

(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
2023年6月15日(15.06.2023)



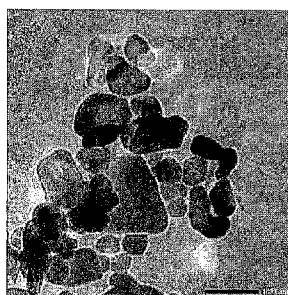
(10) 国際公開番号
WO 2023/106195 A1

- (51) 国際特許分類:
C01G 9/02 (2006.01) *A61K 8/27* (2006.01)
A61Q 17/04 (2006.01) *C09C 3/12* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/044351
- (22) 国際出願日: 2022年12月1日(01.12.2022)
- (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 2021-198077 2021年12月6日(06.12.2021) JP
- (71) 出願人: 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: 吉田 遼平 (YOSHIDA, Ryohei); 〒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). 小林 恵太(KOBAYASHI, Keita); 〒5900985 大阪府堺市堺区戎島町5丁1番地 堺化学工業株式会社内 Osaka (JP). 岩▲崎▼亮(IWASAKI, Ryo); 〒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: 弁理士法人タス・マイスター(TASS MEISTER IP LAW FIRM); 〒1020093 東京都千代田区平河町二丁目4番13号 ノーブルコート平河町506号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,

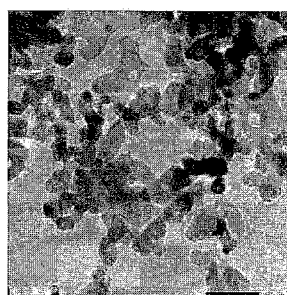
(54) Title: ZINC OXIDE PARTICLES EACH HAVING SURFACE COATED WITH ORGANOSILICON, METHOD FOR PRODUCING SAME, COSMETIC PREPARATION, DISPERSION, HEAT DISSIPATING FILLER AND RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 有機ケイ素表面被覆酸化亜鉛粒子、その製造方法、化粧品、分散体、放熱性フィラー及び樹脂組成物

[図 1]



実施例 1 AA



比較例 4 BB

AA Example 1
BB Comparative example 4

(57) Abstract: The present invention provides zinc oxide particles each having a surface coated with an organosilicon, the zinc oxide particles exhibiting high dispersibility and excellent water repellency. The present invention provides zinc oxide particles each having a surface coated with an organosilicon, the zinc oxide particles being characterized by having a primary particle diameter of 0.1 μm or less as determined from a transmission electron micrograph thereof, and being also characterized in that the volume-based median diameter of a dispersion thereof is 0.15 μm or less as determined by a laser diffraction/scattering method, the dispersion being obtained by putting the particles in isopropyl alcohol and irradiating the resulting isopropyl alcohol with ultrasonic waves with a rated output power of 600 W and a vibration amplitude of 100% for 30 seconds at room temperature with use of an ultrasonic wave homogenizer.

BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類 :

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約 : 高い易分散性を有し、かつ、優れた撥水性を示す有機ケイ素表面被覆酸化亜鉛粒子を提供する。透過型電子顕微鏡写真から測定した一次粒子径が $0.1\ \mu\text{m}$ 以下であり、当該粉体をイソプロピルアルコール中に入れ、超音波ホモジナイザーで定格出力 600W 、振動振幅 100% の超音波を常温で 30 秒間照射して分散した分散液のレーザー回折散乱法での体積基準におけるメジアン径が $0.15\ \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする有機ケイ素表面被覆酸化亜鉛粒子。

明 細 書

発明の名称：

有機ケイ素表面被覆酸化亜鉛粒子、その製造方法、化粧品、分散体、放熱性フィラー及び樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、有機ケイ素表面被覆酸化亜鉛粒子、その製造方法、化粧品、分散体、放熱性フィラー及び樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] 無機粉体、例えば数10～100nmの粒子径を持つ微粒子酸化亜鉛や酸化チタンなどは、その特性から日焼け止め化粧品や屋外用インキ、食品包装材料などに添加剤等として多く使用されている。これらの粉体は未処理の状態であると、表面が親水性であるために汗や雨などで流れてしまうおそれがある。このため、特に化粧品などの用途ではシリコンや金属石鹸などで粒子表面に撥水処理をして利用することが多い。また、化粧品では油性成分に配合する機会が多いため、油性成分中での分散性を高めるためにも、一つ一つの粒子に均一な撥水処理を行うことが重要である。

[0003] しかしながら、従来の粒子径が100nm以下の微粒子の酸化亜鉛は凝集性が強く、一次粒子で存在していることはほぼない。このため、凝集状態の酸化亜鉛粒子に撥水処理を施すこととなり、粒子一つ一つに均一な被覆層を形成することは難しかった。また、このような撥水処理酸化亜鉛粒子を油剤に配合する場合、一次粒子の状態に近いほど分散するためには、強力な分散力や多量の分散剤が必要であった。また、分散により凝集粒子が解れると、未処理面が露出するため、粒子の増粘や沈降、乳化系の破壊などの問題も発生する。

[0004] 一方、仮に粒子が一次粒子の状態で存在する粉体の場合、ろ布などの通気性のあるものは通過しやすくなり、粉漏れが多くなる。また、嵩比重も高くなり、ふわふわの粉体となるため、ハンドリング性が悪くなる。

以上のことから、均一な被覆層を有しつつ、通常は弱い凝集状態を形成しているが、弱い衝撃で分散するような易分散性を持つ撥水処理酸化亜鉛粒子がもっとも望ましいと考えられる。

[0005] 特許文献1においては、分散性に優れる酸化亜鉛が開示されている。このような酸化亜鉛は、凝集性が低く、粒子の高い独立性と分散性が得られるものである。しかし、このような文献に記載された酸化亜鉛粒子は、表面処理を施したものではない。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：国際公開2012/147888

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、高い易分散性を有し、かつ、優れた撥水性を示す有機ケイ素表面被覆酸化亜鉛粒子を提供す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

[0008] 本発明は、

透過型電子顕微鏡写真から測定した一次粒子径が $0.1\ \mu\text{m}$ 以下であり、当該粉体をイソプロピルアルコール中に入れ、超音波ホモジナイザーで定格出力60W、振動振幅100%の超音波を常温で30秒間照射して分散した分散液のレーザー回折散乱法での体積基準におけるメジアン径が $0.15\ \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする有機ケイ素表面被覆酸化亜鉛粒子に関する。

[0009] 当該粉体をイソプロピルアルコール中に入れ、ホモディスパーで500rpm、5秒間攪拌した分散液のレーザー回折散乱法での体積基準におけるメジアン径が $10\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

上記有機ケイ素表面被覆酸化亜鉛粒子は、見掛け密度が $0.5\ \text{g}/\text{ml}$ 以上であることが好ましい。

上記有機ケイ素表面被覆酸化亜鉛粒子は、ケイ素の含有量が0.1質量%以

上、0.6質量%以下であることが好ましい。

[0010] 本発明は、原体である酸化亜鉛粒子を水と有機溶剤とを含む溶媒中にリパルプしてスラリーを調製する工程（1）、有機ケイ素化合物を水と有機溶剤とを含む溶媒中で加水分解する工程（2）、及び、上記加水分解後のシラン化合物で酸化亜鉛粒子を表面処理する工程（3）を有することを特徴とする有機ケイ素表面被覆酸化亜鉛粒子の製造方法に関する。

