(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年9月20日(20.09.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/169019 A1

(51) 国際特許分類:
C01F 7/00 (2006.01)　*C08K 3/18* (2006.01)
C01G 9/00 (2006.01)　*C08L 101/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2018/010338

(22) 国際出願日：　2018年3月15日(15.03.2018)

(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 2017-053006　2017年3月17日(17.03.2017)　JP
特願 2017-215084　2017年11月7日(07.11.2017)　JP

(71) 出願人：協和化学工業株式会社 (KYOWA CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) [JP/JP]；〒7610113 香川県高松市屋島西町３０５ Kagawa (JP).

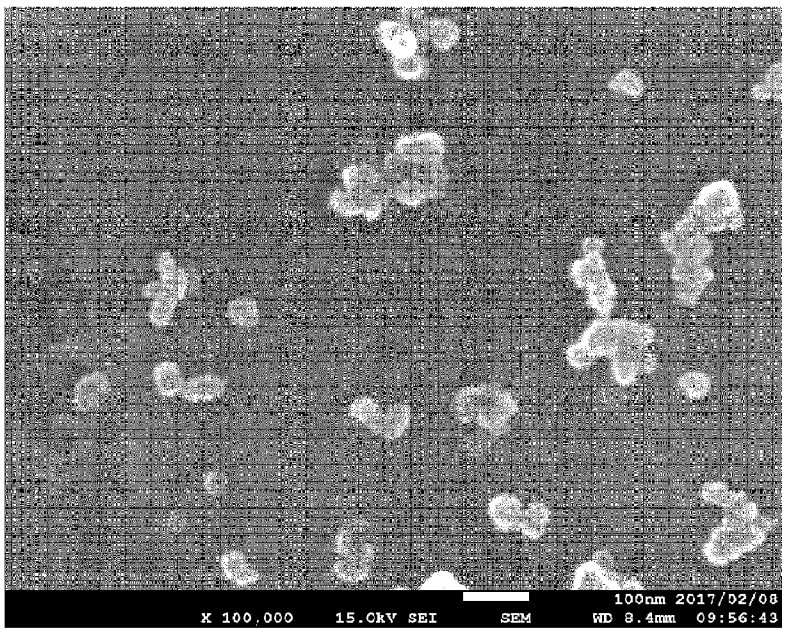
(72) 発明者：森 耕太郎 (MORI Kotaro)；〒7620012 香川県坂出市林田町４２８５ 協和化学工業株式会社研究開発部内 Kagawa (JP). 宮田 茂男 (MIYATA Shigeo)；〒7620012 香川県坂出市林田町４２８５ 協和化学工業株式会社研究開発部内 Kagawa (JP).

(74) 代理人：石渡英房 (ISHIWATARI, Hidefusa)；〒1600017 東京都新宿区左門町９－６ 玉盛ビル１０２ Tokyo (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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,

(54) **Title:** MICROPARTICULATE HYDROTALCITE, METHOD FOR PRODUCING SAME, RESIN COMPOSITION OF SAME, AND SUSPENSION OF SAME

(54) 発明の名称： 微粒子ハイドロタルサイト、その製造方法、その樹脂組成物、及びその懸濁液



(57) **Abstract:** In hydrotalcite having fine primary particles, the present invention addresses the problem of overcoming (1) the occurrence of coagulation of the primary particles during the long-term storage of the hydrotalcite in the form of a suspension and (2) the occurrence of coagulation of the primary particles when the suspension is formed into a powder by dehydration and drying. The problem can be solved by hydrotalcite which is represented by formula (1) and meets requirements (A) to (C). $(M^{2+})_{1-X}(M^{3+})_X(OH)_2(A^{n-})_{X/n}\cdot mH_2O$ (1) (wherein M^{2+} represents a bivalent metal, M^{3+} represents a trivalent metal, A^{n-} represents an n-valent anion, n represents an integer of 1 to 6, $0.17 \leq x \leq 0.36$, and $0 \leq m \leq 10$.) (A) The lattice strain as measured in the <003> direction by an

WO 2018/169019 A1

［続葉有］

CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

X-ray diffraction method is 3 × 10^{-3} or less; (B) the average width of the primary particles as measured by an SEM method is 5 to 200 nm inclusive; and (C) the monodispersity expressed by the formula shown below is 50% or more. Monodispersity (%) = ((average width of primary particles as measured by SEM method)/(average width of secondary particles as measured by a dynamic light scattering method)) × 100.

(57) 要約：１次粒子が微細なハイドロタルサイトにおいて、（１）懸濁液として長期保存した際に１次粒子が凝集すること及び、（２）懸濁液を脱水・乾燥させ粉体とした際に１次粒子が凝集することの克服を課題として、以下の（Ａ）～（Ｃ）を満たす下記式（１）で表されるハイドロタルサイトにより課題の解決をする。$(M^{2+})_{1-X}(M^{3+})_{X}(OH)_{2}(A^{n-})_{X/n}\cdot mH_{2}O$ （１）（式中M^{2+}は２価金属、M^{3+}は３価金属、A^{n-}はｎ価のアニオン、ｎは１～６の整数、０．１７≦ｘ≦０．３６、０≦ｍ≦１０である。）（Ａ）Ｘ線回折法による＜００３＞方向の格子歪が3×10^{-3}以下；（Ｂ）ＳＥＭ法による１次粒子の平均横幅が５ｎｍ以上２００ｎｍ以下；（Ｃ）下記式で表わされる単分散度が５０％以上 単分散度（％）＝（ＳＥＭ法による１次粒子の平均横幅／動的光散乱法による２次粒子の平均横幅）×１００；

明　細　書

発明の名称 ：

微粒子ハイドロタルサイト、その製造方法、その樹脂組成物、及びその懸濁液

技術分野

[0001] 本発明は、従来のハイドロタルサイトとは異なるＸ線回折構造を有し、１次粒子の平均横幅が小さく、かつ１次粒子間の凝集が少ないハイドロタルサイト、その製造方法、その樹脂組成物、及びその懸濁液に関する。

背景技術

[0002] ハイドロタルサイトは、共沈法で合成できる。共沈法で得られるハイドロタルサイトの１次粒子は平均横幅数１０ｎｍの微細な結晶であるが、これらの１次粒子は強く凝集しており、２次粒子は数μｍ～数１０μｍと大きくなってしまうという問題があった。

[0003] そこで、１次粒子の平均横幅が２００ｎｍ以下と小さく、かつ１次粒子間の凝集が少ないハイドロタルサイトの開発が種々行われてきた。しかし、いずれの方法も、反応直後は１次粒子が分散しているが、懸濁液として長期保存した際に１次粒子が徐々に凝集し、沈降してしまうという問題があった。さらに、懸濁液を脱水・乾燥させ粉体とした際に１次粒子が凝集してしまうという問題があった。

[0004] 特許文献１では、共沈反応後に湿式粉砕を行うことで、平均２次粒子径５ｎｍ～１００ｎｍのハイドロタルサイトが得られたとされている。実施例２では、湿式粉砕直後の懸濁液での平均２次粒子径が６２ｎｍであり、懸濁液を１日放置した後の平均２次粒子径が６８ｎｍであったと記載されている。しかし、本発明者らが追試により、反応後の懸濁液を１０日放置した後の平均２次粒子径を測定したところ６００ｎｍとなっており、１次粒子の凝集が生じていた。また、１次粒子の凝集に伴い、２次粒子が沈降するという問題が生じていた。さらに、実施例２の反応直後の懸濁液を脱水し、真空乾燥さ

せ、粉体とした際の平均２次粒子径は４．５μｍであり、ＢＥＴ法比表面積は３．５ｍ^2／ｇと低く、ＳＥＭ観察では１次粒子の凝集が確認された。

[0005] 特許文献２では、反応装置としてマイクロリアクター用い、平均２次粒子径１～１００ｎｍのハイドロタルサイトが得られたとされている。しかし本発明者らが実施例１について追試したところ、反応直後の懸濁液での平均２次粒子径は約３０ｎｍであったが、１０日間放置した後の平均２次粒子径は８００ｎｍであった。さらに、１次粒子の凝集も生じていた。この１次粒子の凝集に伴い、ハイドロタルサイトが沈降するという問題も生じていた。さらに、実施例１の反応直後の懸濁液を脱水し、真空乾燥させたところ、得られた粉体の平均２次粒子径は３．８μｍであり、ＢＥＴ法比表面積は４．２ｍ^2／ｇと低く、ＳＥＭ観察では１次粒子の凝集が確認された。

[0006] 特許文献３では、層間に乳酸を挿入したハイドロタルサイトを合成し、該ハイドロタルサイトを水洗浄、水懸濁、熟成させ、層間剥離をさせることで、コロイド状のハイドロタルサイト分散液を得たとされている。実施例１では、原料に乳酸マグネシウム、乳酸アルミニウム、乳酸、及び苛性ソーダを用い、沈殿して得られた反応物を水洗浄後、水に懸濁させ、数日間静置し、ハイドロタルサイトナノシートを分散質とする半透明なコロイド溶液を得たとされている。しかし、特許文献３において、反応に乳酸を用いる理由は、ハイドロタルサイトの層間剥離を狙ったものであり、本願の目的である１次粒子の分散性の向上及び微粒子化とは異なる。実施例１を追試し、得られたコロイド溶液を脱水し、乾燥後の粉体を分析したところ、ＳＥＭ観察において１次粒子の凝集が確認された。さらに特許文献３には、ハイドロタルサイト粒子の粒子径、結晶歪、分散性及び懸濁安定性に関する言及がなく、本願で保護を求めるハイドロタルサイトの要件を満たすことは窺われない。

[0007] ハイドロタルサイトを懸濁液として使用する場合、長期間保存しても１次粒子が凝集せず、沈降が生じない、懸濁安定性を有するものが求められてきた。さらに、ハイドロタルサイトを粉体として使用する場合も、１次粒子間の凝集がなく、単分散に近いものが求められてきた。しかし、従来の方法で

は、これらの課題を満足するハイドロタルサイトは得られていなかった。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：ＷＯ２０１３／１４７２８４

特許文献2：ＷＯ２０１３／１４７２８５

特許文献3：特開２０１１－１７４０４３

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明の課題は、ハイドロタルサイトの１次粒子径を小さくしたときに生じる従来技術の問題である、（１）懸濁液として長期保存した際に１次粒子が凝集してしまうこと及び、（２）懸濁液を脱水・乾燥させ粉体とした際に１次粒子が凝集してしまうことの克服である。

[0010] 本発明者らは、鋭意研究の結果、この２つの問題の原因は、ハイドロタルサイトの結晶子の格子歪によるものであると突き止めた。従来の方法で作製した１次粒子径が小さいハイドロタルサイトは、格子歪が大きく、Ｘ線回折法における＜００３＞方向の格子歪は最小でも４×１０^{-3}であった。格子歪が大きければ、懸濁液として長期保存した際や、粉体にした際に、１次粒子が凝集しやすくなる。そこで本発明者らは、特定の条件下で反応させ、さらに熟成をさせることで、１次粒子径が小さく、かつ結晶歪が小さいハイドロタルサイトを製造できることを発見し、本発明に至った。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明は、上記課題を克服した、以下の（Ａ）～（Ｃ）を満たす下記式（１）で表されるハイドロタルサイトを提供する。

$$(M^{2+})_{1-X}(M^{3+})_{X}(OH)_{2}(A^{n-})_{X/n}\cdot mH_{2}O \qquad (1)$$

（ただし、式中M^{2+}は２価金属の少なくとも１種以上、M^{3+}は３価金属の少なくとも１種以上、A^{n-}はｎ価のアニオン、ｎは１～６の整数をそれぞれ示し、ｘおよびｍはそれぞれ、０．１７≦ｘ≦０．３６、０≦ｍ≦１０の範囲

にある。）

（Ａ）Ｘ線回折法による＜００３＞方向の格子歪が３×１０$^{-3}$以下；

（Ｂ）ＳＥＭ法による１次粒子の平均横幅が５ｎｍ以上２００ｎｍ以下；

（Ｃ）下記式で表わされる単分散度が５０％以上

単分散度（％）＝（ＳＥＭ法による１次粒子の平均横幅／動的光散乱法による２次粒子の平均横幅）×１００

[0012] 本発明のハイドロタルサイトの製造方法は、以下の４つの工程を含む。

[0013] （１）水溶性複合金属塩水溶液及び、アルカリ金属水酸化物水溶液を調製する原料調製工程。ただし、該水溶性複合金属塩水溶液は、２価金属塩、３価金属塩及び、３価金属と錯体を形成する１価の有機酸及び／又は有機酸塩を含む。

（２）（１）で調整した水溶性複合金属塩水溶液とアルカリ金属水酸化物水溶液を、反応温度０～６０℃、反応ｐＨ８．５～１１．５で連続反応させ、ハイドロタルサイトを含む懸濁液を得る反応工程。

（３）（２）で得られたハイドロタルサイトを含む懸濁液を脱水後、水洗浄を行い、水及び／又は有機溶媒に懸濁させる洗浄工程。

（４）（３）で得られた洗浄後のハイドロタルサイトを含む懸濁液を、０～１００℃で１～６０時間攪拌保持する熟成工程。

[0014] 反応時に３価金属と錯体を形成する１価の有機酸及び／又は有機酸塩を錯形成剤として加え、３価金属の水酸化物としての沈殿ｐＨを高め、２価金属の沈殿ｐＨに近づけることにより、ハイドロタルサイトの格子歪を少なくし、１次粒子の凝集を防ぐことができる。さらに錯形成剤は、その分子の立体障害効果により、反応時のハイドロタルサイトの１次粒子の結晶成長を抑制するという効果も有する。熟成工程において、反応、水洗浄後のハイドロタルサイトを含む懸濁液を、０～１００℃で１～６０時間攪拌保持することで、１次粒子の分散性をさらに高めることができる。

発明の効果

[0015] 本発明のハイドロタルサイトは、塩化ビニル樹脂の熱安定剤、ポリオレフ

ィン重合触媒残渣の中和剤、ハロゲン含有ゴムの受酸剤、農業用フィルムの保温剤等の種々の用途に使用できる。特に、ハイドロタルサイトを含有した懸濁液は液状の制酸剤や熱安定剤として好適に使用できる。本発明のハイドロタルサイトは、従来よりも陰イオン交換能力が大幅に向上しているため、同配合量では従来よりも優れた安定剤、中和剤、受酸剤としての効果を発揮し、少ない配合量で従来と同等の性能を発揮できる。また、樹脂に配合した際、同量の従来のハイドロタルサイトと比較し、透明性が高くなる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明のハイドロタルサイトの１次粒子について、横幅を説明する模式図である。

