

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6282908号
(P6282908)

(45) 発行日 平成30年2月21日(2018.2.21)

(24) 登録日 平成30年2月2日(2018.2.2)

(51) Int.Cl.		F I			
C 0 1 G	9/02	(2006.01)	C 0 1 G	9/02	B
A 6 1 K	8/27	(2006.01)	A 6 1 K	8/27	
A 6 1 Q	17/00	(2006.01)	A 6 1 Q	17/00	
A 6 1 Q	1/00	(2006.01)	A 6 1 Q	1/00	

請求項の数 3 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2014-57732 (P2014-57732)	(73) 特許権者	000000354
(22) 出願日	平成26年3月20日 (2014.3.20)		石原産業株式会社
(65) 公開番号	特開2015-182892 (P2015-182892A)		大阪府大阪市西区江戸堀一丁目3番15号
(43) 公開日	平成27年10月22日 (2015.10.22)	(72) 発明者	小川 誠
審査請求日	平成29年1月13日 (2017.1.13)		三重県四日市市石原町1番地 石原産業株式会社 四日市工場内
		(72) 発明者	佐藤 淳也
			三重県四日市市石原町1番地 石原産業株式会社 四日市工場内
		(72) 発明者	飯田 正紀
			三重県四日市市石原町1番地 石原産業株式会社 四日市工場内
		審査官	村岡 一磨

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化亜鉛の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

亜鉛化合物と、亜鉛化合物とカルボン酸及び/又はその塩とを混合した懸濁液を40以上に加熱し、その温度でのpHを7以上に維持して熟成する酸化亜鉛の製造方法。

【請求項2】

アンモニウム化合物を添加してpHを7以上に維持する請求項1に記載の酸化亜鉛の製造方法。

【請求項3】

亜鉛化合物と、その亜鉛化合物の亜鉛原子に対するモル比で表して、0.001~0.1の範囲の量のカルボン酸及び/又はその塩とを添加する請求項1に記載の酸化亜鉛の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸化亜鉛及びその製造方法並びにその用途に関する。

【背景技術】

【0002】

酸化亜鉛は、白色顔料、紫外線遮蔽材、熱伝導性フィラー、充填剤、吸着剤、光触媒、触媒、セラミックス原料、導電材、圧電材料、ガスセンサー、電子写真感光材料、バリスタ、蛍光体、エミッタ、電子デバイス等種々の用途に用いられており、また、化粧品、外

20

用剤、塗料、樹脂組成物、放熱性組成物等に配合して用いられている。

【0003】

酸化亜鉛を製造するには、例えば、特許文献1には、亜鉛塩を含む溶液をアルカリ中和剤で中和することにより、液中で直接酸化亜鉛を製造する方法が知られている。また、特許文献2には、前記の酸化亜鉛を直接製造するに際し、レイノルズ数30以上の攪拌を行いながら、1秒～15分間で亜鉛の塩を含む水溶液と沈殿剤とを混合し、pH11以上の母液から沈殿を生成させて、平均粒子径0.1～0.88μm、平均粒子厚さ0.01～0.2μm、平均板状比3以上の薄片状酸化亜鉛粉末を製造する方法が提案されており、沈殿生成に際し、クエン酸、エタノールアミン等の水溶性有機物を共存させることも開示している。特許文献2の実施例14ではクエン酸1g（その亜鉛化合物の亜鉛原子に対するカルボキシル基(-COOH)のモル比で表して0.024に相当）、実施例13ではサリチル酸10g（その亜鉛化合物の亜鉛原子に対するカルボキシル基(-COOH)のモル比で表して0.12に相当）を添加して、薄片状酸化亜鉛粉末を製造している。

10

【0004】

また、特許文献3には、亜鉛化合物と、その亜鉛化合物の亜鉛原子に対するモル比で表して、0.001～0.01の範囲の量のカルボン酸及び/又はその塩とを混合した水溶液にアミン化合物を添加し水溶液のpHを7以上として沈殿物を析出させ、次いで、該水溶液を40℃以上に加熱することにより、六角柱の形状を有し、その柱の平均短軸径が0.5～5.0μmであり、平均長軸径が0.5～10.0μmである酸化亜鉛、特に、鼓に類似した形状を有する酸化亜鉛を製造できることを開示している。また、特許文献4には、微粒子酸化亜鉛を、亜鉛塩を溶解した水中で熟成する工程を含むことを特徴とする、一次粒子径が0.1μm未満であり、アスペクト比が2.5未満であり、吸油量/BET比表面積が1.5ml/100m²以下である酸化亜鉛粒子の製造方法を開示している。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開昭53-116296号公報