[0011] 上述の酸化亜鉛粒子は、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製造方法で得られたものであることが好ましい。

上記工程（1）及び工程（2）の溶媒において、有機溶剤は、溶媒全量に対して30質量%以上含まれることが好ましい。

上記有機溶剤は、メタノール、エタノール及びプロパノールからなる群より選択される少なくとも一種を含むことが好ましい。

上記工程（2）は、溶媒のpHを3.5～4.5に調整して行うものであることが好ましい。

[0012] 本発明は、上述の有機ケイ素表面被覆酸化亜鉛粒子を含有することを特徴とする化粧品でもある。

本発明は、上述の有機ケイ素表面被覆酸化亜鉛粒子を含有することを特徴とする分散物でもある。

本発明は、上述の有機ケイ素表面被覆酸化亜鉛粒子を含有することを特徴とする放熱性フィラーでもある。

本発明は、上述の有機ケイ素表面被覆酸化亜鉛粒子を含有することを特徴とする樹脂組成物でもある。

発明の効果

[0013] 本発明の有機ケイ素表面被覆酸化亜鉛粒子は、十分に撥水処理されたものであるため、化粧品、放熱性フィラー等に好適に使用することができる。また、易分散性を有するため、使用時には弱い衝撃で容易に分散することができる。

図面の簡単な説明

- [0014] [図1]実施例1及び比較例4の酸化亜鉛粒子の透過型電子顕微鏡写真である。
[図2]実施例1の酸化亜鉛粒子のX線回折のスペクトルを示す図である。
[図3]本発明の有機ケイ素表面被覆酸化亜鉛粒子の一次粒子径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

- [0015] 以下に、本発明を詳細に説明する。

本発明の有機ケイ素表面被覆酸化亜鉛粒子は、易分散性に優れた酸化亜鉛粒子に有機ケイ素化合物処理を行うことで得られたものである。すなわち、溶媒中で一次粒子に近い状態まで分散した酸化亜鉛粒子に対して有機ケイ素化合物処理を施すことにより、粒子一つ一つに均一な有機ケイ素被覆層が形成されたものである。得られた有機ケイ素被覆酸化亜鉛粒子も易分散性に優れるため、化粧料等に配合した際に、弱い衝撃で分散することができる。一方で、衝撃を加えない時は、適度な凝集力により凝集粒子を形成することができるものである。したがって、ハンドリング性は良好である。

- [0016] 上記有機ケイ素表面被覆酸化亜鉛粒子は、易分散性に優れ、溶媒中で一次粒子に近い状態まで分散すると考えられる。具体的な指標としては、透過型電子顕微鏡写真から測定した一次粒子径が $0.1\ \mu\text{m}$ 以下、且つメジアン径が $0.15\ \mu\text{m}$ 以下であることが挙げられる。ここでのメジアン径は、後述のメジアン径2にあたる。

本発明における一次粒子径は、具体的には、透過型電子顕微鏡JEM-1200EX II（日本電子社製）で撮影した写真の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3を添付した。

上記一次粒子径は、 $0.005\ \mu\text{m}$ 以上 $0.1\ \mu\text{m}$ 未満であることがより好

ましい。

[0017] また、上記メジアン径は、具体的には、以下の方法で測定して求めたものである：

上記有機ケイ素表面被覆酸化亜鉛粒子 0.4 g を、イソプロピルアルコール 200 ml に入れ、超音波ホモジナイザー US-600E（日本精機製作所製 定格出力 600W）を用いて、常温で振動振幅 100% の超音波を 30 秒間照射してスラリーを調製し、レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置 LA-960S（堀場製作所社製）を用いて体積基準におけるメジアン径を測定した。

また、本発明の有機ケイ素表面被覆酸化亜鉛粒子は非常に高い分散性を有するため、超音波による弱い衝撃を加えるだけで十分に分散する、という点も特徴の一つである。

上記メジアン径は、0.13 μm 以下であることがより好ましい。

[0018] 本発明の有機ケイ素表面被覆酸化亜鉛粒子において、上記メジアン径と一次粒子径との比（メジアン径／一次粒子径）は、4 以下であることが好ましい。上記メジアン径と一次粒子径との比は、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り、この値が 1 に近いほど、一次粒子が凝集粒子ではなく独立して存在していることを意味する。上記メジアン径と一次粒子径との比は、3 以下がより好ましい。更に好ましくは 2.5 以下である。なお、ここでのメジアン径は、後述のメジアン径 2 にあたる。

[0019] 本発明の有機ケイ素表面被覆酸化亜鉛粒子は易分散性を有するものであるが、分散処理をしない場合には、適度に凝集した状態で存在するものである。具体的には、当該粉体をイソプロピルアルコール中に入れ、ホモディスペーで 500 rpm、5 秒間攪拌したスラリーのレーザー回折散乱法での体積基準におけるメジアン径が 10 μm 以上であることが好ましい。すなわち、攪拌機や超音波等で分散処理をしない限りは緩い凝集粒子を形成し、衝撃を与えると、凝集状態が解けて一次粒子に近い状態まで分散するものである。本明細書において、上述のホモディスペーで 500 rpm、5 秒間攪拌した

状態のメジアン径をメジアン径1、上述の30秒間超音波分散した状態のメジアン径をメジアン径2と表す。上記メジアン径1は、 $13\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。また、上記メジアン径1は $70\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

[0020] 本発明の有機ケイ素表面被覆酸化亜鉛粒子のシラン化合物被覆量は、ケイ素換算で、 0.1 質量%以上、 0.6 質量%以下であることが好ましい。 0.1 質量%未満であると、十分な撥水効果を発揮できないおそれがある。 0.6 質量%より多いと、酸化亜鉛の純分が下がり性能が低下するおそれがある。

[0021] 上記シラン化合物被覆量は、プレス機にて成形した有機ケイ素表面被覆酸化亜鉛粒子を、蛍光X線分析装置（リガク社製 PRIMUS II）にてFP法による半定量分析で測定したケイ素の値である。

なお、本発明において、上述の測定方法により得られるケイ素の値は、酸化亜鉛粒子の表面に被覆した有機ケイ素化合物中のケイ素と、被覆していないフリーの有機ケイ素化合物中のケイ素とを含んだ値である。しかしながら、被覆していないフリーの有機ケイ素化合物は洗浄や加熱などの工程があれば流れ出ることがほとんどであり、被覆していないフリーの有機ケイ素化合物中のケイ素は微量であると考えられるため、上述の測定方法により得られる値が、酸化亜鉛粒子に被覆している有機ケイ素化合物中のケイ素とほぼ同量であると考えて問題はない。

[0022] 本発明の有機ケイ素表面被覆酸化亜鉛粒子は、見掛け密度が $0.5\text{g}/\text{m}^3$ 以上であることが好ましい。上記見掛け密度が $0.5\text{g}/\text{m}^3$ 以上であると、粉体の嵩が小さくなり、例えば、粉塵の発生量が低下したり、包装容器に充填しやすくなり運搬の際に粉体を大量に運ぶことができるという点で好ましい。また、他の成分と混合する際により容積の小さい容器の中で混合することができる等、粉体としての取り扱いが容易になるという点で好ましい。上記見掛け密度は、 $0.6\text{g}/\text{m}^3$ 以上であることがより好ましい。見掛け密度が高くなるほど、粉体の嵩が小さくなることを意味する。

