

明 細 書

樹脂組成物

5 技術分野

本発明は、機械的強度に優れ、製品外観が良好な樹脂組成物に関する。更に詳しくは、2種類のマグネシウム化合物を含有する、機械的強度に優れ成形品の外観が良好な樹脂組成物に関する。

10 背景技術

近年、エネルギー価格がますます高くなる傾向にある。そのため省エネルギーは広範の分野で共通の課題となっている。例えば自動車の分野において、燃費効率を改善する手段の一つとして、車体重量の軽量化がある。それは、比重の大きい金属から比重の小さいプラスチックへの代替による軽量化である。しかし、それを実現するためには、樹脂の弱点である弾性率（剛性）、熱変形温度、熱収縮率等を優れた強化剤により克服する必要がある。

その要求に対し、針状塩基性硫酸マグネシウムが有望な材料になりつつある。針状塩基性硫酸マグネシウムは、細い針状の結晶外形を有し、化学組成が $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ で、その太さ（w）が $0.2 \sim 1 \mu\text{m}$ 、長さ（L）が $10 \sim 150 \mu\text{m}$ の範囲にある強化剤である。針状塩基性硫酸マグネシウムは曲げ弾性率（剛性）等の強化に優れているが、衝撃強度、成形品表面の平滑性等に問題がある。

発明の開示

25 本発明の目的は、針状塩基性硫酸マグネシウムの欠点を克服し、機械的強度、成形生産性、成形品外観のいずれも良好なバランスの取れた樹脂組成物を提供することにある。

本発明者は樹脂（A成分）に、板状水酸化マグネシウム（B成分）と針状塩基

性硫酸マグネシウム（C成分）とを併用すると、機械的強度が相乗的に強化され
るとともに成形品外観が向上することを見出し、本発明を完成した。

- すなわち本発明は、(i) 100重量部の樹脂（A成分）、
(ii) 結晶厚み（y）が $0.2\mu\text{m}$ 以下で、アスペクト比が20～100の板状
5 水酸化マグネシウム（B成分）および
(iii) 針状塩基性硫酸マグネシウム（C成分）を含有し、
B成分とC成分の合計含有量は、100重量部の樹脂に対して1～100重量部
であり、かつB成分とC成分との重量比は、B成分：C成分＝ $0.1\sim 0.9$ ：
 $0.9\sim 0.1$ である、樹脂組成物である。

10

図面の簡単な説明

図1は、合成例1で得られた板状水酸化マグネシウムのSEM写真である。

図2は、板状水酸化マグネシウムの概略形状を示す図である。

図3は、針状塩基性硫酸マグネシウムの概略形状を示す図である。

15

発明を実施するための最良の形態

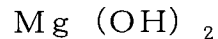
<板状水酸化マグネシウム（B成分）>

板状水酸化マグネシウム（B成分）の結晶厚み（y）は、 $0.2\mu\text{m}$ 以下、好
ましくは $0.01\sim 0.2\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以下、さらに好まし
20 くは $0.06\mu\text{m}$ 以下である。結晶の横幅（x）は、好ましくは $0.5\mu\text{m}\sim 1$
 $0\mu\text{m}$ 、より好ましくは $2\sim 10\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $3\sim 10\mu\text{m}$ である。
なお、結晶厚み（y）と横幅（x）はAFM測定により10個の結晶の平均値と
して決められる。

アスペクト比（ H_B ）は、結晶厚み（y）に対する横幅（x）の比で表わされ
25 る。板状水酸化マグネシウム（B成分）のアスペクト比が高いほど、曲げ弾性率
等が向上する傾向にある。したがって、板状水酸化マグネシウムの（B成分）の
アスペクト比は、20～100である。アスペクト比の下限は好ましくは30以
上、より好ましくは40以上である。板状水酸化マグネシウム（B成分）は、六

角形に近い板状結晶である。板状水酸化マグネシウム（B成分）の概略形状を図2に示す。

板状水酸化マグネシウム（B成分）は以下の組成式で表わされる。



- 5 板状水酸化マグネシウム（B成分）は、結晶厚み（y）が0.2 μm以下で、且つアスペクト比が30以上であることが好ましい。また板状水酸化マグネシウム（B成分）は、結晶厚み（y）が0.1 μm以下で、且つアスペクト比が40以上であることが好ましい。

