



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I359113B1

(45)公告日：中華民國 101 (2012) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：099133490

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 10 月 01 日

(51)Int. Cl. : *C01G9/02 (2006.01)* *B01D1/16 (2006.01)*
C04B35/64 (2006.01) *C08K3/22 (2006.01)*
C09D7/12 (2006.01)

(30)優先權：2009/10/07 日本 JP2009-233401
2009/10/14 日本 JP2009-237305
2010/04/26 日本 JP2010-101499

(71)申請人：堺化學工業股份有限公司 (日本) SAKAI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：末田學 SUEDA, SATORU (JP)；寺部敦樹 TERABE, ATSUKI (JP)；泉川博幸
IZUMIKAWA, HIROYUKI (JP)；橋本充央 HASHIMOTO, MITSUO (JP)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

(56)參考文獻：

WO 2008120444A1

審查人員：陳澄安

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：30 共 0 頁

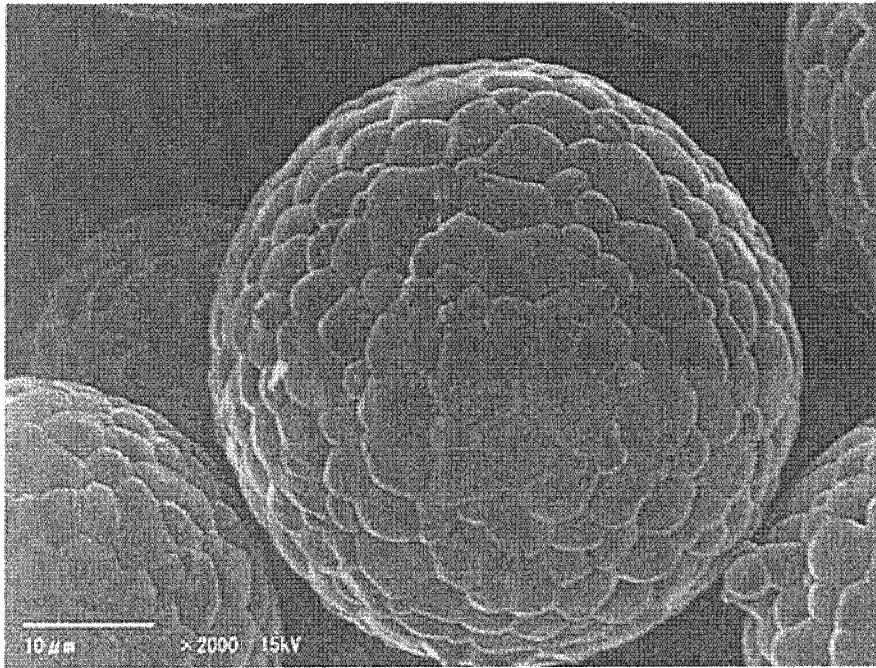
(54)名稱

氧化鋅粒子、其製造方法、放熱性填料、放熱性樹脂組成物、放熱性潤滑脂及放熱性塗料組成物

(57)摘要

本發明獲得粒徑較大且高密度之氧化鋅粒子，且藉此獲得具有優異之放熱性能之放熱性樹脂組成物、放熱性潤滑脂、放熱性塗料組成物。一種氧化鋅粒子，其特徵在於：密度為 4.0 g/cm^3 以上，中值粒徑(D50)為 $17 \sim 10000 \mu\text{m}$ 。

圖 1



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種可於放熱性填料、橡膠之硫化加速劑、塗料—油墨用顏料、鐵氧磁體(ferrite)或變阻器(varistor)等電子零件、藥品、粉底(foundation)—防曬劑(sunscreen agent)等化妝品等領域中使用之粒徑較大之氧化鋅粒子、其製造方法以及使用其之放熱性填料、放熱性樹脂組成物、放熱性潤滑脂及放熱性塗料組成物。

【先前技術】

氧化鋅廣泛使用於橡膠之硫化加速劑、塗料—油墨用顏料、鐵氧磁體或變阻器等電子零件、藥品、化妝品等各種產業領域中。作為此類氧化鋅之各種用途之一，提出有放熱性填料(專利文獻 1~4 等)。然而，作為放熱性填料，通常廣泛使用氧化鋁或氮化鋁等，相比於該等，將氧化鋅實用化之例子非常少。

然而，氧化鋁有莫氏硬度(Mohs hardness)較高，而於放熱片體等之製造過程中，有混練機之磨損嚴重之缺點。又，氮化鋁有填充性較差，而於樹脂中之高填充困難之缺點。又，氮化鋁亦有價格較高，而放熱構件之價格變高之缺點。因此，要求與該等原料不同之新的放熱性填料。

氧化鋅之熱導率介於氧化鋁與氮化鋁之大致中間，適合作為放熱性填料。然而，先前廣泛使用於工業之氧化鋅係平均粒徑為 $1\ \mu\text{m}$ 以下之微粒子，此類微粒子之氧化鋅由於粒子之界面變多，而粒子間之熱阻變大，放熱性能變得不足，因此幾乎不予使用。又， $1\ \mu\text{m}$ 以下之微粒子係表面積較大，樹脂組成

物之黏度上升，難以大量混合，因此較不理想。氧化鋅之粒子尺寸較大者就樹脂組成物中之傳熱路徑增加，藉由與其他填料組合，可期待由最密填充效果所引起之高導熱化此一方面而言較佳。進而，就高導熱之觀點而言，較佳為粒子中空孔部較少且密度較高。

就中值粒徑(D50)為 $20\sim 120\ \mu\text{m}$ 之氧化鋅粒子而言，眾所周知的是作為變阻器用途而於專利文獻 5 中所揭示者。於用作放熱性填料之情形時，必須為粒徑較大且粒子內部為高密度之氧化鋅粒子。然而，專利文獻 5 中所揭示之氧化鋅粒子係以下述目的設計而成：(1)凝聚體之形狀各異、粒子表面之凹凸或孔隙亦較多、不形成相同粒子，且(2)增加粒子表面及內部之一次晶界數。為製成適合用作為放熱性填料之粒子，較佳為消除粒子表面之凹凸或孔隙，減少粒子表面及內部之晶界而實現更緻密化。因此，專利文獻 5 中所揭示之氧化鋅粒子並非以適合用作放熱性填料之粒子為目的者。進而，因使用鋁，故絕緣性容易下降，於用作為電子設備用材料方面不佳。即， ZnO 之搬運電荷之載體為自由電子，表現出 N 型半導體特性。認為若於 ZnO 中添加 Al^{3+} ，則 Al^{3+} 發揮作為對 Zn^{2+} 供給自由電子之施體(donor)之作用，而 ZnO 之自由電子增加，藉此導電性升高。

球狀之氧化鋅粒子，眾所周知的有作為變阻器(專利文獻 5)、自淨(self cleaning)粉體(專利文獻 6)、紫外線吸收效果、觸媒效果、抗菌效果、導電性效果等功能材料用途而提出者。然而，藉由上述技術難以獲得球狀且高密度之中值粒徑(D50)為 $17\sim 10000\ \mu\text{m}$ 之氧化鋅粒子。

提倡一種藉由煅燒有機鋅化合物而獲得粒徑為 $1\sim 50\ \mu\text{m}$ 之球狀之氧化鋅粒子的方法(專利文獻 7)。然而，藉由上述技術，雖可獲得球狀粒子，但亦同時形成金平糖狀粒子，無法選擇性地獲得球狀粒子。發明人進行追加測試，測定粒度分佈，則中值粒徑(D50)為數 μm ，無法獲得 $10\ \mu\text{m}$ 以上之粒子。

於專利文獻 8 中，揭示有藉由 1 價摻雜劑而對氧化鋅粒子進行摻雜之氧化鋅。然而，僅揭示有於外周部摻雜有金屬之氧化鋅，並未揭示製成具有特定之形狀或密度之氧化鋅粒子。

於專利文獻 9 中，揭示有組成物中含有選自由 Ca、Mg、Ni 及 Cu 所構成之元素種群中之至少一種元素的定向性氧化鋅系壓電材料。然而，作為該文獻之氧化鋅，並未揭示製成特定粒徑者。

[專利文獻]

專利文獻 1：日本特開 2008-19426 號公報

專利文獻 2：日本特開平 11-246885 號公報

專利文獻 3：日本特開 2007-70492 號公報

專利文獻 4：日本特開 2002-201483 號公報

專利文獻 5：日本特開 2008-218749 號公報

專利文獻 6：日本特開 2009-29690 號公報

專利文獻 7：日本特開平 11-49516 號公報

專利文獻 8：日本特開 2007-84704 號公報

專利文獻 9：日本特開平 8-310813 號公報

【發明內容】

本發明係鑒於上述內容，其目的在於獲得硬度較低、放熱

性及絕緣性優異、粒徑較大且高密度之氧化鋅粒子，並藉此獲得具有優異之放熱性能之放熱性樹脂組成物、放熱性潤滑脂、放熱性塗料組成物。

本發明係一種高密度之氧化鋅粒子，其特徵在於：密度為 4.0 g/cm^3 以上，中值粒徑(D50)為 $17 \sim 10000 \text{ } \mu\text{m}$ 。

上述氧化鋅粒子較佳為，氧化鋅為 85.0 重量%以上之純度，且相對於氧化鋅粒子之重量，以氧化物換算而未達 15.0 重量%之比例含有選自由 Mg、Ca、Ni、Co、Li、Na、K 及 Cu 所構成之群中之至少一種金屬元素作為其他金屬。

上述氧化鋅粒子較佳為縱橫比為 $1.00 \sim 1.10$ 。

上述氧化鋅粒子較佳為粒子中之 90%以上之粒子之縱橫比為 1.10 以下。

本發明亦係一種上述氧化鋅粒子之製造方法，其特徵在於具有以下步驟：

步驟(1)，於鋅源粒子中混合選自由不含鹵素之有機酸、有機鹼、無機酸、無機鹼或該等之鹽所構成之群中之至少一種化合物而進行造粒；以及

步驟(2)，煅燒藉由上述步驟(1)所獲得之造粒粒子。

於上述氧化鋅粒子之製造方法中，較佳為有機酸、有機鹼、無機酸、無機鹼或該等之鹽為羧酸、硝酸或該等之鹽。

本發明亦係一種放熱性填料，其特徵在於由上述氧化鋅粒子所構成。

本發明亦係一種放熱性樹脂組成物，其特徵在於含有上述氧化鋅粒子。

本發明亦係一種放熱性潤滑脂，其特徵在於含有上述氧化鋅粒子。

本發明亦係一種放熱性塗料組成物，其特徵在於含有上述氧化鋅粒子。

本發明之氧化鋅粒子為大粒子且高密度，因此具有較高之放熱性能，可尤其適合用作放熱性填料。藉此，可獲得放熱性能優異之放熱性樹脂組成物、放熱性潤滑脂、放熱性塗料組成物等。

【實施方式】

以下，對本發明進行詳細說明。

本發明係關於一種可用於各種放熱構件之中值粒徑(D50)為 $17 \sim 10000 \mu\text{m}$ 之氧化鋅粒子及其製造方法。於先前之放熱性填料用途中，並無使用中值粒徑(D50)為 $17 \sim 10000 \mu\text{m}$ 且密度為 4.0 g/cm^3 以上之氧化鋅粒子之例子，又，亦未研究過製備此類氧化鋅粒子之方法。本發明係發現下述內容而完成者：於放熱性填料之用途中，上述具有特定之中值粒徑(D50)及密度之氧化鋅粒子具有相較先前之氧化鋅粒子更佳之性質。

本發明之氧化鋅粒子係密度為 4.0 g/cm^3 以上，中值粒徑(D50)為 $17 \sim 10000 \mu\text{m}$ 。即，其特徵在於與先前之氧化鋅粒子相比，粒徑較大且密度較高。此類氧化鋅粒子未被眾所周知，係由本發明人等人第一次製造。再者，於本說明書中，中值粒徑(D50)係指將粉體自特定粒徑起分為兩部分時，較大側與較小側為等量之直徑，其係藉由雷射繞射/散射式粒度分佈測定裝置 LA-750(堀場製作所公司製造)所測定之值，或者藉由利用目測

觀察之統計方法所求得之值。目測觀察可藉由掃描式電子顯微鏡 JSM-5400(日本電子公司製造)而進行。藉由上述中值粒徑(D50)為上述範圍內，由於上述作用而具有作為放熱性填料之優異性能。

上述中值粒徑之下限較佳為 $17\ \mu\text{m}$ ，更佳為 $20\ \mu\text{m}$ 。上述中值粒徑(D50)之上限較佳為 $10000\ \mu\text{m}$ ，更佳為 $1000\ \mu\text{m}$ ，進而較佳為 $100\ \mu\text{m}$ 。

本發明之氧化鋅粒子之密度可使用給呂薩克(Gay-Lussac)型比重瓶進行測定。上述密度之下限更佳為 $4.0\ \text{g/cm}^3$ ，進而較佳為 $4.5\ \text{g/cm}^3$ 以上。如以上述範圍所示之高密度之氧化鋅粒子為粒子中之中空部較少之緻密粒子，因此容易導熱，作為放熱性填料具有尤其優異之性能。若密度未達 $4.0\ \text{g/cm}^3$ ，則無法獲得本發明所需之充分之放熱性能。

本發明之氧化鋅粒子較佳為依據 JIS K 5101-12-1 顏料試驗方法一表觀密度或表觀比容(靜置法)進行測定之表觀密度為 $2.50\ \text{g/ml}$ 以上。上述表觀密度係成為粒子是否緻密化、是否高密度、且形狀是否整齊均勻之指標之值。此類表觀密度較高之氧化鋅粒子具有下述優點：由於粒子本身為高密度，故而放熱性能優異，進而由於為球狀且均勻性較高之形狀之粒子，故而可提高於樹脂中之填充率。

本發明之氧化鋅粒子較佳為依據 JIS R 1639-2 進行測定之振實容積密度(Tap bulk density)為 $3.10\ \text{g/cm}^3$ 以上。此類振實容積密度較高之氧化鋅粒子具有下述優點：由於粒子本身為高密度，故而放熱性能優異，進而由於為球狀且均勻性較高之形

狀之粒子，故而可提高於樹脂中之填充率。

本發明之氧化鋅粒子較佳為球狀粒子。若為球狀粒子，則可實現最密填充，因此可提高放熱性填料之比例。藉此，就可賦予更高之放熱性能之方面而言較佳。粒子之形狀可藉由掃描式電子顯微鏡 JSM-5400(日本電子公司製造)進行觀察。上述氧化鋅粒子較佳為縱橫比為 1.0~1.5。於用於放熱性填料之情形時，縱橫比越接近 1.0，填料之定向性越趨向於無，從而自任一方向進行加壓成型，均可獲得均勻地填充有填料之樹脂成型體。上述縱橫比更佳為 1.10 以下。

本發明之氧化鋅粒子較佳為粒子中之 90%以上之粒子之縱橫比為 1.10 以下。即，若混入有縱橫比較高且球形度較低之粒子，則用作為填料時之填充率容易下降。因此，較佳為正圓球形狀之粒子以高比例存在。再者，所謂粒子中之 90%以上之粒子之縱橫比為 1.10 以下，係指測定電子顯微鏡照片上視野內存在之所有粒子之縱橫比，並藉此操作對合計 250 個粒子測定縱橫比之情形時，90%以上之粒子之縱橫比成為 1.10 以下。

本發明之氧化鋅粒子較佳為氧化鋅之含量以氧化物換算，為 85.0 重量%以上。即，亦可含有除鋅以外之金屬元素等，但於此情形時，除鋅以外之元素較佳為相對於氧化鋅粒子之重量，以氧化物換算，為未達 15.0 重量%。氧化鋅之含量較高之氧化鋅粒子就容易導熱，作為放熱性填料具有優異之性能之方面而言較佳。

本發明之氧化鋅粒子亦可為下述者：氧化鋅之含量為 85.0 重量%以上，且以相對於氧化鋅粒子之重量，以氧化物換算而

未達 15.0 重量%之比例含有選自由 Mg、Ca、Ni、Co、Li、Na、K 及 Cu 所構成之群中之至少一種金屬元素作為其他金屬。

以相對於氧化鋅粒子之重量而未達 15.0 重量%之比例含有上述金屬元素之氧化鋅粒子就可提高絕緣性之方面而言較佳。氧化鋅為導電性較高之材料。因此，於使用本發明之氧化鋅粒子作為電子設備用途之放熱性填料之情形時，較高之導電性有時並不佳。

上述金屬元素更佳為相對於氧化鋅粒子之重量，以氧化物換算，未達 15.0 重量%，進而較佳為 2.0~5.0 重量%。又，上述金屬元素之含量之下限並無特別限定，但為使絕緣性能充分提高，較佳為 0.1 重量%以上。