上記見掛け密度は、実施例に記載の方法により測定することができる。

[0023] 本発明の有機ケイ素表面被覆酸化亜鉛粒子は、BET比表面積が $25\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。BET比表面積が $25\text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、粒子サイズが小さくなるため凝集が起こりやすくなる。

上記BET比表面積は、実施例に記載の方法により測定することができる。

[0024] 本発明の有機ケイ素表面被覆酸化亜鉛粒子は、上記有機ケイ素表面被覆酸化亜鉛粒子を用いて作成したペイントコンディショナー（RED DEVIL社製）による5分間分散時の塗膜及び90分間分散時の塗膜をそれぞれ分光光度計V-770（日本分光社製）により測定した場合に、波長 310 nm における全光線透過率が30%以下であり、波長 350 nm における全光線透過率が30%以下であり、波長 500 nm における平行光線透過率が70%以上であり、波長 700 nm における平行光線透過率が80%以上であることが好ましい。

波長 310 nm における全光線透過率の値が小さい程、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、波長 350 nm における全光線透過率の値が小さい程、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。また、波長 500 nm における平行光線透過率及び波長 700 nm における平行光線透過率の値が大きい程、可視光透明性が高いことを意味する。すなわち、上記範囲の全光線透過率及び平行光線透過率を示すことにより、優れた紫外線遮蔽能と透明性を有することが示されるため、好ましい。5分間分散時の塗膜での性能が高いほど易分散性が高いことを意味し、90分間分散時の塗膜での性能が高いほど十分分散した際の性能が高いことを意味する。上記全光線透過率及び平行光線透過率は、実施例に記載の方法により測定することができる。

[0025] 本発明の有機ケイ素表面被覆酸化亜鉛粒子の形状は特に制限されないが、使用した際の感触やUV等に対する遮蔽性が良好になる点で板状であることが好ましい。

[0026] 本発明の有機ケイ素表面被覆酸化亜鉛粒子は、その製造方法を特に限定され

るものではないが、例えば、原体である酸化亜鉛粒子を水と有機溶剤とを含む溶媒中にリパルプしてスラリーを調製する工程（１）、有機ケイ素化合物を水と有機溶剤とを含む溶媒中で加水分解する工程（２）、及び、前記加水分解後のシラン化合物で酸化亜鉛粒子を表面処理する工程（３）を有することを特徴とする有機ケイ素表面被覆酸化亜鉛粒子の製造方法等を挙げることができる。

このような製造方法も本発明の一つである。

[0027] 上記工程（１）は、原体である酸化亜鉛粒子を水と有機溶剤とを含む溶媒中にリパルプしてスラリーを調製する工程である。本発明の製造方法において、工程（１）で酸化亜鉛粒子のスラリーを調製することは重要な工程である。すなわち、上記酸化亜鉛粒子が凝集した乾燥状態ではなく、分散したスラリー状態で有機ケイ素被覆を形成することを特徴としたものである。

[0028] ここで、工程（１）において原料として使用する酸化亜鉛粒子は、水性媒体中で合成反応を行ったものについて、乾燥工程を経ることなく、そのまま、スラリーを調製するものであることが好ましい。すなわち、粒子の製造工程から、有機ケイ素被覆処理の工程に至るまでの間に、粒子を乾燥させる工程を有さないことが好ましい。このようにすることで、粒子間の凝集を抑制し、凝集した粒子に対して表面処理を行うことがなくなるため、上述したような優れた分散性能を得ることができる。

[0029] この工程（１）により、酸化亜鉛粒子の一つ一つが表面処理されることとなるため、有機ケイ素被覆量を過剰にする必要なく、効率的に撥水性を付与することができる。

上記工程（１）において、酸化亜鉛粒子のスラリーは限定されるものではないが、例えば、酸化亜鉛粒子を $10\sim 1000\text{ g/L}$ の範囲で含むことが好ましい。

[0030] スラリーの調製方法は特に限定されず、例えば、酸化亜鉛粒子の製造工程によって得られた酸化亜鉛粒子を濾過した後、乾燥させることなく水に添加し、 $5\sim 30^{\circ}\text{C}$ で $10\sim 30$ 分間、分散させることによって、酸化亜鉛粒子の

濃度が10～1000 g/lの均一なスラリーとすることができる。

[0031] 上記有機溶剤としては特に限定されないが、後述のものを使用することができる。

[0032] 上記工程（2）は、有機ケイ素化合物を水と有機溶剤とを含む溶媒中で加水分解する工程（2）である。上記有機ケイ素化合物としては加水分解によりシラノール性水酸基を生成する化合物であれば特に限定されず、例えば、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリクロロシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリクロロシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリクロロシラン、オクチルトリエトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、オクチルトリクロロシラン、デシルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、デシルトリクロロシラン、テトラエトキシシラン、トリメチルクロロシラン、ヘキサメチルジシラザン、ヘキサメチルジシロキサンおよびパーフルオロアルキルトリメトキシシラン、さらに、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。上記有機ケイ素化合物としては、一種又は二種以上を併用してもよい。

[0033] 工程（2）に用いる有機溶剤は、有機ケイ素化合物を加水分解させることができる限り特に制限されないが、メタノール、エタノール及びプロパノールからなる群より選択される少なくとも一種を用いることが好ましい。このような低級アルコールを用いることで加水分解が進みやすくなる。より好ましくは、エタノールである。

[0034] 上記工程（2）は、pHが3.5～4.5の条件で行われることが好ましい。pHが3.5～4.5の条件で行うことで、有機ケイ素化合物の加水分解を短時間で進行させることができる上、加水分解で得られたシラン化合物の自己縮合を効果的に抑制することができる。pHは、より好ましくは3.8

～4. 2である。pHは、酸やアルカリを用いて適宜調整すればよい。

[0035] 上記工程（2）は、攪拌して行われることが好ましい。攪拌することで、有機ケイ素化合物をより充分に加水分解させることができる。

加水分解工程を行う時間は特に制限されないが、30分以上であることが好ましい。また、加水分解を行う温度は特に限定されないが、40℃以上であることが好ましい。このような条件とすることで、有機ケイ素化合物の加水分解を充分に進めつつ、シラン化合物の自己縮合を抑制することができる。

[0036] 上記工程（2）における攪拌手段は、特に限定されないが、攪拌羽根による攪拌、振とう攪拌、ミキサーによる攪拌、スターラーによる攪拌等が挙げられる。

[0037] 上記工程（3）は、加水分解後のシラン化合物で酸化亜鉛粒子を表面処理する工程である。

表面処理工程では、加水分解後のシラン化合物を工程（1）で得られた酸化亜鉛粒子のスラリーに添加した後、攪拌することが好ましい。攪拌することで加水分解したシラン化合物のシラノール基の反応を充分に進めて、表面処理をより効率的に行うことができる。