[図2]本発明のハイドロタルサイトの２次粒子について、横幅を説明する模式図である。

[図3]実施例４のサンプル４のハイドロタルサイトの１０，０００倍のＳＥＭ写真である。

[図4]実施例４のサンプル４のハイドロタルサイトの１００，０００倍のＳＥＭ写真である。

[図5]比較例２のサンプル１５のハイドロタルサイトの１０，０００倍のＳＥＭ写真である。

[図6]比較例２のサンプル１５のハイドロタルサイトの１００，０００倍のＳＥＭ写真である。

[図7]比較例６のサンプル１９のハイドロタルサイトの１０，０００倍のＳＥＭ写真である。

[図8]比較例６のサンプル１９のハイドロタルサイトの１００，０００倍のＳＥＭ写真である。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明について具体的に説明する。

＜ハイドロタルサイト＞

本発明のハイドロタルサイトの、化学式、金属の種類、ｘの範囲（２価金

属と３価金属の存在比）、ｍの範囲、層間アニオンの種類、＜００３＞方向の格子歪、１次粒子の平均横幅、単分散度、ＢＥＴ法比表面積及び表面処理は以下の通りである。

[0018]（化学式）

本発明のハイドロタルサイトは、以下の式（１）で表される。

$(M^{2+})_{1-X}(M^{3+})_{X}(OH)_{2}(A^{n-})_{X/n}\cdot mH_{2}O$ （１）

（ただし、式中M^{2+}は２価金属の少なくとも１種以上、M^{3+}は３価金属の少なくとも１種以上、A^{n-}はｎ価のアニオン、ｎは１～６の整数をそれぞれ示し、ｘおよびｍはそれぞれ、０．１７≦ｘ≦０．３６、０≦ｍ≦１０の範囲にある。）

[0019]（金属の種類）

式（１）で表されるハイドロタルサイトにおいて、M^{2+}は２価金属の少なくとも１種以上、M^{3+}は３価金属の少なくとも１種以上である。好ましい２価金属はＭｇ及びＺｎからなる群より選ばれる１種以上であり、好ましい３価金属はＡｌである。これは、生体への安全性が高く、かつ粒子が白色で用途が広いためである。

[0020]（ｘの範囲）

式（１）で表されるハイドロタルサイトにおいて、ｘの範囲は０．１７≦ｘ≦０．３６であり、好ましくは０．１９≦ｘ≦０．３４である。ｘが０．３６を超えるとベーマイトが副生し、逆に０．１７より小さくなると水酸化マグネシウムが副生し、いずれも樹脂に配合した際に透明性低下の原因となる。

[0021]（ｍの範囲）

式（１）で表されるハイドロタルサイトにおいて、ｍの範囲は０≦ｍ≦１０であり、好ましくは０≦ｍ≦６である。

[0022] ハイドロタルサイトは昇温していくと約１８０～２３０℃付近で結晶水の脱離を起こす。そのため、ハイドロタルサイトを合成樹脂に配合する用途において、混錬や架橋等の処理温度が２００℃以上となる場合には、ｍの範囲

が０≦ｍ≦０．０５であることが好ましい。なぜなら、ｍをこの範囲にすれば、結晶水の脱離による樹脂の発泡、シルバーストリークなどの問題を防ぐことができるからである。

[0023]（層間アニオンの種類）

式（１）で表されるハイドロタルサイトにおいて、A^{n-}はｎ価のアニオン、ｎは１～６の整数をそれぞれ示し、好ましいA^{n-}はCO_3^{2-}及びClO_4^-から選ばれる１種以上である。

[0024]（＜００３＞方向の格子歪）

本発明のハイドロタルサイトにおいて、Ｘ線回折法における＜００３＞方向の格子歪は3×10^{-3}以下であり、好ましくは2.5×10^{-3}以下、さらに好ましくは2×10^{-3}以下である。＜００３＞方向の格子歪が3×10^{-3}より大きければ、粉体にした際や、懸濁液として長期保存した際に、１次粒子が凝集しやすくなる。

[0025]（１次粒子の定義）

１次粒子とは、幾何学的にこれ以上分割できない明確な境界を持った粒子である。図１は、本発明で用いた１次粒子の横幅（W_1）を説明する模式図である。図１に示すように、１次粒子の横幅W_1を規定する。すなわち、１次粒子が六角板状の板面としたときの粒子の長径が「１次粒子の横幅W_1」である。

[0026]（２次粒子の定義）

２次粒子とは、１次粒子が複数個集まり、凝集体となった粒子である。図２は、本発明で用いた２次粒子と２次粒子の横幅（W_2）を説明する模式図である。図２に示すように、２次粒子の横幅W_2を規定する。すなわち、２次粒子が球体に包まれると考えたときの球体の直径が「２次粒子の横幅W_2」である。

[0027]（１次粒子の平均横幅）

本発明のハイドロタルサイトにおいて、ＳＥＭ法による１次粒子の平均横幅は５ｎｍ以上２００ｎｍ以下であり、好ましくは５ｎｍ以上１５０ｎｍ以

下、さらに好ましくは５ｎｍ以上１００ｎｍ以下、さらに好ましくは５ｎｍ以上８０ｎｍ以下、さらに好ましくは５ｎｍ以上６０ｎｍ以下、最も好ましくは５ｎｍ以上５０ｎｍ以下である。１次粒子の平均横幅は、ＳＥＭ法によりＳＥＭ写真中の任意の１００個の結晶の横幅の測定値の算術平均から求める。１次粒子の横幅は、原理上レーザー回折法では測定することができない。したがって、ＳＥＭ法により目視で確認する。

[0028]（単分散度）

本発明のハイドロタルサイトにおいて、下記式で表わされる単分散度は５０％以上であり、好ましくは８０％以上である。２次粒子の横幅は、動的光散乱法により測定する。ＳＥＭ法では、２次粒子の横幅を正確に測定することが困難なためである。

単分散度（％）＝（ＳＥＭ法よる１次粒子の平均横幅／動的光散乱法による２次粒子の平均横幅）×１００

[0029]（ＢＥＴ法比表面積）

本発明のハイドロタルサイトにおいて、ＢＥＴ法比表面積は２０～６００ｍ^2／ｇであり、好ましくは３０～５００ｍ^2／ｇ、さらに好ましくは４０～４００ｍ^2／ｇである。ＢＥＴ法比表面積が２０ｍ^2／ｇ未満では、粉体状態の１次粒子の分散が十分ではない。６００ｍ^2／ｇを超えれば、粉体の嵩が高くなり、合成樹脂と混錬する場合などにおけるハンドリング性が悪くなる。

[0030]（表面処理）

本発明のハイドロタルサイトにおいて、樹脂中での分散性を改善するため、粒子を表面処理することが望ましい。表面処理剤としては、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、リン酸エステル類処理剤、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミニウムカップリング剤、シリコーン系処理剤、ケイ酸及び水ガラス等を例示することができるが、この限りではない。特に好ましい表面処理剤は、オレイン酸、ステアリン酸、オクタン酸及びオクチル酸からなる群より選ばれる１種以上である。表面処理剤の量は、ハイドロタルサイトの重量に対して、０．０１～２０重量％、好ま

しくは０．１～１５重量％である。

[0031] ＜樹脂組成物＞

本発明の樹脂組成物は、１００重量部の樹脂に対して、０．１～２５０重量部の本発明のハイドロタルサイトを含有する。ハイドロタルサイトの配合量は、より好ましくは１００重量部の樹脂に対して１～２００重量部である。

[0032] 樹脂と本発明のハイドロタルサイトとの混合、混練方法には特別の制約はないが、両者を均一に混合できる方法が好ましい。例えば、１軸又は２軸押出機、ロール、バンバリーミキサー等により混合、混練される。成形方法にも特別の制約はなく、樹脂及びゴムの種類、所望成形品の種類等に応じて、公知の成形手段を任意に採用できる。例えば射出成形、押出成形、ブロー成形、プレス成形、回転成形カレンダー成形、シートフォーミング成形、トランスファー成形、積層成形、真空成形等である。

[0033] 本発明で用いる樹脂とは、樹脂及び又はゴムを意味し、例えば、ポリ塩化ビニル、ポリ臭化ビニル、ポリフツ化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、臭素化ポリエチレン、塩化ゴム、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル－エチレン共重合体、塩化ビニル－プロピレン共重合体、塩化ビニル－スチレン共重合体、塩化ビニル－イソブチレン共重合体、塩化ビニル－塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル－スチレン－アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル－ブタジエン共重合体、塩化ビニル－塩素化プロピレン共重合体、塩化ビニル－塩化ビニリデン－酢酸ビニル三元共重合体、塩化ビニル－マレイン酸エステル共重合体、塩化ビニル－メタクリル酸共重合体、塩化ビニル－メタクリル酸エステル共重合体、塩化ビニル－アクリロニトリル共重合体、内部可塑化ポリ塩化ビニル等の含ハロゲン樹脂が挙げられる。また、ポリエチレン、エチレンと他のα－オレフィンとの共重合体、エチレンと酢酸ビニルとの共重合体、エチレンとアクリル酸エーテルとの共重合体、エチレンとアクリル酸メチルとの共重合体、ポリプロピレン、プロピレンと他のα－オレフィンとの共重合体、ポリブ

テン－１、ポリ４－メチルペンテン－１、ポリスチレン、スチレンとアクリロニトリルとの共重合体、エチレンとプロピレンジエンゴムとの共重合体、エチレンとブタジエンとの共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリ乳酸、ポリビニルアルコール、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリウレタン、ポリエステル、ポリエーテル、ポリアミド、ＡＢＳ、ポリカーボネート、ポリフェニレンサルファイド等の熱可塑性樹脂が挙げられる。さらに、フェノール樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂等の熱硬化性樹脂が挙げられる。また、ＥＰＤＭ、ＳＢＲ、ＮＢＲ、ブチルゴム、クロロプレンゴム、イソプレンゴム、クロロスルホン化ポリエチレンゴム、シリコンゴム、フッ素ゴム、塩素化ブチルゴム、臭素化ブチルゴム、エピクロルヒドリンゴム等が挙げられる。

[0034] 本発明の樹脂組成物は、ハイドロタルサイト以外に、他の添加剤、例えば酸化防止剤、タルク等の補強剤、紫外線吸収剤、滑剤、微粒シリカ等の艶消し剤、カーボンブラック等の顔料、臭素系難燃剤やリン酸エステル系難燃剤等の難燃剤を適宜選択して配合することができる。また、スズ酸亜鉛、スズ酸アルカリ金属塩、炭素粉末等の難燃助剤、炭酸カルシウム等の充填剤を適宜選択して配合することができる。これら添加剤の好ましい配合量は、樹脂１００重量部に対し、０．０１～５重量部の酸化防止剤、０．１～５０重量部の補強剤、０．０１～５重量部の紫外線吸収剤、０．１～５重量部の滑剤、０．０１～５重量部の艶消し剤、０．０１～５重量部の顔料、０．１～５０重量部の難燃剤、０．０１～１０重量部の難燃助剤、１～５０重量部の充填剤である。

[0035] ＜成形体＞

本発明は、上記樹脂組成物よりなる成形体を包含する。

[0036] ＜懸濁液＞

本発明の懸濁液は、溶媒が水及び／又は有機溶媒であり、ハイドロタルサイトの濃度は０．１～３００ｇ／Ｌである。ハイドロタルサイトの濃度は、好ましくは０．５～２５０ｇ／Ｌ、より好ましくは１～２００ｇ／Ｌである

。

[0037] 本発明で用いる有機溶媒として、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、ノルマルヘキサン、イソヘキサン、ノルマルヘプタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、メタノール、エタノール、ノルマルプロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ノルマルブタノール、イソブタノール、オクタノール、モノエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、酢酸エチル、酢酸ブチル、イソ酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸メチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、メチルエチルケトン、アセトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン、ダイアセトンアルコール、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、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、イソプロピルエーテル、ジクロロメタン、トリクレン、パークレン、テトラヒドロフラン、Ｎ,Ｎ－ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、ガンマブチルラクトン、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジイソノニル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ジブチル、アジピン酸ジオクチル、アジピン酸ジイソノニル、トリメリット酸トリオクチル、リン酸トリクレシル、アセチルクエン酸トリブチル、エポキシ化大豆油、エポキシ化亜麻仁油、セバシン酸エステル、アゼライン酸エステル、マレイン酸エステル、安息香酸エステル等が挙げられるが、この限りではない。

[0038] ＜ハイドロタルサイトの製造方法＞

本発明のハイドロタルサイトの製造方法は、以下の４つの工程を含む。

[0039] （１）水溶性複合金属塩水溶液及び、アルカリ金属水酸化物水溶液を調製する原料調製工程。ただし、該水溶性複合金属塩水溶液は、２価金属塩、３価金属塩及び、３価金属と錯体を形成する１価の有機酸及び／又は有機酸塩を

含む。

（２）（１）で調整した水溶性複合金属塩水溶液とアルカリ金属水酸化物水溶液を、反応温度０～６０℃、反応ｐＨ８．５～１１．５で連続反応させ、ハイドロタルサイトを含む懸濁液を得る反応工程。

（３）（２）で得られたハイドロタルサイトを含む懸濁液を脱水後、水洗浄を行い、水及び／又は有機溶媒に懸濁させる洗浄工程。

（４）（３）で得られた洗浄後のハイドロタルサイトを含む懸濁液を、０～１００℃で１～６０時間攪拌保持する熟成工程。

[0040]（原料調製工程）

本発明のハイドロタルサイトの原料は、２価金属塩、３価金属塩、３価金属と錯体を形成する１価の有機酸及び／又は有機酸塩及び、アルカリ金属水酸化物塩である。２価金属塩としては、水溶性の２価金属塩、例えば塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、硝酸マグネシウム、酢酸マグネシウム、塩化亜鉛、臭化亜鉛、硝酸亜鉛、酢酸亜鉛等が挙げられるが、この限りではない。１次粒子の凝集を防ぐため、好ましくは、１価のアニオンを含む２価金属塩が用いられる。２種以上の２価の金属塩を組み合わせることもできる。好ましくは、塩化マグネシウム及び／又は塩化亜鉛が用いられる。３価金属塩としては、水溶性の３価金属塩、例えば塩化アルミニウム、臭化アルミニウム、硝酸アルミニウム、酢酸アルミニウムが挙げられるが、この限りではない。１次粒子の凝集を防ぐため、好ましくは１価のアニオンを含む３価の金属塩が用いられる。２種以上の３価の金属塩を組み合わせることもできる。好ましくは塩化アルミニウムが用いられる。

[0041] 一般に、３価金属イオンの水酸化物としての沈殿ｐＨは、２価金属の沈殿ｐＨに比べて低い。そのため、ｐＨ調整剤によって反応時のｐＨを一定に保っても、３価イオンが先に水酸化物として沈殿してしまう。２価金属と３価金属の沈殿ｐＨの差から、結晶歪が生まれ、ハイドロタルサイト１次粒子の凝集が生じる。