將放熱性填料填充於潤滑脂或樹脂片體中，具有提高其放熱特性之作用。然而，該等潤滑脂或片體多用於電子設備，因此期望為高絕緣性。用於此類用途之樹脂之絕緣性通常較高，但若填充於內部之材料之絕緣性較低，則導致整體之絕緣性下降，因此理想的是所使用之放熱材料亦為高絕緣性。

例如若於製成片體時之絕緣性、即體積固有電阻值為 $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 之樹脂中填充 62.9 體積%之氧化鋅作為放熱材料，則該片體之體積固有電阻值會成為 $10^9 \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 而大幅下降。高絕緣性之材料，有氧化鋁，但於以相同之處理方法將氧化鋁填充於樹脂中之情形時，片體之體積固有電阻值成為 $10^{14} \sim 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ ，雖看不到體積固有電阻值之大幅下降，但如先前所述，氧化鋁有硬度較高之缺點。作為用於電子設備用途之放熱材料，理想的是放熱性及絕緣性較高且硬度較低之材料。

上述含有選自由 Mg、Ca、Ni、Co、Li、Na、K 及 Cu 所構成之群中之至少一種金屬元素的氧化鋅粒子係與高純度之氧化鋅相比，絕緣性明顯較高。因此，於如要求較高之絕緣性之用途中，較佳為使用含有上述金屬元素之氧化鋅粒子。若於製成片體時之體積固有電阻值為 $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 之樹脂中填充 62.9 體積%之含有上述金屬元素之氧化鋅粒子作為放熱材料，則較佳係可將該片體之體積固有電阻值維持為 $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上。

關於選自由上述 Mg、Ca、Ni、Co、Li、Na、K 及 Cu 所構成之群中之至少一種金屬元素，相對於氧化鋅粒子之重量，以氧化物換算，為含有 15.0 重量%以上之情形時放熱性下降，就此方面而言不佳。

又，於含有上述金屬元素之情形時，可獲得較高之絕緣性，但於含有其他金屬元素之情形時，有時無法獲得絕緣性之提高效果。因此，於本發明中，較佳為含有上述特定之金屬元素。因此，就絕緣性之觀點而言，不積極添加不佳之金屬元素鋁等，使得實質上不含鋁，反而較佳；更具體而言，較佳為鋁之含量相對於氧化鋅粒子之重量以 Al^{3+} 計為 0.0001 重量%以下。

通常，為提高放熱材料之放熱性能，組合大、中、小之粒子。本發明之氧化鋅粒子較佳為 D90/D10 為 3.0 以下。即，較佳為 D90 與 D10 之比較小(即，粒徑極大之粗大粒子之數量較少)。藉由如此減少粗大粒子之數量而使粒度分佈陡峭，就可任意混合任意尺寸之粒子，可生產可最密填充之放熱性填料之方面而言較佳。

再者，D10、D90 分別係藉由測定粒徑之分佈所得之值。所

謂 D10，係指以體積基準計之 10%累計粒徑，所謂 D90，係指以體積基準計之 90%累計粒徑。該等值係藉由與上述中值粒徑 (D50)相同之方法所測定之值。

如上所述之本發明之氧化鋅粒子並不特別限定其製造方法，例如可藉由如下所述之方法進行製造。以下詳細敘述之氧化鋅粒子之製造方法亦係本發明之一。

上述本發明之氧化鋅粒子可藉由下述氧化鋅粒子之製造方法而獲得，該氧化鋅粒子之製造方法具有以下步驟：步驟(1)，於鋅源粒子中混合有機酸、有機鹼、無機酸、無機鹼或該等之鹽而進行造粒；以及步驟(2)，煅燒藉由上述步驟(1)所獲得之造粒粒子。藉由上述氧化鋅粒子之製造方法，可大量製造幾乎不存在粒子彼此之熔接且甚至連粒子內部都緻密地燒結之中值粒徑(D50)為 $17 \sim 10000 \mu\text{m}$ 之氧化鋅粒子。又，上述氧化鋅粒子之製造方法係亦適合製造為球狀粒子之氧化鋅粒子之方法。

本發明之氧化鋅粒子之製造方法具有步驟(1)：於鋅源粒子中混合有機酸、有機鹼、無機酸、無機鹼或該等之鹽而進行造粒。上述步驟(1)係將鋅源粒子在水中進行再製漿(re pulp)、混合有機酸、有機鹼、無機酸、無機鹼或該等之鹽而進行造粒之步驟。

於本發明之氧化鋅粒子之製造方法中，使用鋅源粒子作為原料。作為鋅源粒子，只要為氧化鋅、硝酸鋅、硫酸鋅、碳酸鋅、氫氧化鋅、乙酸鋅等藉由煅燒而成為氧化鋅者，則並無特別限定。上述鋅源粒子尤佳為氧化鋅。上述鋅源粒子之中值粒徑(D50)較佳為 $0.01 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 。上述鋅源粒子之中值粒徑(D50)

係藉由雷射繞射/散射式粒度分佈測定裝置 LA-750(堀場製作所公司製造)或動態光散射型粒度分佈測定裝置 ELS-Z2(大塚電子公司製造)所測定之值。

作為可用作原料之氧化鋅，並無特別限定，可使用藉由法國法、美國法等眾所周知之方法所製造之氧化鋅，就雜質較少之方面而言，尤佳為使用藉由法國法所製造之氧化鋅。

作為上述有機酸、有機鹼、無機酸、無機鹼，例如可列舉乙酸、檸檬酸、丙酸、丁酸、乳酸、草酸、硬脂酸、硝酸、硫酸、過氧化氫、氫氧離子、氨、吡啶、吡嗪、咪唑等。作為上述鹽，例如可列舉銨鹽、鋅鹽、鎂鹽、銅鹽、鈣鹽、鎳鹽、鈷鹽、鈉鹽、鉀鹽、鋰鹽、胺鹽、鉍鹽等。更具體而言，可使用聚羧酸銨、乙酸鋅、乙酸鎂、乙酸銅、乙酸鈉、乙酸鉀、乙酸鋰、硬脂酸鋰、硝酸鋅、硝酸鋰、硝酸鎂、硝酸銅、乙酸鈣、乙酸鎳、乙酸鈷、硫酸鋅、氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鉍等。

就使經燒結之粒子表面變平滑且可使粒子形狀整齊之方面而言，尤佳為鈉鹽、鉀鹽、鋰鹽。

上述有機酸、有機鹼、無機酸、無機鹼或該等之鹽之混合量亦取決於所混合之成分，於金屬鹽之情形時，就煅燒步驟中將氧化鋅緻密地燒結且提高絕緣性之方面而言，較佳為相對於鋅源粒子之重量，以氧化物換算而為 0.1 重量%以上且未達 15.0 重量%。

於使用乙酸作為上述有機酸、有機鹼、無機酸、無機鹼或該等之鹽之情形時，就煅燒步驟中將氧化鋅緻密地燒結之方面

而言，乙酸之混合量較佳為相對於鋅源粒子之重量而為 0.1～10.0 重量%。

其中，於上述有機酸、有機鹼、無機酸、無機鹼或該等之鹽中，不能為溴化銨或鹽酸等含有鹵素成分者。於混合含有鹵素成分之化合物之情形時，難以獲得球狀且中值粒徑(D50)為 17～10000 μm 之氧化鋅粒子。

氧化鋅之含量為 85.0 重量%以上，且以相對於氧化鋅粒子之重量，以氧化物換算而未達 15.0 重量%之比例含有選自由 Mg、Ca、Ni、Co、Li、Na、K 及 Cu 所構成之群中之至少一種金屬元素作為其他金屬的氧化鋅粒子係藉由如下方式獲得，即，使上述有機酸、有機鹼、無機酸、無機鹼或該等之鹽之一部分或全部成為含有上述金屬元素之化合物。

作為可用於此類目的之上述有機酸、有機鹼、無機酸、無機鹼或該等之鹽，可列舉乙酸鎂、硝酸鎂、氫氧化鎂、乙酸鈣、乙酸鎳、乙酸鈷、乙酸銅、硝酸銅、乙酸鈉、乙酸鉀、乙酸鋰、氫氧化鋰等。

作為其他製造方法，亦可藉由與上述有機酸、有機鹼、無機酸、無機鹼或該等之鹽組合，使用含有選自由 Mg、Ca、Ni、Co、Li、Na、K 及 Cu 所構成之群中之至少一種金屬元素之金屬化合物而獲得氧化鋅粒子。作為此類製造方法中可使用之金屬化合物，例如可列舉 Mg、Ca、Ni、Co、Li、Na、K 及 Cu 之氧化物等。

於上述其他製造方法中，較佳為以最終獲得之氧化鋅粒子，以相對於氧化鋅粒子之重量，以氧化物換算而未達 15.0 重

量%之比例含有上述金屬元素之方式，混合含有上述金屬元素之化合物。又，更佳為以 0.1 重量%以上之比例含有上述金屬元素之方式混合含有上述金屬元素之化合物。藉由設為上述範圍內，可獲得放熱性能與高絕緣性之兩種性能。

上述步驟(1)中之造粒並不特別限定其方法，例如可列舉將上述鋅源粒子與不含鹵素之有機酸、有機鹼、無機酸、無機鹼或該等之鹽分散於水中而製成漿料，並進行噴霧乾燥之方法等。又，可列舉上述鋅源粒子中添加不含鹵素之有機酸、有機鹼、無機酸、無機鹼或該等之鹽之水溶液，並使用 Spartan Ryuser 造粒機、Spartan 混合機(Spartan mixer)、亨舍爾混合機(Henschel mixer)、球形造粒機(marumerizer)等加以混合而進行造粒之方法等。

於上述步驟(1)中，於製成漿料之情形時，亦可使用分散劑。又，於使用脂肪酸鹽作為有機酸鹽之情形時，由於有機酸鹽本身具有作為分散劑之功能，故而就可容易獲得漿料之方面而言較佳。作為可較佳地用作分散劑者，並無特別限定，例如可列舉聚羧酸銨鹽(花王公司製造之 POIZ 532A)等。

漿料之製備方法並無特別限定，例如可藉由將上述成分添加於水中，於 18~30℃ 下分散 10~30 分鐘，而製成鋅源粒子之濃度為 100~1500 g/l 之均勻之漿料。

作為上述噴霧乾燥之方法，並無特別限定，例如可列舉於較佳為 150~300℃ 左右之氣流中，藉由雙流體噴嘴或旋轉盤等對上述漿料進行噴霧，製造 20~100 μm 左右之造粒粒子之方法。此時，較佳為以漿料之黏度成為 50~3500 cps 之方式控制

漿料之濃度。漿料之黏度係藉由 B 型黏度計(東京計器公司製造)以 60 rpm 之剪切力進行測定所得之值。利用次微米級之過濾器(袋濾器)捕獲該氣流中所乾燥之造粒粒子。若漿料之黏度、乾燥溫度、氣流速度不在理想範圍內，則導致造粒粒子成為中空或凹陷之形狀。

藉由煅燒如此獲得之粒子，可獲得上述氧化鋅粒子。煅燒條件並無特別限定，較佳為於煅燒溫度 700~1500℃、煅燒時間 1~3 小時下進行，且煅燒係藉由靜置煅燒而進行。上述靜置煅燒可於莫來石(mullite)製、莫來石—堇青石(cordierite)製等之匣鉢中進行。上述煅燒更佳為於 1000~1200℃ 下進行。若藉由上述方法進行煅燒，則可獲得幾乎不存在粒子彼此之熔接且甚至連粒子內部都緻密地燒結之氧化鋅粒子。

若於未達 700℃ 下進行煅燒，則就有未使粒子內部充分燒結之虞之方面而言不佳。若超過 1500℃，則就粒子彼此進行熔接之方面而言不佳。

藉由上述方法所製造之氧化鋅粒子成為其粒度分佈陡峭者，於必須獲得更陡峭之粒子之情形時，或為去除以較低比例含有之粗大粒子，亦可為利用篩進行分級之粒子。作為利用篩之分級方法，可列舉濕式分級、乾式分級。

於上述方法中，即便變更作為原料之鋅源粒子之粒子尺寸，亦可藉由適當地控制不含鹵素之有機酸、有機鹼、無機酸、無機鹼或該等之鹽之量、分散劑之量、漿料之濃度、煅燒溫度，而獲得與上述相同之氧化鋅粒子。又，於噴霧乾燥之情形時，亦可藉由針對雙流體噴嘴改變漿料之供給量，針對旋轉盤改變

盤之轉速，來控制粒子尺寸。又，藉由提高煅燒溫度，可提高煅燒後之氧化鋅粒子之密度。

藉由上述製造方法所獲得之氧化鋅粒子係相對於先前之氧化鋅粒子，具有下述等優點：

- 1.可增大粒子尺寸，亦可實現球狀化；
- 2.於製造方法中無需使用會損傷爐之助熔劑；
- 3.可大量填充於樹脂中；
- 4.若高填充於樹脂中，則表現出非常優異之放熱性能。

其原因在於：相對於先前之氧化鋅粒子，粒徑非常大，將粒子形狀之形態控制為球狀，且結晶性及密度較高。

本發明之氧化鋅粒子並不特別限定其用途，例如可較佳地用於放熱性填料之用途。此類放熱性填料亦為本發明之一部分。

於使用上述氧化鋅粒子作為放熱性填料之情形時，可用作為與樹脂混合而成之放熱性樹脂組成物。於該情形時，所使用之樹脂可為熱塑性樹脂，亦可為熱硬化性樹脂，可列舉環氧樹脂、酚樹脂、聚苯硫醚(PPS)樹脂、聚酯系樹脂、聚醯胺、聚醯亞胺、聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚偏氯乙烯、氟樹脂、聚甲基丙烯酸甲酯、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物(EEA)樹脂、聚碳酸酯、聚胺基甲酸酯、聚縮醛、聚苯醚、聚醚醯亞胺、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)樹脂、環氧、苯酚、液晶樹脂(LCP)、矽樹脂、丙烯酸樹脂等樹脂。

本發明之放熱性樹脂組成物亦可為(1)藉由將熱塑性樹脂與上述氧化鋅粒子於熔融狀態下進行混練所獲得之熱成型用樹脂組成物；(2)藉由將熱硬化性樹脂與上述氧化鋅粒子混練後，

進行加熱硬化所獲得之樹脂組成物；以及(3)於樹脂溶液或分散液中分散有上述氧化鋅粒子之塗料用樹脂組成物。

本發明之放熱性樹脂組成物中之上述氧化鋅粒子之摻含量可根據目標之放熱性能或樹脂組成物之硬度等樹脂組成物之性能而任意決定。為充分地表現上述氧化鋅粒子之放熱性能，較佳為相對於樹脂組成物中之固體成分總量，含有 60 體積%以上、更佳為 68 體積%以上之氧化鋅粒子。

於本發明之放熱性樹脂組成物為熱成型用樹脂組成物之情形時，可根據用途自由地選擇樹脂成分。例如，於接著並密著於熱源及放熱板之情形時，選擇如矽樹脂或丙烯酸樹脂之類的接著性較高且硬度較低之樹脂即可。

於本發明之放熱性樹脂組成物為塗料用樹脂組成物之情形時，樹脂可為具有硬化性者，亦可為不具有硬化性者。塗料可為含有有機溶劑之溶劑系塗料，亦可為於水中溶解或分散有樹脂之水系塗料。

於使用上述氧化鋅粒子作為放熱性填料之情形時，亦可用作為與含有礦物油或合成油之基礎油混合而成之放熱性潤滑脂。於用作為此類放熱性潤滑脂之情形時，作為合成油，可使用 α -烯烴、二酯、多元醇酯、偏苯三酸酯、聚苯醚、烷基苯醚等。又，亦可用作為與聚矽氧油混合而成之放熱性潤滑脂。

於使用本發明之氧化鋅粒子作為放熱性填料之情形時，亦可併用其他成分而加以使用。作為可併用使用之其他成分，可列舉氧化鎂、氧化鈦、氧化鋁等金屬氧化物、氮化鋁、氮化硼、碳化矽、氮化矽、氮化鈦、金屬矽、金剛石等除氧化鋅以外之

放熱性填料，樹脂，界面活性劑等。

本發明之氧化鋅粒子可藉由與中值粒徑(D50)更小之氧化鋅粒子及其他放熱性填料組合使用，而獲得更優異之放熱性能。組合使用之中值粒徑(D50)較小之氧化鋅粒子較佳為具有球狀、針狀、棒狀、板狀等形狀之粒子。

本發明之氧化鋅粒子除用作為上述放熱性填料以外，亦可用於橡膠之硫化加速劑、塗料—油墨用顏料、鐵氧磁體或變阻器等電子零件、藥品、化妝品等領域。

又，含有選自由 Mg、Ca、Ni、Co、Li、Na、K 及 Cu 所構成之群中之至少一種金屬元素之氧化鋅粒子之絕緣性能優異，因此可尤佳地用於電子設備領域中所使用之放熱性填料。

