

(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
2012 年 11 月 1 日(01.11.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/147886 A1

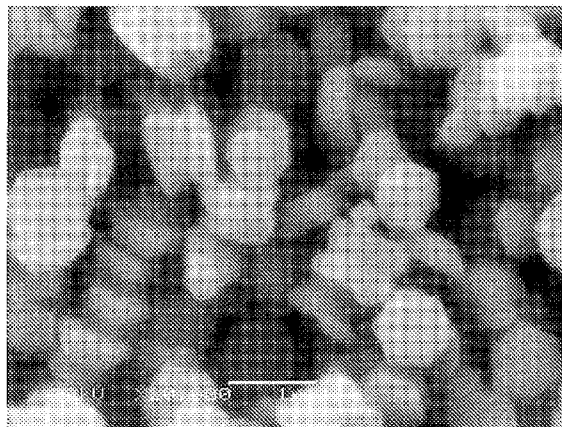
- (51) 国際特許分類:
C01G 9/02 (2006.01) *C08L 101/00* (2006.01)
A61K 8/27 (2006.01) *C09D 5/00* (2006.01)
A61Q 1/00 (2006.01) *C09D 7/12* (2006.01)
A61Q 17/04 (2006.01) *C09D 201/00* (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/061280
- (22) 国際出願日: 2012 年 4 月 26 日(26.04.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-101021 2011 年 4 月 28 日(28.04.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 堺化学工業株式会社(SAKAI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5908502 大阪府堺市堺区戎島町5丁2番地 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 末田学(SUEDA, Satoru) [JP/JP]; 〒9718183 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 Fukushima (JP). 橋本充央(HASHIMOTO, Mitsuo) [JP/JP]; 〒9718183 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 Fukushima (JP). 寺部敦樹(TERABE, Atsuki) [JP/JP]; 〒9718183 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 Fukushima (JP). 渡辺伸男(WATANABE, Nobuo) [JP/JP]; 〒9718183 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 Fukushima (JP). 真柄光一郎(MAGARA, Koichiro) [JP/JP]; 〒9718183 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 Fukushima (JP).
- (74) 代理人: 八木敏安(YAGI, Toshiyasu); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目7-19 第7新大阪ビル602号 Osaka (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,

[続葉有]

(54) Title: HEXAGONAL-PLATE-SHAPED ZINC OXIDE PARTICLES, PRODUCTION METHOD THEREFOR, AND COSMETIC MATERIAL, HEAT-DISSIPATING FILLER, HEAT-DISSIPATING RESIN COMPOSITION, HEAT-DISSIPATING GREASE, AND HEAT-DISSIPATING COATING COMPOSITION HAVING SAME BLENDED THEREIN

(54) 発明の名称: 六角板状酸化亜鉛粒子、その製造方法、それを配合した化粧料、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

[図1]



(57) Abstract: [Problem] To obtain: hexagonal-plate-shaped zinc oxide particles capable of being used as a raw material for a cosmetic material, a heat-dissipating filler, etc.; a production method therefor; and a cosmetic material, a heat-dissipating filler, a heat-dissipating resin composition, a heat-dissipating grease, and a heat-dissipating coating composition having same blended therein. [Solution] Hexagonal-plate-shaped zinc oxide particles characterized by having: a primary particle diameter of at least 0.01 μm ; an aspect ratio of at least 2.5; at least 50% particles among 250 particles in a transmission electron microscopic photograph fulfilling all conditions under (1) and (2); and a hexagonal surface. (1) The particles must have a hexagonal surface. (2) $D_{\text{min}}/D_{\text{max}} \geq 0.3$ (wherein D_{max} indicates the length of the longest diagonal line among three diagonal lines in the hexagonal surface of the hexagonal-plate-shaped zinc oxide particles, and D_{min} indicates the length of the shortest diagonal line among three diagonal lines in the hexagonal surface of the hexagonal-plate-shaped zinc oxide particles.)

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2012/147886 A1



BB, BG, BH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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.

MZ, NA, RW, SD, SL, 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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- (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,

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

【課題】化粧品原料、放熱性フィラー等として使用することができる六角板状酸化亜鉛粒子、その製造方法、それを配合した化粧品、放熱性フィラー、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。【解決手段】一次粒子径が $0.01\mu\text{m}$ 以上、アスペクト比が2.5以上で、透過型電子顕微鏡写真における250個の粒子中、以下の(1)(2)を全て満たす粒子が50%以上となる六角形状面を有することを特徴とする六角板状酸化亜鉛粒子。(1)六角形状の面を有すること(2) $D_{\min}/D_{\max} \geq 0.3$ $D_{\max}$:六角板状酸化亜鉛粒子の六角形状面の3本の対角線のうち、最大となる対角線の長さを意味する $D_{\min}$:六角板状酸化亜鉛粒子の六角形状面の3本の対角線のうち、最小となる対角線の長さを意味する

明 細 書

発明の名称：

六角板状酸化亜鉛粒子、その製造方法、それを配合した化粧料、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

技術分野

[0001] 本発明は、六角板状酸化亜鉛粒子、その製造方法、それを配合した化粧料、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に関する。

背景技術

[0002] 化粧品用途において、酸化亜鉛粒子は日焼け止めの紫外線遮蔽剤として平均粒子径 $0.1\mu\text{m}$ 以下の超微粒子で、粒子形状が六角板状にコントロールされていないものが使用されている。しかし、このような従来の紫外線遮蔽用の超微粒子酸化亜鉛は滑り性を悪化させるため、ファンデーションその他のメイクアップ化粧料のように、使用感が重要とされる化粧料ではほとんど使用されていない。このようなメイクアップ化粧料にはタルク、マイカ、硫酸バリウム等の板状粒子を配合するのが一般的である。

[0003] しかし、これらの板状粒子には紫外線遮蔽効果がないため、紫外線遮蔽性を付与するためには、滑り性を阻害しない程度の微量の微粒子酸化亜鉛や微粒子酸化チタン、あるいは有機紫外線遮蔽剤を併用せざるを得ない。このため、良好な滑り性を有する板状の酸化亜鉛粒子があれば、一つの粒子で滑り性と紫外線遮蔽性とを与えることができるため、好ましいものである。

[0004] また、近年皮膚に塗布した際に下地をぼかす作用（いわゆるソフトフォーカス効果）を有する化粧料が知られている。しかし、酸化亜鉛粒子によってこのようなソフトフォーカス効果を得ることは行われていなかった。

[0005] また、日焼け止め化粧料の用途においては、粒子径が $0.1\mu\text{m}$ 以下の微粒子酸化亜鉛が使用されてきた。しかし、このような微粒子酸化亜鉛は、ソフトフォーカス効果に乏しく、下地をぼかす効果がないという欠点があった。

- [0006] 六角板状の酸化亜鉛としては特許文献 1～3 のものが公知である。しかし、特許文献 1 の酸化亜鉛粒子は微粒子酸化亜鉛が六角板状に凝集したものであるため、良好な滑り性を得ることができない。更に、粒子形状が十分にコントロールされたものではないことから、物性のばらつきを生じやすく、安定した品質の化粧料を得ることが困難であった。
- [0007] 特許文献 2 には、薄片板状酸化亜鉛粒子が記載されており、化粧料への使用や工業用途への使用が記載されている。しかし、特許文献 2 に記載されている薄片状酸化亜鉛粒子は、粒子径が大きいものが多く、更に、粒子形状を綺麗に、かつ均一にコントロールすることまでは行われていない。また、当該製法では塩基性亜鉛塩が得られるため、酸化亜鉛とするためには焼成などの熱分解工程が必要となる。
- [0008] 特許文献 3 には、六角板状の酸化亜鉛粒子が記載されている。しかし、特許文献 3 の酸化亜鉛粒子は粒径や形状のばらつきが大きく、凝集も生じていることから、上述したような問題を十分に改善することができない。
- [0009] 電子・電気分野等における放熱材用途においては、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、窒化硼素、酸化亜鉛等が放熱性フィラーとして使用されることが多い。高い放熱性能を得るためには、粒子径の異なる 2 種類以上の球状粒子を充填して、フィラーを樹脂などに高い割合で充填することが一般的に知られている。しかし、より効果的に高熱伝導化を図るため板状粒子や針状粒子などの異形状粒子を配合することによって、熱伝導の異方性を利用することが検討されている。しかし、特許文献 1 の酸化亜鉛粒子は凝集体であるため、板状粒子内での粒子間熱抵抗の影響が大きく、板状粒子特有の熱伝導の異方性を発揮できない。
- [0010] また、通常、酸化亜鉛粒子の製造に際しては、焼成工程が必須であることがほとんどである。しかし、焼成においては、高温での処理を行うことができる設備が必要とされたり、酸化亜鉛前駆体の段階で調整・制御した粒子径や粒子形状が、焼成により変化してしまう等の問題があるため、焼成することなく酸化亜鉛粒子を得ることができれば、非常に好ましいものである。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：特開2007-223874号公報

特許文献2：特開平7-187673号公報

特許文献3：特開平9-137152号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] 本発明は上記に鑑み、化粧品原料、放熱性フィラー等として使用することができる六角板状酸化亜鉛粒子、その製造方法、それを配合した化粧品、放熱性フィラー、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。更に、焼成工程を有さない酸化亜鉛粒子の製造方法を得ることも目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明は、一次粒子径が $0.01\mu\text{m}$ 以上、アスペクト比が2.5以上で、透過型電子顕微鏡写真における250個の粒子中、以下の(1)(2)を全て満たす粒子が50%以上となる六角形状面を有することを特徴とする六角板状酸化亜鉛粒子である。

(1) 六角形状の面を有すること

(2) $D_{\text{min}}/D_{\text{max}} \geq 0.3$

D_{max} ：六角板状酸化亜鉛粒子の六角形状面の3本の対角線のうち、最大となる対角線の長さを意味する

D_{min} ：六角板状酸化亜鉛粒子の六角形状面の3本の対角線のうち、最小となる対角線の長さを意味する

[0014] 本発明の六角板状酸化亜鉛粒子は、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得られたものであることが好ましい。

本発明は、微粒子酸化亜鉛を亜鉛塩水溶液中で熟成する工程を含むことを特徴とする上記六角板状酸化亜鉛粒子の製造方法でもある。

[0015] 本発明は、上記六角板状酸化亜鉛粒子を含有することを特徴とする化粧料でもある。

本発明は、上記六角板状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、上記六角板状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、上記六角板状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、上記六角板状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

[0016] 本発明の酸化亜鉛粒子は、化粧料に配合した場合には、優れた使用感、紫外線遮蔽性を有するものである。また、粒子径に応じてソフトフォーカス効果又は透明性を有するものとすることができる。また、放熱性フィラーとして使用した場合には、優れた放熱性能を発揮するものである。

図面の簡単な説明

[0017] [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透過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2によって得られた本発明の酸化亜鉛粒子の透過型電子顕微鏡写真である。

[図5]実施例2によって得られた本発明の酸化亜鉛粒子のX線回折のスペクトルである。

[図6]実施例3によって得られた本発明の酸化亜鉛粒子の透過型電子顕微鏡写真である。

[図7]実施例3によって得られた本発明の酸化亜鉛粒子のより高倍率で観察した透過型電子顕微鏡写真である。

[図8]実施例4によって得られた本発明の酸化亜鉛粒子の透過型電子顕微鏡写真である。

[図9]実施例4によって得られた本発明の酸化亜鉛粒子のより高倍率で観察した透過型電子顕微鏡写真である。

[図10]実施例5によって得られた本発明の酸化亜鉛粒子の透過型電子顕微鏡写真である。

[図11]実施例5によって得られた本発明の酸化亜鉛粒子のより高倍率で観察した透過型電子顕微鏡写真である。

[図12]実施例5によって得られた本発明の酸化亜鉛粒子のX線回折のスペクトルである。

[図13]比較例1で使用した酸化亜鉛粒子（堺化学工業社製 微細酸化亜鉛）の透過型電子顕微鏡写真である。

[図14]比較例2によって得られた酸化亜鉛粒子の透過型電子顕微鏡写真である。

[図15]比較例3によって得られた粒子の透過型電子顕微鏡写真である。

[図16]比較例3によって得られた粒子のX線回折のスペクトルである。

[図17]比較例4によって得られた酸化亜鉛粒子の透過型電子顕微鏡写真である。

[図18]比較例5によって得られた酸化亜鉛粒子の透過型電子顕微鏡写真である。

[図19]比較例6によって得られた酸化亜鉛粒子の透過型電子顕微鏡写真である。

[図20]比較例7で使用した酸化亜鉛粒子（堺化学工業社製 F I N E X - 5 0）の透過型電子顕微鏡写真である。

[図21]比較例8で使用した酸化亜鉛粒子（堺化学工業社製 F I N E X - 3 0）の透過型電子顕微鏡写真である。

[図22]本発明の酸化亜鉛粒子の請求項1の(2)のパラメータを図示する模式図である。

[図23]本発明の酸化亜鉛粒子の請求項1の一次粒子径の計測方法を図示する模式図である。

[図24]本発明の酸化亜鉛粒子の請求項1のアスペクト比の計測方法を図示する模式図である。

[図25]比較例の六角柱状の酸化亜鉛粒子のアスペクト比の計測方法を図示する模式図である。

[図26]比較例の不定形状の酸化亜鉛粒子のアスペクト比の計測方法を図示する模式図である。

発明を実施するための形態

[0018] 以下に、本発明を詳細に説明する。

本発明の六角板状酸化亜鉛粒子は、一次粒子が正六角形に近い形状を有し、凝集も少ないものであることから、化粧料用粉体として好適に使用できる。その中でも特に粒子径が $0.3\mu\text{m}$ 以上の六角板状酸化亜鉛粒子を使用した場合、ヘーズが高く下地をぼかす作用（いわゆるソフトフォーカス効果）が大きい。上記範囲の粒子径を有する本発明の六角板状酸化亜鉛粒子は、粒子径の近い一般的な酸化亜鉛と比べると、全光線透過率がほぼ同等でありながら、ヘーズが高い。これは、光の散乱効率が高いことを意味し、皮膚に塗布した際にソフトフォーカス効果が高いものである。また、 $0.5\mu\text{m}$ 以上の六角板状酸化亜鉛粒子を使用した場合、非常に滑りがよく、使用感に優れたものであり、ファンデーション用途における粒子として好適に使用できる。

