



(10) 授权公告号 CN 113544089 B

(45) 授权公告日 2024.06.18

(21) 申请号 202080018958.7

(22) 申请日 2020.02.28

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113544089 A

(43) 申请公布日 2021.10.22

(30) 优先权数据
2019-041281 2019.03.07 JP
2019-228647 2019.12.18 JP(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.09.06(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/008453 2020.02.28(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/179703 JA 2020.09.10(73) 专利权人 日本化学工业株式会社
地址 日本东京都

(72) 发明人 深泽纯也 畠透 加藤拓马

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322
专利代理师 龙淳 崔仁娜(51) Int.Cl.
C01B 25/37 (2006.01)
C01B 25/45 (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01)
C08K 3/24 (2006.01)
C08K 3/32 (2006.01)(56) 对比文件
CN 104347853 A, 2015.02.11
CN 108025915 A, 2018.05.11
JP 2006137635 A, 2006.06.01
US 2015027763 A1, 2015.01.29

审查员 王晖

权利要求书1页 说明书12页 附图3页

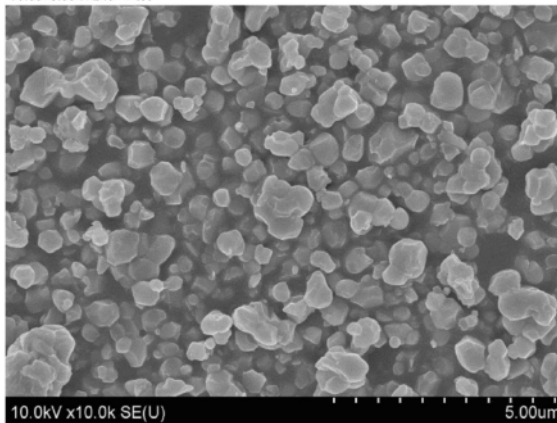
(54) 发明名称

改质磷酸钨酸锆、负热膨胀填料和高分子组合物

(57) 摘要

本发明提供一种改质磷酸钨酸锆,其即使在与水接触时,也能够有效地抑制磷离子的溶出,能够表现作为负热膨胀材料的优异性能,能够分散于树脂等高分子化合物中,能够顺利地制造含有负热膨胀填料的低热膨胀性材料。该改质磷酸钨酸锆中,磷酸钨酸锆颗粒的表面被含有1种或2种以上选自Zn、Si、Al、Ba、Ca、Mg、Ti、V、Sn、Co、Fe和Zr中的元素(M)的无机化合物被覆。上述磷酸钨酸锆颗粒的BET比表面积优选为 $0.1\text{m}^2/\text{g} \sim 50\text{m}^2/\text{g}$ 。

磷酸钨酸锆颗粒试样1



1. 一种改质磷酸钨酸锆,其特征在于:

所述改质磷酸钨酸锆通过磷酸钨酸锆颗粒的表面被无机化合物被覆而形成,所述无机化合物为含有Zn的氧化物和/或氢氧化物,相对于所述颗粒,所述无机化合物的被覆量以无机化合物所含的Zn计为0.1质量%~10质量%,由此使得在将所述改质磷酸钨酸锆1g用85℃的水70mL加热处理1小时,接着冷却至25℃静置24小时时,溶出的磷离子量相对于每1g改质磷酸钨酸锆为100μg以下。

2. 如权利要求1所述的改质磷酸钨酸锆,其特征在于:

所述颗粒的BET比表面积为 $0.1\text{m}^2/\text{g} \sim 50\text{m}^2/\text{g}$ 。

3. 如权利要求1或2所述的改质磷酸钨酸锆,其特征在于:

所述颗粒的平均粒径为 $0.02\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ 。

4. 如权利要求1或2所述的改质磷酸钨酸锆,其特征在于:

所述颗粒还含有副成分元素。

5. 如权利要求1或2所述的改质磷酸钨酸锆,其特征在于:

颗粒表面进一步被偶联剂被覆。

6. 如权利要求5所述的改质磷酸钨酸锆,其特征在于:

所述偶联剂为硅烷系偶联剂或钛酸酯系偶联剂。

7. 一种负热膨胀填料,其特征在于:

包括权利要求1~6中任一项所述的改质磷酸钨酸锆。

8. 一种高分子组合物,其特征在于:

含有权利要求7所述的负热膨胀填料和高分子化合物。

改质磷酸钨酸锆、负热膨胀填料和高分子组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及改质磷酸钨酸锆、使用其的负热膨胀填料和高分子组合物。

背景技术

[0002] 一般而言,物质具有在温度上升时由于热膨胀而导致长度、体积增大的性质。另一方面,已知有具有通过赋予热而体积反而变小的性质的显示负的热膨胀的材料(以下,有时也称为“负热膨胀材料”)。显示负的热膨胀的材料例如与其它材料一起使用,用于抑制由于温度变化导致的材料的热膨胀所引起的体积变化。

[0003] 作为显示负的热膨胀的材料,例如,已知有 β -锂霞石、钨酸锆(ZrW_2O_8)、磷酸钨酸锆($\text{Zr}_2\text{WO}_4(\text{PO}_4)_2$)、 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}(\text{CN})_2$ 、锰氮化物、铋·镍·铁氧化物等。

[0004] 已知磷酸钨酸锆颗粒的线膨胀系数在 $0 \sim 400^\circ\text{C}$ 的温度范围为 $-3.4 \sim -3.0\text{ppm}/^\circ\text{C}$,负热膨胀性大。通过并用该磷酸钨酸锆颗粒和显示正的热膨胀的材料(以下有时也称为“正热膨胀材料”),能够制造低热膨胀的材料(参照专利文献1~3)。另外,还提出有将作为正热膨胀材料的树脂等高分子化合物与负热膨胀材料并用(专利文献4~5)。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2005—35840号公报

[0008] 专利文献2:日本特开2015—10006号公报

[0009] 专利文献3:国际公开第2017/61403号小册子

[0010] 专利文献4:日本特开2015—38197号公报

[0011] 专利文献5:日本特开2016—113608号公报

[0012] 但是,磷酸钨酸锆与水接触时,结构中的磷等以离子形态溶出,存在由此引起的作为负热膨胀材料的性能降低、与树脂等材料混合而形成树脂成型品时电可靠性降低、以及与树脂成型品接触的金属制部件的腐蚀等问题。

发明内容

[0013] 发明要解决的技术问题

[0014] 因此,本发明的目的在于提供一种改质磷酸钨酸锆、使用其的负热膨胀填料和高分子组合物,该改质磷酸钨酸锆能够抑制磷酸钨酸锆中的磷离子向水中的溶出,能够合适地用作在高分子化合物中含有的负热膨胀填料。