[0042] そこで、１価の有機酸及び／又は有機酸塩を錯形成剤として用い、３価金

属と錯体を組ませることで、３価金属イオンの水酸化物としての沈殿ｐＨを高め、２価金属の沈殿ｐＨに近づけることで、結晶歪の少ないハイドロタルサイトを得ることができる。錯形成剤は、その分子の立体障害効果により、ハイドロタルサイトの１次粒子の結晶成長を抑制するという効果も有する。３価金属と錯体を形成する１価の有機酸及び／又は有機酸塩としては、例えば、乳酸、乳酸ナトリウム、ギ酸、ギ酸ナトリウム、酢酸、酢酸ナトリウム、プロピオン酸及びプロピオン酸ナトリウムが挙げられるが、この限りではない。２種以上の有機酸及び有機酸塩を組み合わせることもできる。好ましくは、乳酸、乳酸ナトリウム、酢酸及び酢酸ナトリウムが用いられる。アルカリ金属水酸化物塩としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが挙げられるが、この限りではない。

[0043] ２価金属塩、３価金属塩及び、３価金属と錯体を形成する１価の有機酸及び／又は有機酸塩を水溶媒に溶解させ、水溶性複合金属塩水溶液を作製する。水溶性複合金属塩水溶液中の、２価金属の濃度は０．０１～２ｍｏｌ／Ｌであり、好ましくは０．１～１．５ｍｏｌ／Ｌである。３価金属の濃度は０．０１～２ｍｏｌ／Ｌであり、好ましくは０．１～１．５ｍｏｌ／Ｌである。アルカリ金属水酸化物の濃度は０．０１～４ｍｏｌ／Ｌであり、好ましくは０．１～２ｍｏｌ／Ｌである。２価金属、３価金属の比率は、１．７８≦M^{2+}／M^{3+}≦４．８８であり、好ましくは１．９４≦M^{2+}／M^{3+}≦４．２６である。３価金属と錯体を形成する１価の有機酸及び／又は有機酸塩の添加量は、３価金属に対し、０．１～２．２当量であり、好ましくは０．３～２当量である。０．１当量未満では、ハイドロタルサイトの１次粒子が２００ｎｍ以上になってしまうため好ましくない。２．２当量より多いと、ハイドロタルサイトの層間に錯形成剤由来の陰イオンが入り、膨潤作用により懸濁液がゲル化してしまうため好ましくない。

[0044] （反応工程）

本発明のハイドロタルサイトは、連続反応で作製することができる。バッチ反応に比べ溶液中でのイオン濃度とｐＨを均一に保つことできるため、格

子歪の少ないハイドロタルサイトが作製でき、かつバッチ反応に比べて製造効率が良い。

[0045] 反応時の濃度は、ハイドロタルサイト換算で０．１～３００ｇ／Ｌであり、好ましくは０．５～２５０ｇ／Ｌ、さらに好ましくは１～２００ｇ／Ｌである。反応時の濃度が０．１ｇ／Ｌより低い場合は生産性が低く、３００ｇ／Ｌより高い場合は１次粒子が凝集するため好ましくない。反応時の温度は、０～６０℃であり、好ましくは１０～５０℃、さらに好ましくは２０～４０℃である。反応時の温度が０℃より低い場合は懸濁液が凍ってしまうため好ましくなく、６０℃より高い場合は１次粒子が２００ｎｍ以上になってしまうため好ましくない。反応時のｐＨは、８．５～１１．５であり、好ましくは８．８～１１．０、さらに好ましくは９．１～１０．５である。反応時のｐＨが８．５より低い場合は、ハイドロタルサイトの格子歪が大きくなり、単分散度が下がるので好ましくなく、１１．５より高い場合は熟成後のハイドロタルサイトの１次粒子が２００ｎｍ以上となるので好ましくない。

[0046] （洗浄工程）

反応工程で作製したハイドロタルサイトを含む懸濁液を、脱水した後、ハイドロタルサイトの２０～３０倍の重量の脱イオン水で水洗浄し、水及び／又は有機溶媒に再懸濁させる。この工程を経ることによって、ナトリウム等の塩類を取り除き、熟成工程の際の１次粒子の凝集を防ぐことができる。

[0047] 洗浄工程内で、脱水後、水洗浄の前に任意のアニオンでイオン交換を行うことができる。イオン交換の方法は２つある。１つ目は、反応後のハイドロタルサイトを含む懸濁液を脱水し、ケーキにした後、水及び／又はアルコールに分散させ、アニオン含有水溶液を添加し、撹拌保持する方法である。このとき、アニオンの当量は、ハイドロタルサイトに対して１～５当量、より好ましくは１．５～３当量である。撹拌保持の温度は、好ましくは３０～９０℃、より好ましくは５０～８０℃である。ハイドロタルサイトの濃度は、ハイドロタルサイト換算で、好ましくは０．１～３００ｇ／Ｌ、より好ましくは０．５～２５０ｇ／Ｌ、さらに好ましくは１～２００ｇ／Ｌである。

[0048] ２つ目のイオン交換の方法は、反応後のハイドロタルサイトを含む懸濁液を脱水し、ケーキにした後、アニオン含有水溶液を直接添加する方法である。このとき、アニオンの添加量は、ハイドロタルサイトに対して１～５当量、好ましくは１．５～３当量である。

[0049] （熟成工程）

洗浄工程で作製したハイドロタルサイトを含んだ懸濁液を、１～６０時間、０～１００℃で、攪拌保持する。この工程を経ることにより、１次粒子の凝集を緩和し、１次粒子が十分に分散した懸濁液を得ることができる。熟成時間が１時間未満では、１次粒子の凝集を緩和するための時間として十分ではない。６０時間より長く熟成しても、凝集状態に変化がないため意味をなさない。好ましい熟成時間は２～３０時間であり、さらに好ましくは４～２４時間である。熟成温度が１００℃より高ければ、１次粒子が２００ｎｍを超えてしまうため好ましくない。熟成温度が０℃未満では、懸濁液が凍ってしまうため好ましくない。好ましい熟成温度は２０～９０℃であり、さらに好ましくは４０～８０℃である。熟成時の濃度はハイドロタルサイト換算で０．１～３００ｇ／Ｌであり、好ましくは０．５～２５０ｇ／Ｌ、さらに好ましくは１～２００ｇ／Ｌである。熟成時の濃度が０．１ｇ／Ｌより低い場合は生産性が低く、３００ｇ／Ｌより高い場合は１次粒子が凝集するため好ましくない。

[0050] （表面処理工程）

熟成工程後、ハイドロタルサイト粒子を表面処理することで、懸濁液及び、樹脂に添加、混練、分散する場合の、樹脂中での１次粒子の凝集を防止できる。表面処理は、湿式法又は乾式法を用いることができる。処理の均一性を考慮した場合、湿式法が好適に用いられる。熟成工程後の懸濁液を温調し、撹拌下に溶解させた表面処理剤を添加する。表面処理時の温度は表面処理剤が溶解する温度に適宜調整する。

[0051] 表面処理剤としては、例えばアニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、リン酸エステル系処理剤、シランカップリング剤、チタネートカップリ

ング剤、アルミニウムカップリング剤、シリコーン系処理剤、ケイ酸ナトリウム等から選ばれる少なくとも１種を用いることができる。特に好ましい表面処理剤は、オレイン酸、ステアリン酸、オクタン酸及びオクチル酸からなる群より選ばれる１種以上である。表面処理剤の量は、ハイドロタルサイトの重量に対して、０．０１～２０重量%、好ましくは０．１～１５重量%である。

[0052] （懸濁・乾燥工程）

表面処理後の懸濁液を脱水し、固形分に対して２０～３０倍の重量の脱イオン水にて水洗浄をする。

[0053] ハイドロタルサイトを懸濁液とする場合は、水及び／又は有機溶媒に対し、水洗浄後のハイドロタルサイトを懸濁させる。ハイドロタルサイトの濃度は０．１～３００ｇ／Ｌであり、好ましくは０．５～２５０ｇ／Ｌ、より好ましくは１～２００ｇ／Ｌである。懸濁方法は、溶媒に対して粒子を均一に懸濁できるものであれば、特に制約はない。有機溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、ノルマルヘキサン、イソヘキサン、ノルマルヘプタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、メタノール、エタノール、ノルマルプロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ノルマルブタノール、イソブタノール、オクタノール、モノエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、酢酸エチル、酢酸ブチル、イソ酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸メチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、メチルエチルケトン、アセトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン、ダイアセトンアルコール、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、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、イソプロピルエーテル、ジクロロメタン、トリクレン、パークレン、テトラヒドロフラン

、Ｎ,Ｎ－ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、ガンマブチルラクトン、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジイソノニル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ジブチル、アジピン酸ジオクチル、アジピン酸ジイソノニル、トリメリット酸トリオクチル、リン酸トリクレシル、アセチルクエン酸トリブチル、エポキシ化大豆油、エポキシ化亜麻仁油、セバシン酸エステル、アゼライン酸エステル、マレイン酸エステル、安息香酸エステル等が挙げられるが、この限りではない。

[0054] ハイドロタルサイトを粉末状とする場合は、水洗浄後、乾燥させ、本発明のハイドロタルサイトを得る。乾燥方法は、熱風乾燥、真空乾燥等を用いることができるが、特に制限されるものではない。水を媒介とした１次粒子間の凝集を防ぐため、好ましくは真空乾燥が用いられる。

[0055] 本発明のハイドロタルサイトにおいて、ｍの範囲を０≦ｍ≦０．０５とする場合、乾燥温度は１２０～３５０℃で、保持時間は１～２４時間が好ましい。この処理により、ハイドロタルサイトの結晶水を取り除き、ｍの範囲を０≦ｍ≦０．０５とすることができる。好ましい乾燥温度は１３０～３４０℃、より好ましくは１４０～３３０℃である。好ましい乾燥時間は１．５～２２時間であり、より好ましくは２～２０時間である。

[0056] 以下実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。実施例において、各物性は以下の方法で測定した。

[0057] （ａ）＜００３＞方向の結晶歪

次の関係式により、横軸に（ｓｉｎθ／λ）、縦軸に（βｃｏｓθ／λ）をプロットし、切片の逆数から結晶粒子径（ｇ）と、勾配に（１／２）を乗じて結晶歪（η）を求める。

（βｃｏｓθ／λ）＝（１／ｇ）＋２η×（ｓｉｎθ／λ）

（ただし、λは使用したＸ線の波長を表し、Ｃｕ－Ｋα線で１．５４２Åである。θはブラッグ角、βは真の半値幅（単位：ラジアン）を表す。）

上記βは以下の方法により求める。

Ｘ線回折装置（Ｅｍｐｙｒｅａｎ、パナリティカル製）を用い、（００３）面と（００６）面の回折プロファイルを、Ｘ線源として４５ＫＶ、４０ｍＡの条件で発生させたＣｕ－Ｋα線を用いて測定する。測定条件はゴニオスピードで１０°／ｍｉｎ、スリット幅を、ダイバージェンススリット、レシービングスリット、スキャタリングスリットの順で、（００３）面については、１°－０．３ｍｍ－１°、（００６）面については２°－０．３ｍｍ－２°の条件で測定する。得られたプロファイルにつき、バックグラウンドから回折ピークまでの高さの（１／２）における幅（B_0）を測定する。２θに対する$K_{\alpha 1}$、$K_{\alpha 2}$のスプリット幅（δ）の関係から、（００３）面、（００６）面の２θに対するδを読み取る。次いで、上記B_0及びδの値に基づいて、（δ／B_0）と（Ｂ／B_0）の関係からＢを求める。続いて、高純度シリコン（純度９９．９９９％）について、スリット幅（１／２）°－０．３ｍｍ－（１／２）°で各回折プロファイルを測定し、半値幅（ｂ）を求める。これを２θに対してプロットし、ｂと２θの関係を示すグラフを作成する。（００３）面、（００６）面の２θに相当するｂから（ｂ／β）を求める。（ｂ／Ｂ）と（β／Ｂ）の関係から、βを求める。

[0058] （ｂ）１次粒子の平均横幅

エタノールにサンプルを加え、超音波処理を５分間行った後、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）（ＪＳＭ－７６００Ｆ、日本電子製）を用い、任意の１００個の結晶の１次粒子の横幅を測定し、その算術平均をもって１次粒子の平均横幅とした。

[0059] （ｃ）２次粒子の平均横幅

エタノールにサンプルを加え、超音波処理を５分間行った後、動的光散乱法粒度測定機（ＥＬＳＺ－２、大塚電子製）を用いて粒度分布を測定し、その個数平均径をもって、２次粒子の平均横幅とした。

[0060] （ｄ）単分散度

以下の式に基づいて、（ｂ）及び（ｃ）の値から算出した。

単分散度（％）＝（ＳＥＭ法よる１次粒子の平均横幅／動的光散乱法による

２次粒子の平均横幅）×１００

[0061] （ｅ）ＢＥＴ法比表面積

比表面積の測定装置（ＮＯＶＡ２０００、ユアサアイオニクス製）を使用して、ガス吸着法により乾燥後のサンプルの比表面積を測定した。

[0062] （ｆ）化学組成の定量

サンプルを硝酸に加熱・溶解させた後、Ｍｇ、Ｚｎ、ＡｌはキレートＣｌはフォルハルト法滴定にて定量した。CO_3はＪＩＳ．Ｒ．９１０１に基づき、ＡＧＫ式CO_2簡易精密定量装置にて定量した。層間水は、ＴＧ－ＤＴＡを用い重量減少から算出した。

[0063] （ｇ）表面処理量の定量

サンプルのオレイン酸及びステアリン酸処理量は、エーテル抽出法にて定量した。

[0064] （ｈ）塩化ビニル樹脂における熱安定性試験

サンプルをポリ塩化ビニル樹脂に下記配合比で配合し、熱安定性を評価した。

ポリ塩化ビニル（重合度１３００）：１００部

ＤＯＰ：５０部

サンプル：１．６部

ステアリン酸亜鉛：０．４部

[0065] 上記配合物を８インチロールで１７０℃、５分間混練し、厚さ０．７ｍｍの試験用ロールシートを作成した。得られたロールシートを、縦横４ｃｍの試験片とし、ステンレス板上に乗せ、ギヤオーブンにて開放度６０％、１９０℃で熱安定性試験を実施した。熱安定性は、黒化または黒点発生までの時間（分）で評価した。黒点発生までの時間が長い方が、熱安定性に優れる。

[0066] （ｉ）塩化ビニル樹脂における透明性試験

（ｈ）で作製したロールシートを、縦横４ｃｍに切り取り、３枚重ね、厚さ２ｍｍの型枠に入れ、上下からステンレス版で挟み、プレス機にて、２００℃１０分、１００ＭＰａでプレスし、試験片を作製した。作製した試験片

