

(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
2015 年 11 月 5 日(05.11.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/166702 A1

- (51) 国際特許分類:
C01G 9/02 (2006.01) *A61Q 1/00* (2006.01)
A61K 8/27 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/055927
- (22) 国際出願日: 2015 年 2 月 27 日(27.02.2015)
- (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 2014-094856 2014 年 5 月 1 日(01.05.2014) JP
- (71) 出願人: 日本碍子株式会社(NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 Aichi (JP). 国立大学法人名古屋工業大学(NAGOYA INSTITUTE OF TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒4660061 愛知県名古屋市昭和区御器所町字木市 2 9 番 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 吉川 潤(YOSHIKAWA Jun); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 七瀧 努(NANATAKI Tsutomu); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 早川 知克(HAYAKAWA Tomokatsu); 〒4660061

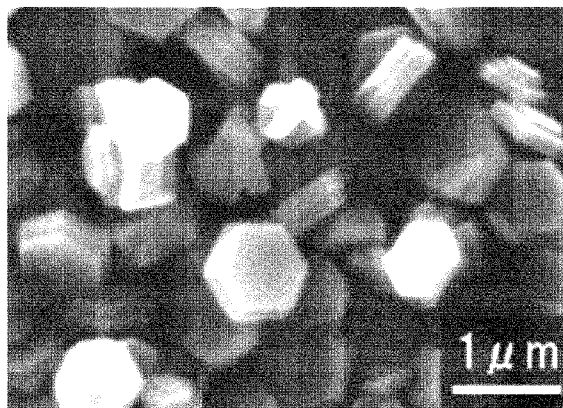
愛知県名古屋市昭和区御器所町字木市 2 9 番
国立大学法人名古屋工業大学内 Aichi (JP).

- (74) 代理人: 高村 雅晴, 外(TAKAMURA Masaharu et al.); 〒1760001 東京都練馬区練馬 1 丁目 4 番 1 号 ユニティフォーラム I I 3 階 マクスウェル国際特許事務所 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, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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),

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING HEXAGONAL PLATE-SHAPED ZINC OXIDE PARTICLES

(54) 発明の名称: 六角板状酸化亜鉛粒子の製造方法



(57) Abstract: Provided is a method for manufacturing hexagonal plate-shaped zinc oxide particles at a high yield quantity and yield rate, said hexagonal plate-shaped zinc oxide particles having a sharp particle size distribution (namely, the particle sizes are relatively uniform). This method for manufacturing hexagonal plate-shaped zinc oxide particles includes: a step for producing a microemulsion by stirring and mixing a hexamethylenetetramine (HMT) aqueous solution, water if desired, and a solution of an anionic surfactant dissolved in a water-insoluble organic solvent, said microemulsion including a molar concentration of 0.05 M or more of the hexamethylenetetramine aqueous solution as an aqueous phase; a step for dripping a zinc salt aqueous solution into the microemulsion; and a step for producing the hexagonal plate-shaped zinc oxide particles by heating the microemulsion containing the zinc salt aqueous solution to a reaction temperature of 80°C or more without using an autoclave.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2015/166702 A1



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

シャープな粒度分布を有する（即ち粒度が比較的揃った）六角板状酸化亜鉛粒子を高い収量及び収率で製造する方法が提供される。本発明の六角板状酸化亜鉛粒子の製造方法は、ヘキサメチレンテトラミン（HMT）水溶液と、非水溶性有機溶媒中に陰イオン性界面活性剤を溶解させた溶液と、所望により水とを攪拌混合して、0.05 M以上のモル濃度のヘキサメチレンテトラミン水溶液を水相として含むマイクロエマルジョンを生成する工程と、マイクロエマルジョンに亜鉛塩水溶液を滴下する工程と、亜鉛塩水溶液を含有するマイクロエマルジョンを、オートクレーブを使わずに80℃以上の反応温度に加熱して、六角板状酸化亜鉛粒子を生成させる工程とを含む。