[0015] 用于解决技术方案

[0016] 本发明的发明人鉴于上述技术问题反复进行深入研究,结果发现,通过将磷酸钨酸锆颗粒的表面用含有特定元素的无机化合物被覆来进行改质,在与水接触时,也能够有效地抑制磷离子的溶出。还发现通过使改质后的磷酸钨酸锆在树脂等高分子化合物中分散,能够制造含有负热膨胀填料的低热膨胀性材料,从而完成了本发明。

[0017] 即,本发明提供一种改质磷酸钨酸锆,其中,磷酸钨酸锆颗粒的表面被含有1种或2

种以上的元素(M)的无机化合物被覆,该元素(M)选自Zn、Si、Al、Ba、Ca、Mg、Ti、V、Sn、Co、Fe和Zr。

[0018] 另外,本发明提供包括上述改质磷酸钨酸锆的负热膨胀填料。

[0019] 另外,本发明提供含有上述负热膨胀填料和高分子化合物的高分子组合物。

[0020] 发明的效果

[0021] 通过本发明的改质磷酸钨酸锆,即使在与水接触时,也能够有效地抑制磷离子的溶出,能够表现作为负热膨胀材料的优异性能。并且,本发明的改质磷酸钨酸锆能够分散于树脂等高分子化合物中,能够顺利地制造含有负热膨胀填料的低热膨胀性材料。

附图说明

[0022] 图1是表示磷酸钨酸锆颗粒试样1的形状的扫描式电子显微镜像。

[0023] 图2是表示磷酸钨酸锆颗粒试样2的形状的扫描式电子显微镜像。

[0024] 图3是硝酸锌六水合物的TG曲线。

[0025] 图4是柠檬酸锌二水合物的TG曲线。

具体实施方式

[0026] 以下,基于优选的实施方式对本发明进行说明。本发明的改质磷酸钨酸锆(以下,将其也称为“改质ZWP”)中,磷酸钨酸锆颗粒(以下,也称为“ZWP颗粒”)的表面被含有1种或2种以上选自Zn、Si、Al、Ba、Ca、Mg、Ti、V、Sn、Co、Fe和Zr中的元素(M)的无机化合物(以下,有时也将其称为“无机化合物”)被覆。换言之,本发明的改质ZWP由以ZWP颗粒为芯材、在该颗粒的表面形成有由无机化合物形成的层的颗粒构成。以下的说明中,记载为“N1~N2”(N1和N2分别为任意的数字)时,只要没有特别说明,是指“N1以上N2以下”。

[0027] 改质ZWP所含的无机化合物可以遍布ZWP颗粒的表面整体连续地被覆,或者也可以仅被覆该颗粒表面的一部分。在前者的情况下,改质ZWP成为ZWP颗粒的表面全部区域被无机化合物完全被覆、该颗粒的表面不露出的状态。在后者的情况下,改质ZWP的表面由作为基底的磷酸钨酸锆所形成的部位、和由无机化合物形成的部位构成。无机化合物仅被覆ZWP颗粒的表面的一部分时,被覆部位可以连续,也可以以海岛状不连续地被覆,或者也可以是这些的组合。

[0028] 构成本发明的ZWP颗粒的磷酸钨酸锆为下述通式(1)所示的物质。

[0029]
$$\text{Zr}_x(\text{WO}_4)_y(\text{PO}_4)_z \cdots (1)$$

[0030] (式中,x为 $1.7 \leq x \leq 2.3$,优选为 $1.8 \leq x \leq 2.2$;y为 $0.85 \leq y \leq 1.15$,优选为 $0.90 \leq y \leq 1.10$;z为 $1.7 \leq z \leq 2.3$,优选为 $1.8 \leq z \leq 2.2$ 。)

[0031] 本发明中使用的被覆ZWP颗粒的无机化合物是含有1种或2种以上选自Zn、Si、Al、Ba、Ca、Mg、Ti、V、Sn、Co、Fe和Zr中的元素(M)的无机化合物。作为该无机化合物,可以列举含有元素(M)的氧化物、氢氧化物、碳酸盐、硝酸盐、硫酸盐、硅酸盐等,这些无机化合物能够以1种或2种以上使用。这些之中,特别是含有元素(M)的氧化物或氢氧化物不溶于水,从抑制磷离子溶出的效果变高的观点考虑优选。

[0032] 另外,作为上述元素(M),这些之中,优选Zn、Al、Ca、Ba,特别优选含有Zn的无机化合物。这是由于,含有Zn的化合物的被膜有效地抑制ZWP与水分的接触,并且磷离子的吸附

性能也优异,因此,能够利用被膜中的含有Zn的化合物吸附从ZWP溶出的磷离子,从而有效地抑制磷离子从改质ZWP的溶出。

[0033] 无机化合物可以是含有2种以上的元素(M)的复合氧化物、复合氢氧化物或复合盐。

[0034] 本发明的改质ZWP中,相对于ZWP颗粒,上述无机化合物的被覆量(存在量)以无机化合物所含的元素(M)计,优选为0.1质量%~10质量%,更优选为0.3质量%~5.0质量%,进一步优选为0.5质量%~3.0质量%。通过被覆量在这样的范围,能够有效地抑制磷离子从改质ZWP溶出,提高作为负热膨胀材料的性能,在作为负热膨胀填料使用时,在树脂等正热膨胀材料中的分散性变得良好。

[0035] 关于无机化合物的被覆量,在元素(M)为Zn、Si、Al、Ba、Ca、Mg、Ti、V、Sn、Co或Fe的情况下,以这些元素不包含于ZWP颗粒为前提,对用硝酸、盐酸等溶解得到的溶液进行ICP发光分光分析,测定选自Zn、Si、Al、Ba、Ca、Mg、Ti、V、Sn、Co、Fe的元素的量,由此能够求出。ZWP颗粒中所含的副成分元素、和被覆ZWP颗粒的无机元素,能够使用SEM—EDX、EPMA等方法进行区别并定量。

[0036] 从提高对于正热膨胀材料的分散性、填充特性的观点考虑,优选在成为原料的ZWP颗粒中含有上述通式(1)所含的元素P、W、Zr和O以外的元素(以下,也称为“副成分元素”)。

[0037] 作为副成分元素,例如,可以列举Li、Na、K等碱金属元素、Mg、Ca、Sr、Ba等碱土金属元素、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Y、Nb、Mo、Ag、Hf、Ta等过渡金属元素、La、Ce、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Yb等稀土元素、Al、Zn、Ga、Cd、In、Sn、Pb、Bi等过渡金属以外的其它金属元素、B、Si、Ge、Sb、Te等半金属元素、S等非金属元素、F、Cl、Br、I等卤素元素等。这些元素可以在上述颗粒中含有1种或2种以上。这些之中,从进一步提高对于正热膨胀材料的分散性、填充特性的观点考虑,上述颗粒优选含有Mg、Al和V中的至少1种副成分元素。

