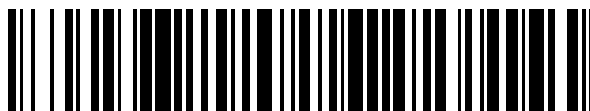


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 488 265**

51 Int. Cl.:

**C01G 9/00** (2006.01)

**C01G 15/00** (2006.01)

**C01G 23/00** (2006.01)

**C01G 49/00** (2006.01)

**C08K 7/00** (2006.01)

**C08L 101/00** (2006.01)

**H01B 1/08** (2006.01)

**H01B 1/20** (2006.01)

**H01B 5/00** (2006.01)

**C01G 9/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.04.2010 E 10767194 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.07.2014 EP 2423166**

54 Título: **Partículas columnares de óxido de cinc y método para producción de las mismas**

30 Prioridad:

**22.04.2009 JP 2009103691**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**26.08.2014**

73 Titular/es:

**KYOWA CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.  
(100.0%)**

**305 Yashimanishi-machi Takamatsu-shi  
Kagawa-ken 761-0113, JP**

72 Inventor/es:

**TAKABATAKE, HARUMI**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

ES 2 488 265 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Partículas columnares de óxido de cinc y método para producción de las mismas.

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a nuevas partículas de óxido de cinc. Más específicamente, se refiere a partículas columnares de óxido de cinc útiles como agente de mejora de la conductividad térmica o agente de mejora de la conductividad eléctrica.

10

**Técnica anterior**

Es una práctica general incorporar varios agentes de mejora a una composición de resina que contiene un caucho o plástico con el fin de mejorar las propiedades físicas de la composición de resina.

15

Como agentes de mejora de conductividad térmica, por ejemplo, se conocen sílice cristalina, óxido de magnesio, nitruro de boro, nitruro de aluminio, óxido de aluminio, berilia, etc. Como agentes de mejora de la conductividad eléctrica, se conocen óxido de estaño, óxido de cinc, negro de carbono, óxido de titanio revestido con óxido de estaño, etc. Como se sabe bien, con el fin de impartir buena conductividad a una composición, es necesario someter a formación de compuestos una gran cantidad de agentes de mejora de conductividad eléctrica con la composición, de manera que los agentes de mejora entren en contacto uno con otro, y los agentes de mejora de la conductividad eléctrica caros tienen limitaciones de uso. El negro de carbono no es caro como agente de mejora de la conductividad eléctrica, al tiempo que se encuentra limitado a un uso donde el color sea negro y, en ocasiones, se dispersa en una etapa de moldeo hasta el suelo en un lugar de producción. Como agente de mejora de la conductividad eléctrica a mezclar con la composición de resina, existe una demanda de un agente blanco de mejora de la conductividad eléctrica que pueda proporcionar cualesquiera colores a un material de base según sea necesario.

20

25

Por tanto, recientemente se ha usado ampliamente óxido de cinc que es relativamente menos costoso, se encuentra libre de toxicidad y es químicamente estable, como agente de mejora de la conductividad térmica o agente de mejora de la conductividad eléctrica.

30

En los últimos años, como materiales compuestos funcionales de creciente interés, se han mejorado activamente los agentes de mejora, y existen varios estudios formados no solo por las funciones de los materiales de los agentes de mejora sino también sobre las formas de los agentes de mejora.

35

Óxido de cinc tiene forma de esferas, masa, placas, escamas, agujas, tetrápodos, erizo de mar, o partículas ultrafinas. De estas formas, se ha propuesto el óxido de cinc que tiene forma de agujas o tetrápodos, considerado que forma una red de manera sencilla en la composición de resina incluso cuando se usa en una cantidad pequeña, como agente de mejora de conductividad térmica o agente de mejora de conductividad eléctrica.

40

Por ejemplo, los Documentos de Patente 1 y 2 proponen partículas de óxido de cinc obtenidas por medio de mezcla de óxido de cinc con forma de aguja con un agente de impurificación tal como Al, Ge, Ga, Sn y In, y posteriormente calcinar por reducción la mezcla. No obstante, estas partículas de óxido de cinc tienen forma de aguja y son finas, y se rompen fácilmente cuando se amasan con una resina. Las partículas rotas pueden dificultar la formación de una red en una composición de resina, y pueden no exhibir completamente conductividad térmica o conductividad eléctrica.

45

Además, el Documento de Patente 4 divulga un método para producir partículas de óxido de cinc que tienen la forma de un polvo fino, donde una disolución acuosa que contiene sal de cinc soluble en agua y sal de metal soluble en agua y que se puede convertir en óxido de aluminio, óxido de galio u óxido de indio, se neutraliza con un álcali o carbonato alcalino para obtener un producto de co-precipitación y el producto se pre-calcina y posteriormente se calcina a una temperatura de 600 a 1.000 °C en una atmósfera de nitrógeno. No obstante, debido a que las partículas obtenidas por medio de este método tienen la forma de un polvo fino y tienen una proporción de aspecto demasiado pequeña, su conductividad no es suficiente.

50

55

El Documento de Patente 5 propone un método donde se usan partículas de aluminio y partículas de óxido de cinc que tienen un diámetro de partícula de 0,1 a 5  $\mu\text{m}$  en combinación como agentes de mejora de conductividad térmica.

60

El documento EP 0 598 284 A1 describe un método de preparación de un óxido de cinc eléctricamente conductor con una forma de tipo aguja con ramificación tri-dimensional.

65

El documento JP 2008-222490 describe un óxido de cinc de tipo varilla cubierto con alúmina (sol) para su uso en una resina termo conductora.

Como se ha descrito anteriormente, se han propuesto partículas de óxido de cinc que tienen la forma de agujas o polvo fino como agente de mejora de conductividad eléctrica o agente de mejora de conductividad térmica. No obstante, la forma de partícula de óxido de cinc ideal serían columnas en lugar de polvo fino o agujas, cuando se tiene en cuenta que resista la ruptura durante el amasado con una resina y la formación sencilla de una red en una resina.

(Documento de Patente 1) JP-A-3-60429 (relacionado con el documento US 5.132.104)

(Documento de Patente 2) JP-A-5-17298

(Documento de Patente 3) JP-A-7-2519 (relacionado con el documento US 5.171.364)

(Documento de Patente 4) JP-B-62-35970

(Documento de Patente 5) JP-A-2005-64281.