明 細 書

発明の名称：六角板状酸化亜鉛粒子の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、六角板状酸化亜鉛粒子の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 六角板状酸化亜鉛粒子は、粉末形態で化粧品、塗料等の様々な用途に使用されており、また、配向焼結体の形態にすることで、熱電材料やスパッタターゲット等の用途にも使用可能となる。

[0003] 例えば、特許文献1（国際公開第2012/147886号）には、一次粒子径が $0.01\mu\text{m}$ 以上、アスペクト比が2.5以上の六角板状酸化亜鉛粒子が開示されており、そのような六角板状酸化亜鉛粒子が、化粧料、放熱性フィラー、放熱性樹脂組成物、放熱性グリース及び放熱性塗料組成物の成分として使用可能であることが記載されている。この文献において、六角板状酸化亜鉛粒子の製造は、微粒子酸化亜鉛を亜鉛塩水溶液中で熟成することによって行われており、微粒子酸化亜鉛の粒子径が $0.005\mu\text{m}$ 以上 $0.05\mu\text{m}$ 以下であるのが好ましいとされている。この微粒子酸化亜鉛は種結晶として使用されているものと解される。

[0004] 種結晶を用いることなく六角板状酸化亜鉛粒子を製造する方法も知られている。例えば、非特許文献1（G. Han et al., J. Vac. Sci. Technol. B28(2), C2C16-C2C19 (2010)）には、脱イオン水と 0.10M のヘキサメチレンテトラミン（以下、HMT）水溶液とを 0.10M のジ（2-エチルヘキシル）スルホコハク酸ナトリウム（以下、AOT）-1-ブタノール溶液に添加してマイクロエマルションを作製し、 0.10M の $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液を添加して攪拌及び混合し、得られた混合液を徐々に 75°C に昇温させてこの温度で3～4時間保持し、沈殿物を濾別及び乾燥して六角板状酸化亜鉛粒子を得たことが開示されている。また、非特許文献2（G. Han et al., e-J. Surf. Sci. Nanotech. Vol. 7 (2009) 354-357）には、 0.10M のHMT

及び0.10Mの $Zn(NO_3)_2$ の混合水溶液を0.10MのAOT-1-ブタノール溶液に添加して攪拌し、この混合液をオートクレーブ中90℃で12時間保持し、得られた白色の懸濁液を遠心分離、洗浄及び乾燥に付して六角板状酸化亜鉛粒子を得たことが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2012/147886号

非特許文献

[0006] 非特許文献1：G. Han et al., J. Vac.Sci.Technol. B28(2), C2C16-C2C19 (2010)

非特許文献2：G. Han et al., e-J. Surf.Sci.Nanotech. Vol. 7 (2009) 354-357

発明の概要

[0007] しかしながら、引用文献1に記載の方法は、微粒子酸化亜鉛を種結晶として用いるため、（種結晶由来の結晶部分を含むが故に）単一粒子内で結晶性や不純物分布等が不均一となる場合があった。一方、種結晶を用いない非特許文献1及び2に記載の方法にあっては、原料に対する六角板状粒子の収率、及び単位反応溶液当たりの収量が著しく低いと共に、粒径を大きくした時に粒度分布がブロードになるという問題があった。特に、六角板状粒子の粒度分布がブロードであると、粉末として利用する場合の塗布性が低下したり、焼結して利用する場合の焼結性が低下したりする等の不都合があることから、粒度分布の小さい（即ち粒度が比較的揃った）六角板状酸化亜鉛粒子が望まれる。

[0008] 本発明者らは、今般、0.05M以上のモル濃度のヘキサメチレンテトラミン水溶液を水相として含むマイクロエマルジョンに亜鉛塩水溶液を滴下してオートクレーブを使わずに80℃以上の反応温度に加熱することで、シャープな粒度分布を有する（即ち粒度が比較的揃った）六角板状酸化亜鉛粒子

