

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3663368号

(P3663368)

(45) 発行日 平成17年6月22日(2005.6.22)

(24) 登録日 平成17年4月1日(2005.4.1)

(51) Int.Cl.⁷

C O 1 F 7/44

// C O 8 K 7/00

F I

C O 1 F 7/44

Z

C O 1 F 7/44

A

C O 8 K 7/00

請求項の数 2 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2001-183413 (P2001-183413)

(22) 出願日 平成13年6月18日(2001.6.18)

(65) 公開番号 特開2003-2641 (P2003-2641A)

(43) 公開日 平成15年1月8日(2003.1.8)

審査請求日 平成13年6月18日(2001.6.18)

(73) 特許権者 591051335

河合石灰工業株式会社

岐阜県大垣市赤坂町2093番地

(73) 特許権者 000206901

大塚化学ホールディングス株式会社

大阪府大阪市中央区大手通3丁目2番27号

(74) 代理人 100068755

弁理士 恩田 博宣

(74) 代理人 100105957

弁理士 恩田 誠

(72) 発明者 平井 稔

岐阜県大垣市赤坂町2093番地 河合石灰工業 株式会社 内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 板状ペーマイト及び板状アルミナの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

外径サイズが2.5～15 μ mであり、アスペクト比が100～350である板状ペーマイトの製造方法において、

水酸化アルミニウムと、水酸化アルミニウム添加量の5重量%以上で200重量%以下の(メタ)アクリル酸エステル系の重合体とを、pH調整剤としてナトリウム、カリウム、バリウム、カルシウム及びストロンチウムより選ばれる少なくとも1種の水酸化物又はアルミン酸塩を添加してpHを8以上とした状態で130～250℃の温度で水熱処理することを特徴とする板状ペーマイトの製造方法。

【請求項2】

請求項1に記載の製造方法で得られる板状ペーマイトを450～1500℃の温度で焼成することを特徴とする板状アルミナの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、樹脂成形物のフィラー、塗料、化粧品、難燃剤、高温触媒担体、高温耐熱潤滑材、耐火物等の耐熱材料、湿度センサー、固体電解質、各種エレクトロニクス素子、分離膜、蛍光材料等として使用される板状ペーマイト及び板状アルミナ並びにそれらの製造方法に関するものである。より詳しくは、樹脂成形物の機械的特性及び耐熱性を改善する補強用フィラー、制動材で使用される制動材用フィラー、膨張収縮を抑制するためのフィ

ラー、ガスバリア性向上のためのフィラーとして好適な板状ペーマイト及び板状アルミナ並びにそれらの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来より、樹脂成形物の機械的特性及び耐熱性を改善するフィラーとしてアスペクト比の高いフィラーが用いられている。また、光輝性を目的とした化粧品や塗料においても、配向性が良好で光の散乱が少ないことから、アスペクト比の高いフィラーが用いられている。そして、これら用途に用いられるアスペクト比の高いフィラーとしては、天然のマイカ、タルク、カオリン等の平板状フィラーが知られている。

【0003】

また、ペーマイトやアルミナの中にも針状や板状の形態を有するアスペクト比の高いものが知られている。特にペーマイトに関しては、板状（薄片状）及び針状（フィブリル状）の形態を有するペーマイト（特開昭55-116622号公報）、所定の結晶軸（a軸）方向に長く延びた六角板状の形態を有するペーマイト（特開昭60-46923号公報）、四角板状をはじめとする多角板状の形態を有するペーマイト（特開平5-279019号公報）、紡錘状、針状、鱗片状、六角板状、四角（正方形）板状の形態を有するペーマイト（特開平4-50105号公報）等が開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

ところが、食品用フィルム、ガソリントank等といったガスバリア性が求められるフィルムや樹脂成形品においては、フィラーとしてより高いアスペクト比を有するものが必要とされる。すなわち、フィラーはゴムや樹脂等といった樹脂成形品中で一定方向に配向されており、樹脂成形品中におけるガスの直線的な進行を妨げ、フィラーを迂回させながら通過させることによってガスバリア性を発揮するようになっている。従って、ガスバリア性を向上させるには、樹脂成形品中により多くのフィラーを充填することが必要となる。

