

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4771027号
(P4771027)

(45) 発行日 平成23年9月14日(2011.9.14)

(24) 登録日 平成23年7月1日(2011.7.1)

(51) Int.Cl.		F I	
CO1G	9/02 (2006.01)	CO1G	9/02 A
CO8K	3/22 (2006.01)	CO1G	9/02 B
CO8L	101/00 (2006.01)	CO8K	3/22
CO9C	1/04 (2006.01)	CO8L	101/00
CO9C	3/06 (2006.01)	CO9C	1/04

請求項の数 11 (全 36 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2011-509804 (P2011-509804)	(73) 特許権者	000174541
(86) (22) 出願日	平成22年9月27日 (2010.9.27)		堺化学工業株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2010/066650		大阪府堺市堺区戎島町5丁2番地
(87) 国際公開番号	W02011/043207	(74) 代理人	100120019
(87) 国際公開日	平成23年4月14日 (2011.4.14)		弁理士 八木 敏安
審査請求日	平成23年3月1日 (2011.3.1)	(72) 発明者	未田 学
(31) 優先権主張番号	特願2009-233401 (P2009-233401)		福島県いわき市泉町下川字田宿110 堺
(32) 優先日	平成21年10月7日 (2009.10.7)		化学工業株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	寺部 敦樹
(31) 優先権主張番号	特願2009-237305 (P2009-237305)		福島県いわき市泉町下川字田宿110 堺
(32) 優先日	平成21年10月14日 (2009.10.14)		化学工業株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	泉川 博幸
(31) 優先権主張番号	特願2010-101499 (P2010-101499)		福島県いわき市泉町下川字田宿110 堺
(32) 優先日	平成22年4月26日 (2010.4.26)		化学工業株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化亜鉛粒子、その製造方法、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

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

密度 4.0 g/cm^3 以上、
メジアン径 (D50) $17 \sim 10000 \mu\text{m}$
であることを特徴とする高密度な酸化亜鉛粒子。

【請求項2】

酸化亜鉛が85.0重量%以上の純度であり、その他の金属としてMg、Ca、Ni、Co、Li、Na、K及びCuからなる群より選択される少なくとも一つの金属元素を酸化亜鉛粒子の重量に対し酸化物換算で15.0重量%未満の割合で含有する請求項1記載の酸化亜鉛粒子。

【請求項3】

アスペクト比が1.00~1.10である請求項1又は2記載の酸化亜鉛粒子。

【請求項4】

粒子中の90%以上の粒子がアスペクト比1.10以下である請求項1、2又は3記載の酸化亜鉛粒子。

【請求項5】

亜鉛源粒子に、ハロゲンを含まない有機酸、有機塩基、無機酸、無機塩基又はそれらの塩からなる群から選択される少なくとも一つの化合物を混合して造粒する工程(1)、及び、前記工程(1)によって得られた造粒粒子を焼成する工程(2)

を有することを特徴とする請求項 1、2、3 又は 4 記載の酸化亜鉛粒子の製造方法。

【請求項 6】

有機酸、有機塩基、無機酸、無機塩基又はそれらの塩が、カルボン酸、硝酸又はそれらの塩である請求項 5 記載の酸化亜鉛粒子の製造方法。

【請求項 7】

有機酸、有機塩基、無機酸、無機塩基又はそれらの塩が、Mg、Ca、Ni、Co、Li、Na、K 及び Cu からなる群から選択される金属の塩である請求項 5 又は 6 記載の酸化亜鉛粒子の製造方法。

【請求項 8】

請求項 1、2、3 又は 4 に記載の酸化亜鉛粒子からなることを特徴とする放熱性フィラー

10

【請求項 9】

請求項 1、2、3 又は 4 に記載の酸化亜鉛粒子を含有することを特徴とする放熱性樹脂組成物。

【請求項 10】

請求項 1、2、3 又は 4 に記載の酸化亜鉛粒子を含有することを特徴とする放熱性グリース。

【請求項 11】

請求項 1、2、3 又は 4 に記載の酸化亜鉛粒子を含有することを特徴とする放熱性塗料組成物。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、放熱性フィラー、ゴムの加硫促進剤、塗料・インキ用顔料、フェライトやバリスタ等の電子部品、医薬品、ファンデーション・サンスクリーン剤等の化粧品等の分野において使用することができる粒子径が大きい酸化亜鉛粒子、その製造方法及びこれを用いた放熱性フィラー、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に関するものである。

【背景技術】

【0002】

酸化亜鉛は、ゴムの加硫促進剤、塗料・インキ用顔料、フェライトやバリスタ等の電子部品、医薬品、化粧品等、様々な産業分野において広く使用されている。このような酸化亜鉛の種々の用途の一つとして、放熱性フィラーが提案されている（特許文献 1～4 等）。しかし、放熱性フィラーとしては、通常はアルミナや窒化アルミニウム等が広く使用されており、酸化亜鉛はこれらに比べると実用化されている例は非常に少ない。

30

【0003】

しかしながら、アルミナはモース硬度が高く、放熱シート等の製造過程において、混練機の磨耗が激しいという欠点があった。また、窒化アルミニウムは充填性が悪く、樹脂中への高充填が難しいという欠点がある。また、窒化アルミニウムは高価であり、放熱部材が高価になってしまうという欠点もあった。よって、これらの原料とは異なる新たな放熱性

40

【0004】

酸化亜鉛の熱伝導率は、アルミナと窒化アルミニウムのほぼ中間であり、放熱性フィラーとして適している。しかしながら、従来から広く工業用で使用されている酸化亜鉛は平均粒径 1 μm 以下の微粒子であり、このような微粒子の酸化亜鉛は粒子の界面が多くなることで粒子間の熱抵抗が大きくなり放熱性能が不十分となるため、ほとんど使用されていない。また、1 μm 以下の微粒子は表面積が大きく、樹脂組成物の粘度が上昇し、多量に混合することが困難であるため好ましくない。酸化亜鉛の粒子サイズは、大きい方が樹脂組成物中での伝熱経路が増え、他のフィラーと組み合わせることで最密充填効果による高熱伝導化が期待できる点で好ましい。更に、粒子中に空孔部が少なく高密度なことが高熱伝導

50

という観点からみて好ましい。

【0005】

メジアン径(D50)が20~120 μm の酸化亜鉛粒子としては、バリスタ用途として特許文献5に記載されたものが公知である。放熱性フィラーとして使用する場合には、粒子径が大きく、かつ、粒子内部が高密度の酸化亜鉛粒子であることが必要とされる。しかし、特許文献5に記載された酸化亜鉛粒子は、(1)凝集体の様な形状で粒子表面の凹凸や細孔も多く一様な粒子ができておらず、(2)粒子表面及び内部の一次結晶粒界数を増やすことを目的として設計されている。放熱性フィラーとしての使用に適したものにするためには、粒子表面の凹凸や細孔を無くし、粒子表面及び内部の粒界を減らしてより緻密化することが好ましい。よって、特許文献5に記載された酸化亜鉛粒子は放熱性フィラーとしての使用に適した粒子を目的とするものではない。更に、アルミニウムを使用していることから、絶縁性が低下しやすく、電子機器用材料として使用する上では好ましくないものである。すなわち、ZnOの電荷を運ぶキャリアは自由電子であり、N型半導体特性を示す。ZnOにAl³⁺を添加すると、Zn²⁺に対しAl³⁺が自由電子を供与するドナーとして作用し、ZnOの自由電子が増えることで導電性が向上すると考えられる。

10

【0006】

球状の酸化亜鉛粒子としては、バリスタ(特許文献5)、セルフクリーニング粉体(特許文献6)、紫外線吸収効果、触媒効果、抗菌効果、導電性効果などの機能材料用途として提案されたものが公知である。しかし、上記技術では球状かつ高密度なメジアン径(D50)が17~10000 μm の酸化亜鉛粒子を得ることは困難であった。

20

【0007】

有機亜鉛化合物を焼成することによって粒子径が1~50 μm の球状の酸化亜鉛粒子を得る方法が提唱されている(特許文献7)。しかし、上記技術では、球状の粒子を得ることができるが、金平糖状粒子も同時に形成され、選択的に球状粒子を得ることができない。発明者によって追試を行ったところ、粒度分布を測定するとメジアン径(D50)が数 μm であり、10 μm 以上の粒子を得ることはできなかった。

【0008】

酸化亜鉛粒子を1価のドーパントによってドーブした酸化亜鉛が特許文献8に記載されている。しかし、外周部に金属をドーブした酸化亜鉛が記載されているのみであり、特定の形状や密度を有する酸化亜鉛粒子とすることは記載されていない。

30

【0009】

特許文献9には、Ca、Mg、Ni及びCuからなる元素種群より選ばれる少なくとも1種を組成中に含有する配向性酸化亜鉛系圧電材料が記載されている。しかし、当該文献の酸化亜鉛としては、特定の粒子径のものとするとは記載されていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開2008-19426号公報

【特許文献2】特開平11-246885号公報

【特許文献3】特開2007-70492号公報

【特許文献4】特開2002-201483号公報

【特許文献5】特開2008-218749号公報

【特許文献6】特開2009-29690号公報

【特許文献7】特開平11-49516号公報

【特許文献8】特開2007-84704号公報

【特許文献9】特開平8-310813号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は上記に鑑み、硬度が低く、放熱性と絶縁性に優れ、粒子径が大きく、かつ、高密

40

50

度な酸化亜鉛粒子を得ることにあり、それによって優れた放熱性能を有する放熱性樹脂組成物、放熱性グリース、放熱性塗料組成物を得ることを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明は、密度 4.0 g/cm^3 以上、メジアン径 (D50) $17 \sim 10000 \mu\text{m}$ であることを特徴とする高密度な酸化亜鉛粒子である。

上記酸化亜鉛粒子は、酸化亜鉛が85.0重量%以上の純度であり、その他の金属として Mg、Ca、Ni、Co、Li、Na、K 及び Cu からなる群より選択される少なくとも一つの金属元素を酸化亜鉛粒子の重量に対し酸化物換算で15.0重量%未満の割合で含有することが好ましい。

上記酸化亜鉛粒子は、アスペクト比が $1.00 \sim 1.10$ であることが好ましい。

上記酸化亜鉛粒子は、粒子中の90%以上の粒子がアスペクト比 1.10 以下であることが好ましい。

【0013】

本発明は、亜鉛源粒子にハロゲンを含まない有機酸、有機塩基、無機酸、無機塩基又はそれらの塩からなる群から選択される少なくとも一つの化合物を混合して造粒する工程(1)、及び、前記工程(1)によって得られた造粒粒子を焼成する工程(2)を有することを特徴とする上記酸化亜鉛粒子の製造方法でもある。

上記酸化亜鉛粒子の製造方法においては、有機酸、有機塩基、無機酸、無機塩基又はそれらの塩は、カルボン酸、硝酸又はそれらの塩であることが好ましい。

【0014】

本発明は、上述した酸化亜鉛粒子からなることを特徴とする放熱性フィラーでもある。

本発明は、上述した酸化亜鉛粒子を含有することを特徴とする放熱性樹脂組成物でもある。

本発明は、上述した酸化亜鉛粒子を含有することを特徴とする放熱性グリースでもある。

本発明は、上述した酸化亜鉛粒子を含有することを特徴とする放熱性塗料組成物でもある。

【発明の効果】

【0015】

本発明の酸化亜鉛粒子は、大粒子で高密度であることから、高い放熱性能を有し、放熱性フィラーとして特に好適に使用することができる。これによって、放熱性能に優れた放熱性樹脂組成物、放熱性グリース、放熱性塗料組成物等を得ることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】実施例1によって得られた本発明の酸化亜鉛粒子の走査型電子顕微鏡写真である。

【図2】実施例1によって得られた本発明の酸化亜鉛粒子の図1とは異なる倍率による走査型電子顕微鏡写真である。

【図3】実施例2によって得られた本発明の酸化亜鉛粒子の走査型電子顕微鏡写真である。

【図4】実施例3によって得られた本発明の酸化亜鉛粒子の走査型電子顕微鏡写真である。

【図5】実施例4によって得られた本発明の酸化亜鉛粒子の走査型電子顕微鏡写真である。

【図6】実施例5によって得られた本発明の酸化亜鉛粒子の走査型電子顕微鏡写真である。

【図7】実施例6によって得られた本発明の酸化亜鉛粒子の走査型電子顕微鏡写真である。

【図8】実施例7によって得られた本発明の酸化亜鉛粒子の走査型電子顕微鏡写真である。

10

20

30

40

50

【図 9】実施例 8 によって得られた本発明の酸化亜鉛粒子の走査型電子顕微鏡写真である。

【図 10】実施例 9 によって得られた本発明の酸化亜鉛粒子の走査型電子顕微鏡写真である。

【図 11】実施例 10 によって得られた本発明の酸化亜鉛粒子の走査型電子顕微鏡写真である。

【図 12】実施例 10 によって得られた本発明の酸化亜鉛粒子の図 11 とは異なる倍率による走査型電子顕微鏡写真である。

【図 13】実施例 11 によって得られた本発明の酸化亜鉛粒子の走査型電子顕微鏡写真である。

10

【図 14】実施例 12 によって得られた本発明の酸化亜鉛粒子の走査型電子顕微鏡写真である。

【図 15】実施例 12 によって得られた本発明の酸化亜鉛粒子の図 14 とは異なる倍率による走査型電子顕微鏡写真である。

【図 16】実施例 13 によって得られた本発明の酸化亜鉛粒子の走査型電子顕微鏡写真である。

【図 17】実施例 14 によって得られた本発明の酸化亜鉛粒子の走査型電子顕微鏡写真である。

【図 18】実施例 15 によって得られた本発明の酸化亜鉛粒子の走査型電子顕微鏡写真である。

20

【図 19】実施例 16 によって得られた本発明の酸化亜鉛粒子の走査型電子顕微鏡写真である。

【図 20】実施例 17 によって得られた本発明の酸化亜鉛粒子の走査型電子顕微鏡写真である。

【図 21】実施例 18 によって得られた本発明の酸化亜鉛粒子の走査型電子顕微鏡写真である。

【図 22】比較例 2 の酸化亜鉛粒子の走査型電子顕微鏡写真である。

【図 23】比較例 3 によって得られた酸化亜鉛粒子の走査型電子顕微鏡写真である。

【図 24】比較例 4 によって得られた酸化亜鉛粒子の走査型電子顕微鏡写真である。

【図 25】比較例 5 によって得られた酸化亜鉛粒子の走査型電子顕微鏡写真である。

30

【図 26】比較例 6 によって得られた酸化亜鉛粒子の走査型電子顕微鏡写真である。

【図 27】比較例 7 のアルミナの走査型電子顕微鏡写真である。

【図 28】比較例 8 のアルミナの走査型電子顕微鏡写真である。

【図 29】比較例 9 によって得られた酸化亜鉛粒子の走査型電子顕微鏡写真である。

【図 30】比較例 9 によって得られた酸化亜鉛粒子の図 29 とは異なる倍率による走査型電子顕微鏡写真である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下に、本発明を詳細に説明する。

本発明は、様々な放熱部材に用いることができるメジアン径 (D_{50}) が $17 \sim 10000 \mu\text{m}$ の酸化亜鉛粒子及びその製造方法に関するものである。従来の放熱性フィラー用途において、メジアン径 (D_{50}) が $17 \sim 10000 \mu\text{m}$ で、密度が 4.0 g/cm^3 以上の酸化亜鉛粒子を用いた例は無く、またそのような酸化亜鉛粒子を調製する方法も検討されていなかった。本発明は、放熱性フィラーの用途において、上述した特定のメジアン径 (D_{50}) 及び密度を有する酸化亜鉛粒子は従来の酸化亜鉛粒子よりも好適な性質を有することを見出すことによって完成されたものである。

40

【0018】

本発明の酸化亜鉛粒子は、密度 4.0 g/cm^3 以上、メジアン径 (D_{50}) が $17 \sim 10000 \mu\text{m}$ である。すなわち、従来の酸化亜鉛粒子に較べて粒子径が大きく、かつ高密度であることを特徴とするものである。このような酸化亜鉛粒子は公知ではなく、本発明