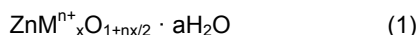
### Divulgación de la invención

Por tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar partículas columnares de óxido de cinc que puedan resistir la ruptura cuando se someten a formación de compuestos para dar lugar a, y mezclarse con, una resina que pueda impartir conductividad térmica o conductividad eléctrica suficiente. También es otro objetivo de la presente invención proporcionar un proceso para producir las partículas columnares anteriores de óxido de cinc.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar una composición de resina que contenga las partículas columnares anteriores de óxido de cinc y sea excelente en cuanto a conductividad térmica o conductividad eléctrica.

El presente inventor ha llevado a cabo estudios diligentes para conseguir un método para la obtención de partículas columnares de óxido de cinc. Como resultado de ello, se ha descubierto que cuando se hace reaccionar una disolución que contiene sal de cinc (a) y una disolución acuosa de un compuesto de metal alcalino (c), una con otra, un 80 % o más de las partículas obtenidas tras el tratamiento hidrotérmico tienen forma columnar, haciendo la cantidad de compuesto de metal alcalino (c) basado en cinc menor de un equivalente en peso y haciendo que el pH de la reacción sea neutro. También se ha descubierto que las partículas columnares obtenidas de este modo resisten la ruptura y mantienen su forma frente al colapso cuando se incorporan a una resina, y se mezclan con ella, y por consiguiente, se completa la presente invención.

Es decir, la presente invención proporciona partículas de óxido de cinc representadas por medio de la fórmula siguiente (1),



donde  $\text{M}^{n+}$  es un metal trivalente o tetravalente, x y "a" cumplen  $0,002 < x < 0,05$  y  $0 \leq a \leq 0,5$ , respectivamente, y n es la valencia del metal, y tiene un contenido de partículas columnares de un 80 % o más

donde las partículas tienen una longitud media columnar de 0,5 a 20  $\mu\text{m}$ , una anchura media columnar de 0,25 a 1,5  $\mu\text{m}$ , una proporción media de aspecto de 2 a 10 y un grado medio columnar de 0,7 a 1,

donde el grado medio columnar es la media de los grados columnares medidos con respecto a 10 o más partículas en el campo de visión ampliada 1.000 veces o más por medio de SEM, donde el grado columnar es la proporción  $D_2/D_1$  de una anchura terminal (diámetro)  $D_2$  de una partícula con respecto a la otra anchura terminal (diámetro)  $D_1$  de la partícula.

Además, la presente invención proporciona un proceso para producir las partículas anteriores de óxido de cinc, que comprende las etapas de

(I) hacer reaccionar una disolución acuosa que contiene sal de cinc (a) y una sal de metal trivalente o tetravalente (b) con una disolución acuosa que contiene un compuesto (c) de metal alcalino de manera que la mezcla de reacción al final de la reacción tenga un pH dentro del intervalo de 5,0 a 7,0,

(II) lavar las partículas obtenidas de este modo,

(III) emulsionar las partículas lavadas y posteriormente tratarlas por vía hidrotérmica, y

(IV) secar las partículas tratadas por vía hidrotérmica.

La presente invención proporciona partículas calcinadas (A) obtenidas por medio de calcinación de las partículas anteriores de óxido de cinc a una temperatura de 300 a 1.100  $^{\circ}\text{C}$  en una atmósfera no reductora. Además, la presente invención incluye una composición de resina (A) que contienen 100 partes en peso de una resina y de 150 a 400 partes en peso de las partículas calcinadas anteriores (A).

Además, la presente invención proporciona partículas calcinadas (B) obtenidas por medio de calcinación de las partículas anteriores de óxido de cinc a una temperatura de 300 a 1.100  $^{\circ}\text{C}$  en una atmósfera reductora. Además, la presente invención incluye una composición de resina (B) que contiene 100 partes en peso de una resina y de 200 a 400 partes en peso de las partículas calcinadas anteriores (B).

**Breve descripción de los dibujos**

- 5 La Figura 1 es una fotografía de SEM de partículas columnares de óxido de cinc obtenidas en el Ejemplo de Síntesis 1 del Ejemplo 1.
- La Figura 2 es una fotografía de SEM de partículas columnares de óxido de cinc obtenidas en el Ejemplo de Síntesis 2 del Ejemplo 1.
- La Figura 3 es una fotografía de SEM de partículas columnares de óxido de cinc obtenidas en el Ejemplo de Síntesis 3 del Ejemplo 1.
- 10 La Figura 4 es una fotografía de SEM de partículas columnares de óxido de cinc obtenidas en el Ejemplo de Síntesis 4 del Ejemplo 1.
- La Figura 5 es una fotografía de SEM de partículas columnares de óxido de cinc obtenidas en el Ejemplo de Síntesis 5 del Ejemplo 1.
- 15 La Figura 6 es una fotografía de SEM de partículas columnares de óxido de cinc obtenidas en el Ejemplo de Síntesis 6 del Ejemplo 1.
- La Figura 7 es una fotografía de SEM de partículas columnares de óxido de cinc obtenidas en el Ejemplo de Síntesis 7 del Ejemplo 1.
- La Figura 8 es una fotografía de SEM de partículas cúbicas de óxido de cinc obtenidas en el Ejemplo de Síntesis Comparativo 1 del Ejemplo 1.
- 20 La Figura 9 es una fotografía de SEM de partículas cúbicas y columnares de óxido de cinc obtenidas en el Ejemplo de Síntesis Comparativo 2 del Ejemplo 1.
- La Figura 10 es una fotografía de SEM de partículas de óxido de cinc con forma de aguja obtenidas en el Ejemplo de Síntesis Comparativo 3 del Ejemplo 1.
- La Figura 11 es una fotografía de SEM de partículas cúbicas y columnares de óxido de cinc obtenidas en el Ejemplo de Síntesis Comparativo 4 del Ejemplo 1.
- 25 La Figura 12 es un diagrama de difracción de rayos-X de las partículas columnares de óxido de cinc obtenidas en el Ejemplo de Síntesis 1 del Ejemplo 1.