[0019] 一方、 $0.3\mu\text{m}$ 未満の六角板状酸化亜鉛粒子を使用した場合、平行光線透過率が高く優れた透明性が得られる為、サンスクリーン剤用途における紫外線遮蔽剤として好適に使用できる。また、酸化亜鉛からなるものであることから、優れた紫外線遮蔽性を有する。

[0020] 更に、酸化亜鉛の結晶構造はウルツ鉱型結晶構造であり、亜鉛イオンは4個の酸素イオンに正四面体的に囲まれている。実際の酸化亜鉛の結晶中の4つ

の亜鉛イオンと酸素イオンとの距離は全て等価ではなく、c軸方向（板状面に対して垂直の方向；厚み方向）と平行の関係にある亜鉛イオンと酸素イオンの距離だけ0.1991 nmとなり他の結合間距離0.1976 nmよりも僅かに長くなっている。このため、酸化亜鉛のc軸方向の結合が僅かに弱くなり、c軸方向の熱振動（フォノン）による熱伝導が遅くなる。逆に、a軸（板状面方向）、b軸方向（板状面方向）への熱伝導は、結合距離がc軸方向に比べ短いため、熱伝導が速くなる。すなわち、本発明で得られるa軸、b軸方向に成長した六角板状酸化亜鉛粒子は、板状面が伝熱の方向と平行に配向するほど熱伝導の異方性を発揮し良好な熱伝導率を得ることができる。よって、放熱材として好適に使用できると推測される。

[0021] 本発明の酸化亜鉛粒子は、一次粒子径が0.01 μm 以上、アスペクト比が2.5以上で、透過型電子顕微鏡写真における250個の粒子中、以下の（1）（2）を全て満たす粒子が50%以上となる六角形状面を有することを特徴とする六角板状酸化亜鉛粒子である。

（1） 六角形状の面を有すること

（2） $D_{\text{min}}/D_{\text{max}} \geq 0.3$

D_{max} ：六角板状酸化亜鉛粒子の六角形状面の3本の対角線のうち、最大となる対角線の長さを意味する

D_{min} ：六角板状酸化亜鉛粒子の六角形状面の3本の対角線のうち、最小となる対角線の長さを意味する

[0022] 本発明の六角板状酸化亜鉛粒子は、一次粒子径が0.01 μm 以上であり、綺麗な六角板状形状を有する酸化亜鉛粒子である。本発明の六角板状酸化亜鉛粒子の一次粒子径を適宜コントロールすることにより、良好な滑り性、ソフトフォーカス効果、紫外線遮蔽性、可視光透明性などの様々な性能を選択的に付与することができる。上記一次粒子径は、0.02 μm 以上であることがより好ましく、0.03 μm 以上であることが更に好ましい。

上記一次粒子径の上限は特に限定されるものではないが、例えば、100 μm 以下であることが好ましく、50 μm 以下であることがより好ましく、2

5 μm 以下であることが更に好ましい。

[0023] 本明細書における一次粒子径は、透過型電子顕微鏡（TEM、JEM-1200EX II、日本電子社製）写真の2000～50000倍の視野での定方向径（粒子を挟む一定方向の二本の平行線の間隔；画像上のどのような形状の粒子についても、一定方向で測定した）で定義される粒子径（ μm ）であって、TEM写真内の一次粒子250個の定方向径を計測し、その累積分布の平均値を求めたものである。上記一次粒子径の測定方法については、図23を添付した。

[0024] 更に、本発明の六角板状酸化亜鉛粒子は、アスペクト比が2.5以上である。すなわち、六角板状の形状を有する酸化亜鉛粒子であり、このような形状によって、特に化粧料に使用した場合に、滑りがよく、優れた使用感を得ることができる。本発明における六角板状酸化亜鉛粒子のアスペクト比は、透過型電子顕微鏡（TEM、JEM-1200EX II、日本電子社製）写真、又は走査型電子顕微鏡（SEM、JSM-5600、日本電子社製）写真の2000～50000倍の視野において、六角板状酸化亜鉛粒子の六角形状面が手前を向いている粒子についてはその定方向径（粒子を挟む一定方向の二本の平行線の間隔；画像上の六角形状面が手前を向いている粒子について、一定方向で測定した）で定義される粒子径（ μm ）を粒子250個分計測した平均値をL、六角板状酸化亜鉛粒子の側面が手前を向いている粒子（長方形に見える粒子）についてはその厚み（ μm ）（長方形の短い方の辺の長さ）を粒子250個分計測した平均値をTとしたとき、それらの値の比； L/T として求めた値である。上記アスペクト比の測定方法については、図24を添付した。上記アスペクト比は、2.7以上であることがより好ましく、3.0以上であることが更に好ましい。

[0025] 更に、本発明の酸化亜鉛粒子は、透過型電子顕微鏡写真における250個の粒子中、以下の（1）（2）を全て満たす粒子が50%以上となる六角形状面を有することを特徴とする六角板状酸化亜鉛粒子である。

（1） 六角形状の面を有すること

$$(2) \quad D_{\min} / D_{\max} \geq 0.3$$

$D_{\max}$: 六角板状酸化亜鉛粒子の六角形状面の3本の対角線のうち、最大となる対角線の長さを意味する

$D_{\min}$: 六角板状酸化亜鉛粒子の六角形状面の3本の対角線のうち、最小となる対角線の長さを意味する

[0026] $D_{\min} / D_{\max}$ は、 $D_{\max}$ を正六角形の対角線の長さとしたときに、その正六角形の対角線の長さに対するズレを意味し、値が1に近いほど正六角形に対するズレが小さく、0に近いほどズレが大きい。 $D_{\min} / D_{\max}$ は0.3以上であるが、0.5以上であることが好ましく、0.7以上であることが更に好ましい。

[0027] なお、上記の定義において、3本の対角線とは、六角形状面における六角形の一つの頂点をAとしたときに、Aに隣接する頂点から順にB、C、D、E、Fとした場合に、AとDを結んだ対角線AD、BとEを結んだ対角線BE、CとFを結んだ対角線CFを意味しており、対角線AD、BE、CFのうち、長さが最大となる対角線の長さを $D_{\max}$ 、長さが最小となる対角線の長さを $D_{\min}$ とした。これらの各パラメータを理解しやすいように、図22に模式図を示した。

[0028] 上記各パラメータの値の計測は、透過型電子顕微鏡写真に基づいて行い、 $D_{\max}$ 、 $D_{\min}$ は定規で計測した。

[0029] 上述した(1)(2)のパラメータを透過型電子顕微鏡写真における250個の粒子について計測する。なお、上記計測においては、画像中で六角形状面として観察される粒子だけではなく側面として観察される粒子もすべてカウントする。本発明の酸化亜鉛粒子においては、透過型電子顕微鏡写真における250個の粒子中、50%以上の粒子が上述した(1)(2)のパラメータを満たすものである。

上記各パラメータを満たす酸化亜鉛粒子とすることで、特に良好な性能を有するものとなる。

[0030] 本発明の六角板状酸化亜鉛粒子においては、透過型電子顕微鏡写真における

250個の粒子中、全体の50%以上の粒子が上述した(1)(2)のパラメータを満たすものである。少なくとも50%は上記パラメータを満たすものでなければ、上述した本発明の効果を満たさないためである。55%以上が上記パラメータを満たすものであることがより好ましく、60%以上が上記パラメータを満たすことが更に好ましい。

[0031] なお、後述する実施例により得られる本発明の六角板状酸化亜鉛粒子について、六角形状面として観察された粒子のみにについても、250個の粒子の D_{min}/D_{max} を計測し、その平均値を求めた。その結果については表1に示した。

[0032] 上述した形状を有する酸化亜鉛粒子は、その製造方法を特に限定されるものではないが、例えば、微粒子酸化亜鉛を亜鉛塩水溶液中で熟成する工程を含む製造方法によって得ることができる。このような酸化亜鉛粒子の製造方法も本発明の一つである。また、このような酸化亜鉛粒子の製造方法により、焼成などの熱分解の工程を経ることなく、上述したような本発明の六角板状酸化亜鉛粒子を直接得ることができる。更に、酸化亜鉛純度が高い酸化亜鉛粒子を得ることもできる。ただし、結晶性をより高めるなどの目的で焼成を行ってもよい。

[0033] 上述したような六角板状酸化亜鉛粒子の製造においては、微粒子酸化亜鉛を使用する。上記微粒子酸化亜鉛としては特に限定されるものではないが、粒子径が $0.005\mu m$ 以上、 $0.05\mu m$ 以下であることが好ましい。上記微粒子酸化亜鉛の粒子径は、BET法によって求められる比表面積と同一の表面積を有する球の直径に相当する。すなわち、粒子径は、全自動BET比表面積測定装置Mac sorb (Moun tech社製)により測定して求めた比表面積： S_g と、酸化亜鉛の真比重： ρ から、下記計算式により求めた値である。

$$\text{粒子径}(\mu m) = [6 / (S_g \times \rho)]$$

(S_g (m^2/g) : 比表面積、 ρ (g/cm^3) : 粒子の真比重)

なお、粒子の真比重： ρ は、酸化亜鉛の真比重の値である5.6を上記計算

に用いた。

- [0034] 原料として使用することができる微粒子酸化亜鉛としては特に限定されず、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。市販のものとしては、堺化学工業社製 F I N E X - 7 5、F I N E X - 5 0、F I N E X - 3 0 等を挙げることができる。
- [0035] 本発明の六角板状酸化亜鉛粒子の製造方法においては、上記微粒子酸化亜鉛を亜鉛塩水溶液中で熟成させるものである。すなわち、亜鉛塩水溶液中に上述した微粒子酸化亜鉛を分散させ、その状態で加熱し、結晶成長させることによって得られたものである。
- [0036] 本発明において使用する溶媒は、水である。水は安価で取り扱い性も安全であることから、製造管理、コストという観点から最も好ましい。
- [0037] 使用する亜鉛塩水溶液は特に限定されず、酢酸亜鉛、硝酸亜鉛、硫酸亜鉛、塩化亜鉛、ギ酸亜鉛等の水溶液を挙げることができる。亜鉛塩水溶液のなかでも、特に酢酸亜鉛水溶液を使用した場合に好適に本発明の特定の六角板状酸化亜鉛粒子が得られる。
- [0038] また、これらの亜鉛塩水溶液は、酸化亜鉛と酸と水を混合して酸化亜鉛を酸加水分解することで調製したものであっても良い。亜鉛塩水溶液を酸化亜鉛と酸と水で調製する際に使用する酸化亜鉛の粒子形状、粒子サイズは特に限定されないが、不純物になるべく少なくするという観点から、酸化亜鉛の Zn 純度は 95% 以上であることが好ましい。また、酸としては、酢酸、硝酸、硫酸、塩酸、ギ酸、クエン酸、蔞酸、プロピオン酸、マロン酸、乳酸、酒石酸、グルコン酸、コハク酸等が挙げられるが、特に酢酸を使用した場合に好適に本発明の特定の六角板状酸化亜鉛粒子が得られる。これらの亜鉛塩水溶液のうち、2 種を併用して使用するものであってもよい。
- [0039] 亜鉛塩水溶液中の亜鉛塩濃度は 0.45 mol/l を超え、 4.00 mol/l 以下であることが好ましく、特に、酢酸亜鉛水溶液中の亜鉛塩濃度は、 0.45 mol/l を超え、 2.00 mol/l 以下であることが好ましい。

- [0040] 亜鉛塩水溶液中に微粒子酸化亜鉛を添加してスラリーとする場合、スラリー全量に対して微粒子酸化亜鉛の濃度が10～500 g/lであることが好ましい。
- [0041] 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、5～30℃で10～30分間、分散させることによって、微粒子酸化亜鉛の濃度が10～500 g/lの均一なスラリーとすることができる。
- [0042] 上記熟成に際しては、本発明の効果を損なわない範囲で、微粒子酸化亜鉛、亜鉛塩、水以外の成分を少量添加してもよい。例えば、分散剤等を添加することもできる。
- [0043] 熟成は、45～110℃において行うことが好ましい。熟成時間は0.5～24時間を挙げることができる。熟成温度、熟成時間、微粒子酸化亜鉛濃度、亜鉛塩濃度等の条件によって粒子径の調整を図ることができるため、これらの条件については目的とする六角板状酸化亜鉛粒子に応じて適宜設定して行うことが好ましい。
- [0044] このようにして得られた六角板状酸化亜鉛粒子は、必要に応じて、濾過、水洗、乾燥等の後処理を行ってもよい。
- 上記方法によって製造された六角板状酸化亜鉛粒子は、必要に応じて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。また、湿式粉碎、乾式粉碎等の処理を行ってもよい。
- [0045] 上述したように、本発明の六角板状酸化亜鉛粒子の製造方法は、焼成処理を行わずに酸化亜鉛粒子を得ることができるものであるが、上述した方法によって得られた六角板状酸化亜鉛粒子に焼成処理を施しても差し支えない。焼成に際しては、公知の任意の装置を利用した方法を挙げることができ、処理条件等も特に限定されない。
- [0046] 本発明の六角板状酸化亜鉛粒子は、更に、必要に応じて表面処理を施したものであってもよい。表面処理としては特に限定されず、例えば、シリカ層、アルミナ層、ジルコニア層、チタニア層等の無機酸化物層を形成する無機表