【特許文献2】特許第2683389号公報

【特許文献3】特開2008-254992号公報

【特許文献4】特許第5182456号公報

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

前記の従来技術は、亜鉛塩を含む溶液を水酸化ナトリウム、アンモニア等のアルカリ中和剤で中和して酸化亜鉛を直接析出させることにより、薄片状、針状の粒子形状を有する酸化亜鉛を製造することができたり、板状形状を有する酸化亜鉛粒子が集積した球状形状を有する集積体を得られたりする。しかしながら、特許文献1、2の酸化亜鉛は、粒子径、形状のばらつきが大きく結晶性が低いなどの問題がある。また、特許文献3の六角柱状の酸化亜鉛は、危険物第4類引火性液体であるモノエタノールアミン等を使用しているため、取扱い、保管する上で問題となる。更に、特許文献4は亜鉛塩を溶解した水中で酸化亜鉛を熟成するが、熟成の効果が十分得られず、大きな粒子が得られていない。

40

【0007】

酸化亜鉛はそれぞれの用途に応じて、形状、大きさ、結晶性等の制御が求められている。例えば、熱伝導性フィラー、充填剤、セラミックス原料等に用いる場合は、薄片状や針状の粒子では嵩密度が高いことから、嵩密度が低く、充填性の良い酸化亜鉛が求められている。また、熱伝導性フィラー、光触媒、触媒、セラミックス原料、導電材、圧電材料等に用いる場合は、充填性に加えて結晶性の良い酸化亜鉛が求められている。また、化粧品、外用剤、塗料、樹脂組成物、放熱性組成物等に配合して用いる場合は、分散性の良い酸化亜鉛が求められている。

【課題を解決するための手段】

50

【0008】

本発明者らは、酸化亜鉛の粒子形状、粒子径やそれらの集積体の形状、大きさ等を制御する方法を探索した結果、亜鉛酸化物の懸濁液を40以上に加熱し、その温度でのpHを7以上に維持して熟成すること、又は、亜鉛酸化物の懸濁液を40以上に加熱し、亜鉛化合物とカルボン酸及び/又はその塩と添加し、その温度でのpHを7以上に維持して熟成すると、酸化亜鉛の大きさ、形状を制御することができることなどを見出し、本発明を完成した。

【0009】

すなわち、本発明は、

(1) 亜鉛酸化物の懸濁液を40以上に加熱し、その温度でのpHを7以上に維持して熟成することを特徴とする酸化亜鉛の製造方法、

10

(2) 亜鉛酸化物と、亜鉛化合物とカルボン酸及び/又はその塩とを混合した懸濁液を40以上に加熱し、その温度でのpHを7以上に維持して熟成することを特徴とする酸化亜鉛の製造方法、

(3) 前記の(1)又は(2)の方法により製造される薄片状、六角板状、六角柱状又はそれらに類似した形状を有する酸化亜鉛、

(4) 前記の(1)又は(2)の方法により製造される針状、棒状又はそれに類似した形状を有する酸化亜鉛、

(5) 前記の酸化亜鉛を含む熱伝導性フィラー、その熱伝導性フィラーを含む放熱性組成物、

20

(6) 前記の酸化亜鉛を含む紫外線遮蔽材、その紫外線遮蔽剤を含む化粧品等である。

【発明の効果】

【0010】

本発明の酸化亜鉛の製造方法は、亜鉛酸化物を特定条件下で熟成する方法であって、酸化亜鉛の粒子径、粒子形状を所望に調整することができる。

また、本発明の酸化亜鉛は、形状や大きさが整い、結晶性や分散性が良く、嵩密度が低く充填性が良いことから、熱伝導性フィラー、充填剤、白色顔料、セラミックス原料等に用いることができ、化粧品、外用剤、塗料、樹脂組成物、放熱性組成物等に配合することができる。化粧品に配合すると、特定の大きさを有することから分散性が良く肌へのすべり感が良くなる。

30

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】実施例2で製造した酸化亜鉛(試料B)の電子顕微鏡写真である。