[實施例]

以下，列舉實施例對本發明進行說明，但本發明並不限於該等實施例。

(實施例 1)

將微細氧化鋅(堺化學工業公司製造，中值粒徑(D50)為 0.2 μm)600 g 於水中進行再製漿，混合相對於微細氧化鋅之重量而為 3.50 重量%之分散劑(花王公司製造，POIZ 532A)，且混合 0.61 重量%之乙酸而製備濃度成為 600 g/l 之漿料。接著，利用實驗室噴霧乾燥機 DCR 型(坂本技研公司製造)對該漿料進行噴霧乾燥，藉此獲得造粒粒子。將其放入莫來石製、莫來石—堇青石製等之匣鉢中，於 1200°C 下靜置煅燒 3 小時。將其冷卻後，分散於 1.0 公升之水中，然後使其通過 200 網眼(mesh)(網眼大小為 75 μm)之篩，對所通過之漿料進行過濾、乾燥，藉此獲

得球狀且中值粒徑(D50)為 $28.5 \mu\text{m}$ 之氧化鋅粒子，該氧化鋅粒子幾乎不存在粒子彼此之熔接且甚至連粒子內部都緻密地燒結。藉由掃描式電子顯微鏡 JSM-5400(日本電子公司製造)觀察所獲得之氧化鋅粒子之尺寸、形態。將所獲得之電子顯微鏡照片示於圖 1。進而，將低倍率下之電子顯微鏡照片示於圖 2。

(實施例 2~6)

將添加之不含鹵素之有機酸、有機鹼、無機酸、無機鹼或該等之鹽、添加量、處理條件變更為表 1 所示者，除此以外，藉由相同之方法製造氧化鋅粒子。

(實施例 7)

將微細氧化鋅(堺化學工業公司製造，中值粒徑(D50)為 $0.2 \mu\text{m}$)10 kg 填充於 Spartan Ryuser 造粒機 RMOJ-15HN(DALTON 公司製造)之圓筒容器內部，一面添加將相對於微細氧化鋅之重量而為 0.61 重量%之乙酸混和於水 1.8 公升中而成之水溶液，一面將切碎機及攪拌臂之轉速設定為 1320 rpm 而混合 240 秒，於添加水溶液後，進而以 2410 rpm 混合 340 秒，藉此獲得造粒粒子。將其放入莫來石製、莫來石-堇青石製等之匣鉢中，於 1000°C 下靜置煅燒 3 小時。藉由掃描式電子顯微鏡 JSM-5400(日本電子公司製造)觀察所獲得之氧化鋅粒子之尺寸、形態，結果獲得甚至連粒子內部都緻密地燒結之中值粒徑(D50)為 $223.7 \mu\text{m}$ 之粒子。將所獲得之電子顯微鏡照片示於圖 8。

(實施例 8~18)

將添加之不含鹵素之有機酸、有機鹼、無機酸、無機鹼或

該等之鹽、添加量、處理條件變更為表 1、2 所示者，除此以外，藉由相同之方法製造氧化鋅粒子。再者，於表中亦表示所添加之金屬之以氧化物換算之添加量的計算值。

再者，表 1~4 中之測定係依據以下所示之方法而進行。

(中值粒徑(D50)、D10、D90)

秤取氧化鋅粒子 1.0 g，使其分散於 0.025 重量%之六偏磷酸鈉水溶液 100 ml 中，將該分散液投入至雷射繞射/散射式粒度分佈測定裝置 LA-750(堀場製作所公司製造)之由 0.025 重量%之六偏磷酸鈉水溶液充滿之試料槽內，於循環速度：15、超音波強度：7、超音波時間：3 分鐘之設定條件下進行測定。室溫下之氧化鋅之折射率為 1.9~2.0，水之折射率為 1.3，因此將相對折射率設定為 1.5 而計算中值粒徑(D50)、D10、D90。

(縱橫比)

對於利用掃描式電子顯微鏡 JSM-5400(日本電子公司製造)所拍攝之電子顯微鏡照片之 100 個粒子，以尺規測量粒子之通過中心之長徑及短徑之長度，求出長徑/短徑之比，將其平均值設為縱橫比。進而，對 250 個粒子測定縱橫比，算出縱橫比為 1.10 以下之粒子之個數之比例(%)。

(密度)

稱量已清洗、乾燥之容量：100 ml 之給呂薩克比重瓶之重量 a(g)至 0.1 mg 之位數，將蒸餾水添加至標線為止，稱量其重量 b(g)至 0.1 mg 之位數。接著，將該給呂薩克比重瓶加以乾燥後，放入試料 5 g 而稱量重量，算出試料之重量 c(g)。添加蒸餾水至覆蓋試料為止後，於真空乾燥器中去除蒸餾水中之空

氣。將蒸餾水添加至標線為止，稱量其重量 $d(g)$ 至 0.1 mg 之位數，根據下述式算出密度。

$$\text{密度 (g/cm}^3\text{)} = c / ((b - a) + c - (d - a))$$

(表觀密度)

依據 JIS K 5101-12-1 顏料試驗方法－表觀密度或表觀比容(靜置法)，測定表觀密度。

(振實容積密度)

依據 JIS R 1639-2，測定振實容積密度。

(填料之填充率)

根據表 4 摻合(i)EEA 樹脂(日本聚乙烯公司製造，Rexpearl A1150)及實施例 1、7、10、12 之氧化鋅粒子；(ii)比較例 1 之未混合有填料之 EEA 樹脂；(iii)EEA 樹脂及比較例 2、4 之氧化鋅粒子；以及(iv)EEA 樹脂及比較例 7、8 之氧化鋁(昭和電工公司製造)。其他實施例、比較例亦依據與上述相同之方法摻合。填料之填充率(體積%)係假設 EEA 樹脂之比重為 0.945、氧化鋅粒子之比重為 5.55、氧化鋁粒子之比重為 3.80 而求出。於將填料之重量設為 $a(g)$ 、填料之比重設為 A 、EEA 樹脂之重量設為 $b(g)$ 、EEA 樹脂之比重設為 B 時，根據下述式算出填料之填充率(體積%)。

$$\text{填料之填充率(體積\%)} = (a/A) / (a/A + b/B) \times 100$$

(樹脂組成物之片體之製作)

利用 LABO PLASTMILL(東洋精機製作所公司製造)於混合機之轉速 40 rpm 、 150°C ，以表 1~4 所示之填料之填充率(體積%)之比例將(i)EEA 樹脂及實施例 1~4、6、7、10~18 之氧化

鋅粒子、(ii)比較例 1 之未混合有填料之 EEA 樹脂、(iii)EEA 樹脂及比較例 2、4、5、6 之氧化鋅粒子、(iv)EEA 樹脂及比較例 7、8 之氧化鋁加熱混練 10 分鐘。

取出填料與樹脂之混練物，放置於厚度為 2 mm 之不鏽鋼製鑄模版(150 mm×200 mm)之中央，以不鏽鋼製板(200 mm×300 mm)自上下夾持該不鏽鋼製鑄模版，設置於 MINI TEST PRESS-10(東洋精機製作所公司製造)之試料台上，一面以 150℃ 進行加熱，一面以 0.5 MPa 加壓 5 分鐘，進而將壓力上升至 25 MPa，一面以 150℃ 進行加熱，一面加壓 3 分鐘。

接著，設置於蒸氣壓片機(Gonno 油壓機製作所公司製造)之試料台上，於流通蒸氣並加熱之狀態下將壓力上升至 25 MPa 為止，然後流通冷卻水而以 25 MPa 冷卻 5 分鐘，藉此獲得樹脂組成物之片體。

(體積固有電阻值)

將所獲得之片體放入至調整為 30℃ 之恆溫槽內並放置 30 分鐘以上後，於高溫槽內以 70 mm ϕ 之黃銅製負電極板及 100 mm ϕ 之黃銅製正電極板夾持片體，施加直流 500 V 之電壓，測定充電 1 分鐘後之體積電阻。測定係利用數位超高電阻/微小電流計(ADC 股份有限公司製造)而進行。

體積固有電阻值 σ ($\Omega \cdot \text{cm}$)係根據下述式而求出。

$$\sigma = \pi d^2 / 4t \times R_u$$

t：試驗片(片體)之厚度(cm)

d：最內側之電極之直徑

R_u ：體積電阻(Ω)

(熱導率)

接著，利用衝床(punch)將片體切割為 55 mm ϕ 之形狀而製成 55 mm ϕ 、厚度 2.0 mm 之成型體，將其設置於 AUTOA HC-110(英弘精機公司製造，熱流計法)之試料台上，進行熱導率之測定。AUTOA HC-110 係於測定之前以厚度 6.45 mm 之 Pyrex 標準板進行校正。將高溫加熱器之溫度設定為 35°C，將低溫加熱器之溫度設定為 15°C 進行測定，藉此求出於 25°C 下達到熱平衡狀態時之熱導率(W/m·K)。將結果示於表 1~4。

(比較例 1)

對於未添加有填料之 EEA 樹脂之相同之成型體，與上述實施例相同地測定熱導率。將結果示於表 3、4。

(比較例 2)

對於微細氧化鋅(堺化學工業公司製造，中值粒徑(D50)為 0.2 μm)，與上述實施例相同地測定熱導率。將結果示於表 3、4。

(比較例 3)

將微細氧化鋅(堺化學工業公司製造，中值粒徑(D50)為 0.2 μm)600 g 於水中進行再製漿，製備濃度成為 1200 g/l 之漿料。接著，利用實驗室噴霧乾燥機 DCR 型(坂本技研公司製造)對該漿料進行噴霧乾燥，藉此獲得造粒粒子。將其放入莫來石製、莫來石—堇青石製等之匣鉢中，於 1000°C 靜置煅燒 3 小時。將其冷卻後，分散於 1.0 公升之水中，然後使其通過 200 網眼(網眼大小為 75 μm)之篩，對所通過之漿料進行過濾、乾燥，藉此獲得中值粒徑(D50)為 13.3 μm 之氧化鋅粒子。藉由掃描式

電子顯微鏡 JSM-5400(日本電子公司製造)觀察所獲得之氧化鋅粒子之尺寸、形態。將所獲得之電子顯微鏡照片示於圖 23。

(比較例 4)

將氧化鋅 1 種(堺化學工業公司製造，中值粒徑(D50)為 $0.6\ \mu\text{m}$)1200 g 與溴化鉍 12 g(相對於氧化鋅 1 種之重量而為 1.00 重量%)乾式混合 30 秒，將混合粉末放入莫來石製、莫來石—堇青石製等之匣鉢中，於 1150°C 下煅燒 3 小時。

將其冷卻後，分散於 3.5 公升之水中，然後使其通過 200 網眼(網眼大小為 $75\ \mu\text{m}$)之篩，對所通過之漿料進行過濾、乾燥，藉此獲得中值粒徑(D50)為 $10.2\ \mu\text{m}$ 之擬球狀之氧化鋅粒子。藉由掃描式電子顯微鏡 JSM-5400(日本電子公司製造)觀察所獲得之氧化鋅粒子之尺寸、形態。將所獲得之電子顯微鏡照片示於圖 24。與上述實施例相同地測定熱導率。將結果示於表 3、4。

(比較例 5)

將微細氧化鋅(堺化學工業公司製造，中值粒徑(D50)為 $0.2\ \mu\text{m}$)600 g 於水中進行再製漿，混合相對於微細氧化鋅之重量為 3.50 重量%之分散劑(花王公司製造，POIZ 532A)，且混合 1.00 重量%之溴化鉍而製備濃度成為 840 g/l 之漿料。接著，利用實驗室噴霧乾燥機 DCR 型(坂本技研公司製造)對該漿料進行噴霧乾燥，藉此獲得造粒粒子。將其放入莫來石製、莫來石—堇青石製等之匣鉢中，於 1000°C 下靜置煅燒 3 小時。將其冷卻後，分散於 1.0 公升之水中，然後使其通過 200 網眼(網眼大小為 $75\ \mu\text{m}$)之篩，對所通過之漿料進行過濾、乾燥，藉此獲得中值粒

徑(D50)為 $14.4 \mu\text{m}$ 之氧化鋅粒子。藉由掃描式電子顯微鏡 JSM-5400(日本電子公司製造)觀察所獲得之氧化鋅粒子之尺寸、形態。將所獲得之電子顯微鏡照片示於圖 25。與上述實施例相同地測定熱導率。將結果示於表 3、4。

(比較例 6)

將微細氧化鋅(堺化學工業公司製造，中值粒徑(D50)為 $0.2 \mu\text{m}$)600 g 於水中進行再製漿，混合相對於微細氧化鋅之重量為 3.50 重量%之分散劑(花王公司製造，POIZ 532A)，且混合 0.37 重量%之鹽酸而製備濃度成為 580 g/l 之漿料。接著，利用實驗室噴霧乾燥機 DCR 型(坂本技研公司製造)對該漿料進行噴霧乾燥，藉此獲得造粒粒子。將其放入莫來石製、莫來石-堇青石製等之匣鉢中，於 1000°C 下靜置煅燒 3 小時。將其冷卻後，分散於 1.0 公升之水中，然後使其通過 200 網眼(網眼大小為 $75 \mu\text{m}$)之篩，對所通過之漿料進行過濾、乾燥，藉此獲得中值粒徑(D50)為 $13.2 \mu\text{m}$ 之氧化鋅粒子。藉由掃描式電子顯微鏡 JSM-5400(日本電子公司製造)觀察所獲得之氧化鋅粒子之尺寸、形態。將所獲得之電子顯微鏡照片示於圖 26。與上述實施例相同地測定熱導率。將結果示於表 3、4。

(比較例 7、8)

對具有表 3 所示之物性之放熱性材料用氧化鋁粒子，進行與上述實施例相同之物性評價。將結果示於表 3、4。進而，將電子顯微鏡照片示於圖 27、28。

(比較例 9)

於氧化鋅 1 種(堺化學工業公司製造，中值粒徑(D50)為 0.6

μm)之氧化鋅粒子之漿料中，以 ZnO 成為 93.9 mol%、 Bi_2O_3 成為 0.10 mol%、 Co_2O_3 成為 1.00 mol%、 MnO 成為 1.00 mol%、 Sb_2O_3 成為 2.00 mol%、 NiO 成為 2.00 mol%、 Al^{3+} 成為 0.005 mol% 之比例添加該等氧化物。利用實驗室噴霧乾燥機 DCR 型(坂本技研公司製造)對該漿料進行噴霧乾燥，藉此獲得造粒粒子。藉由 1200°C 下煅燒所獲得之造粒粒子，以獲得比較例 9 之氧化鋅粒子。將所獲得之粒子之電子顯微鏡照片示於圖 29、圖 30。對比較例 9 之粒子測定表觀密度，結果為 1.94 g/ml，振實容積密度為 2.74 g/cm^3 。根據該結果可明白未獲得高密度之粒子。又，根據圖 29、30 亦可明白該粒子係空隙較多，就形狀而言球度亦低，且含有大量非球狀之粒子。又，比較例 9 之氧化鋅粒子之縱橫比為 1.40，縱橫比為 1.10 以下之粒子之比例為 6%。將該等評價結果示於表 3。

[表 1]

