

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6301208号
(P6301208)

(45) 発行日 平成30年3月28日(2018.3.28)

(24) 登録日 平成30年3月9日(2018.3.9)

(51) Int. Cl.		F I	
CO1F	5/08	(2006.01)	CO1F 5/08
CO8L	101/00	(2006.01)	CO8L 101/00
CO8K	3/22	(2006.01)	CO8K 3/22
CO9J	11/04	(2006.01)	CO9J 11/04
CO9J	201/00	(2006.01)	CO9J 201/00

請求項の数 9 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-125535 (P2014-125535)
 (22) 出願日 平成26年6月18日 (2014.6.18)
 (65) 公開番号 特開2016-3174 (P2016-3174A)
 (43) 公開日 平成28年1月12日 (2016.1.12)
 審査請求日 平成29年1月23日 (2017.1.23)

(73) 特許権者 390036722
 神島化学工業株式会社
 大阪府大阪市西区阿波座1丁目3番15号
 (74) 代理人 110000729
 特許業務法人 ユニアス国際特許事務所
 (72) 発明者 坂本 健尚
 香川県三豊市詫間町香田80番地 神島化学工業株式会社詫間工場内
 審査官 山口 俊樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高活性な酸化マグネシウム系添加剤、及びその用途

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

BET比表面積が $80 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上 $300 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下であり、かつCAA40%が30秒以下であり、

乾式粒度分布の平均粒子径が $5 \mu\text{m}$ 以上 $6.4 \mu\text{m}$ 以下である酸化マグネシウム粒子、又はその表面処理物を含む酸化マグネシウム系添加剤。

【請求項2】

前記酸化マグネシウム粒子は、湿式粒度分布の平均粒子径が $3.5 \mu\text{m}$ 以上 $4.3 \mu\text{m}$ 以下である請求項1に記載の酸化マグネシウム系添加剤。

【請求項3】

前記酸化マグネシウム粒子は、細孔半径が 3 nm 以上 4 nm 以下における 10 g 微分細孔容積のピークが $300 \text{ mm}^3 / \text{g}$ 以上 $500 \text{ mm}^3 / \text{g}$ 以下である請求項1又は2に記載の酸化マグネシウム系添加剤。

【請求項4】

高級脂肪酸、高級脂肪酸アルカリ土類金属塩、カップリング剤、脂肪酸と多価アルコールとからなるエステル類、及びリン酸と高級アルコールとからなるリン酸エステル類からなる群より選択される少なくとも1種の表面処理剤により表面処理されている請求項1～3いずれか1項に記載の酸化マグネシウム系添加剤。

【請求項5】

請求項1～4いずれか1項に記載の酸化マグネシウム系添加剤と、ゴム、樹脂、又は接

着剤とを含有する組成物。

【請求項 6】

樹脂として、ABS系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリフェニレン系樹脂、ポリエステル系樹脂及びポリアミド系樹脂からなる群より選択される少なくとも1種の樹脂を含有する請求項5に記載の組成物。

【請求項 7】

ゴムとして、クロロプレンゴム、アクリルゴム、ニトリルゴム、イソプレンゴム、ウレタンゴム、エチレンプロピレンゴム、クロロスルホン化ポリエチレン、エピクロルヒドリンゴム、シリコンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、フッ素ゴム及びポリイソブチレンゴムからなる群より選択される少なくとも1種のゴムを含有する請求項5に記載の組成物。

10

【請求項 8】

請求項5～7いずれか1項に記載の組成物より得られる成形体。

【請求項 9】

焼成用原料として、水酸化マグネシウムスラリーを調製する工程、

前記水酸化マグネシウムスラリーを湿式粉碎する工程、及び

前記湿式粉碎を経て得られる水酸化マグネシウムを350～900 で焼成する工程を含む酸化マグネシウムの製造方法であって、

前記水酸化マグネシウムのBET比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $70\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、かつ沈降容積が 35 mL 以上 95 mL 以下である酸化マグネシウムの製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高活性な酸化マグネシウム系添加剤、該酸化マグネシウム系添加剤を含有するゴム組成物、樹脂組成物、接着剤組成物（以下、「ゴム組成物等」ともいう）及び該ゴム組成物等を用いた成形体に関し、ゴム組成物等の受酸性、耐スコーチ性、引張強度、粘性及び分散性等を改善する技術として有用である。

【背景技術】

【0002】

従来、酸化マグネシウムは、安価で、化学的に安定であり、塩基性を示すとともに、無毒性を有するという特性を有することから、樹脂等の受酸剤やクロロプレンゴム等の加工中に発生する塩素を吸着して、ゴムの早期架橋を防止するスコーチ防止剤として使用されてきた（例えば、非特許文献1）。しかし、従来の酸化マグネシウムでは、樹脂やゴムへの分散性が良好でなかったりして、受酸剤やスコーチ防止剤としての機能が十分ではなかったり、樹脂やゴムに配合した際にはそれらの材料物性は低下していた。

30

【0003】

上記問題に対して、ゴム等への高い分散性を有する酸化マグネシウム粒子が提案されている（例えば、特許文献1参照）。かかる特許文献1には、BET比表面積が $10\sim 200\text{ m}^2/\text{g}$ で、平均粒子径が $0.1\sim 1.5\text{ }\mu\text{m}$ である高分散性酸化マグネシウムを用いることで、耐スコーチ性や引張強度を向上させる効果を有することが記載されている。しかし、本発明者らの検討によると、特許文献1に記載されている酸化マグネシウムでは、活性が十分ではなく受酸剤やスコーチ防止剤としての機能を更に改善する余地があった。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開平2-141418号公報

