。この時スクラッチのほとんど生じないものをA、スクラッチの発生のわずかなものをB、スクラッチの発生が全面に多数生じたものをD、スクラッチの発生が前2者の中間をC、と4段階に判定する。

④摩耗性評価-II

フィルムの走行面の削れ性を5段のミニスーパーカレンダーを使用して評価する。カレンダーはナイロンロールとスチールロールの5段カレンダーであり、処理温度は80°C、フィルムにかかる線圧は200kg/cm、フィルムスピードは50m/分で走行させる。走行フィルムは全長4000m走行させた時点でカレンダーのトップローラーに付着する汚れでフィルムの削れ性を評価する。

<4段階判定>

- A : ナイロンロールの汚れ全く無し
- B : ナイロンロールの汚れ殆ど無し
- C : ナイロンロールが汚れる
- D : ナイロンロールが非常に汚れる

⑤フィルム表面の粗大突起数

フィルム表面にアルミニウムを薄く蒸着した後、二光束干渉顕微鏡を用いて四重環以上の粗大突起数（測定面積 1 mm^2 当りの個数）をカウントし、粗大突起数の多少により次のランク付けで表す。

- | | | | | | |
|----|---|-------|----|---|--------|
| 1級 | : | 16個以上 | 2級 | : | 12～15個 |
| 3級 | : | 8～11個 | 4級 | : | 4～7個 |
| 5級 | : | 0～3個 | | | |

【表7】

実施例No.	1 5	1 6	1 7	1 8
対応する粒子	D 2	D 4	D 7	D 8
表面粗さ Ra μm	0.021	0.020	0.022	0.021
摩擦係数 μk	0.38	0.40	0.38	0.38
摩耗性評価 - I	A	B	A	A
摩耗性評価 - II	A	B	A	A
粗大突起数	5級	5級	5級	5級

【表8】

比較例No.	比較例1 1	比較例1 2	比較例1 3	比較例1 4
対応する粒子	E 1	E 2	A型 ゼオライト 1.5 μm	合成 球状シリカ 1.5 μm
表面粗さ R _a μm	0.025	0.029	0.022	0.020
摩擦係数 μk	0.37	0.38	0.38	0.38
摩耗性評価 - I	D	D	D	C
摩耗性評価 - II	C	C	D	C
粗大突起数	2級	3級	1級	4級

本発明の合成樹脂添加剤に香料、脱臭剤を吸着させ、これらを合成樹脂に配合した場合についての実施例、比較例を示す。

実施例19、20、比較例15～18

実施例3、4で作成した本発明の合成樹脂添加剤粒子D 3、D 4及び比較例1 3、1 4で使用したA型ゼオライト、合成球状シリカ及び、市販の珪酸カルシウム、アルミナのそれぞれ5 gを担体として、香料（アセト酢酸エチル）に2時間含浸させ、香料を担持させた合成樹脂添加剤

を得た。これら合成樹脂添加剤を用い、20重量部配合で厚み2mmの塩化ビニルシートである合成樹脂組成物を作成した。これらのシートの芳香性能を確認するために、常温の室内に放置し、持続性を測定した。結果を表9に示す。

実施例21、22、比較例19～22

実施例3、4で作成した本発明の合成樹脂添加剤粒子D3、D4及び比較例13、14で使用したA型ゼオライト及び、合成球状シリカ及び、市販のアルミナ、硫酸バリウムのそれぞれ10gを担体として、脱臭剤（タンニン酸）の40%水溶液を5g噴霧添加し、タンニン酸2gを吸着させた合成樹脂添加剤を得た。これら合成樹脂添加剤を用いて以下の方法でポリエステル繊維である合成樹脂組成物を作成した。

テレフタル酸ジメチルとエチレングリコールを原料とし、合成樹脂添加剤を生成ポリエステルに対して3重量%になるように添加し、常法により重合反応を行った後、チップ状で取り出しポリエチレンテレフタレートを得た。ポリエステル中での合成樹脂添加剤の分散性は良好であった。このポリエステルを押出成形機に供給し、290°Cで紡糸を行い、得られた未延伸糸を75°C及び96°Cの水浴中の二段で3倍に延伸し、繊維を得た。

これらの繊維の脱臭性能を確認するために、10%のアンモニア水150mlを入れた洗気瓶（容量3000ml）の一方から窒素ガスを500ml/分で流しながら、もう一方の流出口に該繊維を詰めたカラムを取り付け、そのカラムを通過するアンモニアをpH4の塩酸水溶液中に導き、該繊維の吸着能力が低下してアンモニアを吸着しなくなるまでの吸着時間をpHが10以上となるまで時間を求めることにより脱臭力を調べ、その結果を表10に示す。