實施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9
添加試劑(成分①/成分②)	乙酸/-	硝酸鋅六水合物/-	草酸/-	檸檬酸/-	過氧化氫/-	硝酸/-	乙酸/-	硝酸鎂六水合物/-	氫氧化鋰一水合物/-
成分①之添加量	相對於氧化鋅而為 0.61 重量%	相對於氧化鋅而為 3.04 重量%	相對於氧化鋅 而為 0.97 重量 %	相對於氧化鋅 而為 1.96 重量 %	相對於氧化 鋅而為 0.35 重量%	相對於氧化鋅 而為 0.64 重量 %	相對於氧化鋅 而為 0.61 重量 %	相對於氧化鋅而為 2.70 重量 %(相對於氧化鋅·以 MgO 計 為 0.42 重量%)	相對於氧化鋅而為 0.43 重量 %(相對於氧化鋅·以 Li ₂ O 計 為 0.31 重量%)
成分②之添加量									
分散劑(POIZ 532A)之添 加量	相對於氧化鋅而為 3.50 重量%	相對於氧化鋅而為 3.00 重量%	相對於氧化鋅 而為 3.50 重量 %	相對於氧化鋅 而為 3.50 重量 %	相對於氧化 鋅而為 3.50 重量%			相對於氧化鋅而為 3.50 重量 %	相對於氧化鋅而為 3.50 重量 %
漿料之濃度(g/l)	600	480	1330	790	1000	180		500	1360
煅燒溫度/煅燒時間	1200°C/3 小時	1200°C/3 小時	1000°C/3 小時	1000°C/3 小時	1000°C/3 小 時	1000°C/3 小時	1000°C/3 小時	1200°C/3 小時	1000°C/3 小時
中位粒徑 D50(μm)	28.5	35.2	34.3	32.4	31.1	22.6	223.7	31.3	23.0
D10(μm)	17.7	21.9	21.2	20.7	18.6	14.6		18.9	13.7
D90(μm)	47.4	57.1	56.0	51.5	51.0	36.7		49.8	38.3
D90/D10	2.7	2.6	2.6	2.5	2.7	2.5		2.6	2.8
縱橫比	1.02	1.05	1.08	1.08	1.07	1.05	1.35	1.06	1.10
250 個粒子中之縱橫比為 1.10 以下之粒子之比例 (%)	96	93	94	93	92	95	12	94	92
密度(g/cm ³)	4.78	4.75	4.64	4.58	4.61	4.65	4.65	5.18	4.80
表觀密度(g/ml)	2.81	2.74	2.77	2.76	2.73	2.59	2.10	2.76	2.83
振實容積密度(g/cm ³)	3.50	3.30	3.38	3.39	3.26	3.19	2.93	3.39	3.44
填料填充率①(體積%)	62.9	62.9	62.9	62.9		62.9	62.9		
熱導率①(W/m·K)	3.3	3.1	3.2	3.2		3.0	4.6		
體積固有電阻值①(Ω· cm)	1.1×10 ¹⁰	5.5×10 ⁹	2.7×10 ⁹	9.4×10 ⁹		8.3×10 ⁹	2.9×10 ¹¹		
填料填充率②(體積%)	68.8								
熱導率②(W/m·K)	9.5								
體積固有電阻值②(Ω· cm)	3.8×10 ⁹								

[表 2]

實施例	10	11	12	13	14	15	16	17	18
添加試劑(成分①/成分②)	乙酸/乙酸酐	乙酸/乙酸酐(I)	乙酸鎂四水合物/-	乙酸鎂四水合物/-	乙酸/乙酸鎂四水 合物	乙酸/乙酸鈣一水 合物	乙酸/乙酸鋁四水 合物	乙酸鈉/-	乙酸鉀/-
成分①之添加量	相對於氧化鋅而為 0.61 重量%	相對於氧化鋅而為 0.61 重量%	相對於氧化鋅而為 26.9 重量%(相對於 氧化鋅, 以 MgO 計為 5.00 重量%)	相對於氧化鋅而為 53.7 重量%(相對於 氧化鋅而言, 以 MgO 計為 10.0 重量 %)	相對於氧化鋅而為 0.61 重量%	相對於氧化鋅而為 0.61 重量%	相對於氧化鋅而為 0.61 重量%	相對於氧化鋅而為 0.84 重量%(相對於 氧化鋅, 以 Na ₂ O 計為 0.64 重量%)	相對於氧化鋅而為 1.00 重量%(相對於 氧化鋅, 以 K ₂ O 計 為 0.96 重量%)
成分②之添加量	相對於氧化鋅而為 0.50 重量%(相對於 氧化鋅, 以 Li ₂ O 計 為 0.23 重量%)	相對於氧化鋅而為 0.50 重量%(相對於 氧化鋅, 以 Cu ₂ O 計為 0.58 重量%)			相對於氧化鋅而為 17.0 重量%(相對於 氧化鋅, 以 NiO 計 為 5.00 重量%)	相對於氧化鋅而為 16.0 重量%(相對於 氧化鋅, 以 CaO 計 為 5.00 重量%)	相對於氧化鋅而為 10.3 重量%(相對於 氧化鋅, 以 CoO 計 為 3.00 重量%)		
分散劑(POIZ 532A)之添 加量	相對於氧化鋅而為 3.50 重量%	相對於氧化鋅而為 3.50 重量%	相對於氧化鋅而為 3.50 重量%	相對於氧化鋅而為 3.50 重量%				相對於氧化鋅而為 3.50 重量%	相對於氧化鋅而為 3.50 重量%
染料之濃度(g/l)	500	480	590	590	330	320	340	1380	1470
煅燒溫度/煅燒時間	1000°C/3 小時	1150°C/3 小時	1200°C/3 小時	1200°C/3 小時	1200°C/3 小時	1200°C/3 小時	1200°C/3 小時	1000°C/3 小時	1000°C/3 小時
中值粒徑 D50(μm)	31.9	32.5	29.0	27.3	33.3	28.7	31.7	35.4	34.4
D10(μm)	20.5	19.8	19.0	17.7	21.9	18.3	21.1	19.9	20.2
D90(μm)	50.6	53.0	45.3	42.5	52.2	46.0	49.2	57.7	56.6
D90/D10	2.5	2.7	2.4	2.4	2.4	2.5	2.3	2.9	2.8
縱橫比	1.01	1.03	1.04	1.05	1.05	1.03	1.04	1.05	1.06
250 個粒子中之縱橫比為 1.10 以下之粒子之比例 (%)	95	91	95	94	95	95	95	96	96
密度(g/cm ³)	4.85	- 4.28	5.05	5.06	4.61		5.01	4.89	4.84
表觀密度(g/ml)	2.88	2.53	2.55	2.54	2.59	2.24	2.81	2.85	2.84
振實容積密度(g/cm ³)	3.32	3.24	3.43	3.20	3.41	2.81	3.56	3.43	3.51
填料填充率①(體積%)	62.9	62.9	63.3	62.9	62.9	62.9	62.9	62.9	62.9
熱導率①(W/m·K)	3.0	3.6	2.8	2.0	2.0	2.3	3.2	2.5	3.0
體積固有電阻值①(Ω·cm)	1.1×10 ¹³	5.2×10 ¹²	3.7×10 ¹³	4.0×10 ¹⁴	3.2×10 ¹²	3.7×10 ¹¹	2.1×10 ¹⁴	1.2×10 ¹²	5.1×10 ¹²
填料填充率②(體積%)	68.8	68.8	69.2	68.8	68.8	68.8			
熱導率②(W/m·K)	5.3	3.9	4.0	2.3	2.2	2.7			
體積固有電阻值②(Ω·cm)	3.4×10 ¹²	1.2×10 ¹³	2.6×10 ¹³	1.2×10 ¹³	2.9×10 ¹¹	4.5×10 ¹¹			

[表 3]

比較例	1	2	3	4	5	6	7	8	9
添加試劑(成分①/成分②)				溴化鉍/-	溴化鉍/-	鹽酸/-			
成分①之添加量				相對於氧化鋅而為 1.00 重量%	相對於氧化鋅而為 1.00 重量%	相對於氧化鋅而為 0.37 重量%			
成分②之添加量									
分散劑(POIZ 532A)之添加量					相對於氧化鋅而為 3.50 重量%	相對於氧化鋅而為 3.50 重量%			
漿料之濃度(g/l)			1200		840	580			
煅燒溫度/煅燒時間			1000°C/3 小時	1150°C/3 小時	1000°C/3 小時	1000°C/3 小時			
中值粒徑 D50(μm)		0.2	13.3	10.2	14.4	13.2	28.4	33.5	
D10(μm)		0.1	5.1	6.1	6.6	7.0	20.2	18.1	
D90(μm)		0.5	47.4	16.8	27.6	23.1	42.0	57.0	
D90/D10		4.3	9.3	2.8	4.2	3.3	2.1	3.1	
縱橫比			1.53	1.37	1.45	1.39	1.07	1.05	1.40
250 個粒子中之縱橫比為 1.10 以下之粒子之比例(%)			6	3	4	8	94	92	6
密度(g/cm ³)		4.12	4.80	4.83	4.81	4.80			
表觀密度(g/ml)		0.29	1.07	1.01	1.03	0.83	2.10	2.16	1.94
振實容積密度(g/cm ³)		0.52	2.69	2.64	2.64	2.50	2.51	2.67	2.74
填料填充率①(體積%)	0	62.9		62.9	62.9	62.9	62.9	62.9	
熱導率①(W/m·K)	0.3	1.4		2.2	2.4	2.5	1.7	2.3	
體積固有電阻值①(Ω·cm)	6.5×10 ¹⁵			3.5×10 ¹⁰	1.1×10 ¹¹	5.8×10 ¹⁰	1.6×10 ¹⁴	3.6×10 ¹⁴	
填料填充率②(體積%)				66.7			68.8	68.8	
熱導率②(W/m·K)				2.7			1.1	2.4	
體積固有電阻值②(Ω·cm)				1.3×10 ¹⁰			4.2×10 ¹⁴	1.8×10 ¹⁵	

[表 4]

	比較例 1	實施例 1	實施例 1	實施例 7	實施例 10	實施例 10	實施例 12	實施例 12	比較例 2	比較例 4	比較例 4	比較例 7	比較例 7	比較例 8	比較例 8
EEA 樹脂	42.3	16.9	16.9	16.9	16.9	16.9			16.9	16.9	16.9	16.9	16.9	16.9	16.9
實施例 1 之氧化鋅粒子		168.0	218.4												
實施例 7 之氧化鋅粒子				168.0											
實施例 10 之氧化鋅粒子					168.0	218.4									
實施例 12 之氧化鋅粒子							168.0	218.4							
比較例 2 之氧化鋅粒子									168.0						
比較例 4 之氧化鋅粒子										168.0	198.8				
比較例 7 之氧化鋁												115.0	149.6		
比較例 8 之氧化鋁														115.0	149.6
填充之填充率(體積%)	0.0	62.9	68.8	62.9	62.9	68.8	63.3	69.2	62.9	62.9	66.7	62.9	68.8	62.9	68.8
熱導率(W/m·K)	0.3	3.3	9.5	4.6	3.0	5.3	2.8	4.0	1.4	2.2	2.7	1.7	1.1	2.3	2.4
體積固有電阻值($\Omega \cdot \text{cm}$)	6.5×10^{15}	1.1×10^{10}	3.8×10^9	2.9×10^{11}	1.1×10^{13}	3.4×10^{12}	3.7×10^{13}	2.6×10^{13}		3.5×10^{10}	1.3×10^{10}	1.6×10^{14}	4.2×10^{14}	3.6×10^{14}	1.8×10^{15}

如表 4 之實施例般，以較高之體積%(68.8 體積%)填充實施例 1 之氧化鋅粒子，藉此大幅提高為熱導率： $9.5(\text{W/m}\cdot\text{K})$ 。其原因在於，實施例 1 之氧化鋅粒子係球狀、高密度且中值粒徑(D50)為 $28.5\ \mu\text{m}$ 之大粒子。因此，例如比較例 4 之類的中值粒徑(D50)為 $10.2\ \mu\text{m}$ 之氧化鋅粒子係與實施例 1 之氧化鋅粒子相比，粒子尺寸較小且亦非球狀，因此填充效率變差，無法填充至 68.8 體積%，且無法獲得如實施例 1 般之熱導率。

根據表 4 可明白，本發明之放熱性填料具有較通用之放熱性填料更優異之性能。又，可明白於低填充、高填充之任一狀態下均可賦予放熱性能。

根據表 2 及表 4 可明白，有機酸、有機鹼、無機酸、無機鹼或該等之鹽若使用鋰、鈉、鉀、銅、鎂、鈣、鎳、鈷之鹽，則可於粒徑或放熱性方面維持較佳之物性之狀態下大幅改善絕緣性。

[產業上之可利用性]

本發明之氧化鋅粒子可較佳地用作放熱性填料，此外，亦可用於橡膠之硫化加速劑、塗料—油墨用顏料、鐵氧磁體或變阻器等電子零件、藥品、化妝品等用途。

進而，不含鹵素之有機酸、有機鹼、無機酸、無機鹼或該等之鹽使用鋰、鈉、鉀、銅、鎂、鈣、鎳、鈷之鹽作為者於絕緣性方面亦具有優異之性能，因此可尤佳地用於電子設備用途。尤其是可較佳地用作電子設備用放熱性填料。

【圖式簡單說明】

圖 1 係藉由實施例 1 所獲得之本發明之氧化鋅粒子的掃描式電子顯微鏡照片。

圖 2 係由實施例 1 所獲得之本發明之氧化鋅粒子之與圖 1 不同倍率的掃描式電子顯微鏡照片。

圖 3 係藉由實施例 2 所獲得之本發明之氧化鋅粒子的掃描式電子顯微鏡照片。

圖 4 係藉由實施例 3 所獲得之本發明之氧化鋅粒子的掃描式電子顯微鏡照片。

圖 5 係藉由實施例 4 所獲得之本發明之氧化鋅粒子的掃描式電子顯微鏡照片。

圖 6 係藉由實施例 5 所獲得之本發明之氧化鋅粒子的掃描式電子顯微鏡照片。

圖 7 係藉由實施例 6 所獲得之本發明之氧化鋅粒子的掃描式電子顯微鏡照片。

圖 8 係藉由實施例 7 所獲得之本發明之氧化鋅粒子的掃描式電子顯微鏡照片。

圖 9 係藉由實施例 8 所獲得之本發明之氧化鋅粒子的掃描式電子顯微鏡照片。

圖 10 係藉由實施例 9 所獲得之本發明之氧化鋅粒子的掃描式電子顯微鏡照片。

圖 11 係藉由實施例 10 所獲得之本發明之氧化鋅粒子的掃描式電子顯微鏡照片。

圖 12 係由實施例 10 所獲得之本發明之氧化鋅粒子之

與圖 11 不同倍率的掃描式電子顯微鏡照片。

圖 13 係藉由實施例 11 所獲得之本發明之氧化鋅粒子的掃描式電子顯微鏡照片。

圖 14 係藉由實施例 12 所獲得之本發明之氧化鋅粒子的掃描式電子顯微鏡照片。

圖 15 係由實施例 12 所獲得之本發明之氧化鋅粒子之與圖 14 不同倍率的掃描式電子顯微鏡照片。

圖 16 係藉由實施例 13 所獲得之本發明之氧化鋅粒子的掃描式電子顯微鏡照片。

圖 17 係藉由實施例 14 所獲得之本發明之氧化鋅粒子的掃描式電子顯微鏡照片。

圖 18 係藉由實施例 15 所獲得之本發明之氧化鋅粒子的掃描式電子顯微鏡照片。

圖 19 係藉由實施例 16 所獲得之本發明之氧化鋅粒子的掃描式電子顯微鏡照片。

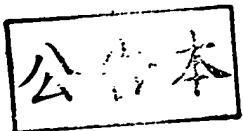
圖 20 係藉由實施例 17 所獲得之本發明之氧化鋅粒子的掃描式電子顯微鏡照片。

圖 21 係藉由實施例 18 所獲得之本發明之氧化鋅粒子的掃描式電子顯微鏡照片。

圖 22 係比較例 2 之氧化鋅粒子的掃描式電子顯微鏡照片。

圖 23 係藉由比較例 3 所獲得之氧化鋅粒子的掃描式電子顯微鏡照片。

圖 24 係藉由比較例 4 所獲得之氧化鋅粒子的掃描式電



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 99133490

C01G 9/02 (2006.01)

※ 申請日： 99.10.1

※IPC 分類：B01D 1/16 (2006.01)

C04B 35/04 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C08K 3/22 (2006.01)

C08D 7/12 (2006.01)

氧化鋅粒子、其製造方法、放熱性填料、放熱性樹脂組成物、放熱性潤滑脂及放熱性塗料組成物

二、中文發明摘要：

本發明獲得粒徑較大且高密度之氧化鋅粒子，且藉此獲得具有優異之放熱性能之放熱性樹脂組成物、放熱性潤滑脂、放熱性塗料組成物。一種氧化鋅粒子，其特徵在於：密度為 4.0 g/cm^3 以上，中值粒徑(D50)為 $17 \sim 10000 \mu\text{m}$ 。