- 10 板状水酸化マグネシウムの（B成分）は、国際公開第2012/050222号パンフレットに記載の方法で製造することができる。すなわち、一価の酸とマグネシウムとの塩の水溶液に、当量以下のアルカリを一価の有機酸またはそのアルカリ金属塩の共存下に加え共沈させた後、100～250℃で水熱処理することにより製造することができる。

- 15 一価の酸とマグネシウムとの塩として、塩化マグネシウム、硝酸マグネシウム等が挙げられる。

アルカリとして、水酸化アルカリ金属、水酸化カルシウム、アンモニア等が挙げられる。アルカリの量は塩化マグネシウム1当量に対して、好ましくは0.5～1.0、より好ましくは0.6～0.8当量である。

- 20 一価の有機酸として、酢酸、プロピオン酸、酪酸等が挙げられる。一価の有機酸の量は塩化マグネシウムに対して、好ましくは10～200モル%、より好ましくは50～100モル%である。

- 25 一価の有機酸のアルカリ金属として、酢酸ナトリウム、プロピオン酸ナトリウム、酪酸ナトリウム等が挙げられる。一価の有機酸のアルカリ金属の量は塩化マグネシウムに対して、好ましくは10～200モル%、より好ましくは30～100モル%である。

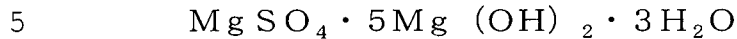
水熱処理の温度は、100～250℃、好ましくは120～200℃で20分～48時間、好ましくは2～12時間実施するのが適当である。

ここで、一価有機酸またはそのアルカリ金属塩の添加は、共沈反応後の水熱処

理前でも良い。水熱処理後、ろ過、水洗、表面処理、脱水、造粒、乾燥、粉碎、分級等の慣用の工程を適宜取捨選択して行うことができる。

<針状塩基性硫酸マグネシウム (C成分) >

針状塩基性硫酸マグネシウム (C成分) の化学組成は次の式で表わされる。



針状塩基性硫酸マグネシウム (C成分) は針状結晶である。

その太さ (W) は好ましくは $0.2 \sim 1 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$ である。

長さ (L) は、好ましくは $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $20 \sim 50 \mu\text{m}$ 、
10 さらに好ましくは $10 \sim 50 \mu\text{m}$ である。

アスペクト比 (H_c) (長さ (L) / 太さ (w)) は、好ましくは 20 以上、より好ましくは $30 \sim 100$ である。さらに、各結晶が凝集せず単分散に近いことが好ましい。

針状塩基性硫酸マグネシウム (C成分) の概略形状を図 3 に示す。

15 針状塩基性硫酸マグネシウム (C成分) は、太さ (w) が $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$ で、長さ (L) が $20 \sim 50 \mu\text{m}$ で、且つアスペクト比が 20 以上であることが好ましい。

針状塩基性硫酸マグネシウム (C成分) は、硫酸マグネシウム水溶液に水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、水酸化アルカリ等のアルカリを硫酸マグネシウムの 5 倍モルより少ない量加え、
20 $120 \sim 250^\circ\text{C}$ で $1 \sim 10$ 時間水熱処理することにより製造することができる。アルカリの量は、硫酸マグネシウム 1 モルに対して、好ましくは $0.1 \sim 5$ モル、より好ましくは $1 \sim 3$ モルである。

水熱処理の温度は、好ましくは $120 \sim 250^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $150 \sim 190^\circ\text{C}$ である。水熱処理の時間は、好ましくは $1 \sim 10$ 時間、より好ましくは $4 \sim 8$ 時間である。
25

B成分とC成分の合計含有量は、100重量部の樹脂に対して $1 \sim 100$ 重量部、好ましくは $1 \sim 70$ 重量部、より好ましくは $1 \sim 50$ 重量部である。

本発明で使用する板状水酸化マグネシウム (B成分) と針状塩基性硫酸マグネ

シウム（C成分）の重量比は、B成分：C成分＝0.1～0.9：0.9～0.1、好ましくは0.2～0.6：0.8～0.4である。

本発明で使用する板状水酸化マグネシウムの（B成分）と針状塩基性硫酸マグネシウム（C成分）とは、そのまま用いることもできるが、アニオン系界面活性
5 剤、シラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップ
リング剤、リン酸エステル、金属脂肪酸等により、表面処理して使用することが
できる。表面処理剤の量は、B成分とC成分のそれぞれに対し、0.1～10重
量%、好ましくは0.5～5重量%である。表面処理方法は、慣用の湿式または
乾式で行うことができる。