のヘーズ（曇り度）を、ＪＩＳ．Ｋ．７１３６に基づき、ヘーズメーター（オートマチックヘーズメーターＴＣ－Ｈ３ＤＰ、東京電色製）で測定し、透明性を評価した。ヘーズが低い方が、透明性に優れる。

[0067] （ｊ）懸濁安定性試験

イソプロピルアルコール１Ｌに対し、表面処理及び水洗浄後のハイドロタルサイトを、固形分として１０ｇを添加し、ホモジナイザーで６０００ｒｐｍ、２０分間攪拌し、懸濁液を作製した。懸濁液を１Ｌの沈降管に移し、その状態で１０日間静置した。懸濁直後、１日後、１０日後にサンプリングを行い、それぞれの２次粒子の平均横幅及び、沈降状態を評価した。２次粒子の平均横幅については、懸濁液に対して超音波処理を５分間行った後、動的光散乱法粒度測定機（ＥＬＳＺ－２、大塚電子製）を用いて粒度分布を測定し、その個数平均径をもって、２次粒子の平均横幅とした。また、１日後、１０日後の沈降状態を目視で確認し、水層と粒子を含有する層が完全に分離している場合は×、層の分離が確認できない場合は〇として評価した。

実施例 1

[0068] （原料調整工程）

塩化マグネシウム６水和物（和光純薬）と塩化アルミニウム６水和物（和光純薬）を脱イオン水に溶解させ、マグネシウム０．２ｍｏｌ／Ｌ、アルミニウム０．１ｍｏｌ／Ｌの水溶液を得た。この水溶液に対し、アルミニウムに対して１．７５当量の乳酸ナトリウム（キシダ化学）を添加し、水溶性複合金属塩水溶液とした。一方、水酸化ナトリウム（和光純薬）を０．８ｍｏｌ／Ｌとなるよう脱イオン水に溶解させ、アルカリ金属水酸化物水溶液とした。

[0069] （反応工程）

水溶性複合金属塩水溶液の流量を１２０ｍＬ／ｍｉｎ、アルカリ金属水酸化物水溶液の流量を９５ｍＬ／ｍｉｎに設定し、オーバーフロー容量２１５ｍＬの円柱状の反応槽にそれぞれを注加し、連続的に反応を行った。オーバーフローとして反応槽から溢れ出た懸濁液を採取し、ｐＨが９．３～９．６

となるよう、アルカリ金属水酸化物水溶液の流量を調整した。なお反応中は、反応温度が２５℃となるよう原料と反応槽を温度調整した。また、反応中は直径２．５ｃｍのスクリュープロペラを用い、回転速度１０００ｒｐｍで撹拌を行った。

[0070] （洗浄工程）

円形ヌッチェと吸引濾過瓶を用い、懸濁液を吸引濾過にて脱水し、ケーキとした。次に、ケーキに含まれるハイドロタルサイトのアルミニウムに対して１．５当量の炭酸ナトリウム水溶液をケーキに注加し、イオン交換を行った。次に、ハイドロタルサイトの３０質量倍の脱イオン水を用い、塩類などの副生成物及び残留炭酸ナトリウム等の不純物を除去する目的で、イオン交換後ケーキの水洗浄を行った。

[0071] （熟成工程）

水洗浄後のケーキを脱イオン水に再懸濁させた。再懸濁はホモミキサーを用い、回転数４０００ｒｐｍで２０分間行った。再懸濁した懸濁液に脱イオン水を注加し、５０ｇ／Ｌに濃度調整した。濃度調整後の懸濁液を恒温槽にて６０℃に保ち、２４時間の熟成処理を行った。

（表面処理工程）

[0072] オレイン酸（和光純薬製）に、１ｍｏｌ／Ｌの水酸化ナトリウム（和光純薬製）水溶液をオレイン酸に対し１当量加え、オレイン酸ナトリウム水溶液を得た。脱イオン水を用い、オレイン酸ナトリウム水溶液を、オレイン酸濃度が５ｇ／Ｌとなるように濃度調整した。

[0073] 熟成処理後の懸濁液を１０ｇ／Ｌに濃度調整した後、恒温槽を用いて６０℃に温度調整し、１０ｗｔ％となる量のオレイン酸ナトリウム水溶液を注加した。オレイン酸ナトリウム水溶液注加後、６０℃、３０分攪拌保持した。

（乾燥工程）

[0074] 表面処理後、室温まで冷却した懸濁液を円形ヌッチェと吸引濾過瓶を用い脱水し、ケーキとした。表面処理後のケーキに含まれる残留塩類などの不純物を除去するため、反応物固形分量の２０倍の脱イオン水を用い、水洗浄を

行った。

[0075] 水洗浄後のケーキをステンレス製バットにとり、真空乾燥器内で４０℃、真空ポンプで真空度３０ｃｍＨｇの状態に保ちながら、一晩放置し、サンプル１を得た。実施例１の実験条件を表１に、化学組成、＜００３＞方向の結晶歪、１次粒子の平均横幅、２次粒子の平均横幅、単分散度、ＢＥＴ法比表面積、表面処理量を、表２に示す。

実施例 2

[0076] 実施例１の原料調整工程において、塩化マグネシウム６水和物（和光純薬）と塩化アルミニウム６水和物（和光純薬）に加え、塩化亜鉛（和光純薬）を脱イオン水に溶解させ、マグネシウム０．１５ｍｏｌ／Ｌ、亜鉛０．０５ｍｏｌ／Ｌ、アルミニウム０．１ｍｏｌ／Ｌの水溶液を得た。この水溶液に対し、アルミニウムに対して１．７５当量の乳酸ナトリウム（キシダ化学）を添加し、水溶性複合金属塩水溶液とした。一方、水酸化ナトリウム（和光純薬）を０．８ｍｏｌ／Ｌとなるよう脱イオン水に溶解させ、アルカリ金属水酸化物水溶液とした。それ以降の工程は同様にしてサンプルを作製し、サンプル２を得た。実施例２の実験条件を表１に、化学組成、＜００３＞方向の結晶歪、１次粒子の平均横幅、２次粒子の平均横幅、単分散度、ＢＥＴ法比表面積、表面処理量を、表２に示す。

実施例 3

[0077] 実施例１の原料調整工程において、原料の濃度をマグネシウム０．３ｍｏｌ／Ｌ、アルミニウム０．１ｍｏｌ／Ｌになるように調整したこと以外は同様にしてサンプルを作製し、サンプル３を得た。実施例３の実験条件を表１に、化学組成、＜００３＞方向の結晶歪、１次粒子の平均横幅、２次粒子の平均横幅、単分散度、ＢＥＴ法比表面積、表面処理量を、表２に示す。

実施例 4

[0078] 実施例１の原料調整工程において、原料の濃度をマグネシウム１ｍｏｌ／Ｌ、アルミニウム０．５ｍｏｌ／Ｌ、水酸化ナトリウム４．０ｍｏｌ／Ｌになるように調整したこと以外は同様にしてサンプルを作製し、サンプル４を

得た。実施例４の実験条件を表１に、化学組成、＜００３＞方向の結晶歪、１次粒子の平均横幅、２次粒子の平均横幅、単分散度、ＢＥＴ法比表面積、表面処理量を、表２に示す。サンプル４の１０，０００倍のＳＥＭ写真を図３に、１００，０００倍のＳＥＭ写真を図４に示す。

実施例 5

[0079] 実施例１の原料調整工程において、アルミニウムに対して０．５当量の乳酸ナトリウム（キシダ化学製）を添加したこと以外は同様にしてサンプルを作製し、サンプル５を得た。実施例５の実験条件を表１に、化学組成、＜００３＞方向の結晶歪、１次粒子の平均横幅、２次粒子の平均横幅、単分散度、ＢＥＴ法比表面積、表面処理量を、表２に示す。

実施例 6

[0080] 実施例１の反応工程において、反応ｐＨが１０．５～１０．８となるよう、アルカリ金属水酸化物水溶液の流量を調整したこと以外は同様にしてサンプルを作製し、サンプル６を得た。実施例６の実験条件を表１に、化学組成、＜００３＞方向の結晶歪、１次粒子の平均横幅、２次粒子の平均横幅、単分散度、ＢＥＴ法比表面積、表面処理量を、表２に示す。

実施例 7

[0081] 実施例１の熟成工程において、熟成温度を９０℃としたこと以外は同様にしてサンプルを作製し、サンプル７を得た。実施例７の実験条件を表１に、化学組成、＜００３＞方向の結晶歪、１次粒子の平均横幅、２次粒子の平均横幅、単分散度、ＢＥＴ法比表面積、表面処理量を、表２に示す。

実施例 8

[0082] 実施例１の反応工程において、反応温度を４５℃としたこと以外は同様にしてサンプルを作製し、サンプル８を得た。実施例８の実験条件を表１に、化学組成、＜００３＞方向の結晶歪、１次粒子の平均横幅、２次粒子の平均横幅、単分散度、ＢＥＴ法比表面積、表面処理量を、表２に示す。

実施例 9

[0083] 実施例１の反応工程において、反応温度を４５℃とし、熟成工程において、熟成温度を９０℃とした以外は同様にしてサンプルを作製し、サンプル９を得た。実施例９の実験条件を表１に、化学組成、＜００３＞方向の結晶歪、１次粒子の平均横幅、２次粒子の平均横幅、単分散度、ＢＥＴ法比表面積、表面処理量を、表２に示す。

実施例 10

[0084] 実施例１の洗浄工程において、ケーキに含まれるハイドロタルサイトのアルミニウムに対して１．５当量の過塩素酸ナトリウム水溶液をケーキに注加し、イオン交換を行ったこと以外は同様にしてサンプルを作製し、サンプル１０を得た。実施例１０の実験条件を表１に、化学組成、＜００３＞方向の結晶歪、１次粒子の平均横幅、２次粒子の平均横幅、単分散度、ＢＥＴ法比表面積、表面処理量を、表２に示す。

実施例 11

[0085] 実施例１の熟成工程において、熟成時間を１．５時間としたこと以外は同様にしてサンプルを作製し、サンプル１１を得た。実施例１１の実験条件を表１に、化学組成、＜００３＞方向の結晶歪、１次粒子の平均横幅、２次粒子の平均横幅、単分散度、ＢＥＴ法比表面積、表面処理量を、表２に示す。

実施例 12

[0086] 実施例１の表面処理工程において、８０℃の温調下、ステアリン酸（和光純薬製）に、１ｍｏｌ／Ｌの水酸化ナトリウム（和光純薬製）水溶液をステアリン酸に対し１当量加え、ステアリン酸ナトリウム水溶液を得た。８０℃に温調した脱イオン水を用い、ステアリン酸ナトリウム水溶液を、ステアリン酸濃度が５ｇ／Ｌとなるように濃度調整した。

[0087] 熟成処理後の懸濁液を１０ｇ／Ｌに濃度調整した後、恒温槽を用いて８０℃に温調した。ジェットアジターでの攪拌下、ステアリン酸としてハイドロタルサイトに対して１０ｗｔ％となる量のステアリン酸ナトリウム水溶液を、懸濁液に対して３ｍＬ／Ｌの流量で注加した。ステアリン酸ナトリウム水溶液注加後、８０℃、３０分攪拌保持した。それ以外の工程は同様にして、

サンプル１２を得た。実施例１２の実験条件を表１に、化学組成、＜００３＞方向の結晶歪、１次粒子の平均横幅、２次粒子の平均横幅、単分散度、ＢＥＴ法比表面積、表面処理量を、表２に示す。

実施例 13

[0088] 実施例１のサンプル１を熱風乾燥器に入れ、２００℃で１２時間乾燥させ、サンプル１３を得た。実施例１３の実験条件を表１に、化学組成、＜００３＞方向の結晶歪、１次粒子の平均横幅、２次粒子の平均横幅、単分散度、ＢＥＴ法比表面積、表面処理量を、表２に示す。

（比較例１）

[0089] 実施例１の原料調整工程において、乳酸ナトリウムを加えないこと以外は同様にしてサンプルを作製し、サンプル１４を得た。比較例１の実験条件を表１に、化学組成、＜００３＞方向の結晶歪、１次粒子の平均横幅、２次粒子の平均横幅、単分散度、ＢＥＴ法比表面積、表面処理量を、表２に示す。

（比較例２）

[0090] 実施例１の反応工程において、反応温度を７５℃としたこと以外は同様にしてサンプルを作製し、サンプル１５を得た。比較例２の実験条件を表１に、化学組成、＜００３＞方向の結晶歪、１次粒子の平均横幅、２次粒子の平均横幅、単分散度、ＢＥＴ法比表面積、表面処理量を、表２に示す。サンプル１５の１０，０００倍のＳＥＭ写真を図５に、１００，０００倍のＳＥＭ写真を図６に示す。

（比較例３）

[0091] 実施例１の反応工程において、反応ｐＨを８．０～８．３としたこと以外は同様にしてサンプルを作製し、サンプル１６を得た。比較例３の実験条件を表１に、化学組成、＜００３＞方向の結晶歪、１次粒子の平均横幅、２次粒子の平均横幅、単分散度、ＢＥＴ法比表面積、表面処理量を、表２に示す。

（比較例４）

[0092] 実施例１の反応工程において、反応ｐＨを１１．７～１２．０としたこと

以外は同様にしてサンプルを作製し、サンプル１７を得た。比較例４の実験条件を表１に、化学組成、＜００３＞方向の結晶歪、１次粒子の平均横幅、２次粒子の平均横幅、単分散度、ＢＥＴ法比表面積、表面処理量を、表２に示す。

（比較例５）

[0093] 実施例１の熟成工程において、オートクレーブを用いて１２０℃、２４時間で熟成させたこと以外は同様にしてサンプルを作製し、サンプル１８を得た。比較例５の実験条件を表１に、化学組成、＜００３＞方向の結晶歪、１次粒子の平均横幅、２次粒子の平均横幅、単分散度、ＢＥＴ法比表面積、表面処理量を、表２に示す。

（比較例６）

[0094] 実施例１の熟成工程において、熟成をなくしたこと以外は同様にしてサンプルを作製し、サンプル１９を得た。比較例６の実験条件を表１に、化学組成、＜００３＞方向の結晶歪、１次粒子の平均横幅、２次粒子の平均横幅、単分散度、ＢＥＴ法比表面積、表面処理量を、表２に示す。サンプル１９の１０，０００倍のＳＥＭ写真を図７に、１００，０００倍のＳＥＭ写真を図８に示す。

[0095]

[表1-1]