【0005】

このように樹脂成形品中により多くのフィラーを充填するには、フィラーを薄くし、かつガスの迂回距離を長くするためにフィラーのサイズを大きくする、つまりフィラーのアスペクト比を高くすることが重要となる。そして、ペーマイトやアルミナをフィラーとして使用する場合、ガスバリア性の向上を目的とするとともに、さらには天然のマイカ等よりなる既存のフィラー以上のガスバリア性を発揮させるためには、少なくともそのアスペクト比が40を越え、100に達するようなより薄く、さらにサイズの大きなものが必要となり、上記従来のペーマイトやアルミナではこのようなフィラーとして使用するには不十分である。

【0006】

また、前に挙げたもの以外に、リン酸イオンを添加することにより、微細薄片状のペーマイトを製造する方法（特開平11-21125号公報）が開示されている。しかし、この方法でも必要十分なサイズを満たすとともに、アスペクト比が100を越えるようなペーマイトは得られず、従来の製造方法ではアスペクト比が100を越えるようなペーマイトを製造することは非常に困難であるという問題があった。

【0007】

この発明は、上記のような従来技術に存在する問題点に着目してなされたものである。その目的とするところは、フィラーとして用いたとき、優れたガスバリア性を確実に発揮することができる板状ペーマイト及び板状アルミナを提供することにある。また、他の目的とするところは、上記のような優れたガスバリア性を有する板状ペーマイト及び板状アルミナを効率よく製造することができる板状ペーマイト及び板状アルミナの製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成するために、請求項1に記載の発明は、外径サイズが2.5～15 μ

10

20

30

40

50

mであり、アスペクト比が100～350である板状ペーマイトの製造方法であって、水酸化アルミニウムと、水酸化アルミニウム添加量の5重量%以上で200重量%以下の(メタ)アクリル酸エステル系の重合体とを、pH調整剤としてナトリウム、カリウム、バリウム、カルシウム及びストロンチウムより選ばれる少なくとも1種の水酸化物又はアルミン酸塩を添加してpHを8以上とした状態で130～250℃の温度で水熱処理することを特徴とするものである。

【0011】

請求項2に記載の板状アルミナの製造方法の発明は、請求項1に製造記載の方法で得られる板状ペーマイトを450～1500℃の温度で焼成することを特徴とするものである。

10

【0012】

【発明の実施の形態】

以下、この発明の実施形態について詳細に説明する。

板状ペーマイト[AlO(OH)]は、そのアスペクト比が100～350であり、非常に高いアスペクト比を有している。この板状ペーマイトを原料として使用することにより、板状アルミナ(Al₂O₃)が得られる。そして、これら板状ペーマイト及び板状アルミナは、合成樹脂を主成分とする樹脂成形物に含有され、そのフィラーとされたり、光輝性を目的とした化粧品や塗料に含有されたり等して多岐に渡って使用される。特に、これら板状ペーマイト及び板状アルミナは、高いガスバリア性を必要とする樹脂成形物中に含有されるフィラーとして好適である。

20

【0013】

ここで、樹脂成形物の主成分である合成樹脂について説明する。

樹脂成形物の主成分である合成樹脂は、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、エラストマー、合成ゴム類等、特に限定されない。前記熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル等の汎用プラスチック、ポリアミド、ABS樹脂、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンエーテル、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン等のエンジニアリングプラスチック等を挙げることができる。

【0014】

前記エラストマーとしては、ポリスチレン系熱可塑性エラストマー、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー、ポリウレタン系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマー等を挙げることができる。前記熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル、ポリビニルエステル、フェノール樹脂、アルキド樹脂、シリコーン樹脂、ジアリルフタレート、ビスマレイミドトリアジン樹脂、ポリイミド、尿素樹脂、メラミン含有樹脂、ポリウレタン等を挙げることができる。前記ゴム類としては、加硫又は未加硫の天然ゴム、ブタジエンゴム、クロロプレンゴム、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体(EPDM)、イソプレングム、イソブチレン-イソプレングム、NBR、SBR等を挙げることができる。

30

【0015】

また、前に挙げた合成樹脂を二種以上混合した混合物でもよく、例えばポリカーボネートとABS樹脂、ポリフェニレンエーテルとポリスチレン等のポリマーアロイを用いてもよい。このとき互いに非相溶性の樹脂を組み合わせる場合には従来公知の相溶化剤を使用してもよい。

40

【0016】

次に、板状ペーマイト及び板状アルミナについて説明する。

板状ペーマイト及び板状アルミナは、それら粒子の平面形状が円形又は楕円形をなす板状をなしている。また、それらの平面形状は円形又は楕円形ではなく、円形又は楕円形に近似する多角形であっても、異方性の小さなものであればよい。板状ペーマイト及び板状アルミナは、その外径サイズが2.5～15μmである。外径サイズとして好ましくは3～12μmであり、さらに好ましくは6～10μmである。その中でも、樹脂用フィラーと