**Mejores modos de llevar a cabo la invención**

- 30 < Partículas columnares de óxido de cinc >

Las partículas de óxido de cinc de la presente invención tienen la composición representada por medio de la fórmula siguiente (1):



- 40 En la fórmula (1),  $M^{n+}$  representa un metal trivalente o tetravalente.  $M^{n+}$  incluye  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{4+}$  y  $\text{Ti}^{4+}$ . Es preferentemente  $\text{Al}^{3+}$  o  $\text{Fe}^{3+}$ .

- 45 Y,  $x$  cumple  $0,002 < x < 0,05$ , preferentemente  $0,004 < x < 0,02$ , más preferentemente,  $0,0065 < x < 0,01$ , y "a" cumple preferentemente  $0 \leq a < 10$ , más preferentemente  $0 \leq a < 0,5$ .

(Forma columnar)

- 50 Cada una de las partículas de la presente invención tiene forma columnar. La "forma columnar" de la presente invención significa que, con respecto a al menos 10 partículas en el campo de visión ampliado 5.000 veces por medio de SEM, el número de partículas que tienen una proporción de aspecto de 10 o menos y el grado columnar dentro del intervalo de 0,5 a 1 (contenido de partículas columnares) es de un 80 % o más. Preferentemente, la forma de cada partícula de la presente invención es de una columna cuadrada (polo) o columna hexagonal.

(Proporción media de aspecto)

- 55 En la presente invención, la proporción de aspecto se refiere a un valor de una proporción (L/D) de una longitud (L) de la columna con respecto a una anchura (D) o diámetro de la parte media de la columna. La longitud columnar (L) y la anchura columnar (D) de un cristal de columna se pueden medir por medio de un microscopio de barrido electrónico (SEM). Cuando la longitud columnar (L) y la anchura columnar (D) son grandes, se debe disminuir el aumento de SEM de manera que al menos 10 partículas se encuentren en el interior del campo de visión, de modo que se puedan medir las proporciones de aspecto.

- 60 La proporción de aspecto viene determinada como la media de las proporciones de aspecto calculadas a partir de las longitudes columnares (L) y anchuras columnares (D) medidas con respecto a 10 o más partículas en el campo de visión que está aumentado 1.000 veces o más por medio de SEM. La proporción media de aspecto de las partículas de la presente invención es de 2 a 10, más preferentemente de 2 a 6, incluso más preferentemente de 5 a 6.

(Grado medio columnar)

5 La proporción ( $D_2/D_1$ ) de una anchura terminal (diámetro)  $D_2$  de una partícula con respecto a la otra anchura terminal (diámetro)  $D_1$  de la partícula se denomina grado columnar. En la presente definición, una que tenga un grado columnar más próximo a 1 es columnar, y una que tenga un grado columnar más próximo a 0 presenta forma de  
 10 aguja. La anchura columnar (D) de un cristal columnar se puede medir por medio de un microscopio de barrido electrónico (SEM). Cuando la anchura columnar (D) es grande, se debe disminuir el aumento de SEM de manera que al menos 10 partículas se encuentren dentro del campo de visión, de modo que los grados columnares se  
 15 pueden medir.

El grado medio columnar se determinó en forma de media de los grados columnares calculados a partir de una anchura terminal  $D_1$  y la otra anchura terminal  $D_2$  medidas con respecto a 10 o más partículas en el campo de visión que se aumenta 1.000 veces o más por medio de SEM. El grado medio columnar de las partículas de la presente  
 20 invención es de 0,7 a 1.

La longitud media columnar de las partículas de la presente invención es de 0,5 a 20  $\mu\text{m}$ , preferentemente de 1 a 10  $\mu\text{m}$ . La anchura media columnar de las partículas de la presente invención es de 0,25 a 1,5  $\mu\text{m}$ , preferentemente de  
 25 0,5 a 1  $\mu\text{m}$ .

Las partículas de la presente invención tienen una longitud media columnar de 0,5 a 20  $\mu\text{m}$ , una anchura media columnar de 0,25 a 1,5  $\mu\text{m}$ , una proporción media de aspecto de 2 a 10 y un grado medio columnar de 0,7 a 1. Preferentemente, las partículas de la presente invención tiene una longitud media columnar de 1 a 10  $\mu\text{m}$ , un  
 30 anchura media columnar de 0,5 a 1  $\mu\text{m}$  y una proporción media de aspecto de 2 a 6.

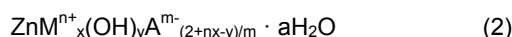
El área superficial específica BET de las partículas de la presente invención es preferentemente de 1 a 10  $\text{m}^2/\text{g}$ , más preferentemente de 1 a 7  $\text{m}^2/\text{g}$ .

< Proceso para la producción de partículas >

35 Se pueden producir las partículas de óxido de cinc de la presente invención por medio de las siguientes etapas (I) a (IV).

(Etapa (I))

La etapa (I) es una etapa donde se hace reaccionar una disolución acuosa que contiene sal de cinc (a) y una sal de metal trivalente o tetravalente (b) con una disolución acuosa que contiene un compuesto de metal alcalino (c) para la  
 40 co-precipitación de manera que la mezcla de reacción en el final de la reacción tenga un pH dentro del intervalo de 5,0 a 7,0, para obtener partículas de un compuesto básico de cinc de la siguiente fórmula (2).



En la fórmula (2),  $\text{M}^{n+}$ , x y "a" son como se ha definido en la fórmula (1).

45 E, y es  $1 \leq y \leq 1,6$ , preferentemente  $1,1 \leq y \leq 1,5$ , más preferentemente  $1,2 \leq y \leq 1,4$ .  $\text{A}^{m-}$  es un anión seleccionado entre el grupo que consiste en  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{CO}_3^{2-}$ , y m es la valencia del anión.

(Sal de cinc (a))

50 La sal de cinc (a) para su uso como material en la presente invención puede ser cualquier sal de cinc con tal de que sea soluble en agua. Por ejemplo, puede estar seleccionada entre nitrato de cinc, sulfato de cinc, cloruro de cinc y acetato de cinc.