10 さらに、上記強化剤は、慣用の方法で造粒して用いることもできる。そうす
ることにより、樹脂の嵩に近づけることができ、混練作業性、樹脂との混練性の改
善につながる。

<樹脂（A成分）>

本発明で使用する樹脂（A成分）は、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂およびゴム
15 からなる群より選ばれる少なくとも一種である。例えば、ポリエチレン、エチレ
ンと 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
ンとアクリル酸エチルとの共重合体、エチレンとアクリル酸メチルとの共重合体、
ポリプロピレン若しくはプロピレンと他の α -オレフィンの共重合体、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
20 リルとの共重、エチレンとプロピレンジエンゴムまたはブタジエンとの共重合体、
ポリ酢酸ビニル、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。

またフェノール樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、
25 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、エチレンと他の α -オレフィン例えばプロ
ピレン、オクテン等との共重合ゴムが挙げられる。また、ブチルゴム、クロロブ
レンゴム、イソpreneゴム、クロロスルホン化ゴム、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、塩素化ポリエチレンゴム等が例示される。

<その他の成分>

本発明の樹脂組成物は、A～C成分以外に、タルク、マイカ等の強化剤を含有していてもよい。これら強化剤の含有量は、樹脂（A成分）100重量部に対し、1～50重量部である。

また強化剤以外に、慣用の他の添加剤例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、結晶核剤、顔料、難燃剤、充填剤等の樹脂添加剤を適宜選択して含有させることができる。酸化防止剤、紫外線吸収剤、結晶核剤および顔料の含有量は各々、樹脂（A成分）100重量部に対し、好ましくは0.01～5重量部である。滑剤の含有量は、樹脂（A成分）100重量部に対し、好ましくは0.1～5重量部である。難燃剤および充填剤の含有量は各々、樹脂（A成分）100重量部に対し、好ましくは1～50重量部である。

15 実施例

以下、実施例により本発明をより詳細に説明するが、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。

合成例1<板状水酸化マグネシウムの（B成分）の製造>

20 試薬1級の塩化マグネシウムと酢酸ソーダの混合水溶液（ $Mg = 2 \text{ モル/L}$ 、酢酸ソーダ $= 2 \text{ モル/L}$ 、 30°C ）20Lに攪拌下、 4 モル/L の試薬1級の水酸化ナトリウム水溶液（ 30°C ）16Lを加え反応させた。この反応物を容量50Lのオートクレープに入れ、 160°C で5時間水熱処理をした。水熱処理物を取り出し、減圧濾過、水洗後、ろ過ケーキを、攪拌機で水に分散させた。 80°C
25 に加熱後、40gのステアリン酸（純度90%）をカセイソーダで中和し、加熱溶解した水溶液1Lを攪拌下に加え表面処理した。その後、減圧濾過、水洗、押し出し造粒、乾燥した。表面処理前の試料を一部採取し、X線回折、AFMおよび液体窒素吸着法によるBETの測定をおこなった。

X線回折の結果、水酸化マグネシウムと同定された。AFM測定の結果、個々の結晶は六角形に近い板状の外形で、厚み（y）は $0.07\mu\text{m}$ 、横幅（x）は $3.5\mu\text{m}$ であった。したがってアスペクト比は50であった。BET比表面積は $12\text{m}^2/\text{g}$ であった。これをB-1とする。

5

合成例2＜板状水酸化マグネシウムの（B成分）の製造＞

塩化マグネシウムと酢酸ソーダの混合水溶液（ $\text{Mg} = 4\text{モル/L}$ 、酢酸ソーダ $= 2\text{モル/L}$ 、 30°C ） 400mL に攪拌下、 4モル/L の水酸化ナトリウム水溶液（ 30°C ） 120mL を加え反応させた。この反応物を容量 1L のオートクレーブに入れ、 170°C で4時間水熱処理をした。水熱処理物を取り出し、減圧濾過、水洗後、ろ過ケーキを、攪拌下で水に分散させた。 80°C に加熱後、 1g のステアリン酸（純度90%）をカセイソーダで中和し、加熱溶解した水溶液 50mL を攪拌下に加え表面処理をした。その後、減圧濾過、水洗、押し出し造粒、乾燥した。表面処理前の試料を一部採取し、X線回折、AFMおよび液体窒素吸着法によるBETの測定をおこなった。