を高い収量及び収率で製造できることを知見した。

[0009] したがって、本発明の目的は、シャープな粒度分布を有する（即ち粒度が比較的揃った）六角板状酸化亜鉛粒子を高い収量及び収率で製造することにある。

[0010] 本発明の一態様によれば、六角板状酸化亜鉛粒子の製造方法であって、
ヘキサメチレンテトラミン（HMT）水溶液と、非水溶性有機溶媒中に陰イオン性界面活性剤を溶解させた溶液と、所望により水とを攪拌混合して、
0.05 M以上のモル濃度のヘキサメチレンテトラミン水溶液を水相として含むマイクロエマルジョンを生成する工程と、

前記マイクロエマルジョンに亜鉛塩水溶液を滴下する工程と、

前記亜鉛塩水溶液を含有するマイクロエマルジョンを、オートクレーブを使わずに80℃以上の反応温度に加熱して、六角板状酸化亜鉛粒子を生成させる工程と、

を含む、方法が提供される。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]例6において得られた六角板状酸化亜鉛粉末のSEM写真である。

発明を実施するための形態

[0012] 六角板状酸化亜鉛粒子の製造方法

本発明は六角板状酸化亜鉛粒子の製造方法に関する。六角板状酸化亜鉛粒子は、六方晶ウルツ鉱型構造を有する酸化亜鉛結晶の粒子、基本的には単結晶粒子である。本発明の製造方法においては、先ず、ヘキサメチレンテトラミン（HMT）水溶液（以下、HMT水溶液という）と、非水溶性有機溶媒中に陰イオン性界面活性剤を溶解させた溶液と、所望により水とを攪拌混合して、0.05 M以上のモル濃度のHMT水溶液を水相として含むマイクロエマルジョンを生成する。次いで、マイクロエマルジョンに亜鉛塩水溶液を滴下する。続いて、亜鉛塩水溶液を含有するマイクロエマルジョンを、オートクレーブを使わずに80℃以上の反応温度に加熱して、六角板状酸化亜鉛粒子を生成させる。

[0013] このような手順において、とりわけマイクロエマルジョン中におけるHMT濃度を0.05M以上と高くし、かつ、反応温度を80℃以上と高くすることで、予想外にシャープな粒度分布を有する六角板状酸化亜鉛粒子を驚くほど高い収量及び収率で製造することができる。シャープな粒度分布を有することは、粒度が比較的揃っていることを意味する。このように粒度が比較的揃った六角板状酸化亜鉛粒子は酸化亜鉛粒子を用いる様々な用途において極めて利用価値が高いものである。そのような酸化亜鉛粒子を用いて成膜、成形、及び／又は焼結を行うことで、より均質で高品位な酸化亜鉛膜、酸化亜鉛成形体、及び／又は酸化亜鉛焼結体を得ることができる。粒度が比較的揃っていることで、粉末として利用する場合の塗布性が向上したり、焼結して利用する場合の焼結性が向上したりする等の利点がある。また、本発明の方法は、種結晶を用いない手法のため、（種結晶由来の結晶部分を含まないが故に）単一粒子内で結晶性や不純物分布等が不均一となりにくく、均一性に優れた六角板状酸化亜鉛粒子を得ることができる。その上、本発明の方法は、（高温高压の反応条件を伴うが故に）大掛かりな装置であるオートクレーブを使わなくて済むことから、比較的簡素な装置構成で実施できるとの利点もある。

[0014] （１）マイクロエマルジョンの生成

HMT水溶液と、非水溶性有機溶媒中に陰イオン性界面活性剤を溶解させた溶液と、所望により水とを攪拌混合して、0.05M以上のモル濃度のHMT水溶液を水相として含むマイクロエマルジョンを生成する。マイクロエマルジョンは、エマルジョンの一形態であり、互いに溶解しない液体の一方が他の液体中にナノメートルオーダーの微細な液滴（粒子径が例えば数～100nmのもの）として分散したものであり、透明又は半透明（典型的には無色透明）の外観を呈する。

[0015] HMT水溶液の初期濃度は特に限定されず、マイクロエマルジョンを生成した際に、そのマイクロエマルジョンの水相において所定の濃度に達していればよく、それ故、マイクロエマルジョンの作製時に必要に応じて水を更に