三、英文發明摘要：

圖 1

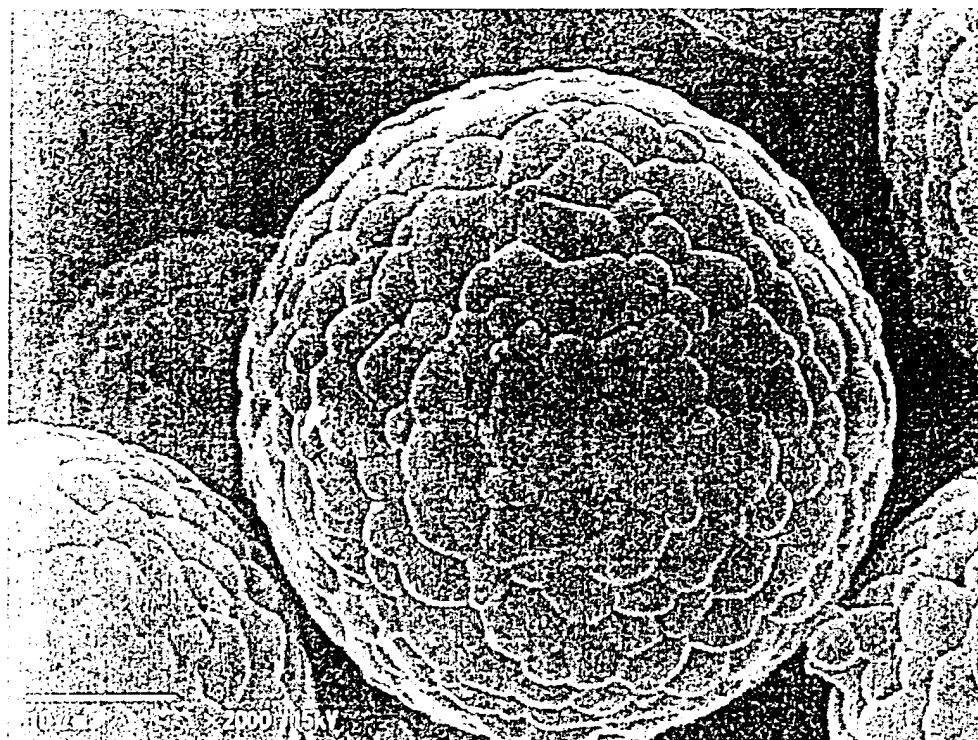


圖 2

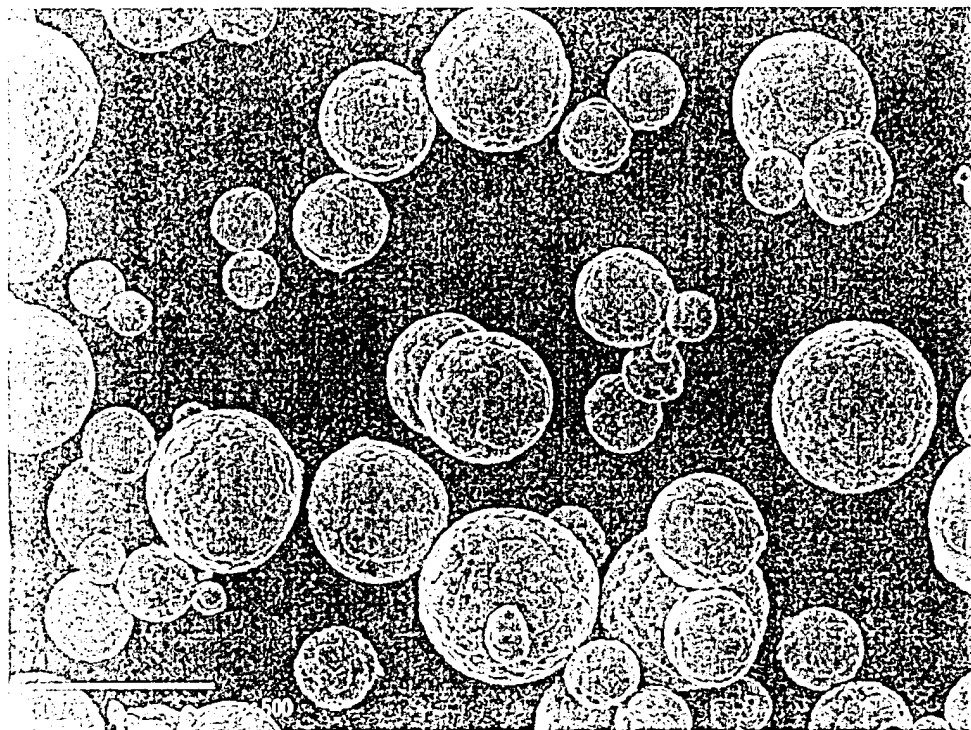


圖3

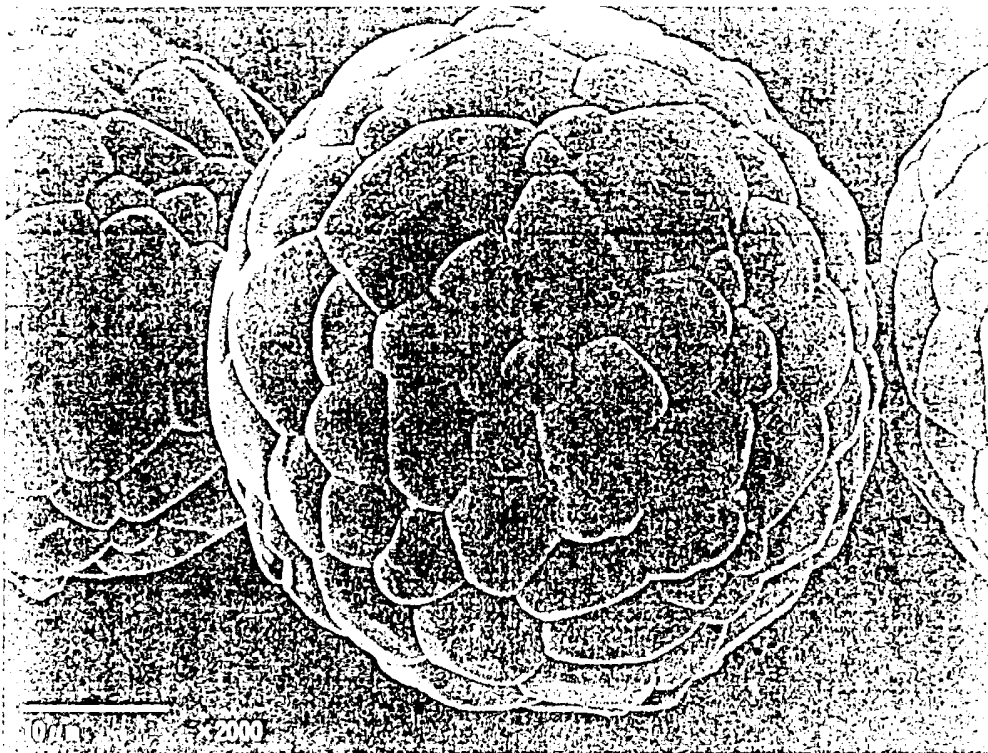


圖4

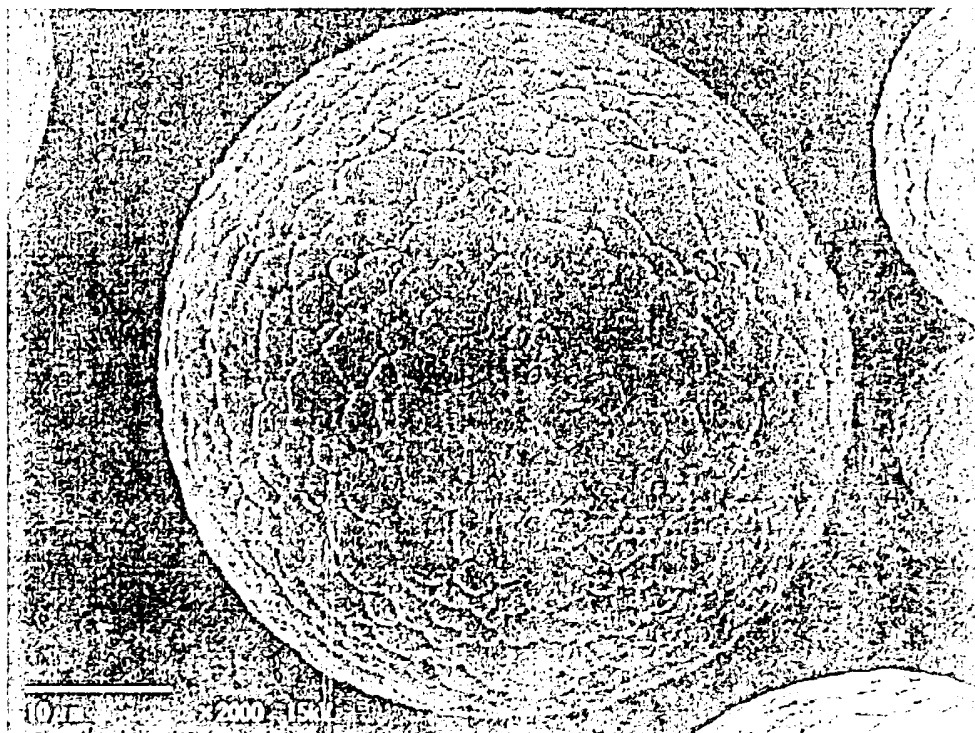


圖5

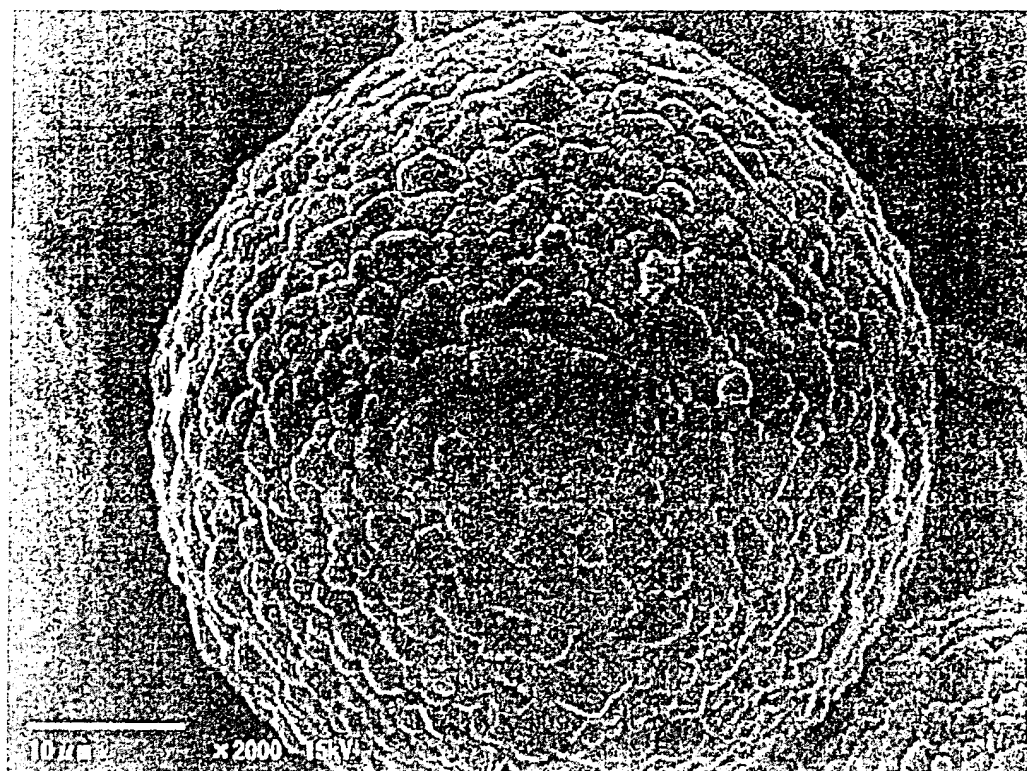


圖6

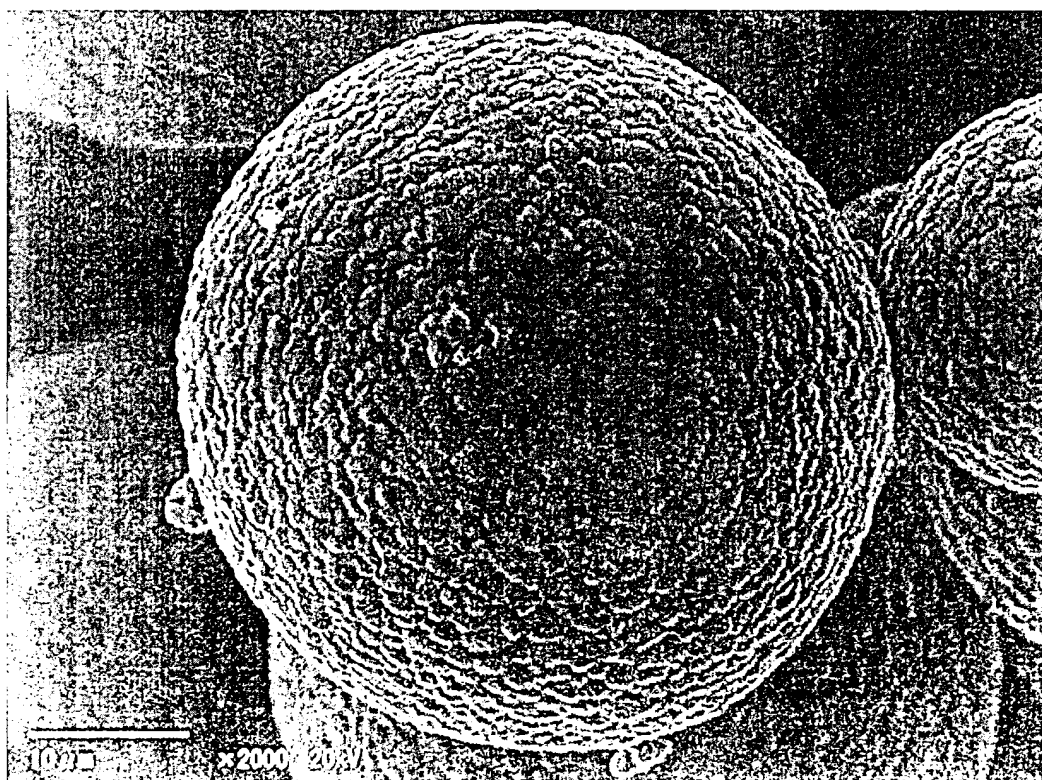


圖 7



圖 8

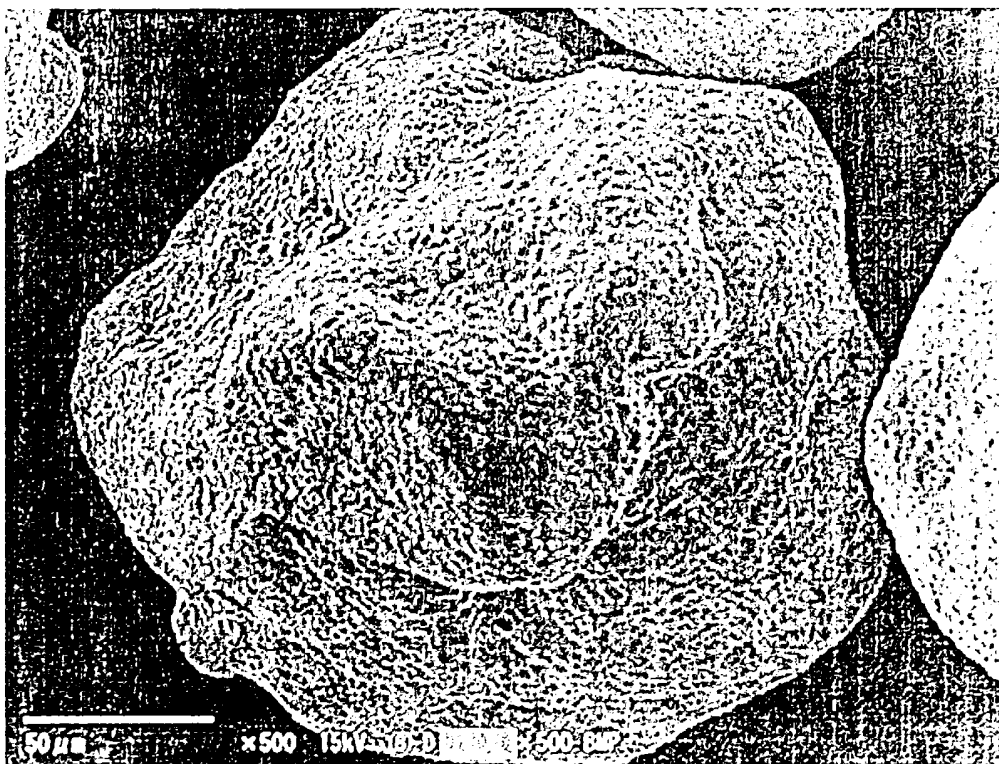


圖 9

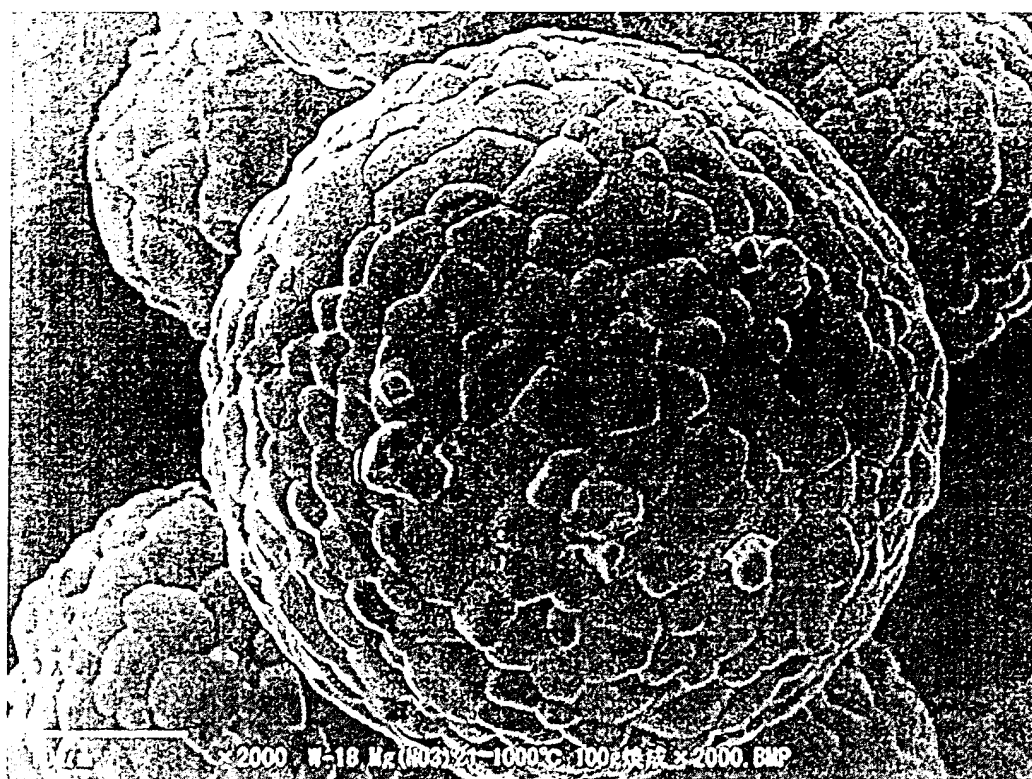


圖 10

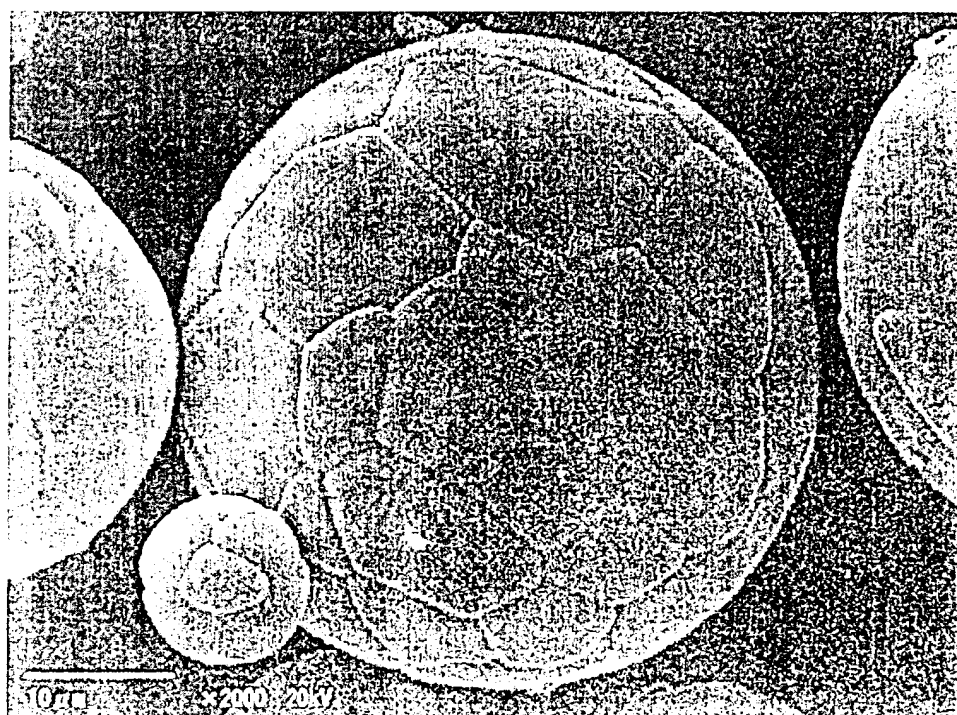


圖 11

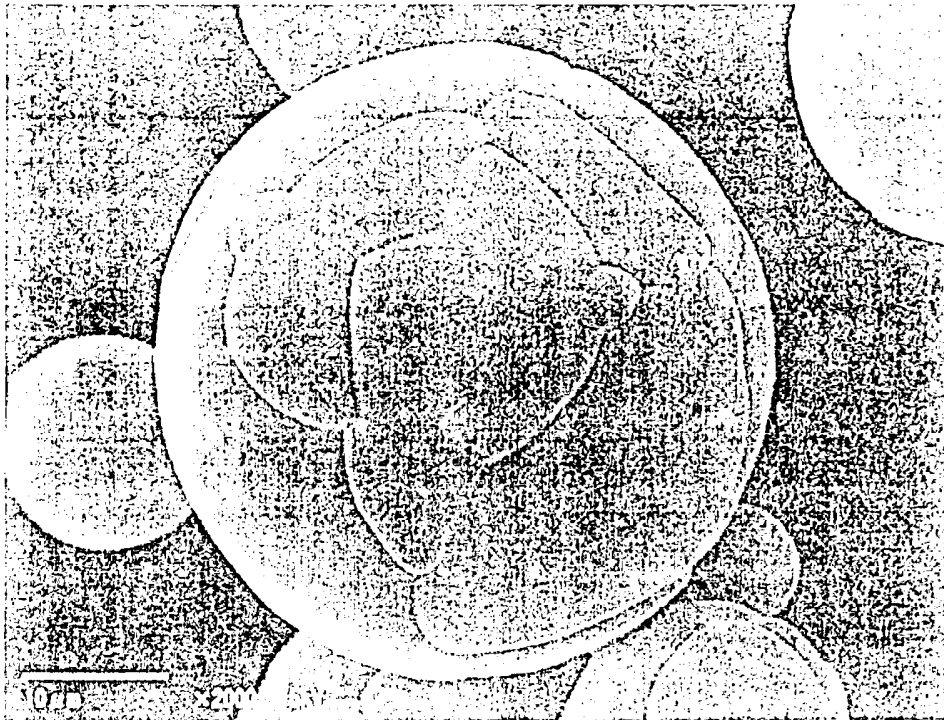


圖 12

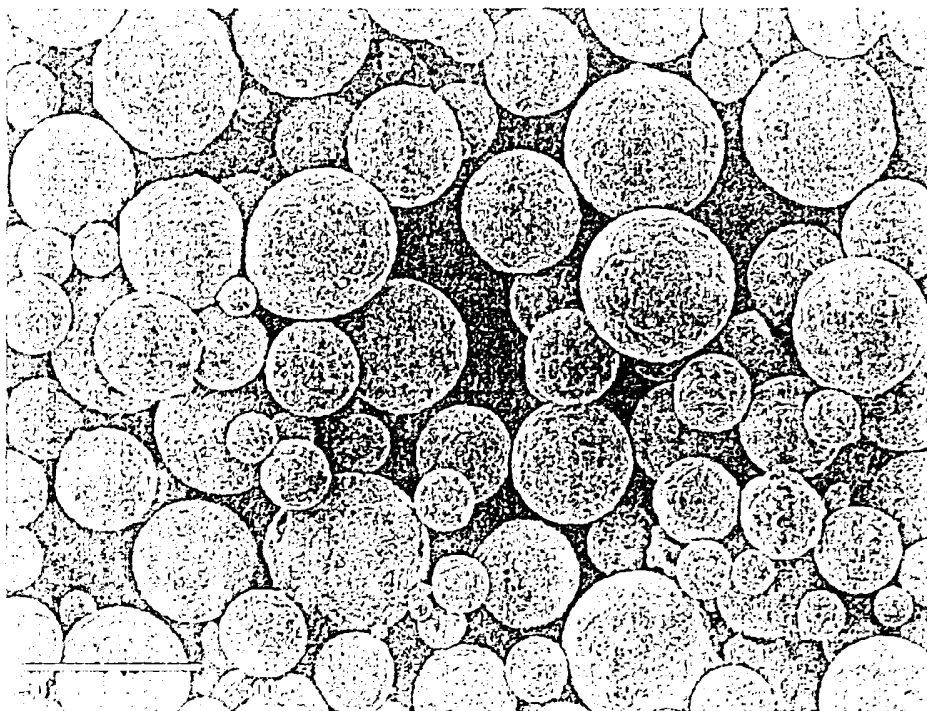


圖 13

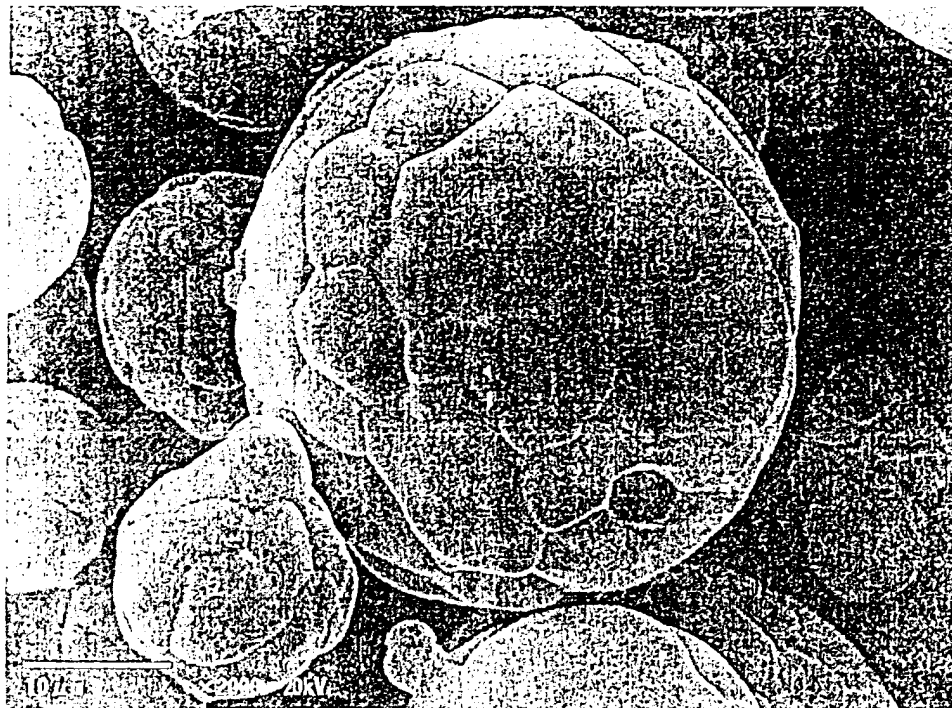


圖 14

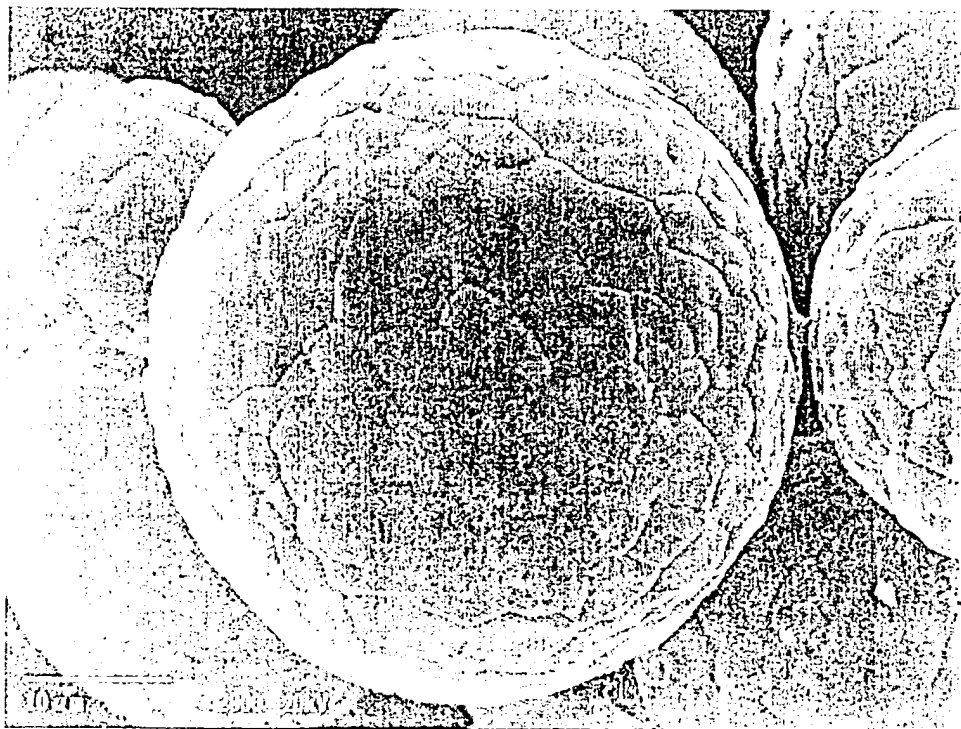


圖 15