50

して用いる場合は3～10 μm 、制動材用のフィラーの場合は10～15 μm が好ましい。

【0017】

ベーマイト及びアルミナは、その外径サイズの変化量に対して厚みの変化量が小さく、外径サイズが小さくなるほど相対的に厚みが厚くなるため、外径サイズが2.5 μm より小さい場合にはアスペクト比が100未満となり、フィラーとしての性能、特にガスバリア性が低下する。逆に、外径サイズが15 μm より大きいと、フィラーとして使用したときに成形体表面の平滑性が低下するとともに、ベーマイト粒子1個当たりの重量が増すためにその単位重量当たりの効果も小さくなる。加えて、外径サイズが15.0 μm より大きい場合、その外径サイズが小さくなるように粉碎等の処理を行わねばならず、製造作業が煩雑なものとなる。

10

【0018】

板状ベーマイト及び板状アルミナのアスペクト比は100～350である。アスペクト比が100未満の場合、光輝性等を必要とするフィラーとしては十分に使用できるが、ガスバリア性を必要とするフィラーとしては不十分であり、その効果が低下する。また、アスペクト比が350より大きいものは製造が非常に困難である。

【0019】

ここで、外径サイズとは、ベーマイト粒子の最大長さであり、また、アスペクト比とは、前記外径サイズをベーマイトの厚さで除したものである。

次に、上記板状ベーマイトの製造方法について説明する。

20

【0020】

板状ベーマイトを製造するときには、まず、水酸化アルミニウムに（メタ）アクリル酸エステル系の単量体又は重合体を添加し、得られた反応原料をオートクレーブ内に充填する。その後、水の存在下で反応原料を加圧加温し、静置下（無攪拌下）又は低速攪拌下にて水熱合成を行う。そして、水熱合成により得られた反応生成物を洗浄、濾過、乾燥等することによって目的とする板状ベーマイトが得られる。

【0021】

前記反応原料を構成する水酸化アルミニウムには、その平均粒子径が0.5～20.0 μm のものを使用することが好ましく、1.0～10.0 μm がより好ましい。平均粒子径が1 μm 未満、特に0.5 μm 未満の場合、反応生成物としての板状ベーマイトの外径サイズが2.5 μm 未満になるおそれがある。平均粒子径が20 μm より大きい場合、板状ベーマイトの外径サイズが15 μm を超えたり、ブロック（塊状）となるおそれがあり好ましくない。

30

【0022】

また、水酸化アルミニウムの製造方法としてはアルミン酸ナトリウム水溶液への炭酸ガスの導入による方法、結晶核添加による方法等が挙げられる。ベーマイト製造に用いられる水酸化アルミニウムには、前に挙げた方法により製造されるとき、その製造工程中に析出したものが好ましく、製造後、粉碎により粒度調整されたものは好ましくない。これは、粉碎により粒度調整された水酸化アルミニウムは、粒度分布が広い、機械的力により表面が活性化される等の理由により、ブロック又は連晶のような凝集物になりやすいためである。

40

【0023】

前記（メタ）アクリル酸エステル系の単量体又は重合体としては、塗料や土木用、繊維用等といった目的で一般的に用いられるものがこの実施形態の板状ベーマイトの製造に使用される。（メタ）アクリル酸エステル系の単量体とは、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルを示しており、これらを総称して（メタ）アクリル酸エステルとして記載する。（メタ）アクリル酸エステルをより具体的に例示すると、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ヘプチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ノニル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸

50

オクチル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ヘキサデシル等が挙げられる。また、(メタ)アクリル酸エステル系の重合体とは、前に挙げた(メタ)アクリル酸エステルの単一種からなる重合体の他に、これらの共重合体を含むものとする。そして、この実施形態の板状ペーマイトの製造には、これら(メタ)アクリル酸エステル系の単量体及び重合体より選ばれる少なくとも1種が使用される。なかでも、重合体、特に乳化重合により得られた水溶性エマルジョンとされたものが扱いやすく、かつ効果が高いため好ましい。また、エチレンやスチレン等の異なる単量体を含まないものがよく、メタクリル酸メチル単量体を含んで重合されたものが最も効果的である。