面処理、その他の各種表面処理等の公知の処理方法を挙げることができる。

また、複数種の表面処理を順次行うものであってもよい。

[0047] 上記表面処理としてより具体的には、有機ケイ素化合物、有機アルミ化合物、有機チタン化合物、高級脂肪酸、高級脂肪酸エステル、金属石ケン、多価アルコール又はアルカノールアミンから選ばれる表面処理剤による表面処理等を挙げることができる。このような表面処理剤は、上記六角板状酸化亜鉛粒子の粒子径に応じて、適宜処理量を設定することができる。

[0048] 上記有機ケイ素化合物としては、例えば、メチルヒドロジェンポリシロキサンやジメチルポリシロキサン等のオルガノポリシロキサンや、トリエトキシビニルシランやジフェニルジメトキシシラン等のシランカップリング剤を挙げることができる。

[0049] 上記高級脂肪酸としては、例えば、炭素原子数10～30の例えばラウリン酸、ステアリン酸、パルミチン酸等の高級脂肪酸等を挙げることができる。上記高級脂肪酸エステルとしては、例えば、パルミチン酸オクチルのような上記高級脂肪酸のアルキルエステル等を挙げることができる。

上記金属石ケンとしては、例えば、ステアリン酸アルミニウム、ラウリン酸アルミニウム等の上記高級脂肪酸の金属塩等を挙げることができる。金属石ケンを構成する金属種は特に限定されず、例えば、アルミニウム、リチウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、亜鉛、スズ等を挙げることができる。

[0050] 上記多価アルコールとしては、例えば、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等を挙げることができる。

上記アルカノールアミンとしては、例えば、ジエタノールアミン、ジプロパノールアミン、トリエタノールアミン、トリプロパノールアミン等を挙げることができる。

[0051] 上記表面処理剤による処理は、上記六角板状酸化亜鉛粒子に表面処理剤を所定量混合することによって得ることができる。更には、上記六角板状酸化亜鉛粒子を適宜の媒体、例えば、水、アルコール、エーテル等に懸濁させた後

、この懸濁液に表面処理剤を加え、攪拌し、分別し、乾燥、粉碎して得ることもでき、また、蒸発乾固し、粉碎して得ることもできる。

[0052] 上述したような表面処理を施した六角板状酸化亜鉛粒子は、その表面にケイ酸亜鉛等の各種被覆層を有するので、化粧品中に配合する場合に、その生理活性、化学的活性が抑制されたものであることから、化粧品として特に優れたものとすることができる。

[0053] 本発明の六角板状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、化粧料の原料、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。このような化粧料及び放熱性フィラーも本発明の一部である。

[0054] 本発明の六角板状酸化亜鉛粒子を含有する化粧料は、紫外線遮蔽性を有し、板状であることから、使用感がよいという利点を有する。更に、化粧料として使用した場合に、ソフトフォーカス効果を有するという利点も有する。

[0055] 本発明の化粧料としては、ファンデーション、化粧下地、アイシャドウ、頬紅、マスカラ、口紅、サンスクリーン剤等を挙げることができる。本発明の化粧料は、油性化粧料、水性化粧料、O/W型化粧料、W/O型化粧料の任意の形態とすることができる。

[0056] 本発明の化粧料は、上記混合物を構成する成分以外に、化粧品分野において使用することができる任意の水性成分、油性成分を併用するものであってもよい。上記水性成分及び油性成分としては特に限定されず、例えば、油分、界面活性剤、保湿剤、高級アルコール、金属イオン封鎖剤、天然及び合成高分子、水溶性及び油溶性高分子、紫外線遮蔽剤、各種抽出液、無機及び有機顔料、無機及び有機粘土鉱物、金属石鹸処理又はシリコーンで処理された無機及び有機顔料、有機染料等の色剤、防腐剤、酸化防止剤、色素、増粘剤、pH調整剤、香料、冷感剤、制汗剤、殺菌剤、皮膚賦活剤等の成分を含有するものであってもよい。具体的には、以下に列挙した配合成分の1種又は2種以上を任意に配合して常法により目的の化粧料を製造することが可能である。これらの配合成分の配合量は、本発明の効果を損なわない範囲であれば特に限定されない。

[0057] 上記油分としては特に限定されず、例えば、アボガド油、ツバキ油、タートル油、マカデミアナッツ油、トウモロコシ油、ミンク油、オリーブ油、ナタネ油、卵黄油、ゴマ油、パーシク油、小麦胚芽油、サザンカ油、ヒマシ油、アマニ油、サフラワー油、綿実油、エノ油、大豆油、落花生油、茶実油、カヤ油、コメヌカ油、シナギリ油、日本キリ油、ホホバ油、胚芽油、トリグリセリン、トリオクタン酸グリセリン、トリイソパルミチン酸グリセリン、カカオ脂、ヤシ油、馬脂、硬化ヤシ油、パーム油、牛脂、羊脂、硬化牛脂、パーム核油、豚脂、牛骨脂、モクロウ核油、硬化油、牛脚脂、モクロウ、硬化ヒマシ油、ミツロウ、カンデリラロウ、綿ロウ、カルナウバロウ、ベイベリーロウ、イボタロウ、鯨ロウ、モンタンロウ、ヌカロウ、ラノリン、カポックロウ、酢酸ラノリン、液状ラノリン、サトウキビロウ、ラノリン脂肪酸イソプロピル、ラウリン酸ヘキシル、還元ラノリン、ジョジョバロウ、硬質ラノリン、セラックロウ、POEラノリンアルコールエーテル、POEラノリンアルコールアセテート、POEコレステロールエーテル、ラノリン脂肪酸ポリエチレングリコール、POE水素添加ラノリンアルコールエーテル、流動パラフィン、オゾケライト、プリスタン、パラフィン、セレシン、スクワレン、ワセリン、マイクロクリスタリンワックス等を挙げることができる。

[0058] 上記親油性非イオン界面活性剤としては特に限定されず、例えば、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンモノイソステアレート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンセスキオレエート、ソルビタントリオレエート、ペンター２－エチルヘキシル酸ジグリセロールソルビタン、テトラ－２－エチルヘキシル酸ジグリセロールソルビタン等のソルビタン脂肪酸エステル類、モノ綿実油脂肪酸グリセリン、モノエルカ酸グリセリン、セスキオレイン酸グリセリン、モノステアリン酸グリセリン、 α 、 α' －オレイン酸ピログルタミン酸グリセリン、モノステアリン酸グリセリンリンゴ酸等のグリセリンポリグリセリン脂肪酸類、モノステアリン酸プロピレングリコール等のプロピレングリコール

脂肪酸エステル類、硬化ヒマシ油誘導体、グリセリンアルキルエーテル等を挙げることができる。

[0059] 親水性非イオン界面活性剤としては特に限定されず、例えば、POEソルビタンモノステアレート、POEソルビタンモノオレエート、POEソルビタンテトラオレエート等のPOEソルビタン脂肪酸エステル類、POEソルビットモノラウレート、POEソルビットモノオレエート、POEソルビットペンタオレエート、POEソルビットモノステアレート等のPOEソルビット脂肪酸エステル類、POEグリセリンモノステアレート、POEグリセリンモノイソステアレート、POEグリセリントリイソステアレート等のPOEグリセリン脂肪酸エステル類、POEモノオレエート、POEジステアレート、POEモノジオレエート、ジステアリン酸エチレングリコール等のPOE脂肪酸エステル類、POEラウリルエーテル、POEオレイルエーテル、POEステアリルエーテル、POEベヘニルエーテル、POE2オクチルドデシルエーテル、POEコレスタノールエーテル等のPOEアルキルエーテル類、POEオクチルフェニルエーテル、POEノニルフェニルエーテル、POEジノニルフェニルエーテル等のPOEアルキルフェニルエーテル類、ブルロニック等のプルアロニック型類、POE・POPセチルエーテル、POE・POP2デシルテトラデシルエーテル、POE・POPモノブチルエーテル、POE・POP水添ラノリン、POE・POPグリセリンエーテル等のPOE・POPアルキルエーテル類、テトロニック等のテトラPOE・テトラPOPエチレンジアミン縮合物類、POEヒマシ油、POE硬化ヒマシ油、POE硬化ヒマシ油モノイソステアレート、POE硬化ヒマシ油トリイソステアレート、POE硬化ヒマシ油モノピログルタミン酸モノイソステアリン酸ジエステル、POE硬化ヒマシ油マレイン酸等のPOEヒマシ油硬化ヒマシ油誘導体、POEソルビットミツロウ等のPOEミツロウ・ラノリン誘導体、ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド、ラウリン酸モノエタノールアミド、脂肪酸イソプロパノールアミド等のアルカノールアミド、POEプロピレングリコール脂肪酸エステル、POEアルキルアミン、POE脂肪酸

アミド、ショ糖脂肪酸エステル、POEノニルフェニルホルムアルデヒド縮合物、アルキルエトキシジメチルアミノキシド、トリオレイルリン酸等を挙げることができる。

[0060] その他の界面活性剤としては、例えば、脂肪酸セッケン、高級アルキル硫酸エステル塩、POEラウリル硫酸トリエタノールアミン、アルキルエーテル硫酸エステル塩等のアニオン界面活性剤、アルキルトリメチルアンモニウム塩、アルキルピリジニウム塩、アルキル四級アンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、POEアルキルアミン、アルキルアミン塩、ポリアミン脂肪酸誘導体等のカチオン界面活性剤、及び、イミダゾリン系両性界面活性剤、ベタイン系界面活性剤等の両性界面活性剤を安定性及び皮膚刺激性に問題のない範囲で配合してもよい。

[0061] 上記保湿剤としては特に限定されず、例えば、キシリトール、ソルビトール、マルチトール、コンドロイチン硫酸、ヒアルロン酸、ムコイチン硫酸、カロニン酸、アテロコラーゲン、コレステリル-1,2-ヒドロキシステアレート、乳酸ナトリウム、胆汁酸塩、DL-ピロリドンカルボン酸塩、短鎖可溶性コラーゲン、ジグリセリン(EO)PO付加物、イサイヨバラ抽出物、セイヨウノキギリソウ抽出物、メリロート抽出物等を挙げることができる。

[0062] 上記高級アルコールとしては特に限定されず、例えば、ラウリルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、ミリスチルアルコール、オレイルアルコール、セトステアリルアルコール等の直鎖アルコール、モノステアリルグリセリンエーテル(バチルアルコール)、2-デシルテトラデシノール、ラノリンアルコール、コレステロール、フィトステロール、ヘキシルドデカノール、イソステアリルアルコール、オクチルドデカノール等の分枝鎖アルコール等を挙げることができる。

[0063] 金属イオン封鎖剤としては特に限定されず、例えば、1-ヒドロキシエタン-1,1-ジフォスホン酸、1-ヒドロキシエタン-1,1-ジフォスホン酸四ナトリウム塩、クエン酸ナトリウム、ポリリン酸ナトリウム、メタリン酸ナトリウム、グルコン酸、リン酸、クエン酸、アスコルビン酸、コハク

酸、エデト酸等を挙げることができる。

[0064] 上記天然の水溶性高分子としては特に限定されず、例えば、アラビアガム、トラガントガム、ガラクトン、グアガム、キャロブガム、カラヤガム、カラギーナン、ペクチン、カンテン、クインスシード（マルメロ）、アルゲコロイド（カッソウエキス）、デンプン（コメ、トウモロコシ、バレイショ、コムギ）、グリチルリチン酸等の植物系高分子、キサンタンガム、デキストラン、サクシノグルカン、プルラン等の微生物系高分子、コラーゲン、カゼイン、アルブミン、ゼラチン等の動物系高分子を挙げることができる。

[0065] 半合成の水溶性高分子としては特に限定されず、例えば、カルボキシメチルデンプン、メチルヒドロキシプロピルデンプン等のデンプン系高分子、メチルセルロース、ニトロセルロース、エチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、セルロース硫酸ナトリウム、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム（CMC）、結晶セルロース、セルロース末等のセルロース系高分子、アルギン酸ナトリウム、アルギン酸プロピレングリコールエステル等のアルギン酸系高分子等を挙げることができる。

[0066] 合成の水溶性高分子としては特に限定されず、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルピロリドン等のビニル系高分子、ポリエチレングリコール20,000、40,000、60,000等のポリオキシエチレン系高分子、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン共重合体共重合系高分子、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリエチルアクリレート、ポリアクリルアミド等のアクリル系高分子、ポリエチレンイミン、カチオンポリマー等を挙げることができる。

[0067] 無機の水溶性高分子としては特に限定されず、例えば、ベントナイト、ケイ酸A1Mg（ビーガム）、ラポナイト、ヘクトライト、無水ケイ酸等を挙げることができる。