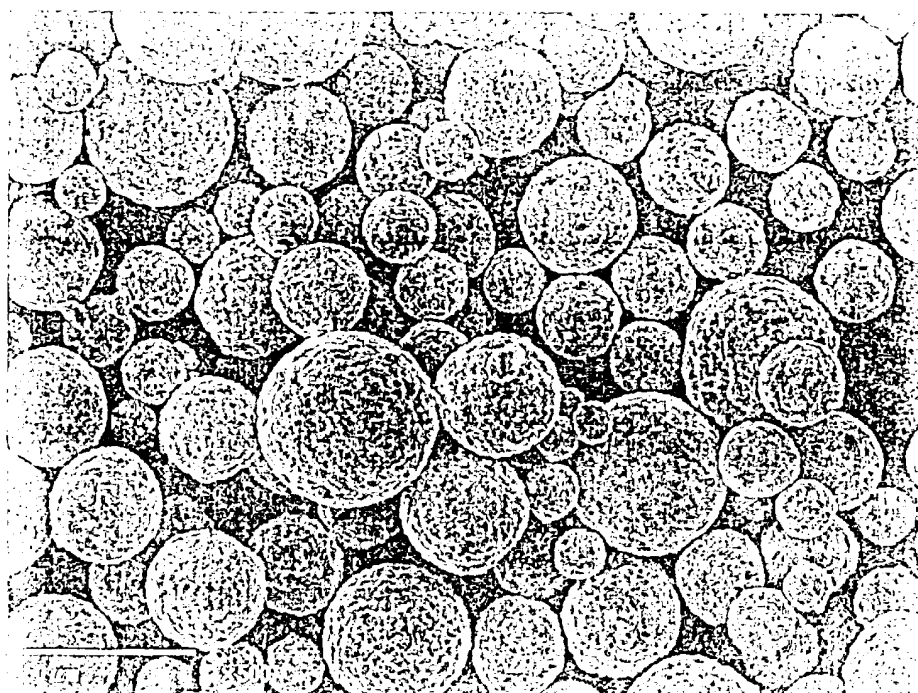


圖 16

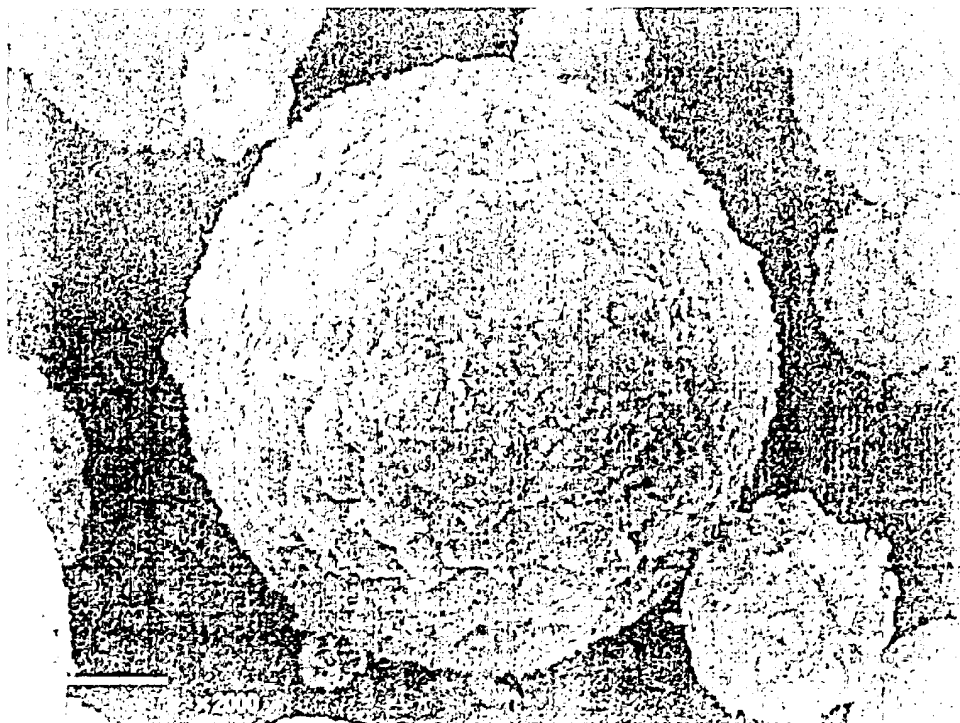


圖 17

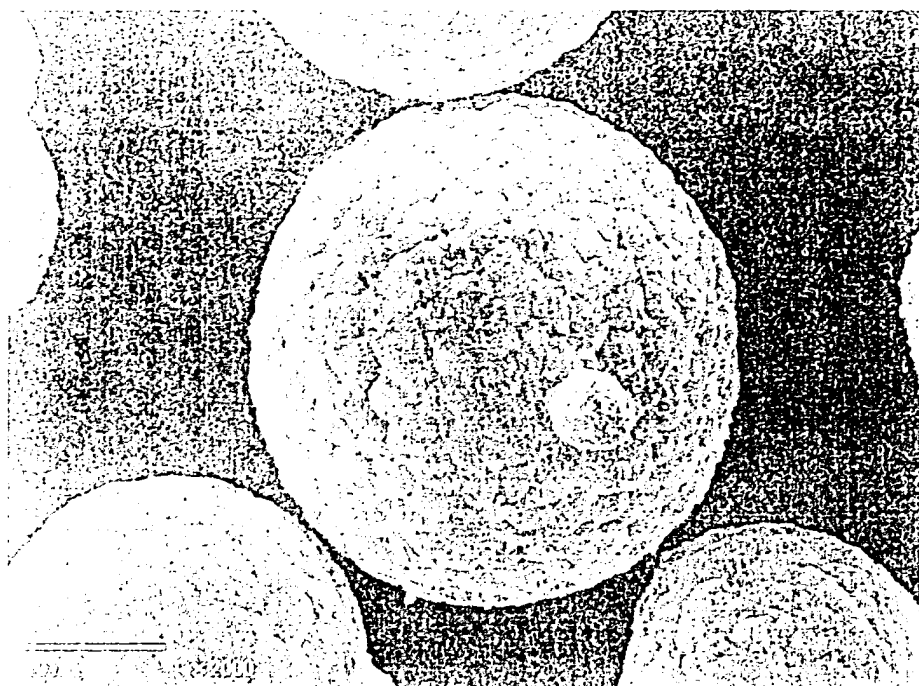


圖 18

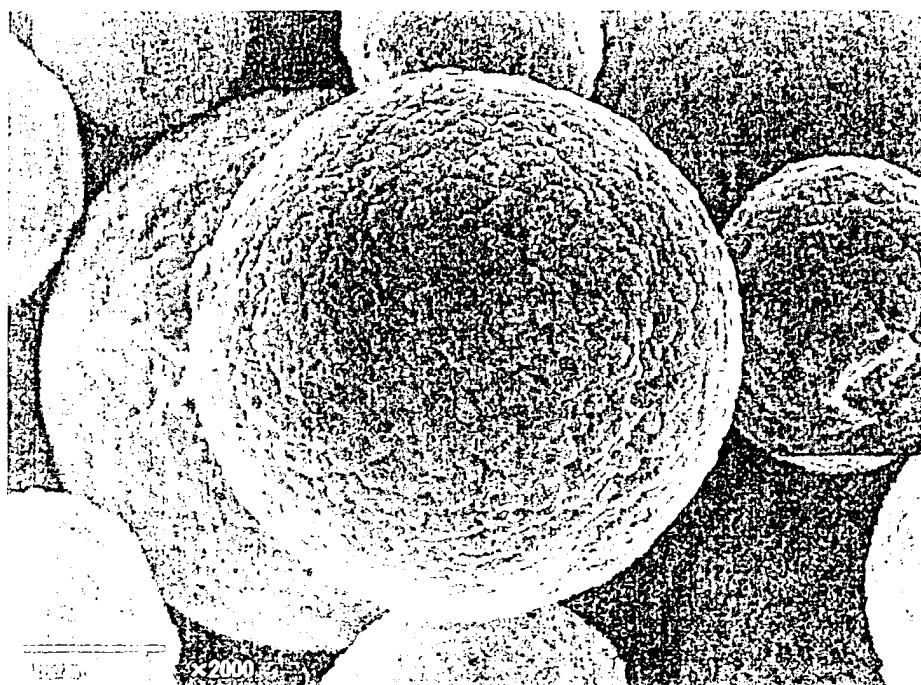


圖19

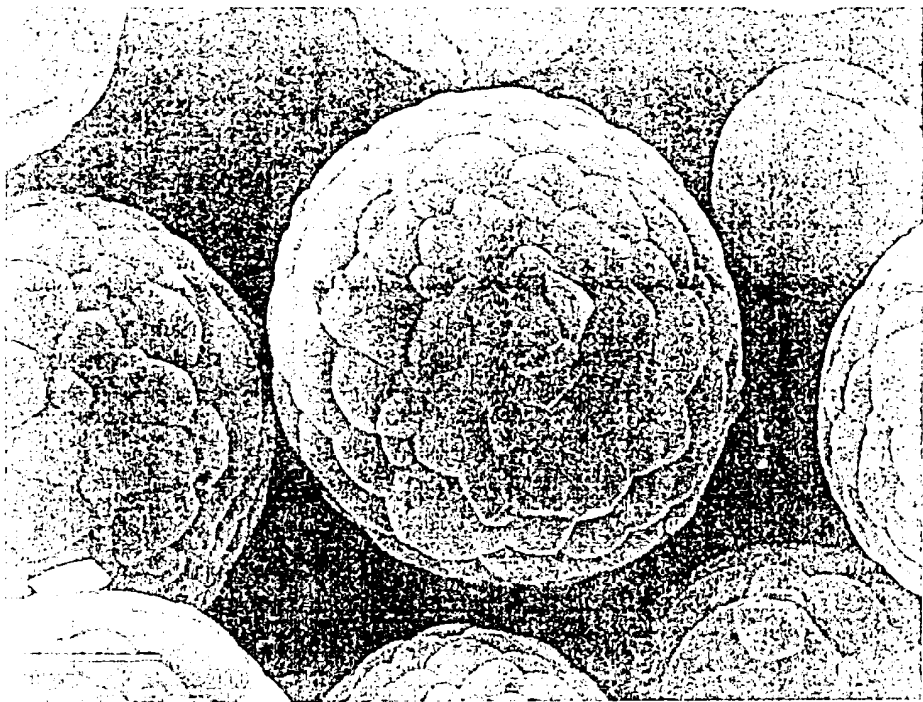


圖20

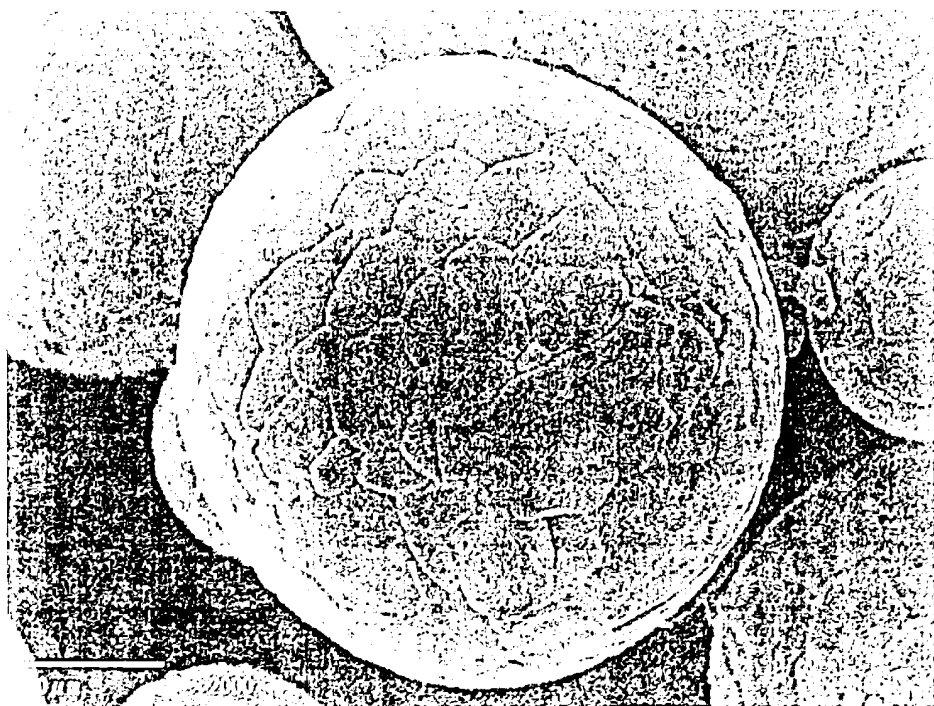


圖21

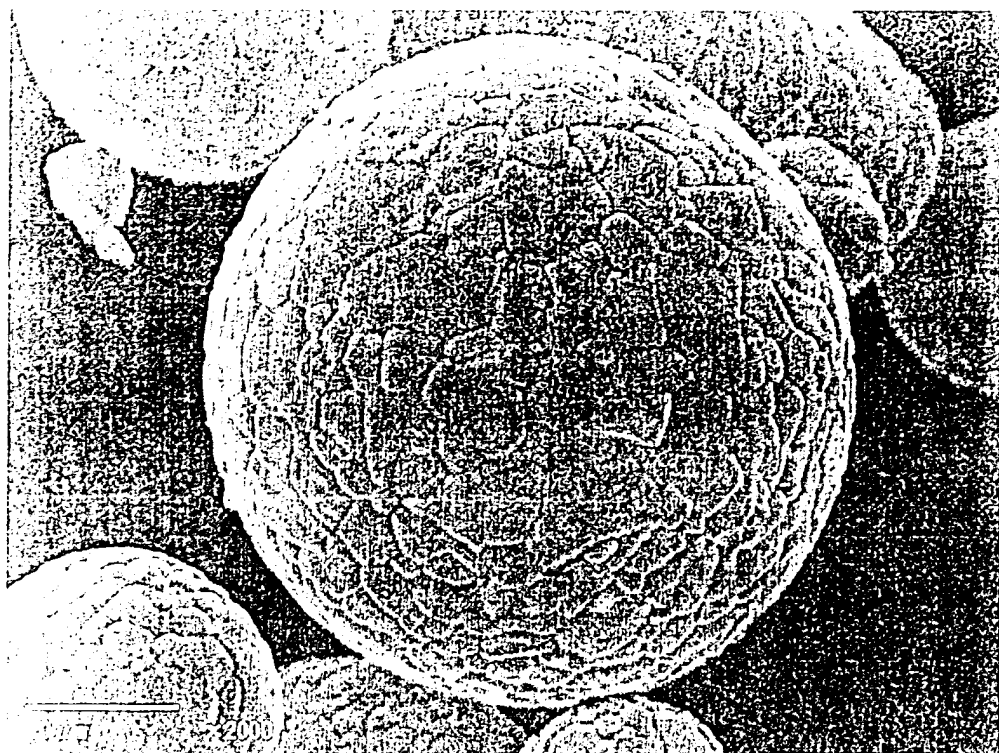


圖22

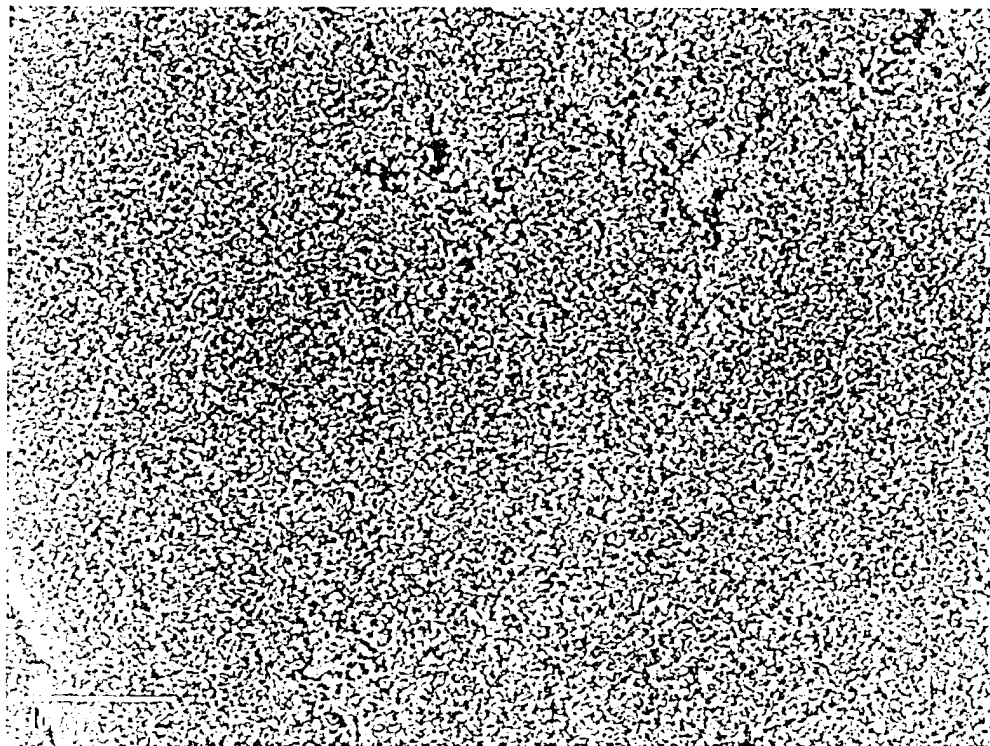


圖 23



圖 24

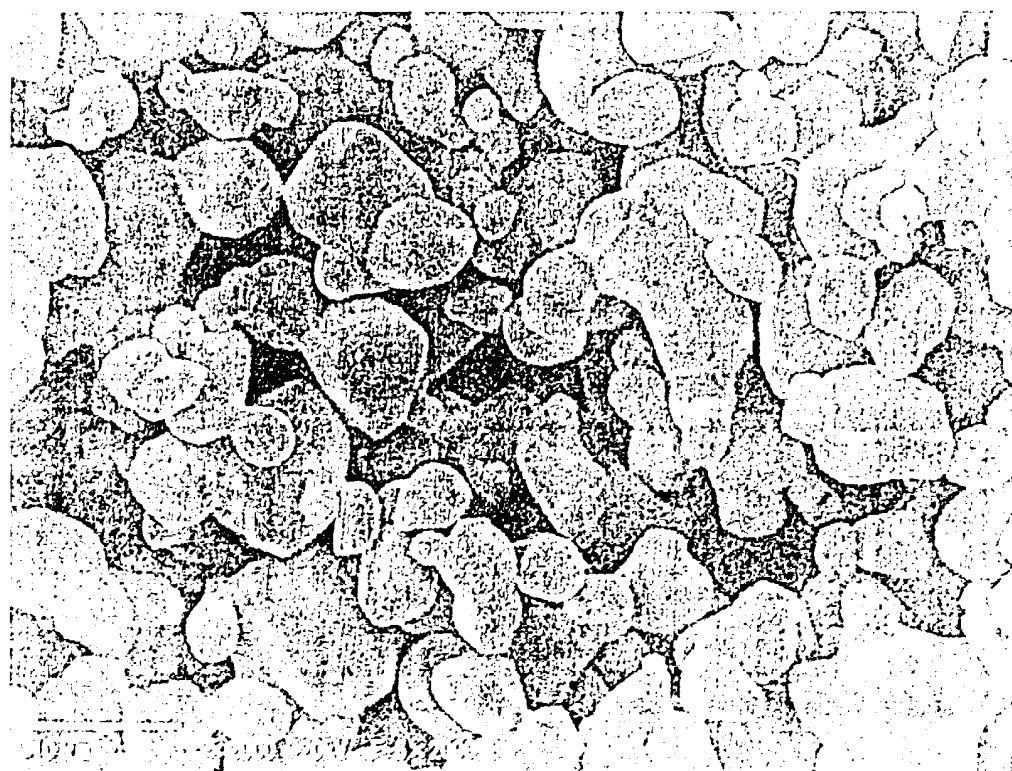


圖 25

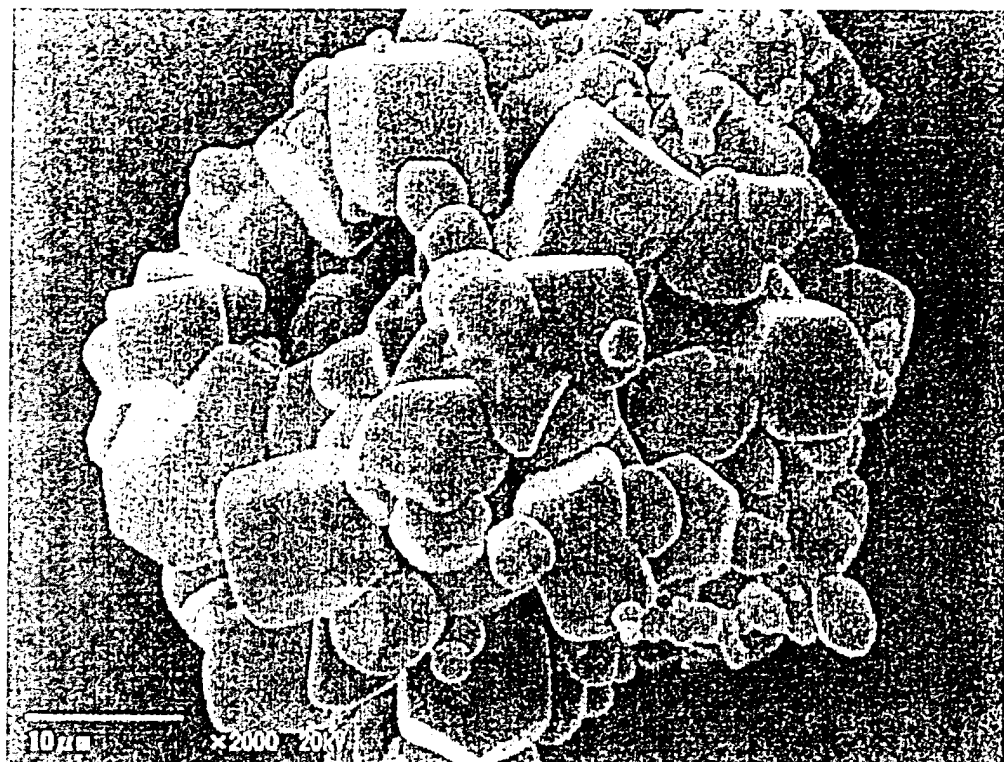


圖 26

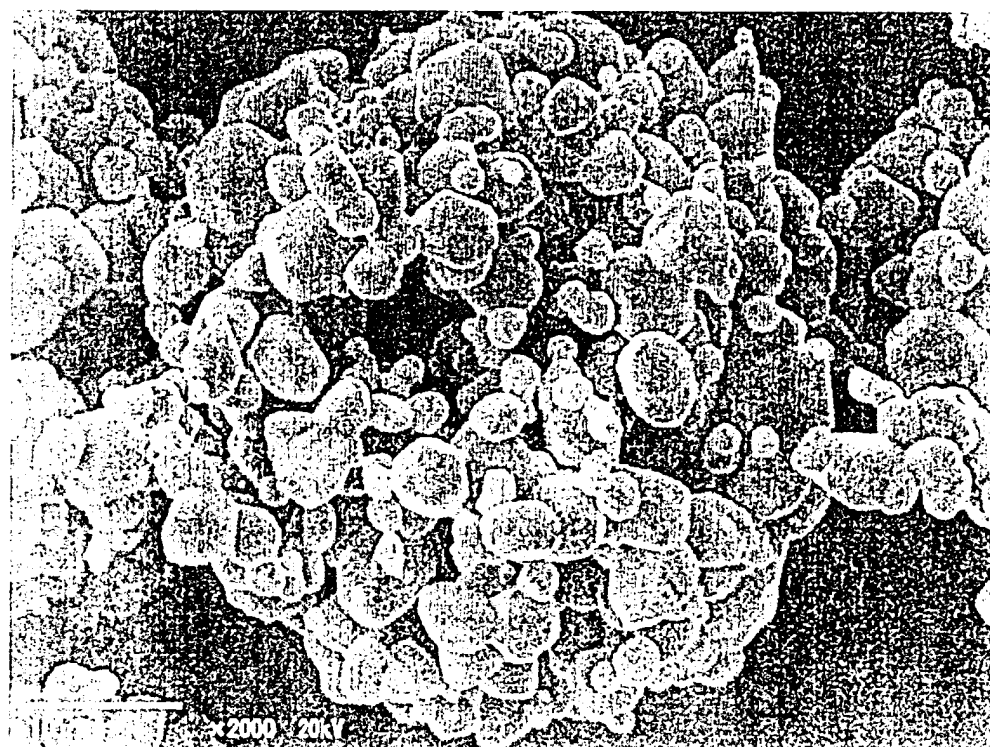


图27

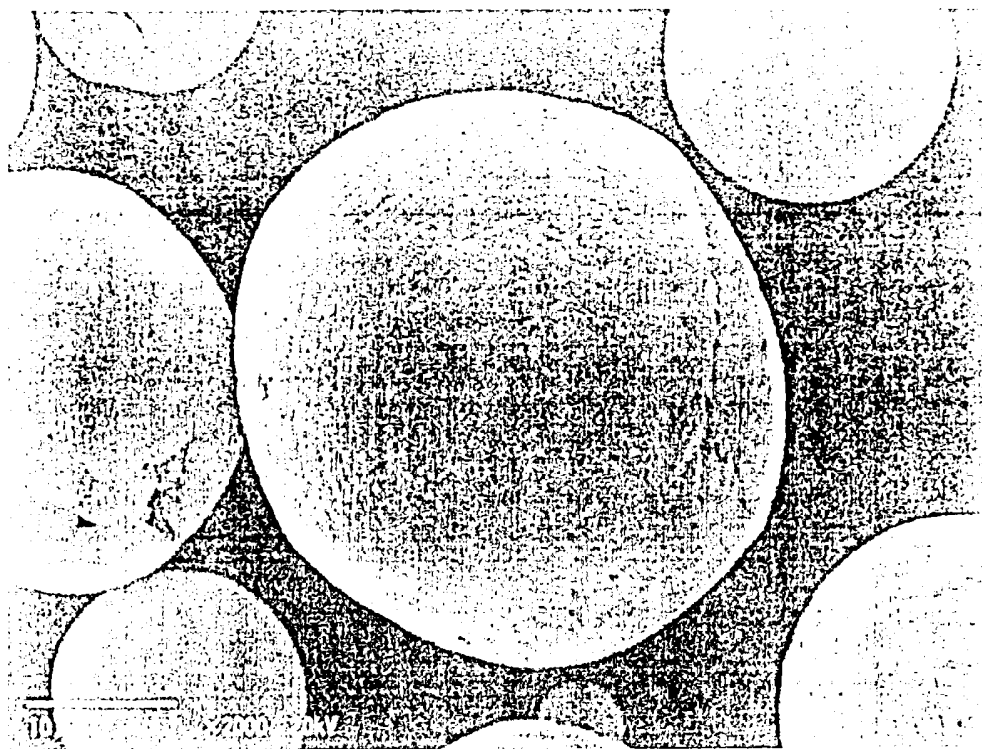


图28

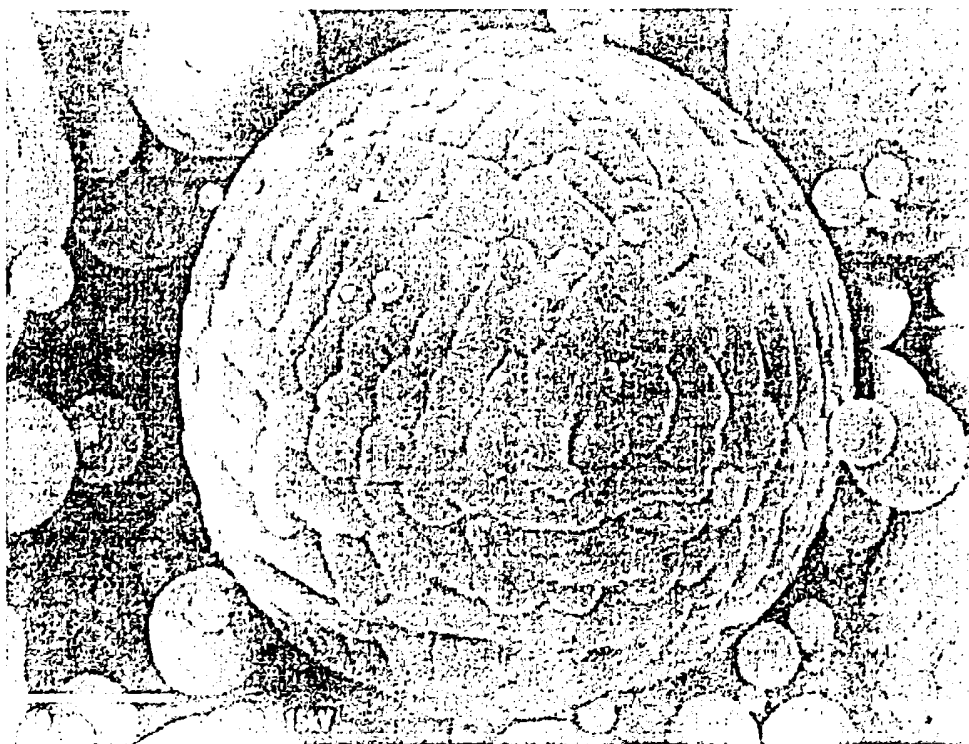


圖 29

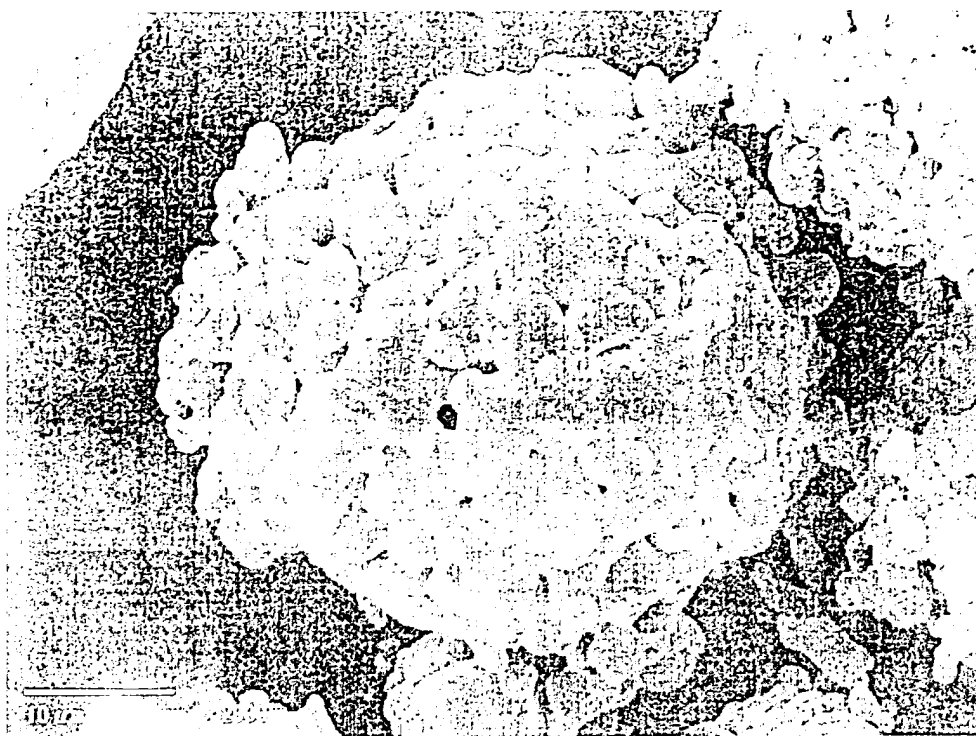