【0024】

(メタ)アクリル酸エステル系の単量体又は重合体を用いた場合、これらが成長過程のペーマイト表面に吸着することにより、その成長をブロックし、厚み方向の成長を抑制することによって、製造される板状ペーマイトのアスペクト比が高くなると推察される。また、(メタ)アクリル酸エステル系の単量体又は重合体が層状化合物であるペーマイトの層間にインターカレーション等の相互関係を生ずることにより、製造される板状ペーマイトのアスペクト比が高くなるとも推察される。

10

【0025】

反応原料にはpH調整剤として、ナトリウム、カリウム、バリウム、カルシウム及びストロンチウムより選ばれる少なくとも1種の水酸化物又はアルミン酸塩が添加される。このとき、反応原料のpHが8以上となり、好ましくはpHが11以上となるように調整することが好ましい。なお、pH調整剤は必要に応じて加えればよく、pH調整剤を加えずとも反応原料のpHが8以上ならば、pH調整剤を添加せずに反応原料を構成してもよい。

20

【0026】

前に挙げたpH調整剤のうち、ペーマイトの形態を制御するには、ストロンチウム及びバリウムの水酸化物又はアルミン酸塩が好ましい。また、工業的には毒性がなく安価なカルシウムの水酸化物又はアルミン酸塩が特に好ましい。これらpH調整剤を反応原料に添加し、アルカリ性の反応系とすることで、原料である水酸化アルミニウムの溶解度が増し、反応時間の短縮を図ることができるとともに、無添加の場合と比較して得られるペーマイトの大きさを増すことが可能となる。

【0027】

(メタ)アクリル酸エステル系の単量体又は重合体の添加量は、水酸化アルミニウムの添加量の5重量%以上で200重量%以下であることが好ましく、5~50重量%であることがより好ましく、10~30重量%であることがさらに好ましい。高いアスペクト比の板状ペーマイトを生成することのみを目的とするのであれば、添加量が5~50重量%でその目的を十分に達成することは可能である。添加量が5重量%未満ではアスペクト比を高くする効果が弱まり、100以上の高いアスペクト比を有するペーマイトを得られないおそれがある。また、添加量を増加させるほどアスペクト比は高まるが、これに伴って製造コストも高騰してしまうため、板状ペーマイトを生成することのみが目的であれば、製造コストを抑えつつ、アスペクト比の高いペーマイトを得るには50重量%以下とすることが好ましい。

30

【0028】

板状ペーマイトを生成するのみでなく、アクリル酸エステル樹脂をその主成分とするフィルム、塗料、成型物等の樹脂成形物にフィラーとして含有させたり、アクリル酸エステル樹脂とのマスターバッチを生成する場合には添加量が5~50重量%では不十分となる。つまり、予め板状ペーマイトを生成した後、アクリル酸エステル樹脂に添加するよりも、このアクリル酸エステル樹脂中で板状ペーマイトを生成した方が樹脂中にペーマイトが均一に分散するとともに、生成作業も簡便であり、短時間化を図ることもできる。このため、50重量%を越え、所望量だけ(メタ)アクリル酸エステル系の単量体又は重合体を添加しても高いアスペクト比の板状ペーマイトを生成することができる。(メタ)アクリル酸エステル系の単量体又は重合体を添加量の上限無しに加えても特に支障はないが、この場合、添加量の増加に伴って製造コストが高騰するため、板状ペーマイトを高い効率で生

40

50

成することを重点とするならば添加量は200重量%以下であることが好ましい。

【0029】

なお、添加量を5重量%未満としても、アスペクト比が100未満のペーマイトの製造であれば支障を生じることではない。そればかりか、アスペクト比が100未満のペーマイトの製造に(メタ)アクリル酸エステルの単量体、その重合体及び共重合体を用いると、反応濾液をリサイクルする製造方法において、リサイクルしてもその効果が維持されるため、製造コストを安価にすることができる。

【0030】

また、添加量が水酸化アルミニウムの添加量の50重量%を超えると、(メタ)アクリル酸エステル系の単量体又は重合体が製造後に残存し、乾燥時にペーマイト同士を接着してしまうといった現象を生じるおそれがある。この現象は、ペーマイトを樹脂に練り込んだりすることにより、残存する(メタ)アクリル酸エステル系の単量体又は重合体が樹脂中で再分散されるため、回避することができる。だが、このような現象が生じることを確実に防止するには、添加量を5~50重量%とすることがさらに好ましい。なお、残存するアクリル酸エステルを除去する方法として、400℃以上で熱処理することによりアクリル酸エステルを焼却して除去する方法と、二塩基酸エステル(DBE)等の有機溶媒でアクリル酸エステルを溶解して除去する方法とがある。これらのような方法でアクリル酸エステルを除去するのであれば、添加量を50重量%以上としても上記のような問題は生じない。