[0068] 紫外線遮蔽剤としては特に限定されず、例えば、パラアミノ安息香酸（以下PABAと略す）、PABAモノグリセリンエステル、N、N-ジプロポキ

シPABAエチルエステル、N，N－ジエトキシPABAエチルエステル、N，N－ジメチルPABAエチルエステル、N，N－ジメチルPABAブチルエステル等の安息香酸系紫外線遮蔽剤；ホモメンチルーN－アセチルアントラニレート等のアントラニル酸系紫外線遮蔽剤；アミルサリシレート、メンチルサリシレート、ホモメンチルサリシレート、オクチルサリシレート、フェニルサリシレート、ベンジルサリシレート、p－イソプロパノールフェニルサリシレート等のサリチル酸系紫外線遮蔽剤；オクチルシンナメート、エチルー4－イソプロピルシンナメート、メチルー2，5－ジイソプロピルシンナメート、エチルー2，4－ジイソプロピルシンナメート、メチルー2，4－ジイソプロピルシンナメート、プロピルーp－メトキシシンナメート、イソプロピルーp－メトキシシンナメート、イソアミルーp－メトキシシンナメート、2－エトキシエチルーp－メトキシシンナメート、シクロヘキシルーp－メトキシシンナメート、エチルー α －シアノー β －フェニルシンナメート、2－エチルヘキシルー α －シアノー β －フェニルシンナメート、グリセリルモノー2－エチルヘキサノイルージパラメトキシシンナメート等のケイ皮酸系紫外線遮蔽剤；2，4－ジヒドロキシベンゾフェノン、2，2’－ジヒドロキシ－4－メトキシベンゾフェノン、2，2’－ジヒドロキシ－4，4’－ジメトキシベンゾフェノン、2，2’，4，4’－テトラヒドロキシベンゾフェノン、2－ヒドロキシ－4－メトキシベンゾフェノン、2－ヒドロキシ－4－メトキシ－4’－メチルベンゾフェノン、2－ヒドロキシ－4－メトキシベンゾフェノン－5－スルホン酸塩、4－フェニルベンゾフェノン、2－エチルヘキシルー4’－フェニルーベンゾフェノン－2－カルボキシレート、2－ヒドロキシ－4－n－オクトキシベンゾフェノン、4－ヒドロキシ－3－カルボキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系紫外線遮蔽剤；3－（4’－メチルベンジリデン）－d，l－カンファー、3－ベンジリデン－d，l－カンファー、ウロカニン酸、ウロカニン酸エチルエステル、2－フェニルー5－メチルベンゾキサゾール、2，2’－ヒドロキシ－5－メチルフェニルベンゾトリアゾール、2－（2’－ヒドロキシ－5’

ー t-オクチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシー5'-メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、ジベンザラジン、ジアニソイルメタン、4-メトキシ-4'-t-ブチルジベンゾイルメタン、5-(3,3-ジメチル-2-ノルボルニリデン)-3-ペンタン-2-オン等を挙げることができる。

[0069] その他薬剤成分としては特に限定されず、例えば、ビタミンA油、レチノール、パルミチン酸レチノール、イノシット、塩酸ピリドキシン、ニコチン酸ベンジル、ニコチン酸アミド、ニコチン酸DL- α -トコフェロール、アルコールビン酸リン酸マグネシウム、2-O- α -D-グルコピラノシル-L-アスコルビン酸、ビタミンD₂ (エルゴカシフェロール)、dL- α -トコフェロール、酢酸dL- α -トコフェロール、パントテン酸、ビオチン等のビタミン類；エストラジオール、エチニルエストラジオール等のホルモン；アルギニン、アスパラギン酸、シスチン、システイン、メチオニン、セリン、ロイシン、トリプトファン等のアミノ酸；アラントイン、アズレン等の抗炎症剤、アルブチン等の美白剤、；タンニン酸等の収斂剤；L-メントール、カンフル等の清涼剤やイオウ、塩化リゾチーム、塩化ピリドキシン等を挙げることができる。

[0070] 各種の抽出液としては特に限定されず、例えば、ドクダミエキス、オウバクエキス、メリロートエキス、オドリコソウエキス、カンゾウエキス、シャクヤクエキス、サボンソウエキス、ヘチマエキス、キナエキス、ユキノシタエキス、クララエキス、コウホネエキス、ウイキョウエキス、サクラソウエキス、バラエキス、ジオウエキス、レモンエキス、シコンエキス、アロエエキス、ショウブ根エキス、ユーカリエキス、スギナエキス、セージエキス、タイムエキス、茶エキス、海藻エキス、キューカンバーエキス、チョウジエキス、キイチゴエキス、メリッサエキス、ニンジンエキス、マロニエエキス、モモエキス、桃葉エキス、クワエキス、ヤグリマギクエキス、ハマメリスエキス、プラセンタエキス、胸腺抽出物、シルク抽出液、甘草エキス等を挙げることができる。

[0071] 上記各種粉体としては、ベンガラ、黄酸化鉄、黒酸化鉄、雲母チタン、酸化鉄被覆雲母チタン、酸化チタン被覆ガラスフレーク等の光輝性着色顔料、マイカ、タルク、カオリン、セリサイト、二酸化チタン、シリカ等の無機粉末やポリエチレン末、ナイロン末、架橋ポリスチレン、セルロースパウダー、シリコン末等の有機粉末等を挙げることができる。好ましくは、官能特性向上、化粧持続性向上のため、粉末成分の一部又は全部をシリコン類、フッ素化合物、金属石鹸、油剤、アシルグルタミン酸塩等の物質にて、公知の方法で疎水化处理して使用される。また、本発明に該当しない他の酸化亜鉛粒子を混合して使用するものであってもよい。

[0072] 本発明の六角板状酸化亜鉛粒子は、放熱性フィラーとして使用することもできる。

本発明の六角板状酸化亜鉛粒子を放熱性フィラーとして使用する場合、単独での使用、他の放熱性フィラーとの併用のいずれの方法とすることもできる。単独での使用、他の放熱性フィラーとの併用使用に関わらず、本発明の放熱性フィラーを樹脂組成物、グリース組成物等の放熱性組成物の全量に対して、10～90体積%の割合で使用することが好ましい。

[0073] 上記六角板状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、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。

[0074] 本発明の放熱性樹脂組成物は、熱可塑性樹脂と上記六角板状酸化亜鉛粒子と

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、又は、熱硬化性樹脂と上記六角板状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、又は、樹脂溶液又は分散液中に上記六角板状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。

[0075] 本発明の六角板状酸化亜鉛粒子は、その他の放熱性フィラーと組み合わせた放熱性フィラー組成物として使用することもできる。特に、本発明においては、その他の放熱性フィラーと組み合わせて使用する場合、より粒子径が大きい放熱性フィラーと組み合わせて使用することも、より粒子径が小さい放熱性フィラーと組み合わせて使用することも、その両方と組み合わせて使用することも考えられる。

[0076] 上記その他の放熱性フィラーとしては特に限定されず、酸化亜鉛、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、ダイヤモンド等を挙げることができる。このように他の放熱性フィラーと併用して使用する場合、放熱性フィラー全量に対して本発明の六角板状酸化亜鉛粒子を10～90体積%の割合で含有することが好ましい。

[0077] 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。

[0078] 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。

[0079] 上記六角板状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 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。

[0080] 本発明の六角板状酸化亜鉛粒子は、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。

[0081] 本発明の六角板状酸化亜鉛粒子は、上述した化粧料や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、医薬品等の分野においても使用することができる。

実施例

[0082] 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。

[0083] (実施例1)

F I N E X - 5 0 (堺化学工業社製 粒子径 $0.02 \mu\text{m}$) 80 g を、酢酸亜鉛二水和物 (細井化学工業社製 酢酸亜鉛) 266.07 g を水に溶解して酢酸亜鉛二水和物としての濃度が 1 mol/l となるよう調製した酢酸亜鉛水溶液 1200 ml にリパルスラリーとした。続いて、そのスラリーを攪拌しながら60分間で 100°C に昇温し、攪拌しながら 100°C で7時間熟成した。熟成後、直ちに急冷した後、ろ過、水洗した。続いて、得られた固形物を水3リットルにリパルスしてスラリーとし、攪拌しながら60分間で 100°C に昇温し、攪拌しながら 100°C で30分間加熱洗浄した。加熱洗浄後、ろ過、水洗し、 110°C で12時間乾燥することにより、一次粒子径が $1.12 \mu\text{m}$ の六角板状酸化亜鉛粒子を得た。得られた粒子のサイズ・形態を走査型電子顕微鏡 (SEM、JSM-5600、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に示した。また、透過型電子顕微鏡 (TEM、JEM-1200EX II、日本電子社製) で観察した。得ら

れた電子顕微鏡写真を図2に示した。また、得られた粒子の物性、及び塗膜の物性の評価結果を表1に示した。

[0084] (実施例2)

F I N E X - 5 0 (堺化学工業社製 粒子径 $0.02\mu\text{m}$) 80 gを、酢酸亜鉛二水和物(細井化学工業社製 酢酸亜鉛) 266.07 gを水に溶解して酢酸亜鉛二水和物としての濃度が 1mol/l となるよう調製した酢酸亜鉛水溶液1200 mlにリパルプしスラリーとした。続いて、そのスラリーを攪拌しながら60分間で 100°C に昇温し、攪拌しながら 100°C で3時間熟成した。熟成後、直ちに急冷した後、ろ過、水洗した。続いて、得られた固形物を水3リットルにリパルプしてスラリーとし、攪拌しながら60分間で 100°C に昇温し、攪拌しながら 100°C で30分間加熱洗浄した。加熱洗浄後、ろ過、水洗し、 110°C で12時間乾燥することにより、一次粒子径が $0.53\mu\text{m}$ の六角板状酸化亜鉛粒子を得た。得られた粒子のサイズ・形態を走査型電子顕微鏡(SEM、JSM-5600、日本電子社製)で観察した。得られた電子顕微鏡写真を図3に示した。また、透過型電子顕微鏡(TEM、JEM-1200EX II、日本電子社製)で観察した。得られた電子顕微鏡写真を図4に示した。また、得られた粒子のX線回折のスペクトルを図5に示した。また、得られた粒子の物性、及び塗膜の物性の評価結果を表1に示した。

[0085] (実施例3)

F I N E X - 5 0 (堺化学工業社製 粒子径 $0.02\mu\text{m}$) 80 gを、酢酸亜鉛二水和物(細井化学工業社製 酢酸亜鉛) 266.07 gを水に溶解して酢酸亜鉛二水和物としての濃度が 1mol/l となるよう調製した酢酸亜鉛水溶液1200 mlにリパルプしスラリーとした。続いて、そのスラリーを攪拌しながら60分間で 100°C に昇温し、攪拌しながら 100°C で1時間熟成した。熟成後、直ちに急冷した後、ろ過、水洗した。続いて、得られた固形物を水3リットルにリパルプしてスラリーとし、攪拌しながら60分間で 100°C に昇温し、攪拌しながら 100°C で30分間加熱洗浄した。加熱

洗浄後、ろ過、水洗し、 110°C で12時間乾燥することにより、一次粒子径が $0.30\mu\text{m}$ の六角板状酸化亜鉛粒子を得た。得られた粒子のサイズ・形態を透過型電子顕微鏡（TEM、JEM-1200EX II、日本電子社製）で観察した。得られた電子顕微鏡写真を図6に示した。更に高倍率での電子顕微鏡写真を図7に示した。また、得られた粒子の物性、及び塗膜の物性の評価結果を表1に示した。

[0086]（実施例4）

F I N E X - 5 0（堺化学工業社製 粒子径 $0.02\mu\text{m}$ ）80gを、酢酸亜鉛二水和物（細井化学工業社製 酢酸亜鉛）133.02gを水に溶解して酢酸亜鉛二水和物としての濃度が 0.5mol/l となるよう調製した酢酸亜鉛水溶液1200mlにリパルプスラリーとした。続いて、そのスラリーを攪拌しながら60分間で 100°C に昇温し、攪拌しながら 100°C で3時間熟成した。熟成後、直ちに急冷した後、ろ過、水洗した。続いて、得られた固形物を水3リットルにリパルプしてスラリーとし、攪拌しながら60分間で 100°C に昇温し、攪拌しながら 100°C で30分間加熱洗浄した。加熱洗浄後、ろ過、水洗し、 110°C で12時間乾燥することにより、一次粒子径が $0.11\mu\text{m}$ の六角板状酸化亜鉛粒子を得た。得られた粒子のサイズ・形態を透過型電子顕微鏡（TEM、JEM-1200EX II、日本電子社製）で観察した。得られた電子顕微鏡写真を図8に示した。更に高倍率での電子顕微鏡写真を図9に示した。また、得られた粒子の物性、及び塗膜の物性の評価結果を表1に示した。また、板状面；（002）面の結晶子径は、 $0.07\mu\text{m}$ である。

[0087]（実施例5）

F I N E X - 5 0（堺化学工業社製 粒子径 $0.02\mu\text{m}$ ）80gを、酢酸亜鉛二水和物（細井化学工業社製 酢酸亜鉛）133.02gを水に溶解して酢酸亜鉛二水和物としての濃度が 0.5mol/l となるよう調製した酢酸亜鉛水溶液1200mlにリパルプスラリーとした。続いて、そのスラリーを攪拌しながら42分間で 70°C に昇温し、攪拌しながら 70°C で3時間

熟成した。熟成後、直ちに急冷した後、ろ過、水洗した。続いて、得られた固形物を水3リットルにリパルプしてスラリーとし、攪拌しながら42分間で70℃に昇温し、攪拌しながら70℃で30分間加熱洗浄した。加熱洗浄後、ろ過、水洗し、110℃で12時間乾燥することにより、一次粒子径が0.11 μm の六角板状酸化亜鉛粒子を得た。得られた粒子のサイズ・形態を透過型電子顕微鏡（TEM、JEM-1200EX II、日本電子社製）で観察した。得られた電子顕微鏡写真を図10に示した。更に高倍率での電子顕微鏡写真を図11に示した。また、得られた粒子のX線回折のスペクトルを図12に示した。また、得られた粒子の物性、及び塗膜の物性の評価結果を表1に示した。また、板状面；（002）面の結晶子径は、0.07 μm である。

[0088]（比較例1）

微細酸化亜鉛（堺化学工業社製 粒子径0.11 μm ）について実施例と同様の評価を行った。電子顕微鏡写真を図13に示した。また、得られた粒子の物性、及び塗膜の物性の評価結果を表1に示した。

[0089]（比較例2）

FINEX-50（堺化学工業社製 粒子径0.02 μm ）80gを、水1200mlにリパルプしスラリーとした。続いて、そのスラリーを攪拌しながら60分間で100℃に昇温し、攪拌しながら100℃で3時間熟成した。熟成後、直ちに急冷した後、ろ過、水洗し、110℃で12時間乾燥することにより、一次粒子径が0.02 μm の不定形の酸化亜鉛粒子を得た。得られた粒子のサイズ・形態を透過型電子顕微鏡（TEM、JEM-1200EX II、日本電子社製）で観察した。得られた電子顕微鏡写真を図14に示した。また、得られた粒子の物性、及び塗膜の物性の評価結果を表1に示した。