【図2】実施例3で製造した酸化亜鉛(試料C)の電子顕微鏡写真である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明の酸化亜鉛の製造方法は、亜鉛酸化物の懸濁液を40以上に加熱し、その温度でのpHを7以上に維持して熟成することを特徴とする。亜鉛酸化物は、酸化亜鉛、含水酸化亜鉛、水酸化亜鉛を含む亜鉛と酸素の化合物である。亜鉛酸化物の粒子形状は薄片状、板状、六角板状、六角柱状、針状、棒状、球状、略球状、粒状又はそれに類似した形状でも良く、それらが集積して、球体、多面体、まりも状、いがぐり状等の集合体でも良い。亜鉛酸化物の粒子径は適宜設定することができ、0.001~50µmの大きさを有していても良く、0.01~30µmがより好ましく、0.05~20µmが更に好ましい。この亜鉛酸化物を水、アルコール等の溶媒に懸濁して懸濁液とし、40以上に加熱し、より好ましくは60~250程度、更に好ましくは80~110程度に加熱し熟成するのが良い。その温度でのpHは7以上に維持し、より好ましくは8~13、更に好ましくは9~12に維持する。この熟成により結晶性を高めることができ、酸化亜鉛の粒子径、粒子形状を所望に調整することができる。熟成温度が40より低かったり、pHが7より低かったりすると、熟成の効果が認められにくい。熟成時間は10分~10時間程度が好ましく、1~10時間程度がより好ましい。pHを7以上に維持するには、アルカ

40

50

リ化合物を添加するが、アルカリ金属化合物、アンモニウム化合物、アミン化合物等を用いることができる。アルカリ金属化合物は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属の炭酸塩、酢酸ナトリウムなどが好ましく用いられる。アンモニウム化合物は、アンモニアガス、アンモニア水、水酸化アンモニウム、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、酢酸アンモニウム等が好ましく用いられる。アミン化合物は、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等を用いることができる。アルカリ化合物としては、アンモニウム化合物が好ましく、アンモニウム化合物の添加量は、亜鉛化合物の亜鉛原子に対するモル比で表して、0.1~1.0の範囲の量であるのが好ましく、0.5~5の範囲がより好ましい。また、アンモニウム化合物に加えて懸濁液にアルカリ金属化合物を混合してpHを調整するのが好ましく、酸化亜鉛の収率が大きくなる。

10

【0013】

亜鉛酸化物の懸濁液を40以上に加熱し、その後、アルカリ化合物を添加してその温度でのpHを7以上に維持して熟成しても良く、あるいは、亜鉛酸化物の懸濁液にアルカリ化合物を予め添加し、その後に加熱して40以上にしても良く、その温度でのpHを7以上とするためにアルカリ化合物を後から添加しても良い。熟成は、通常の反応槽、耐圧反応槽等を用いることができる。熟成中の攪拌は通常の混合攪拌の手段を用いることができ、例えば攪拌羽根を付けた攪拌機等で行うことができる。その攪拌機の運転条件は適宜設定することができる。例えば、回転数は20~2000rpm程度で行うことができ、また、下記のレイノルズ係数で表して10以上程度が好ましく、10~5000程度がより好ましい。

20

レイノルズ係数 = (翼径)² × 攪拌速度 × 溶液密度 / 溶液粘度

混合時間は適宜設定できるが、例えば1秒~1時間程度が好ましく、1秒~30分程度がより好ましい。

【0014】

本発明の好ましい態様は、亜鉛酸化物と、亜鉛化合物とカルボン酸及び/又はその塩とを混合した懸濁液を40以上に加熱し、その温度でのpHを7以上に維持して熟成する。亜鉛化合物は、亜鉛酸化物に対してモル比で表して0.001~1程度で良く、0.01~0.5程度がより好ましく、0.01~0.2程度が更に好ましい。亜鉛化合物は、水溶性のものであればどのようなものでも用いることができ、例えば硫酸亜鉛、硝酸亜鉛、塩化亜鉛、酢酸亜鉛等を用いることができる。種々の形状の酸化亜鉛粒子、その酸化亜鉛粒子が集積した種々の形状の集積体を得られ易いことから硫酸亜鉛が好ましい。また、金属亜鉛、酸化亜鉛、水酸化亜鉛等、中性の水に溶解しないものでも、酸、アルカリ金属化合物に溶解する化合物であれば、上記の亜鉛化合物と同様に用いることができる。

30

【0015】

前記のカルボン酸はカルボキシル基を有する化合物であり、制限なく用いることができるが、例えば、次のようなものを用いることができ、特にクエン酸及び/又はその塩を用いると種々の形状制御ができやすいため好ましい。