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】郷田兼成ほか著、「国産酸化マグネシウムの特性値とイオウ変性CRの物性値との関係」、日本ゴム協会誌、第37巻 第7号（1964）、p.42～48

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

そこで、本発明の目的は、高活性であり、受酸剤やスコーチ防止剤としての機能を十分に発揮でき、ゴム等と組み合わせた後でもその材料物性の低下をきたさない高活性な酸化マグネシウム系添加剤、該酸化マグネシウム系添加剤を含有するゴム組成物等および該ゴム組成物等を用いた成形体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者は、鋭意検討を重ねた結果、原料となる水酸化マグネシウムスラリーを焼成前に湿式粉碎する工程を経て調製された、高活性な酸化マグネシウム粒子を用いることにより、前記した課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

即ち、本発明の酸化マグネシウム系添加剤は、BET比表面積が $80\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、かつCAA40%が30秒以下である酸化マグネシウム粒子又はその表面処理物を含むことを特徴とする。本発明における各種の物性値は、実施例において採用する方法により測定される値である。

【0009】

本発明の酸化マグネシウム系添加剤によると、酸化マグネシウム粒子のBET比表面積とCAA40%が上記の範囲内となり高活性なため、低活性のものと比較して、受酸剤としてもスコーチ防止剤としても十分な機能を発揮することができる。これにより、ゴム等に配合した際にも耐スコーチ性や引張強度などの機械特性を改善することができる。

【0010】

上記において、酸化マグネシウム粒子の乾式粒度分布の平均粒子径が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。このような平均粒子径であると、樹脂やゴムへの分散性や塩素吸着が良好になると共に、適切なBET比表面積とCAA40%が得られやすくなり、本発明の効果がより確実に得られやすくなる。

【0011】

また、酸化マグネシウム粒子の細孔半径が 3 nm 以上 4 nm 以下における 10 g 微分細孔容積のピークが $300\text{ mm}^3/\text{g}$ 以上 $500\text{ mm}^3/\text{g}$ 以下であることが好ましい。このような 10 g 微分細孔容積であると、樹脂やゴムへの分散性や塩素吸着が良好になると共に適切なBET比表面積とCAA40%が得られやすくなり、本発明の効果がより確実に得られやすくなる。

【0012】

一方、酸化マグネシウム粒子の原料となる水酸化マグネシウムは、BET比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $70\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、かつ沈降容積が 35 mL 以上 95 mL 以下である水酸化マグネシウムを焼成する工程を経て得られることが好ましい。これにより、所望レベルの特性を満たす酸化マグネシウム粒子又は酸化マグネシウム系添加剤を効率良く得ることができる。

【0013】

本発明の酸化マグネシウム系添加剤は、高級脂肪酸、高級脂肪酸アルカリ土類金属塩、カップリング剤、脂肪酸と多価アルコールとからなるエステル類、及びリン酸と高級アルコールとからなるリン酸エステル類からなる群より選択される少なくとも1種の表面処理剤により表面処理されていることが好ましい。このような表面処理物を用いることにより、ゴム等又は成形体への分散性をより向上させることができる。

【0014】

本発明の組成物は、酸化マグネシウム系添加剤と、ゴム、樹脂、又は接着剤とを含有することが好ましい。これにより、本発明の酸化マグネシウム系添加剤が、受酸剤やスコーチ防止剤として機能するため、耐スコーチ性及び引張強度などの機械特性を改善することができる。

10

20

30

40

50

【0015】

本発明の組成物は、樹脂として、ABS系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリフェニレン系樹脂、ポリエステル系樹脂及びポリアミド系樹脂からなる群より選択される少なくとも1種の樹脂を含有することが好ましい。

【0016】

上記において、本発明の酸化マグネシウム系添加剤を受酸剤として配合しているので、組成物から得られる成形体の強度を十分なレベルとすることができるとともに、樹脂調製の際に存在する酸成分等による変色を効率良く防止することができる。

【0017】

本発明の組成物は、ゴムとして、クロロプレンゴム、アクリルゴム、ニトリルゴム、イソプレンゴム、ウレタンゴム、エチレンプロピレンゴム、クロロスルホン化ポリエチレン、エピクロルヒドリンゴム、シリコンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、フッ素ゴム及びポリイソブチレンゴムからなる群より選択される少なくとも1種のゴムを含有することが好ましい。

【0018】

上記において、本発明の酸化マグネシウム系添加剤をスコーチ防止剤として配合しているので、組成物ないしその成形体の保管等における早期の架橋進行を防止することができるとともに、酸化マグネシウム系添加剤の良好な分散性により、粒子が塊状となったいわゆるブツ等の外観劣化も防止することができる。

【0019】

また、本発明の成形体は、当該酸化マグネシウム系添加剤を含有する組成物より得られることが好ましい。これにより、本発明の酸化マグネシウム系添加剤が受酸剤やスコーチ防止剤として配合されているので、成形体の強度改善や変色の防止ができ、耐スコーチ性の改善や外観劣化も防止することができる。

【発明を実施するための形態】

【0020】

〔酸化マグネシウム系添加剤〕

本発明の酸化マグネシウム系添加剤は、酸化マグネシウム粒子、又はその表面処理物を含むものである。本発明における酸化マグネシウム粒子は、酸化マグネシウムを主成分とする紛体からなるものであり、主成分となる酸化マグネシウムの割合は95%以上が好ましく、98%以上がより好ましく、99%以上が更に好ましい。なお、原料由来の不純物成分を含むことができる。また、樹脂やゴム等に配合可能な成分を、本発明の効果を損なわない範囲で含有させることもできる。一般的には、酸化マグネシウムは、原料となる水酸化マグネシウムや炭酸マグネシウム等のマグネシウム原料を焼成等して製造することができる。本発明では、原料となる水酸化マグネシウムスラリーを焼成前に湿式粉碎する工程を経て得られる酸化マグネシウムの紛体を含むことが好ましい。一般に酸化マグネシウムは、安価で、化学的に安定であり、塩基性を示すとともに、無毒性を有するという特性を有することから、樹脂等の受酸剤やクロロプレンゴム等のゴムの早期架橋を防止するスコーチ防止剤としての機能を有する。