添加してもよい。マイクロエマルション中におけるHMT水溶液のモル濃度は0.05M以上であるのが好ましく、より好ましくは0.10M以上、さらに好ましくは0.25M以上、特に好ましくは0.50M以上である。このようにHMT水溶液のモル濃度を高めることで六角板状酸化亜鉛粒子の収率の向上に寄与する。マイクロエマルション中におけるHMT水溶液のモル濃度の上限は特に限定されないが、典型的には2.0M以下であり、より典型的には1.0M以下である。

[0016] もっとも、マイクロエマルション中におけるHMT水溶液のモル濃度は、亜鉛塩水溶液のモル濃度とのバランスを考慮して決定されるのが望ましい。具体的には、マイクロエマルション中におけるHMT水溶液のモル濃度の、亜鉛塩水溶液のモル濃度に対する比は0.5～1.0の範囲内であるのが好ましく、より好ましくは0.5～0.8、さらに好ましくは0.6～0.8である。この範囲内であると収率の向上に寄与する。

[0017] 非水溶性有機溶媒中に陰イオン性界面活性剤を溶解させた溶液は、HMT水溶液とは別に用意されるものであり、マイクロエマルション作製時にHMT水溶液及び所望により水と混合される。非水溶性有機溶媒は、所望の粒度分布、収量及び収率が実現できる限り特に限定されない。好ましい非水溶性有機溶媒の例としては、炭素数4～8のアルコール類、炭素数4～10のエーテル類、炭素数4～10のケトン類が挙げられ、具体的には1-ブタノール、ジエチルエーテル、及びメチルイソブチルケトンが挙げられ、特に好ましくは1-ブタノールである。陰イオン性界面活性剤は、所望の粒度分布、収量及び収率が実現できる限り特に限定されない。陰イオン性界面活性剤の例としては、ジ(2-エチルヘキシル)スルホコハク酸ナトリウム(以下、AOTという)等のスルホン酸塩型界面活性剤、ドデシル硫酸ナトリウム(SDS)等の硫酸塩型界面活性剤、脂肪酸ナトリウム等のカルボン酸塩型界面活性剤、モノアルキルリン酸エステルナトリウム等のリン酸エステル型界面活性剤が挙げられ、特に好ましくはAOTである。AOTを用いる場合、好ましいAOT溶液(例えばAOT-1-ブタノール溶液)の濃度は0.0

1～1 Mであり、より好ましくは0.05～0.5 Mである。

[0018] (2) 亜鉛塩水溶液の滴下

次いで、得られたマイクロエマルジョンに亜鉛塩水溶液を滴下する。この亜鉛塩水溶液の滴下は1分間以上にわたって行われるのが好ましく、より好ましくは2分以上、さらに好ましくは3分以上、特に好ましくは3～10分である。このような範囲内の滴下時間であると、粒度分布をよりシャープにすることができる。亜鉛塩の好ましい例としては、硫酸亜鉛、硝酸亜鉛、塩化亜鉛、有機酸塩（例えば酢酸亜鉛）、亜鉛アルコキシド等が挙げられるが、より好ましくは硝酸亜鉛である。亜鉛塩水溶液の濃度は、0.01 M以上が好ましく、より好ましくは0.05 M以上であり、さらに好ましくは0.2 M以上であり、0.8 M以上である。亜鉛塩水溶液の濃度の上限は特に限定されないが、典型的には3.0 M以下であり、より典型的には2.0 M以下である。

[0019] 特に好ましくは、マイクロエマルジョン中におけるHMT水溶液のモル濃度を0.5 M以上とし、かつ、亜鉛塩水溶液の濃度が0.8 M以上とする。こうすることで、極めてシャープな粒度分布を有する六角板状酸化亜鉛粒子を際立って高い収量及び収率で作製することができる。また、このように高濃度のHMT水溶液及び亜鉛塩水溶液を用いることで、高い収量の割には反応装置を比較的小さく設計することも可能となる。