(1) ポリカルボン酸、特にジカルボン酸、トリカルボン酸、例えば、シュウ酸、フマル酸。

40

(2) ヒドロキシポリカルボン酸、特にヒドロキシジ-又はヒドロキシトリ-カルボン酸、例えばリンゴ酸、クエン酸又はタルトロン酸。

(3) (ポリヒドロキシ)モノカルボン酸、例えばグルコヘプトン酸又はグルコン酸。

(4) ポリ(ヒドロキシカルボン酸)、例えば酒石酸。

(5) ジカルボキシルアミノ酸及びその対応するアミド、例えばアスパラギン酸、アスパラギン又はグルタミン酸。

(6) ヒドロキシル化され又はヒドロキシル化されていないモノカルボキシルアミノ酸、例えばリジン、セリン又はトレオニン。

カルボン酸塩としては、どのような塩でも制限なく用いることができるが、例えばナト

50

リウム、カリウム等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩等を用いることができる。カルボン酸及び/又はその塩の量は、その亜鉛化合物の亜鉛原子に対するカルボキシル基(-COOH)及びその塩(-COOM、ここで、Mはアルカリ金属、アンモニウム等を示す。)の含量のモル比で表すが、これはカルボキシル基(-COOH)とその塩(-COOM)の含量が酸化亜鉛の粒子形状等に影響を及ぼすためである。例えばクエン酸は1分子中に3個のカルボキシル基を有するため、3個分の影響力がある。カルボン酸及び/又はその塩の添加量は、亜鉛化合物の亜鉛原子に対するモル比で表して0.001~0.1が好ましく、0.005~0.05の範囲の量がより好ましく、0.007~0.03の範囲が更に好ましい。カルボキシル基のモル比を0.001より少なくするとその添加効果が得られにくいため好ましくない。

10

【0016】

亜鉛酸化物と亜鉛化合物とカルボン酸及び/又はその塩とを混合した懸濁液を40以上に加熱し、その後、アルカリ化合物を添加してその温度でのpHを7以上に維持して熟成しても良く、あるいは、前記の懸濁液にアルカリ化合物を予め添加し、その後加熱して40以上に調整しても良く、その温度でのpHを7以上とするためにアルカリ化合物を後から添加しても良い。亜鉛酸化物と亜鉛化合物とカルボン酸及び/又はその塩とアルカリ化合物とを混合するには、亜鉛酸化物、亜鉛化合物とカルボン酸及び/又はその塩との混合懸濁液に攪拌下アルカリ化合物又はその水溶液を添加し混合しても良く、また、アルカリ化合物又はその水溶液に攪拌下亜鉛酸化物、亜鉛化合物とカルボン酸及び/又はその塩とのそれぞれの溶液あるいは混合懸濁液を添加し混合しても良いが、亜鉛酸化物と亜鉛化合物とカルボン酸及び/又はその塩との懸濁液とアルカリ化合物又はその水溶液とをいずれも40以下に保持して混合するのが好ましい。前記の温度が40よりも高いと、アルカリ化合物との混合により部分的に酸化亜鉛が析出し不均一な状態となり易いため好ましくなく、好ましい温度は10~40、より好ましい温度は10~30である。pHを7以上に維持するために添加するアルカリ化合物は、前記のものを用いることができ、アンモニアガス、アンモニア水、水酸化アンモニウム、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、酢酸アンモニウム等のアンモニウム化合物が好ましく用いられる。アンモニウム化合物の添加量は、亜鉛化合物の亜鉛原子に対するモル比で表して、0.1~10の範囲の量であるのが好ましく、0.5~5の範囲がより好ましい。また、アンモニウム化合物に加えて懸濁液にアルカリ金属化合物を混合してpHを調整するのが好ましく、酸化亜鉛の収率が大きくなる。

20

30

【0017】

亜鉛酸化物の懸濁液には更に、塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、塩化カリウム、硫酸カリウム、硝酸カリウム、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム等の塩類を混合しても良く、アルカリ化合物と混合する前の亜鉛酸化物懸濁液に塩類を添加するのが好ましい。塩類の添加量は、亜鉛酸化物の亜鉛原子に対するモル比で表して、0.0001以上の範囲が好ましく、0.001~10程度がより好ましい。