		実施例1	実施例2		実施例3
2価金属原料	物質名	塩化マグネシウム	塩化マグネシウム	塩化亜鉛	塩化マグネシウム
	濃度(mol／L)	0．2	0．15	0．05	0．3
3価金属原料	物質名	塩化アルミニウム	←		塩化アルミニウム
	濃度(mol／L)	0．1	←		←
アルカリ原料	物質名	水酸化ナトリウム	←	←	←
	濃度(mol／L)	0．8	←	←	←
錯形成剤	物質名	乳酸ナトリウム	←	←	←
	当量(Alに対して)	1．75	←	←	←
反応条件	反応温度(℃)	25	←	←	←
	反応pH	9．3～9．6	←	←	←
イオン交換		炭酸ナトリウム	←	←	←
熟成処理	保持温度(℃)	60	←	←	←
	保持時間(hr)	24	←	←	←
表面処理	種類	オレイン酸	←	←	←
	添加量(重量%、ハイドロタルサイトに対して)	10	←	←	←
乾燥処理		真空乾燥	←	←	←

[0096]

[表1-2]

		実施例4	実施例5	実施例6
2価金属原料	物質名	塩化マグネシウム	←	←
	濃度(mol/L)	1.0	0.2	←
3価金属原料	物質名	塩化アルミニウム	←	←
	濃度(mol/L)	0.5	0.1	←
アルカリ原料	物質名	水酸化ナトリウム	←	←
	濃度(mol/L)	4.0	0.8	←
錯形成剤	物質名	乳酸ナトリウム	←	←
	当量(Alに対して)	1.75	0.5	1.75
反応条件	反応温度(℃)	25	←	←
	反応pH	9.3～9.6	←	10.5～10.8
イオン交換		炭酸ナトリウム	←	←
熟成処理	保持温度(℃)	60	←	←
	保持時間(hr)	24	←	←
表面処理	種類	オレイン酸	←	←
	添加量(重量%、ハイドロタルサイトに対して)	10	←	←
乾燥処理		真空乾燥	←	←

[0097]

[表1-3]

		実施例7	実施例8	実施例9
2価金属原料	物質名	塩化マグネシウム	←	←
	濃度(mol/L)	0.2	←	←
3価金属原料	物質名	塩化アルミニウム	←	←
	濃度(mol/L)	0.1	←	←
アルカリ原料	物質名	水酸化ナトリウム	←	←
	濃度(mol/L)	0.8	←	←
錯形成剤	物質名	乳酸ナトリウム	←	←
	当量(Alに対して)	1.75	←	←
反応条件	反応温度(℃)	25	45	←
	反応pH	9.3～9.6	←	←
イオン交換		炭酸ナトリウム	←	←
熟成処理	保持温度(℃)	90	60	90
	保持時間(hr)	24	←	←
表面処理	種類	オレイン酸	←	←
	添加量(重量%、ハイドロタルサイトに対して)	10	←	←
乾燥処理		真空乾燥	←	←

[0098]

[表1-4]

		実施例10	実施例11	実施例12
2価金属原料	物質名	塩化マグネシウム	←	←
	濃度(mol/L)	0.2	←	←
3価金属原料	物質名	塩化アルミニウム	←	←
	濃度(mol/L)	0.1	←	←
アルカリ原料	物質名	水酸化ナトリウム	←	←
	濃度(mol/L)	0.8	←	←
錯形成剤	物質名	乳酸ナトリウム	←	←
	当量(Alに対して)	1.75	←	←
反応条件	反応温度(℃)	25	←	←
	反応pH	9.3～9.6	←	←
イオン交換		過塩素酸ナトリウム	炭酸ナトリウム	←
熟成処理	保持温度(℃)	60	←	←
	保持時間(hr)	24	1.5	24
表面処理	種類	オレイン酸	←	ステアリン酸
	添加量(重量%、ハイドロタルサイトに対して)	10	←	←
乾燥処理		真空乾燥	←	←

[0099]

[表1-5]

		実施例13
2価金属原料	物質名	塩化マグネシウム
	濃度(mol/L)	0.2
3価金属原料	物質名	塩化アルミニウム
	濃度(mol/L)	0.1
アルカリ原料	物質名	水酸化ナトリウム
	濃度(mol/L)	0.8
錯形成剤	物質名	乳酸ナトリウム
	当量(Alに対して)	1.75
反応条件	反応温度(℃)	25
	反応pH	9.3～9.6
イオン交換		炭酸ナトリウム
熟成処理	保持温度(℃)	60
	保持時間(hr)	24
表面処理	種類	オレイン酸
	添加量(重量%、ハイドロタルサイトに対して)	10
乾燥処理		真空乾燥＋熱風乾燥

[0100]

[表1-6]

		比較例1	比較例2	比較例3
2価金属原料	物質名	塩化マグネシウム	←	←
	濃度(mol/L)	0.2	←	←
3価金属原料	物質名	塩化アルミニウム	←	←
	濃度(mol/L)	0.1	←	←
アルカリ原料	物質名	水酸化ナトリウム	←	←
	濃度(mol/L)	0.8	←	←
錯形成剤	物質名		乳酸ナトリウム	←
	当量(Alに対して)		1.75	←
反応条件	反応温度(℃)	25	75	25
	反応pH	9.3~9.6	←	8.0~8.3
イオン交換		炭酸ナトリウム	←	←
熟成処理	保持温度(℃)	60	←	←
	保持時間(hr)	24	←	←
表面処理	種類	オレイン酸	←	←
	添加量(重量%、ハイドロタルサイトに対して)	10	←	←
乾燥処理		真空乾燥	←	←

[0101]

[表1-7]

		比較例4	比較例5	比較例6
2価金属原料	物質名	塩化マグネシウム	←	←
	濃度(mol／L)	0．2	←	←
3価金属原料	物質名	塩化アルミニウム	←	←
	濃度(mol／L)	0．1	←	←
アルカリ原料	物質名	水酸化ナトリウム	←	←
	濃度(mol／L)	0．8	←	←
錯形成剤	物質名	乳酸ナトリウム	←	←
	当量(Alに対して)	1．75	←	←
反応条件	反応温度(℃)	25	←	←
	反応pH	11．7～12．0	9．3～9．6	←
イオン交換		炭酸ナトリウム	←	←
熟成処理	保持温度(℃)	60	120	
	保持時間(hr)	24	←	
表面処理	種類	オレイン酸	←	←
	添加量(重量%、ハイドロタルサイトに対して)	10	←	←
乾燥処理		真空乾燥	←	←

[0102]

[表2-1]

		実施例1	実施例2	実施例3
サンプル番号		1	2	3
化学組成		$Mg_{0.67}Al_{0.33}(OH)_2(CO_3)_{0.17}\cdot 7.8H_2O$	$Mg_{0.5}Zn_{0.17}Al_{0.33}(OH)_2(CO_3)_{0.17}\cdot 7.8H_2O$	$Mg_{0.75}Al_{0.25}(OH)_2(CO_3)_{0.13}\cdot 7.9H_2O$
<003>方向の格子歪		1.6×10^{-3}	2.3×10^{-3}	1.5×10^{-3}
1次粒子	平均横幅（nm）	38	48	53
2次粒子	平均横幅（nm）	45	59	64
単分散度（%）		84	81	83
BET比表面積（㎡／g）		78	68	83
表面処理剤	種類	オレイン酸	←	←
	処理量（重量%、ハイドロタルサイトに対して）	9.7	9.6	9.8

[0103]

[表2-2]

		実施例4	実施例5	実施例6
サンプル番号		4	5	6
化学組成		$Mg_{0.67}Al_{0.33}(OH)_2(CO_3)_{0.17}\cdot 7.8H_2O$	←	←
<003>方向の格子歪		1.3×10^{-3}	1.5×10^{-3}	2.3×10^{-3}
1次粒子	平均横幅（nm）	54	68	72
2次粒子	平均横幅（nm）	62	85	94
単分散度（%）		87	80	77
BET比表面積（㎡／g）		61	56	48
表面処理剤	種類	オレイン酸	←	←
	処理量（重量%、ハイドロタルサイトに対して）	9.7	9.8	9.8

[0104]

[表2-3]

		実施例7	実施例8	実施例9
サンプル番号		7	8	9
化学組成		$Mg_{0.67}Al_{0.33}(OH)_2(CO_3)_{0.17}\cdot 7.8H_2O$	←	←
＜003＞方向の格子歪		9.5×10^{-4}	1.2×10^{-3}	2.3×10^{-3}
1次粒子	平均横幅（nm）	78	68	83
2次粒子	平均横幅（nm）	89	81	104
単分散度（%）		88	84	80
BET比表面積（㎡／g）		54	57	49
表面処理剤	種類	オレイン酸	←	←
	処理量（重量%、ハイドロタルサイトに対して）	9.7	9.8	9.7

[0105]

[表2-4]

		実施例10	実施例11	実施例12
サンプル番号		10	11	12
化学組成		$Mg_{0.67}Al_{0.33}(OH)_2(ClO_4)_{0.33}\cdot 7.8H_2O$	$Mg_{0.67}Al_{0.33}(OH)_2(CO_3)_{0.17}\cdot 7.8H_2O$	←
＜003＞方向の格子歪		2.2×10^{-3}	2.4×10^{-3}	1.5×10^{-3}
1次粒子	平均横幅（nm）	47	43	48
2次粒子	平均横幅（nm）	58	67	57
単分散度（%）		81	64	84
BET比表面積（m^2/g）		69	67	63
表面処理剤	種類	オレイン酸	←	ステアリン酸
	処理量（重量%、ハイドロタルサイトに対して）	9.8	9.6	9.8

[0106]

[表2-5]

		実施例13
サンプル番号		13
化学組成		$Mg_{0.67}Al_{0.33}(OH)_2(CO_3)_{0.17}\cdot 0.02H_2O$
＜003＞方向の格子歪		2.5×10^{-3}
1次粒子	平均横幅（nm）	51
2次粒子	平均横幅（nm）	67
単分散度（%）		76
BET比表面積（m^2/g）		82
表面処理剤	種類	オレイン酸
	処理量（重量%、ハイドロタルサイトに対して）	9.8

[0107]

[表2-6]

		比較例1	比較例2	比較例3
サンプル番号		14	15	16
化学組成		$Mg_{0.67}Al_{0.33}(OH)_2(CO_3)_{0.17}\cdot 7.8H_2O$	←	←
＜003＞方向の格子歪		9.5×10^{-2}	1.5×10^{-3}	2.1×10^{-2}
1次粒子	平均横幅（nm）	54	203	52
2次粒子	平均横幅（nm）	1024	251	243
単分散度（%）		5	81	21
BET比表面積（㎡／g）		34	15	9
表面処理剤	種類	オレイン酸	←	←
	処理量（重量%、ハイドロタルサイトに対して）	9.6	9.9	9.8

[0108]

[表2-7]

		比較例4	比較例5	比較例6
サンプル番号		17	18	19
化学組成		$Mg_{0.67}Al_{0.33}(OH)_2(CO_3)_{0.17}\cdot 7.8H_2O$	←	←
＜003＞方向の格子歪		7.2×10^{-3}	2.3×10^{-3}	8.9×10^{-2}
1次粒子	平均横幅（nm）	172	313	48
2次粒子	平均横幅（nm）	453	375	1464
単分散度（%）		38	83	3
BET比表面積（㎡／g）		7	10	9
表面処理剤	種類	オレイン酸	←	←
	処理量（重量%、ハイドロタルサイトに対して）	9.7	9.5	9.8

[0109] 表１及び２より、実施例１～１３のハイドロタルサイトは、Ｘ線回折法による＜００３＞方向の格子歪が３×１０$^{-3}$以下かつ、ＳＥＭ法による１次粒子の平均横幅が２００ｎｍ以下かつ、単分散度が５０％以上であることが分かる。対して、比較例１～６のハイドロタルサイトは、１次粒子が２００ｎｍより大きいか、単分散度が５０％未満となっている。

実施例 14

[0110] 実施例１で得られたサンプル１を、ポリ塩化ビニル樹脂に下記配合比で配合し、熱安定性及び透明性を評価した。

ポリ塩化ビニル（重合度１３００）：１００部

ＤＯＰ（フタル酸ジオクチル）：５０部

サンプル：１．６部

ステアリン酸亜鉛：０．４部

[0111] 上記配合物を８インチロールで１７０℃、５分間混練し、厚さ０．７ｍｍの試験用ロールシートを作成した。得られたロールシートを、縦横４ｃｍの

試験片とし、ステンレス板上に乗せ、ギヤオーブンにて開放度６０％、１９０℃で熱安定性試験を実施した。熱安定性は、黒化または黒点発生までの時間（分）で評価した。

[0112] 上記ロールシートを、縦横４ｃｍに切り取り、３枚重ね、厚さ２ｍｍの型枠に入れ、上下からステンレス版で挟み、プレス機にて、２００℃１０分、１００ＭＰａでプレスし、試験片を作製した。作製した試験片の曇り度（ヘーズ）を、ＪＩＳ．Ｋ．７１３６に基づき、ヘーズメーターにて測定し、透明性を評価した。実施例１４における配合、熱安定性試験結果、透明性試験結果を表３に示す。

実施例 15

[0113] 実施例２で得られたサンプル２を、ポリ塩化ビニル樹脂に実施例１３と同様の配合比で配合し、熱安定性及び透明性を評価した。実施例１５における配合、熱安定性試験結果、透明性試験結果を表３に示す。

実施例 16

[0114] 実施例３で得られたサンプル３を、ポリ塩化ビニル樹脂に実施例１３と同様の配合比で配合し、熱安定性及び透明性を評価した。実施例１６における配合、熱安定性試験結果、透明性試験結果を表３に示す。

実施例 17

[0115] 実施例４で得られたサンプル４を、ポリ塩化ビニル樹脂に実施例１３と同様の配合比で配合し、熱安定性及び透明性を評価した。実施例１７における配合、熱安定性試験結果、透明性試験結果を表３に示す。

実施例 18

[0116] 実施例５で得られたサンプル５を、ポリ塩化ビニル樹脂に実施例１３と同様の配合比で配合し、熱安定性及び透明性を評価した。実施例１８における配合、熱安定性試験結果、透明性試験結果を表３に示す。

実施例 19

[0117] 実施例６で得られたサンプル６を、ポリ塩化ビニル樹脂に実施例１３と同

様の配合比で配合し、熱安定性及び透明性を評価した。実施例１９における配合、熱安定性試験結果、透明性試験結果を表３に示す。

実施例 20

[0118] 実施例７で得られたサンプル７を、ポリ塩化ビニル樹脂に実施例１３と同様の配合比で配合し、熱安定性及び透明性を評価した。実施例２０における配合、熱安定性試験結果、透明性試験結果を表３に示す。

実施例 21

[0119] 実施例８で得られたサンプル８を、ポリ塩化ビニル樹脂に実施例１３と同様の配合比で配合し、熱安定性及び透明性を評価した。実施例２１における配合、熱安定性試験結果、透明性試験結果を表３に示す。