(Sal metálica trivalente o tetravalente (b))

55 La sal (b) metálica trivalente o tetravalente para su uso como agente de impurificación incluye sales de aluminio, galio, indio, germanio, hierro (III), cromo, titanio, etc. Es decir, se pueden usar sales metálicas tales como cloruros, nitratos, sulfatos, carbonatos, acetatos, formiatos y oxalatos, de estos metales. Preferentemente, está seleccionada entre sulfato de aluminio, cloruro de aluminio, nitrato de aluminio, nitrato de hierro y nitrato de cromo.  
 60

La sal (b) metálica trivalente o tetravalente para su uso como agente de impurificación se puede añadir al sistema de reacción después de formarse el compuesto básico de cinc de la fórmula (2) anterior, al tiempo que la cantidad de agente de impurificación en este caso es considerablemente baja. Además, resulta deseable mezclarla con la disolución acuosa de sal de cinc (a) anteriormente mencionada.  
 65

5 Cuando se mezcla la sal (b) metálica trivalente o tetravalente, o cuando se diluye la disolución acuosa de sal de cinc (a), puede precipitar hidróxido de cinc. Además, se puede añadir una pequeña cantidad de ácido inorgánico a la disolución acuosa de sal de cinc (a) anteriormente mencionada. El ácido inorgánico a añadir está seleccionado entre ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, etc.

10 Se ajusta la cantidad de sal (b) metálica trivalente o tetravalente para su uso como agente de impurificación de manera que su cantidad, como ión metálico por mol de cinc metálico, sea preferentemente de 0,002 a 0,05 mol, más preferentemente de 0,005 a 0,01 mol. Cuando la cantidad de sal de metal (b) es demasiado pequeña, de manera no deseable, no se desarrolla bien un cristal columnar. Cuando es demasiado grande, de manera no deseable, se genera una gran cantidad de compuesto de hidrotalcita.

(Compuesto (c) metálico alcalino)

15 El compuesto (c) metálico alcalino para su uso como material incluye hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, amoníaco, urea, carbonato de sodio, bicarbonato de sodio, etc. Preferentemente, es hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de sodio o bicarbonato de sodio.

(Reacción)

20 En la reacción, se puede añadir la disolución acuosa que contiene el compuesto (c) metálico alcalino a la disolución acuosa que contiene sal de cinc (a) y la sal (b) metálica trivalente o tetravalente, y viceversa. O, se pueden añadir estas dos disoluciones acuosas a un recipiente de reacción que contiene agua al mismo tiempo.

25 Se requiere ajustar un pH de reacción en la reacción para la co-precipitación en las proximidades de la neutralidad. Preferentemente, el pH de reacción es de 5,0 a 7,0, más preferentemente de 5,0 o más pero menos de 7,0, incluso más preferentemente de 5,5 a 6,5. El pH de reacción depende de la cantidad de álcali a añadir. Cuando el pH de la reacción es más elevado de 7,0, de manera no deseable, el contenido de partículas columnares tras el tratamiento hidrotérmico se hace de un 50 % o menos. Cuando el pH de la reacción es menor de 5,0, de manera no deseable, el rendimiento se vuelve bajo.

30 Cuando la proporción en peso equivalente de álcali (proporción molar:  $[\text{NaOH}]/[\text{ZnCl}_2]$ ) en la reacción es baja, está presente una gran cantidad de aniones en forma de impureza en el compuesto básico de cinc para generar una gran cantidad de gas ácido durante la calcinación. Cuando se añaden 2 mol de álcali, que es una proporción en peso equivalente a 1 mol de cinc, el pH de reacción se vuelve 12 o más, y se puede redisolver cinc a pH elevado ya que es un elemento anfótero. Para ajustar el pH de reacción en las proximidades de neutralidad, preferentemente, se ajusta la cantidad de álcali por mol de cinc a un valor de 1 a 1,6, más preferentemente, de 1,1 a 1,5 mol, del modo más preferido, de 1,2 a 1,4 mol. Preferentemente, la temperatura de reacción está dentro del intervalo de 10 a 60 °C.

40 (Etapa (II))

La etapa (II) es la etapa de lavado de las partículas anteriores. Una gran cantidad de sales se encuentra presente en una suspensión obtenida por medio de la reacción, y además se retiran por medio de lavado de las partículas con agua.

45 (Etapa (III))

50 La etapa (III) es una etapa en la cual se emulsionan las partículas lavadas y posteriormente se tratan por vía hidrotérmica. En el emulsionado, se suspenden las partículas lavadas en agua desionizada, y posteriormente se trata la suspensión por vía hidrotérmica. Preferentemente, la temperatura para el tratamiento hidrotérmico es de 100 a 170 °C, más preferentemente de 150 a 170 °C. El tratamiento hidrotérmico se lleva a cabo preferentemente durante 2 a 24 horas, más preferentemente de 12 a 20 horas. Cuando la temperatura del tratamiento hidrotérmico es menor de 100 °C, de manera no deseable, no se desarrollan cristales de forma suficiente, o no se puede obtener un cristal columnar. Además, cuando se fija la temperatura del tratamiento hidrotérmico en 170 °C o más, no existe cambio alguno en el grado de desarrollo cristalino. Por medio del tratamiento hidrotérmico, se obtienen partículas columnares de óxido de cinc. Las partículas obtenidas de este modo contienen parcialmente un compuesto básico de cinc o un compuesto de hidrotalcita.

60 (Etapa (IV))

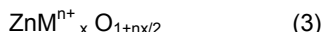
La etapa (IV) es la etapa de secado de las partículas tratadas por vía hidrotérmica. El secado se puede llevar a cabo con un secador de tipo circulación natural, una máquina de secado de aire caliente, etc. Es suficiente secar las partículas a una temperatura de 105 a 120 °C durante 10 a 20 horas.

65

(Partículas calcinadas (A))

Las partículas calcinadas (A) de la presente invención están representadas por medio de la fórmula siguiente (3).

5



En la fórmula (3)  $M^{n+}$  y  $x$  son como se ha definido en la fórmula (1). La forma de las partículas calcinadas (A) es la misma que la de las partículas columnares de óxido de cinc de la fórmula (1).