【0018】

このようにして得られた酸化亜鉛は、必要に応じて濾過・洗浄して固液分離し、乾燥、乾式粉碎を行うと、酸化亜鉛粉末が得られる。固液分離には、フィルタープレス、ロールプレス等の通常工業的に用いられる濾過器を用いることができる。乾燥にはバンド式ヒーター、バッチ式ヒーター、噴霧乾燥機等が、乾式粉碎にはハンマーミル、ピンミル等の衝撃粉碎機、ローラーミル、パルペライザー、解砕機等の摩砕粉碎機、ロールクラッシャー、ジョークラッシャー等の圧縮粉碎機、ジェットミル等の気流粉碎機等を用いることができる。乾燥温度は適宜設定することができるが、80~200程度が適当である。また、必要に応じて前記の酸化亜鉛粉末を200~800程度の温度で焼成しても良く、結晶性を更に高めることができるため好ましい。焼成は通常、空気、酸素、窒素等の雰囲気で行うことができ、焼成時間は10分~10時間程度が適当である。

40

【0019】

50

前記の方法で製造すると、その条件によって種々の粒子形状、大きさを有する酸化亜鉛が製造できる。本発明の酸化亜鉛は、六方晶、立方晶、立方晶面心構造いずれかのX線回折パターンを示すZnOを少なくとも50重量%含むものであり、水酸化亜鉛や製造の際に使用する硫酸亜鉛、硝酸亜鉛、塩化亜鉛、酢酸亜鉛等の亜鉛化合物が含まれていても良い。また、製造の際に使用する亜鉛化合物を構成していた硫酸根、硝酸根、塩素、酢酸等が含まれていても良く、また、カルボン酸、その塩、アンモニウム化合物、アルカリ金属化合物等の材料が含まれていても良い。更に、酸化亜鉛の粒子表面にはシリカ、アルミナ等の無機化合物やシロキサン等の有機化合物の表面処理剤を被覆していても良い。

【0020】

酸化亜鉛の粒子形状は薄片状、板状、六角板状、六角柱状、針状、棒状、球状、略球状、粒状又はそれに類似した形状でも良く、それらが集積して、球体、多面体、まりも状体、いがり状体等又はそれに類似した形状の集合体でも良い。亜鉛酸化物の粒子径は適宜設定することができ、 $0.001 \sim 50 \mu\text{m}$ の大きさを有していても良く、 $0.01 \sim 30 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.05 \sim 20 \mu\text{m}$ が更に好ましい。酸化亜鉛の粒子形状は電子顕微鏡で観察することができる。酸化亜鉛の平均わたり径、厚み、平均短軸径、平均長軸径は、少なくとも20個の粒子のわたり径（面の最も長い幅をいう）、厚み（面に垂直な高さをいう）、長軸径（最も長い軸の長さをいう）、短軸径（最も長い軸の中心に垂直な軸の最も短い長さをいう）を電子顕微鏡写真から計測して、平均わたり径、平均厚みは個数平均径を基準とし、また、それらの粒子を角柱相当体と仮定し、下記式によって算出した重量平均長軸径、重量平均短軸径を基準とする。

$$\text{重量平均長軸径} = (L_n \cdot L_n \cdot D_n^2) / (L_n \cdot D_n^2)$$

$$\text{重量平均短軸径} = (D_n \cdot L_n \cdot D_n^2) / (L_n \cdot D_n^2)$$

上記式中、nは計測した個々の粒子の番号を表し、 L_n は第n番目の粒子の長軸径、 D_n は第n番目の粒子の短軸径をそれぞれ表す。）

【0021】

特定の形状を有する酸化亜鉛の特徴を下記する。

(1) 薄片状又はそれらに類似した形状を有する酸化亜鉛

この酸化亜鉛は、薄片状あるいは板状の面を有し、その面に垂直方向に伸びた厚みを有する。平均わたり径は、 $0.1 \sim 20.0 \mu\text{m}$ の範囲がより好ましく、 $0.5 \sim 10.0 \mu\text{m}$ の範囲がより好ましく、 $1 \sim 8.0 \mu\text{m}$ の範囲が更に好ましい。平均厚みは $0.01 \sim 2.0 \mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $0.05 \sim 1.0 \mu\text{m}$ である。

【0022】

(2) 六角板状又はそれらに類似した形状を有する酸化亜鉛

この酸化亜鉛は、六角形の面を有し、その面に垂直方向に伸びた厚みを有する。平均わたり径は、 $0.1 \sim 20.0 \mu\text{m}$ の範囲がより好ましく、 $0.5 \sim 10.0 \mu\text{m}$ の範囲がより好ましく、 $1.0 \sim 8.0 \mu\text{m}$ の範囲が更に好ましい。平均厚みは $0.01 \sim 2.0 \mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $0.05 \sim 1.0 \mu\text{m}$ である。