実施例 22

[0120] 実施例９で得られたサンプル９を、ポリ塩化ビニル樹脂に実施例１３と同様の配合比で配合し、熱安定性及び透明性を評価した。実施例２２における配合、熱安定性試験結果、透明性試験結果を表３に示す。

実施例 23

[0121] 実施例１０で得られたサンプル１０を、ポリ塩化ビニル樹脂に実施例１３と同様の配合比で配合し、熱安定性及び透明性を評価した。実施例２３における配合、熱安定性試験結果、透明性試験結果を表３に示す。

実施例 24

[0122] 実施例１１で得られたサンプル１１を、ポリ塩化ビニル樹脂に実施例１３と同様の配合比で配合し、熱安定性及び透明性を評価した。実施例２４における配合、熱安定性試験結果、透明性試験結果を表３に示す。

実施例 25

[0123] 実施例１２で得られたサンプル１２を、ポリ塩化ビニル樹脂に実施例１３と同様の配合比で配合し、熱安定性及び透明性を評価した。実施例２５における配合、熱安定性試験結果、透明性試験結果を表３に示す。

実施例 26

[0124] 実施例１３で得られたサンプル１３を、ポリ塩化ビニル樹脂に実施例１３と同様の配合比で配合し、熱安定性及び透明性を評価した。実施例２６における配合、熱安定性試験結果、透明性試験結果を表３に示す。

（比較例７）

[0125] 比較例１で得られたサンプル１４を、ポリ塩化ビニル樹脂に実施例１３と同様の配合比で配合し、熱安定性及び透明性を評価した。比較例７における配合、熱安定性試験結果、透明性試験結果を表３に示す。

（比較例８）

[0126] 比較例２で得られたサンプル１５を、ポリ塩化ビニル樹脂に実施例１３と同様の配合比で配合し、熱安定性及び透明性を評価した。比較例８における配合、熱安定性試験結果、透明性試験結果を表３に示す。

（比較例９）

[0127] 比較例３で得られたサンプル１６を、ポリ塩化ビニル樹脂に実施例１３と同様の配合比で配合し、熱安定性及び透明性を評価した。比較例９における配合、熱安定性試験結果、透明性試験結果を表３に示す。

（比較例１０）

[0128] 比較例４で得られたサンプル１７を、ポリ塩化ビニル樹脂に実施例１３と同様の配合比で配合し、熱安定性及び透明性を評価した。比較例１０における配合、熱安定性試験結果、透明性試験結果を表３に示す。

（比較例１１）

[0129] 比較例５で得られたサンプル１８を、ポリ塩化ビニル樹脂に実施例１３と同様の配合比で配合し、熱安定性及び透明性を評価した。比較例１１における配合、熱安定性試験結果、透明性試験結果を表３に示す。

（比較例１２）

[0130] 比較例６で得られたサンプル１９を、ポリ塩化ビニル樹脂に実施例１３と同様の配合比で配合し、熱安定性及び透明性を評価した。比較例１２における配合、熱安定性試験結果、透明性試験結果を表３に示す。

[0131]

[表3-1]

		実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18
ポリ塩化ビニル(重合度1300)	重量部	100	←	←	←	←
DOP	重量部	50	←	←	←	←
ステアリン酸亜鉛	重量部	0.4	←	←	←	←
サンプル1	重量部	1.6	—	—	—	—
サンプル2	重量部	—	1.6	—	—	—
サンプル3	重量部	—	—	1.6	—	—
サンプル4	重量部	—	—	—	1.6	—
サンプル5	重量部	—	—	—	—	1.6
熱安定性	(分)	90	80	90	80	70
透明性	(ヘーズ値)	0.9	1.3	1.4	1.4	1.7

[0132] [表3-2]

		実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23
ポリ塩化ビニル(重合度1300)	重量部	100	←	←	←	←
DOP	重量部	50	←	←	←	←
ステアリン酸亜鉛	重量部	0.4	←	←	←	←
サンプル6	重量部	1.6	—	—	—	—
サンプル7	重量部	—	1.6	—	—	—
サンプル8	重量部	—	—	1.6	—	—
サンプル9	重量部	—	—	—	1.6	—
サンプル10	重量部	—	—	—	—	1.6
熱安定性	(分)	70	70	70	70	80
透明性	(ヘーズ値)	1.9	1.8	1.9	2.1	1.3

[0133]

[表3-3]

		実施例24	実施例25	実施例26	比較例7	比較例8
ポリ塩化ビニル(重合度1300)	重量部	100	←	←	←	←
DOP	重量部	50	←	←	←	←
ステアリン酸亜鉛	重量部	0.4	←	←	←	←
サンプル11	重量部	1.6	—	—	—	—
サンプル12	重量部	—	1.6	—	—	—
サンプル13	重量部	—	—	1.6	—	—
サンプル14	重量部	—	—	—	1.6	—
サンプル15	重量部	—	—	—	—	1.6
熱安定性	(分)	60	70	70	10	40
透明性	(ヘーズ値)	1.4	1.1	1.8	6.9	3.5

[0134] [表3-4]

		比較例9	比較例10	比較例11	比較例12
ポリ塩化ビニル(重合度1300)	重量部	100	←	←	←
DOP	重量部	50	←	←	←
ステアリン酸亜鉛	重量部	0.4	←	←	←
サンプル16	重量部	1.6	—	—	—
サンプル17	重量部	—	1.6	—	—
サンプル18	重量部	—	—	1.6	—
サンプル19	重量部	—	—	—	1.6
熱安定性	(分)	20	20	40	10
透明性	(ヘーズ値)	4.2	5.9	4.9	8.3

[0135] 表３から、実施例１４～２６のポリ塩化ビニル樹脂組成物は、比較例７～１２に比べ熱安定性及び透明性に優れることが分かる。

実施例 27

[0136] 実施例１において、表面処理後、水洗浄したハイドロタルサイトを、固形分換算で１０ｇ採取し、イソプロピルアルコール１Ｌに添加した。その後、ホモジナイザーで６０００ｒｐｍ、２０分間攪拌し、懸濁液を作製した。懸濁液を１Ｌの沈降管に移し、その状態で１０日間静置した。懸濁直後、１日後、１０日後にサンプリングを行い、２次粒子の平均横幅及び、沈降状態を

評価した。各評価結果を表４に示す。

実施例 28

[0137] 実施例２において、表面処理後、水洗浄したハイドロタルサイトを、実施例２７と同様の方法で処理し、懸濁液を作製した。懸濁直後、１日後、１０日後にサンプリングを行い、２次粒子の平均横幅及び、沈降状態を評価した。各評価結果を表４に示す。

実施例 29

[0138] 実施例３において、表面処理後、水洗浄したハイドロタルサイトを、実施例２７と同様の方法で処理し、懸濁液を作製した。懸濁直後、１日後、１０日後にサンプリングを行い、２次粒子の平均横幅及び、沈降状態を評価した。各評価結果を表４に示す。

実施例 30

[0139] 実施例４において、表面処理後、水洗浄したハイドロタルサイトを、実施例２７と同様の方法で処理し、懸濁液を作製した。懸濁直後、１日後、１０日後にサンプリングを行い、２次粒子の平均横幅及び、沈降状態を評価した。各評価結果を表４に示す。

実施例 31

[0140] 実施例５において、表面処理後、水洗浄したハイドロタルサイトを、実施例２７と同様の方法で処理し、懸濁液を作製した。懸濁直後、１日後、１０日後にサンプリングを行い、２次粒子の平均横幅及び、沈降状態を評価した。各評価結果を表４に示す。

実施例 32

[0141] 実施例６において、表面処理後、水洗浄したハイドロタルサイトを、実施例２７と同様の方法で処理し、懸濁液を作製した。懸濁直後、１日後、１０日後にサンプリングを行い、２次粒子の平均横幅及び、沈降状態を評価した。各評価結果を表４に示す。

実施例 33

[0142] 実施例７において、表面処理後、水洗浄したハイドロタルサイトを、実施例２７と同様の方法で処理し、懸濁液を作製した。懸濁直後、１日後、１０日後にサンプリングを行い、２次粒子の平均横幅及び、沈降状態を評価した。各評価結果を表４に示す。

実施例 34

[0143] 実施例８において、表面処理後、水洗浄したハイドロタルサイトを、実施例２７と同様の方法で処理し、懸濁液を作製した。懸濁直後、１日後、１０日後にサンプリングを行い、２次粒子の平均横幅及び、沈降状態を評価した。各評価結果を表４に示す。

実施例 35

[0144] 実施例９において、表面処理後、水洗浄したハイドロタルサイトを、実施例２７と同様の方法で処理し、懸濁液を作製した。懸濁直後、１日後、１０日後にサンプリングを行い、２次粒子の平均横幅及び、沈降状態を評価した。各評価結果を表４に示す。

実施例 36

[0145] 実施例１０において、表面処理後、水洗浄したハイドロタルサイトを、実施例２７と同様の方法で処理し、懸濁液を作製した。懸濁直後、１日後、１０日後にサンプリングを行い、２次粒子の平均横幅及び、沈降状態を評価した。各評価結果を表４に示す。

実施例 37

[0146] 実施例１１において、表面処理後、水洗浄したハイドロタルサイトを、実施例２７と同様の方法で処理し、懸濁液を作製した。懸濁直後、１日後、１０日後にサンプリングを行い、２次粒子の平均横幅及び、沈降状態を評価した。各評価結果を表４に示す。

実施例 38

[0147] 実施例１２において、表面処理後、水洗浄したハイドロタルサイトを、実施例２７と同様の方法で処理し、懸濁液を作製した。懸濁直後、１日後、１

０日後にサンプリングを行い、２次粒子の平均横幅及び、沈降状態を評価した。各評価結果を表４に示す。

実施例 39

[0148] 実施例１３において、表面処理後、水洗浄したハイドロタルサイトを、実施例２７と同様の方法で処理し、懸濁液を作製した。懸濁直後、１日後、１０日後にサンプリングを行い、２次粒子の平均横幅及び、沈降状態を評価した。各評価結果を表４に示す。

（比較例１３）

[0149] 比較例１において、表面処理後、水洗浄したハイドロタルサイトを、実施例２７と同様の方法で処理し、懸濁液を作製した。懸濁直後、１日後、１０日後にサンプリングを行い、２次粒子の平均横幅及び、沈降状態を評価した。各評価結果を表４に示す。

（比較例１４）

[0150] 比較例２において、表面処理後、水洗浄したハイドロタルサイトを、実施例２７と同様の方法で処理し、懸濁液を作製した。懸濁直後、１日後、１０日後にサンプリングを行い、２次粒子の平均横幅及び、沈降状態を評価した。各評価結果を表４に示す。

（比較例１５）

[0151] 比較例３において、表面処理後、水洗浄したハイドロタルサイトを、実施例２７と同様の方法で処理し、懸濁液を作製した。懸濁直後、１日後、１０日後にサンプリングを行い、２次粒子の平均横幅及び、沈降状態を評価した。各評価結果を表４に示す。

（比較例１６）

[0152] 比較例４において、表面処理後、水洗浄したハイドロタルサイトを、実施例２７と同様の方法で処理し、懸濁液を作製した。懸濁直後、１日後、１０日後にサンプリングを行い、２次粒子の平均横幅及び、沈降状態を評価した。各評価結果を表４に示す。

（比較例１７）

[0153] 比較例５において、表面処理後、水洗浄したハイドロタルサイトを、実施例２７と同様の方法で処理し、懸濁液を作製した。懸濁直後、１日後、１０日後にサンプリングを行い、２次粒子の平均横幅及び、沈降状態を評価した。各評価結果を表４に示す。

（比較例１８）

[0154] 比較例６において、表面処理後、水洗浄したハイドロタルサイトを、実施例２７と同様の方法で処理し、懸濁液を作製した。懸濁直後、１日後、１０日後にサンプリングを行い、２次粒子の平均横幅及び、沈降状態を評価した。各評価結果を表４に示す。

[0155] [表4-1]

			実施例27	実施例28	実施例29	実施例30	実施例31
2次粒子の平均横幅	直後	nm	39	53	56	58	75
	1日後		41	54	58	59	77
	10日後		44	58	61	61	81
沈降状態	1日後		○	○	○	○	○
	10日後		○	○	○	○	○

[0156]

[表4-2]

			実施例32	実施例33	実施例34	実施例35	実施例36
2次粒子の平均横幅	直後	nm	79	83	72	88	52
	1日後		84	84	73	92	54
	10日後		90	86	79	98	58
沈降状態	1日後		○	○	○	○	○
	10日後		○	○	○	○	○

[0157] [表4-3]

			実施例37	実施例38	実施例39	比較例13	比較例14
2次粒子の平均横幅	直後	nm	49	53	58	89	211
	1日後		54	54	60	321	219
	10日後		64	55	62	529	243
沈降状態	1日後		○	○	○	○	×
	10日後		○	○	○	×	×

[0158]

[表4-4]

			比較例15	比較例16	比較例17	比較例18
2次粒子の平均横幅	直後	nm	74	213	324	143
	1日後		84	250	343	321
	10日後		214	398	365	927
沈降状態	1日後		○	×	×	×
	10日後		×	×	×	×

[0159] 表４から、実施例２７～３９の懸濁液は、比較例１３～１８と比べ、２次粒子の平均横幅の経時変化が少なく、１０日後においても粒子が沈降していないことが分かる。

産業上の利用可能性

[0160] 本発明のハイドロタルサイトは、塩化ビニル樹脂の熱安定剤、ポリオレフィン重合触媒残渣の中和剤、ハロゲン含有ゴムの受酸剤、農業用フィルムの保温剤等の種々の用途に使用できる。特に、ハイドロタルサイトを含有した懸濁液は液状の制酸剤や熱安定剤として好適に使用できる。本発明のハイドロタルサイトは、従来よりも陰イオン交換能力が大幅に向上しているため、同配合量では従来よりも優れた安定剤、中和剤、受酸剤としての効果を発揮し、少ない配合量で従来と同等の性能を発揮できる。また、樹脂に配合した際、同量の従来のハイドロタルサイトと比較し、透明性が高くなる。

請求の範囲

[請求項1] 以下の（Ａ）～（Ｃ）を満たす下記式（１）で表されるハイドロタルサイト。

$(M^{2+})_{1-X}(M^{3+})_{X}(OH)_{2}(A^{n-})_{X/n}\cdot mH_{2}O$ （１）

（ただし、式中M^{2+}は２価金属の少なくとも１種以上、M^{3+}は３価金属の少なくとも１種以上、A^{n-}はｎ価のアニオン、ｎは１～６の整数をそれぞれ示し、ｘおよびｍはそれぞれ、０．１７≦ｘ≦０．３６、０≦ｍ≦１０の範囲にある。）