【0031】

反応原料に前記pH調整剤を添加するとき、pH調整剤の添加量は、pHが8以上、好ましくは11以上となるように、水酸化アルミニウムの添加量の25モル%以下であることが好ましい。ペーマイトの水熱合成は以前から溶解析出反応と知られているがpHを11未満にすると原料の水酸化アルミニウムが溶解しにくく、反応時間が長くなるため好ましくない。

【0032】

オートクレーブ内に反応原料として投入される水の量は、水酸化アルミニウムに対して重量比で好ましくは2~24倍、より好ましくは3~10倍、さらに好ましくは5倍である。この重量比が2倍未満では反応原料を十分に反応させることができず、24倍を超えると無駄な水の量が増加して製造コストが高くなるとともに生産性が低下する。

【0033】

水熱合成を行うとき、オートクレーブ内の温度は130~250℃、好ましくは130~180℃、さらに好ましくは130℃以上で150℃未満に設定される。この温度が130℃未満では反応生成物としてペーマイトを得ることが困難であり、250℃を超えるとその温度を維持するのに大量のエネルギーが消費されるので経済的でない。温度が180℃を越えると圧力が1.00MPaを越えるためオートクレーブ、バルブ、ポンプ等の設備が汎用品を使用できなくなるので経費がかかり好ましくない。

【0034】

なお、温度が高いと結晶の溶解析出反応、いわゆる結晶成長速度が早くなるため、核生成量が増えてサイズが小さくなるとともに結晶の厚み方向への成長量が増加することから、生成されるペーマイトのアスペクト比が小さくなってしまふ。このため、オートクレーブ内の温度は、より低温度である150℃未満が好ましい。また、オートクレーブ内の圧力は、上記の反応温度で得られる自然発生圧力が好ましい。強制的に加圧して自然発生圧力以上の圧力で反応させることにより反応時間の短縮等を図ることも可能であるが、製造設備が高価となるため好ましくない。

【0035】

反応時間は、攪拌又は静置下のそれぞれの状況に応じて加熱時間は異なるが、好ましくは4~24時間である。4時間未満では未反応の水酸化アルミニウムが残るため好ましくない。また、24時間を超えて反応させることにより結晶性を良くすることもできるが、24時間以内に95%以上の反応が終了するため、それ以上反応時間を延ばすことはエネルギー

10

20

30

40

50

ギーの浪費であり経済的でないうえ、生産効率が悪くなるため好ましくない。

【0036】

水熱合成を行う際に反応原料を攪拌する場合は回転速度150rpm以下で攪拌するのが好ましい。この回転速度が150rpmを超えると、剪断力によって結晶が小さくなるおそれがあるので好ましくない。水熱処理を攪拌下で行うと反応系内を均一にして反応効率を向上させることができる。一方、水熱処理を静置下で行うと結晶の成長を促進することができる。このため、反応を静置下で行うか攪拌下で行うかは目的に応じて選択することが好ましく、両者を組み合わせてもよい。

【0037】

次に、板状アルミナの製造方法について説明する。

10

板状アルミナは、上述の方法で得られる板状ペーマイトを、例えば電気炉等で450～1500℃の温度で焼成することによって製造される。このとき、450～900℃ではγ-アルミナ、900～1100℃ではδ-アルミナ、1100～1200℃ではθ-アルミナ、1200～1500℃ではα-アルミナが主に得られる。また、焼成温度が450℃未満ではアルミナを得ることが困難であり、1500℃を超えるとその温度を維持するのに大量のエネルギーが消費されるので経済的でなく、そのうえ焼結又は粒成長して比表面積が小さくなるおそれがある。

【0038】

板状ペーマイトを焼成して得られる板状アルミナは、焼成前の板状ペーマイトの形状を保持しており、これはアルミナの種類によらない。樹脂用フィラーとして使用する場合は、硬度の高いα-アルミナでは成形機の摩耗が著しいので、比較的硬度の低いγ、δ、θ-アルミナが好ましく、その中でも比表面積の大きいγ-アルミナが特に好ましい。触媒担体として使用する場合は比表面積の大きいγ-アルミナが好ましい。一方、耐熱材料として使用する場合は、最も安定なα-アルミナが好ましい。