【0021】

本発明の酸化マグネシウム系添加剤は、酸化マグネシウム粒子のBET比表面積が $80\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、かつCAA40%が30秒以下であることにより、活性が高く、受酸剤やスコーチ防止剤といったゴム等用の機能性添加剤として有用である。

【0022】

酸化マグネシウム系添加剤に含まれる酸化マグネシウム粒子のBET比表面積は、 $80\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、 $90\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $280\text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましく、 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $260\text{ m}^2/\text{g}$ 以下がより好ましい。BET比表面積が上記範囲内であると、酸化マグネシウム系添加剤の分散性が良好となり、また、活性度が高くなる

10

20

30

40

50

ので、樹脂組成物とした際の受酸作用やゴム組成物とした際のスコーチ防止性も十分に発揮されることになる。BET比表面積が $80\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であると、樹脂組成物とした際の受酸作用が低下して成形体の変色をきたしたり、ゴム組成物とした際のスコーチ防止性が低下して貯蔵安定性が低下したりする。また、BET比表面積が $300\text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、樹脂等への分散性が低下するおそれがある。

【0023】

酸化マグネシウム系添加剤に含まれる酸化マグネシウム粒子のCAA40%の上限は、30秒以下であればよいものの、28秒以下が好ましく、26秒以下がより好ましい。上記範囲内にあると、得られるゴム組成物等又は成形体の強度が確保され、スコーチ防止性等の機械特性も達成することができる。上記CAA40%が30秒を超えると、活性が低下してゴム組成物等とした場合の耐スコーチ性や引張強度が低下したりする。一方、CAA40%の下限は、製造のし易さ等の観点から、10秒以上が好ましく、15秒以上がより好ましい。

10

【0024】

BET比表面積が $80\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の場合には、従来の製造方法で上記範囲のCAA40%の酸化マグネシウム粒子を得ることは難しかった。しかし、本発明のように原料となる水酸化マグネシウムを焼成前に湿式粉碎する工程を経ることによって、CAA40%を上記範囲内にすることが可能となった。即ち、本発明の酸化マグネシウム系添加剤は、水酸化マグネシウムを焼成前に湿式粉碎する工程を経て得られたものが好ましい。

20

【0025】

酸化マグネシウム系添加剤に含まれる酸化マグネシウム粒子の乾式粒度分布での平均粒子径の上限は、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $9.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $9\text{ }\mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。一方、平均粒子径の下限は $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $5.3\text{ }\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $5.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上が更に好ましい。上記範囲内であると、得られるゴム組成物等又は成形体の強度を確保しつつ、スコーチ防止性等の機械特性も達成することができる。従来の測定方法である湿式粒度分布では、ゴム物性等が良い粒子、悪い粒子でも平均粒子径の測定結果に差は生じていないが、乾式粒度分布では測定結果にはっきりと差が生じている。これは、湿式粒度分布では粒子間のファンデルワールス力の減少や、粒子間に生じる静電的なエネルギー障壁により、微小粒子の特徴を反映することが出来なかったことが原因だと考えられる。また、溶媒による影響を受けやすいことも原因の一つだと考えられる。一方、乾式粒度分布では、前記問題の影響を全く受けることなく平均粒子径を測定することが可能である。本発明者は微粒子ほどゴム物性及び樹脂物性が良いと考えており、乾式粒度分布では微粒子の凝集が強く働いて、平均粒子径が大きいものと推察される。

30

【0026】

酸化マグネシウム系添加剤に含まれる酸化マグネシウム粒子の細孔半径が 3 nm 以上 4 nm 以下における 10 g 微分細孔容積のピーク(最高値)の上限は、 $500\text{ mm}^3/\text{g}$ 以下が好ましく、 $490\text{ mm}^3/\text{g}$ 以下がより好ましく、 $480\text{ mm}^3/\text{g}$ 以下が更に好ましい。 10 g 微分細孔容積のピーク(最高値)の下限は $300\text{ mm}^3/\text{g}$ 以上が好ましく、 $305\text{ mm}^3/\text{g}$ 以上がより好ましく、 $310\text{ mm}^3/\text{g}$ 以上が更に好ましい。 10 g 微分細孔容積が上記範囲内であると、酸化マグネシウム系添加剤の塩素吸着性能が良好となり、得られるゴム組成物等又は成形体の強度が向上し、かつ、スコーチ防止性等の機械特性も十分に発揮されることになる。

40

【0027】

酸化マグネシウム系添加剤に含まれる酸化マグネシウム粒子の原料である水酸化マグネシウムのBET比表面積は、 $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $70\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $33\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $67\text{ m}^2/\text{g}$ 以下がより好ましく、 $35\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $65\text{ m}^2/\text{g}$ 以下が更に好ましい。BET比表面積が上記範囲内であると、焼成後の酸化マグネシウム系添加剤において得られるゴム組成物等又は成形体の強度を確保しつつ、スコーチ防止性等の機械特性も十分に発揮されることになる。