50

者らによって初めて製造されたものである。なお、本明細書においてメジアン径（D50）は、粉体をおある粒子径から2つに分けたとき、大きい側と小さい側が等量となる径をいい、レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置LA-750（堀場製作所社製）によって測定された値、もしくは目視観察による統計的手法により求められた値である。目視観察は走査型電子顕微鏡JSM-5400（日本電子社製）によって行うことができる。上記メジアン径（D50）が上記範囲内であることによって、上述した作用により放熱性フィラーとして優れた性能を有する。

【0019】

上記メジアン径の下限は、17 μm であることが好ましく、20 μm であることがより好ましい。上記メジアン径（D50）の上限は、10000 μm であることが好ましく、1000 μm であることがより好ましく、100 μm であることが更に好ましい。

10

【0020】

本発明の酸化亜鉛粒子の密度は、ゲーリュサック型比重瓶を用いて測定することができる。上記密度の下限は、4.0 g/cm^3 であることがより好ましく、4.5 g/cm^3 以上であることが更に好ましい。上記範囲で示されるような高密度の酸化亜鉛粒子は、粒子中に中空部が少ない緻密な粒子であることから、熱伝導が生じやすく、放熱性フィラーとして特に優れた性能を有する。密度が4.0 g/cm^3 未満であると、本発明で必要とされる十分な放熱性能を得ることができない。

【0021】

本発明の酸化亜鉛粒子は、JIS K 5101-12-1 顔料試験方法 - 見掛け密度又は見掛け比容（静置法）に従って行った見掛け密度が2.50 g/ml 以上であることが好ましい。このような見掛け密度は、粒子が緻密化しており、高密度であり、かつ形状が整っていて均一であることの指標となる値である。このような見掛け密度が高い酸化亜鉛粒子は、粒子自体が高密度であることから放熱性能に優れており、更に球状で均一性が高い形状の粒子であることから、樹脂への充填率を高くすることができる、という利点を有する。

20

【0022】

本発明の酸化亜鉛粒子は、JIS R 1639-2に従い測定を行ったタップかさ密度が3.10 g/cm^3 以上であることが好ましい。このようなタップかさ密度が高い酸化亜鉛粒子は、粒子自体が高密度であることから放熱性能に優れており、更に球状で均一性が高い形状の粒子であることから、樹脂への充填率を高くすることができる、という利点を有する。

30

【0023】

本発明の酸化亜鉛粒子は、球状粒子であることが好ましい。球状粒子であると、最密充填することができるため、放熱性フィラーの割合を高くすることができる。これによって、より高い放熱性能を付与することができる点で好ましい。粒子の形状は走査型電子顕微鏡JSM-5400（日本電子社製）によって観察することができる。上記酸化亜鉛粒子は、アスペクト比が1.0~1.5であることが好ましい。放熱性フィラーに使用する場合、アスペクト比は1.0に近い程、フィラーの配向性が無くなりどの方向から加圧成型してもフィラーが均一に充填された樹脂成型体を得ることができる。上記アスペクト比は、1.10以下であることがより好ましい。

40

【0024】

本発明の酸化亜鉛粒子は、粒子中の90%以上の粒子がアスペクト比1.10以下であることが好ましい。すなわち、アスペクト比が高く、球形度が低い粒子が混在していると、フィラーとして使用した際の充填率が低くなりやすい。したがって、真球形状の粒子が高い割合で存在していることが好ましい。なお、粒子中の90%以上の粒子がアスペクト比1.10以下であるとは、電子顕微鏡写真において視野中に存在しているすべての粒子のアスペクト比を測定し、このような操作によって合計250個の粒子についてアスペクト比を測定した場合に、90%以上の粒子がアスペクト比1.10以下となることをいう。

【0025】

50

本発明の酸化亜鉛粒子は、酸化亜鉛の含有量が酸化物換算で85.0重量%以上であることが好ましい。すなわち、亜鉛以外の金属元素等を含むものであってもよいが、その場合は亜鉛以外の元素は酸化亜鉛粒子の重量に対して酸化物換算で15.0重量%未満であることが好ましい。酸化亜鉛の含有量が高い酸化亜鉛粒子は、熱伝導が生じやすく、放熱性フィラーとして優れた性能を有するという点で好ましい。

【0026】

本発明の酸化亜鉛粒子は、酸化亜鉛の含有量が85.0重量%以上で、その他の金属としてMg、Ca、Ni、Co、Li、Na、K及びCuからなる群より選択される少なくとも一つの金属元素を酸化亜鉛粒子の重量に対して酸化物換算で15.0重量%未満の割合で含有するものであってもよい。

10

【0027】

上記金属元素を酸化亜鉛粒子の重量に対して15.0重量%未満の割合で含有する酸化亜鉛粒子は、絶縁性を高めることができる点で好ましいものである。酸化亜鉛は、導電性が高い素材である。このため、電子機器用途における放熱性フィラーとして本発明の酸化亜鉛粒子を使用した場合には、高い導電性が好ましくない場合がある。

【0028】

上記金属元素は、酸化亜鉛粒子の重量に対して酸化物換算で15.0重量%未満であることがより好ましく、2.0~5.0重量%であることが更に好ましい。また、その含有量の下限は特に限定されるものではないが、絶縁性能を十分に高いものとするには、0.1重量%以上であることが好ましい。

20

【0029】

放熱性フィラーはグリースや樹脂シートの中に充填され、その放熱特性を高める役割を持つ。しかし、これらのグリースやシートは電子機器に多く用いられるため、高絶縁性であることが望まれる。このような用途に用いられる樹脂の絶縁性は一般に高いが、内部に充填する材料の絶縁性が低いと全体の絶縁性を下げてしまうため、使用する放熱材料も高絶縁性であることが望ましい。

【0030】

例えばシートにした時の絶縁性、すなわち体積固有抵抗値が 10^{15} ・cmの樹脂に、酸化亜鉛を放熱材料として62.9体積%充填すると、そのシートの体積固有抵抗値は $10^9 \sim 10^{10}$ ・cmとなり大きく低下する。高絶縁性の材料としてはアルミナがあるが、アルミナを同様の処方で樹脂に充填した場合、シートの体積固有抵抗値は $10^{14} \sim 10^{15}$ ・cmとなり、体積固有抵抗値の大きな低下は見られないが、先に述べたとおりアルミナは硬度が高いという欠点がある。電子機器用途に使用する放熱材料としては、放熱性と絶縁性が高く、かつ硬度の低い材料が望ましい。

30

【0031】

上述したMg、Ca、Ni、Co、Li、Na、K及びCuからなる群より選択される少なくとも一つの金属元素を含有する酸化亜鉛粒子は、高純度の酸化亜鉛と比べた場合に顕著に絶縁性が高い。このため、高い絶縁性が要求されるような用途においては、上記金属元素を含有する酸化亜鉛粒子を使用することが好ましい。シートにした時の体積固有抵抗値が 10^{15} ・cmの樹脂に、上記金属元素を含有する酸化亜鉛粒子を放熱材料として62.9体積%充填すると、そのシートの体積固有抵抗値は 10^{11} ・cm以上を維持することができるものであることが好ましい。

40

【0032】

上記Mg、Ca、Ni、Co、Li、Na、K及びCuからなる群より選択される少なくとも一つの金属元素は、酸化亜鉛粒子の重量に対して酸化物換算で15.0重量%以上含有した場合には、放熱性が低下するという点から好ましいものではない。

【0033】

また、上述した金属元素を含有した場合は、高い絶縁性を得ることができるが、その他の金属元素を含有した場合には絶縁性の向上効果が得られない場合がある。よって、本発明においては上述した特定の金属元素を含有させることが好ましい。したがって、絶縁性と

50

いう観点ではむしろ好ましくない金属元素であるアルミニウム等は、積極的に添加せず、実質的にアルミニウムを含有しないものとするのが好ましく、より具体的にはその含有量は、酸化亜鉛粒子の重量に対して Al^{3+} として 0.0001 重量% 以下であることが好ましい。

【0034】

通常、放熱材料は放熱性能を高めるために、大、中、小の粒子を組合せることが行われる。本発明の酸化亜鉛粒子は、 D_{90}/D_{10} が 3.0 以下であることが好ましい。すなわち、 D_{90} と D_{10} との比が小さい（すなわち、粒子径が極端に大きい粗大粒子の数が少ない）ことが好ましい。このように粗大粒子の数を減らすことにより粒度分布をシャープなものとすることによって、任意のサイズの粒子を任意に混合でき、より最密充填できる放熱性フィラーを生産できる点で好ましい。

10

【0035】

なお、 D_{10} 、 D_{90} はそれぞれ、粒子径の分布を測定することによって得られる値である。 D_{10} とは体積基準での 10% 積算粒径、 D_{90} とは体積基準での 90% 積算粒径であることを意味する。これらの値は、上記メジアン径 (D_{50}) と同様の方法によって測定された値である。

【0036】

上述したような本発明の酸化亜鉛粒子は、その製造方法を特に限定するものではないが、例えば、以下のような方法で製造することができる。以下に詳述する酸化亜鉛粒子の製造方法も本発明の一つである。

20

【0037】

上述した本発明の酸化亜鉛粒子は、亜鉛源粒子に有機酸、有機塩基、無機酸、無機塩基又はそれらの塩を混合して造粒する工程 (1)、及び、上記工程 (1) によって得られた造粒粒子を焼成する工程 (2) を有する酸化亜鉛粒子の製造方法によって得ることができる。上記酸化亜鉛粒子の製造方法によって、粒子同士の融着が殆ど無く、粒子内部まで緻密に焼結したメジアン径 (D_{50}) が $1.7 \sim 10000 \mu m$ の酸化亜鉛粒子を大量に製造することができる。また、上述した酸化亜鉛粒子の製造方法は、球状粒子である酸化亜鉛粒子の製造にも適した方法である。

【0038】

本発明の酸化亜鉛粒子の製造方法は、亜鉛源粒子に有機酸、有機塩基、無機酸、無機塩基又はそれらの塩を混合して造粒する工程 (1) を有する。上記工程 (1) は、亜鉛源粒子を水にリパルプし有機酸、有機塩基、無機酸、無機塩基又はそれらの塩を混合して造粒する工程である。

30

【0039】

本発明の酸化亜鉛粒子の製造方法においては、亜鉛源粒子を原料として使用するものである。亜鉛源粒子としては、酸化亜鉛、硝酸亜鉛、硫酸亜鉛、炭酸亜鉛、水酸化亜鉛、酢酸亜鉛等、焼成により酸化亜鉛になるものであれば特に限定されない。上記亜鉛源粒子は、酸化亜鉛が特に好ましい。上記亜鉛源粒子は、メジアン径 (D_{50}) $0.01 \sim 1.0 \mu m$ であることが好ましい。上記亜鉛源粒子のメジアン径 (D_{50}) は、レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置 LA-750 (堀場製作所社製) 又は動的光散乱型粒度分布測定装置 ELS-Z2 (大塚電子社製) によって測定した値である。

40

【0040】

原料として使用することができる酸化亜鉛としては特に限定されず、フランス法、アメリカ法等の公知の方法によって製造された酸化亜鉛を使用することができるが、特に、フランス法によって製造された酸化亜鉛を使用することが不純物が少ない点で好ましい。

【0041】

上記有機酸、有機塩基、無機酸、無機塩基としては、例えば酢酸、クエン酸、プロピオン酸、酪酸、乳酸、蔞酸、ステアリン酸、硝酸、硫酸、過酸化水素、水酸化物イオン、アンモニア、ピリジン、ピペラジン、イミダゾール等を挙げることができる。上記塩としては、例えば、アンモニウム塩、亜鉛塩、マグネシウム塩、銅塩、カルシウム塩、ニッケル塩

50

、コバルト塩、ナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、アミン塩、セシウム塩等を挙げることができる。より具体的には、ポリカルボン酸アンモニウム、酢酸亜鉛、酢酸マグネシウム、酢酸銅、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸リチウム、ステアリン酸リチウム、硝酸亜鉛、硝酸リチウム、硝酸マグネシウム、硝酸銅、酢酸カルシウム、酢酸ニッケル、酢酸コバルト、硫酸亜鉛、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム等を使用することができる。

特にナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩は焼結した粒子の表面を平滑にし、粒子の形状を綺麗に整えることができる点で好ましい。

【 0 0 4 2 】

上記有機酸、有機塩基、無機酸、無機塩基又はそれらの塩の混合量は、混合する成分にもよるが、金属塩の場合、亜鉛源粒子の重量に対して酸化物換算で0.1重量%以上、15.0重量%未満であることが、焼成工程で酸化亜鉛が緻密に焼結し、かつ絶縁性が高くなる点で好ましい。

上記有機酸、有機塩基、無機酸、無機塩基又はそれらの塩として酢酸を使用する場合、酢酸の混合量は、亜鉛源粒子の重量に対して0.1～10.0重量%であることが、焼成工程で酸化亜鉛が緻密に焼結する点で好ましい。

【 0 0 4 3 】

但し、上記有機酸、有機塩基、無機酸、無機塩基又はそれらの塩において、臭化アンモニウムや塩酸といったハロゲン成分を含むものであってはならない。ハロゲン成分を含む化合物を混合した場合、球状かつメジアン径(D50)が17～10000μmの酸化亜鉛粒子を得ることは困難である。

【 0 0 4 4 】

酸化亜鉛の含有量が85.0重量%以上で、その他の金属としてMg、Ca、Ni、Co、Li、Na、K及びCuからなる群より選択される少なくとも一つの金属元素を酸化亜鉛粒子の重量に対して酸化物換算で15.0重量%未満の割合で含有する酸化亜鉛粒子は、上記有機酸、有機塩基、無機酸、無機塩基又はそれらの塩の一部又は全部を上記金属元素を含む化合物とすることによって得られる。

【 0 0 4 5 】

このような目的に使用することができる上記有機酸、有機塩基、無機酸、無機塩基又はそれらの塩としては、酢酸マグネシウム、硝酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、酢酸カルシウム、酢酸ニッケル、酢酸コバルト、酢酸銅、硝酸銅、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸リチウム、水酸化リチウム等を挙げることができる。

【 0 0 4 6 】

その他の製造方法としては、上記有機酸、有機塩基、無機酸、無機塩基又はそれらの塩と組み合わせ、Mg、Ca、Ni、Co、Li、Na、K及びCuからなる群より選択される少なくとも一つの金属元素を有する金属化合物を使用することによって、得ることもできる。このような製造方法において使用することができる金属化合物としては、例えば、Mg、Ca、Ni、Co、Li、Na、K及びCuの酸化物等を挙げることができる。

【 0 0 4 7 】

上記その他の製造方法においては、最終的に得られる酸化亜鉛粒子が酸化亜鉛粒子の重量に対し酸化物換算で上記金属元素を15.0重量%未満の割合で含有するように、上記金属元素を含む化合物を混合することが好ましい。また、上記金属元素を0.1重量%以上の割合で含有するように、上記金属元素を含む化合物を混合することがより好ましい。上記範囲内とすることで、放熱性能と高絶縁性との両方の性能を得ることができる。

【 0 0 4 8 】

上記工程(1)における造粒は、その方法を特に限定するものではないが、例えば、上記亜鉛源粒子とハロゲンを含まない有機酸、有機塩基、無機酸、無機塩基又はそれらの塩を水に分散してスラリーとして、噴霧乾燥を行う方法等を挙げることができる。また、上記亜鉛源粒子にハロゲンを含まない有機酸、有機塩基、無機酸、無機塩基又はそれらの塩の水溶液を添加し、スパルタンリユーズー、スパルタンミキサー、ヘンシェルミキサー、マ

10

20

30

40

50

ルメライザー等を用いて混合し造粒する方法等を挙げることができる。

【0049】

上記工程(1)において、スラリーとする場合は、分散剤を使用してもよい。また、有機酸塩として脂肪酸塩を使用した場合には、有機酸塩自体が分散剤としての機能を有することから、容易にスラリーを得ることができる点で好ましい。分散剤として好適に使用することができるものとしては、特に限定されず、例えば、ポリカルボン酸アンモニウム塩(花王社製 ポイズ532A)等を挙げることができる。