10

Se pueden obtener las partículas calcinadas (A) de la presente invención por medio de calcinación de las partículas columnares de óxido de cinc de la fórmula anterior (1), en presencia de un gas no reductor a una temperatura de 300 a 1.100 °C, preferentemente de 600 a 900 °C. Se ilustran atmósfera, helio, oxígeno, nitrógeno, etc como gas no reductor. Como aparato de calcinación, se puede emplear cualquier aparato de calcinación con tal de que permita calentar y calcinar en el intervalo de temperatura de 300 a 1.100 °C. Sus ejemplos específicos incluyen un convertidor, un horno de núcleo abierto, un horno rotatorio, un horno de túnel, un horno mufla, etc.

15

Se pueden usar las partículas calcinadas (A) de la presente invención como agente de mejora de la conductividad térmica. Además, se pueden usar las partículas calcinadas (A) de la presente invención como agente de mejora de la conductividad eléctrica en combinación con otros agentes de mejora de la conductividad térmica tales como óxido de magnesio, nitruro de boro, nitruro de aluminio, óxido de aluminio y sílice cristalina.

20

< Composición de resina (A) >

25

La composición de resina (A) de la presente invención contiene 100 partes en peso de una resina y de 150 a 400 partes en peso de partículas calcinadas (A). El contenido de las partículas calcinadas (A) por cada 100 partes en peso de la resina es preferentemente de 100 a 500 partes en peso, más preferentemente de 150 a 400 partes en peso.

30

La resina incluye resinas de poliolefina tales como polietileno, polipropileno y poliestireno, resinas vinílicas tales como poli(cloruro de vinilo) y copolímero de etileno-acetato de vinilo, poli(resinas de éster) tales como poli(tereftalato de etileno) y poli(tereftalato de butileno), poli(resinas de amida) tales como nailon 6 y nailon 6,6, poli(resinas de éter) tales como poli(óxido de fenileno), resinas acrílicas tales como poli(metacrilato de metilo), cauchos sintéticos tales como caucho de estireno-butadieno y caucho de acrilonitrilo-butadieno, resinas fenólicas tales como resina de fenol-formaldehído, resinas epoxi tales como resina epoxi de tipo bisfenol A y resina epoxi de tipo novolaca, caucho de silicona, caucho natural (de cualquier peso molecular), una resina de poliimida, poli(sulfuro de fenileno), una resina ABS, etc.

35

40

Se puede mezclar la resina y las partículas calcinadas (A) con una máquina de amasado tal como un amasador, un mezclador, un rodillo, etc. En la mezcla, preferentemente, se emplea un método donde se somete a extrusión una composición de resina en forma de hebras con un amasador continuo y posteriormente se corta la fracción sometida a extrusión para obtener microgránulos al mismo tiempo.

45

La composición de resina (A) de la presente invención es excelente en cuanto a conductividad térmica y se puede usar como material para aletas de radiación de partes generadoras de calor tales como transistores de potencia, tiristores, rectificadores, transformadores, calentadores e IC.

50

La presente invención incluye un método para mejorar la conductividad térmica de la composición de resina (A) obtenida por medio de adición de las partículas calcinadas (A) a la resina. Además, la presente invención incluye el uso de las partículas calcinadas (A) como agente de mejora de la conductividad térmica para la resina.

< Partículas calcinadas (B) >

55

La fórmula de la composición de las partículas calcinadas (B) de la presente invención es la misma que la de la fórmula anterior (3).

La forma de las partículas calcinadas (B) es la misma que la de las partículas columnares de óxido de cinc de la fórmula (1).

60

Se pueden obtener las partículas columnares (B) de la presente invención por medio de calcinación de las partículas columnares de óxido de cinc de la fórmula anterior (1) en presencia de un agente reductor a una temperatura de 600 a 1.000 °C, preferentemente de 700 a 900 °C. Se ilustran hidrógeno, monóxido de carbono, etc. como gas reductor. Como aparato de calcinación, se puede emplear cualquier aparato de calcinación con tal de que permita el calentamiento y la calcinación dentro del intervalo de temperatura de 600 a 1.000 °C. Sus ejemplos específicos incluyen un convertidor, un horno de núcleo abierto, un horno rotatorio, un horno mufla, etc. Se pueden usar las partículas calcinadas (B) de la presente invención como agente de mejora de la conductividad eléctrica. Además, las

65

partículas calcinadas (B) de la presente invención se pueden usar como agente de mejora de la conductividad eléctrica en combinación con otros agentes de mejora de la conductividad eléctrica tal como el óxido de cinc eléctricamente conductor usado de manera convencional.

5 < Composición de resina (B) >

La composición de resina (B) de la presente invención contiene 100 partes en peso de una resina y de 200 a 400 partes en peso de las partículas calcinadas (B). El contenido de las partículas calcinadas (B) por cada 100 partes en peso de la resina es preferentemente de 100 a 500 partes en peso, más preferentemente de 200 a 300 partes en peso.

La resina incluye poli(resinas de olefina) tales como poli(resinas de etileno), poli(resinas de propileno) y poli(resinas de estireno), resinas vinílicas tales como poli(cloruro de vinilo) y un copolímero de etileno-acetato de vinilo, poli(resinas de éster) tales como poli(tereftalato de etileno) y poli(tereftalato de butileno), poli(resinas de amida) tales como nailon 6 y nailon 6,6, poli(resinas de éter) tales como poli(óxido de fenileno), resinas acrílicas tales como poli(metacrilato de metilo), cauchos sintéticos tales como caucho de estireno-butadieno y caucho de acrilonitrilo-butadieno, resinas fenólicas tales como resina de fenol-formaldehído, resinas epoxi tales como resina epoxi de tipo bisfenol A y resina epoxi de tipo novolaca, caucho de silicona, caucho natural (de cualquier peso molecular), una resina de poliimida, poli(sulfuro de fenileno), una resina ABS, etc.

Se puede mezclar la resina y las partículas calcinadas (B) con una máquina de amasado tal como un amasador, un mezclador universal y un rodillo. En la mezcla, preferentemente, se emplea un método donde se somete a extrusión una composición de resina en forma de hebras con un amasador continuo y posteriormente se corta la fracción sometida a extrusión para obtener microgránulos al mismo tiempo.