【0023】

(3) 六角柱状又はそれらに類似した形状を有する酸化亜鉛

この酸化亜鉛は、六角形の面を有し、その面に垂直方向に伸びた六角柱の形状を有する。その柱の平均短軸径は $0.1 \sim 10.0 \mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $0.5 \sim 5.0 \mu\text{m}$ である。また、柱の平均長軸径は $0.2 \sim 20.0 \mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $0.5 \sim 10.0 \mu\text{m}$ である。また、電子顕微鏡写真を詳細に観察すると、六角柱状の中央部にくびれがあり、その部分の短軸径は両端部に比べ小さい酸化亜鉛粒子がある。このような六角柱の柱の両端部と中央部の短軸径が、両端部に比し中央部の短軸径が小さい形状を本発明では鼓に類似した形状（鼓形状）という。（中央部の短軸径）/（両端部の短軸径）は、 $0.5 \sim 0.99$ 程度が好ましく、 $0.7 \sim 0.99$ 程度がより好ましい。このような鼓形状は、中央部のくびれ部分に存在する六角板状核晶を対称面とした成長双晶が起こったような形状を有する。

【0024】

(4) 針状、棒状又はそれに類似した形状を有する酸化亜鉛

この酸化亜鉛は、針状、棒状の形状を有する。その柱の平均短軸径は0.1~10.0 μmが好ましく、より好ましくは0.5~5.0 μmである。また、柱の平均長軸径は0.2~20.0 μmが好ましく、より好ましくは0.5~10.0 μmである。

【0025】

(5) 針状、棒状又はそれに類似した形状を有し、端面に開口を有する酸化亜鉛

この酸化亜鉛は、針状、棒状の形状を有し、端面に開口を有する。端面に開口を有することからマカロニ状、あるいはそれに類似した形状というが、開口が貫通したチューブ状になっていても良く、開口が貫通していない状態でも良い。その柱の平均短軸径は0.1~10.0 μmが好ましく、より好ましくは0.5~5.0 μmである。また、柱の平均長軸径は0.2~20.0 μmが好ましく、より好ましくは0.5~10.0 μmである。

10

【0026】

(6) 酸化亜鉛粒子が集積して、球体、多面体、まりも状体、いがり状体等又はそれに類似した形状の集合体

酸化亜鉛粒子が集積した集合体であり、集合体の粒子径は適宜設定することができ、0.01~50 μmの大きさを有していても良く、0.02~30 μmがより好ましく、0.05~20 μmが更に好ましい。

【0027】

本発明の酸化亜鉛は、その粒子表面に必要な応じてケイ素、チタン、アルミニウム、ジルコニウム、スズ等の酸化物あるいはそれらのリン酸塩等の無機化合物の被覆層を設けることもできる。また、溶媒、塗料やプラスチック等への分散性を付与するなどの目的で、有機化合物を被覆しても良く、前記の無機化合物と有機化合物の両者を被覆しても良い。有機化合物としては、例えば、(1)有機ケイ素化合物((a)オルガノポリシロキサン類(ジメチルポリシロキサン、メチル水素ポリシロキサン、メチルメトキシポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、ジメチルポリシロキサンジオール、ジメチルポリシロキサンジハイドロジェン等又はそれらの共重合体)、(b)オルガノシラン類(アミノシラン、エポキシシラン、メタクリルシラン、ビニルシラン、メルカプトシラン、クロロアルキルシラン、アルキルシラン、フルオロアルキルシラン等又はそれらの加水分解生成物)、(c)オルガノシラザン類(ヘキサメチルシラザン、ヘキサメチルシクロトリシラザン等)、(2)有機金属化合物((a)有機チタニウム化合物(アミノアルコキシチタニウム、リン酸エステルチタニウム、カルボン酸エステルチタニウム、スルホン酸エステルチタニウム、チタニウムキレート、亜リン酸エステルチタニウム錯体等)、(b)有機アルミニウム化合物(アルミニウムキレート等)、(c)有機ジルコニウム化合物(カルボン酸エステルジルコニウム、ジルコニウムキレート等)等)、(3)ポリオール類(トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール等)、(4)アルカノールアミン類(モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノプロパノールアミン、ジプロパノールアミン、トリプロパノールアミン等)又はその誘導体(酢酸塩、シュウ酸塩、酒石酸塩、ギ酸塩、安息香酸塩等の有機酸塩等)、(5)高級脂肪酸類(ステアリン酸、ラウリン酸、オレイン酸等)又はその金属塩(アルミニウム塩、亜鉛塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、バリウム塩等)、(6)高級炭化水素類(パラフィンワックス、ポリエチレンワックス等)又はその誘導体(パーフルオロ化合物等)が挙げられる。これらの有機化合物は1種を用いても、2種以上を積層又は混合して用いても良い。化粧料に用いる場合は、オルガノポリシロキサン類、高級脂肪酸類を用いるのが好ましい。無機化合物、有機化合物の被覆量は、酸化亜鉛に対し、0.1~50重量%の範囲が好ましく、0.1~30重量%の範囲が更に好ましい。酸化亜鉛の粒子表面に前記の無機化合物や有機化合物を被覆させるには、酸化亜鉛の水性スラリー中で、無機化合物あるいは有機化合物を添加し中和するなどして被覆することができる。また、有機化合物を被覆するには別の方法として、前述の乾式粉碎の際に有機化合物を添加し混合することもできる。