【0050】

スラリーの調製方法は特に限定されず、例えば、上記成分を水に添加し、18~30で10~30分間、分散させることによって、亜鉛源粒子の濃度100~1500g/lの均一なスラリーとすることができる。

10

【0051】

上記噴霧乾燥の方法としては特に限定されず、例えば、上記スラリーを好ましくは150~300程度の気流中に、2流体ノズル又は回転ディスク等により噴霧し、20~100 μ m程度の造粒粒子を作る方法が挙げられる。この際、スラリーの粘度が50~3500cpsとなるようにスラリーの濃度を制御することが好ましい。スラリーの粘度はB型粘度計(東京計器社製)で60rpmのシェアで測定した値である。この気流中にて乾燥された造粒粒子をサブミクロンオーダーのフィルター(バグフィルター)にて捕集する。スラリーの粘度、乾燥温度、気流速度が望ましい範囲にないと、造粒粒子は中空もしくはくぼんだ形状になってしまう。

20

【0052】

このようにして得られた粒子を焼成することによって、上記酸化亜鉛粒子を得ることができる。焼成条件は、特に限定されるものではないが、焼成温度が700~1500、焼成時間1~3時間行い、焼成は静置焼成によって行うことが好ましい。上記静置焼成は、ムライト製、ムライト・コージライト製等の匣鉢中で行うことができる。上記焼成は、1000~1200で行うことがより好ましい。上述した方法によって焼成を行うと、粒子同士の融着がほとんど無く、粒子内部まで緻密に焼結した酸化亜鉛粒子を得ることができる。

【0053】

700未満での焼成であると、粒子内部まで十分に焼結しないおそれがある点で好ましくない。1500を超えると、粒子同士の融着が進む点で好ましくない。

30

【0054】

上記方法によって製造された酸化亜鉛粒子は、その粒度分布においてシャープなものとなるが、更にシャープなものを得る必要がある場合や、低い割合で含まれている粗大粒子を除去するために、篩による分級を行うものであっても良い。篩による分級方法としては、湿式分級、乾式分級を挙げることができる。

【0055】

上記方法では、原料である亜鉛源粒子の粒子サイズを変更しても、ハロゲンを含まない有機酸、有機塩基、無機酸、無機塩基又はそれらの塩の量、分散剤の量、スラリーの濃度、焼成温度を適切に制御することにより、上記と同様の酸化亜鉛粒子を得ることができる。また、噴霧乾燥の場合、2流体ノズルについてはスラリーの供給量を、回転ディスクについてはディスクの回転数を変えることにより、粒子サイズを制御することもできる。また、焼成温度を上げることにより、焼成後の酸化亜鉛粒子の密度を上げることができる。

40

【0056】

上記製造方法によって得られた酸化亜鉛粒子は、従来の酸化亜鉛粒子に対して、

1. 粒子サイズを大きくすることができ、球状化することもできる。
2. 製造方法において炉を傷めるようなフラックスを使用する必要が無い。
3. 樹脂への大量の充填が可能。
4. 樹脂に高充填すると非常に優れた放熱性能を示す。

等の利点を有する。これは粒子径が従来の酸化亜鉛粒子に対して非常に大きく、粒子形状

50

が球状に形態制御され、かつ結晶性と密度が高いことに由来するものである。

【0057】

本発明の酸化亜鉛粒子はその用途を特に限定するものではないが、例えば、放熱性フィラーの用途において好適に使用することができる。このような放熱性フィラーも本発明の一部である。

【0058】

上記酸化亜鉛粒子を放熱性フィラーとして使用する場合、樹脂と混合した放熱性樹脂組成物として使用することができる。この場合、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。

10

【0059】

本発明の放熱性樹脂組成物は、（１）熱可塑性樹脂と上記酸化亜鉛粒子とを熔融状態で混練することによって得られた熱成型用の樹脂組成物、（２）熱硬化性樹脂と上記酸化亜鉛粒子とを混練後、加熱硬化させることによって得られた樹脂組成物、（３）樹脂溶液又は分散液中に上記酸化亜鉛粒子を分散させた塗料用の樹脂組成物であっても良い。

20

【0060】

本発明の放熱性樹脂組成物中の上記酸化亜鉛粒子の配合量は、目的とする放熱性能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。上記酸化亜鉛粒子の放熱性能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60体積%以上、より好ましくは68体積%以上の酸化亜鉛粒子を含有することが好ましい。

【0061】

本発明の放熱性樹脂組成物が熱成型用の樹脂組成物である場合、用途によって樹脂成分を自由に選択することができる。例えば、熱源と放熱板に接着し密着させる場合には、シリコン樹脂やアクリル樹脂のような接着性が高く硬度の低い樹脂を選択すれば良い。

【0062】

本発明の放熱性樹脂組成物が塗料用の樹脂組成物である場合、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。

30

【0063】

上記酸化亜鉛粒子を放熱性フィラーとして使用する場合、鉱油又は合成油を含有する基油と混合した放熱性グリースとして使用することもできる。このような放熱性グリースとして使用する場合は、合成油として、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等が使用できる。また、シリコンオイルと混合した放熱性グリースとして使用することもできる。

【0064】

本発明の酸化亜鉛粒子は、放熱性フィラーとして使用する場合、その他の成分を併用して使用することもできる。併用して使用することができるその他の成分としては、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、金属シリコン、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。

40

【0065】

本発明の酸化亜鉛粒子は、よりメジアン径（D50）が小さい酸化亜鉛粒子及び他の放熱性フィラーと組合わせて使用することで、より優れた放熱性能を得ることができる。組合わせて使用するメジアン径（D50）が小さい酸化亜鉛粒子は、球状、針状、棒状、板状等の形状を有するものであることが好ましい。

50

【0066】

本発明の酸化亜鉛粒子は、上述した放熱性フィラーの他に、ゴムの加硫促進剤、塗料・インキ用顔料、フェライトやバリスタ等の電子部品、医薬品、化粧品等の分野においても使用することができる。

【0067】

また、Mg、Ca、Ni、Co、Li、Na、K及びCuからなる群より選択される少なくとも一つの金属元素を含有する酸化亜鉛粒子は、絶縁性能において優れることから、電子機器分野において使用される放熱性フィラーに特に好適に使用することができる。

【実施例】

【0068】

以下に、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

【0069】

(実施例1)

微細酸化亜鉛(堺化学工業社製 メジアン径(D50)0.2 μ m)600gを水にリバルプし、微細酸化亜鉛の重量に対し分散剤(花王社製 ポイズ532A)3.50重量%を混合し、酢酸0.61重量%を混合して濃度が600g/lとなるスラリーを調製する。次に、このスラリーをラボスプレードライヤー DCR型(坂本技研社製)で噴霧乾燥することにより造粒粒子を得る。これをムライト製、ムライト・コージライト製の匣鉢に入れ1200で3時間静置焼成した。これを冷却後、1.0リットルの水に分散後、200メッシュ

(目開き75 μ m)の篩を通過させ、通過したスラリーをろ過、乾燥することにより、粒子同士の融着が殆ど無く、粒子内部まで緻密に焼結した球状かつメジアン径(D50)が28.5 μ mの酸化亜鉛粒子を得た。得られた酸化亜鉛粒子のサイズ・形態を走査型電子顕微鏡JSM-5400(日本電子社製)で観察した。得られた電子顕微鏡写真を図1に示す。更に低倍率での電子顕微鏡写真を図2に示した。

【0070】

(実施例2~6)

添加するハロゲンを含まない有機酸、有機塩基、無機酸、無機塩基又はそれらの塩、添加量、処理条件を表1に示したものに変更した以外は実施例1と同様の方法で酸化亜鉛粒子を製造した。

【0071】

(実施例7)

微細酸化亜鉛(堺化学工業社製 メジアン径(D50)0.2 μ m)10kgをスパルタンリユーマーRMOJ-15HN(ダルトン社製)の円筒容器内部に充填し、微細酸化亜鉛の重量に対し0.61重量%の酢酸を水1.8リットルに混和した水溶液を添加しながら、チョッパー及びミキシングアームの回転数を1320rpmに設定して240秒間混合し、水溶液添加後に更に2410rpmで340秒間混合することにより造粒粒子を得る。これをムライト製、ムライト・コージライト製の匣鉢に入れ1000で3時間静置焼成した。得られた酸化亜鉛粒子のサイズ・形態を走査型電子顕微鏡JSM-5400(日本電子社製)で観察したところ、粒子内部まで緻密に焼結したメジアン径(D50)が223.7 μ mの粒子が得られていた。得られた電子顕微鏡写真を図8に示す。

【0072】

(実施例8~18)

添加するハロゲンを含まない有機酸、有機塩基、無機酸、無機塩基又はそれらの塩、添加量、処理条件を表1、2に示したものに変更した以外は実施例7と同様の方法で酸化亜鉛粒子を製造した。なお、表中には添加した金属の酸化物換算での添加量の計算値も示した。

【0073】

なお、表1~4における測定は以下に示す方法に従って行った。

(メジアン径 (D50)、D10、D90)

酸化亜鉛粒子 1.0 g を秤量し、0.025 重量%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液 100 ml に分散させ、その分散液をレーザー回折/散乱式粒度分布測定装置 LA-750 (堀場製作所社製) の 0.025 重量%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液で満たした試料バスに投入し、循環速度: 15、超音波強度: 7、超音波時間: 3 分の設定条件下で測定を行った。室温下における酸化亜鉛の屈折率が 1.9 ~ 2.0、水の屈折率が 1.3 であることから、相対屈折率は 1.5 に設定してメジアン径 (D50)、D10、D90 を求めた。

【0074】

(アスペクト比)

走査型電子顕微鏡 JSM-5400 (日本電子社製) で撮影した電子顕微鏡写真の 100 個の粒子について、粒子の中心を通る長径と短径の長さを定規で計測し、長径/短径の比を求め、その平均値をアスペクト比とした。更に、250 個の粒子について、アスペクト比を測定し、アスペクト比が 1.10 以下のものの個数の割合 (%) を算出した。

【0075】

(密度)

洗浄し、乾燥した容量: 100 ml のゲーリュサック比重瓶の重量 a (g) を 0.1 mg の桁まで量り、蒸留水を標線まで加えてその重量 b (g) を 0.1 mg の桁まで量る。次に、そのゲーリュサック比重瓶を乾燥した後、試料 5 g を入れて重量を量り、試料の重量 c (g) を算出する。蒸留水を試料が覆われるまで加えて、真空デシケーター中で蒸留水中の空気を除去する。標線まで蒸留水を加え、その重量 d (g) を 0.1 mg の桁まで量り、次式により密度を算出した。

密度 (g/cm³) = c / ((b - a) + c - (d - a))

【0076】

(見掛け密度)

JIS K 5101-12-1 顔料試験方法 - 見掛け密度又は見掛け比容 (静置法) に従って見掛け密度を測定した。

【0077】

(タップかさ密度)

JIS R 1639-2 に従ってタップかさ密度の測定を行った。

【0078】

(フィラーの充填率)

(i) EEA 樹脂 (日本ポリエチレン社製 レクスパール A1150) 及び実施例 1、7、10、12 の酸化亜鉛粒子、(ii) 比較例 1 のフィラーを混合しない EEA 樹脂、(iii) EEA 樹脂及び比較例 2、4 の酸化亜鉛粒子、(iv) EEA 樹脂及び比較例 7、8 のアルミナ (昭和電工社製) を表 4 に従って配合した。その他の実施例、比較例についても、上記と同様の方法に準じて配合した。フィラーの充填率 (体積%) は、EEA 樹脂の比重を 0.945、酸化亜鉛粒子の比重を 5.55、アルミナ粒子の比重を 3.80 と仮定して求めたものである。フィラーの重量を a (g)、フィラーの比重を A、EEA 樹脂の重量を b (g)、EEA 樹脂の比重を B としたとき、次式によりフィラーの充填率 (体積%) を算出した。

フィラーの充填率 (体積%) = (a / A) / (a / A + b / B) × 100

【0079】

(樹脂組成物のシートの作成) 表 1 ~ 4 に示すフィラーの充填率 (体積%) の割合で (i) EEA 樹脂及び実施例 1 ~ 4、6、7、10 ~ 18 の酸化亜鉛粒子、(ii) 比較例 1 のフィラーを混合しない EEA 樹脂、(iii) EEA 樹脂及び比較例 2、4、5、6 の酸化亜鉛粒子、(iv) EEA 樹脂及び比較例 7、8 のアルミナを LABO PLASTMILL (東洋精機製作所社製) でミキサーの回転数 40 rpm、150 で 10 分間加熱混練した。フィラーと樹脂の混練物を取り出し、厚み 2 mm のステンレス製鋳型版 (150 mm × 200 mm) の中央に置き、上下よりステンレス製板 (200 mm × 300 mm) で挟み、ミ

10

20

30

40

50

ニテストプレス - 10 (東洋精機製作所社製) の試料台に設置し、150 で加熱しながら 0.5 MPa で 5 分間加圧し、更に圧を 25 MPa に上げ 150 で加熱しながら 3 分間加圧した。次に、蒸気プレス (ゴンノ油圧機製作所社製) の試料台に設置し、蒸気を通気して加熱した状態で圧を 25 MPa まで上げた後、冷却水を通水して 25 MPa で 5 分間冷却することにより樹脂組成物のシートを得た。

【0080】

(体積固有抵抗値)

得られたシートを 30 に調整した恒温槽内に入れ 30 分間以上放置後、高温槽内にてシートを 70 mm の真鍮製の負電極板と、100 mm の真鍮製の正電極板で挟み、直流 500 V の電圧を印加し、1 分間充電後の体積抵抗を測定した。測定はデジタル超高抵抗 / 微小電流計 (株式会社エーディーシー社製) で行った。

10

体積固有抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}$) は、次式により求めた。

$$= d^2 / 4 t \times R u$$

t : 試験片 (シート) の厚み (cm)

d : 最も内側の電極の直径

R u : 体積抵抗 (Ω)

【0081】

(熱伝導率) 次に、シートをポンチで 55 mm の形状に切り抜き 55 mm 、厚み 2.0 mm の成型体とし、AUTO HC-110 (英弘精機社製 熱流計法) の試料台に設置し熱伝導率の測定を行った。AUTO HC-110 は、測定前に厚み 6.45 mm の Pyrex 標準板で較正する。高温ヒーターの温度を 350 、低温ヒーターの温度を 150 に設定して測定することにより、250 で熱平衡状態に達した時の熱伝導率 (W/m·K) を求めた。結果を表 1 ~ 4 に示す。

20

【0082】

(比較例 1)

フィラーを添加しない EEA 樹脂の同様の成型体について、上記実施例と同様熱伝導率を測定した。結果を表 3、4 に示す。

【0083】

(比較例 2)

微細酸化亜鉛 (堺化学工業社製 メジアン径 (D50) 0.2 μm) について、上記実施例と同様熱伝導率を測定した。結果を表 3、4 に示す。

30

【0084】

(比較例 3)

微細酸化亜鉛 (堺化学工業社製 メジアン径 (D50) 0.2 μm) 600 g を水にリパルプし濃度が 1200 g/l となるスラリーを調製する。次に、このスラリーをラボスプレードライヤー DCR 型 (坂本技研社製) で噴霧乾燥することにより造粒粒子を得る。これをムライト製、ムライト・コージライト製等の匣鉢に入れ 1000 で 3 時間静置焼成した。これを冷却後、1.0 リットルの水に分散後、200 メッシュ (目開き 75 μm) の篩を通過させ、通過したスラリーをろ過、乾燥することにより、メジアン径 (D50) が 13.3 μm の酸化亜鉛粒子を得た。得られた酸化亜鉛粒子のサイズ・形態を走査型電子顕微鏡 JSM-5400 (日本電子社製) で観察した。得られた電子顕微鏡写真を図 23 に示す。

40

【0085】

(比較例 4)

酸化亜鉛 1 種 (堺化学工業社製 メジアン径 (D50) 0.6 μm) 1200 g と臭化アンモニウム 12 g (酸化亜鉛 1 種の重量に対し 1.00 重量%) を 30 秒間乾式混合し、混合粉をムライト製、ムライト・コージライト製等の匣鉢に入れ、1150 で 3 時間焼成した。