La composición de resina (B) de la presente invención es excelente en cuanto a conductividad eléctrica y es útil como agente que evita la electricidad estática en las partes eléctricas o como agente de mejora de la conductividad eléctrica en composiciones de revestimiento para suelos eléctricamente conductores.

La presente invención incluye un método para mejorar la conductividad eléctrica de la composición de resina (B) obtenida por medio de adición de las partículas calcinadas (B) a la resina. Además, la presente invención incluye el uso de las partículas calcinadas (B) como agente de mejora de la conductividad eléctrica para la resina.

(Tratamiento superficial)

Preferentemente, las partículas columnares de óxido de cinc de fórmula (1), las partículas calcinadas (A) y las partículas calcinadas (B) proporcionadas por medio de la presente invención tienen al menos un revestimiento seleccionado entre ácidos grasos superiores, ésteres fosfóricos y ésteres de ácido graso de poli(alcoholes hídricos), tensioactivos aniónicos y agentes de acoplamiento de silano, titanato y aluminio sobre cada una de sus superficies. Debido al revestimiento, se puede mejorar su capacidad de mezcla con una resina o caucho.

Por ejemplo, se emplea al menos un miembro que está seleccionado entre el grupo que consiste en ácidos grasos superiores, tensioactivos aniónicos, ésteres fosfóricos, agentes de acoplamiento de (silano, titanato y aluminio) y ésteres de poli(alcoholes hídricos) y ácidos grasos.

Los ácidos grasos superiores incluyen ácidos grasos superiores que tienen 10 o más átomos de carbono tales como ácido esteárico, ácido erúsico, ácido palmítico, ácido laúrico y ácido behénico y sales metálicas alcalinas de estos.

Los tensioactivos aniónicos incluyen una sal de éster sulfúrico o alcoholes superiores tales como alcohol estearílico y alcohol oleílico, sal de éster sulfúrico de éter de polietilenglicol, sal de éster sulfúrico con enlace de amida, sal de éster sulfúrico con enlace de éster, sulfonatos con enlace de éster, sales de ácido sulfónico con enlace de amida, sales de ácido sulfónico con enlace de éter, sales de ácido alquilarilsulfónico con enlace de éter, sales de ácido alquilarilsulfónico con enlace de amida, etc. y los ésteres fosfóricos incluyen mono- o diésteres de ácido ortofosfórico con alcohol oleílico, alcohol estearílico, etc. sus mezclas o sales metálicas de tipo ácido o álcali o sales de amina de estos.

Los agentes de acoplamiento de silano incluyen  $\gamma$ -cloropropiltrimetoxisilano, vinilclorosilano, viniltriethoxisilano, viniltrimetoxisilano, vinil-tris-( $\beta$ -metoxietoxi)silano,  $\gamma$ -metacriloxipropiltrimetoxisilano,  $\beta$ -(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -glicidoxipropiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -mercaptopropiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -aminopropiltriethoxisilano, N- $\beta$ -(aminoetil)- $\gamma$ -aminopropiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -ureidopropiltriethoxisilano, etc.

Los agentes de acoplamiento de titanato incluyen titanato de isopropiltriisostearoilo, titanato de isopropiltris(dioctilpirofosfato), titanato de isopropil(N-aminoetilaminoetilo), titanato de isopropiltridecibencenosulfonilo, etc.



Los agentes de acoplamiento de aluminio incluyen diisopropilato de acetoalcoxialuminio, etc.

Los ésteres de poli(alcoholes hídricos) y ácidos grasos incluyen monoestearato de glicerina, monooleato de glicerina, etc.

5 La cantidad de agente de tratamiento superficial se puede seleccionar según se requiera, al tiempo que se prefiere limitar la cantidad anterior en base al peso de las partículas columnares de óxido de cinc de fórmula (1), las partículas calcinadas (A) o las partículas calcinadas (B) de la presente invención a aproximadamente un 10 % en peso o menos. Las partículas anteriores con tratamiento superficial se pueden convertir en una forma de producto final llevando a cabo, por ejemplo, un lavado con agua, deshidratación, granulado, secado, pulverización o clasificación, según se requiera.

15 El método de tratamiento superficial con el agente de tratamiento superficial anterior se puede llevar a cabo por medio de un método seco o un método húmedo que se conocen de por sí. Por ejemplo, el método seco se puede llevar a cabo por medio de adición del agente de tratamiento superficial en forma de un líquido, una emulsión o un sólido al tiempo que se agitan completamente las partículas columnares de óxido de cinc o un polvo de las partículas columnares de óxido de cinc con una máquina de amasado tal como un mezclador de Henschel y posteriormente se mezcla completamente con o sin calentamiento. El método húmedo se puede llevar a cabo por medio de adición del agente de tratamiento superficial anterior en forma de un líquido o una emulsión a las partículas columnares de óxido de cinc o una suspensión de las partículas columnares de óxido de cinc en un alcohol, etc., y mezcla mecánica completa de las mismas a una temperatura de hasta aproximadamente 100 °C. La cantidad de agente de tratamiento de superficie, basado en peso de las partículas columnares de óxido de cinc, es preferentemente de un 0,1 a un 10 % en peso, más preferentemente de un 0,1 a un 5 % en peso.

## 25 Ejemplos

La presente invención se explica específicamente haciendo referencia a los Ejemplos siguientes. Los ejemplos usaron reactivos de primera calidad suministrados por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., a menos que se especifique lo contrario. Se midieron las propiedades por medio de los siguientes métodos.

30 (Aparato de medición y métodos)

### (1) Medición del área superficial específica BET

35 Método: de acuerdo con un método de tres puntos  
Aparato: aparato de medición de la distribución de poro/área superficial específica de alta velocidad NOVA2000 (Yuasa Ionics, Inc.)

### (2) Observación de la forma de partícula por medio de fotografía SEM

40 Aparato: microscopio electrónico de barrido S-3000N (Hitachi)  
Método: voltaje de aceleración 15 kV, distancia de trabajo 10 mm

#### (i) Contenido de partículas columnares

45 Con respecto a al menos 10 partículas en un campo de visión ampliado 5.000 veces por medio de SEM, se midió una proporción de partículas que tenían una proporción de aspecto (%) o menos y un grado columnar dentro del intervalo de 0,5 a 1.