50

【 0 0 2 8 】

酸化マグネシウム系添加剤に含まれる酸化マグネシウム粒子の原料である水酸化マグネシウムの沈降容積は、35 mL以上95 mL以下であることが好ましく、37 mL以上90 mL以下がより好ましく、40 mL以上85 mL以下が更に好ましい。沈降容積が上記範囲内であると、酸化マグネシウム系添加剤の分散性が良好となり、ゴム組成物等又は成形体の強度を確保しつつ、スコッチ防止性等の機械特性も十分に発揮されることになる。

【 0 0 2 9 】

本発明の酸化マグネシウム系添加剤は、酸化マグネシウム粒子を表面処理剤を用いるなどして表面処理された表面処理物であってもよい。表面処理剤としては当該用途に用いられる公知の化合物を用いることができる。前記表面処理は、高級脂肪酸、高級脂肪酸アルカリ土類金属塩、カップリング剤、脂肪酸と多価アルコールとからなるエステル類、及びリン酸と高級アルコールとからなるリン酸エステル類からなる群より選択される少なくとも1種を用いて行われることが好ましい。この構成によれば、酸化マグネシウム系添加剤が所定の表面処理剤により処理されているので酸化マグネシウム系添加剤の樹脂等への分散性の向上、並びにこれによる樹脂組成物、ゴム組成物、接着剤組成物及び成形体の物性の維持ないし向上を図ることができる。その他、表面処理剤として界面活性剤も用いることができる。

【 0 0 3 0 】

高級脂肪酸としては、例えば、ステアリン酸、エルカ酸、パルミチン酸、ラウリン酸、ベヘニン酸等の炭素数10以上の高級脂肪酸が挙げられ、ステアリン酸が分散性やハンドリング性の点で好ましい。高級脂肪酸アルカリ土類金属塩としては、上述の高級脂肪酸のアルカリ土類金属塩が挙げられ、アルカリ土類金属としては、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ラジウム等を好適に用いることができる。分散性の観点から高級脂肪酸アルカリ土類金属塩が好ましく、中でも、ステアリン酸マグネシウムがより好ましい。これらは、単独で用いても2種以上併用してもよい。

【 0 0 3 1 】

カップリング剤としては、例えば、
 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、
 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、
 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、
 - メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、
 - アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、
 - ビニルトリエトキシシラン、
 - ビニルトリアセトキシシラン、
 - p - トリメトキシシリルスチレン、
 - p - トリエトキシシリルスチレン、
 - p - トリメトキシシリル - メチルスチレン、
 - p - トリエトキシシリル - メチルスチレン
 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、
 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、
 N - 2 (アミノエチル) 3 - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、
 N - 2 (アミノエチル) 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、
 N - 2 (アミノエチル) 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、
 N - フェニル - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、
 N - フェニル - 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、
 N - プロピル - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、
 4 - アミノブチルトリメトキシシラン、
 デシルトリメトキシシランなどシラン系カップリング剤や、
 イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、
 イソプロピルトリス (ジオクチルパイロフォスフェート) チタネート、
 イソプロピルトリ (N - アミノエチル - アミノエチル) チタネート、
 イソプロピルトリデシルベンゼンスルホン酸チタネート等のチタネート系カップリング剤、
 さらに、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート等のアルミニウム系カップリング剤が挙げられる。このようなカップリング剤は、単独で用いても2種以上併用してもよい。

【 0 0 3 2 】

脂肪酸と多価アルコールとからなるエステル類としては、例えば、グリセリンモノステアレート、グリセリンモノオレート等の多価アルコールと脂肪酸とのエステル等が挙げられる。

【 0 0 3 3 】

リン酸と高級アルコールとからなるリン酸エステル類としては、例えば、オルトリン酸

10

20

30

40

50

とオレイルアルコール、ステアリルアルコール等のモノまたはジエステルまたは両者の混合物であって、それらの酸型またはアルカリ土類金属塩等のリン酸エステル等が挙げられる。

【0034】

界面活性剤としては、非イオン系界面活性剤が好適に使用可能である。非イオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレン高級アルコールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル；ポリオキシエチレン誘導體；ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタンセスキオレエート、ソルビタンジステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル；ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル；テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット等のポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル；グリセロールモノステアレート、グリセロールモノオレエート、自己乳化型グリセロールモノステアレート等のグリセリン脂肪酸エステル；ポリエチレングリコールモノラウレート、ポリエチレングリコールモノステアレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ポリエチレングリコールモノオレエート等のポリオキシエチレン脂肪酸エステル；ポリオキシエチレンアルキルアミン；ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油；アルキルアルカノールアミド等が挙げられる。

【0035】

このような表面処理剤を用いて、酸化マグネシウム粒子の表面処理を行うには、公知の乾式法ないし湿式法を適用することができる。乾式法としては、酸化マグネシウムの粉末をヘンシェルミキサー等の混合機により、攪拌下で表面処理剤を液状、エマルジョン状、あるいは固体状に加え、加熱又は非加熱下に十分に混合すればよい。湿式法としては、酸化マグネシウムの粉末を非水系溶媒スラリーに表面処理剤を溶液状態又はエマルジョン状態で加え、例えば1～100程度の温度で機械的に混合し、その後、乾燥等によって非水系溶媒を除去すればよい。非水系溶媒としては、例えばイソプロピルアルコールやメチルエチルケトン等が挙げられる。表面処理剤の添加量は適宜選択することができるが、乾式法を採用する場合、湿式法に比べて不均一な表面処理レベルとなりやすいため、湿式法よりは若干多めの添加量とした方がよい。具体的には、酸化マグネシウム粒子100質量%に対して0.5～10質量%の範囲が好ましく、1～5質量%の範囲がより好ましい。湿式法を採用する場合、十分な表面処理及び表面処理剤の凝集防止の点から、酸化マグネシウム粒子100質量%に対して0.1～5質量%の範囲が好ましく、0.3～3質量%の範囲がより好ましい。