[0090]（比較例3）

FINEX-50（堺化学工業社製 粒子径0.02 μm ）80gを、酢酸亜鉛二水和物（細井化学工業社製 酢酸亜鉛）133.02gを水に溶解して

酢酸亜鉛二水和物としての濃度が 0.5 mol/l となるよう調製した酢酸亜鉛水溶液 1200 ml にリパルプスラリーとした。続いて、そのスラリーを攪拌しながら 24 分間で 40°C に昇温し、攪拌しながら 40°C で 3 時間熟成した。熟成後、直ちにろ過、水洗した。続いて、得られた固形物を水 3 リットルにリパルプしてスラリーとし、攪拌しながら 24 分間で 40°C に昇温し、攪拌しながら 40°C で 30 分間加熱洗浄した。加熱洗浄後、ろ過、水洗し、 110°C で 12 時間乾燥することにより、不定形の不純物の混ざった酸化亜鉛粒子を得た。得られた粒子のサイズ・形態を透過型電子顕微鏡（TEM、JEM-1200EX II、日本電子社製）で観察した。得られた電子顕微鏡写真を図15に示した。また、得られた粒子のX線回折のスペクトルを図16に示した。また、得られた粒子の物性、及び塗膜の物性の評価結果を表1に示した。

[0091]（比較例4）

F I N E X - 5 0（堺化学工業社製 粒子径 $0.02 \mu\text{m}$ ） 10 g を、アルミナ製るつぼ（縦・横・高さ $=100 \text{ mm} \cdot 100 \text{ mm} \cdot 35 \text{ mm}$ ）に入れ、電気マッフル炉（東洋製作所社製）で 675°C で 2 時間静置焼成することにより、一次粒子径が $0.30 \mu\text{m}$ の不定形の酸化亜鉛粒子を得た。得られた粒子のサイズ・形態を透過型電子顕微鏡（TEM、JEM-1200EX II、日本電子社製）で観察した。得られた電子顕微鏡写真を図17に示した。また、得られた粒子の物性、及び塗膜の物性の評価結果を表1に示した。

[0092]（比較例5）

F I N E X - 5 0（堺化学工業社製 一次粒子径 $0.02 \mu\text{m}$ ） 80 g を、酢酸亜鉛二水和物（細井化学工業社製 酢酸亜鉛） 66.51 g を水に溶解して酢酸亜鉛二水和物としての濃度が 0.25 mol/l となるよう調製した酢酸亜鉛水溶液 1200 ml にリパルプスラリーとした。続いて、そのスラリーを攪拌しながら 42 分間で 70°C に昇温し、攪拌しながら 70°C で 3 時間熟成した。熟成後、直ちにろ過、水洗した。続いて、得られた固形物

を水3リットルにリパルプしてスラリーとし、攪拌しながら42分間で70℃に昇温し、攪拌しながら70℃で30分間加熱洗浄した。加熱洗浄後、ろ過、水洗し、110℃で12時間乾燥することにより、一次粒子径が0.04 μmの酸化亜鉛粒子を得た。得られた粒子のサイズ・形態を透過型電子顕微鏡（TEM、JEM-1200EX II、日本電子社製）で観察した。得られた電子顕微鏡写真を図18に示した。また、得られた粒子の物性、及び塗膜の物性の評価結果を表1に示した。

[0093]（比較例6）

SF-15（堺化学工業社製 微粒子酸化亜鉛 粒子径0.08 μm）80 gを、酢酸亜鉛二水和物（細井化学工業社製 酢酸亜鉛）106.42 gを水に溶解して酢酸亜鉛二水和物としての濃度が0.4 mol/lとなるよう調製した酢酸亜鉛水溶液1200 mlにリパルプしスラリーとした。続いて、そのスラリーを攪拌しながら42分間で70℃に昇温し、攪拌しながら70℃で5時間熟成した。熟成後、直ちにろ過、水洗した。続いて、得られた固形物を水3リットルにリパルプしてスラリーとし、攪拌しながら42分間で70℃に昇温し、攪拌しながら70℃で30分間加熱洗浄した。加熱洗浄後、ろ過、水洗し、110℃で12時間乾燥することにより、一次粒子径が0.12 μmの六角柱状酸化亜鉛粒子を得た。得られた粒子のサイズ・形態を透過型電子顕微鏡（TEM、JEM-1200EX II、日本電子社製）で観察した。得られた電子顕微鏡写真を図19に示した。また、得られた粒子の物性、及び塗膜の物性の評価結果を表1に示した。

[0094]（比較例7）

FINEX-50（堺化学工業社製 粒子径0.02 μm）について実施例と同様の評価を行った。電子顕微鏡写真を図20に示した。また、得られた粒子の物性、及び塗膜の物性の評価結果を表1に示した。

[0095]（比較例8）

FINEX-30（堺化学工業社製 粒子径0.04 μm）について実施例と同様の評価を行った。電子顕微鏡写真を図21に示した。また、得られた

粒子の物性、及び塗膜の物性の評価結果を表1に示した。

[0096] [表1]

	実施例1 FINEX-50	実施例2 FINEX-50	実施例3 FINEX-50	実施例4 FINEX-50	実施例5 FINEX-50	比較例1 FINEX-50	比較例2 FINEX-50	比較例3 FINEX-50	比較例4 FINEX-50	比較例5 FINEX-50	比較例6 SF-15	比較例7 FINEX-50	比較例8 FINEX-50
原料となる微粒子酸化亜鉛													
原料の粒子径(μm)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.11	0.02	0.02	0.02	0.02	0.08	0.02	0.04
原料の粒子径の差(μm)	80	80	80	80	80	80	80	80	10	80	80	80	80
原料に使用する原料の量(g)	266.07	266.07	266.07	266.07	266.07	133.02	133.02	133.02	133.02	66.51	106.42	66.51	106.42
原料に使用する原料の割合	水	水	水	水	水	水	水	水	水	水	水	水	水
原料の量(g)	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200
原料の量の差(ml)	1	1	1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.25	0.4	0.25	0.4
原料の水溶液の濃度(mol/l)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	70	70	70	70
原料の濃度(%)	7	3	1	3	3	3	3	3	3	3	5	3	5
原料の濃度の差	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛
原料の濃度の差	六角板状	六角板状	六角板状	六角板状	六角板状	六角板状	六角板状	六角板状	六角板状	六角板状	六角板状	六角板状	六角板状
原料の濃度の差	1.12	0.53	0.30	0.11	0.11	0.11	0.02	0.02	0.30	0.04	0.12	0.02	0.04
原料の濃度の差	3.4	3.6	3.7	3.4	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
原料の濃度の差	73	68	72	68	70	70	70	70	70	70	70	70	70
原料の濃度の差	0.97	0.98	0.97	0.96	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97
原料の濃度の差	5	4	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
原料の濃度の差	43	43	19	12	13	13	13	13	13	13	13	13	13
原料の濃度の差	43	43	16	9	10	10	10	10	10	10	10	10	10
原料の濃度の差	43	43	18	10	11	11	11	11	11	11	11	11	11
原料の濃度の差	20	20	17	54	55	53	53	53	53	53	53	53	53
原料の濃度の差	47	47	49	81	83	79	79	79	79	79	79	79	79
原料の濃度の差	85	83	77	80	80	81	81	81	81	81	81	81	81
原料の濃度の差	61	63	63	27	27	26	26	26	26	26	26	26	26

[0097] (得られた粒子の組成)

図5、図12、図16に示すX線回折のスペクトル、及び表1における得ら

れた粒子の組成は、銅管球をもつX線回折装置Ultim III（リガク社製）により分析した結果を示したものである。これらの結果から、実施例のものについては酸化亜鉛が得られていることが明らかである。比較例3の酸化亜鉛粒子は不純物が混ざった状態であることが明らかである。

[0098] （アスペクト比）

実施例の六角板状酸化亜鉛粒子のアスペクト比は、上述した測定方法によって測定を行った。

比較例における粒子形状が不定形の酸化亜鉛粒子のアスペクト比については、透過型電子顕微鏡（TEM、JEM-1200EX II、日本電子社製）写真の2000～50000倍の視野において、不定形の酸化亜鉛粒子の長径と、長径の中心を通る短径を計測し、長径と短径の長さの比；長径／短径を求める。そのようにしてTEM写真内の不定形の酸化亜鉛粒子250個について長径／短径を計測し、その累積分布の平均値をアスペクト比として求めたものである。不定形の酸化亜鉛粒子のアスペクト比の計測方法について図26に示した。

また、比較例における粒子形状が六角柱状の酸化亜鉛粒子のアスペクト比は、以下の方法により求められる。六角柱状酸化亜鉛粒子のアスペクト比については、透過型電子顕微鏡（TEM、JEM-1200EX II、日本電子社製）写真の2000～50000倍の視野において、六角柱状酸化亜鉛粒子の側面が正面を向いている粒子（長方形や正方形の形状として観察される粒子）について、長径と短径を計測し、長径と短径の長さの比；長径／短径を求める。そのようにしてTEM写真内の六角柱状酸化亜鉛粒子250個について長径／短径を計測し、その累積分布の平均値をアスペクト比として求めたものである。なお、六角形状面が正面を向いている六角板状酸化亜鉛粒子については、その厚みを確認することが困難であるため、計測の対象から除外した。六角柱状酸化亜鉛粒子のアスペクト比の計測方法について図25に示した。

[0099] （結晶子径）

本明細書における結晶子径 (μm) は、銅管球をもつ X 線回折装置 U l t i m a l l i (リガク社製) により分析した結果を示したものである。結晶子とは、通常、結晶物質を構成する顕微鏡的レベルでの小さな単結晶を意味する。また、本明細書において、結晶子径 (μm) は、六方晶ウルツ型酸化亜鉛粒子の X 線回折パターンにおける酸化亜鉛の板状面 ; (002) 面の回折ピークの半価幅から求めた値である。

[0100] (結晶子径／一次粒子径)

本明細書における結晶子径／一次粒子径で表される値は、粉末を構成する一次粒子の独立性の高さの指標となる値である。一次粒子径は既に述べたように透過型電子顕微鏡 (TEM、JEM-1200EX II、日本電子社製) 写真の 2000~50000 倍の視野での定方向径 (粒子を挟む一定方向の二本の平行線の間隔 ; 画像上のどのような形状の粒子についても、一定方向で測定した) で定義される粒子径 (μm) であって、TEM 写真内の一次粒子 250 個の定方向径を計測し、その累積分布の平均値を求めた幾何学的粒子径である。一方、結晶子径は既に述べたように X 線回折パターンにおける酸化亜鉛の板状面 ; (002) 面の回折ピークの半価幅から求めた値を示したものである。従って、この結晶子径／一次粒子径の値が 1 に近いほど、幾何学的粒子径と単結晶の大きさが近づいている、すなわち、一次粒子が凝集粒子ではなく単結晶粒子として独立して存在していることを意味する。実施例 4、5 によって得られた六角板状酸化亜鉛粒子の結晶子径／一次粒子径の値は何れも 0.64 であり、凝集粒子ではなく単結晶に近い一次粒子である。

[0101] (粉体感触)

本明細書における粉体感触は、少量の粉体を肌の上に置き、指で粉体を引き伸ばしたときに感じる感触において、粉体の滑り性とざらつき感を示す指標である。本明細書においては、大変滑りが良くざらつきを感じないものを 5 点、滑りが良くざらつきを殆ど感じないものを 4 点、滑り性とざらつき感がともに平均的であるものを 3 点、滑りが悪くざらつきを感じるものを 2 点、

大変滑りが悪くざらつきを感じるものを１点として５段階の点数評価を行い、その結果を表１に示した。点数が高いほど粉体感触が良好であることを意味し、粉体感触が良好であるほど、ファンデーションその他のメイクアップ化粧料用途に好適に使用することができる。

[0102] (塗膜の作成)

上記実施例、比較例で得られる酸化亜鉛粒子２ｇ、ワニス１０ｇ（アクリディック Ａ－８０１－Ｐ ＤＩＣ社製）、酢酸ブチル５ｇ（試薬特級 和光純薬工業社製）、キシレン５ｇ（純正特級 純正化学社製）、ガラスビーズ３８ｇ（１．５ｍｍ ポッターズ・バロティーニ社製）を容積７５ｍｌのマヨネーズ瓶に入れ、良くかき混ぜた後、ペイントコンディショナー５４１０型（ＲＥＤ ＤＥＶＩＬ社製）に固定し、９０分間振動を与えて分散処理することにより塗料を作成した。次に、作成した塗料をスライドガラス（縦・横・厚み＝７６ｍｍ・２６ｍｍ・０．８～１．０ｍｍ 松浪硝子工業社製）の上に少量滴下し、バーコーター（Ｎｏ．５７９ ＲＯＤ Ｎｏ．６ 安田精機製作所社製）で塗膜を作成した。作成した塗膜を２０℃で１２時間乾燥した後、全光線透過率１、全光線透過率２、全光線透過率３、平行光線透過率１、平行光線透過率２、ヘーズの測定に用いた。

[0103] (全光線透過率１、全光線透過率２、全光線透過率３、平行光線透過率１、平行光線透過率２)

本明細書において、全光線透過率１（％）、全光線透過率２（％）、全光線透過率３（％）及び平行光線透過率１（％）、平行光線透過率２（％）は、作成した塗膜を分光光度計Ｖ－５７０（日本分光社製）で測定した値である。なお、全光線透過率１（％）の値は波長３１０ｎｍにおける全光線透過率の値、全光線透過率２（％）の値は波長３５０ｎｍにおける全光線透過率の値、全光線透過率３（％）の値は波長３７５ｎｍにおける全光線透過率の値、平行光線透過率１（％）の値は波長５００ｎｍにおける平行光線透過率の値、平行光線透過率２（％）の値は波長７００ｎｍにおける平行光線透過率の値である。全光線透過率１（％）の値が小さい程、ＵＶＢの波長の紫外線に