これを冷却後、3.5 リットルの水に分散後、200 メッシュ (目開き 75 μm) の篩を通過させ、通過したスラリーをろ過、乾燥することにより、メジアン径 (D50) が 10

50

．2 μmの擬球状の酸化亜鉛粒子を得た。得られた酸化亜鉛粒子のサイズ・形態を走査型電子顕微鏡JSM-5400（日本電子社製）で観察した。得られた電子顕微鏡写真を図24に示す。上記実施例と同様熱伝導率を測定した。結果を表3、4に示す。

【0086】

（比較例5）

微細酸化亜鉛（堺化学工業社製 メジアン径（D50）0.2 μm）600 gを水にリバルブし、微細酸化亜鉛の重量に対し分散剤（花王社製 ポイズ532A）3.50重量%を混合し、臭化アンモニウム1.00重量%を混合して濃度が840 g/lとなるスラリーを調製する。次に、このスラリーをラボスプレードライヤー DCR型（坂本技研社製）で噴霧乾燥することにより造粒粒子を得る。これをムライト製、ムライト・コージライト製の匣鉢に入れ1000 で3時間静置焼成した。これを冷却後、1.0リットルの水に分散後、200メッシュ（目開き75 μm）の篩を通過させ、通過したスラリーをろ過、乾燥することにより、メジアン径（D50）が14.4 μmの酸化亜鉛粒子を得た。得られた酸化亜鉛粒子のサイズ・形態を走査型電子顕微鏡JSM-5400（日本電子社製）で観察した。得られた電子顕微鏡写真を図25に示す。上記実施例と同様熱伝導率を測定した。結果を表3、4に示す。

【0087】

（比較例6）

微細酸化亜鉛（堺化学工業社製 メジアン径（D50）0.2 μm）600 gを水にリバルブし、微細酸化亜鉛の重量に対し分散剤（花王社製 ポイズ532A）3.50重量%を混合し、塩酸0.37重量%を混合して濃度が580 g/lとなるスラリーを調製する。次に、このスラリーをラボスプレードライヤー DCR型（坂本技研社製）で噴霧乾燥することにより造粒粒子を得る。これをムライト製、ムライト・コージライト製の匣鉢に入れ1000 で3時間静置焼成した。これを冷却後、1.0リットルの水に分散後、200メッシュ（目開き75 μm）の篩を通過させ、通過したスラリーをろ過、乾燥することにより、メジアン径（D50）が13.2 μmの酸化亜鉛粒子を得た。得られた酸化亜鉛粒子のサイズ・形態を走査型電子顕微鏡JSM-5400（日本電子社製）で観察した。得られた電子顕微鏡写真を図26に示す。上記実施例と同様熱伝導率を測定した。結果を表3、4に示す。

【0088】

（比較例7、8）

表3に記載した物性を有する放熱性材料用のアルミナ粒子について、上記実施例と同様の物性評価を行った。結果を表3、4に示す。更に、電子顕微鏡写真を図27、28に示す。

【0089】

（比較例9）

酸化亜鉛1種（堺化学工業社製 メジアン径（D50）0.6 μm）の酸化亜鉛粒子のスラリーに、ZnO93.9 mol%、Bi₂O₃0.10 mol%、Co₂O₃1.00 mol%、MnO1.00 mol%、Sb₂O₃2.00 mol%、NiO2.00 mol%、Al³⁺0.005 mol%となる割合で、これらの酸化物を添加した。このスラリーをラボスプレードライヤー DCR型（坂本技研社製）で噴霧乾燥することにより、造粒粒子を得る。得られた造粒粒子を1200 で焼成することによって、比較例9の酸化亜鉛粒子を得た。得られた粒子の電子顕微鏡写真を図29、図30に示した。比較例9の粒子について、見掛け密度を測定したところ、1.94 g/mlであり、タップかさ密度は、2.74 g/cm³であった。この結果より、高密度の粒子が得られていないことが明らかであった。また、図29、30からも、空隙が多く、形状においても真球度が低く、球状でない粒子が多数含まれる粒子であることは明らかである。また、比較例9の酸化亜鉛粒子のアスペクト比は、1.40であり、アスペクト比1.10以下の粒子の割合は、6%である。これらの評価結果を表3に記載した。

【0090】

【表 1】

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9
添加試薬(成分①/成分②)	酢酸/-	硝酸亜鉛六水和物/-	硫酸/-	クシ酸/-	過酸化水素/-	硝酸/-	酢酸/-	硝酸ガネツム六水和物/-	水酸化ナトリウム-水和物/-
成分①の添加量	酸化亜鉛に対して 0.61重量%	酸化亜鉛に対して 3.04重量%	酸化亜鉛に対して 0.97重量%	酸化亜鉛に対して 1.96重量%	酸化亜鉛に対して 0.35重量%	酸化亜鉛に対して 0.64重量%	酸化亜鉛に対して 0.61重量%	酸化亜鉛に対して 2.70重量% (酸化亜鉛に対して MgOとして0.42重 量%)	酸化亜鉛に対して 0.43重量% (酸化亜鉛に対して Li ₂ Oとして0.31重 量%)
成分②の添加量									
分散剤(ボイズ532A)の添加量	600	480	1330	790	1000	180		500	1360
スラリーの濃度 (g/l)	1200°C/3時間 3.50重量%	1200°C/3時間 3.00重量%	1000°C/3時間 3.50重量%	1000°C/3時間 3.50重量%	1000°C/3時間 3.50重量%	1000°C/3時間 3.50重量%	1000°C/3時間 3.50重量%	1200°C/3時間 3.50重量%	1000°C/3時間 3.50重量%
焼成温度/焼成時間	28.5	35.2	34.3	32.4	31.1	22.6	223.7	31.3	23.0
メジアン径D50 (μm)	17.7	21.9	21.2	20.7	18.6	14.6		18.9	13.7
D10 (μm)	47.4	57.1	56.0	51.5	51.0	36.7		49.8	38.3
D90 (μm)	2.7	2.6	2.6	2.5	2.7	2.5		2.6	2.8
D90/D10	1.02	1.05	1.08	1.08	1.07	1.05		1.06	1.10
アスペクト比	96	93	94	83	92	95	12	94	92
粒子250個中のアスペクト比 1.10以下の粒子の割合(%)	4.78	4.75	4.64	4.58	4.61	4.65	4.65	5.18	4.80
密度 (g/cm ³)	2.81	2.74	2.77	2.76	2.73	2.59	2.10	2.76	2.83
タツプかさ密度 (g/cm ³)	3.50	3.30	3.38	3.39	3.26	3.19	2.93	3.39	3.44
フィラー充填率① (体積%)	62.9	62.9	62.9	62.9	62.9	62.9	62.9	62.9	62.9
熱伝導率① (W/m・K)	3.3	3.1	3.2	3.2	3.0	3.0	4.6		
体積固有抵抗値① (Ω・cm)	1.1 × 10 ¹⁰	5.5 × 10 ⁸	2.7 × 10 ⁸	9.4 × 10 ⁸		8.3 × 10 ⁹			
フィラー充填率② (体積%)	68.8								
熱伝導率② (W/m・K)	9.5								
体積固有抵抗値② (Ω・cm)	3.8 × 10 ⁸								

【 0 0 9 1 】

10

20

30

40

【 表 2 】

実施例	10	11	12	13	14	15	16	17	18
添加試薬 (成分①/成分②)	酢酸/酢酸リチウム	酢酸/酢酸銅 (I)	酢酸マゲネシウム四水和物/酢酸マゲネシウム四水和物/酢酸マゲネシウム四水和物/酢酸ニッケル四水和物/酢酸	酢酸マゲネシウム四水和物/酢酸マゲネシウム四水和物/酢酸ニッケル四水和物/酢酸	酢酸ニッケル四水和物/酢酸	酢酸コバルト四水和物/酢酸	酢酸ナトリウム/酢酸	酢酸ナトリウム/酢酸	酢酸カリウム/酢酸
成分①の添加量	酸化亜鉛に対して0.61重量%	酸化亜鉛に対して0.61重量%	酸化亜鉛に対して26.9重量% (酸化亜鉛に対してMgOとして5.00重量%)	酸化亜鉛に対して52.7重量% (酸化亜鉛に対してMgOとして10.0重量%)	酸化亜鉛に対して0.61重量%	酸化亜鉛に対して0.61重量%	酸化亜鉛に対して0.61重量%	酸化亜鉛に対して0.84重量% (酸化亜鉛に対してNa ₂ Oとして0.64重量%)	酸化亜鉛に対して0.00重量% (酸化亜鉛に対してK ₂ Oとして0.96重量%)
成分②の添加量	酸化亜鉛に対して0.50重量% (酸化亜鉛に対してLi ₂ Oとして0.23重量%)	酸化亜鉛に対して0.50重量% (酸化亜鉛に対してCa ₂ Oとして0.58重量%)			酸化亜鉛に対して17.0重量% (酸化亜鉛に対してNiOとして5.00重量%)	酸化亜鉛に対して16.0重量% (酸化亜鉛に対してCaOとして5.00重量%)	酸化亜鉛に対して10.3重量% (酸化亜鉛に対してCoOとして3.00重量%)		
分散剤(ボイズ532A)の添加量	酸化亜鉛に対して3.50重量%	酸化亜鉛に対して3.50重量%	酸化亜鉛に対して3.50重量%	酸化亜鉛に対して3.50重量%	酸化亜鉛に対して3.50重量%	酸化亜鉛に対して3.50重量%	酸化亜鉛に対して3.50重量%	酸化亜鉛に対して3.50重量%	酸化亜鉛に対して3.50重量%
スラリーの濃度 (g/l)	500	480	590	590	330	320	340	1380	1470
焼成温度/焼成時間	1000℃/3時間	1150℃/3時間	1200℃/3時間	1200℃/3時間	1200℃/3時間	1200℃/3時間	1200℃/3時間	1000℃/3時間	1000℃/3時間
メジアン径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/D10	2.5	53.0	45.3	42.5	52.2	46.0	49.2	57.7	56.6
アスペクト比	1.01	1.03	1.04	1.05	1.05	1.03	1.04	1.05	1.06
粒子250個中のアスペクト比1.10以下の粒子の割合 (%)	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	5.01	4.89	4.84
肩掛け密度 (g/ml)	2.88	2.53	2.55	2.54	2.59	2.24	2.81	2.85	2.84
タツブかき密度 (g/cm ³)	3.32	3.24	3.43	3.20	3.41	2.81	3.56	3.43	3.51
フィラー充填率① (体積%)	62.9	62.9	63.3	62.9	62.9	62.9	62.9	62.9	62.9
熱伝導率① (W/m・K)	3.0	3.6	2.8	2.0	2.0	2.3	3.2	2.5	3.0
体積固有抵抗値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
フィラー充填率② (体積%)	68.8	68.8	69.2	68.8	68.8	68.8	68.8	68.8	68.8
熱伝導率② (W/m・K)	5.3	3.9	4.0	2.3	2.2	2.7	2.7	2.7	2.7
体積固有抵抗値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			

【 0 0 9 2 】

10

20

30

40

【表 3】

比較例	1	2	3	4	5	6	7	8	9
添加試薬(成分①/成分②)									
成分①の添加量				臭化アモニウム/酸化亜鉛に対して 1.00重量%	臭化アモニウム/酸化亜鉛に対して 1.00重量%	塩酸/酸化亜鉛に対して 0.37重量%			
成分②の添加量					酸化亜鉛に対して 3.50重量%	酸化亜鉛に対して 3.50重量%			
分散剤(ポリス532A)の添加量			1200		840	580			
スラリーの濃度 (g/l)			1000℃/3時間	1180℃/3時間	1000℃/3時間	1000℃/3時間			
焼成温度/焼成時間		0.2	13.3	10.2	14.4	13.2	28.4	33.5	
メソアン径D50 (μm)		0.1	5.1	6.1	6.6	7.0	20.2	18.1	
D10 (μm)		0.5	47.4	16.8	27.6	23.1	42.0	57.0	
D90 (μm)		4.3	9.3	2.8	4.2	3.3	2.1	3.1	
D90/D10			1.53	1.37	1.45	1.39	1.07	1.05	1.40
アスペクト比			6	3	4	8	94	82	6
粒子250個中のアスペクト比1.10以下の粒子の割合 (%)			4.80	4.83	4.81	4.80			
密度 (g/cm ³)		4.12	1.07	1.01	1.03	0.83	2.10	2.16	1.94
見掛け密度 (g/ml)		0.29	2.69	2.64	2.64	2.50	2.51	2.67	2.74
タツプかさ密度 (g/cm ³)		0	62.9	62.9	62.9	62.9	62.9	62.9	
フライアッシュ率① (体積%)		0.3	1.4	2.2	2.4	2.5	1.7	2.3	
熱伝導率① (W/m・K)		6.5 × 10 ⁵		3.5 × 10 ⁶	1.1 × 10 ¹¹	5.8 × 10 ⁶	1.6 × 10 ¹⁴	3.6 × 10 ¹⁴	
体積固有抵抗値① (Ω・cm)				66.7			68.8	68.8	
フライアッシュ率② (体積%)				2.7			1.1	2.4	
熱伝導率② (W/m・K)				1.3 × 10 ⁶			4.2 × 10 ¹⁴	1.8 × 10 ¹⁵	
体積固有抵抗値② (Ω・cm)									

【 0 0 9 3 】

10

20

30

40

【表 4】

	比較例 1	実施例 1	実施例 7	実施例 10	実施例 10	実施例 12	実施例 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
実施例1の酸化亜鉛粒子		168.0	218.4										
実施例7の酸化亜鉛粒子			168.0										
実施例10の酸化亜鉛粒子				168.0	218.4								
実施例12の酸化亜鉛粒子					168.0	218.4							
比較例2の酸化亜鉛粒子							168.0						
比較例4の酸化亜鉛粒子								168.0	198.8		115.0	149.6	
比較例7のアルミナ													115.0
比較例8のアルミナ													149.6
ファイラーの充填率 (体積%)	0.0	62.9	68.8	62.9	62.9	63.3	69.2	62.9	62.9	62.9	62.9	68.8	68.8
熱伝導率 (W/m·K)	0.3	3.3	9.5	4.6	3.0	2.8	4.0	2.2	2.2	1.7	1.1	2.3	2.4
体積固有抵抗値 (Ω·cm)	6.5×10^{15}	1.1×10^{10}	3.8×10^9	2.9×10^{11}	1.1×10^{13}	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}

【0094】

表4の実施例のように、実施例1の酸化亜鉛粒子を高い体積% (68.8体積%)で充填することにより熱伝導率: 9.5 (W/m·K)と飛躍的に向上した。これは実施例1の酸化亜鉛粒子が球状で高密度であり、かつメジアン径(D50)が28.5 μmの大粒子であることに由来するものである。よって、例えば比較例4のようなメジアン径(D50)が10.2 μmの酸化亜鉛粒子では、実施例1の酸化亜鉛粒子と較べると粒子サイズが小さく球状でもないために充填効率が悪くなり、68.8体積%まで充填することができ

10

20

30

40

50

ず実施例 1 ほどの熱伝導率を得ることができない。

【0095】

表 4 から、本発明の放熱性フィラーは、汎用されている放熱性フィラーよりも優れた性能を有するものであることが明らかである。また、低充填、高充填のいずれにおいても放熱性能の付与が可能であることが明らかである。

【0096】

表 2、及び表 4 から、有機酸、有機塩基、無機酸、無機塩基又はそれらの塩として、リチウム、ナトリウム、カリウム、銅、マグネシウム、カルシウム、ニッケル、コバルトの塩を使用すると、粒子径や放熱性において好適な物性を維持したままで絶縁性を大幅に改善することができることが明らかである。

【産業上の利用可能性】

【0097】

本発明の酸化亜鉛粒子は、放熱性フィラーとして好適に使用することができ、その他にはゴムの加硫促進剤、塗料・インキ用顔料、フェライトやバリスタ等の電子部品、医薬品、化粧品等の用途においても使用することができる。