20

30

40

50

【0028】

本発明の酸化亜鉛は、紫外線遮蔽能があるため紫外線遮蔽材に用いられる。また、酸化亜鉛は、紫外線遮蔽材、白色顔料、充填材等として、日焼け止め化粧品、基礎化粧品等の化粧品に適量配合して用いられる。例えば、前記の酸化亜鉛以外に、通常化粧品の用いられる公知の成分、例えば、(1)溶媒(水、低級アルコール類等)、(2)油剤(高級脂肪酸類、高級アルコール類、オルガノポリシロキサン類(シリコンオイル)、炭化水素類、油脂類等)、(3)界面活性剤(アニオン性、カチオン性、両性、非イオン性等)、(4)保湿剤(グリセリン類、グリコール等のポリオール系、ピロリドンカルボン酸類等の非ポリオール系等)(5)有機紫外線吸収剤(ベンゾフェノン誘導体、パラアミノ安息香酸誘導体、サリチル酸誘導体等)、(6)酸化防止剤(フェノール系、有機酸又はその塩、酸アミド系、リン酸系等)、(7)増粘剤、(8)香料、(9)着色剤(顔料、色素、染料等)、(10)生理活性成分(ビタミン類、ホルモン類、アミノ酸類等)、(11)抗菌剤等が配合されていても良い。化粧品の様態は、固形状、液状、ジェル状等特に制限なく、液状やジェル状の場合、その分散形態も油中水型エマルジョン、水中油型エマルジョン、油型等のいずれでも良い。化粧品中の酸化亜鉛の配合量は、0.1~50重量%の範囲が好ましい。

10

【0029】

本発明の放熱性組成物は、上記の酸化亜鉛を熱伝導性フィラーとして含有したものであり、樹脂組成物、グリース組成物、塗料組成物などが挙げられる。また、それらを用いて形成するシート、ゲル、エラストマー、プラスチックなどであっても良い。本発明の放熱性組成物中の上記酸化亜鉛の配合量は、目的とする熱伝導性や樹脂組成物の硬度等、樹脂組成物の性能に合わせて任意に決定することができる。上記酸化亜鉛の熱伝導性を十分に発現させるためには、樹脂組成物中の固形分全量に対して1体積%以上が好ましく、5体積%以上がより好ましく、10体積%以上が更に好ましく、30体積%以上が最も好ましい。このようにして、熱伝導率が好ましくは0.5W/m・K以上とすることができ、より好ましくは1.0W/m・K以上、更に好ましくは2.0W/m・K以上とすることができ、本発明の放熱性組成物は、電子機器などに取り付けて効率よく放熱する材料として用いることができる。なお、本発明の放熱性組成物には、酸化亜鉛以外に、その他の成分を併用して使用することもでき、例えば、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化アルミニウム等の金属酸化物、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化チタン、金属ケイ素、ダイヤモンド等の酸化亜鉛以外の放熱性フィラー、樹脂、界面活性剤等を挙げることができる。

20

30

【0030】

放熱性樹脂組成物は、上記の酸化亜鉛を樹脂と混合して使用することができる。使用する樹脂は、熱可塑性樹脂であっても熱硬化性樹脂であっても良く、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリフェニレンサルファイド(PPS)樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド、ポリイミド、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、フッ素樹脂、ポリメタクリル酸メチル、エチレン・アクリル酸エチル共重合体(EEA)樹脂、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリアセタール、ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルイミド、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体(ABS)樹脂、エポキシ、フェノール、液晶樹脂(LCP)、シリコン樹脂、アクリル樹脂等の樹脂を挙げることができる。放熱性グリース組成物とする場合、鉱油又は合成油を含有する基油と混合する。合成油として、 α -オレフィン、ジエステル、ポリオールエステル、トリメリット酸エステル、ポリフェニルエーテル、アルキルフェニルエーテル、シリコンオイル等が使用できる。また、放熱性塗料組成物とする場合、樹脂は硬化性を有するものであっても、硬化性を有さないものであっても良い。塗料は、有機溶媒を含有する溶剤系のものであっても、水中に樹脂が溶解又は分散した水系のものであっても良い。