#### (ii) Longitud media columnar

50 Con respecto a al menos 10 partículas en un campo de visión ampliado 1.000 veces por medio de SEM, se midieron las longitudes de columna (L) y se calculó su media.

#### (iii) Anchura media columnar

55 Con respecto a al menos 10 partículas en un campo de visión ampliado 1.000 veces por medio de SEM, se midieron las anchuras de columna (D) y se calculó su media.

#### (iv) Proporción media de aspecto

60 Con respecto a al menos 10 partículas en un campo de visión ampliado 1.000 veces o más por medio de SEM, se midieron las longitudes de columna (L) y anchuras de columna (D), se calcularon las proporciones de aspecto (L/D) para obtener su media.

65

(v) Grado medio columnar

- 5 Con respecto a al menos 10 partículas en un campo de visión ampliado de 1.000 veces o más por medio de SEM, se midió cada una de las partículas para una anchura terminal (diámetro)  $D_1$  y la otra anchura terminal (diámetro)  $D_2$ , se calcularon los grados columnares ( $D_2/D_1$ ) para obtener su valor medio.

(3) Análisis de difracción de rayos-X

- 10 Aparato: sistema de difracción de rayo-X RINT2200V (suministrado por Rigaku Corporation)  
Método: CU- $K\alpha$ , ángulo ( $2\theta$ ): 5-65 °, etapa: 0,02 °, velocidad de barrido: 4 °/minuto, voltaje de tubo: 40 kV, corriente de tubo: 20 mA

15 (4) Medición de la conductividad térmica

Método: De acuerdo con un método de mesa caliente conforme a ISO/CD22007-2.  
Aparato: aparato de medición de propiedad física material caliente TPA-501 (Kyoto Electronics Manufacturing Co., Ltd.) se usó un sensor RTK-7 de 7 mm de  $\phi$ .

20 (5) Medición del valor de resistencia de polvo

- Método de medición: se procesó un polvo para dar lugar a microgránulos a 200 kN por medio del uso de BRIQUETING PRESS BRE 30 (MAEKAWA) y se llevó a cabo la medición al tiempo que se unían las sondas de un dispositivo de ensayo de circuito (L-22/Yokokawa) a dos puntos que estaban separados 1 cm uno de otro.

(6) Medición de la resistividad de volumen

- 30 Método: de acuerdo con un método de electrodo de doble anillo (medido a 23 °C, y HR de un 50 %).  
Aparato: R8340 (suministrado por ADVANTES CORPORATION).

### **Ejemplo 1 (Síntesis de partículas columnares de óxido de cinc) Ejemplo de Síntesis 1**

(Reacción)

- 35 Se añadió hidróxido de sodio, en una cantidad de peso equivalente de álcali de 1,2, es decir, 1,2 mol de hidróxido de sodio por mol de cloruro de cinc con agitación, a una mezcla de disolución acuosa de cloruro de cinc-disolución acuosa de sulfato de aluminio que tenía una concentración de cloruro de cinc de 1,011 mol/l y una concentración de sulfato de aluminio de 0,00505 mol/l, y se hizo reaccionar la mezcla resultante a 25 °C durante 30 minutos. La suspensión de reacción tuvo un pH de 5,91.

(Lavado)

- 45 Se lavó con agua la suspensión de reacción obtenida de este modo.

(Tratamiento hidrotérmico)

- 50 Se re-suspendió la suspensión lavada en agua desionizada y se trató por vía hidrotérmica a 120 °C durante 15 horas.

(Secado)

- 55 Se deshidrató el producto obtenido de este modo, se limpió y se secó para proporcionar partículas. Como resultado de la difracción de rayos-X, se descubrió que las partículas obtenidas eran una mezcla de óxido de cinc con un compuesto básico de hidróxido de cinc, y de acuerdo con una fotografía SEM, se descubrió que cada partícula era un cristal columnar. La Tabla 1 muestra las propiedades de las partículas.

### **Ejemplo de Síntesis 2**

- 60 Se obtuvieron partículas de la misma manera que en el Ejemplo de Síntesis 1, exceptuando que se modificó la proporción en peso equivalente de álcali hasta 1,4, que se sustituyó el sulfato de aluminio por sulfato de titanio (IV) y que se modificaron las condiciones de tratamiento hidrotérmico hasta 170 °C durante 20 minutos. Como resultado de la difracción de rayos-X, se descubrió que las partículas obtenidas fueron una mezcla de óxido de cinc con compuesto básico de óxido de cinc, y de acuerdo con una fotografía SEM, se descubrió que la partícula era un cristal columnar. La Tabla 1 muestra las propiedades de las partículas.

**Ejemplo de Síntesis 3**

5 Se obtuvieron partículas de la misma manera que en el Ejemplo de Síntesis 1, exceptuando que se modificó la proporción en peso equivalente de álcali hasta 1,6, que se sustituyó el sulfato de aluminio por sulfato de acetato de inidio (III). Como resultado de la difracción de rayos-X, se descubrió que las partículas obtenidas fueron una mezcla de óxido de cinc con compuesto básico de óxido de cinc, y de acuerdo con una fotografía SEM, se descubrió que la partícula era un cristal columnar. La Tabla 1 muestra las propiedades de las partículas.

10

**Ejemplo de Síntesis 4**

(Reacción)

15 Se añadió hidróxido de sodio, en una cantidad de 1,2 mol por mol de cloruro de cinc con agitación, a una mezcla de disolución acuosa de cloruro de cinc-disolución acuosa de sulfato de aluminio-ácido clorhídrico que tenía una concentración de cloruro de cinc de 1,458 mol/l, una concentración de sulfato de aluminio de 0,00417 mol/l y una concentración de ácido clorhídrico de 0,025 mol/l, y se hizo reaccionar la mezcla resultante a 25 °C durante 30 minutos. La suspensión de reacción tuvo un pH de 5,97.

20

(Limpieza)

Se limpió la suspensión de reacción resultante por medio de lavado con agua.