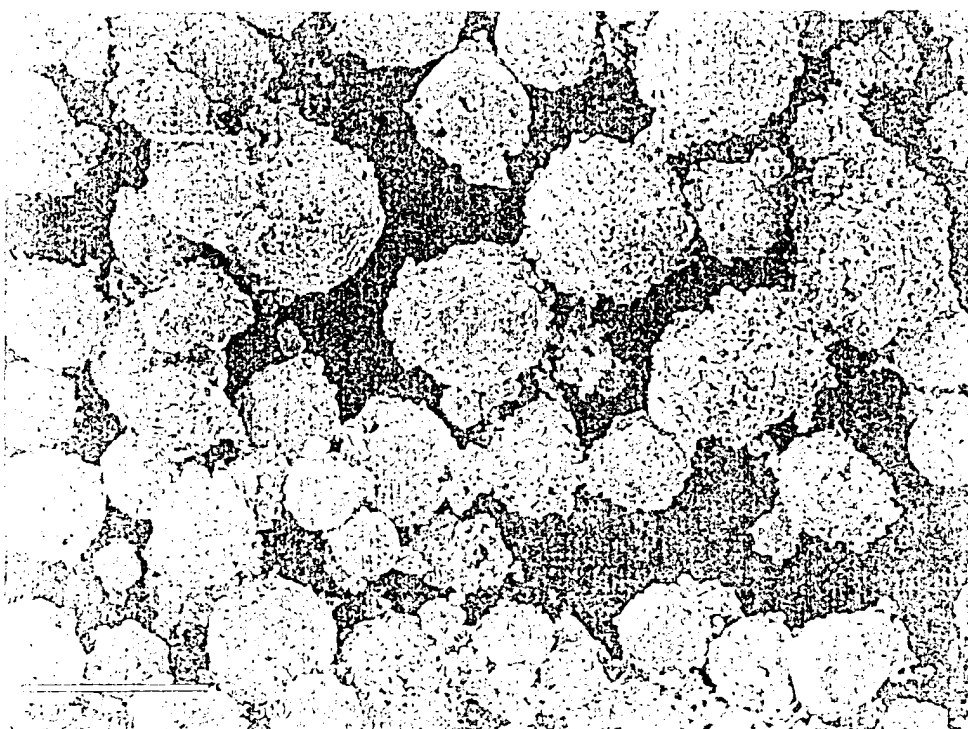


圖 30



四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖 1。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

100年1月6日修正替換頁

100年1月6日修正替換頁

子顯微鏡照片。

圖 25 係藉由比較例 5 所獲得之氧化鋅粒子的掃描式電子顯微鏡照片。

圖 26 係藉由比較例 6 所獲得之氧化鋅粒子的掃描式電子顯微鏡照片。

圖 27 係比較例 7 之氧化鋁的掃描式電子顯微鏡照片。

圖 28 係比較例 8 之氧化鋁的掃描式電子顯微鏡照片。

圖 29 係藉由比較例 9 所獲得之氧化鋅粒子的掃描式電子顯微鏡照片。

圖 30 係由比較例 9 所獲得之氧化鋅粒子之與圖 29 不同倍率的掃描式電子顯微鏡照片。

【主要元件符號說明】

無。

七、申請專利範圍：

1.一種高密度之氧化鋅粒子，其特徵在於：

密度為 4.0 g/cm^3 以上，

中值粒徑(D50)為 $17 \sim 10000 \mu\text{m}$ 。

2.如申請專利範圍第 1 項之氧化鋅粒子，其中，氧化鋅為 85.0 重量%以上之純度，且以相對於氧化鋅粒子之重量，以氧化物換算而未滿 15.0 重量%之比例含有選自由 Mg、Ca、Ni、Co、Li、Na、K 及 Cu 所構成之群中之至少一種金屬元素作為其他金屬。