20

【0039】

焼成時間は、好ましくは1～4時間、さらに好ましくは1.5～3.5時間である。1時間未満では焼成が不十分となってアルミナを得ることが困難である。また、4時間以内でアルミナ化がほぼ完了するので4時間を超える焼成は経済的でない。

【0040】

以上のように、この実施形態によれば次のような効果が発揮される。

30

・ 実施形態の板状ペーマイト及び板状アルミナは、そのアスペクト比が100～350であるとともに、外径サイズが2.5～15μmと比較的大きいことから、樹脂成形物のフィラー、なかでも優れたガスバリア性を必要とされる樹脂成形物のフィラーとして好適に使用することができる。

【0041】

・ 板状ペーマイトは、(メタ)アクリル酸エステル系の単量体又は重合体と、水酸化アルミニウムとを、pH調整剤によりそのpHが8以上となるように調整しながら130～250℃の温度で水熱合成することにより製造される。そして、(メタ)アクリル酸エステル系の単量体又は重合体の添加量を水酸化アルミニウムの添加量の5重量%以上、200重量%以下に設定することにより、水熱合成を効率よく進行させることができる。このため、100を越えるアスペクト比を有し、優れたガスバリア性を発揮する板状ペーマイトを効率よく製造することができる。さらに、比較的低耐圧のオートクレーブ等を用いて製造することができるため、製造設備が安価かつ簡易である。

40

【0042】

また、板状アルミナは、上記板状ペーマイトを450～1500℃の温度で焼成することにより製造されるため、優れたガスバリア性を有する板状アルミナを効率よく製造することができる。

【0043】

・ 実施形態の板状ペーマイト及び板状アルミナは、固体潤滑剤、化粧品等の滑性を目的とするフィラーとしても好適に使用することができる。これは、板状ペーマイト及び板状

50

アルミナが非常に高いアスペクト比を有し、板状であるために、従来のアスペクト比の小さいベーマイト及びアルミナに比べてフィラーにとって重要な配向性を大きくすることができるためである。また、塗料や化粧品の光輝性を目的とするフィラーにも好適に使用することができる。これは非常に高いアスペクト比を有するため、配向性が高く乱反射が小さくなり、より光輝性が増すためである。また、酸化チタン等の屈折率の高い物質や銀などの反射率の高い物質で表面処理をして使用することもできる。

【0044】

【実施例】

次に、実施例及び比較例を挙げ、前記実施形態をさらに具体的に説明する。

（比較例1）

反応原料を水酸化アルミニウム100モルとし、これにpH調整剤として水酸化ナトリウム（NaOH）25モルを添加し、これらを水39.0kgと共にオートクレーブ内に充填してオートクレーブ内の温度を170℃に設定した。このとき、水酸化アルミニウムには平均粒子径が0.5μmのものをを用いた。そして、その温度を10時間保持し、自然発生圧力のもと静置下でオートクレーブ内の反応原料を反応させ、反応後の生成物を水洗、濾過、乾燥して目的とするベーマイトを得た。このベーマイトは、表1に示すように、外径サイズが2.5μm、アスペクト比が36であった。

【0045】

また、これらベーマイトを1350℃で3時間加熱することによりそれぞれ目的とするアルミナを得た。これらアルミナは、出発物質であるベーマイトの性状をそれぞれ維持して

【0046】

（比較例2）

反応原料にスチレン・アクリル酸エステル共重合体のエマルジョン（昭和高分子製；AE-820）を15重量%添加した以外は比較例1と同様の操作を行い、目的とするベーマイト及びアルミナを得た。

【0047】

（比較例3）

反応原料にポリスチレンのエマルジョン（昭和高分子製；C-10）を15重量%添加した以外は比較例1と同様の操作を行い、目的とするベーマイト及びアルミナを得た。

【0048】

（比較例4及び5）

反応原料にリン酸アンモニウムを比較例4では水酸化アルミニウムの添加量の0.25モル、比較例5では1.00モル添加した以外は比較例1と同様の操作を行い、目的とするベーマイト及びアルミナを得た。

【0049】

（比較例6及び7）

反応原料に比較例6ではアクリル酸2-エチルヘキシルを10重量%、比較例7ではアクリル酸を10重量%添加した以外は比較例1と同様の操作を行い、目的とするベーマイト及びアルミナを得た。