【0036】

表面処理を行った酸化マグネシウム系添加剤は、必要に応じて、造粒、乾燥、粉碎、及び分級等の手段を適宜選択して実施し、最終的な製品（受酸剤、スコーチ防止剤）とすることができる。

【0037】

[酸化マグネシウム系添加剤の製造方法]

酸化マグネシウム系添加剤に含まれる酸化マグネシウム粒子は、水溶性マグネシウム塩、海水又は灌水と、アルカリ金属水酸化物水溶液、アルカリ土類金属水酸化物水溶液又はアンモニア水溶液とを反応させて分散液を調製する工程、前記分散液に対し、1以上100以下での種晶反応を1回以上行い焼成用原料を得る工程、及び前記焼成用原料を350以上900以下で焼成する工程を経て得られることができる。本発明では、特に

10

20

30

40

50

、焼成用原料として得られる水酸化マグネシウムのスラリーを更に湿式粉碎する工程を経て酸化マグネシウム系添加剤を製造することが好ましい。

【0038】

該工程で用い得る水溶性マグネシウム塩としては、塩化マグネシウム六水和物、塩化マグネシウム二水和物、塩化マグネシウム無水和物が好適に挙げられる。通常、水溶性マグネシウム塩は水溶液として用いる。その他、マグネシウム原料として海水、灌水を用いてもよい。各水溶液中のマグネシウムイオン濃度としては、反応を十分に進行させる観点から、 $0.01 \sim 5 \text{ mol/L}$ が好ましく、 $0.05 \sim 4 \text{ mol/L}$ がより好ましい。

【0039】

アルカリ原料であるアルカリ金属水酸化物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等を用いることができる。また、アルカリ土類金属水酸化物としては、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等を用いることができる。アルカリ水溶液のアルカリ濃度としては、 $0.1 \sim 18 \text{ N}$ 程度であればよく、 $0.5 \sim 15 \text{ N}$ が好ましい。

【0040】

上記手順でそれぞれ調製した水溶性マグネシウム塩とアルカリ水溶液とを $1 \sim 100$ 程度で $0.01 \sim 10$ 時間反応させることで水酸化マグネシウムを含む分散液を調製することができる。

【0041】

当該工程で種晶反応（種結晶から結晶成長させて粒子を得る手法）を採用する場合には、上記で得られた分散液を種とし、これに上記マグネシウム原料と同じ塩化マグネシウム水溶液を加え、さらに水酸化ナトリウム等のアルカリ水溶液を添加して攪拌するという手順を1サイクルの種晶反応とし、これを $1 \sim 50$ サイクル繰り返すことにより水酸化マグネシウムスラリーを調製することができる。種晶反応の際のマグネシウムイオン濃度としては、反応を十分に進行させる観点から、 $0.05 \sim 4 \text{ mol/L}$ が好ましい。また、アルカリ水溶液のアルカリ濃度としては、 $0.5 \sim 15 \text{ N}$ 程度が好ましい。塩化マグネシウム水溶液とアルカリ水溶液とを混合した後の攪拌温度としては $1 \sim 100$ が好ましく、 $5 \sim 95$ がより好ましく、 $10 \sim 90$ がさらに好ましい。また、攪拌時間としては、 $0.01 \sim 10$ 時間が好ましく、 $0.1 \sim 8$ 時間がより好ましい。得られた種晶スラリーを真空ろ過後、水で十分洗浄し、水を加えて乳化し、水酸化マグネシウムスラリーを調製することができる。

【0042】

所望レベルのCAA40%をもつ高活性な酸化マグネシウム系添加剤を得るために、上記工程で調製された水酸化マグネシウムスラリーは、焼成前に湿式粉碎工程を経ることが好ましい。湿式粉碎は、ボールミル、タワーミル、円形振動ミル、らせん施動振動ミル、遊星形粉碎機、サンドグラインダー、アトマイザー、パルペライザー、スーパーミクロンミル、コロイドミルなど湿式で使用できるものであれば特に限定されないが、なかでも水酸化マグネシウムスラリーを微粒子化する観点からボールミルが使用される。

【0043】

材質も特に限定されないが、珪石、アルミナ、ゴムなどで内部をライニングしたボールミルに、アルミナやジルコニアなどのボール状メディアを使用することが好ましい。水酸化マグネシウムスラリーの濃度は一般に5質量%以上20質量%以下が好ましく、7質量%以上18質量%以下がより好ましい。この水酸化マグネシウムスラリーをアルミナ製ポットミルにて回転数 $50 \sim 200 \text{ rpm}$ で、 $0.1 \sim 10$ 時間程度湿式粉碎を施すことにより、焼成用原料である水酸化マグネシウムを得ることができる。

【0044】

焼成用の水酸化マグネシウムを $350 \sim 900$ の加熱炉にて $0.1 \sim 8$ 時間焼成し、その後必要に応じて粉碎することにより、本発明における酸化マグネシウム粒子を得ることができる。

【0045】

得られた酸化マグネシウム粒子に対し、必要に応じて上記表面処理の手順により表面処

10

20

30

40

50

理を行ってもよい。

【0046】

[樹脂組成物]

本発明における樹脂剤組成物は、酸化マグネシウム系添加剤を所定の樹脂に配合した樹脂組成物である。酸化マグネシウム系添加剤は、樹脂の調製の際に系内に存在する触媒成分や酸成分を中和するための受酸剤として好適に機能し得る。

【0047】

樹脂組成物に含まれる樹脂としては、ABS系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリフェニレン系樹脂、ポリエステル系樹脂及びポリアミド系樹脂からなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。これらは用途に応じて選択すればよい。