攪拌する時間は特に制限されないが、60分以上であることが好ましい。攪拌する手段としては、ブレンダー、ビーズミルなどが挙げられる。

表面処理工程を行う温度は特に制限されないが、30～100℃で行うことが好ましい。

[0038] 上記工程（3）は、加水分解後のシラン化合物溶液を添加する工程であるが、シラン化合物の仕込み量が酸化亜鉛粒子に対して1.0質量%以上になるように添加することが好ましい。上記仕込み量が1.0質量%未満であると、撥水性が不足するおそれがある。より好ましくは1.5質量%以上である。また、上記仕込み量は、10質量%以下が好ましい。上記仕込み量が10質量%を超えると、より好ましくは8質量%以下である。

[0039] このようにして、上記表面処理工程を行った後、攪拌を続けながら、得られたスラリーを1時間乃至数時間、熟成して、酸化亜鉛粒子の表面に有機ケイ

素被覆を形成させる。

上記熟成に際しては、本発明の効果を損なわない範囲で、他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。

[0040] 熟成は、45～110℃において行うことが好ましい。特に、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。

[0041] このようにして得られた有機ケイ素表面被覆酸化亜鉛粒子は、必要に応じて、濾過、水洗、乾燥等の後処理を行ってもよい。

例えば、有機ケイ素被覆酸化亜鉛粒子のスラリーを濾過して、有機ケイ素表面被覆酸化亜鉛粒子を分離し、水洗した後、通常、80～150℃の範囲の温度に加熱して乾燥し、有機ケイ素表面被覆酸化亜鉛粒子を乾燥粉体として得ることができる。なお、本発明の有機ケイ素表面被覆酸化亜鉛粒子は、表面被覆後に300℃以上で加熱するような焼成工程を経ないものであることが好ましい。このようなものとすることで、上述したような本発明の効果を特に好適に得ることができる。

[0042] 上記原体となる酸化亜鉛粒子としては特に限定されないが、それ自体の分散性が高いものを使用したほうが、得られる有機ケイ素表面被覆酸化亜鉛粒子の分散性も高まるため好ましい。また、上記原体となる酸化亜鉛粒子の形状としては特に制限されないが、得られる有機ケイ素表面被覆酸化亜鉛粒子の使用した際の感触やUV等に対する遮蔽性が良好になる点で板状であることが好ましい。例えば、一次粒子径が0.1μm未満であるものが好ましく、アスペクト比が2.5未満であるものが好ましく、吸油量/BET比表面積が1.5ml/100m²以下であるもの等が好ましい。吸油量/BET比表面積(ml/100m²)は、吸油量(ml/100g)の値を、BET比表面積(m²/g)の値で除した値であり、この値が小さい程、粒子表面の単位面積当りの吸油量が低いことを意味し、粒子同士の凝集が少なく、粒子

の独立性、分散性が高いことを意味する。このような原体酸化亜鉛粒子としては、例えば、一次粒子径が $0.005\ \mu\text{m}$ 以上、 $0.05\ \mu\text{m}$ 以下の微粒子酸化亜鉛を、亜鉛塩を溶解した水中で熟成する工程を含む製造方法によって得られたもの等を挙げることができる。具体的には、例えば、特許文献1に開示された酸化亜鉛粒子等を使用することが好ましい。

[0043] 特許文献1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製造方法によって、分散性に優れた酸化亜鉛粒子を得る方法が開示されている。このような方法によって水中で酸化亜鉛粒子を製造した後、濾過を行い、乾燥させることなく、上述したような方法での表面処理を行うことが好ましい。これによって、凝集が少ない状態の酸化亜鉛粒子に対して表面処理を行うことができ、本発明の目的を好適に達成することができる。

[0044] 特許文献1の製造方法によって一次粒子径が $0.1\ \mu\text{m}$ 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 $1.5\ \text{ml}/100\ \text{m}^2$ 以下であることを特徴とする酸化亜鉛粒子を得ることができる。このような酸化亜鉛粒子を原料とすることが特に好ましい。

[0045] 本発明の有機ケイ素表面被覆酸化亜鉛粒子は、更に、必要に応じて他の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。

[0046] 上記表面処理としてより具体的には、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。

[0047] 本発明の含水シリカ表面被覆酸化亜鉛粒子は水や油剤に分散された分散体としてもよい。

このような分散体も本発明の一部である。

- [0048] 本発明の有機ケイ素表面被覆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。
- [0049] 本発明の有機ケイ素表面被覆酸化亜鉛粒子を含有する化粧料は、分散性及び安定性に優れ、良好な取り扱い性も有するものである。
- [0050] 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。なかでも、サンスクリーン剤において特に好適に使用することができる。
- [0051] 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、金属石鹼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。
- [0052] 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、トリスopal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。

[0053] 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。

[0054] 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ンオキシド、トリオレイルリン酸等を挙げることができる。

[0055] 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。

[0056] 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-12-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。

[0057] 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。

[0058] 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。

[0059] 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、アラアビアガム、トラガカントガム、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。

[0060] 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。

[0061] 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。

[0062] 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。

[0063] 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-4-イソプロピルシンナメート、メチル-2, 5-ジイソプロピルシンナメート、エチル-2, 4-ジイソプロピルシンナメート、メチル-2, 4-ジイソプロピルシンナメート、プロピル-*p*-メトキシシンナメート、イソプロピル-*p*-メトキシシンナメート、イソアミル-*p*-メトキシシンナメート、2-エトキシエチル-*p*-メトキシシンナメート、シクロヘキシル-*p*-メトキシシンナメート、エチル- α -シアノ- β -フェニルシンナメート、2-エチルヘキシル- α -シアノ- β -フェニルシンナメート、グリセリルモノ-2-エチルヘキサノイル-*g*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-4'-フェニル-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*, 1-カンファー、3-ベンジリデン-*d*, 1-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-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'-*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-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。

[0064] 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。

[0065] 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

[0066] 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、

シリコー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ーン類、フッ素化合物、金属石鹼、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処理して使用される。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。

[0067] 本発明の有機ケイ素シリカ表面被覆酸化亜鉛粒子は、放熱性フィラーとして使用することもできる。

本発明の有機ケイ素表面被覆酸化亜鉛粒子を放熱性フィラーとして使用する場合、粒子径が本発明の有機ケイ素表面被覆酸化亜鉛粒子よりも大きい放熱性フィラーと組み合わせて使用することが好ましい。組み合わせて使用することができる放熱性フィラーとしては特に限定されず、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、金属シリコン、ダイヤモンド等を挙げることができる。更に、上述した有機ケイ素表面被覆酸化亜鉛粒子以外の酸化亜鉛と組み合わせて使用することもできる。組み合わせて使用する放熱性フィラーは、球状、針状、棒状、板状等の任意の形状を有するものであってよい。

[0068] 本発明の有機ケイ素シリカ表面被覆酸化亜鉛粒子をその他の放熱性フィラーと組み合わせて使用する場合、組み合わせて使用することができる放熱性フィラーは、平均粒子径が、 $1\sim 100\mu\text{m}$ であることが好ましい。このような大きな粒子径の放熱性フィラーと組み合わせることによって、隙間に本発明の放熱性フィラーが充填され、充填率を高めることができる点で好ましい。