[0038] 从具有优异的负热膨胀性、并且使向正热膨胀材料的分散性和填充特性优异的观点考虑,ZWP颗粒中的副成分元素的含量相对于ZWP颗粒优选为0.1质量%~3质量%,进一步优选为0.2质量%~2质量%。在含有2种以上副成分元素时,基于副成分元素的合计质量计算副成分元素的含量。另外,改质ZWP中的副成分元素的含量能够设为与上述同样的范围。副成分元素的含量例如能够使用荧光X射线分析装置等测定装置通过粉末压制法、熔融玻璃珠法等的方法测定。

[0039] 改质ZWP的颗粒形状没有特别限定,例如,可以为球状、粒状、板状、鳞片状、晶须状、棒状、纤丝状、具有1或2个以上的棱线的不规则碎石状(以下,将其也称为“破碎状”)、或这些的组合。

[0040] 通过用含有1种或2种以上选自Zn、Si、Al、Ba、Ca、Mg、Ti、V、Sn、Co、Fe和Zr中的元素(M)的无机化合物被覆磷酸钨酸锆颗粒的表面而得到的本发明的改质磷酸钨酸锆,即使在与水接触时,也能够有效地抑制磷以离子形态从磷酸钨酸锆溶出,能够表现作为负热膨胀材料的优异性能。并且,本发明的改质磷酸钨酸锆能够均匀地分散于树脂等高分子化合物,作为其结果,能够顺利地制造低热膨胀性的材料。

[0041] 以下,对本发明的改质ZWP的合适的制造方法进行说明。改质ZWP的制造方法大致分为:使锆源、钨源和磷源反应而得到ZWP颗粒的工序;和使用无机化合物对所得到的ZWP颗粒的表面进行被覆处理的工序。

[0042] 首先,使锆源、钨源和磷源反应而得到ZWP颗粒。本发明中使用的ZWP颗粒的制造方法没有特别限制,例如,可以列举:(i)将磷酸锆、氧化钨和MgO等的反应促进剂用湿式球磨进行混合,对所得到的混合物进行烧制的方法(例如,参照日本特开2005—35840号公报);(ii)将氯化锆等锆源、钨酸铵等钨源和磷酸铵等磷源进行湿式混合,对所得到的混合物进行烧制的方法(例如,参照日本特开2015—10006号公报);(iii)对含有氧化锆、氧化钨和磷酸二氢铵的混合物进行烧制的方法(例如,参照MaterialsResearch Bulletin、44(2009)、p.2045—2049);或(iv)将包含钨化合物、和含有磷与锆的不定形化合物的混合物作为反应前体,对该反应前体进行烧制的方法(例如,参照国际公开第2017/061402号小册子)等。

[0043] 从使得将改质ZWP作为对于正热膨胀材料的填料使用时的操作变得容易的观点考虑,ZWP颗粒的BET比表面积优选为 $0.1\text{m}^2/\text{g} \sim 50\text{m}^2/\text{g}$,进一步优选为 $0.1\text{m}^2/\text{g} \sim 20\text{m}^2/\text{g}$ 。另外,改质ZWP的BET比表面积能够设为与上述相同的范围。BET比表面积利用BET 1点法进行测定,例如能够使用BET比表面积测定装置(Quantachrome Instruments株式会社制、AUTOSORB—1)测定。

[0044] 从同样的观点考虑,ZWP颗粒的平均粒径优选为 $0.02\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$,进一步优选为 $0.5\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$ 。另外,改质ZWP的平均粒径能够设为与上述相同的范围。关于平均粒径,能够使用扫描式电子显微镜观察任意100个颗粒,作为扫描式电子显微镜像中的颗粒的最大长度的算术平均值求出。这里所说的最大长度,是指横断颗粒图像的线段中最长线段的长度。作为观察倍率,优选调整成进入1个视野的颗粒数达到100~200个。

[0045] ZWP颗粒的颗粒形状没有特别限定,例如,可以为球状、粒状、板状、鳞片状、晶须状、棒状、纤丝状、破碎状、或这些的组合。ZWP颗粒可以为造粒颗粒,也可以是未造粒的粉末。

[0046] 从容易以工业上有利的方法控制上述的粒径、比表面积、颗粒形状等诸项特性、并且得到负热膨胀性优异的改质ZWP的观点考虑,优选使用作为ZWP颗粒的制造方法利用上述方法(iv)制造的ZWP颗粒。

[0047] 接着,使用无机化合物对通过上述的方法得到的ZWP颗粒的表面进行被覆处理。本工序能够以湿式法或干式法进行。

[0048] 通过湿式法进行无机化合物的被覆处理时,例如在以所期望的浓度含有上述无机化合物的分散液(也包括溶解液)中含有ZWP颗粒,形成浆料,将该浆料喷雾干燥,或者使对该浆料进行固液分离而得到的固体成分干燥,由此能够得到作为目标的改质ZWP。分散液(也包括溶解液)中的上述无机化合物的含量,以改质ZWP的无机化合物的被覆量达到上述范围的方式适当调整即可。分散液(也包括溶解液)中的上述无机化合物的浓度考虑操作性而适当调整即可。

[0049] 通过干式法进行无机化合物的被覆处理时,例如将ZWP颗粒和固体的上述无机化合物使用亨舍尔混合机、气流式粉碎机等混合装置进行混合,或者将ZWP颗粒和将上述无机化合物用溶剂稀释而得到的稀释液进行混合,然后根据需要进行加热干燥,由此能够得到作为目标的改质ZWP。在干式法中,直接使用ZWP颗粒与上述无机化合物的混合物制造改质ZWP,因此,上述无机化合物的投料量与被覆量大致一致。

[0050] 利用上述干式法或湿式法的被覆处理方法可以是:使用成为无机化合物的前体的含有元素(M)的有机化合物或无机盐,通过后述的加热处理进行加热处理至该有机化合物

或无机盐的分解温度以上,将有机化合物或无机盐转变成氧化物的方法。作为该有机化合物,只要是能够通过加热处理转变成氧化物的化合物即可,没有特别限制,例如可以列举元素(M)的羧酸盐、元素(M)的醇盐等。例如作为羧酸盐的羧酸,可以是一元羧酸和多元羧酸的任一种,可以列举乙酸、柠檬酸、葡萄糖酸、甲酸、乳酸等。作为无机盐,例如可以列举元素(M)的硝酸盐、碳酸盐等。另外,有机化合物和无机盐的使用量,以改质ZWP的无机化合物的被覆量达到上述范围的方式适当调整即可。

[0051] 并且,通过湿式法进行无机化合物的被覆处理时,也可以是:向将ZWP颗粒分散于水而得到的浆料中,添加含有元素(M)的水溶性的无机盐和碱剂来将pH调节成6~10,使含有元素(M)的氢氧化物在ZWP颗粒的颗粒表面析出,从而进行被覆的方法。另外,浆料中的含有元素(M)的水溶性无机盐的含量,以改质ZWP的无机化合物的被覆量达到上述范围的方式适当调整即可。