【0050】

（比較例8）

水酸化アルミニウムの平均粒子径を2.5μmとした以外は比較例1と同様の操作を行い、目的とするベーマイト及びアルミナを得た。

【0051】

（比較例9）

pH調整剤として酢酸カルシウムを用いた以外は比較例1と同様の操作を行い、目的とするベーマイト及びアルミナを得た。

【0052】

（比較例10及び比較例11）

10

20

30

40

50

反応原料にアクリル酸エステル特殊共重合エマルジョン（昭和高分子製；A E－7 1 0 W）を比較例 1 0 では 1 重量％、比較例 1 1 では 3 重量％添加した以外は比較例 1 と同様の操作を行い、目的とするベーマイト及びアルミナを得た。

【0053】

上記の各比較例で得られたベーマイトについて、外径サイズ及びアスペクト比をそれぞれ観察した。その結果を表 1 に示す。ただし、いずれの例においても、得られるアルミナは出発物質であるベーマイトの性状を維持しており、そのベーマイトと同一の形態、外径サイズ及びアスペクト比を示した。

【0054】

【表 1】

	反応原料				pH調整剤		ベーマイト及びアルミナ	
	水酸化アルミニウム		添加物		種類	添加量 (モル)	外径サイズ μm	アスペクト比
	平均粒子径 (μm)	添加量 (モル)	種類	添加量 (重量%)				
比較例1	0.5	100	—		NaOH	25	2.5	36
比較例2	0.5	100	スチレン・アクリル酸 エステル共重合体	15	NaOH	25	2.5	36
比較例3	0.5	100	ポリスチレンエマル ジョン	15	NaOH	25	2.5	36
比較例4	0.5	100	リン酸アンモニウム	0.5	NaOH	25	3	50
比較例5	0.5	100	リン酸アンモニウム	1.9	NaOH	25	0.7	7
比較例6	0.5	100	アクリル酸2－エチル ヘキシル	10	NaOH	25	2.5	36
比較例7	0.5	100	アクリル酸	10	NaOH	25	2.5	36
比較例8	2.5	100	—		NaOH	25	6	50
比較例9	0.5	100	—		CaAc2	13	0.8	16
比較例10	0.5	100	アクリル酸エステル共 重合体	1	NaOH	25	4	67
比較例11	0.5	100	アクリル酸エステル共 重合体	3	NaOH	25	5	83

（実施例 1～5）

反応原料にアクリル酸エステル特殊共重合エマルジョン（昭和高分子製；A E－7 1 0 W）を表 2 に示すような添加量で加えた以外は比較例 1 と同様の操作を行い、目的とするベーマイト及びアルミナを得た。

【0055】

（実施例 6 及び 7）

反応原料に自己架橋アクリル酸エステル共重合エマルジョン（昭和高分子製；A T－1 9 1）を表 2 に示すような添加量で加えた以外は比較例 1 と同様の操作を行い、目的とするベーマイト及びアルミナを得た。

【0056】

（実施例 8 及び 9）

反応原料に自己架橋アクリル酸エステル共重合エマルジョン（昭和高分子製；A T－1 1 5）を表 2 に示すような添加量で加えた以外は比較例 1 と同様の操作を行い、目的とするベーマイト及びアルミナを得た。

【0057】

上記の各実施例で得られたベーマイトについて、外径サイズ及びアスペクト比をそれぞれ観察した。その結果を表 2 に示す。ただし、いずれの例においても、得られるアルミナは出発物質であるベーマイトの性状を維持しており、そのベーマイトと同一の形態、外径サイズ及びアスペクト比を示した。

【0058】

【表2】

	反応原料				pH調整剤		ベーマイト及びアルミナ	
	水酸化アルミニウム		添加物		種類	添加量 (モル)	外径サイズ* (μm)	アスペクト比
	平均粒子径 (μm)	添加量 (モル)	種類	添加量 (重量%)				
実施例1	0.5	100	アクリル酸エステル共重合体	5	NaOH	25	6	120
実施例2	0.5	100	アクリル酸エステル共重合体	10	NaOH	25	6	150
実施例3	0.5	100	アクリル酸エステル共重合体	15	NaOH	25	7	350
実施例4	0.5	100	アクリル酸エステル共重合体	50	NaOH	25	6	300
実施例5	0.5	100	アクリル酸エステル共重合体	100	NaOH	25	5	250
実施例6	0.5	100	アクリル酸エステル共重合体	10	NaOH	25	6	120
実施例7	0.5	100	アクリル酸エステル共重合体	15	NaOH	25	6	150
実施例8	0.5	100	アクリル酸エステル共重合体	10	NaOH	25	6	120
実施例9	0.5	100	アクリル酸エステル共重合体	15	NaOH	25	6	150

(実施例10～16)