[0069] 本発明の有機ケイ素表面被覆酸化亜鉛粒子をその他の放熱性フィラーと組み合わせて使用する場合、放熱性フィラーの全量に対して、本発明の有機ケイ素表面被覆酸化亜鉛粒子を $10\sim 90$ 体積%含有することが好ましい。このような割合とすることで、充填率を高めることができる。

[0070] 上記有機ケイ素表面被覆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-ブタジエーン-スチレン共重合体（ABS）樹脂、液晶樹脂（LCP）、シリコーン樹脂、アクリル樹脂等の樹脂を挙げることができる。

[0071] 本発明の放熱性樹脂組成物は、（１）熱可塑性樹脂と上記有機ケイ素表面被覆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有機ケイ素表面被覆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有機ケイ素表面被覆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。

[0072] 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、シリコー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。

[0073] 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。

[0074] 上記有機ケイ素表面被覆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。

[0075] 本発明の有機ケイ素表面被覆酸化亜鉛粒子は、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、樹脂、界面活性剤等を挙げることができる。

[0076] 本発明の有機ケイ素表面被覆酸化亜鉛粒子は、上述した化粧品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

[0077] 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。実施例中、配合割合において「%」とあるのは特に言及がない限り「質量%」を意味する。

[0078] (原体酸化亜鉛ケーキの製造例)

F I N E X - 5 0 (堺化学工業社製 一次粒子径 $0.020 \mu\text{m}$) 80g を、酢酸亜鉛としての濃度が 0.135mol/l の酢酸亜鉛水溶液 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 42 分間で 70°C に昇温し、攪拌しながら 70°C で 2 時間熟成した。熟成後、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 95°C に昇温し、攪拌しながら 95°C で 60 分間加熱洗浄した。加熱洗浄後、ろ過、水洗し、酸化亜鉛ケーキを得た。

[0079] (実施例 1)

製造例で得られたケーキをエタノール濃度が 44% となるようにエタノール 200ml と純水 65ml を混合したエタノール水溶液にリパルプし、 44% エタノール水溶液スラリーとした。 44% エタノール水溶液 20ml を酢酸で $\text{pH} 4$ に調整し、オクチルトリエトキシシラン (信越化学製 KBE-3083) を 2.0g (酸化亜鉛に対して 2.5%) 添加し、 80°C で 2 時間

攪拌することで得たオクチルトリエトキシシラン加水分解液を得た。44%エタノール水溶液スラリーを50℃に昇温し、オクチルシラン加水分解液を添加し、50℃を保持したまま2時間熟成した。熟成後、ろ過、水洗し、120℃で16時間乾燥することにより、一次粒子径が0.061 μ mのオクチルトリエトキシシラン被覆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。得られた粒子の物性、及び塗膜の物性の評価結果を表1に示す。

また、得られた粒子の電子顕微鏡写真を図1に、X線回折のスペクトルを図2に示す。

[0080]（実施例2）

44%エタノール水溶液8mlを酢酸でpH4に調整し、オクチルトリエトキシシラン0.8g（酸化亜鉛に対して1%）添加し、80℃で2時間攪拌することでオクチルトリエトキシシラン加水分解液を得たこと以外は、実施例1と同様にして、オクチルトリエトキシシラン被覆酸化亜鉛粒子を得た。

[0081]（実施例3）

44%エタノール水溶液24mlを酢酸でpH4に調整し、オクチルトリエトキシシラン2.4g（酸化亜鉛に対して3%）添加し、80℃で2時間攪拌することでオクチルトリエトキシシラン加水分解液を得たこと以外は、実施例1と同様にして、オクチルトリエトキシシラン被覆酸化亜鉛粒子を得た。

[0082]（実施例4）

製造例で得られたケーキをエタノール濃度が55%となるようにエタノール240mlと純水25mlを混合したエタノール水溶液にリパルプし、55%エタノール水溶液スラリーとしたこと以外は、実施例3と同様にして、オクチルトリエトキシシラン被覆酸化亜鉛粒子を得た。

[0083]（実施例5）

オクチルトリエトキシシランをフェニルトリメトキシシラン（信越化学製K

BM-103)としたこと以外は、実施例1と同様にして、オクチルトリエトキシシラン被覆酸化亜鉛粒子を得た。

[0084] (実施例6)

オクチルトリエトキシシランをフェニルトリエトキシシラン(信越化学製KBE-103)としたこと以外は、実施例1と同様にして、オクチルトリエトキシシラン被覆酸化亜鉛粒子を得た。

[0085] (実施例7)

44%エタノール水溶液56mlを酢酸でpH4に調整し、オクチルトリエトキシ5.6g(酸化亜鉛に対して7%)添加し、80℃で2時間攪拌することでオクチルトリエトキシシラン加水分解液を得たこと以外は、実施例1と同様にして、オクチルトリエトキシシラン被覆酸化亜鉛粒子を得た。

[0086] (比較例1)

オクチルトリエトキシシランを加水分解せず添加したこと以外は、実施例1と同様にして、オクチルトリエトキシシラン被覆酸化亜鉛粒子を得た。

[0087] (比較例2)

製造例と同様に加熱洗浄、ろ過、水洗まで実施し、得られた固形物を乾燥機にて120℃で16時間乾燥して酸化亜鉛乾燥物を得た。得られた乾燥物をコーヒーミルにて粉碎し、酸化亜鉛粉体を得た。得られた酸化亜鉛粉体をエタノール濃度が44%となるようにエタノール200mlと純水65mlを混合したエタノール水溶液にリパルプし、44%エタノール水溶液スラリーとした。以降は実施例3と同様に実施して、オクチルトリエトキシシラン被覆酸化亜鉛粒子を得た。

[0088] (比較例3)

比較例2と同様に酸化亜鉛粉体を得るところまで実施した。44%エタノール水溶液24mlを酢酸でpH4に調整し、オクチルトリエトキシシランを2.4g(酸化亜鉛に対して3%)添加し、80℃で2時間攪拌することで得たオクチルトリエトキシシラン加水分解液を得た。酸化亜鉛粉体をポリ袋に入れ、オクチルトリエトキシシラン加水分解液を霧吹きで噴霧しながら添

加混合し、乾燥機にて120℃で4時間熱処理することで、オクチルトリエトキシシラン被覆酸化亜鉛粒子を得た。

[0089] (比較例4)

比較例3と同様に酸化亜鉛粉体を得るところまで実施した。得られた酸化亜鉛粉体をポリ袋に入れ、オクチルトリエトキシシラン2.4g(酸化亜鉛に対して3%)を添加して混合し、乾燥機にて120℃で16時間熱処理することで、オクチルトリエトキシシラン被覆酸化亜鉛粒子を得た。

また、得られた粒子の電子顕微鏡写真を図1に示す。

[0090] (比較例5)

F I N E X - 3 0 - O T S (堺化学工業社製 平均粒子径35nm)を使用した。

[0091] (比較例6)

F I N E X - 5 0 - O T S (堺化学工業社製 平均粒子径20nm)を使用した。

[0092] (評価方法1) 得られた粒子の組成

図2に示す実施例1の酸化亜鉛粒子のX線回折のスペクトル、並びに表1及び2における得られた粒子の組成は、X線回折装置D8 ADVANCE(ブルカー社製)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、及び比較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。