（Ａ）Ｘ線回折法による＜００３＞方向の格子歪が３×１０$^{-3}$以下；

（Ｂ）ＳＥＭ法による１次粒子の平均横幅が５ｎｍ以上２００ｎｍ以下；

（Ｃ）下記式で表わされる単分散度が５０％以上

単分散度（％）＝（ＳＥＭ法による１次粒子の平均横幅／動的光散乱法による２次粒子の平均横幅）×１００

[請求項2] 請求項１において、（Ａ）Ｘ線回折法による＜００３＞方向の格子歪が２．５×１０$^{-3}$以下である、請求項１記載のハイドロタルサイト。

[請求項3] 請求項１において、（Ｂ）ＳＥＭ法による１次粒子の平均横幅が５ｎｍ以上１５０ｎｍ以下である、請求項１記載のハイドロタルサイト。

[請求項4] 請求項１において、（Ｃ）単分散度が８０％以上である、請求項１記載のハイドロタルサイト。

[請求項5] 請求項１の式（１）において、M^{2+}がＭｇ、Ｚｎからなる群より選ばれる１種以上であり、M^{3+}がＡｌである、請求項１記載のハイドロタルサイト。

[請求項6] 請求項１の式（１）において、ｍの範囲が０≦ｍ≦０．０５である、請求項１記載のハイドロタルサイト。

[請求項7] ＢＥＴ法比表面積が２０～６００ｍ^2／ｇである、請求項１記載のハイドロタルサイト。

[請求項8] ハイドロタルサイトの表面が、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、リン酸エステル類処理剤、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミニウムカップリング剤、シリコーン系処理剤、ケイ酸及び水ガラスからなる群より選ばれる１種以上で表面処理されている、請求項１記載のハイドロタルサイト。

[請求項9] 以下の４つの工程を含む、ハイドロタルサイトの製造方法。

（１）水溶性複合金属塩水溶液及び、アルカリ金属水酸化物水溶液を調製する原料調製工程。ただし、該水溶性複合金属塩水溶液は、２価金属塩、３価金属塩及び、３価金属と錯体を形成する１価の有機酸及び／又は有機酸塩を含む。

（２）（１）で調整した水溶性複合金属塩水溶液とアルカリ金属水酸化物水溶液を、反応温度０～６０℃、反応ｐＨ８．５～１１．５で連続反応させ、ハイドロタルサイトを含む懸濁液を得る反応工程。

（３）（２）で得られたハイドロタルサイトを含む懸濁液を脱水後、水洗浄を行い、水及び／又は有機溶媒に懸濁させる洗浄工程。

（４）（３）で得られた洗浄後のハイドロタルサイトを含む懸濁液を、０～１００℃で１～６０時間攪拌保持する熟成工程。

[請求項10] 請求項９の原料調整工程において、３価金属と錯体を形成する１価の有機酸及び／又は有機酸塩が、乳酸、乳酸ナトリウム、酢酸及び酢酸ナトリウムからなる群より選ばれる一種以上である、請求項９記載のハイドロタルサイトの製造方法。

[請求項11] 請求項１記載のハイドロタルサイトを、１００℃～３５０℃で１～２４時間乾燥して得ることを特徴とする、請求項６記載のハイドロタルサイトの製造方法。

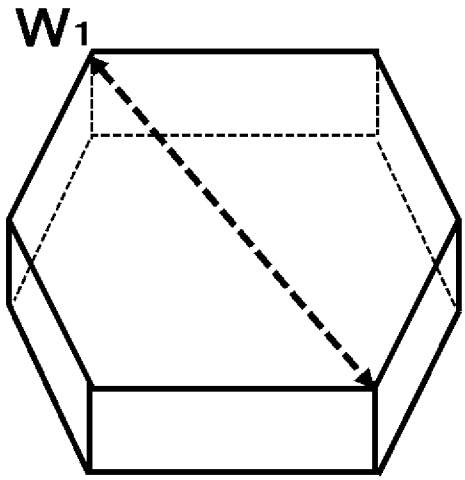
[請求項12] 樹脂１００重量部に対して、請求項１記載のハイドロタルサイトを０．１～２５０重量部含有する樹脂組成物。

[請求項13] 樹脂が含ハロゲン樹脂である、請求項１２記載の樹脂組成物。

[請求項14] 請求項１２に記載の樹脂組成物よりなる成形体。

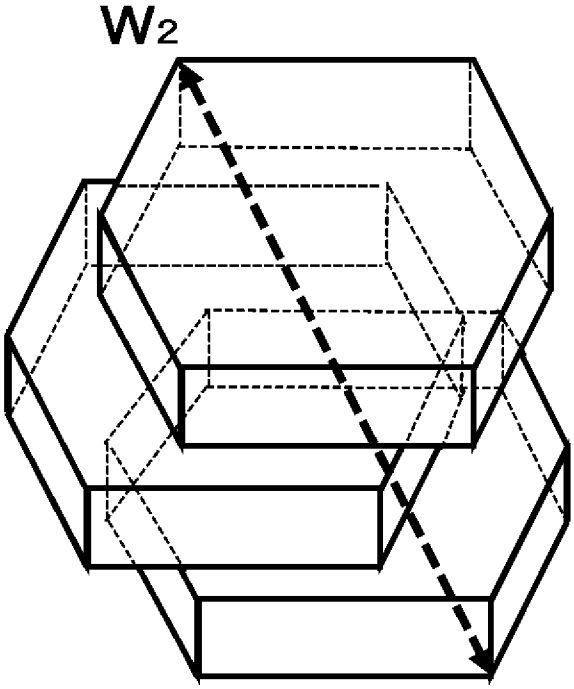
[請求項15] 溶媒が水及び／又は有機溶媒であり、請求項１記載のハイドロタルサイトを、固形分濃度として０．１～３００ｇ／Ｌ含有する懸濁液。

[図1]



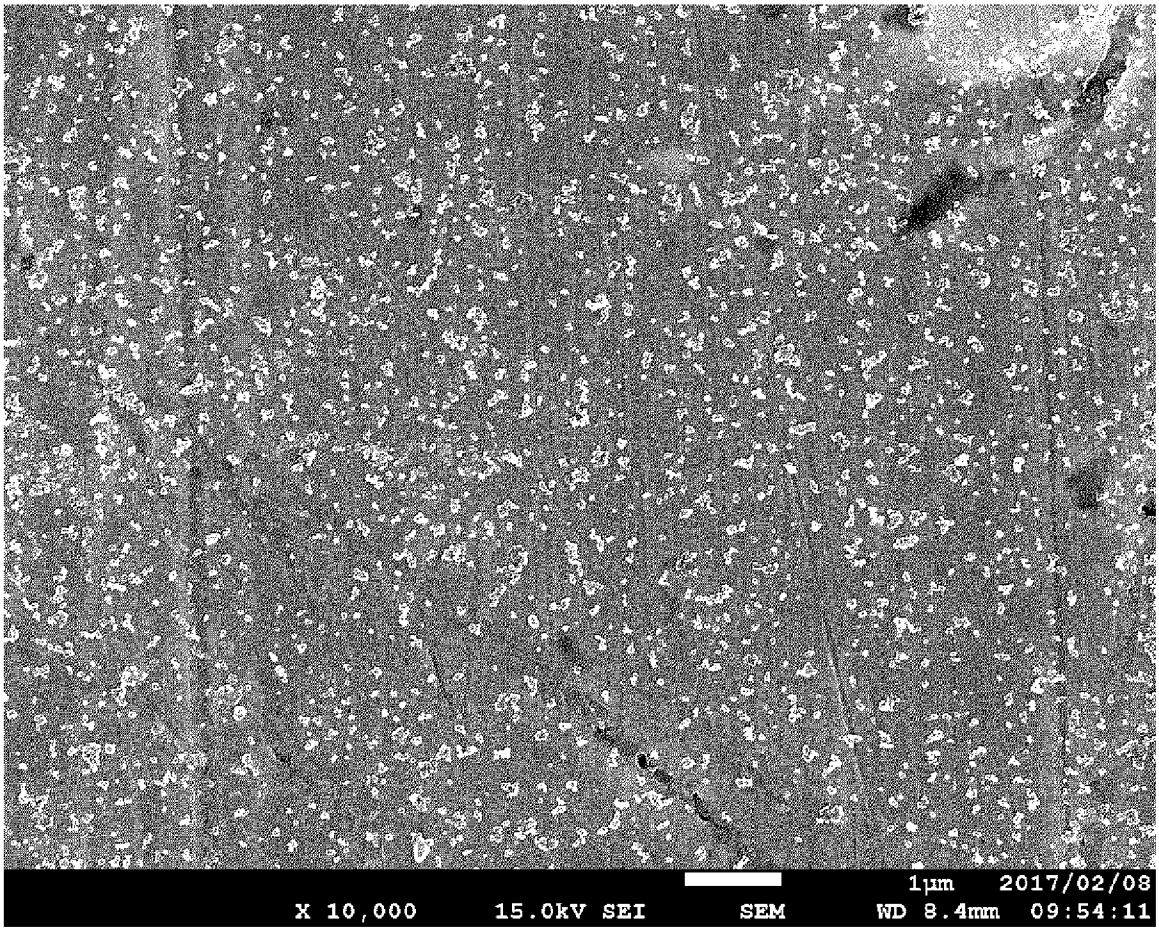
1次粒子の横幅（W1）

[図2]

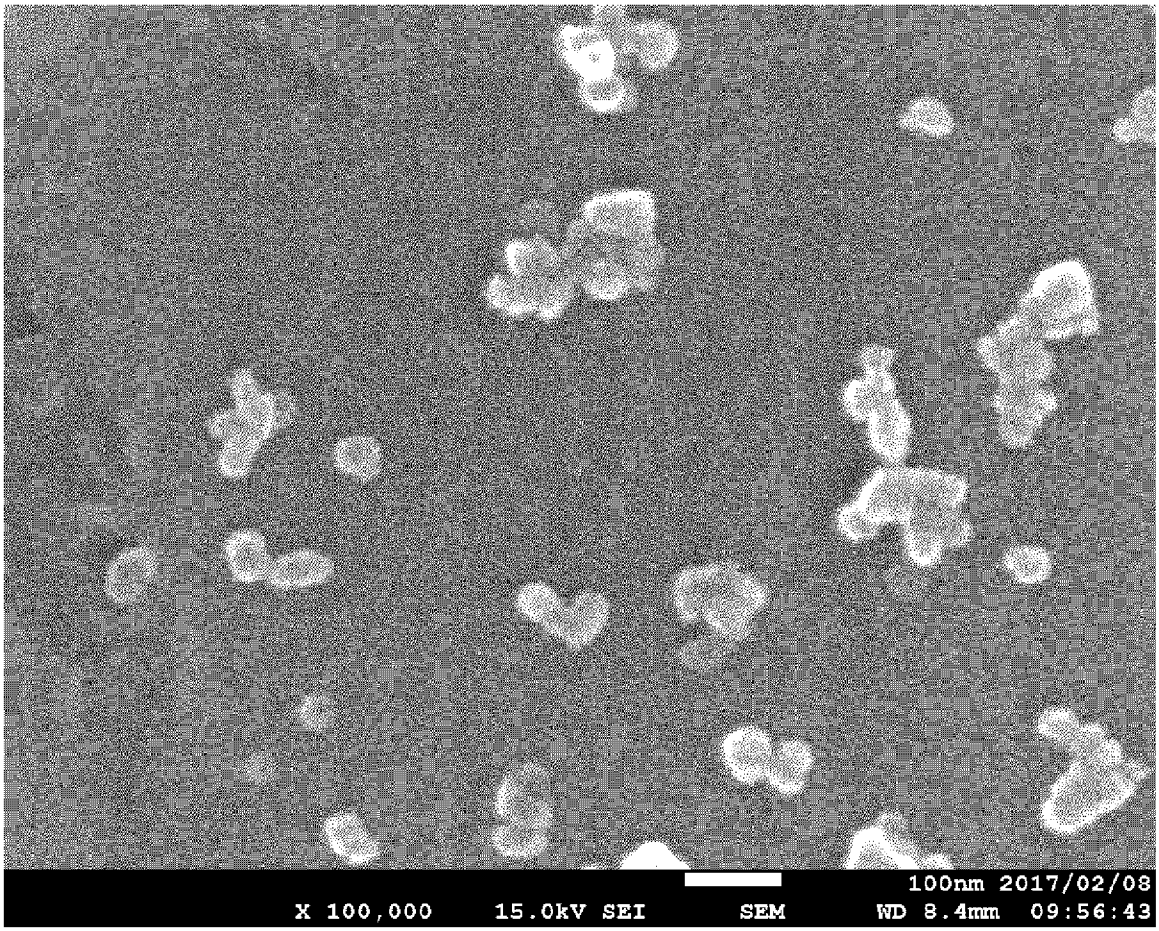


2次粒子の横幅（W2）

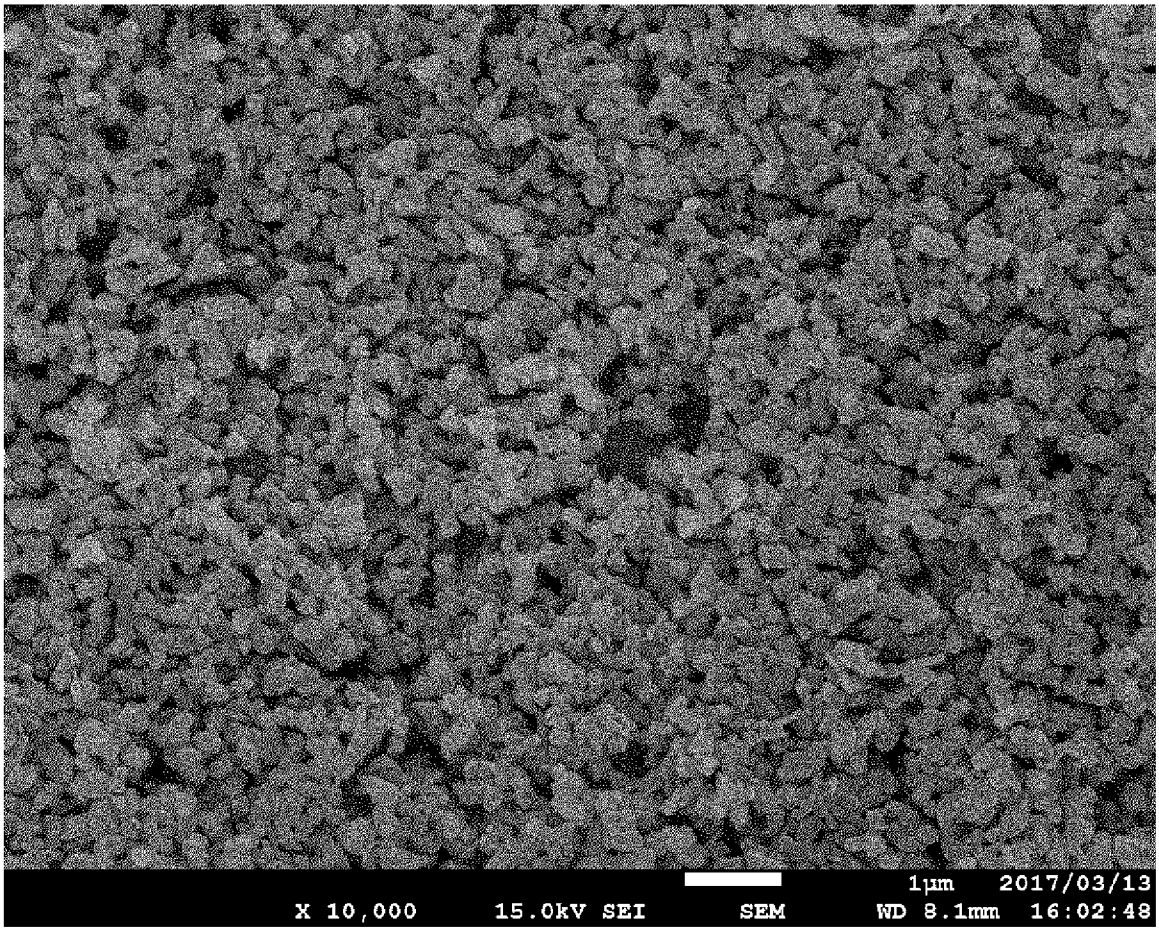
[図3]