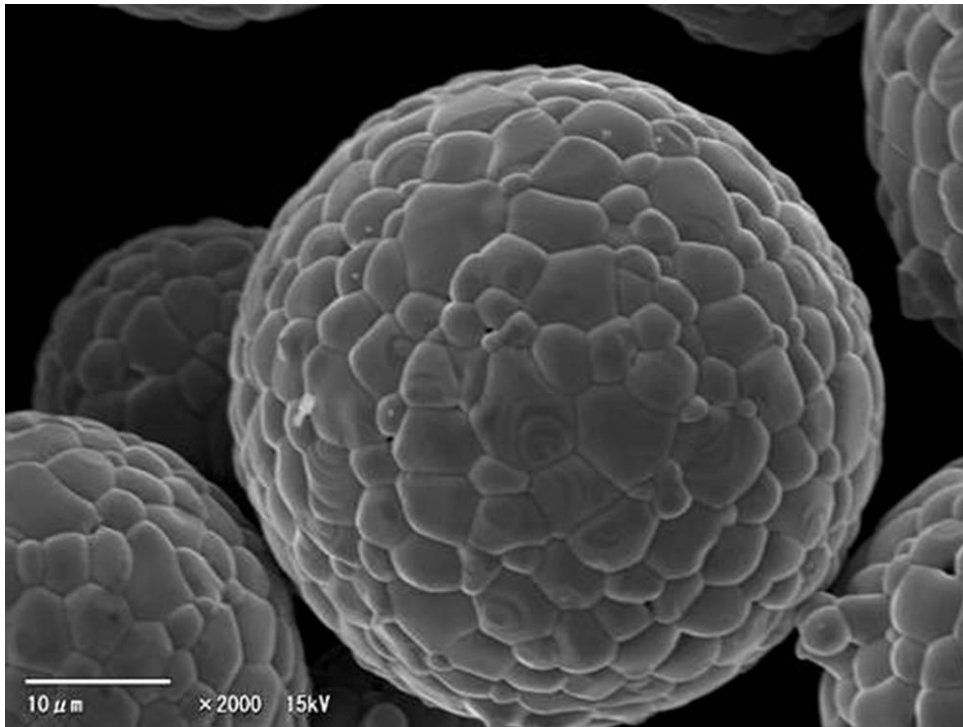
【0098】

更に、ハロゲンを含まない有機酸、有機塩基、無機酸、無機塩基又はそれらの塩として、リチウム、ナトリウム、カリウム、銅、マグネシウム、カルシウム、ニッケル、コバルトの塩を使用したものは、絶縁性においても優れた性能を有することから、電子機器用途において特に好適に使用することができる。特に、電子機器用の放熱性フィラーとして好適に使用することができる。