[0020] (3) マイクロエマルジョンの加熱

続いて、得られた亜鉛塩水溶液を含有するマイクロエマルジョンを、オートクレーブを使わずに80℃以上の反応温度に加熱して、六角板状酸化亜鉛粒子を生成させる。反応温度を80℃以上と高くすることで、シャープな粒度分布を有する六角板状酸化亜鉛粒子を得ることができる。反応温度は80℃以上、好ましくは85℃以上、より好ましくは85～95℃である。この反応温度への加熱は5℃/分以下の昇温速度で緩やかに行われるのが好ましく、より好ましくは3℃/分以下であり、さらに好ましくは1～3℃/分である。このような範囲内に昇温速度を制御することで、粒度分布を更にシャ

ープにすることができる。マイクロエマルションは上記反応温度で1時間以上保持されるのが好ましく、より好ましくは1～5時間、さらに好ましくは2～4時間である。

[0021] (4) 任意工程

生成された六角板状酸化亜鉛粒子を分離、乾燥及び／又は熱処理する工程を行うのが好ましい。分離は遠心分離等を用いるのが好ましく、その際、イオン交換水やエタノール等の溶媒を用いて洗浄を行うのが好ましい。乾燥条件は特に限定されるものではなく、常温で行ってもよいが、所定の温度（例えば60～150℃）に加熱して行うのが製造効率の観点から好ましい。また、熱処理条件も特に限定されるものではないが、六角板状酸化亜鉛粒子を含む固形物中に残存しうる有機物成分を十分に除去するために、任意の雰囲気（例えば大気雰囲気）中、例えば500～1000℃で例えば0.5～3時間行うのが好ましい。

[0022] 六角板状酸化亜鉛粒子

こうして本発明の方法により得られた六角板状酸化亜鉛粒子はシャープな粒度分布を有する（即ち粒度が比較的揃った）ものであり、しかも本発明の方法によれば、そのような六角板状酸化亜鉛粒子を高い収量及び収率で製造することができる。このシャープな粒度分布はD90粒径のD10粒径に対する比（即ち、D90/D10の比）によって評価することができ、D90/D10の比が小さい方がシャープな粒度分布を有することができる。具体的には、六角板状酸化亜鉛粒子は、D90/D10の比が4.00以下である粒度分布を有するのが好ましく、より好ましくは3.50以下、さらに好ましくは3.30以下、特に好ましくは3.00以下である。D90/D10の比は低い方が望ましいため特に限定されるべきではないが、D90/D10が2.00以上、2.30以上、又は2.50以上が現実的である。また、六角板状酸化亜鉛粒子は、0.70～2.00 μmの体積基準D50平均粒径を有するのが緻密質な焼結体の作製を容易にする観点から好ましい。本明細書に記載されるD10粒径、D90粒径、及びD50平均粒径

は、いずれも体積基準であり、市販のレーザ回折式粒度分布測定装置により測定することができる。

[0023] 六角板状酸化亜鉛粒子は板状の形状を有するため、テープ成形や押出し成形といった板状粒子に剪断力が印加される成形方法を用いて成形体又は焼結体を作製することで、板状粒子が配向された成形体又は焼結体を得ることができる。これは、剪断力によって板状粒子の向きが制御されるためである。

[0024] 六角板状酸化亜鉛粒子は添加物質を更に含むものであってもよい。添加物質は原料液への添加を通じて六角板状酸化亜鉛粒子に予め固溶させてもよいし、固溶させることなく単に共存又は混合させておき焼結体形成時に六角板状酸化亜鉛粒子に固溶させる構成としてもよい。そのような添加物質としては、成形体の用途や仕様に応じた所望の特性（例えば導電性や絶縁性）を付与する種々の添加剤やドーパントであることができる。ドーパント元素の好ましい例としては、B、Al、Ga、In、C、F、Cl、Br、I、H、Li、Na、K、N、P、As、Cu、Ag、及びこれらの任意の組合せが挙げられる。n型ドーパント元素の好ましい例としては、B、Al、Ga、In、C、F、Cl、Br、I及びこれらの各種組合せが挙げられ、p型ドーパント元素の好ましい例としては、H、Li、Na、K、N、P、As、C、Cu、Ag及びこれらの任意の組合せが挙げられる。