1μm 2017/02/08
X 10,000 15.0kV SEI SEM WD 8.4mm 09:54:11

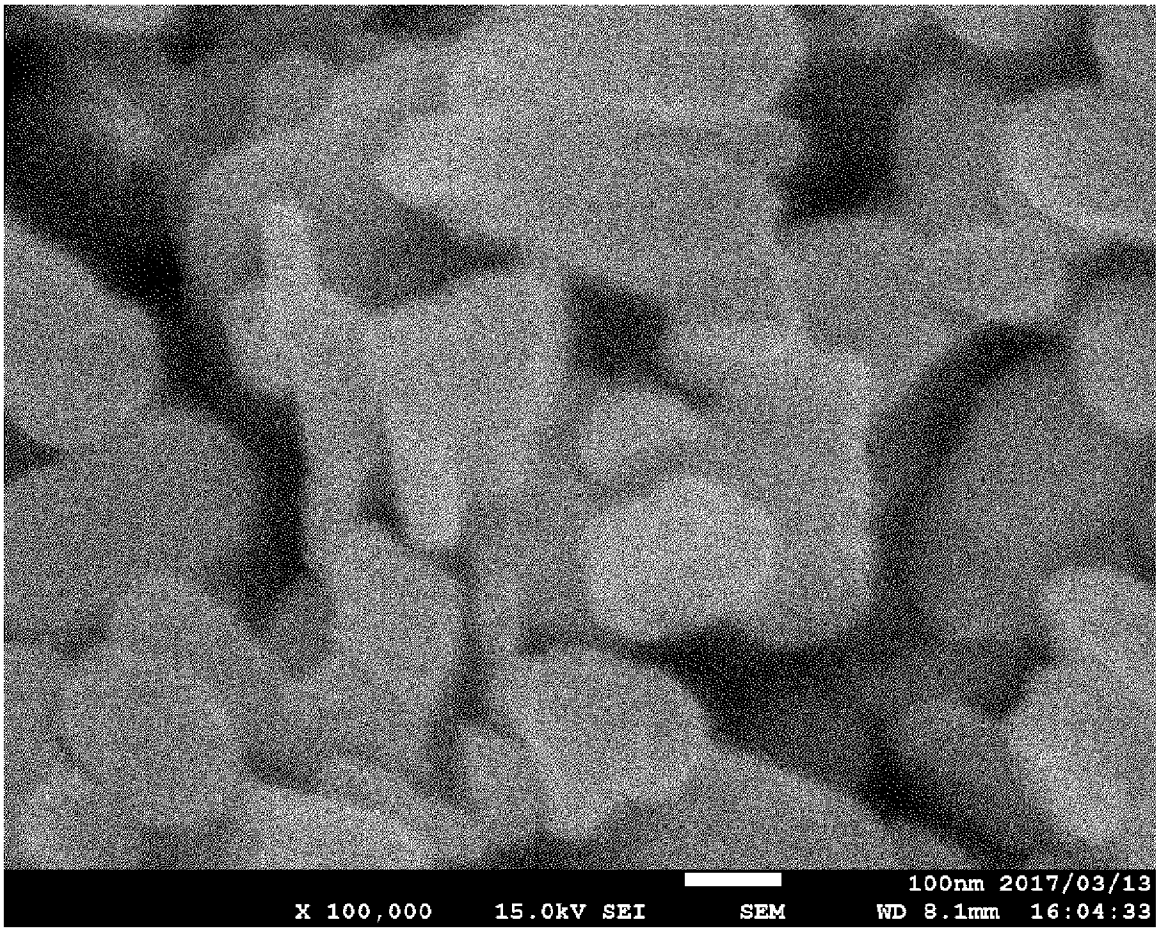
[図4]


100nm 2017/02/08
X 100,000 15.0kV SEI SEM WD 8.4mm 09:56:43

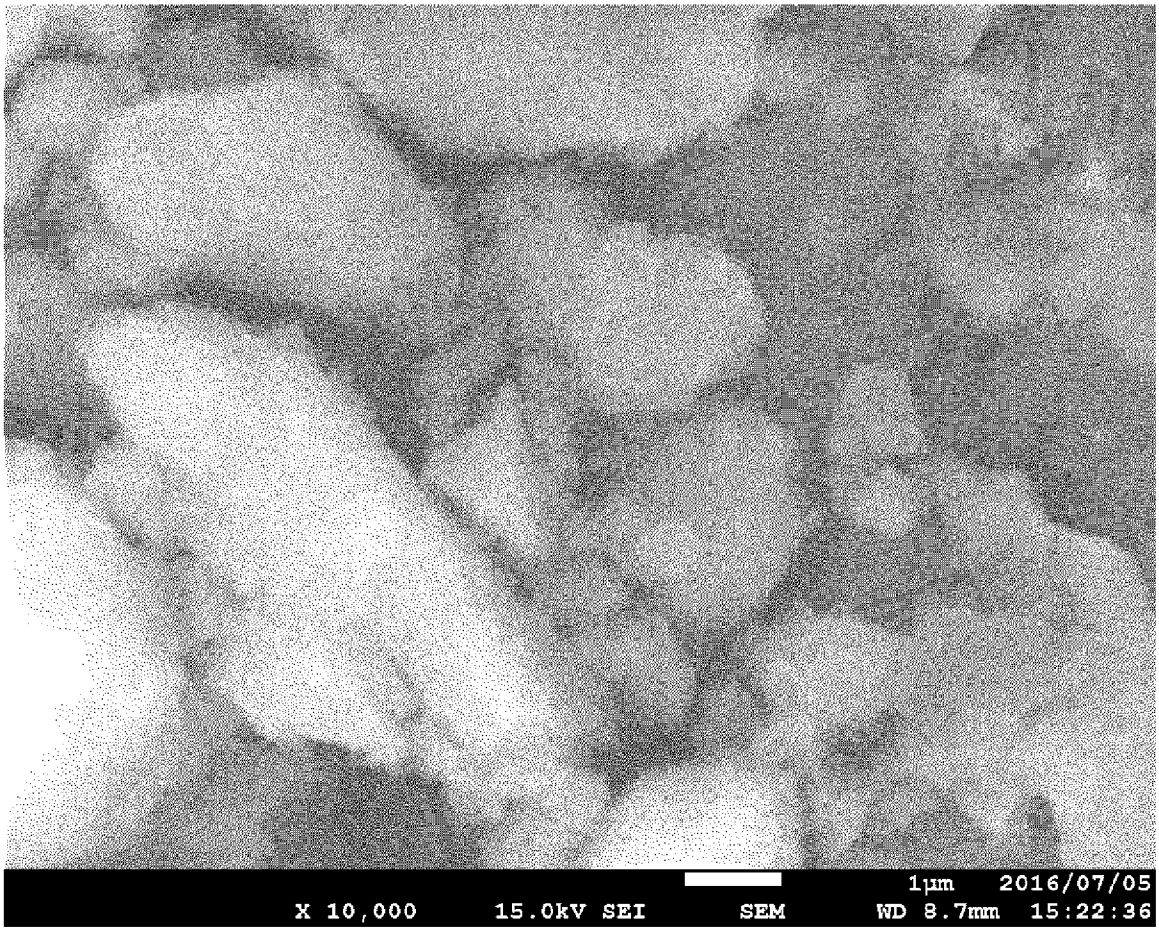
[図5]


1μm 2017/03/13
X 10,000 15.0kV SEI SEM WD 8.1mm 16:02:48

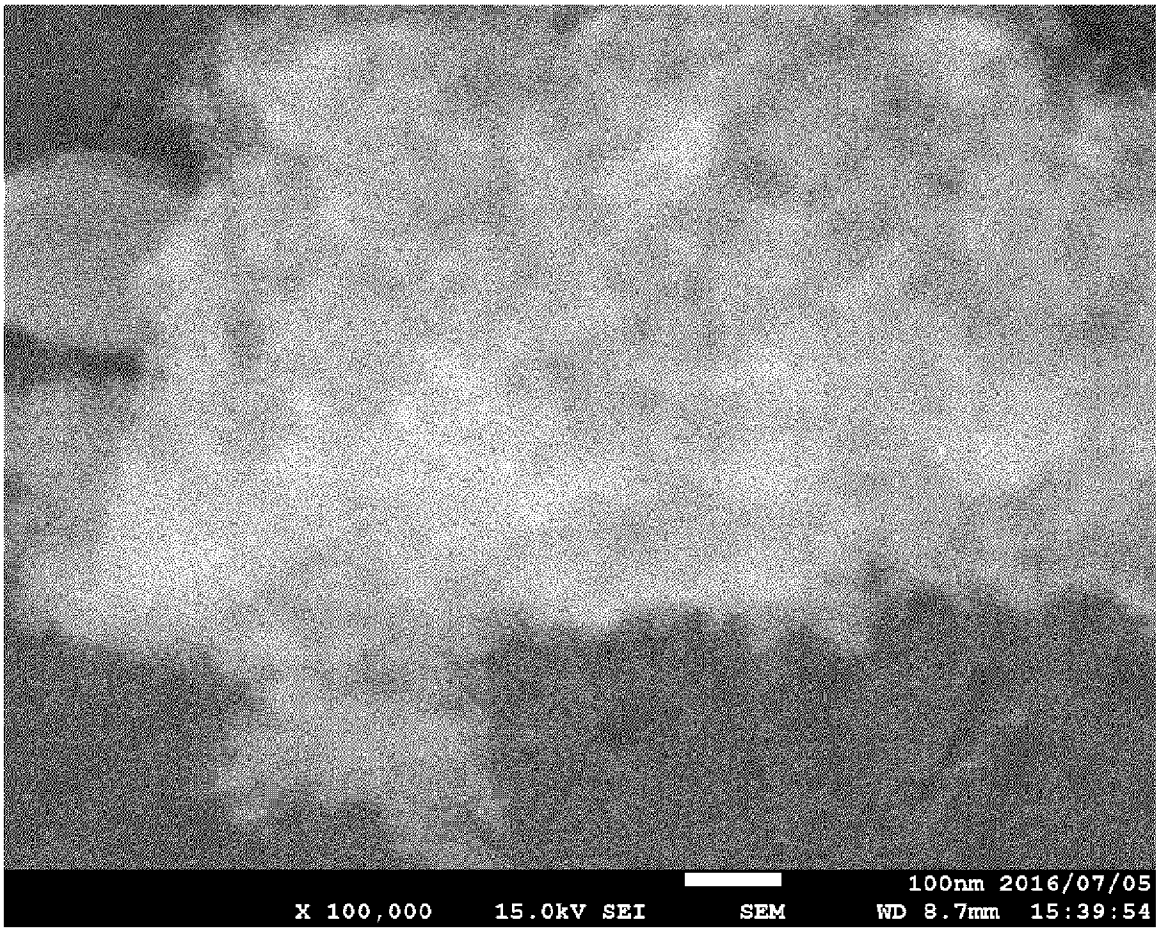
[図6]


100nm 2017/03/13
X 100,000 15.0kV SEI SEM WD 8.1mm 16:04:33

[図7]


1μm 2016/07/05
X 10,000 15.0kV SEI SEM WD 8.7mm 15:22:36

[図8]


100nm 2016/07/05
X 100,000 15.0kV SEI SEM WD 8.7mm 15:39:54

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/010338

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C01F7/00(2006.01)i, C01G9/00(2006.01)i, C08K3/18(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)
Int.Cl. C01F7/00, C01G9/00, C08K3/18, C08L101/00

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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.
A	WO 2008/136272 A1 (TOAGOSEI CO., LTD.) 13 November 2008 & US 2010/0123101 A1 & KR 10-2010-0017349 A & CN 101668702 A	1-15
A	JP 2005-88540 A (TODA KOGYO CORP.) 07 April 2005 (Family: none)	1-15
A	JP 2005-89277 A (TODA KOGYO CORP.) 07 April 2005 (Family: none)	1-15
A	JP 2011-174043 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 08 September 2011 (Family: none)	1-15
A	JP 2013-212937 A (KAO CORP.) 17 October 2013 (Family: none)	1-15
A	JP 11-255973 A (KYOWA CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 21 September 1999 & US 6221472 B1 & EP 928807 A1 & CN 1228452 A & KR 10-0458353 B	1-15

☐ 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 24 May 2018 (24.05.2018)	Date of mailing of the international search report 05 June 2018 (05.06.2018)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／０１０３３８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C01F7/00(2006.01)i, C01G9/00(2006.01)i, C08K3/18(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C01F7/00, C01G9/00, C08K3/18, 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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８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	関連する請求項の番号
A	WO 2008/136272 A1 (東亞合成株式会社) 2008.11.13, & US 2010/0123101 A1 & KR 10-2010-0017349 A & CN 101668702 A	1-15
A	JP 2005-88540 A (戸田工業株式会社) 2005.04.07, (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2005-89277 A (戸田工業株式会社) 2005.04.07, (ファミリーなし)	1-15

☑　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	国際調査報告の発送日
２４．０５．２０１８	０５．０６．２０１８

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１００－８９１５
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）　４Ｇ　５０８３
手島　理
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６

Ｃ（続き）．　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	関連する請求項の番号
A	JP 2011-174043 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2011.09.08, (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2013-212937 A (花王株式会社) 2013.10.17, (ファミリーなし)	1-15
A	JP 11-255973 A (協和化学工業株式会社) 1999.09.21, & US 6221472 B1 & EP 928807 A1 & CN 1228452 A & KR 10-0458353 B	1-15