対する紫外線遮蔽効果が高いことを意味し、全光線透過率 2 (%) と全光線透過率 3 (%) の値が小さい程、UVA の波長の紫外線に対する紫外線遮蔽効果が高いことを意味する。特に、全光線透過率 3 (%) の値が小さい場合、UVA の波長の紫外線に対する遮蔽領域がより広域に渡っていることを意味する。また、平行光線透過率 1 (%)、平行光線透過率 2 (%) の値が大きい程、可視光透明性が高いことを意味する。

[0104] (全光線透過率 4、ヘーズ)

表 1 の全光線透過率 4 (%)、ヘーズ (%) は、作成した塗膜をヘーズメータ HM-150 (村上色彩技術研究所社製) で測定した値である。全光線透過率 4 (%) の値が同程度のものを比較した場合、ヘーズ (%) の値が高いものほど、下地をぼかす効果 (いわゆるソフトフォーカス効果) が高いことを意味する。

[0105] 上記表 1 から、本発明の六角板状酸化亜鉛粒子は、一次粒子径が $0.5\ \mu\text{m}$ 以上の場合には、滑りが良くざらつき感が無い良好な粉体感触を示すことが明らかである。また、一次粒子径が $0.3\ \mu\text{m}$ 以上の場合には、ヘーズが高く優れたソフトフォーカス効果を有することが明らかである。特に、実施例 1、2 の粒子は良好な粉体感触とソフトフォーカス効果とを併せ持った酸化亜鉛粒子であることが明らかである。また、一次粒子径が $0.3\ \mu\text{m}$ 以下の場合には、全光線透過率 1 と全光線透過率 2 が低く、優れた紫外線遮蔽性を有することが明らかである。特に、実施例 3 の粒子については優れたソフトフォーカス効果と紫外線遮蔽性とを併せ持った酸化亜鉛粒子であると同時に、同程度の一次粒子径を有する比較例 4 の不定形の酸化亜鉛粒子よりも優れた粉体感触を有することが明らかである。また、一次粒子径が $0.1\ \mu\text{m}$ 程度の場合、平行光線透過率 1 と平行光線透過率 2 が高く、優れた可視光透明性を有することが明らかである。特に、実施例 4、5 の粒子については優れた紫外線遮蔽性と可視光透明性とを併せ持った酸化亜鉛粒子であると同時に、同程度の一次粒子径を有する比較例 1 の不定形の酸化亜鉛粒子よりも優れた粉体感触を有することが明らかである。更に実施例 4、5 の粒子は全光線

透過率 3 が低く、375 nm の UVA の波長領域においても優れた紫外線遮蔽性を有することが明らかである。一方、一次粒子径が 0.02 μm の比較例 7 の酸化亜鉛粒子、及び 0.04 μm である比較例 8 の酸化亜鉛粒子では、375 nm の UVA の波長領域において十分な紫外線遮蔽性を得ることができなかった。また、本発明の製造範囲から外れた比較例 2、3、5、6 の条件では、本発明の六角板状酸化亜鉛粒子を得ることはできなかった。

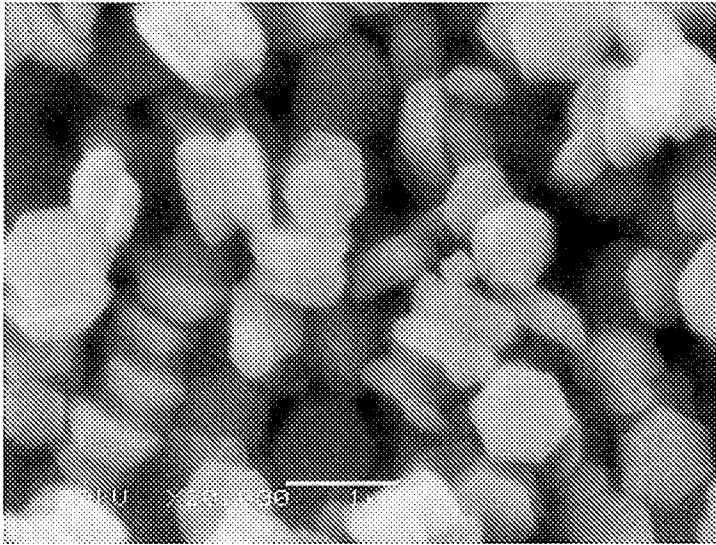
産業上の利用可能性

[0106] 本発明の六角板状酸化亜鉛粒子は、化粧品、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することができる。

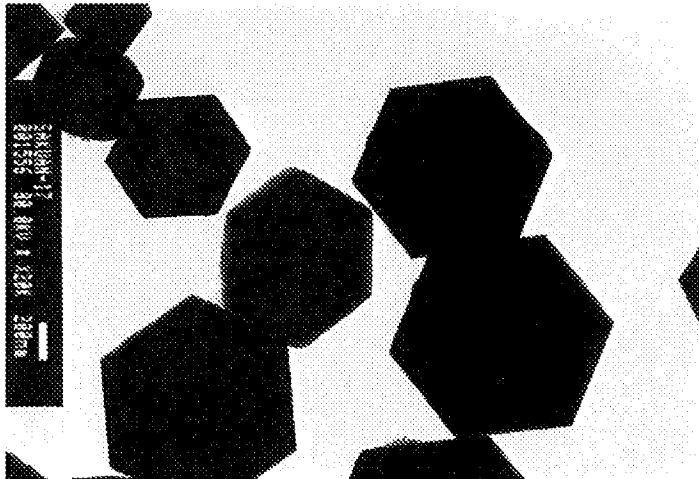
請求の範囲

- [請求項1] 一次粒子径が $0.01\mu\text{m}$ 以上、アスペクト比が 2.5 以上で、透過型電子顕微鏡写真における 250 個の粒子中、以下の(1)(2)を全て満たす粒子が 50% 以上となる六角形状面を有することを特徴とする六角板状酸化亜鉛粒子。
- (1) 六角形状の面を有すること
- (2) $D_{\text{min}}/D_{\text{max}} \geq 0.3$
- D_{max} : 六角板状酸化亜鉛粒子の六角形状面の 3 本の対角線のうち、最大となる対角線の長さを意味する
- D_{min} : 六角板状酸化亜鉛粒子の六角形状面の 3 本の対角線のうち、最小となる対角線の長さを意味する
- [請求項2] 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得られたものである請求項1に記載の六角板状酸化亜鉛粒子。
- [請求項3] 微粒子酸化亜鉛を亜鉛塩水溶液中で熟成する工程を含むことを特徴とする請求項1又は2に記載の六角板状酸化亜鉛粒子の製造方法。
- [請求項4] 請求項1又は2に記載の六角板状酸化亜鉛粒子を含有することを特徴とする化粧料。
- [請求項5] 請求項1又は2に記載の六角板状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。
- [請求項6] 請求項1又は2に記載の六角板状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7] 請求項1又は2に記載の六角板状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8] 請求項1又は2に記載の六角板状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。

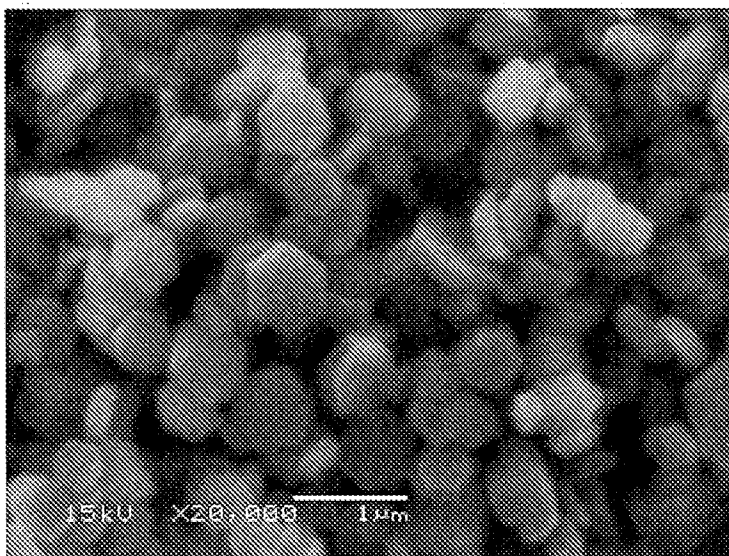
[図1]



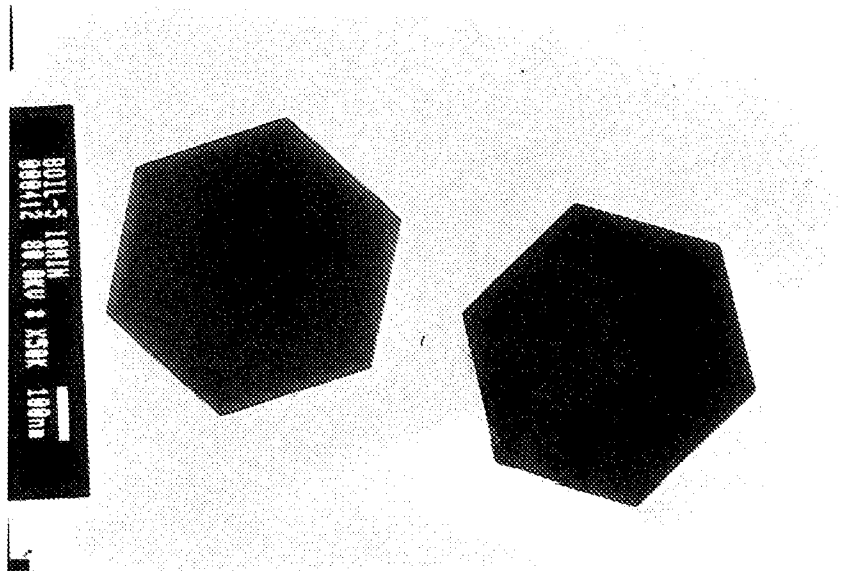
[図2]



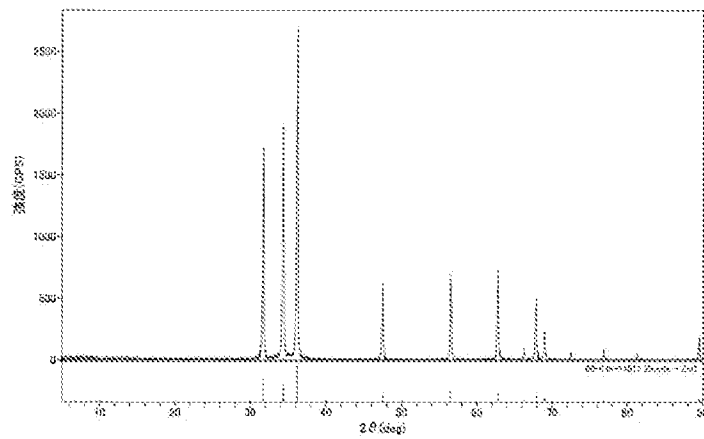
[図3]



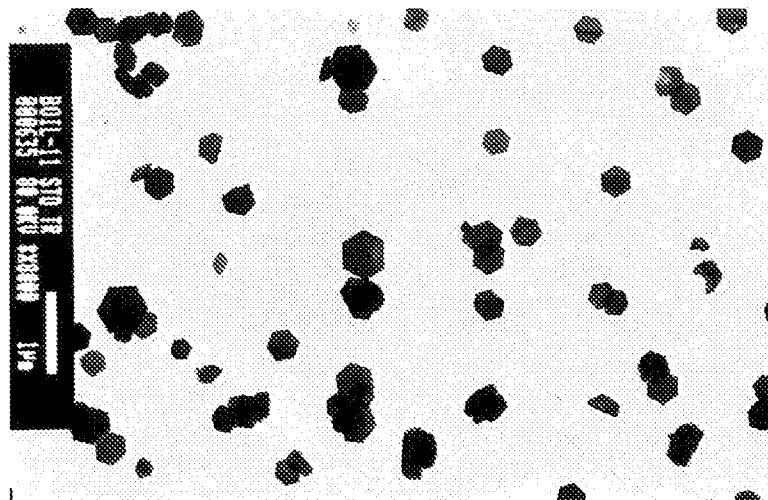
[図4]



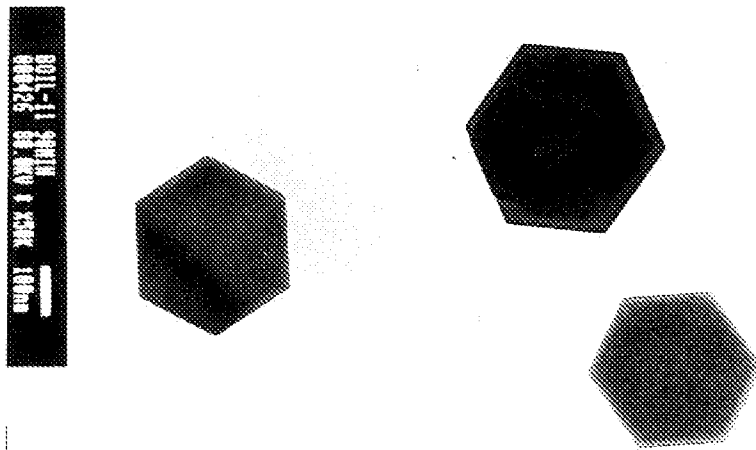
[図5]