反応原料を構成する水酸化アルミニウムの平均粒径を各実施例でそれぞれ表3に示す値に設定するとともに、これにアクリル酸エステル特殊共重合エマルジョン（昭和高分子製；AE-710W）を15重量%加え、さらに、各実施例において、pH調整剤としてそれぞれ表3に示すものを使用した。これ以外は比較例1と同様の操作を行い、目的とするベーマイト及びアルミナを得た。そして、各実施例で得られたベーマイトについて、外径サイズ及びアスペクト比をそれぞれ観察した。その結果を表3に示す。ただし、いずれの例においても、得られるアルミナは出発物質であるベーマイトの性状を維持しており、そのベーマイトと同一の形態、外径サイズ及びアスペクト比を示した。

【0059】

【表3】

	反応原料				pH調整剤		ベーマイト及びアルミナ	
	水酸化アルミニウム		添加物		種類	添加量 (モル)	外径サイズ* (μm)	アスペクト比
	平均粒子径 (μm)	添加量 (モル)	種類	添加量 (重量%)				
実施例10	0.5	100	アクリル酸エステル共重合体	15	Ca(OH) ₂	25	6	150
実施例11	0.5	100	アクリル酸エステル共重合体	15	Ba(OH) ₂	25	7	175
実施例12	0.5	100	アクリル酸エステル共重合体	15	Sr(OH) ₂	25	8	200
実施例13	0.5	100	アクリル酸エステル共重合体	15	NaOH	17	5	250
実施例14	2.5	100	アクリル酸エステル共重合体	15	NaOH	17	14	200
実施例15	1.0	100	アクリル酸エステル共重合体	15	NaOH	25	10	200
実施例16	0.5	100	アクリル酸エステル共重合体	15	NaAlO ₂	20	6	120

比較例1～11の結果より、得られたベーマイト及びアルミナは、そのアスペクト比が全て100未満であった。但し、比較例10及び11は、他の比較例よりも高いアスペクト比を示し、アクリル酸エステル共重合体を用いることにより、アスペクト比が高くなることが示された。

【0060】

これに対し、実施例1～16の結果より、反応原料にアクリル酸エステルの共重合体を5重量%以上添加したものは、外径サイズが4～14 μm と比較的大きく、そのアスペクト比は100を超えるものとなった。これにより、アクリル酸エステルの共重合体を適量添加することにより、外径サイズが2.5～15 μm であり、アスペクト比が100～350の板状ペーマイト及び板状アルミナを得られることが示された。

【0061】

なお、本実施形態は、次のように変更して具体化することも可能である。

・ 板状ペーマイト及び板状アルミナを従来公知の方法で表面処理してから樹脂成形物の製造に用いるようにしてもよい。この表面処理の方法としては、インテグラルブレンド法、乾式法、湿式法を挙げることができる。また、シラン系、チタネート系、アルミニウム系、ジルコニウム系、リン酸系、アミノ酸系の表面処理剤を使って表面処理を行ってもよい。

10

【0062】

・ 本発明の板状ペーマイト及び板状アルミナの用途はフィラーに限定されるものでなく、触媒担体、耐熱潤滑材、耐熱材料等に用いてもよい。

さらに、前記実施形態より把握できる技術的思想について以下に記載する。

【0064】

・ 水酸化アルミニウムの添加量に対してpH調整剤の添加量が25モル%以下であることを特徴とする請求項1に記載の六角板状ペーマイトの製造方法。このように構成した場合、pHを8以上に効率良く維持することができる。

20

【0065】

【発明の効果】

以上詳述したように、この発明によれば、次のような効果を奏する。

請求項1に記載の発明によれば、100を超えるような非常に高いアスペクト比を有するとともに、フィラーとして用いたとき、優れたガスバリア性を確実に発揮することができる。

【0066】

請求項1又は請求項2に記載の発明によれば、優れたガスバリア性を有する100を超えるような非常に高いアスペクト比を有する板状ペーマイト及び板状アルミナを効率よく製造することができる。

30

フロントページの続き

- (72)発明者 木戸 健二
岐阜県大垣市赤坂町2093番地 河合石灰工業 株式会社 内
- (72)発明者 満仲 宏文
岐阜県大垣市赤坂町2093番地 河合石灰工業 株式会社 内
- (72)発明者 犬伏 昭嘉
徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化学 株式会社 徳島研究所 内

審査官 安齋 美佐子

- (56)参考文献 特開2001-180930 (JP, A)
特開2002-249315 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
C01F 7/02-7/44
C08K 7/00