[0052] 这样制得的本发明的改质ZWP即使在水的存在下也能够抑制磷离子从改质ZWP溶出,能够作为负热膨胀材料合适地使用。关于本发明的改质ZWP,将1g改质ZWP用85℃的水70mL加热处理1小时,接着冷却至25℃静置24小时,此时溶出的磷离子量相对于每1g改质磷酸钨酸锆为100μg以下,优选为70μg以下。磷离子量以如上所述静置24小时而得到的溶出液中所存在的总磷量来测定,例如能够使用ICP发光分光装置进行测定。

[0053] 以湿式法和干式法的任意方法进行被覆处理时,优选在被覆处理后进一步进行加热处理。加热处理的温度优选为250℃~600℃、进一步优选为300℃~450℃,加热处理的时间优选为30分钟以上、进一步优选为1小时~10小时。另外,加热处理时的气氛可以是真空、不活泼气体气氛或大气气氛的任一种。通过实施加热处理,存在于ZWP颗粒表面的上述无机化合物成为致密的结构,进一步抑制在水的存在下磷离子从改质ZWP溶出。作为其结果,能够得到负热膨胀性优异的改质ZWP。

[0054] 成为上述无机化合物的前体的含有元素(M)的有机化合物和元素(M)的无机盐,能够通过该加热处理而转变成元素(M)的氧化物。存在于ZWP颗粒表面的转变得到的元素(M)的氧化物成为致密的结构,进一步抑制在水的存在下磷离子从改质ZWP溶出。作为其结果,能够得到负热膨胀性优异的改质ZWP。

[0055] 进行加热处理时,关于加热处理的温度,在作为含有元素(M)的无机化合物使用氧化物和氢氧化物以外的无机化合物、含有元素(M)的有机化合物的情况下,特别优选为高于这些化合物的分解温度的温度。另外,为含水盐时,分解温度是指成为氧化物的温度。通过以这样的温度进行加热处理,存在于ZWP颗粒表面的被覆层的含有元素(M)的化合物转变成元素(M)的氧化物,随之,存在于ZWP颗粒表面的被覆层成为更致密的结构,更进一步抑制该水存在下磷离子从改质ZWP的溶出。

[0056] 另外,关于本发明的改质ZWP,为了进一步抑制磷离子从ZWP溶出、进一步提高对于高分子化合物的分散性和密合性、以及防止磷离子溶出所引起的树脂成型品的电可靠性的减低和金属制部件的腐蚀,能够对该改质ZWP的颗粒表面用疏水性的化合物进一步进行表面处理。作为该疏水性的化合物,可以列举偶联剂、高级脂肪酸或高级脂肪酸的金属盐等,这些之中,从能够进一步降低磷离子从ZWP溶出、并且进一步提高对于高分子化合物的分散性和密合性的效果也高的方面考虑,优选为偶联剂。

[0057] 并且,出于方便,以下有时也将磷酸钨酸锆颗粒的表面被含有1种或2种以上选自

Zn、Si、Al、Ba、Ca、Mg、Ti、V、Sn、Co、Fe和Zr的元素(M)的无机化合物被覆的改质磷酸钨酸锆称为“改质ZWP(1)”。

[0058] 而且,以下有时将改质ZWP(1)的颗粒表面进一步被偶联剂被覆的物质称为“改质ZWP(2)”。

[0059] 作为改质ZWP(2)所能够使用的偶联剂,可以列举硅烷系偶联剂、铝系偶联剂、钛酸酯系偶联剂和锆酸酯系偶联剂,这些偶联剂能够使用1种或2种以上。

[0060] 作为硅烷系偶联剂,例如可以列举六甲基二硅氮烷等硅氮烷类、三甲基硅烷等含氢硅烷类、三甲基氯硅烷、二甲基二氯硅烷、甲基三氯硅烷、烯丙基二甲基氯硅烷、苄基二甲基氯硅烷等卤硅烷类、甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、异丁基三甲氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、三甲基甲氧基硅烷、羟基丙基三甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、正丁基三甲氧基硅烷、正十六烷基三甲氧基硅烷、正十八烷基三甲氧基硅烷等烷基烷氧基硅烷类、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷等乙烯基烷氧基硅烷类、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷等含有甲基丙烯酰基的烷氧基硅烷类、 γ -(2-氨基乙基)氨基丙基三甲氧基硅烷、 γ -(2-氨基乙基)氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N- β -(N-乙烯基苄基氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷等含有氨基的烷氧基硅烷类、 β -(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷等含有环氧基的烷氧基硅烷类、乙烯基三乙氧基硅烷、 γ -氯丙基三甲氧基硅烷、 γ -巯基丙基三甲氧基硅烷、N- β -(氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、 γ -脲基丙基三乙氧基硅烷、氨基氟硅烷等。

[0061] 作为铝系偶联剂,例如可以列举乙酰乙酸乙酯二异丙氧基铝、乙酰乙酸甲酯二异丙氧基铝、乙酸乙酯二丁氧基铝、乙酰乙酸烷基酯二异丙氧基铝等铝醇盐类、铝单乙酰乙酸酯双(乙酰乙酸乙酯)等铝螯合物类等。

[0062] 作为钛酸酯系偶联剂,可以列举异丙基三异硬脂酰基钛酸酯、异丙基三(十二烷基苯磺酰基)钛酸酯、异丙基三(二辛基焦磷酸氧基)钛酸酯、四异丙基(二辛基亚磷酸氧基)钛酸酯、四辛基双(二-十三烷基亚磷酸氧基)钛酸酯、四(2,2-二烯丙氧基甲基-1-丁基)双(二-十三烷基)亚磷酸氧基钛酸酯、双(二辛基焦磷酸氧基)氧乙酸酯钛酸酯、双(二辛基焦磷酸氧基)亚乙基钛酸酯等烷氧基钛酸酯类等。

[0063] 作为锆酸酯系偶联剂,例如可以列举硬脂酸乙醇锆等锆醇盐类、四乙酰丙酮合锆、 α -羟基羧酸锆等锆螯合化合物、锆皂化物类、乙酸锆等。

[0064] 在本发明中,在这些偶联剂中,从将所得到的改质ZWP(2)作为负热膨胀材料填料使用时对于高分子化合物的分散性和密合性优异、进一步降低磷离子从ZWP溶出的效果高的观点考虑,优选硅烷系偶联剂或钛酸酯系偶联剂。

[0065] 改质ZWP(2)的偶联剂的被覆量相对于改质ZWP(1)优选为0.05~30质量%、进一步优选为0.1~10质量%。通过被覆量在这样的范围,能够有效地抑制锆离子、钨离子和磷离子从改质ZWP溶出,提高作为负热膨胀材料的性能。