実施例

[0025] 本発明を以下の例によってさらに具体的に説明する。

[0026] 例1（比較）

AOT（ジ（2-エチルヘキシル）スルホコハク酸ナトリウム、Alfa Aesar社製）と1-ブタノールとを混合して、0.1MのAOT／1-ブタノール溶液を作製した。また、HMT（ヘキサメチレンテトラミン、シグマアルドリッチ製）とMilli-Q水（超純水）とを混合し、0.1MのHMT水溶液を作製した。0.1MのAOT-1-ブタノール溶液10mLと0.1MのHMT水溶液25mLとMilli-Q水50mLとを激しく攪拌した。水と1-ブタノールは混和しないため、攪拌初期は白濁する

が、激しく攪拌を続けると無色透明化し、マイクロエマルジョンが作製される。このときマイクロエマルジョン中のHMT濃度はHMTが水相に存在するものとして、0.033Mと計算される。一方、 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ （キシダ化学製）とMilli-Q水を混合し、0.1Mの $Zn(NO_3)_2$ 水溶液を作製した。次に、マイクロエマルジョンをスターラーで攪拌しながら、0.1Mの $Zn(NO_3)_2$ 水溶液25mLをスポイトを用い、全量を5分かけて滴下した。前記溶液をホットスターラーにて攪拌しながら、28分かけて25℃から70℃まで1.6℃/分の昇温速度で昇温し、70℃にて3時間保持した。その後ホットスターラーから下ろし、自然冷却した。次に、上澄みを除去した後、生成した固形物の洗浄操作を行った。洗浄操作は、遠心分離機を用い、溶媒をエタノールとイオン交換水に交互に2回ずつ変えて行った。得られた固形物を乾燥機を用いて80℃で乾燥した。固形物中にわずかに残存した有機物成分を除去するため、大気中900℃で1時間の熱処理を実施し、六角板状酸化亜鉛粉末を得た。

[0027] 得られた粉末の結晶相をXRDにて確認した結果、ZnO単相であった。粉末重量を測定した結果、0.096gであった。これは、原料が全てZnOへ変化した場合を収率100%とした場合、収率47.3%に相当する。また、本例での溶液量総量は110mLであり、溶液1L当たりの収量は0.87gに相当する。レーザ回折式粒度分布測定装置（日機装株式会社製、製品型番：MT3300EX11）により粒度分布を測定した結果、平均粒径D50は0.38μmであった。又、粒度分布のシャープさを示す指標となる、D90/D10は4.85であった。

[0028] 例2（比較）

反応温度を75℃とした以外は例1と同様にして、六角板状酸化亜鉛粉末の作製及び評価を行った。

[0029] 例3（比較）

反応温度を80℃とした以外は例1と同様にして、六角板状酸化亜鉛粉末の作製及び評価を行った。

[0030] 例 4 (比較)

反応温度を 85℃とした以外は例 1 と同様に、六角板状酸化亜鉛粉末の作製及び評価を行った。

[0031] 例 5 (比較)

反応温度を 90℃とした以外は例 1 と同様に、六角板状酸化亜鉛粉末の作製及び評価を行った。

[0032] 例 6

マイクロエマルジョン中の HMT 濃度を 0.067 M とし、反応温度を 80℃とした以外は例 1 と同様に、六角板状酸化亜鉛粉末の作製及び評価を行った。得られた六角板状酸化亜鉛粉末の SEM 写真を図 1 に示す。

[0033] 例 7

反応温度を 90℃とした以外は例 6 と同様に、六角板状酸化亜鉛粉末の作製及び評価を行った。

[0034] 例 8

マイクロエマルジョン中の HMT 濃度を 0.67 M とし、滴下した $Zn(NO_3)_2$ 水溶液の濃度を 1 M とした以外は例 7 と同様に、六角板状酸化亜鉛粉末の作製及び評価を行った。