【表9】

	対応粒子	2週間	4週間	6週間	8週間	12週間
実施例19	D 3	A	A～B	A～B	B	B
実施例20	D 4	A	A～B	B	B	B～C
比較例15	合成ゼオライト	A	A～B	B	C	C～D
比較例16	合成球状シリカ	A～B	A～B	B	C	C～D
比較例17	珪酸カルシウム	A	A～B	B	C	C～D
比較例18	アルミナ	A～B	A～B	B	C	C～D

(評価基準)

A : 芳香性の低下が殆どない

B : 芳香性が若干低下している

C : 芳香性が半減している

D : 芳香性が殆どない

【表10】

	担体粒子	pHが10以上になるまでの 吸着時間（分）	吸着力評価
実施例21	D 3	2 5	良好
実施例22	D 4	2 3	良好
比較例19	合成球状シリカ	1 7	普通
比較例20	合成ゼオライト	1 4	普通
比較例21	アルミナ	1 6	普通
比較例22	硫酸バリウム	1 5	普通

産業上の利用可能性

叙上の通り、本発明の合成樹脂用添加剤を用いることにより、良好な物性を有する合成樹脂組成物が調製され、例えばポリオレフィンのフィルムに用いた場合、良好なブロッキング防止機能と共に良好な透明性と耐スクランチ性を有するポリオレフィンフィルムを得ることができ、またポリエステルにおいても、滑り性、耐摩耗性にすぐれ粗大突起の少ない良好なフィルムが得られる。

請求の範囲

1. 粒子表面が化学式 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ である花弁状多孔質ヒドロキシアパタイトで被覆され、粒子重量に占める該花弁状多孔質ヒドロキシアパタイトの重量割合が5重量%以上であり、且つ下記の式(a)～(d)を満足する粒子からなる合成樹脂用添加剤。

$$(a) 0.1 \leq d_{x1} \leq 2.0 (\mu\text{m})$$

$$(b) 1 \leq \alpha \leq 5 \quad \text{但し } \alpha = d_{50}/d_{x1}$$

$$(c) 0 \leq \beta \leq 2 \quad \text{但し } \beta = (d_{90} - d_{10})/d_{50}$$

$$(d) 4.0/d_{x1} \leq S_{w1} \leq 4.00$$

但し、

d_{x1} ：電子顕微鏡写真により測定した粒子の平均粒子径 (μm)。

α ：分散係数

d_{50} ：マイクロトラックFRAレーザー式粒度分布計により測定した粒子の50%平均粒子径 (μm)。

β ：シャープネス、粒度分布値で数値が小さいほど粒度の分布がシャープ。

d_{90} ：マイクロトラックFRAレーザー式粒度分布計により測定した粒子のふるい通過側累計90%粒子径 (μm)。

d_{10} ：マイクロトラックFRAレーザー式粒度分布計により測定した粒子のふるい通過側累計10%粒子径 (μm)。

S_{w1} ：窒素吸着法によるBET比表面積 m^2/g 。

2. 平均粒子径 d_{x1} が下記の式(e)を満足する粒子からなる、請求項1記載の合成樹脂用添加剤。

$$(e) 0.2 \leq d_{x1} \leq 1.0 (\mu\text{m})$$

3. 平均粒子径 d_{x1} が下記の式(f)を満足する粒子からなる、請

求項 1 記載の合成樹脂用添加剤。

(f) $0.5 \leq d_{x1} \leq 8 (\mu\text{m})$

4. 分散係数 α 及びシャープネス β が下記の式 (g) 及び (h) を同時に満足する粒子からなる、請求項 1 記載の合成樹脂用添加剤。

(g) $1 \leq \alpha \leq 2$

(h) $0 \leq \beta \leq 1.0$

5. BET 比表面積 S_{w1} が下記の式 (i) を満足する粒子からなる、請求項 1 記載の合成樹脂用添加剤。

(i) $100 / d_{x1} \leq S_{w1} \leq 350$

6. 下記の式 (j) ~ (l) を満足する粒子からなる、請求項 1 記載の合成樹脂用添加剤。

(j) $0.01 \leq d_{x2} \leq 1 (\mu\text{m})$

(k) $90 \leq \omega_1 \leq 99$

(l) $60 \leq \omega_2 \leq 95$

但し

d_{x2} : 水銀圧入法により測定した細孔分布により求めた粒子の細孔の平均粒子径 (μm)。

ω_1 : JIS K 5101-91 20.1 顔料試験方法の静置法による見掛け比容 (ml/g) を測定し、下記の式 (m) により計算した静置空隙率 (%)