10

【0048】

上記樹脂組成物では、上記樹脂100質量部に対し、当該酸化マグネシウム系添加剤を0.01～5質量部配合しており、好ましくは0.05～3質量部、より好ましくは0.1～1質量部配合する。酸化マグネシウム系添加剤の配合量を上記範囲内とすることで、受酸剤としての機能を十分に発揮可能であるとともに、樹脂組成物ないし成形体において凝集を防止して所望の材料物性及び外観を発揮することができる。

【0049】

上記樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、上記成分以外に他の添加剤を配合してもよい。このような添加剤としては、例えば酸化防止剤、帯電防止剤、顔料、発泡剤、可塑剤、充填剤、補強剤、難燃剤、架橋剤、光安定剤、紫外線吸収剤、及び滑剤等が挙げられる。

20

【0050】

上記他の添加剤の配合量は、本発明の効果を損なわなければ良いとの観点から特に限定されないものの、上記樹脂100質量部に対し、0.1～10質量部配合するのが好ましい。

【0051】

[ゴム組成物]

本発明におけるゴム組成物は、酸化マグネシウム系添加剤を所定のゴムに配合したゴム組成物である。酸化マグネシウム系添加剤は、ゴム組成物を貯蔵する際の架橋進行を防ぎ、次工程で成型加硫し易くするためのスコーチ防止剤として好適に機能し得る。

30

【0052】

樹脂組成物に含まれるゴムとしては、クロロプレンゴム、アクリルゴム、ニトリルゴム、イソプレンゴム、ウレタンゴム、エチレンプロピレンゴム、クロロスルホン化ポリエチレン、エピクロルヒドリンゴム、シリコーンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、フッ素ゴム及びポリイソブチレンゴムからなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。これらは用途に応じて選択すればよい。

【0053】

上記ゴム組成物では、上記ゴム100質量部に対し、当該酸化マグネシウム系添加剤を0.01～10質量部、好ましくは0.1～8質量部、より好ましくは1～6質量部配合する。酸化マグネシウム系添加剤の配合量を上記範囲内とすることで、スコーチ防止剤としての機能を十分に発揮可能であるとともに、ゴム組成物ないし成形体において凝集を防止して所望の材料物性及び外観を発揮することができる。

40

【0054】

上記ゴム組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、上記樹脂組成物の場合と同様に各種添加剤を配合することができる。

【0055】

[接着剤組成物]

本発明における接着剤組成物は、酸化マグネシウム系添加剤を所定の接着剤に配合した接着剤組成物である。本発明の酸化マグネシウム系添加剤を接着剤に配合した場合、樹脂

50

に配合する場合と同様に、接着剤組成物の接着強度を改善することができる。

【0056】

接着剤組成物に含まれる接着剤としては、上記の樹脂組成物に配合される樹脂を含有する接着剤の他、ゴム系接着剤、エポキシ系接着剤、シアノアクリル系接着剤、ビニール系接着剤、シリコーンゴム系接着剤、酢酸ビニール系接着剤などが挙げられる。

【0057】

上記接着剤組成物では、上記接着剤100質量部に対し、酸化マグネシウム系添加剤を4～10質量部配合することが好ましい。酸化マグネシウム系添加剤の配合量を上記範囲内とすることで、樹脂に配合する場合と同様に、接着剤組成物の接着強度を改善することができる。

10

【0058】

[成形体]

成形体は前記ゴム組成物、樹脂組成物又は接着剤組成物を用いて得ることができる。このような成形体は、樹脂等に所定量の酸化マグネシウム系添加剤を配合した後、公知の成形方法により得ることができる。このような成形方法としては、例えば押出成形、射出成形、カレンダー成形などである。

【0059】

成形体には、前述した所定の酸化マグネシウム系添加剤が配合されているので、衝撃強度に優れるとともに、成形品の外観にも優れている。このような成形体は耐衝撃性等が求められる各種用途に用いることができ、例えば、OA機器、自動車部品（内外装品）、ゲーム機、建築部材（室内用）、電気製品（エアコン、冷蔵庫の外側、いわゆる電子・電気機器全般のハウジング用途）、雑貨、文具、家具、楽器（リコーダー）、機械部品等の用途に用いることができる。

20

【実施例】

【0060】

以下、本発明に関し実施例を用いて詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【0061】

[実施例1]

200L容量のポリエチレン製容器に、マグネシウム原料として硫酸でpH=3に調製した海水を16.7L秤量した。これにアルカリ原料として8.3NのNaOH水溶液180mLを攪拌下にゆっくりと添加し(Mg²⁺モル数:OH⁻モル数は1:1.8であった)、Mg(OH)₂サスペンションを調製した。このMg(OH)₂サスペンションを種とし、その上から海水16.7Lを加え、さらに8.3NのNaOH水溶液180mLを攪拌下にゆっくりと添加後、5分間攪拌して、第1回目の種晶反応を行った。このような種晶反応を合計8回繰り返した。得られた種晶スラリーを真空ろ過後、Mg(OH)₂固形分に対し20倍容量以上の純水で十分洗浄し、純水を加えて乳化し、10g/dLのMg(OH)₂濃度のスラリーを調製した。このスラリー1Lを分取し、直径3mmのアルミナボールが1kg投入された3L容量のアルミナ製ポットミルに流し込んだ。このポットミルを100rpmで30分間回転させ湿式粉碎した。この湿式粉碎後のスラリーを真空ろ過後、乾燥後、パンタムミルで粉碎して焼成用Mg(OH)₂粉末の原料a-1を得た。