[0093] (評価方法2) 一次粒子径

本明細書における一次粒子径は、透過型電子顕微鏡JEM-1200EXII(日本電子社製 定格出力600W)で撮影した写真の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。

[0094] (評価方法3) BET比表面積

BET比表面積 (m^2/g) は、全自動BET比表面積測定装置MacSorrb Model HM-1200 (Mountech社製) により測定した。

[0095] (評価方法4) ケイ素含有量

プレス機にて成形した粉体を、蛍光X線分析装置 (リガク社製 PRIMUS II) にてFP法による半定量分析で測定した。

[0096] (評価方法5) メジアン径1、メジアン径2

メジアン径1、メジアン径2は、レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置LA-960S (堀場製作所社製) によって測定した。実施例、比較例の酸化亜鉛粒子0.4gを、イソプロピルアルコール200mlに入れ、メジアン径1はホモディスペーで500rpm、5秒間攪拌したスラリーを測定し、メジアン径2はスラリーを超音波ホモジナイザーUS-600E (日本精機製作所製) を用いて30秒間超音波分散したスラリーを測定した。実施例及び比較例の酸化亜鉛の屈折率を2.00、イソプロピルアルコールの屈折率を1.378とし、体積基準で測定した。メジアン径1は有姿の粒子の大きさを表し、メジアン径2は弱分散時の粒子の大きさを表す。

[0097] (評価方法6) 撥水性

100mLビーカー中に蒸留水50mLを入れ、酸化亜鉛粒子1.0gを浮かべ、スパチュラで10回攪拌し、水の濁りを目視し、下記の評価基準に従って判断した。

○ : 水に濁りがなく、透明

△ : 水が薄く濁り、半透明

× : 水が白濁

[0098] (評価方法7) 見掛け密度

(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) に記載の方法によって測定した。

[0099] (評価方法8)

(塗膜の作成)

上記実施例、比較例の酸化亜鉛粒子 2 g、ワニス 10 g（アクリディック A-801-P DIC 社製）、酢酸ブチル 5 g（試薬特級 和光純薬工業社製）、キシレン 5 g（純正特級 純正化学社製）、ガラスビーズ 38 g（1.5 mm ポッターズ・バロティーニ社製）を容積 75 ml 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（RED DEVIL 社製）に固定し、5 分間振動を与えた塗料 1、90 分間振動を与えた塗料 2 を作成した。次に、作成した塗料 1、塗料 2 をそれぞれスライドガラス（縦・横・厚み = 76 mm・26 mm・0.8~1.0 mm 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 1、塗膜 2 を作成した。作成した塗膜 1、塗膜 2 を 20℃ で 12 時間乾燥した後、後述の全光線透過率 1、全光線透過率 2、平行光線透過率 1、平行光線透過率 2 の測定に用いた。塗膜 1 での性能が高いほど易分散性が高いことを意味し、塗膜 2 での性能が高いほど十分分散した際の性能が高いことを意味する。

[0100]（全光線透過率 1、全光線透過率 2、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（%）、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-770（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 310 nm における全光線透過率の値、全光線透過率 2（%）の値は波長 350 nm 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 500 nm 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 700 nm 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（%）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。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。

[0101] [表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
原体酸化亜鉛ケークの乾燥有無	無	無	無	無	無	無	無
溶液中の有機溶剤	44%エタノール オクタトリエトキシシラン	44%エタノール オクタトリエトキシシラン	44%エタノール オクタトリエトキシシラン	66%エタノール オクタトリエトキシシラン	44%エタノール オクタトリエトキシシラン	44%エタノール オクタトリエトキシシラン	44%エタノール オクタトリエトキシシラン
表面処理条件							
表面処理剤の濃度 (酸化亜鉛に対して)	2.5%	1%	3%	3%	2.5%	2.5%	7%
加水分解有無	有	有	有	有	有	有	有
処理温度(°C)	50	50	50	50	50	50	50
処理時間(h)	2	2	2	2	2	2	2
得られた粒子の組成	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
一次粒子径(μm)	0.061	0.061	0.058	0.062	0.062	0.060	0.058
BET比表面積(m ² /g)	17.3	19.3	17.5	18.0	20.1	19.6	14.1
ケイ含有率%	0.19%	0.11%	0.24%	0.25%	0.16%	0.14%	0.44%
粒子の物性							
メジアン径1(μm)	15.22	27.58	24.10	32.75	29.69	28.76	63.09
メジアン径2(μm)	0.11	0.10	0.13	0.09	0.09	0.09	0.10
メジアン径2/一次粒子径	1.8	1.6	2.2	1.6	1.5	1.5	1.7
撥水性	○	△	○	○	○	○	○
懸濁液密度(g/ml)	1.17	1.21	1.24	0.91	1.20	1.16	0.87
全光線透過率1	20%	28%	26%	15%	18%	18%	28%
全光線透過率2	19%	27%	19%	15%	19%	19%	25%
平行光線透過率1	85%	82%	85%	95%	85%	93%	75%
平行光線透過率2	83%	89%	94%	94%	93%	94%	90%
全光線透過率1	16%	15%	15%	13%	13%	13%	26%
全光線透過率2	15%	15%	15%	12%	12%	12%	25%
平行光線透過率1	90%	88%	97%	80%	93%	87%	76%
平行光線透過率2	95%	96%	96%	98%	97%	97%	91%

[0102]

[表2]

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
原体酸化亜鉛ケーキの乾燥有無	無	有	有	有	有	有
溶液中の有機溶剤	44%エタノール	44%エタノール	無	無	無	無
表面処理剤	オクサルトリエトキシシラン	オクサルトリエトキシシラン	オクサルトリエトキシシラン	オクサルトリエトキシシラン	オクサルトリエトキシシラン	オクサルトリエトキシシラン
表面処理剤仕込み量(酸化亜鉛に対して)	2.5%	3%	3%	3%	3%	3%
加水分解有無	無	有	有	無	無	無
処理温度(°C)	50	50	120	120	120	120
処理時間(Hr)	2	2	4	16	16	16
得られた粒子の組成	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛
一次粒子径(μm)	0.059	0.061	0.063	0.064	0.044	0.024
BET比表面積(m ² /g)	16.6	17.9	16.1	19.9	27.3	51.0
ケイ素含有量	0.09%	0.23%	0.22%	0.17%	0.46%	0.83%
メジアン径1(μm)	23.88	19.33	13.65	11.93	6.44	6.53
メジアン径2(μm)	0.17	5.18	7.39	11.06	2.75	2.24
メジアン径2/一次粒子径	2.9	85.0	117.3	172.6	62.6	74.7
輸水性	×	○	○	○	○	○
見掛け密度(g/ml)	1.12	0.86	1.14	0.88	0.47	0.29
全光線透過率1	23%	31%	52%	36%	33%	29%
全光線透過率2	22%	30%	48%	28%	32%	30%
平行光線透過率1	81%	70%	57%	63%	73%	68%
平行光線透過率2	90%	77%	67%	70%	77%	75%
全光線透過率1	13%	16%	24%	16%	16%	21%
全光線透過率2	13%	16%	23%	15%	16%	22%
平行光線透過率1	65%	82%	54%	80%	92%	90%
平行光線透過率2	95%	92%	73%	90%	96%	95%