[0066] 作为使用偶联剂对改质ZWP(2)的颗粒表面进行被覆处理的方法,能够通过湿式法或干式法进行。

[0067] 通过湿式法进行偶联剂的被覆处理时,例如在以所期望的浓度含有上述偶联剂的分散液(也包括溶解液)中浸渍改质ZWP(1),形成浆料,将该浆料喷雾干燥,或者将该浆料固液分离并使固体成分干燥,使偶联剂水解和缩合。由此,能够得到作为目标的改质ZWP(2)。分散液中的偶联剂的浓度,以改质ZWP(2)的被覆量达到上述范围的方式适当调整即可。

[0068] 通过干式法进行偶联剂的被覆处理时,例如将改质ZWP(1)和偶联剂使用亨舍尔混合机、气流式粉碎机等混合装置进行混合,或者将改质ZWP(1)和将偶联剂用溶剂稀释而得到的稀释液进行混合,然后,根据需要在上述的条件下进行加热干燥,使偶联剂水解和缩合。由此,能够得到作为目标的改质ZWP(2)。在干式法中,直接使用改质ZWP(1)与偶联剂的混合物制造改质ZWP(2),因此,偶联剂的被覆量与从偶联剂的投料量理论地算出的值大致一致。

[0069] 经过以上工序得到的本发明的改质ZWP,能够将其直接以粉末等的干燥状态、或者以将该粉末分散于溶剂中的湿润状态,合适地用作用于制造低热膨胀性材料的负热膨胀填料。

[0070] 本发明的负热膨胀填料由上述改质ZWP构成,通过将该负热膨胀填料和高分子化合物混合,能够制造高分子组合物。该高分子组合物因改质ZWP所具有的高负热膨胀性,成为抑制了热膨胀率的材料。

[0071] 作为本发明的高分子组合物所使用的高分子化合物,没有特别限制,优选为具有正热膨胀性的树脂等。作为这样的树脂,例如可以列举橡胶、聚烯烃树脂、聚环烯烃树脂、聚苯乙烯树脂、ABS树脂、聚丙烯酸酯树脂、聚苯硫醚树脂、酚醛树脂、聚酰胺树脂、聚酰亚胺树脂、环氧树脂、有机硅树脂、聚碳酸酯树脂、聚乙烯树脂、聚丙烯树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂(PET树脂)和聚氯乙烯树脂等。这些能够单独使用或者组合多种使用。

[0072] 高分子组合物中的负热膨胀填料的含量能够根据所使用的高分子化合物的种类、进行制造的材料的使用和目的而适当变更,相对于高分子组合物优选为1体积%~90体积%。同样,高分子组合物中的高分子化合物的含量相对于高分子组合物优选为10体积%~99体积%。

[0073] 高分子组合物中,除了含有负热膨胀填料和高分子化合物以外,还能够含有添加剂。作为添加剂,例如可以列举抗氧化剂、热稳定剂、紫外线吸收剂、润滑剂、脱模剂、包括染料、颜料的着色剂、阻燃剂、交联剂、软化剂、分散剂、固化剂、聚合引发剂、无机填充剂等。添加物的含量相对于高分子组合物优选为10体积%~90体积%。

[0074] 本发明的高分子组合物能够通过公知的方法制造。例如,在作为高分子化合物使用固化性树脂时,可以列举:将负热膨胀填料、固化性树脂(或预聚物)和根据需要的添加物同时混合,形成成型体的方法;预先向1种树脂成分混合负热膨胀填料和根据需要的添加剂,形成混合物,接着,将该混合物与固化性树脂(或预聚物)混合,形成成型体的方法等。

[0075] 并且,在作为高分子化合物使用热塑性树脂时,可以列举:将负热膨胀填料和热塑性树脂用挤压机熔融混合,形成成型体的方法;将以固体状态混合负热膨胀填料和热塑性树脂得到的混合物利用注射成型机制成成型体的方法等。

[0076] 这样制得的本发明的高分子组合物由于作为负热膨胀填料使用的改质ZWP所具有的高负热膨胀性,有效地抑制热膨胀率,成为不易因热而发生变形的材料。并且,由于来自作为负热膨胀填料使用的改质ZWP的离子的溶出少,特别适合用作电子部件的密封材料

等的精密机器的材料。

[0077] 实施例

[0078] 以下,通过实施例对本发明进行说明,但本发明不限于这些实施例。

[0079] <磷酸钨酸锆颗粒(ZWP颗粒)的制备>

[0080] (1.ZWP颗粒试样1)

[0081] 将市售的三氧化钨(WO_3 ;平均粒径 $1.2\mu\text{m}$) 15质量份投入烧杯,再添加纯水84质量份,添加作为分散剂的聚羧酸铵盐1质量份,形成分散液。将该分散液在室温(25°C)下使用Three-One Motor搅拌机搅拌120分钟,制备含有三氧化钨15质量%的浆料。浆料中的固体成分的平均粒径为 $1.2\mu\text{m}$ 。

[0082] 接着,以浆料中的Zr:W:P的摩尔比达到2.00:1.00:2.00的方式,在室温(25°C)下向浆料添加氢氧化锆和85质量%磷酸水溶液,形成反应液。使用该反应液,在室温(25°C)下、在搅拌下反应2小时。对反应结束后的反应液总量在 200°C 、大气下进行24小时干燥,得到反应前体。对所得到的反应前体进行X射线衍射分析的结果,仅观察到三氧化钨的衍射峰。

[0083] 接着,将所得到的反应前体在 950°C 、大气中烧制2小时,作为烧制品得到白色的ZWP颗粒试样1。对所得到的ZWP颗粒试样1进行X射线衍射分析的结果,该试样1为单相的 $\text{Zr}_2(\text{WO}_4)(\text{PO}_4)_2$ 。在表1中示出ZWP颗粒试样1的平均粒径和BET比表面积。并且,进行扫描式电子显微镜观察的结果,所得到的ZWP颗粒试样1的颗粒形状如图1所示为破碎状。

[0084] (2.ZWP颗粒试样2)

[0085] 将市售的三氧化钨(WO_3 ;平均粒径 $1.2\mu\text{m}$) 15质量份投入烧杯,再添加纯水84质量份,形成分散液。将该分散液在室温(25°C)下搅拌120分钟,制备含有三氧化钨15质量%的浆料。浆料中的固体成分的平均粒径为 $1.2\mu\text{m}$ 。

[0086] 接着,以浆料中的Zr:W:P:Mg的摩尔比达到2.00:1.00:2.00:0.1的方式,在室温(25°C)下向浆料添加氢氧化锆、85质量%磷酸水溶液和氢氧化镁,形成反应液。将该反应液升温至 80°C ,搅拌4小时进行反应。然后,向反应结束后的反应液添加作为分散剂的聚羧酸铵盐1质量份,边将其进行搅拌,边将直径0.5mm的锆珠供给到介质搅拌型珠磨(Ashizawa Finetech制、LMZ2),以2000rpm进行15分钟湿式粉碎。湿式粉碎后的反应液中的固体成分的平均粒径为 $0.3\mu\text{m}$ 。