30

40

【0062】

300mL容量のアルミナ製るつぼに原料a-1を100g充填し、電気炉を用いて、450℃で2時間焼成し、その後、パンタムミルで粉碎してMgO粉末の試料A-1を得た。

【0063】

[実施例2]

100L容量のポリエチレン製容器に、マグネシウム原料として硫酸でpH=3に調製した海水を16.7L秤量した。これにアルカリ原料として8.3NのNaOH水溶液1

50

80 mLを攪拌下にゆっくりと添加し (Mg^{2+} モル数 : OH^{-} モル数は1 : 1.8であった)、 $Mg(OH)_2$ サスペンションを調製した。この $Mg(OH)_2$ サスペンションを種とし、その上から海水16.7 Lを加え、さらに8.3 Nの $NaOH$ 水溶液180 mLを攪拌下にゆっくりと添加後、5分間攪拌して、第1回目の種晶反応を行った。このような種晶反応を合計3回繰り返した。これら一連の操作以外は、実施例1の原料a-1及び試料A-1の調製と同様な操作を行って、原料a-2及び試料A-2を得た。

【0064】

[実施例3]

実施例1において、原料a-1の焼成を430℃で1.5時間行なうこと以外は、実施例1と全く同じ条件で MgO 粉末の製造を行ない、試料A-3を得た。

10

【0065】

[比較例1]

15 L容量のポリエチレン製容器に、マグネシウム原料として高純度 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ を480 g秤量し、純水1 Lを加えて攪拌し、 $MgCl_2$ 水溶液を調製した。これにアルカリ原料として8.3 Nの $NaOH$ 水溶液510 mLを攪拌下にゆっくりと添加し (Mg^{2+} モル数 : OH^{-} モル数は1 : 1.8であった)、 $Mg(OH)_2$ サスペンションを調製した。この $Mg(OH)_2$ サスペンションを種とし、その上から高純度 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ の480 gを純水1 Lで溶解した $MgCl_2$ 水溶液を加え、さらに8.3 Nの $NaOH$ 水溶液510 mLを攪拌下にゆっくりと添加後、5分間攪拌して、第1回目の種晶反応を行った。このような種晶反応を合計8回繰り返した。得られた種晶スラリーを真空ろ過後、 $Mg(OH)_2$ 固形分に対し20倍容量以上の純水で十分洗浄し、乾燥後、バンタムミルで粉碎して焼成用 $Mg(OH)_2$ 粉末の原料b-1を得た。これら一連の操作以外は、実施例1の試料A-1の調製と同様な操作を行って、試料B-1を得た。

20

【0066】

[比較例2]

200 L容量のポリエチレン製容器に、マグネシウム原料として硫酸で $pH = 3$ に調製した海水を16.7 L秤量した。これにアルカリ原料として8.3 Nの $NaOH$ 水溶液180 mLを攪拌下にゆっくりと添加し (Mg^{2+} モル数 : OH^{-} モル数は1 : 1.8であった)、 $Mg(OH)_2$ サスペンションを調製した。この $Mg(OH)_2$ サスペンションを種とし、その上から海水16.7 Lを加え、さらに8.3 Nの $NaOH$ 水溶液180 mLを攪拌下にゆっくりと添加後、5分間攪拌して、第1回目の種晶反応を行った。このような種晶反応を合計8回繰り返した。これら一連の操作以外は、比較例1の原料b-1及び試料B-1の調製と同様な操作を行って、原料b-2及び試料B-2を得た。

30

【0067】

[比較例3]

平均粒子径 $3 \mu m$ の天然ブルーサイト粉碎品を原料b-3とした。300 mL容量のアルミナ製るつぼに原料b-3を100 g充填し、電気炉を用いて、450℃で2時間焼成し、その後、バンタムミルで粉碎して MgO 粉末の試料B-3を得た。

【0068】

[原料粉末及び試料粉末の分析]

実施例及び比較例で得られた原料粉末及び試料粉末について、以下のような分析を行った。各分析結果を表1に示す。

40

【0069】

BET比表面積 : 8連式プリヒートユニット (MOUNTTECH社製) を用いて窒素ガス雰囲気下、約130℃、約30分間で前処理した測定試料 (酸化マグネシウム) を、BET比表面積測定装置としてMac sorb HM Model-1208 (MOUNTTECH社製) 等を用いて、窒素ガス吸着法で測定した。

【0070】

CAA40% : フェノールフタレイン指示薬1滴を含む100 mLの0.4 Nクエン酸水溶液を200 ccビーカーにとり、 30 ± 0.5 に調整した。その溶液に秤量した

50

当該酸化マグネシウム粉末 4 g を 1 秒以内に添加後、添加終了と同時にマグネティックスターラーを 5 5 0 r p m で回転させることにより溶液を攪拌した。攪拌を開始してから、測定溶液の色が無色から赤紫色へと変化するまでに要した時間を測定し、この時間（秒）を C A A 4 0 % の値とした。

【 0 0 7 1 】

乾式粒度分布の平均粒子径：試料粉末について、レーザー回折散乱式粒度分布測定器（セイシン企業製 L M S - 2 0 0 0 e ）と分散ユニット（セイシン企業製 2 0 0 0 D - O n e - S h o t ）を用いて、酸化マグネシウムの屈折率を 1 . 7 3 0 、送風圧 0 . 4 M P a の条件で乾式粒度分布を求めた。乾式粒度分布の累積 5 0 % の粒子径を平均粒子径とした。