表面処理条件

粒子の物性

急降1の物性

急降2の物性

[0103] 表 1 及び 2 より、本発明の有機ケイ素表面被覆酸化亜鉛粒子は、衝撃を与えない場合には適度な凝集状態を形成しているが、軽い衝撃で良く分散する易分散性を有することが明らかとなった。また、塗膜 1 及び 2 の物性から、分散性、透明性、及び紫外線遮蔽性に優れることが示された。これに対して、加水分解を行っていない比較例 1 では、表面処理の収率が悪く、撥水性が低かった。原体を乾燥した比較例 2 では、乾燥による凝集のため、分散性が悪いことがわかる。乾式で処理を行った比較例 3 及び 4 では、より凝集が強くなり、分散性や透明性が悪いことがわかる。従来製品である比較例 5 及び 6 では、分散性が悪く、見掛け密度も低いことがわかる。

産業上の利用可能性

[0104] 本発明の酸化亜鉛粒子は、化粧品、分散体、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。

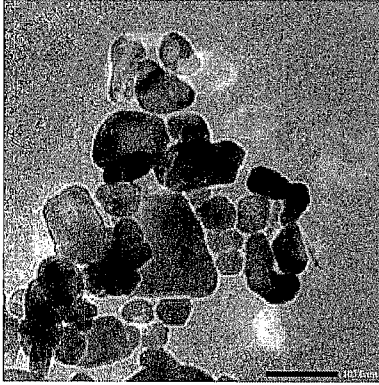
請求の範囲

- [請求項1] 透過型電子顕微鏡写真から測定した一次粒子径が $0.1\ \mu\text{m}$ 以下であり、
当該粉体をイソプロピルアルコール中に入れ、超音波ホモジナイザーで定格出力 600W 、振動振幅 100% の超音波を常温で 30 秒間照射して分散した分散液のレーザー回折散乱法での体積基準におけるメジアン径が $0.15\ \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする有機ケイ素表面被覆酸化亜鉛粒子。
- [請求項2] 当該粉体をイソプロピルアルコール中に入れ、ホモディスパーで 500rpm 、 5 秒間攪拌した分散液のレーザー回折散乱法での体積基準におけるメジアン径が $10\ \mu\text{m}$ 以上である請求項1に記載の有機ケイ素表面被覆酸化亜鉛粒子。
- [請求項3] 見掛け密度が $0.5\ \text{g/ml}$ 以上である請求項1又は2記載の有機ケイ素表面被覆酸化亜鉛粒子。
- [請求項4] ケイ素の含有量が 0.1 質量%以上、 0.6 質量%以下である請求項1, 2又は3記載の有機ケイ素表面被覆酸化亜鉛粒子。
- [請求項5] メジアン径/一次粒子径が4以下である請求項1, 2, 3又は4記載の有機ケイ素表面被覆酸化亜鉛粒子。
- [請求項6] 原体である酸化亜鉛粒子を水と有機溶剤とを含む溶媒中にリパルプしてスラリーを調製する工程(1)、有機ケイ素化合物を水と有機溶剤とを含む溶媒中で加水分解する工程(2)、及び、前記加水分解後のシラン化合物で酸化亜鉛粒子を表面処理する工程(3)を有することを特徴とする有機ケイ素表面被覆酸化亜鉛粒子の製造方法。
- [請求項7] 原体である酸化亜鉛粒子は、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製造方法で得られたものであり、乾燥工程を経ずに工程(1)に供することを特徴とする請求項6記載の有機ケイ素表面被覆酸化亜鉛粒子の製造方法。
- [請求項8] 工程(1)及び工程(2)の溶媒において、有機溶剤は、溶媒全量に

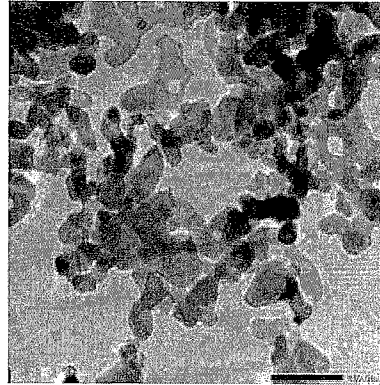
対して30質量%以上含まれる請求項5又は6記載の有機ケイ素表面被覆酸化亜鉛粒子の製造方法。

- [請求項9] 有機溶剤は、メタノール、エタノール、及びプロパノールからなる群より選択される少なくとも一種を含む請求項6, 7又は8記載の有機ケイ素表面被覆酸化亜鉛粒子の製造方法。
- [請求項10] 工程(2)は、溶媒のpHを3.5~4.5に調整して行うものである請求項6~9のいずれかに記載の有機ケイ素表面被覆酸化亜鉛粒子の製造方法。
- [請求項11] 請求項1~5のいずれかに記載の有機ケイ素表面被覆酸化亜鉛粒子を含有することを特徴とする化粧品。
- [請求項12] 請求項1~5のいずれかに記載の有機ケイ素表面被覆酸化亜鉛粒子を含有することを特徴とする分散体。
- [請求項13] 請求項1~5のいずれかに記載の有機ケイ素表面被覆酸化亜鉛粒子を含有することを特徴とする放熱性フィラー。
- [請求項14] 請求項1~5のいずれかに記載の有機ケイ素表面被覆酸化亜鉛粒子を含有することを特徴とする樹脂組成物。

[図 1]