40

【0031】

本発明の放熱性組成物は、(1)熱可塑性樹脂と上記酸化亜鉛とを熔融状態で混練して熱成型用の樹脂組成物とする、(2)熱硬化性樹脂と上記酸化亜鉛とを混練後、加熱硬化

50

させて樹脂組成物とする、(3)樹脂溶液又は分散液中に上記酸化亜鉛を分散させて塗料組成物、グリース組成物とすることができる。

【実施例】

【0032】

以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれらに制限されるものではない。

【0033】

実施例1

亜鉛酸化物(六角板状)の10%水性スラリーにモノエタノールアミン0.70モルを添加し、100℃に昇温し、pH10で1時間熟成を行い、本発明の酸化亜鉛(試料A)を得た。

【0034】

実施例2

亜鉛酸化物(六角板状)の10%水性スラリーに、硫酸亜鉛0.30モル、クエン酸三ナトリウム0.003モル、モノエタノールアミン0.70モルをそれぞれ添加し、100℃に昇温し、pH10で1時間熟成を行い、本発明の酸化亜鉛(試料B)を得た。

【0035】

実施例3

亜鉛酸化物(六角板状)の10%水性スラリーに、硫酸亜鉛0.30モル、クエン酸三ナトリウム0.010モル、モノエタノールアミン0.70モルをそれぞれ添加し、100℃に昇温し、pH10で2時間熟成を行い、本発明の酸化亜鉛(試料C)を得た。

【0036】

実施例4

亜鉛酸化物(六角板状)の10%水性スラリーに、硫酸亜鉛0.30モル、クエン酸三ナトリウム0.010モル、水酸化アンモニウム0.70モルをそれぞれ添加し、100℃に昇温し、水酸化アンモニウムを添加しながらpH10で2時間熟成を行い、本発明の酸化亜鉛(試料D)を得た。

【0037】

実施例で得た試料はいずれも原料の亜鉛酸化物に比べて結晶性が良好になり、粒子径も大きくなった。試料B、Cの電子顕微鏡写真を図1、2に示す。また、実施例の試料を直接肌にのせてこすった際の感触を評価したところ、のびは良好であり、化粧品に配合すると分散性が良く肌へのすべり感が良くなることがわかった。

【産業上の利用可能性】


【0038】

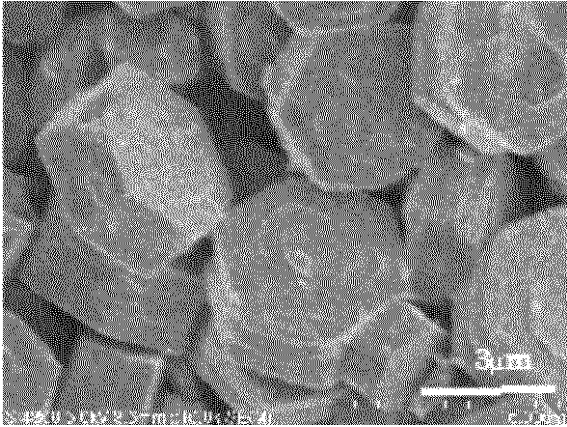
本発明は、亜鉛酸化物を特定条件下で熟成する方法であって、酸化亜鉛の粒子径、粒子形状を所望に調整することができる。また、このようにして製造した酸化亜鉛は、形状や大きさが整い、結晶性や分散性が良く、嵩密度が低く充填性が良いことから、熱伝導性ファイラー、充填剤、白色顔料、セラミック原料等に用いることができ、化粧品、外用剤、塗料、樹脂組成物、放熱性組成物等に配合することができる。

10

20

30

【 1】



【 2】



フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第2008/129901(WO, A1)
特開2010-168254(JP, A)
特開2007-023127(JP, A)
特開2002-087817(JP, A)
国際公開第2012/147886(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01G 1/00 - 23/08
A61K 8/27
A61Q 1/00
A61Q 17/00