[0087] 接着,将湿式粉碎后的反应液以2.4L/h的供给速度供给到设定成 220°C 的喷雾干燥器中,得到反应前体。对所得到的反应前体进行X射线衍射分析的结果,仅观察到三氧化钨的衍射峰。

[0088] 最后,将所得到的反应前体以 960°C 在大气中烧制2小时,作为烧制品得到白色的ZWP颗粒试样2。对所得到的ZWP颗粒试样2进行X射线衍射分析的结果,该试样2为单相的 $\text{Zr}_2(\text{WO}_4)(\text{PO}_4)_2$ 。在表1中示出ZWP颗粒试样2的平均粒径和BET比表面积。并且,进行扫描式电子显微镜观察的结果,所得到的ZWP颗粒试样2的颗粒形状如图2所示为球状。

[0089] [表1]

[0090]		颗粒形状	平均粒径 (μm)	BET 比表面积 (m^2/g)
	ZWP 颗粒试样 1	破碎状	0.6	3.82
	ZWP 颗粒试样 2	球状	16	0.5

[0091] (实施例1)

[0092] 将50g的ZWP颗粒试样1和使用硝酸锌六水合物制备的40质量%的硝酸锌水溶液3.5g,利用气流式粉碎机(Seishin Enterprise制、A—0喷射磨)进行粉碎混合,形成粉体混合物,将该混合物以400°C在大气气氛中加热处理1小时,得到ZWP颗粒的表面被氧化锌被覆的改质ZWP。该改质ZWP为破碎状的颗粒。气流式粉碎机的条件设为粉体供给速度:3g/分钟、推压:0.6MPa、喷射压:0.6MPa。

[0093] 在图3中示出对所使用的硝酸锌六水合物通过以下方法测得的TG曲线。如图3的TG曲线所示,可知硝酸锌六水合物(分子量297.49)在310°C分解成氧化锌(分子量81.40)。

[0094] 因此,可知存在于ZWP颗粒表面的硝酸锌通过400°C的加热处理转变成氧化锌。

[0095] <TG曲线的测定方法>

[0096] 求出在大气气氛下以10°C/分钟从25°C升温至700°C时的TG曲线。样品量为5.6mg。

[0097] (实施例2)

[0098] 替代40质量%的硝酸锌水溶液3.5g,使用柠檬酸锌二水合物粉末1.63g,将粉体混合物的加热处理的温度设为430°C,除此以外,以与实施例1同样的方法进行,得到ZWP颗粒的表面被氧化锌被覆的改质ZWP。该改质ZWP为破碎状的颗粒。

[0099] 在图4中示出对所使用的柠檬酸锌二水合物通过上述方法测得的TG曲线。如图4的TG曲线所示,可知柠檬酸锌二水合物(分子量610.43)在430°C分解,成为氧化锌(分子量81.40)。

[0100] 因此,可知存在于ZWP颗粒表面的柠檬酸锌二水合物通过430°C的加热处理转变成氧化锌。

[0101] (实施例3)

[0102] 添加50g的ZWP颗粒试样2和柠檬酸锌二水合物粉末1.63g,利用混合机(实验室用混合机:Labo Milser)以20000rpm混合1分钟,形成粉体混合物,•BR>A将该混合物在大气气氛中以430°C加热处理30分钟,得到ZWP颗粒的表面被氧化锌被覆的改质ZWP。该改质ZWP为球状的颗粒。

[0103] (比较例1和2)

[0104] 仅将ZWP颗粒试样1作为比较例1,仅将ZWP颗粒试样2作为比较例2。即,各比较例仅使用ZWP颗粒,该颗粒表面没有被锌化合物被覆。

[0105] <物性的评价>

[0106] (粉体的热膨胀系数的评价)

[0107] 对实施例和比较例中得到的颗粒,利用具备升温功能的XRD装置(Rigaku制Ultima IV),将目标温度设为100°C,从25°C以升温速度20°C/分钟进行升温,在到达目标温度起10分钟后,测定试样对于a轴、b轴、c轴的晶格常数。接着,将目标温度设为200°C、300°C和400°C依次升温,与上述方法同样测定各温度下试样对于a轴、b轴、c轴的晶格常数。将所得到的

晶格体积变化(长方体)进行线换算,求出热膨胀系数(ppm/°C)(参照J.Mat.Sci., (2000) 35、p.2451—2454)。将结果示于表2。

[0108] (溶出P离子量的评价)

[0109] 将实施例和比较例中得到的颗粒1g添加在纯水70mL中形成试验液,将该试验液在85°C加热处理1小时后,冷却至室温(25°C),用纯水将试验液调整成100mL。将该试验液在25°C静置24小时后,将该试验液通过过滤进行固液分离,利用ICP发光分光装置测定滤液中的总P离子量,换算成每1g改质ZWP溶出的总P离子量,将结果示于表2。

[0110] [表2]

[0111]

	ZWP 颗粒	平均粒径 (μm)	BET 比表面积 (m^2/g)	¹⁾ 锌化合物 的被覆量 (质量%)	加热处理 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	粉体的 线膨胀系数 ($\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$)	²⁾ 总 P 离子 溶出量 ($\mu\text{g/g}$)
实施例 1	试样 1	0.6	3.91	1.0	400	-3	10
实施例 2	试样 1	0.6	3.95	1.0	430	-3	50
实施例 3	试样 2	16	0.5	1.0	430	-3	10
比较例 1	试样 1	-	-	-	-	-3	130
比较例 2	试样 2	-	-	-	-	-3	124

[0112] 注) 1) 表示Zn原子换算的被覆量。2) 表示每1g改质ZWP溶出的总P离子量。

[0113] 如表2所示,可知与比较例的颗粒相比,各实施例的改质ZWP具有相同水平的负的热膨胀系数,并且抑制了离子从颗粒的溶出。

[0114] (实施例4~6)

[0115] 将实施例1~3中得到的改质ZWP用作负热膨胀填料,制造高分子组合物。详细而言,使用真空混合机(THINKY制あわとり練太郎ARV-310)以旋转速度2000rpm将5.8g的负热膨胀填料和作为高分子化合物的4.2g的环氧树脂(三菱化学株式会社制jER807、环氧当量160~175)混合,制作30体积%的膏料。

[0116] 接着,在上述膏料中添加固化剂(四国化成制CUREZOL)100 μL ,使用上述真空混合机,以旋转速度1500rpm混合,在150°C历时1小时使其固化,得到目标高分子组合物。利用扫描式电子显微镜像观察所得到的高分子组合物的截面的结果,任一实施例中均确认到作为负热膨胀填料的改质ZWP在高分子组合物中均匀分散。

[0117] (参考例1)

[0118] 替代5.8g的改质ZWP,使用3.3g的球状熔融二氧化硅(平均粒径10 μm 、线膨胀系数 $5 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$)作为负热膨胀填料,制作30体积%的膏料,除此以外,通过与实施例6同样的方法,得到目标高分子组合物。利用扫描式电子显微镜像观察所得到的高分子组合物的截面的结果,确认到球状熔融二氧化硅颗粒在高分子组合物中均匀分散。