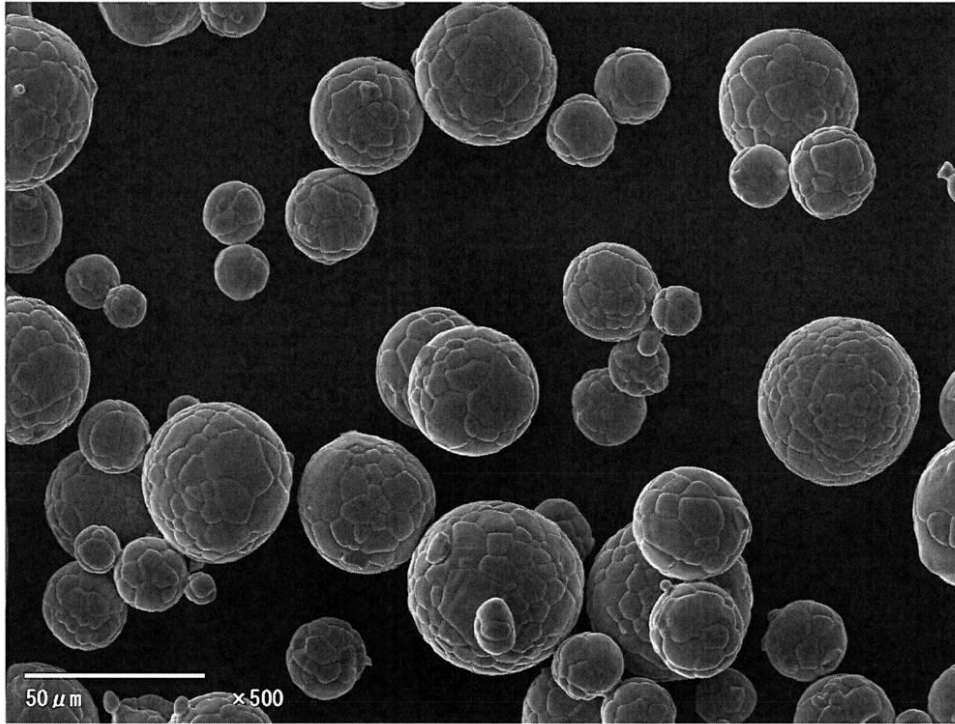
10

20

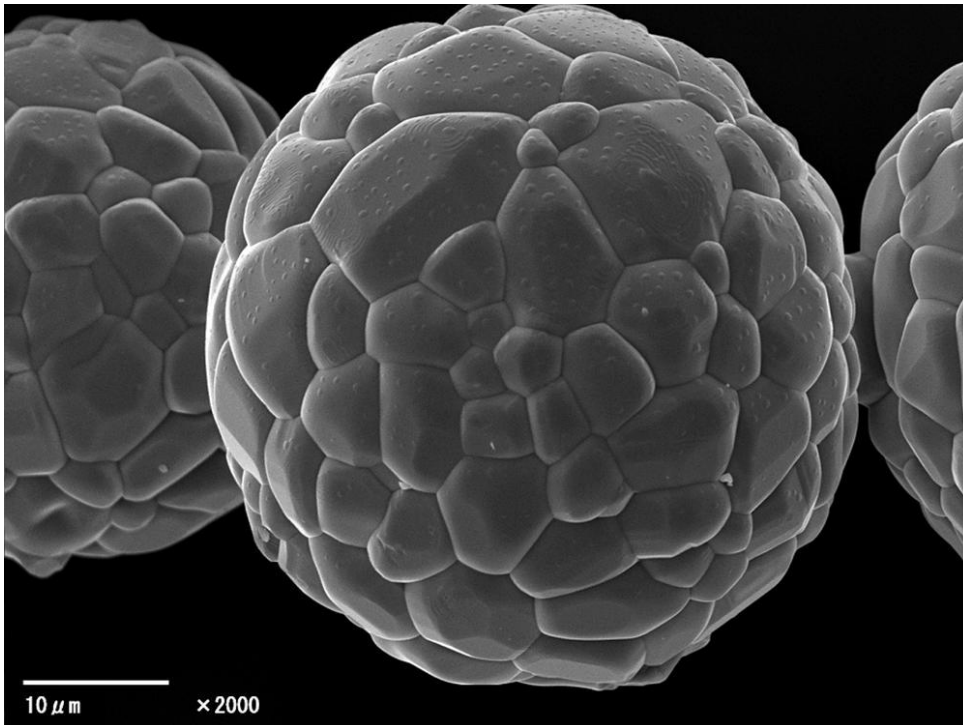
【図 1】



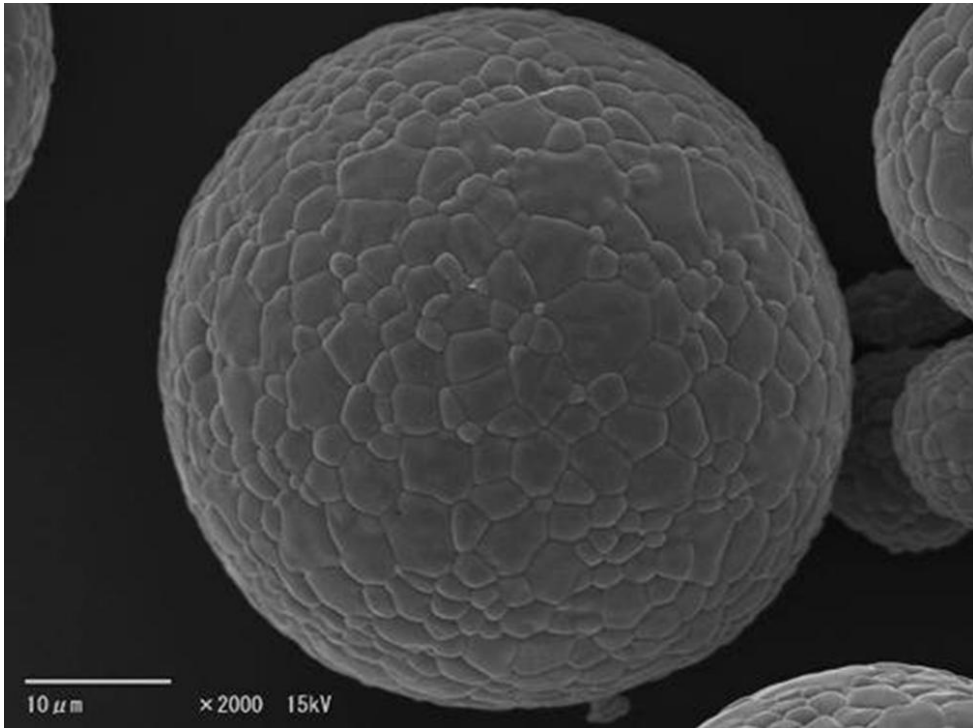
【 図 2 】



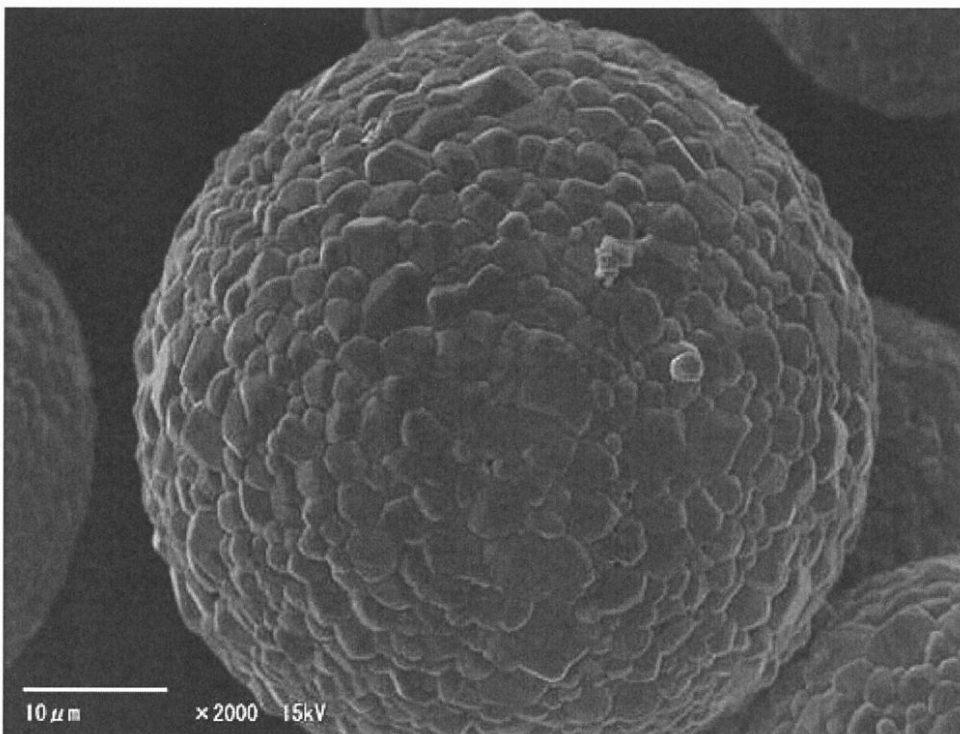
【 図 3 】



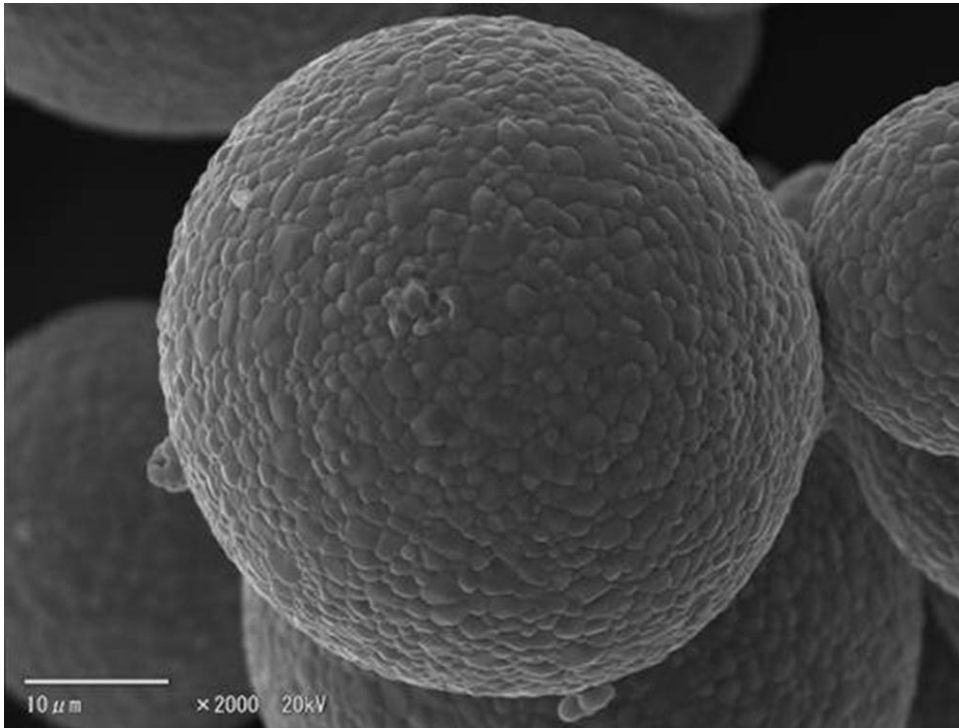
【 図 4 】



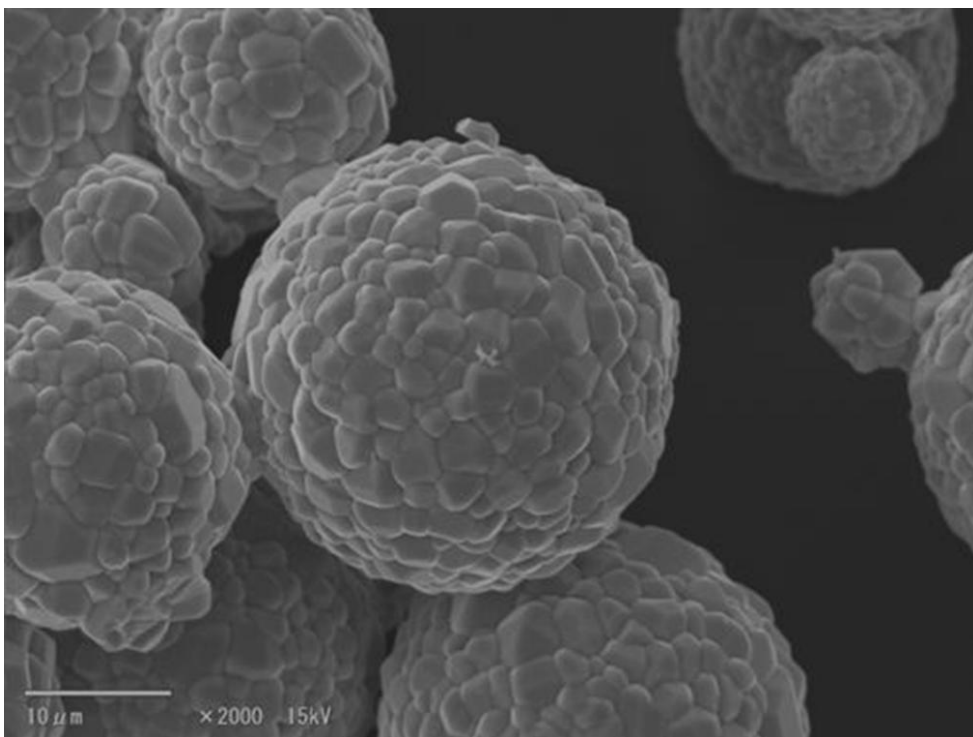
【 図 5 】



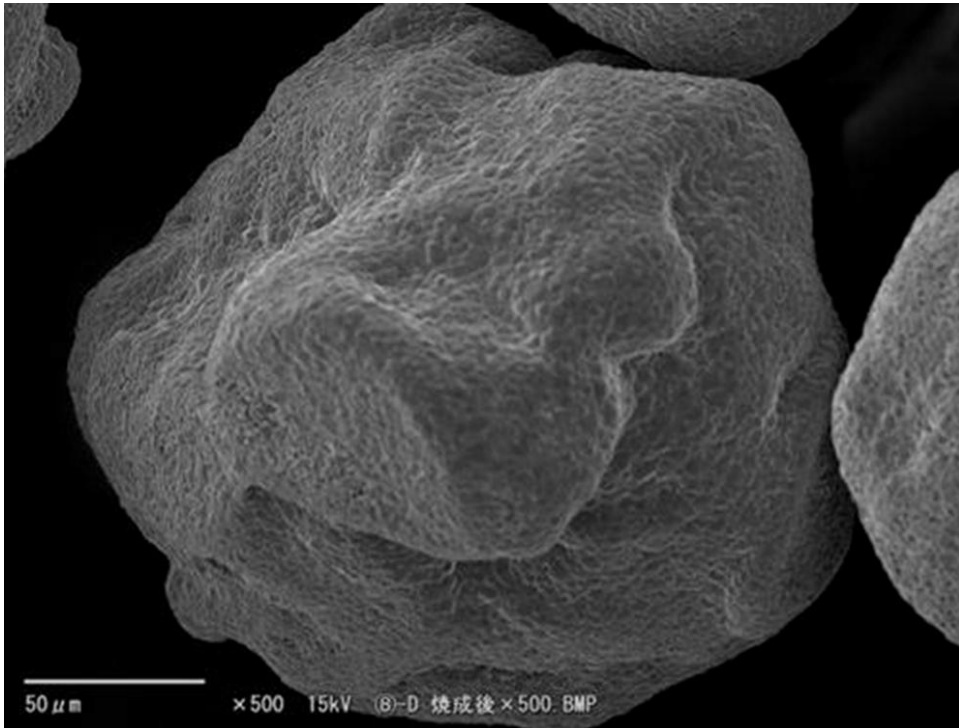
【 図 6 】



【 図 7 】




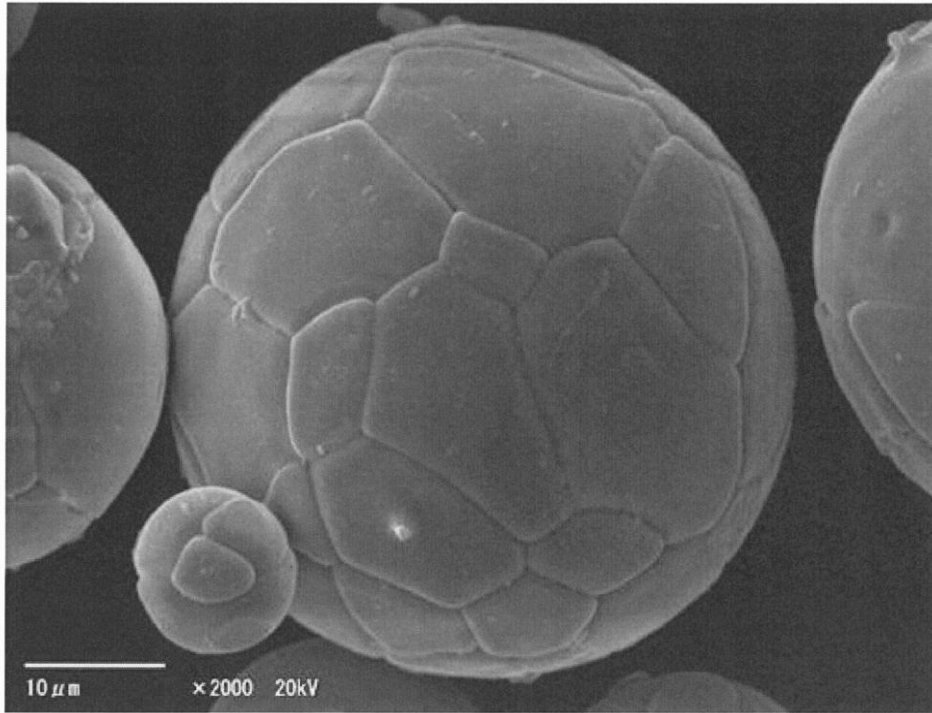
【 図 8 】




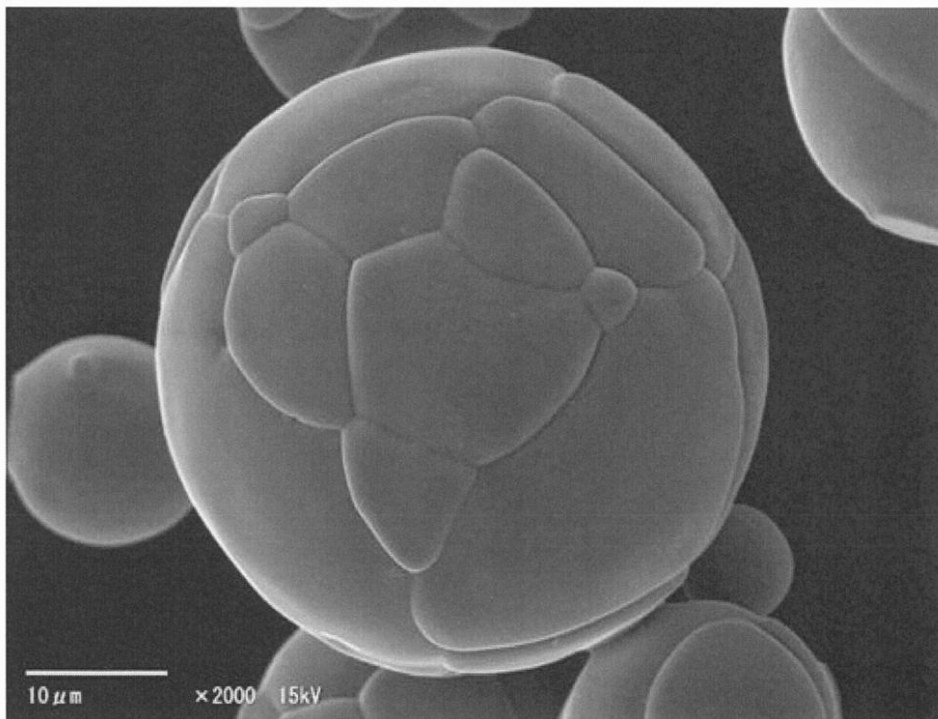
【 図 9 】



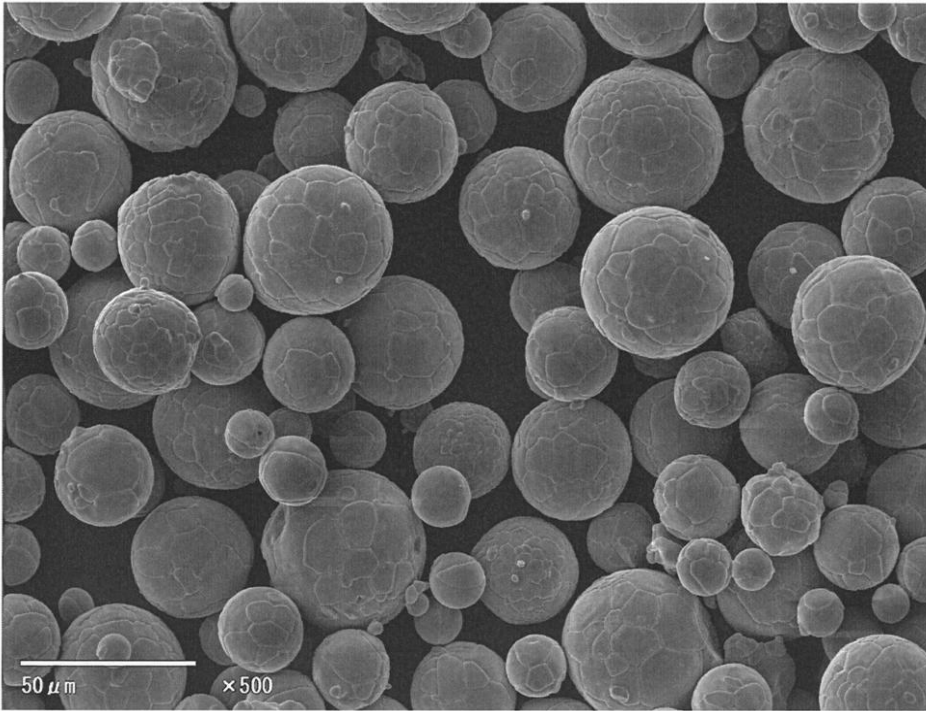
【 1 0】



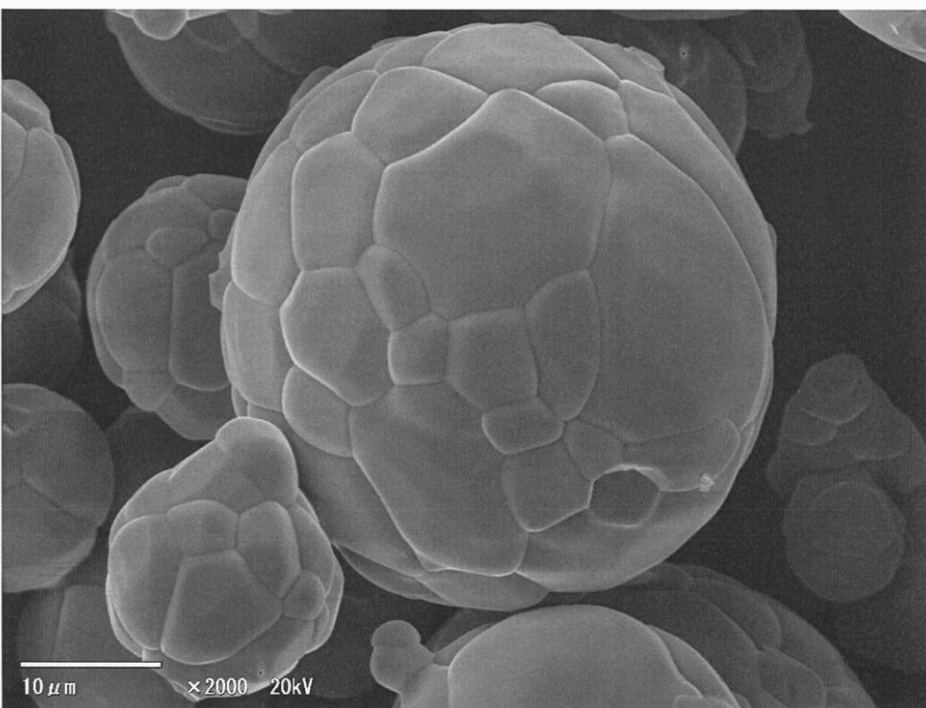
【 1 1】



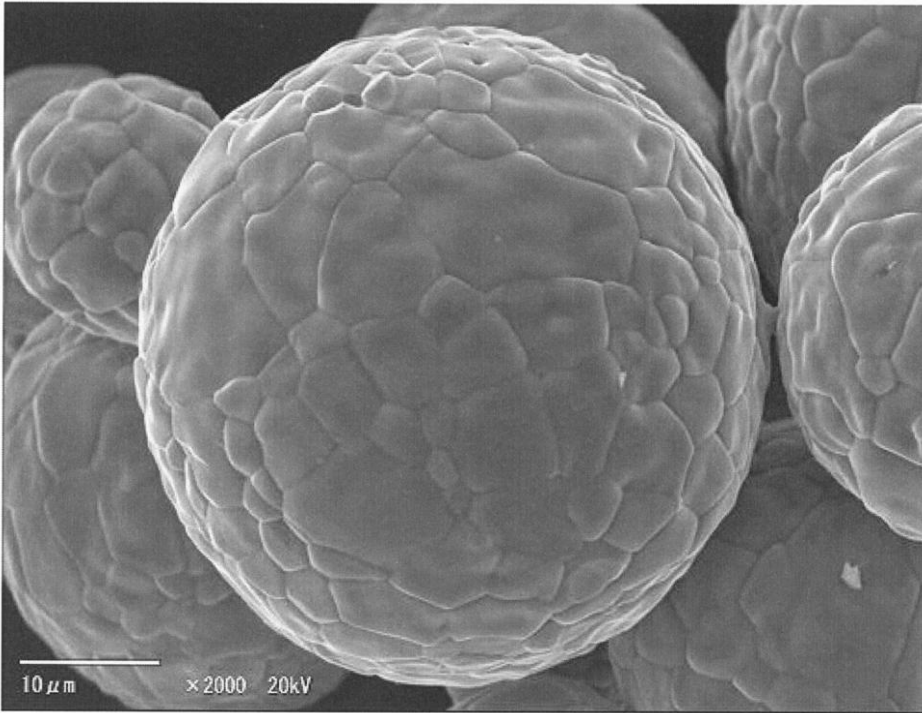
【 図 1 2 】



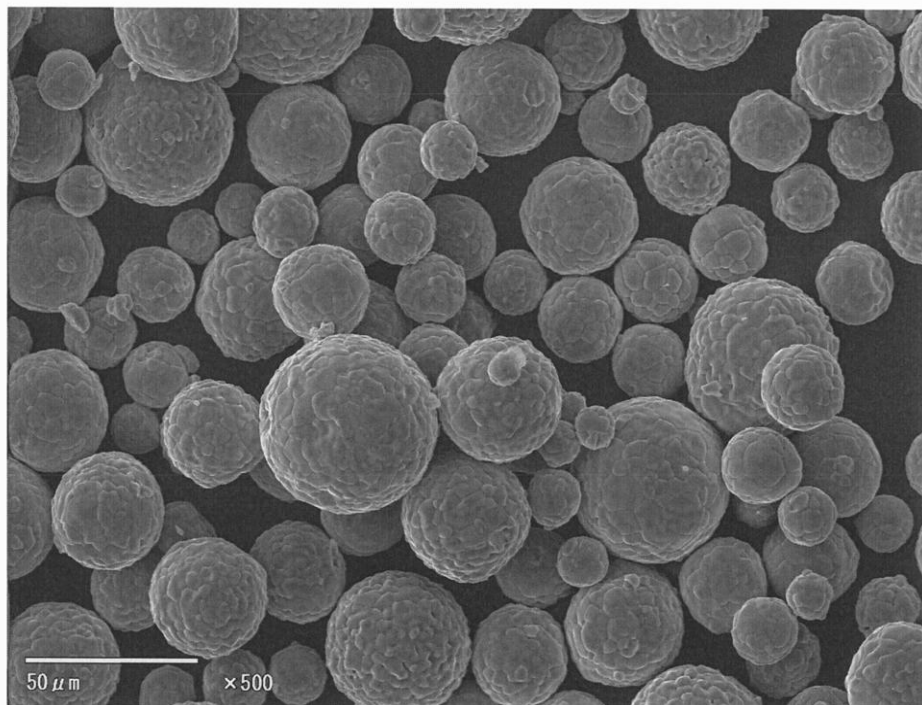
【 図 1 3 】




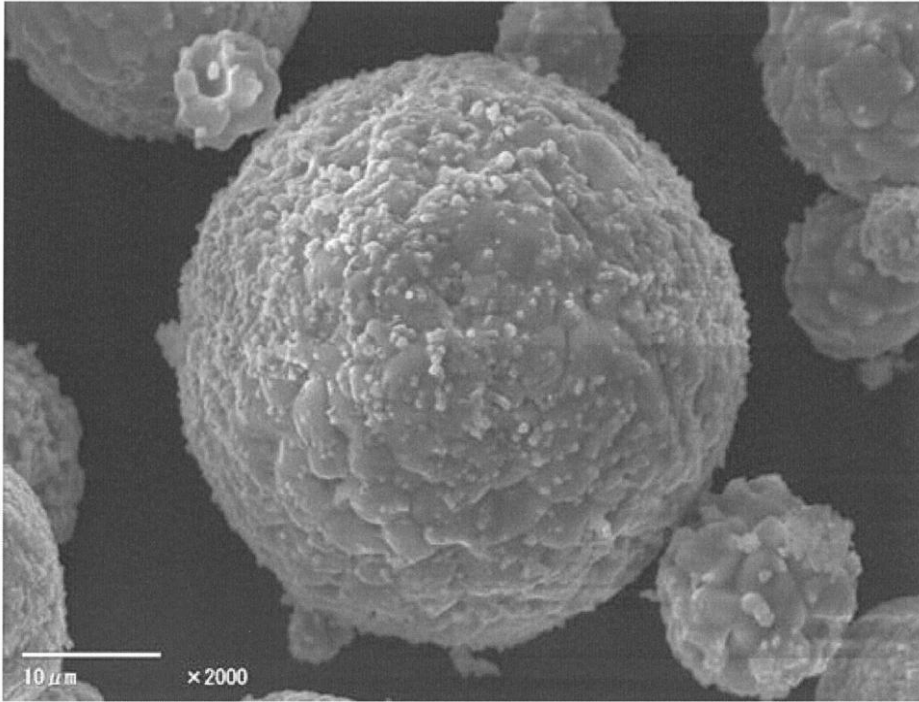