1

$$(m) \omega_1 = \left\{ 1 - \frac{1}{2.9 \times [\text{見掛け比容}]} \right\} \times 100 \quad (\%)$$

2. $9 \times [\text{見掛け比容}]$

ω_2 : 試料 0.5 g を断面積 2 cm^2 の円筒に充填、 30 kg/cm^2 の圧力で 30 秒間加圧、その厚みをノギスで測定し、下記の式 (n) より計算した 30 kg/cm^2 の加圧空隙率 (%)

0. 5

$$(n) \omega_2 = \left\{ 1 - \frac{0.5}{2.9 \times 2 \times [\text{厚さ}]} \right\} \times 100 \quad (\%)$$

7. 下記の式 (o) ~ (p) を満足する粒子からなる、請求項 1 記載の合成樹脂用添加剤。

$$(o) 95 \leq \omega_1 \leq 99$$

$$(p) 70 \leq \omega_2 \leq 95$$

8. 粒子重量に占める該花弁状多孔質ヒドロキシアパタイトの重量割合が 25 重量%以上である粒子からなる、請求項 1 記載の合成樹脂用添加剤。

9. 粒子重量に占める該花弁状多孔質ヒドロキシアパタイトの重量割合が 50 重量%以上である粒子からなる、請求項 1 記載の合成樹脂用添加剤。

10. 粒子重量に占める該花弁状多孔質ヒドロキシアパタイトの重量割合が 90 重量%以上である粒子からなる、請求項 1 記載の合成樹脂用添加剤。

11. 合成樹脂用添加剤が合成樹脂用ブロッキング防止剤である、請求項 1 記載の合成樹脂用添加剤。

12. 粒子表面が化学式 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ である花弁状多孔質ヒドロキシアパタイトで被覆され、粒子重量に占める該花弁状多孔質ヒドロキシアパタイトの重量割合が 5 重量%以上であり、且つ下記の式 (a) ~ (d) を満足する粒子を配合してなる、合成樹脂組成物。

$$(a) 0.1 \leq d_{x1} \leq 2.0 \quad (\mu\text{m})$$

$$(b) 1 \leq \alpha \leq 5 \quad \text{但し } \alpha = d_{50} / d_{x1}$$

$$(c) 0 \leq \beta \leq 2 \quad \text{但し } \beta = (d_{90} - d_{10}) / d_{50}$$

$$(d) 4.0 / d_{x1} \leq S_{w1} \leq 4.00$$

但し、

d_{x1} ：電子顕微鏡写真により測定した粒子の平均粒子径 (μm)。

α ：分散係数

d_{50} ：マイクロトラックFRAレーザー式粒度分布計により測定した粒子の50%平均粒子径 (μm)。

β ：シャープネス、粒度分布値で数値が小さいほど粒度の分布がシャープ。

d_{90} ：マイクロトラックFRAレーザー式粒度分布計により測定した粒子のふるい通過側累計90%粒子径 (μm)。

d_{10} ：マイクロトラックFRAレーザー式粒度分布計により測定した粒子のふるい通過側累計10%粒子径 (μm)。

13. 平均粒子径 d_{x1} が下記の式 (e) を満足する粒子を配合してなる、請求項12記載の合成樹脂組成物。

$$(e) 0.2 \leq d_{x1} \leq 1.0 (\mu m)$$

14. 平均粒子径 d_{x1} が下記の式 (f) を満足する粒子を配合してなる、請求項12記載の合成樹脂組成物。

$$(f) 0.5 \leq d_{x1} \leq 0.8 (\mu m)$$

15. 分散係数 α 及びシャープネス β が下記の式 (g) 及び (h) を同時に満足する粒子を配合してなる、請求項12記載の合成樹脂組成物。

$$(g) 1 \leq \alpha \leq 2$$

$$(h) 0 \leq \beta \leq 1.0$$

16. BET比表面積 S_{w1} が下記の式 (i) を満足する粒子を配合してなる、請求項12記載の合成樹脂組成物。

$$(i) 100 / d_{x1} \leq S_{w1} \leq 350$$

17. 下記の式 (j) ~ (l) を満足する粒子を配合してなる、請求項12記載の合成樹脂組成物。

(j) $0.01 \leq d \times 2 \leq 1 (\mu\text{m})$

(k) $90 \leq \omega_1 \leq 99$

(l) $60 \leq \omega_2 \leq 95$

但し

$d \times 2$: 水銀圧入法により測定した細孔分布により求めた粒子の細孔の
平均粒子径 (μm)。

ω_1 : JIS K 5101-91 20.1 顔料試験方法の静置法による見掛け比容 (m^3/g) を測定し、下記の式 (m) により計算した静置空隙率 (%)

$$(m) \omega_1 = \left\{ 1 - \frac{1}{2.9 \times [\text{見掛け比容}]} \right\} \times 100 \quad (\%)$$