[0119] <组合物的热膨胀系数的评价>

[0120] 将实施例和参考例中得到的高分子组合物切出5mm×5mm×10mm的长方体状,作为测定样品。对该测定样品使用热机械分析装置(TMA;NETZSCH公司制、4000SE)以升温速度1°C/分钟测定30°C~120°C的线膨胀系数。将其结果示于表3。

[0121] [表3]

[0122]	负热膨胀填料	线膨胀系数(/°C)
实施例4	实施例1	30×10^{-6}

实施例5	实施例2	30×10^{-6}
实施例6	实施例3	30×10^{-6}
参考例1	熔融二氧化硅	40×10^{-6}

[0123] 如表3所示,可知使用本发明的改质ZWP作为负热膨胀填料得到的各实施例的高分子组合物是线膨胀系数低、不易发生因热引起的变形的材料。

[0124] (实施例7)

[0125] 相对于实施例1得到的改质ZWP(改质ZWP(1)) 50g,添加钛酸酯系偶联剂(异丙基三异硬脂酰基钛酸酯) 0.75g,利用气流式粉碎机(Seishin Enterprise制、A-0喷射磨)粉碎混合,形成粉体混合物,将该混合物以110℃在大气气氛中加热处理4小时,得到改质ZWP颗粒表面被钛酸酯系偶联剂被覆的改质ZWP(2)试样。该改质ZWP(2)试样为破碎状的颗粒。气流式粉碎机的条件设为粉体供给速度:3g/分钟、推压:0.6MPa、喷射压:0.6MPa。

[0126] 并且,与实施例1~3同样,测定从所得到的改质ZWP(2)试样溶出的P离子量。将其结果示于表4。

[0127] (实施例8)

[0128] 相对于实施例1所得到的改质ZWP(改质ZWP(1)) 50g,添加硅烷系偶联剂(3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷) 0.75g,利用气流式粉碎机(Seishin Enterprise制、A-0喷射磨)粉碎混合,形成粉体混合物,将该混合物以110℃在大气气氛中加热处理4小时,得到改质ZWP颗粒表面被硅烷系偶联剂被覆的改质ZWP(2)试样。该改质ZWP(2)试样为破碎状的颗粒。气流式粉碎机的条件设为粉体供给速度:3g/分钟、推压:0.6MPa、喷射压:0.6MPa。

[0129] 并且,与实施例1~3同样,测定从所得到的改质ZWP(2)试样溶出的P离子量。将其结果示于表4。

[0130] [表4]

	改质 ZWP (1)	偶联剂的种类	偶联剂的被覆量 (质量%)	总 P 离子溶出量 (μg/g)
[0131] 实施例 7	实施例 1	钛酸酯系偶联剂	1.5	5
实施例 8	实施例 1	硅烷系偶联剂	1.5	3

[0132] 注) 偶联剂的被覆量以偶联剂相对于改质ZWP(1)的添加量表示。

[0133] 如表4所示,可知进一步进行偶联剂处理后的改质ZWP(2)进一步抑制了离子从颗粒的溶出。

[0134] (实施例9和10)

[0135] 将实施例7和8中得到的改质ZWP(2)试样用作负热膨胀填料,制造高分子组合物。详细而言,使用真空混合机(THINKY制あわとり練太郎ARV-310)以旋转速度2000rpm将5.8g的负热膨胀填料和作为高分子化合物的4.2g的环氧树脂(三菱化学株式会社制jER807、环氧当量160~175)混合,制作30体积%的膏料。

[0136] 接着,在上述膏料中添加固化剂(四国化成制CUREZOL) 100μL,使用上述真空混合机,以旋转速度1500rpm混合,在150℃历时1小时使其固化,得到目标高分子组合物。利用扫描式电子显微镜像观察所得到的高分子组合物的截面的结果,任一实施例中均确认到作为负热膨胀填料的改质ZWP(2)试样在高分子组合物中均匀分散。

[0137] <组合物的热膨胀系数的评价>

[0138] 将实施例9和10中得到的高分子组合物切出 $5\text{mm} \times 5\text{mm} \times 10\text{mm}$ 的长方体状,作为测定样品。对该测定样品使用热机械分析装置(TMA;NETZSCH公司制、4000SE)以升温速度 $1^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 测定 $30^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ 的线膨胀系数。将其结果示于表5。

[0139] [表5]

[0140]		负热膨胀填料	线膨胀系数 ($/^{\circ}\text{C}$)
	实施例9	实施例7	30×10^{-6}
	实施例10	实施例8	30×10^{-6}