【 図 1 4 】




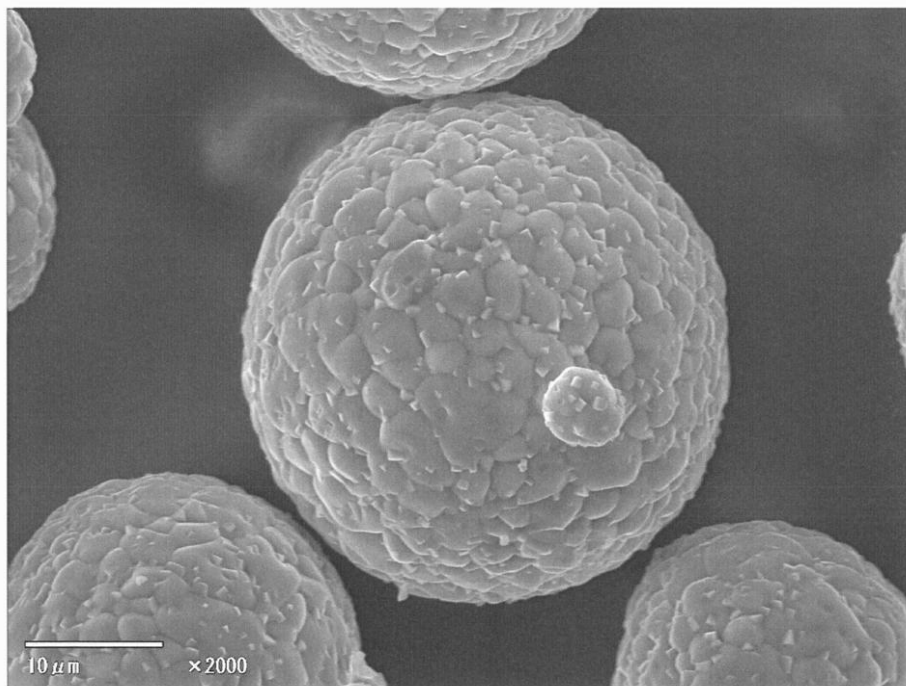
【 図 1 5 】




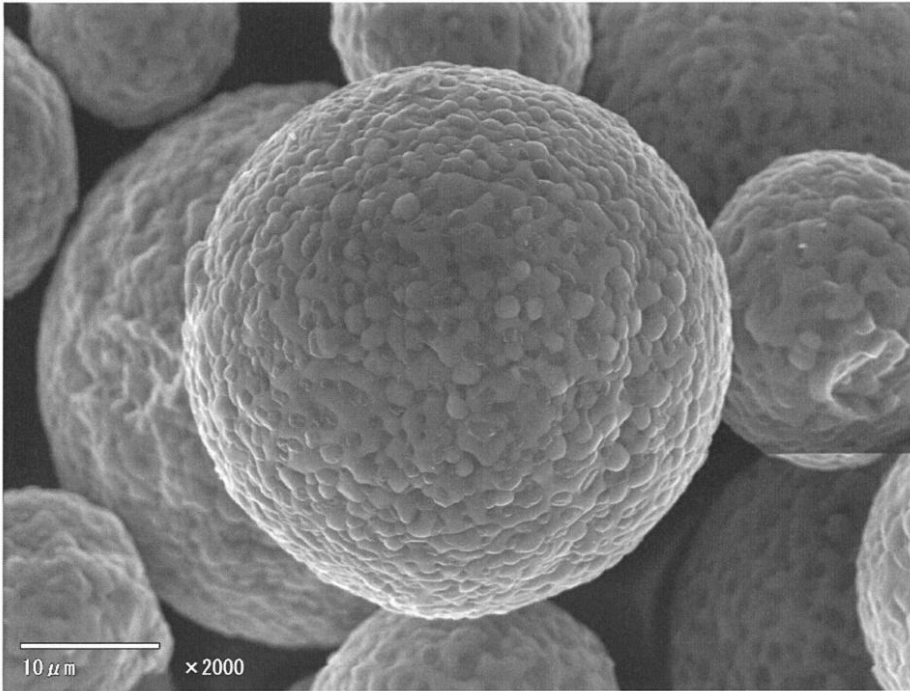
【 16】




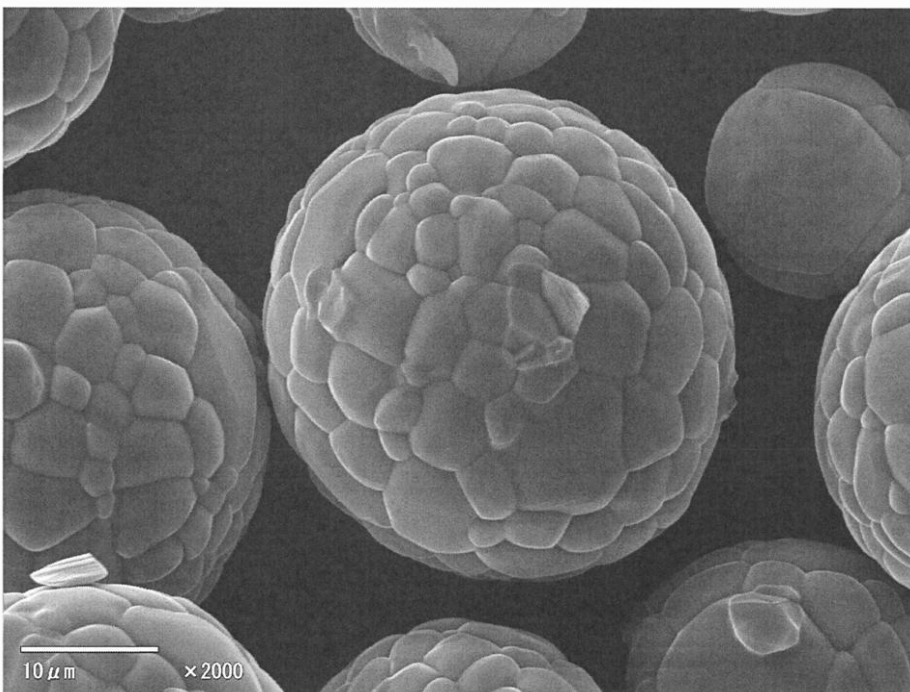
【 17】



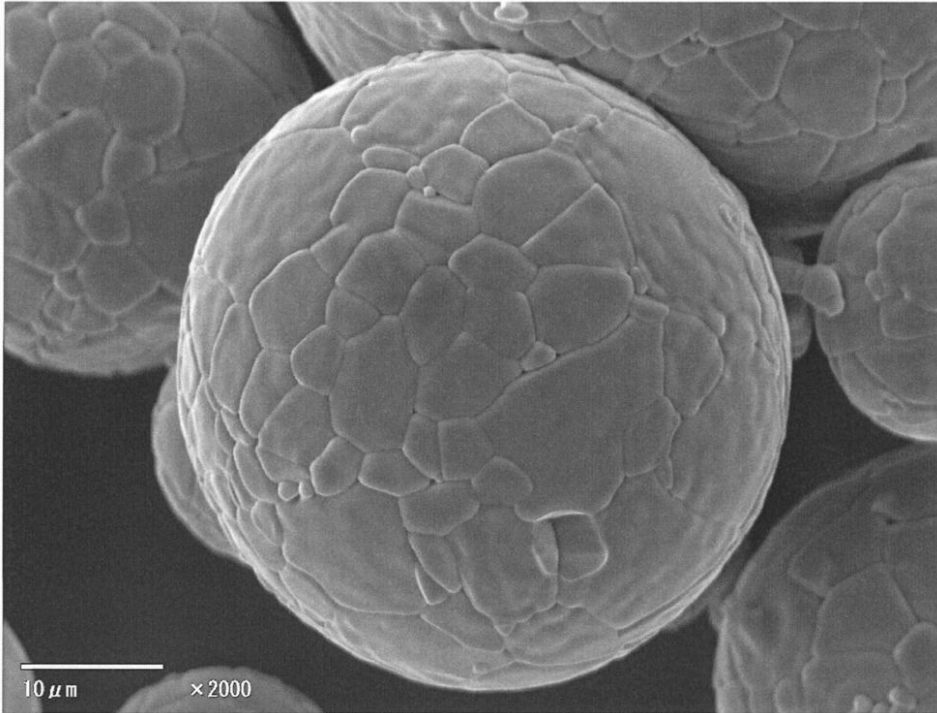
【 18】



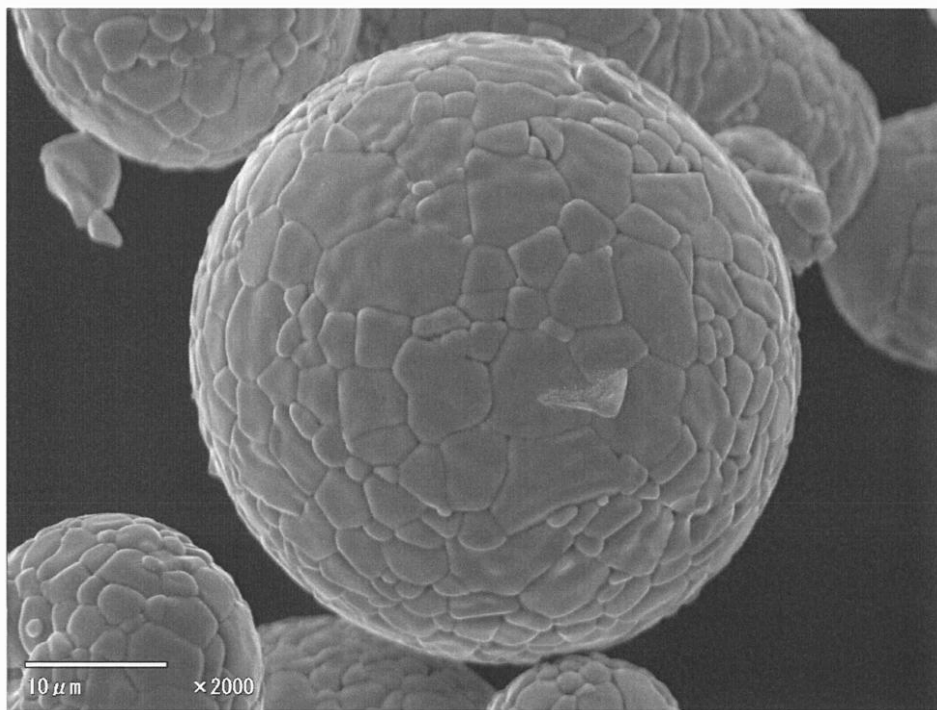
【 19】



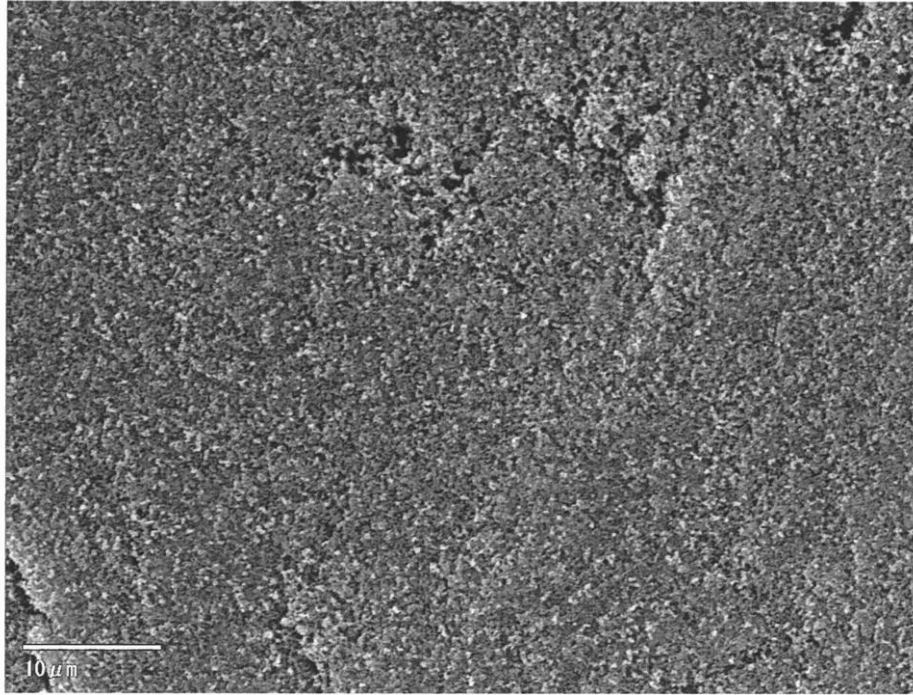
【 図 2 0 】



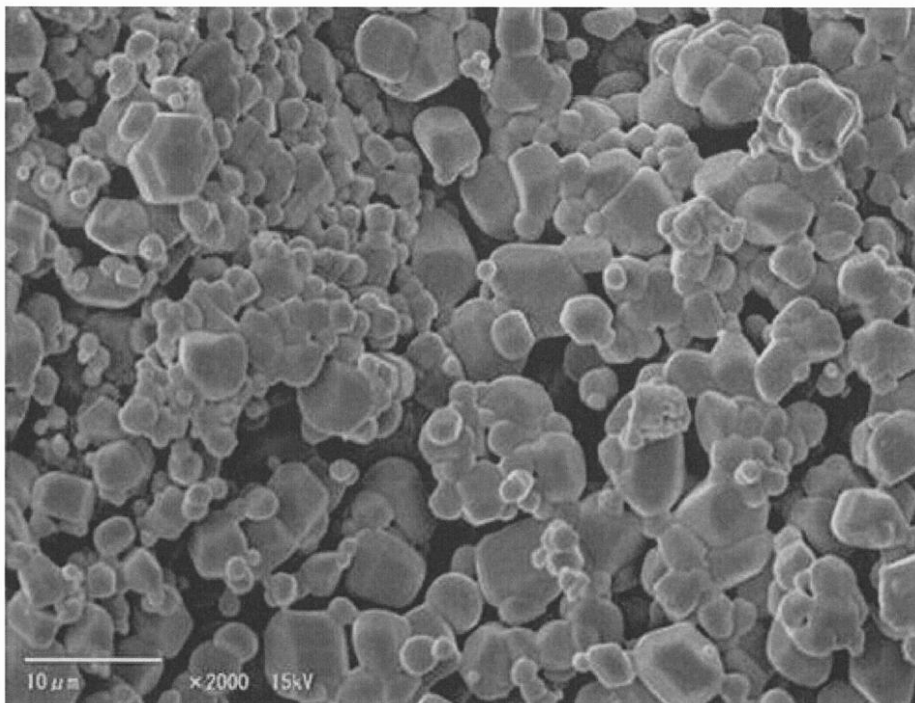
【 図 2 1 】



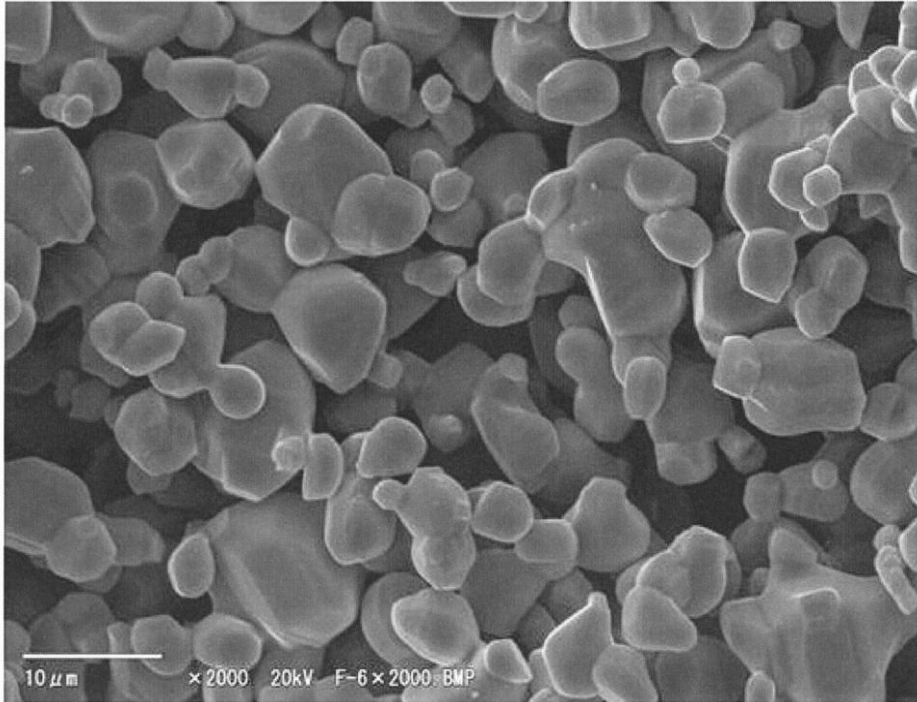
【 図 2 2 】



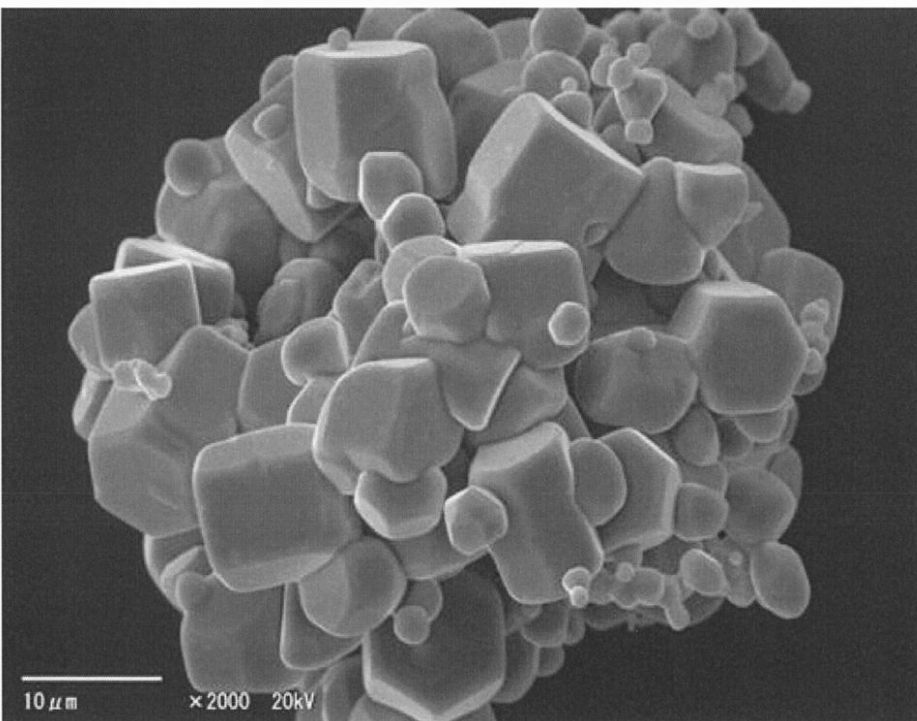
【 図 2 3 】



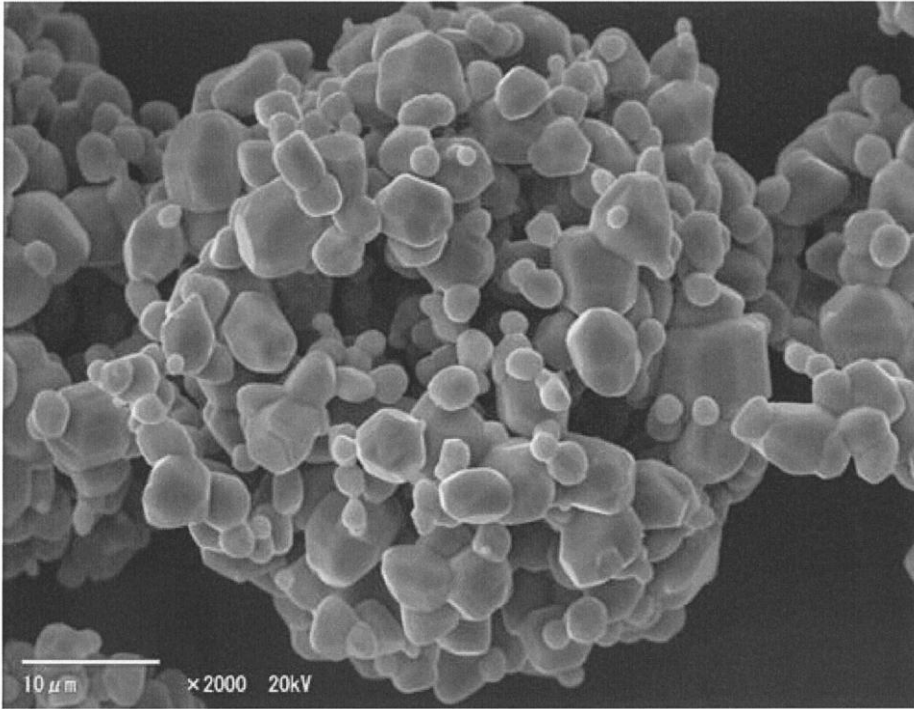
【 図 2 4 】



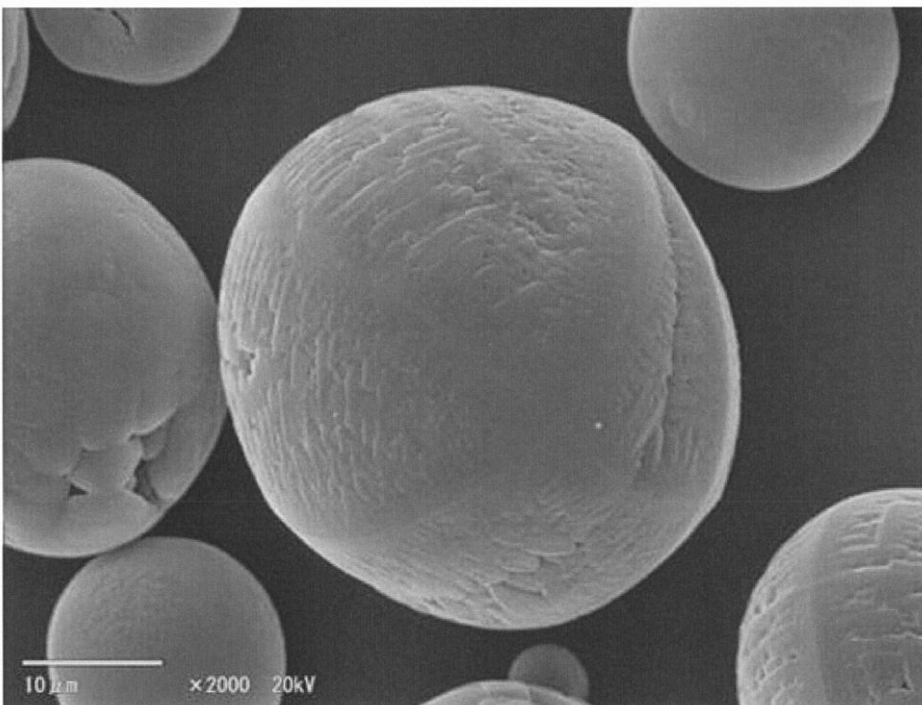
【 図 2 5 】



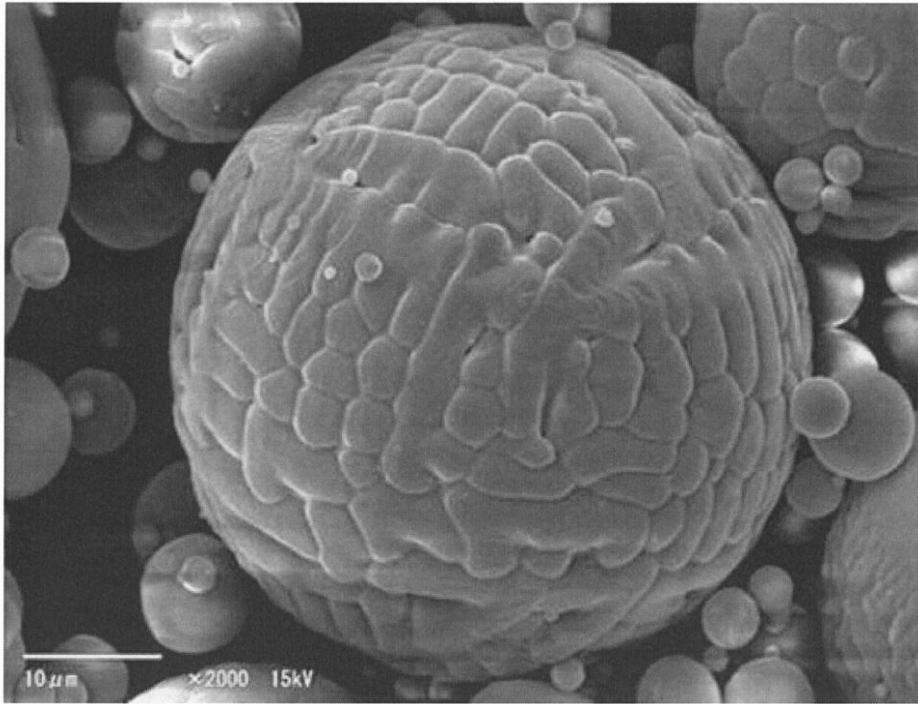
【 図 2 6 】



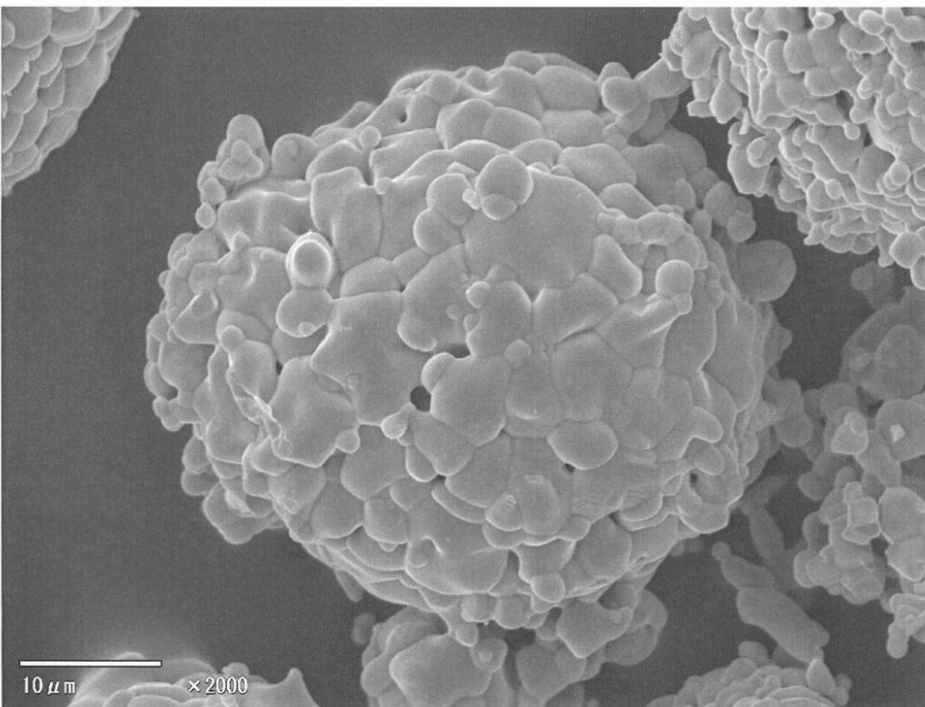
【 図 2 7 】



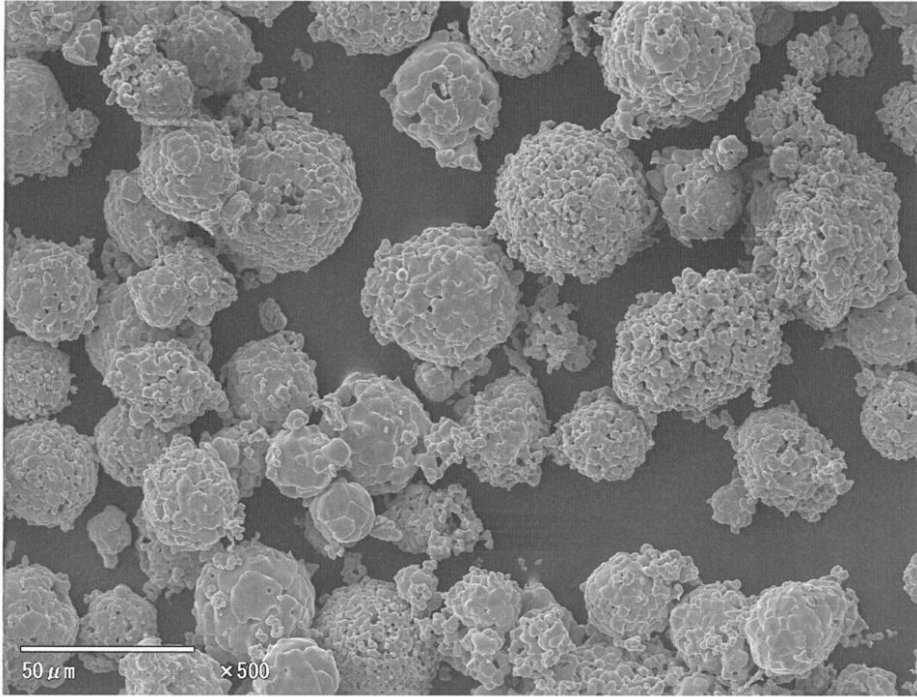
【 図 28 】



【 図 29 】



【図30】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 9 C 3/08 (2006.01)		C 0 9 C 3/06	
C 0 9 D 5/00 (2006.01)		C 0 9 C 3/08	
C 0 9 D 7/12 (2006.01)		C 0 9 D 5/00	Z
C 0 9 D 201/00 (2006.01)		C 0 9 D 7/12	
C 0 9 K 5/08 (2006.01)		C 0 9 D 201/00	
		C 0 9 K 5/00	E

早期審査対象出願

(72)発明者 橋本 充央
 福島県いわき市泉町下川字田宿110 堺化学工業株式会社内

審査官 壺内 信吾

(56)参考文献 国際公開第2008/120444(WO, A1)
 特開平11-049516(JP, A)
 特開2008-254990(JP, A)
 特開2009-029690(JP, A)
 特開2004-142999(JP, A)
 特開平09-501139(JP, A)
 特開2009-249226(JP, A)
 特開2010-208881(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01G1/00-23/08
 C08K3/00-13/08
 C08L1/00-101/14
 C09K5/00-5/06
 C09C1/00-3/12
 C09D15/00-17/00
 C09D1/00-10/00, 101/00-201/10