ω_2 : 試料 0.5 g を断面積 2 cm^2 の円筒に充填、 30 kg/cm^2 の圧力で 30 秒間加圧、その厚みをノギスで測定し、下記の式 (n) より計算した 30 kg/cm^2 の加圧空隙率 (%)

$$(n) \omega_2 = \left\{ 1 - \frac{0.5}{2.9 \times 2 \times [\text{厚さ}]} \right\} \times 100 \quad (\%)$$

18. 下記の式 (o) ~ (p) を満足する粒子を配合してなる、請求項 1.2 記載の合成樹脂組成物。

(o) $95 \leq \omega_1 \leq 99$

(p) $70 \leq \omega_2 \leq 95$

19. 粒子重量に占める該花弁状多孔質ヒドロキシアパタイトの重量割合が 25 重量%以上である粒子を配合してなる、請求項 1.2 記載の合成樹脂組成物。

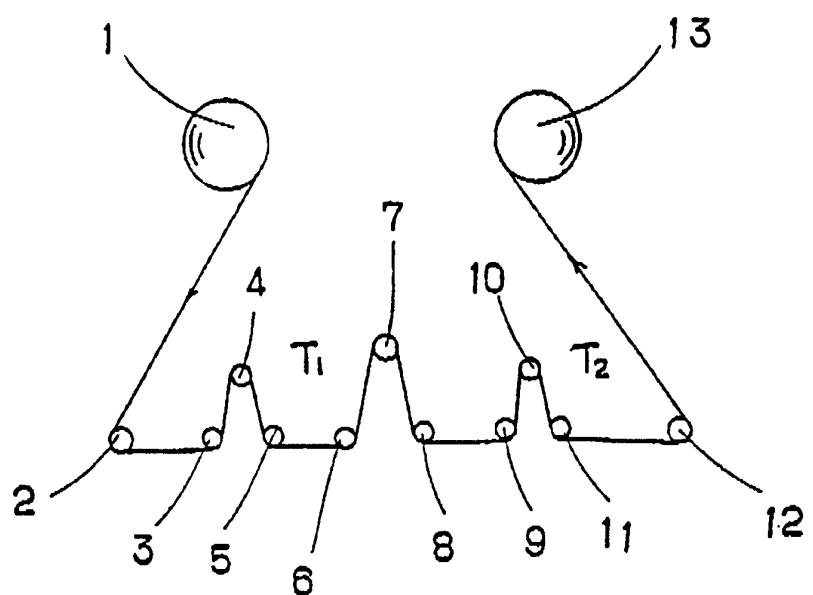
20. 粒子重量に占める該花弁状多孔質ヒドロキシアパタイトの重量

割合が 50 重量%以上である粒子を配合してなる、請求項 1 2 記載の合成樹脂組成物。

21. 粒子重量に占める該花卉状多孔質ヒドロキシアパタイトの重量割合が 90 重量%以上である粒子を配合してなる、請求項 1 2 記載の合成樹脂組成物。

22. 合成樹脂組成物が合成樹脂繊維又は合成樹脂フィルムである、請求項 1 2 記載の合成樹脂組成物。

第 1 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/01894

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C08K9/02, C08L101/00

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)

Int. Cl⁶ C08K9/02, C08L101/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1996
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1996
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994 - 1996

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.
X	JP, 7-118011, A (Okutama Kogyo K.K.), May 9, 1995 (09. 05. 95), Claim (Family: none)	1 - 22

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 document 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

September 2, 1996 (02. 09. 96)

Date of mailing of the international search report

September 10, 1996 (10. 09. 96)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int.Cl⁶ C08K9/02, C08L101/00

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 (IPC))
Int.Cl⁶ C08K9/02, 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 1926年～1996年

日本国公開実用新案公報 1971年～1996年

日本国登録実用新案公報 1994年～1996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
X	JP, 7-118011, A (奥多摩工業株式会社) 9. 5月. 1995 (09. 05. 95), 特許請求の範囲、 ファミリーなし	1～22

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」先行文献ではあるが、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
02.09.96

国際調査報告の発送日

10.09.96

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100
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)
原田 隆興

印

4 J 9167

電話番号 03-3581-1101 内線 3458