[0035] 例 9

亜鉛塩の種類を $ZnCl_2$ とした以外は例 7 と同様に、六角板状酸化亜鉛粉末の作製及び評価を行った。

[0036] 例 10

亜鉛塩水溶液の滴下時間を 1 分とした以外は例 7 と同様に、六角板状酸化亜鉛粉末の作製及び評価を行った。

[0037] 例 11

加熱時の昇温速度を 6.4℃/分とした以外は例 7 と同様に、六角板状酸化亜鉛粉末の作製及び評価を行った。

[0038] 例 12

マイクロエマルジョン中の HMT 濃度を 0.134 M とした以外は例 7 と

同様にして、六角板状酸化亜鉛粉末の作製及び評価を行った。

[0039] 結果

例 1 ～ 1 2 において採用された実験条件と得られた評価結果は以下の表 1 に示されるとおりであった。また、X R D 分析の結果、例 2 ～ 1 2 においても、例 1 と同様、得られた粉末は Z n O 単相であった。

[表1]

表 1

	実験条件						特性			
	反応温度 [°C]	マイクロエマルジョン中 HMT 水溶液濃度 [M]	亜鉛塩 水溶液 濃度 [M]	(HMT 水溶液濃度 [M])/(亜鉛塩水溶液 濃度[M])比	所要量の 亜鉛塩水溶液 滴下時間 [分]	昇温 速度 [°C/分]	収率 [%]	溶液 1L 当たり の収量 [g]	平均粒径 [μm]	粒度分布 D90/D10
例 1*	70	0.033	0.1	0.33	5	1.6	47.3	0.87	0.38	4.85
例 2*	75	0.033	0.1	0.33	5	1.6	37.9	0.70	0.42	4.61
例 3*	80	0.033	0.1	0.33	5	1.6	55.7	1.03	0.78	4.92
例 4*	85	0.033	0.1	0.33	5	1.6	54.2	1.00	0.80	3.78
例 5*	90	0.033	0.1	0.33	5	1.6	54.7	1.01	0.89	3.55
例 6	80	0.067	0.1	0.67	5	1.6	71.4	1.32	0.78	2.82
例 7	90	0.067	0.1	0.67	5	1.6	70.0	1.29	0.93	2.91
例 8	90	0.67	1.0	0.67	5	1.6	88.2	16.3	1.05	2.69
例 9	90	0.067	0.1	0.67	5	1.6	70.5	1.30	0.88	2.90
例 10	90	0.067	0.1	0.67	1	1.6	70.8	1.31	0.90	3.54
例 11	90	0.067	0.1	0.67	5	6.4	71.5	1.32	0.81	3.81
例 12	90	0.134	0.1	1.34	5	1.6	64.0	1.18	0.79	2.83