10

【 0 0 7 2 】

湿式粒度分布の平均粒子径：前処理として、試料粉末 2 . 0 g を 1 0 0 m l ビーカーに入れて、全量 5 0 m l になるまでソルミックスを加えて、超音波ホモジナイザー（トミー精工社製 U D - 2 0 1 ）で 3 分間分散させた。分散終了後、直ぐに循環器（Honey Well 社製 M i c r o t r a c V S R ）に全量を加えて、粒度分析計（Honey well 社製 M i c r o t r a c H R A ）で湿式粒度分布を求めた。湿式粒度分布の累積 5 0 % の粒子径を平均粒子径とした。

【 0 0 7 3 】

l o g 微分細孔容積：試料粉末について、高精度全自動ガス吸着装置（日本ベル会社製 B E L S O R P 2 8 S A ）を用いて、恒温槽温度 4 0 、吸着温度 7 7 . 0 K で窒素ガス吸着による l o g 微分細孔容積を求めた。

20

【 0 0 7 4 】

沈降容積：栓付き 1 0 0 m l 容量メスシリンダーに原料粉末 5 g と純水を加えて全量 1 0 0 m l に調製し、栓をした。原料粉末が十分に拡散するまでメスシリンダーを振った後、静置し、2 時間後の白濁部と透明部の界面の値を読み取り、沈降容積を求めた。

【 0 0 7 5 】

[ゴム組成物の評価]

クロロプレンゴム（昭和ネオプレン（株）社製、ネオプレン G N R ）をゴム成分として 1 0 0 質量部、ステアリン酸 0 . 5 質量部、フェニル - ナフチルアミン 2 質量部、亜鉛華 5 質量部、M g O 試料粉末 4 質量部を、ロールを用いて常温で 5 分間混練し、クロロプレンゴム組成物を得た。

30

【 0 0 7 6 】

クロロプレンゴム組成物のムーニースコーチ試験は、J I S K 6 3 0 0 に準拠して、L 型ローターを使用して、試験温度 1 5 0 におけるスコーチタイムを測定した。スコーチタイムの目標値として 1 3 分以上とした。

【 0 0 7 7 】

クロロプレンゴム組成物を 1 5 3 で 3 0 M P a で 1 5 分間加硫させたシートを J I S K 7 1 1 3 に準じた 2 号形ダンベルに打ち抜いて、引張り試験機（島津製作所製 オートグラフ A G - 5 0 0 0 A ）で引張り強度を測定した。

【 0 0 7 8 】

[樹脂組成物の評価]

A B S 樹脂（U M G A B S 株式会社製 E X - 1 2 0 ） 1 0 0 質量部、M g O 試料粉末 0 . 5 質量部を、ラボプラストミル（東洋精機製）により 2 2 0 で 5 分間熔融混練した。この混練物をシュレッダーにて径 5 m m 以下に切断してペレット状の樹脂組成物を作成した。この樹脂組成物を射出成型機（株式会社日本製鋼所製、J - 5 0 E 2 ）を用いて、出口温度 2 2 0 で射出成型し、幅 1 2 m m × 厚さ 3 m m × 長さ 6 5 m m の A B S 試験片を得た。J I S K 7 1 1 0 に準拠して各 A B S 試験片のアイゾット衝撃強度を測定した。

40

【 0 0 7 9 】

受酸剤としての効果を調べるために、1 0 0 のギヤオープン中に各 A B S 試験片を入

50

れ、30日後の色目を目視確認した。色目の変化がなかった場合を「○」、色目の変化がほとんどなかった場合を「△」、色目が変わった場合を「×」として評価した。

【0080】

以上の分析および評価の結果を表1に示す。

【0081】

【表 1】

原料		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
水酸化 マグネシウム	原料No.	a-1	a-2	a-1	b-1	b-2	b-3
	BET比表面積 m ² /g	41	62	41	28	42	15
酸化 マグネシウム の性状	沈降容積 ml	42	81	42	28	30	18
	試料No.	A-1	A-2	A-3	B-1	B-2	B-3
	焼成温度 °C	450	450	430	450	450	450
	BET比表面積 m ² /g	153	148	245	152	150	151
	乾式粒度分布 平均粒子径 μm	6.3	5.7	6.4	4.4	3.9	3.3
	湿式粒度分布 平均粒子径 μm	3.5	4.3	3.7	3.8	3.8	3.0
	log微分細孔容積ピーク	452	317	471	247	239	211
	CAA40%	24	17	21	35	36	51
	スコーチタイム sec	18	15	20	9	8	8
	引張り強度 MPa	3.5	3.4	3.6	2.8	2.7	2.3
ゴム物性	アイゾット衝撃強度 kJ/m ²	11.1	11.5	12.3	7.5	8.1	5.4
	色目	○	○	○	x	△	x
樹脂物性							

【0082】

表1に示すように、実施例1～3では、ゴム組成物として十分なスコーチ時間を確保することができ、引張強度も十分な強度を確保することができ、樹脂組成物の受酸剤として

10

20

30

40

50

の効果も良好であった。一方、C A A 4 0 %の時間が長過ぎる比較例 1 ~ 3 では、スコーチ時間が短く、引張強度も不十分であり、受酸剤としての効果も不十分であった。これは、C A A 4 0 %の時間が長くなり、活性が低くなったためと考えられる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 1 F 5/22 (2006.01) C 0 1 F 5/22

(56)参考文献 特開2010-094975(JP,A)
中国特許出願公開第102502723(CN,A)
国際公開第99/008962(WO,A1)
特開昭49-086489(JP,A)
特開平11-092325(JP,A)
1.3.2 酸化マグネシウム, フィラーハンドブック, 1987年 6月25日, 再版第2刷
, 165~168ページ
キョーワマグ150カタログ, 2012年12月 1日

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 1 F 1 / 0 0 - 1 7 / 0 0
C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8
C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 6