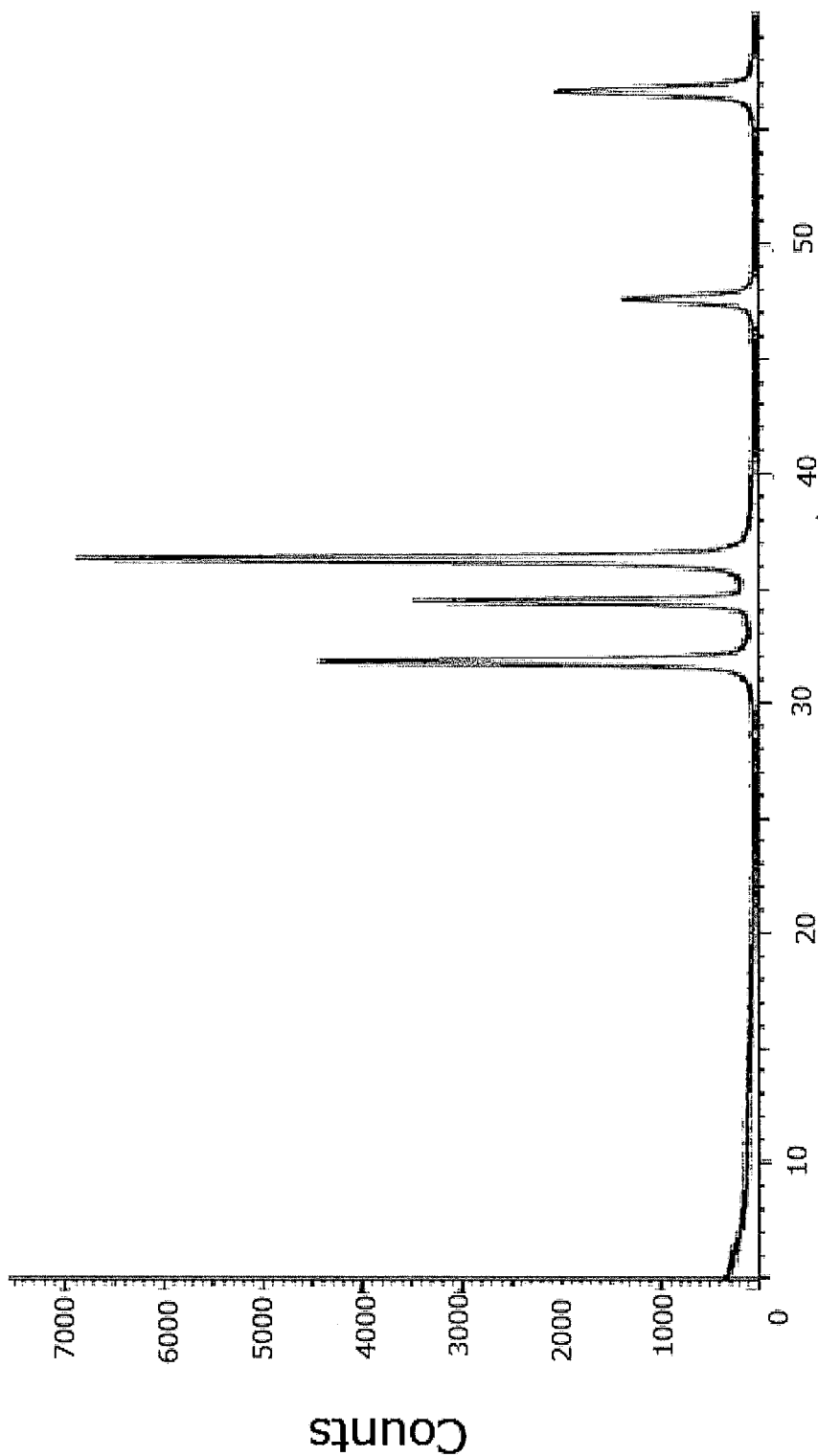


実施例 1



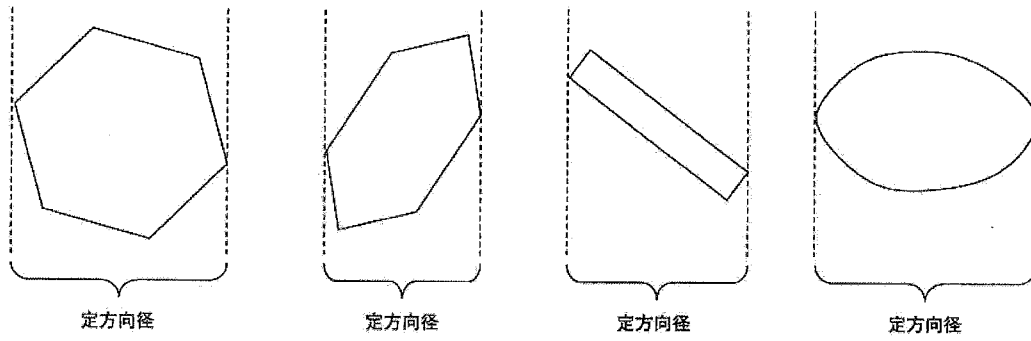
比較例 4

[X]2



2 Theta (Coupled Two Theta/Theta)

[図 3]



一次粒子径 (μm) = 粒子250個の定方向径の平均値

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/044351

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C01G 9/02</i> (2006.01)i; <i>A61Q 17/04</i> (2006.01)i; <i>A61K 8/27</i> (2006.01)i; <i>C09C 3/12</i> (2006.01)i FI: C01G9/02 A; A61K8/27; A61Q17/04; C09C3/12		
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; A61Q17/04; C09C3/12		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2006-104342 A (SHIN ETSU CHEM. CO., LTD.) 20 April 2006 (2006-04-20) paragraphs [0009]-[0029]	1-6, 8-12
Y		7, 13, 14
Y	WO 2012/147888 A1 (SAKAI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 01 November 2012 (2012-11-01) paragraphs [0023]-[0037], [0065]-[0078]	7, 13, 14
A	JP 2008-273760 A (ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD.) 13 November 2008 (2008-11-13) entire text	1-14
A	JP 2009-023981 A (DAITO KASEI KOGYO KK) 05 February 2009 (2009-02-05) entire text	1-14
A	JP 2012-207039 A (SAKAI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 25 October 2012 (2012-10-25) entire text	1-14
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 30 January 2023		Date of mailing of the international search report 14 February 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/044351

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2006-104342	A	20 April 2006	(Family: none)	
WO	2012/147888	A1	01 November 2012	US 2014/0044971 A1	
				paragraphs [0047]-[0065],	
				[0096]-[0110]	
				EP 2703353 A1	
				CA 2834252 A	
				CN 103492321 A	
				KR 10-2014-0020973 A	
				TW 201302618 A	
				ES 2665303 T	
JP	2008-273760	A	13 November 2008	(Family: none)	
JP	2009-023981	A	05 February 2009	(Family: none)	
JP	2012-207039	A	25 October 2012	JP 2011-102291	A

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C01G 9/02(2006.01)i; A61Q 17/04(2006.01)i; A61K 8/27(2006.01)i; C09C 3/12(2006.01)i FI: C01G9/02 A; A61K8/27; A61Q17/04; C09C3/12</p>										
<p>B. 調査を行った分野</p>										
<p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C01G9/02; A61K8/27; A61Q17/04; C09C3/12</p>										
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年									
<p>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）</p>										
<p>C. 関連すると認められる文献</p>										
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	JP 2006-104342 A (信越化学工業株式会社) 20.04.2006 (2006 - 04 - 20) [0009]-[0029]	1-6, 8-12								
Y		7, 13, 14								
Y	WO 2012/147888 A1 (堺化学工業株式会社) 01.11.2012 (2012 - 11 - 01) [0023]-[0037], [0065]-[0078]	7, 13, 14								
A	JP 2008-273760 A (石原産業株式会社) 13.11.2008 (2008 - 11 - 13) 全文	1-14								
A	JP 2009-023981 A (大東化成工業株式会社) 05.02.2009 (2009 - 02 - 05) 全文	1-14								
A	JP 2012-207039 A (堺化学工業株式会社) 25.10.2012 (2012 - 10 - 25) 全文	1-14								
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>										
<p>* 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抵触するものではなく、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</p>										
国際調査を完了した日	30.01.2023	国際調査報告の発送日 14.02.2023								
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） ▲高▼橋 真由 4G 4490 電話番号 03-3581-1101 内線 3416									

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/044351

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2006-104342 A	20.04.2006	(ファミリーなし)	
WO 2012/147888 A1	01.11.2012	US 2014/0044971 A1 [0047]-[0065], [0096]- [0110] EP 2703353 A1 CA 2834252 A CN 103492321 A KR 10-2014-0020973 A TW 201302618 A ES 2665303 T	
JP 2008-273760 A	13.11.2008	(ファミリーなし)	
JP 2009-023981 A	05.02.2009	(ファミリーなし)	
JP 2012-207039 A	25.10.2012	JP 2011-102291 A	