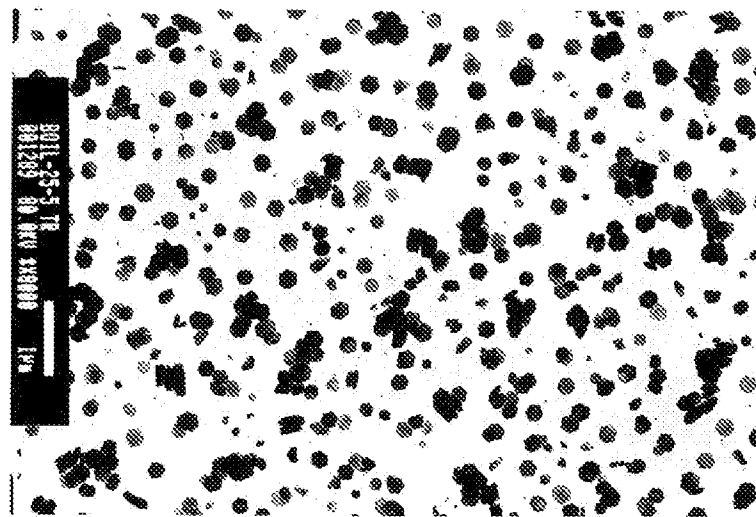
[図6]



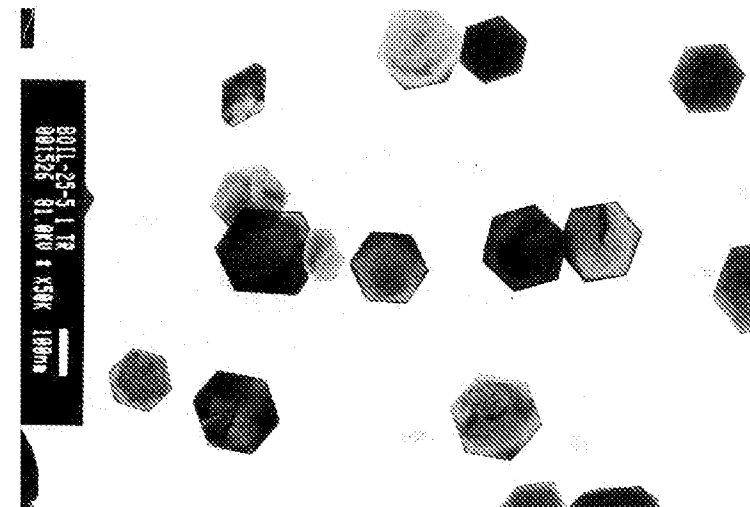
[図7]



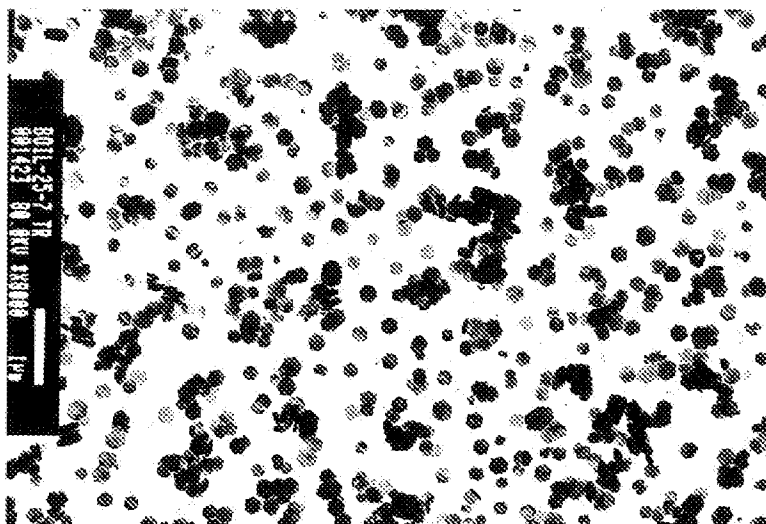
[図8]



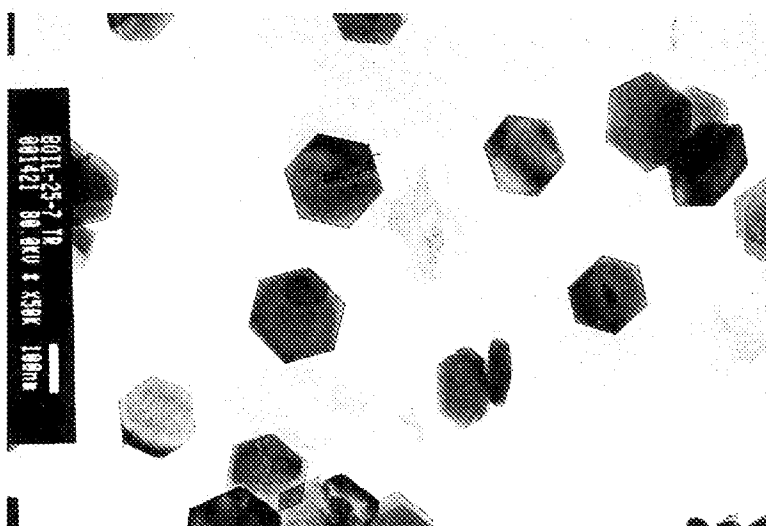
[図9]



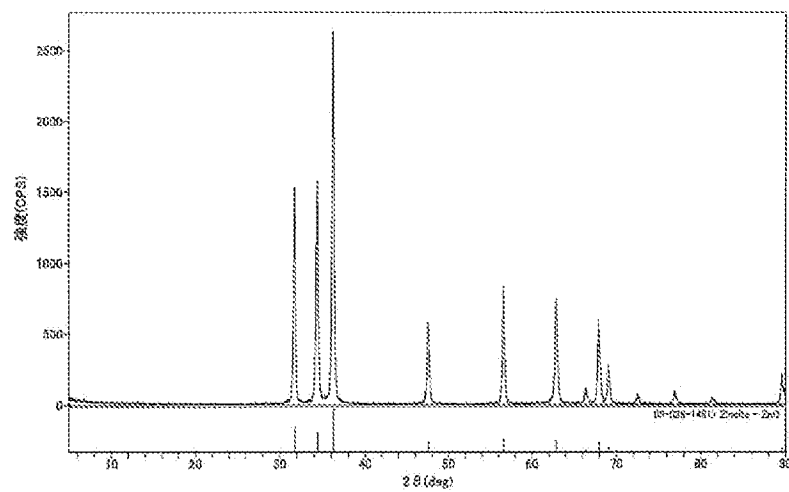
[図10]



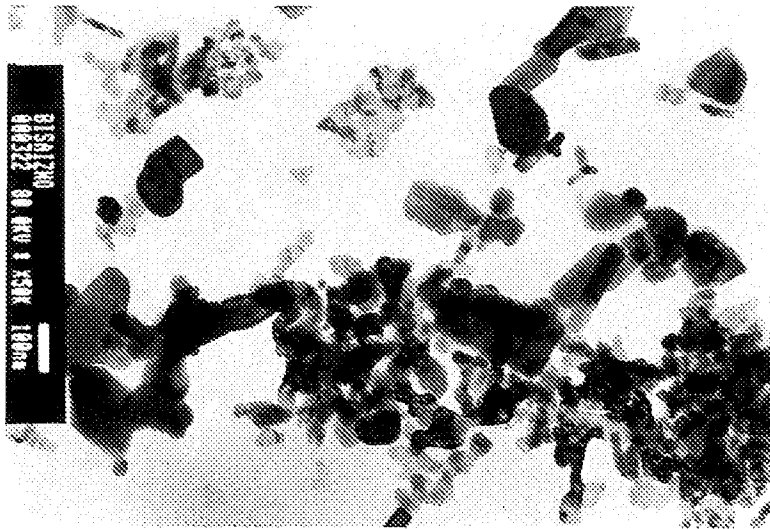
[図11]



[図12]



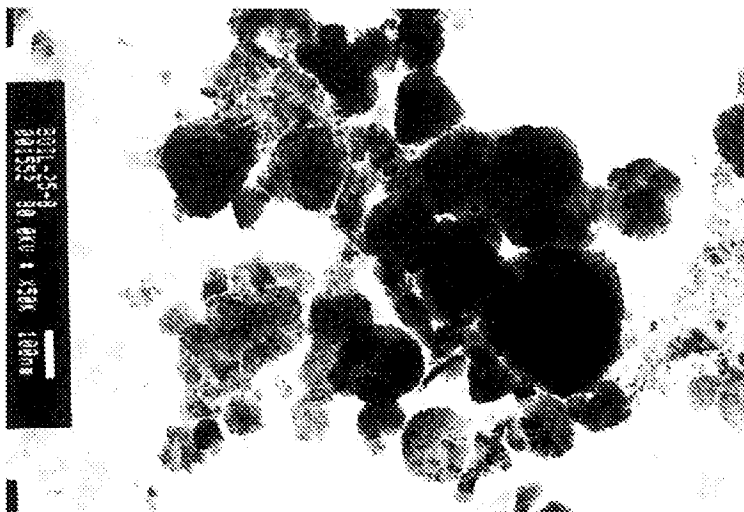
[図13]



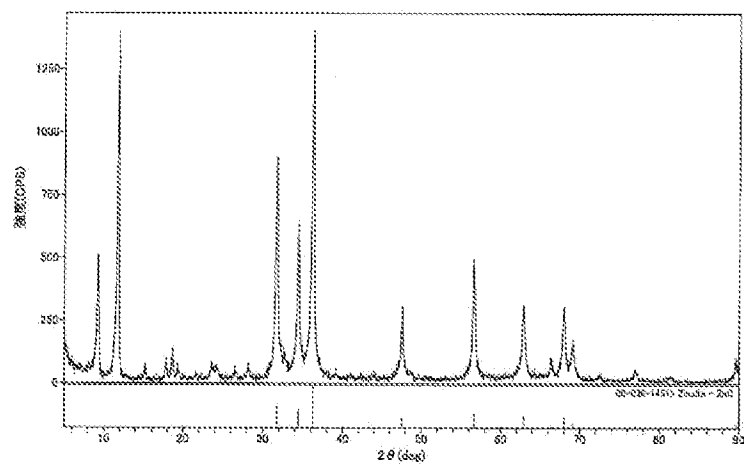
[図14]



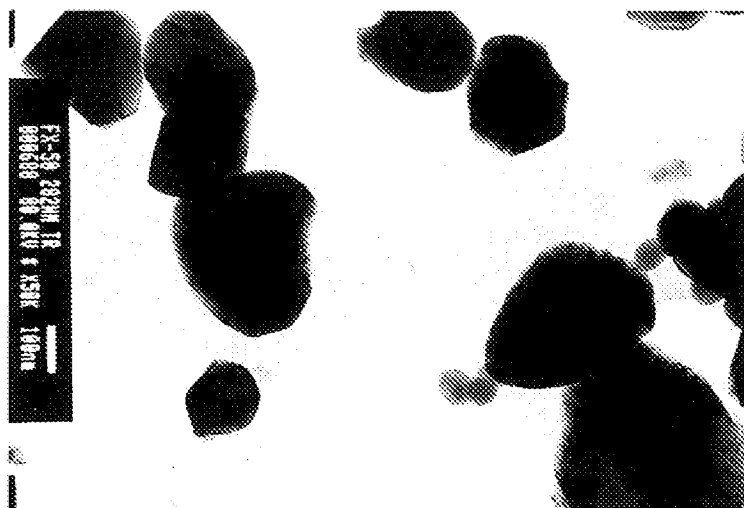
[図15]



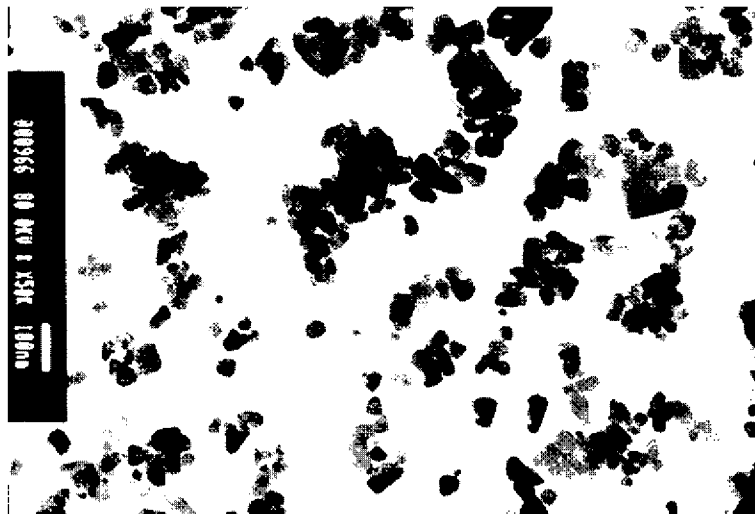
[図16]



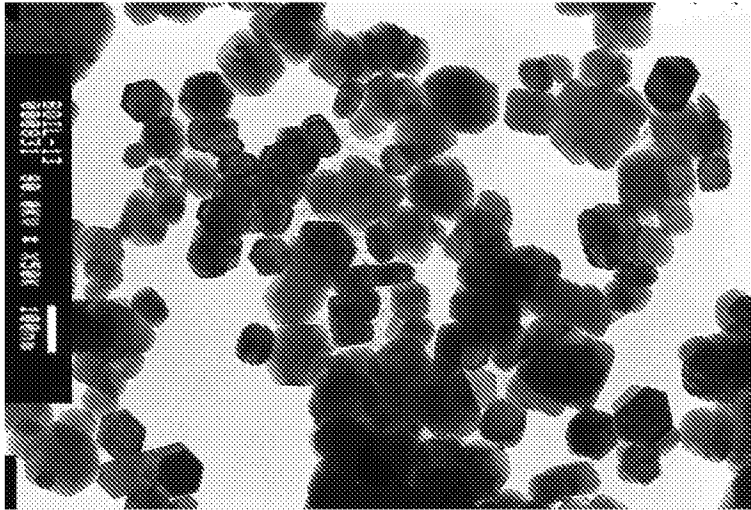
[図17]



[図18]