[0141] 如表5所示,可知使用本发明的改质ZWP(2)作为负热膨胀填料得到的各实施例的高分子组合物为线膨胀系数低、不易发生因热引起的变形的材料。

磷酸钨酸铅颗粒试样1

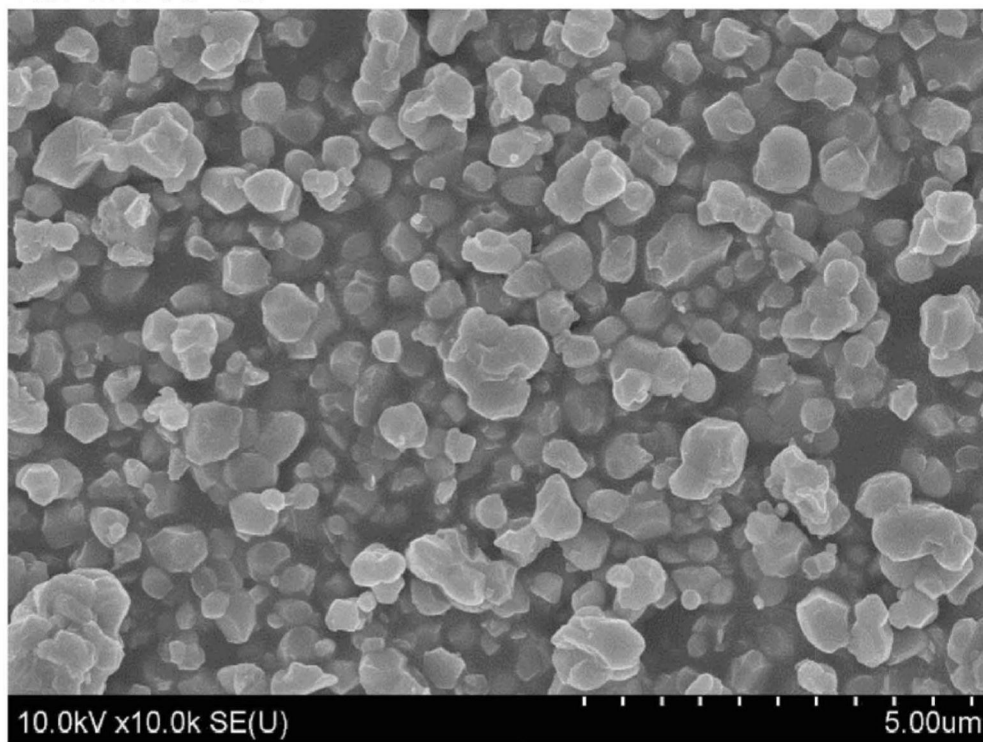


图1

磷酸钨酸锆颗粒试样2

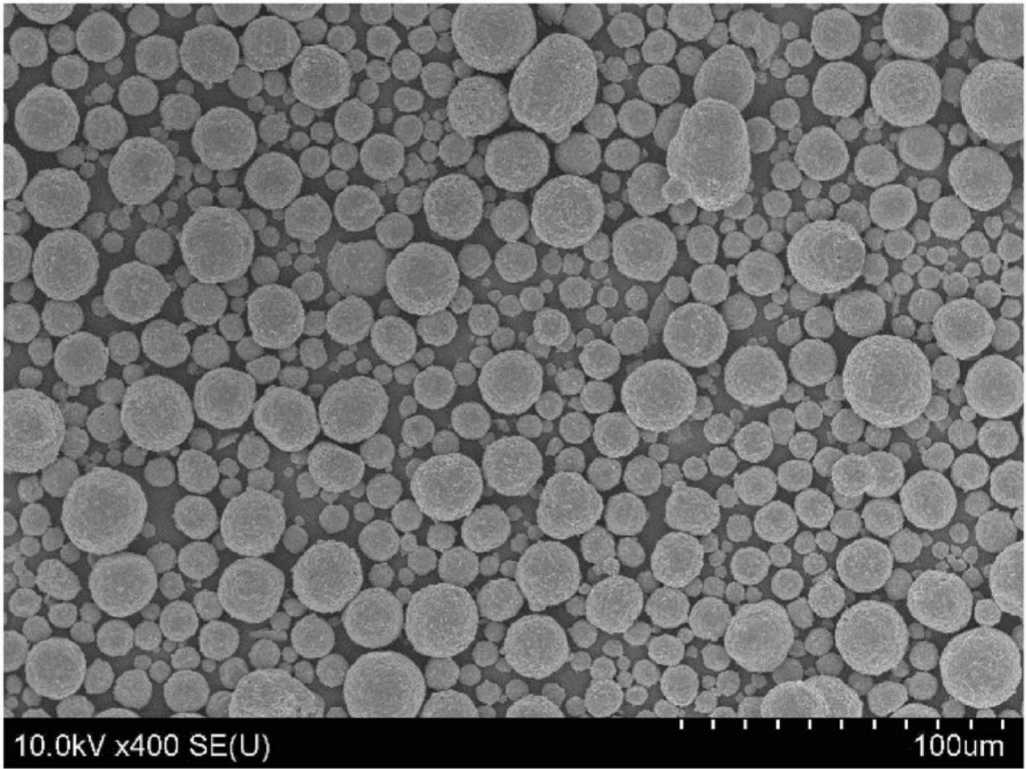


图2

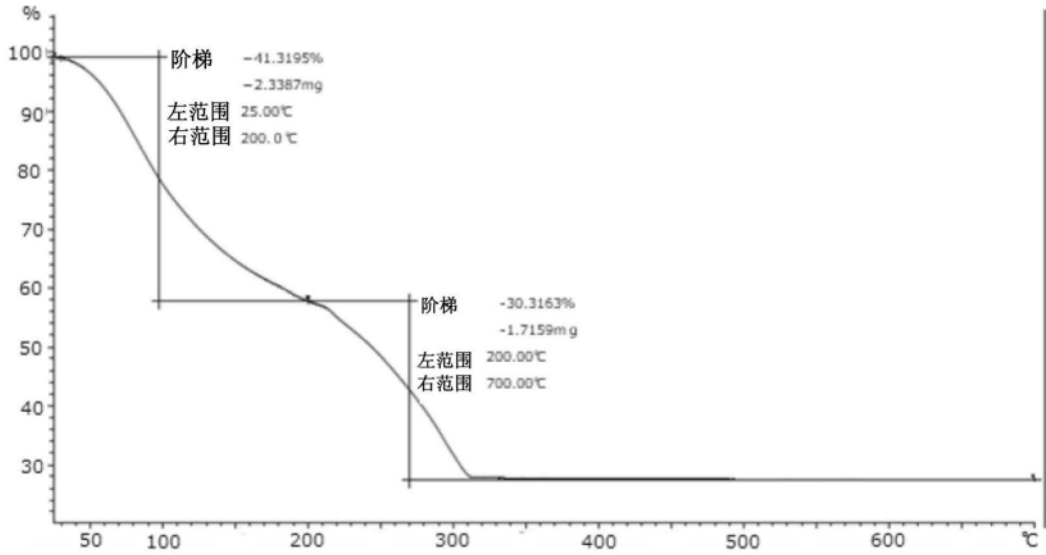


图3

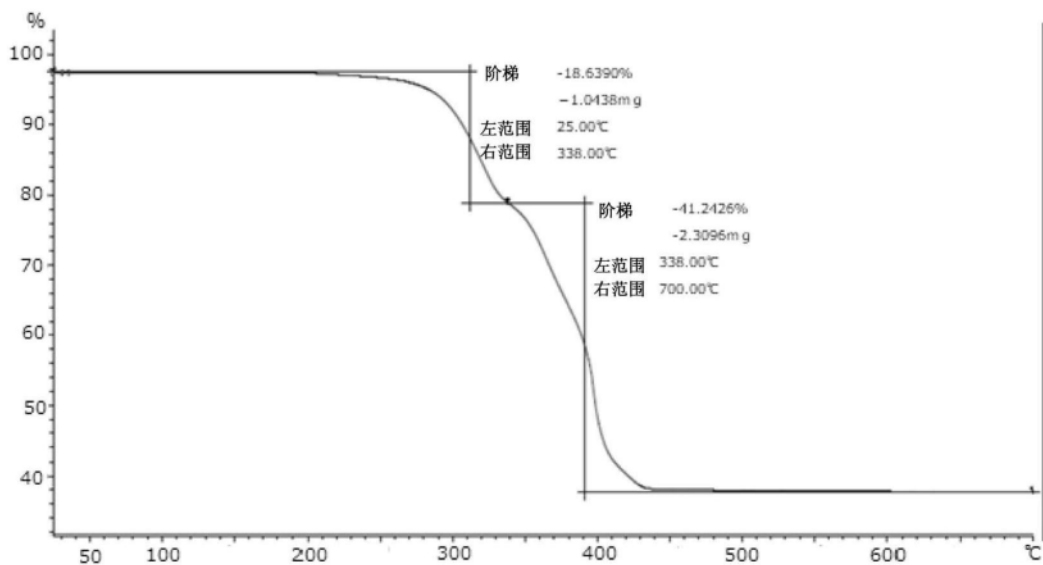


图4