*は比較例である。

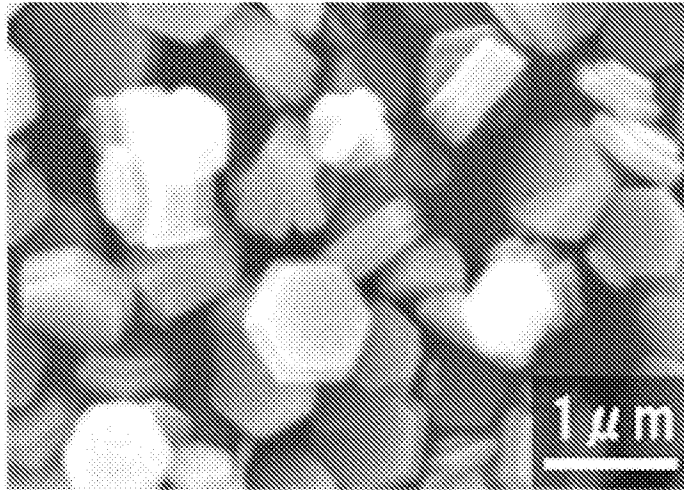
請求の範囲

- [請求項1] 六角板状酸化亜鉛粒子の製造方法であって、
ヘキサメチレンテトラミン（HMT）水溶液と、非水溶性有機溶媒中に陰イオン性界面活性剤を溶解させた溶液と、所望により水とを攪拌混合して、0.05 M以上のモル濃度のヘキサメチレンテトラミン水溶液を水相として含むマイクロエマルジョンを生成する工程と、
前記マイクロエマルジョンに亜鉛塩水溶液を滴下する工程と、
前記亜鉛塩水溶液を含有するマイクロエマルジョンを、オートクレーブを使わずに80℃以上の反応温度に加熱して、六角板状酸化亜鉛粒子を生成させる工程と、
を含む、方法。
- [請求項2] 前記マイクロエマルジョン中におけるヘキサメチレンテトラミン水溶液のモル濃度の、亜鉛塩水溶液のモル濃度に対する比が0.5～1.0の範囲内である、請求項1に記載の方法。
- [請求項3] 前記反応温度への加熱が5℃／分以下の昇温速度で行われる、請求項1又は2に記載の方法。
- [請求項4] 前記亜鉛塩水溶液の滴下が2分間以上にわたって行われる、請求項1～3のいずれか1項に記載の方法。
- [請求項5] 前記マイクロエマルジョンが前記反応温度で1時間以上保持される、請求項1～4のいずれか一項に記載の方法。
- [請求項6] 前記マイクロエマルジョン中におけるヘキサメチレンテトラミン水溶液のモル濃度が0.5 M以上であり、かつ、前記亜鉛塩水溶液の濃度が0.8 M以上である、請求項1～5のいずれか一項に記載の方法。
- [請求項7] 亜鉛塩が硝酸亜鉛である、請求項1～6のいずれか一項に記載の方法。
- [請求項8] 前記陰イオン性界面活性剤が、ジ（2－エチルヘキシル）スルホホはく酸ナトリウム（AOT）である、請求項1～7のいずれか一項に

記載の方法。

- [請求項9] 前記非水溶性有機溶媒が1-ブタノールである、請求項1～8のいずれか一項に記載の方法。
- [請求項10] 前記六角板状酸化亜鉛粒子を分離、乾燥及び／又は熱処理する工程をさらに含む、請求項1～9のいずれか一項に記載の方法。
- [請求項11] 前記六角板状酸化亜鉛粒子が、 $0.70 \sim 2.00 \mu\text{m}$ の体積基準D50平均粒径を有する、請求項1～10のいずれか一項に記載の方法。
- [請求項12] 前記六角板状酸化亜鉛粒子は、D90／D10の比が4.00以下である粒度分布を有する、請求項1～11のいずれか一項に記載の方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/055927

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G9/02(2006.01)i, A61K8/27(2006.01)i, A61Q1/00(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)

C01G9/02, A61K8/27, A61Q1/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2014/007045 A1 (NGK Insulators, Ltd.), 09 January 2014 (09.01.2014), claims & CN 104395241 A	1-12
A	JP 2013-245139 A (Chiba Institute of Technology), 09 December 2013 (09.12.2013), claims (Family: none)	1-12
A	JP 2008-230877 A (Mitsubishi Materials Corp.), 02 October 2008 (02.10.2008), claims (Family: none)	1-12

☒ 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
12 May 2015 (12.05.15)

Date of mailing of the international search report
26 May 2015 (26.05.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/055927

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 102659168 A (HARBIN UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY), 12 September 2012 (12.09.2012), claim 1 (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C01G9/02(2006.01)i, A61K8/27(2006.01)i, A61Q1/00(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（I P C））

Int.Cl. C01G9/02, A61K8/27, A61Q1/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

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 2014/007045 A1（日本碍子株式会社）2014.01.09, 特許請求の範囲 & CN 104395241 A	1-12
A	JP 2013-245139 A（学校法人千葉工業大学）2013.12.09, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-12
A	JP 2008-230877 A（三菱マテリアル株式会社）2008.10.02, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-12

☒ 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

1 2 . 0 5 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 6 . 0 5 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

村岡 一磨

4 G

3 4 4 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

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	CN 102659168 A (HARBIN UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 2012.09.12, 請求項 1 (ファミリーなし)	1-12