15

X線回折の結果、水酸化マグネシウムと同定された。AFM測定の結果、個々の結晶は六角形に近い板状の外形で、厚み（y）は $0.055\mu\text{m}$ 、横幅（L）は $3.85\mu\text{m}$ であった。したがってアスペクト比は70である。BET比表面積は $7.8\text{m}^2/\text{g}$ であった。これをB-2とする。

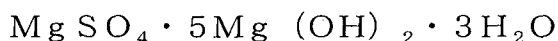
20

合成例3＜針状塩基性硫酸マグネシウム（C成分）の製造＞

試薬1級の硫酸マグネシウム水溶液（ 1モル/L 、 30°C ） 30L に水酸化マグネシウム（協和化学工業製、キスマ5）を2モル加え、攪拌機で混合後、容量 50L のオートクレーブに入れ、 180°C で10時間水熱処理した。処理物を減圧濾過、水洗後、水に分散させ、 80°C に加熱し、ここに 4g のステアリン酸（純度90%）をカセイソーダで中和し、加熱溶解した溶液を攪拌下に加え表面処理した。この後、減圧濾過、押し出し造粒、乾燥した。表面処理前の試料を一部採取し、X線回折とAFM測定をおこなった。

25

X線回折の結果、下記式で表される組成を有する結晶であると同定された。A FMの測定結果から、結晶外形は針状でありその、直系は $0.8\mu\text{m}$ 、長径は $40\mu\text{m}$ であった。したがってアスペクト比は50であった。



5

実施例 1

合成例 1 で得られた板状水酸化マグネシウム B-1 (B成分) および合成例 3 で得られた針状塩基性硫酸マグネシウム (C成分) を用いて以下の処方で混合した後、2軸押出機を用い、 230°C で熔融混練し、ペレットを作成した。得られたペレットを使用し、射出成形機により、 230°C で試験片を作成し、物性を測定した。その結果を表 1 に示す。

ポリプロピレン (メルトフローインデックス= $110\text{g}/10\text{分}$): 64.9 重量%とEOゴム (エチレン-オクテン共重合ゴム): 20 重量%の合計 100 重量部に対し、

15 板状水酸化マグネシウム (B成分): 3.5 重量部

針状塩基性硫酸マグネシウム (C成分): 14.1 重量部

B成分およびC成分の合計: 17.7 重量部

酸化防止剤: 0.12 重量部

20 実施例 2

B成分とC成分との重量比をB成分:C成分=0.4:0.6とする以外は実施例 1 と同様にして樹脂組成物を製造し、評価した。その結果を表 1 に示す。

実施例 3

25 B成分とC成分との重量比をB成分:C成分=0.6:0.4とする以外は実施例 1 と同様にして樹脂組成物を製造し、評価した。その結果を表 1 に示す。

比較例 1、2 および 3

合成例 1 で得られた板状水酸化マグネシウム B-1 (B 成分)、針状塩基性硫酸マグネシウム (C 成分) およびタルク (平均 2 次粒子径 = $6.9 \mu\text{m}$ 、 $\text{BET} = 8 \text{ m}^2/\text{g}$) をそれぞれ単独で用いた場合 (それぞれ比較例 1、2 および 3) の物性を表 1 に示す。

- 5 ここで、MFR はメルトフローインデックスを意味し、この数値が成形性 (成形速度) の指標となり、この数値が高いほど成形速度が高くなる傾向になる。

表 1 の結果から、板状水酸化マグネシウム (B 成分) と針状塩基性硫酸マグネシウム (C 成分) を併用することにより、後者の欠点であるアイゾット衝撃強度と成形品表面の荒れ (外観不良) が解消されるとともに、針状塩基性硫酸マグネシウム (C 成分) の特徴である曲げ弾性率が、針状塩基性硫酸マグネシウム (C 成分) 単独以上に良くなる配合領域があり、併用により相乗効果があることが分かる。

表 1

例	強化剤の種類、重量比	曲げ弾性率 (MPa)	MFR (g/10 分)	アイゾット衝撃強度 (-20°C)(kJ/m^2)	成形品外観
実施例 1	B/C=0.2/0.8	2860	42	6	良好
実施例 2	B/C =0.4/0.6	2820	44	6	良好
実施例 3	B/C =0.6/0.4	2590	46	7	良好
比較例 1	B	2474	49	8	光沢あり
比較例 2	C	2690	38	4	不良
比較例 3	タルク	1438	35	6	やや不良
対照	無し(0%)	940	75	5	良好