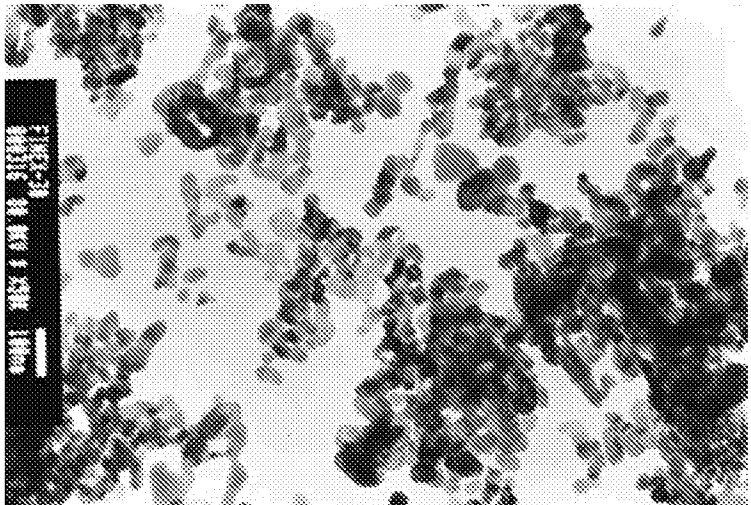
[図19]



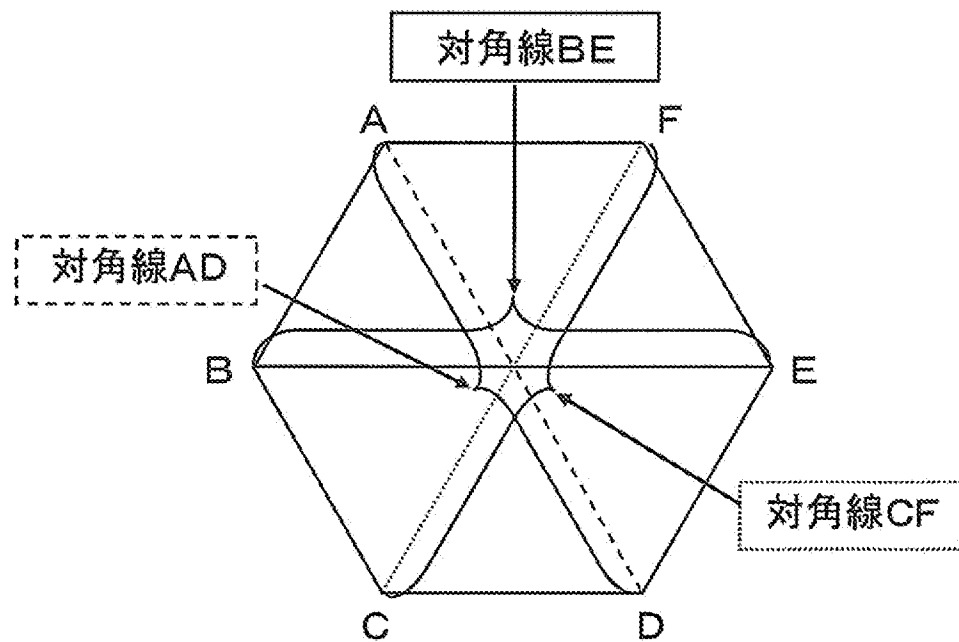
[図20]



[図21]

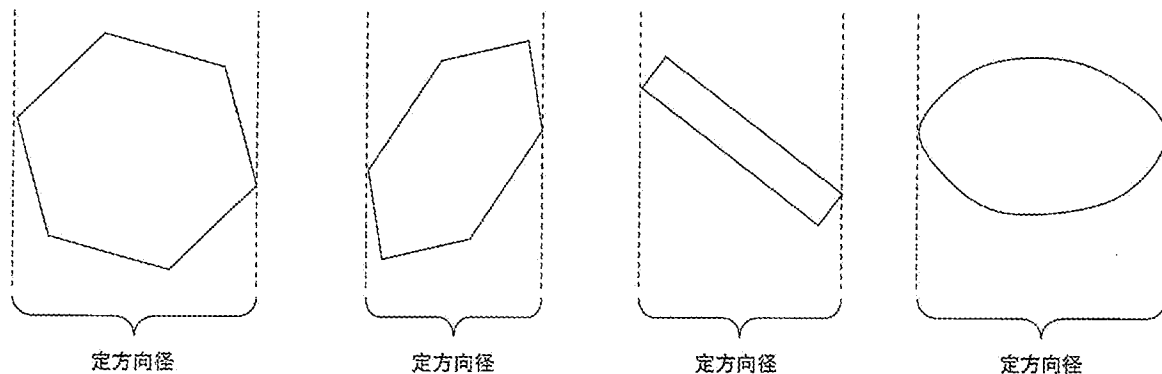


[図22]



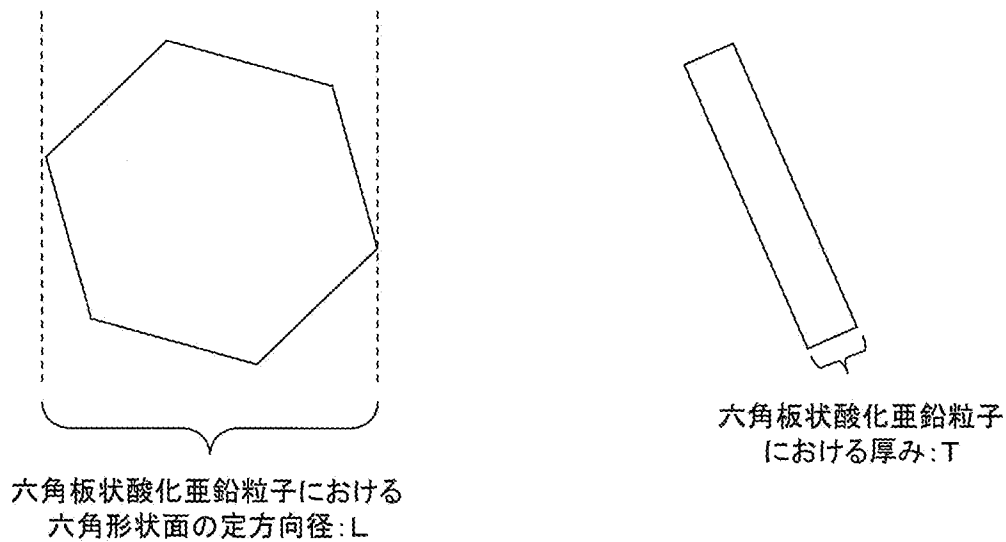
対角線ADの長さ>対角線BEの長さ
 対角線ADの長さ>対角線CFの長さ
 対角線BEの長さ>対角線CFの長さ
 のとき、対角線ADの長さ= $D_{\max}$ 、対角線CFの長さ= $D_{\min}$

[図23]



一次粒子径 (μm) = 粒子250個の定方向径の平均値

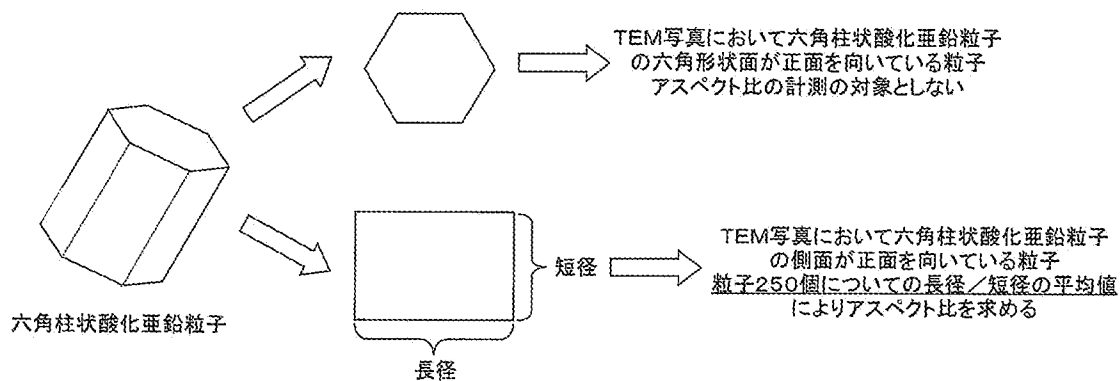
[図24]



六角板状酸化亜鉛粒子のアスペクト比

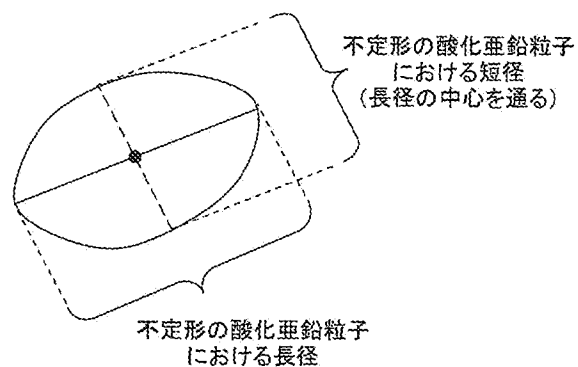
$$= (\text{粒子250個の六角形状面の定方向径の平均値: } L) / (\text{粒子250個の厚みの平均値: } T)$$

[図25]



六角柱状酸化亜鉛粒子のアスペクト比の計測方法
 TEM写真において六角柱状酸化亜鉛粒子の側面が正面を向いている粒子について長径と短径を計測し、次式によりアスペクトを求める。 $\text{アスペクト比} = \text{粒子250個についての長径/短径の平均値}$

[図26]



形状が不定形の酸化亜鉛粒子のアスペクト比の計測方法
 TEM写真において不定形の酸化亜鉛粒子の長径と、長径の中心を通る短径を計測し、次式によりアスペクト比を求める。 $\text{アスペクト比} = \text{粒子250個についての長径/短径の平均値}$

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/061280

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G9/02(2006.01)i, A61K8/27(2006.01)i, A61Q1/00(2006.01)i, A61Q17/04(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i, C09D5/00(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D201/00(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, A61Q17/04, C08K3/22, C08L101/00, C09D5/00, C09D7/12, C09D201/00

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

JSTPlus (JDreamII), JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	S.P.GARCIA et al., Controlling the Morphology of Zinc Oxide Nanorods Crystallized from Aqueous Solutions: The Effect of Crystal Growth Modifiers on Aspect Ratio, Chemistry of Materials, 2007.08.07, Vol.19 No.16, Pages 4016-4022	1-3
Y		4-8
Y	JP 2007-223874 A (National University Corporation Kochi University), 06 September 2007 (06.09.2007), claims; paragraph [0004] (Family: none)	4, 8

☒ 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
27 July, 2012 (27.07.12)

Date of mailing of the international search report
07 August, 2012 (07.08.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/061280

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2011/043207 A1 (Sakai Chemical Industry Co., Ltd.), 14 April 2011 (14.04.2011), paragraph [0001] & JP 4771027 B & US 2011/0081548 A1 & US 2011/0081550 A1 & EP 2409952 A1 & CA 2741218 A & CN 102227377 A & KR 10-2011-0083676 A & TW 201116487 A	4-8
A	WO 2010/050430 A1 (Nagoya Institute of Technology), 06 May 2010 (06.05.2010), comparative examples; fig. 1, 13 (Family: none)	1-8
A	JP 2001-163619 A (Tosoh Corp.), 19 June 2001 (19.06.2001), example 2 (Family: none)	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/061280

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The technical feature of the inventions of claims 1 and 2 is publicly known as disclosed in the document 1.

Consequently, claims 1-8 involve two or more inventions, since claims 1-8 are classified into the main invention of claims 1 and 2 and the inventions of other claims.

Document 1: S.P.GARCIA et al., Controlling the Morphology of Zinc Oxide Nanorods Crystallized from Aqueous Solutions: The Effect of Crystal Growth Modifiers on Aspect Ratio, Chemistry of Materials, 2007.08.07, Vol.19 No.16, Pages4016-4022

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

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, A61Q17/04(2006.01)i,
C08K3/22(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i, C09D5/00(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i,
C09D201/00(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, A61Q17/04, C08K3/22, C08L101/00, C09D5/00, C09D7/12, C09D201/00

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 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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(JDreamII), JST7580(JDreamII)

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
X	S.P.GARCIA et al., Controlling the Morphology of Zinc Oxide	1-3
Y	Nanorods Crystallized from Aqueous Solutions: The Effect of Crystal Growth Modifiers on Aspect Ratio, Chemistry of Materials, 2007.08.07, Vol.19 No.16, Pages4016-4022	4-8
Y	JP 2007-223874 A (国立大学法人高知大学) 2007.09.06, 【特許請求の範囲】、【0004】 (ファミリーなし)	4, 8

☒ 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

2 7 . 0 7 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 7 . 0 8 . 2 0 1 2

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)

佐藤 哲

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

4 G

3 9 4 7

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
Y	WO 2011/043207 A1 (堺化学工業株式会社) 2011.04.14, 【0001】 & JP 4771027 B & US 2011/0081548 A1 & US 2011/0081550 A1 & EP 2409952 A1 & CA 2741218 A & CN 102227377 A & KR 10-2011-0083676 A & TW 201116487 A	4-8
A	WO 2010/050430 A1 (国立大学法人名古屋工業大学) 2010.05.06, 比較例, 【図1】, 【図13】 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2001-163619 A (東ソー株式会社) 2001.06.19, 実施例2 (ファミリーなし)	1-8

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1、2に係る発明の技術的特徴は、文献1に記載されているように公知である。
そうすると、請求項1－8は、請求項1、2の主発明と、それ以外の請求項の発明とに区分されるから、請求項1－8は二以上の発明を含むものである。

文献1：S.P.GARCIA et al., Controlling the Morphology of Zinc Oxide Nanorods Crystallized from Aqueous Solutions: The Effect of Crystal Growth Modifiers on Aspect Ratio, Chemistry of Materials, 2007.08.07, Vol.19 No.16, Pages4016-4022

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。