3.如申請專利範圍第 1 或 2 項之氧化鋅粒子，其中，縱橫比為 $1.00 \sim 1.10$ 。

4.如申請專利範圍第 1 或 2 項之氧化鋅粒子，其中，粒子中 90%以上之粒子之縱橫比為 1.10 以下。

5.如申請專利範圍第 3 項之氧化鋅粒子，其中，粒子中 90%以上之粒子之縱橫比為 1.10 以下。

6.一種申請專利範圍第 1、2、3、4 或 5 項之氧化鋅粒子之製造方法，其特徵在於具有以下步驟：

步驟(1)，於鋅源粒子中混合選自由不含鹵素之有機酸、有機鹼、無機酸、無機鹼或該等之鹽所構成之群中之至少一種化合物而進行造粒；以及

步驟(2)，煅燒藉由該步驟(1)所獲得之造粒粒子。

7.如申請專利範圍第 6 項之氧化鋅粒子之製造方法，其中，有機酸、有機鹼、無機酸、無機鹼或該等之鹽為羧酸、硝酸或該等之鹽。

8.如申請專利範圍第 6 或 7 項之氧化鋅粒子之製造方法，其中，有機酸、有機鹼、無機酸、無機鹼或該等之鹽為選自由 Mg、Ca、Ni、Co、Li、Na、K 及 Cu 所構成之群中之金屬之鹽。

9.一種放熱性填料，其特徵在於，由申請專利範圍第 1、2、3、4 或 5 項之氧化鋅粒子構成。

10.一種放熱性樹脂組成物，其特徵在於，含有申請專利範圍第 1、2、3、4 或 5 項之氧化鋅粒子。

11.一種放熱性潤滑脂，其特徵在於，含有申請專利範圍第 1、2、3、4 或 5 項之氧化鋅粒子。

12.一種放熱性塗料組成物，其特徵在於，含有申請專利範圍第 1、2、3、4 或 5 項之氧化鋅粒子。

八、圖式：

(如次頁)