15

実施例 4

合成例 2 で得られた板状水酸化マグネシウム B-2 (B 成分) および合成例 3 で得られた針状塩基性硫酸マグネシウム (C 成分) を、樹脂補強剤として広く使用されているタルクとともに混練した。試験片の作成は実施例 1、2 および 3 と同様にした。その結果を表 2 に示す。

20

ポリプロピレン (メルトフローインデックス = $110 \text{ g}/10 \text{ 分}$) : 64.9 重量%と EOG ム (エチレン-オクテン共重合ゴム) : 20 重量%との合計 100 重量部に対して、

タルク：11.8重量部

板状水酸化マグネシウムB-2（B成分）：1.2重量部

針状塩基性硫酸マグネシウム（C成分）：4.7重量部

B成分およびC成分の合計：5.9重量部

5 酸化防止剤：0.12重量部

実施例 5

B成分とC成分との重量比をB成分：C成分=0.4：0.6とする以外は実施例4と同様にして樹脂組成物を製造し、評価した。その結果を表2に示す。

10

比較例 4、5

合成例2で得られた板状水酸化マグネシウムB-2（B成分）、針状塩基性硫酸マグネシウム（C成分）をそれぞれ単独でタルクと併用した場合（それぞれ比較例4、5）の物性を表2に示す。

15 表2の結果から、タルクが充填された樹脂成形物においても板状水酸化マグネシウム（B成分）と針状塩基性硫酸マグネシウム（C成分）を併用することにより、機械的強度に相乗効果が認められた。

表 2

例	強化剤の種類、重量比	曲げ弾性率 (MPa)	MFR (g/10 分)	アイゾット衝撃強度 (-20°C)(kJ/m ²)
実施例 4	B/C=0.2/0.8	1973	79	19
実施例 5	B/C=0.4/0.6	1900	51	24
比較例 4	B	1804	59	31
比較例 5	C	1878	49	14
対照	無し(0%)	940	75	5

20

発明の効果

本発明の樹脂組成物は、曲げ弾性率、衝撃強度等の機械的強度に優れる。また本発明の樹脂組成物は、成形生産性、成形品外観に優れる。本発明によれば、針状塩基性硫酸マグネシウム（C成分）の欠点である衝撃強度の低下や、成形体表

- 面の不均一性（ざらつき）が、板状水酸化マグネシウム（B成分）を併用することにより解消される。また本発明によれば、板状水酸化マグネシウム（B成分）を併用することにより、針状塩基性硫酸マグネシウム（C成分）の特徴である優れた曲げ弾性率が、C成分を単独で用いた場合に比べ相乗的に向上する。したがって、強化剤の配合量を減量できる新たな選択肢も生まれる。換言すると針状塩基性硫酸マグネシウム（C成分）の単独使用より軽量化された樹脂組成物を提供できる。
- 5

請 求 の 範 囲

1. (i) 100重量部の樹脂（A成分）、
(ii) 結晶厚み（y）が $0.2\mu\text{m}$ 以下で、アスペクト比が20～100の板状
- 5 水酸化マグネシウム（B成分）および
(iii)針状塩基性硫酸マグネシウム（C成分）を含有し、
B成分とC成分の合計含有量は、100重量部の樹脂に対して1～100重量部
であり、かつB成分とC成分との重量比は、B成分：C成分＝0.1～0.9：
0.9～0.1である、樹脂組成物。
- 10
2. B成分とC成分との重量比は、B成分：C成分＝0.2～0.6：0.8
～0.4である請求項1の樹脂組成物。
3. B成分は、結晶厚み（y）が $0.2\mu\text{m}$ 以下で、且つアスペクト比が30
- 15 以上である請求項1記載の樹脂組成物。
4. B成分は、結晶厚み（y）が $0.1\mu\text{m}$ 以下で、且つアスペクト比が40
以上である請求項1記載の樹脂組成物。
- 20 5. C成分は、太さ（w）が $0.5\sim 1\mu\text{m}$ で、長さ（L）が $20\sim 50\mu\text{m}$
で、且つアスペクト比が20以上である請求項1記載の樹脂組成物。
6. B成分およびC成分は、アニオン系界面活性剤で表面処理されている請求
項1記載の樹脂組成物。