25 (Tratamiento hidrotérmico)

Se re-suspendió la suspensión lavada en agua desionizada y se trató por vía hidrotérmica a 170 °C durante 13 horas. Se deshidrató el producto obtenido de este modo, se limpió y se secó para proporcionar partículas. Como resultado de la difracción de rayos-X, se descubrió que las partículas obtenidas eran una mezcla de óxido de cinc con un compuesto básico de hidróxido de cinc, y de acuerdo con una fotografía SEM, se descubrió que la partícula era un cristal columnar. La Tabla 1 muestra las propiedades de las partículas.

30

**Ejemplo de Síntesis 5**

35 Se obtuvieron partículas de la misma manera que en el Ejemplo de Síntesis 4, exceptuando que se modificó la concentración de sulfato de aluminio hasta 0,0073 mol/l y que se sustituyó el sulfato de aluminio por nitrato de galio (III). Como resultado de la difracción de rayos-x, se descubrió que las partículas obtenidas fueron una mezcla de óxido de cinc con un compuesto básico de hidróxido de cinc, y de acuerdo con una fotografía SEM, se descubrió que la partícula era un cristal columnar. La Tabla 1 muestra las propiedades de las partículas.

40

**Ejemplo de Síntesis 6**

(Reacción)

45 Se añadió hidróxido de sodio, en una cantidad de 1,4 mol por mol de cloruro de cinc con agitación, a una mezcla de disolución acuosa de cloruro de cinc-disolución acuosa de cloruro de aluminio-ácido clorhídrico que tenía una concentración de cloruro de cinc de 1,458 mol/l, una concentración de cloruro de aluminio de 0,0146 mol/l y una concentración de ácido clorhídrico de 0,025 mol/l, y se dejó reaccionar la mezcla resultante a 40 °C durante 30 minutos. La suspensión de reacción tuvo un pH de 6,03.

50

(Limpieza)

Se limpió la suspensión de reacción resultante por medio de lavado con agua.

55 (Tratamiento hidrotérmico)

Se re-suspendió la suspensión lavada en agua desionizada y se trató por vía hidrotérmica a 170 °C durante 13 horas.

60 (Secado)

Se deshidrató el producto obtenido de este modo, se limpió y se secó. Como resultado del análisis de las partículas resultantes, se descubrió de acuerdo con la difracción de rayos-X que las partículas fueron una mezcla de óxido de cinc con un compuesto básico de hidróxido de cinc y se comprobó que tenían un área superficial específica BET de 3,1 m<sup>2</sup>/g, y que de acuerdo con SEM, la partícula fue un cristal columnar que tenía una longitud de columna de 0,6 a 3,8 μm, una anchura de columna de 0,25 a 0,35 μm, una proporción de aspecto de 2 a 10,86 y un grado columnar

65

de 0,73 a 0,89.

### Ejemplo de Síntesis 7

5 (Reacción)

Se añadió hidróxido de sodio, en una cantidad de 1,4 mol por mol de cloruro de cinc con agitación, a una mezcla de disolución acuosa de cloruro de cinc-disolución acuosa de nitrato férrico-ácido clorhídrico que tenía una concentración de cloruro de cinc de 1,458 mol/l, una concentración de nitrato férrico de 0,0073 mol/l y una  
10 concentración de ácido clorhídrico de 0,025 mol/l, y se dejó reaccionar la mezcla resultante a 25 °C durante 1 hora. La suspensión de reacción tuvo un pH de 6,02.

(Limpieza)

15 Se limpió la suspensión de reacción resultante por medio de lavado con agua.

(Tratamiento hidrotérmico)

20 Se re-suspendió la suspensión lavada en agua desionizada y se trató por vía hidrotérmica a 170 °C durante 13 horas.

(Secado)

25 Se deshidrató el producto obtenido de este modo, se limpió y se secó. Como resultado del análisis de las partículas resultantes se descubrió, de acuerdo con la difracción de rayos-X, que las partículas fueron una mezcla de óxido de cinc con un compuesto básico de hidróxido de cinc y se comprobó que tenían un área superficial específica BET de 7,0 m<sup>2</sup>/g, y que, de acuerdo con SEM, la partícula fue un cristal columnar que tenía una longitud de columna de 0,76 a 3,95 μm, una anchura de columna de 0,25 a 0,5 μm, una proporción de aspecto de 3,03 a 9,88 y un grado columnar de 0,83 a 0,96.  
30

### Ejemplo de Síntesis Comparativo 1

35 Se obtuvieron partículas de la misma forma que en el Ejemplo de Síntesis 1 exceptuando que se modificó la proporción de peso equivalente de álcali hasta 1,65. Como resultado de la difracción de rayos-X, se comprobó que las partículas obtenidas de este modo eran una mezcla de óxido de cinc con un compuesto de hidróxido de cinc básico, y de acuerdo con una fotografía SEM, se comprobó que era una cristal columnar. La Tabla 1 muestra las propiedades de las partículas.

### Ejemplo de Síntesis Comparativo 2

40 Se obtuvieron partículas de la misma forma que en el Ejemplo de Síntesis 1 exceptuando que se modificó la proporción de peso equivalente de álcali hasta 1,70. Como resultado de la difracción de rayos-X, se comprobó que las partículas obtenidas de este modo eran una mezcla de cristales en las formas de columna y de cubo. La Tabla 1 muestra las propiedades de las partículas.  
45

### Ejemplo de Síntesis Comparativo 3

(Reacción)

50 Se añadieron un líquido de mezcla de disolución acuosa de cloruro de cinc-sulfato de aluminio que tenía una concentración de cloruro de cinc de 1,05 mol/l y una concentración de sulfato de aluminio de 0,00525 mol/l, una disolución acuosa de carbonato de sodio que tenía una concentración de 0,746 mol/l e hidróxido de sodio 1,096 N, con agitación, de manera que la cantidad de carbonato de sodio por mol de cloruro de cinc fue de 0,005 mol y la cantidad de hidróxido de sodio por mol de cloruro de cinc fue de 2 mol y se dejó reaccionar la mezcla resultante a 40  
55 °C durante 30 minutos. La suspensión de reacción tuvo un pH de 8,63.

(Limpieza)

60 Se limpió la suspensión de reacción resultante por medio de lavado con agua.

(Tratamiento hidrotérmico)

65 Se re-suspendió la suspensión lavada en agua desionizada y se trató por vía hidrotérmica a 170 °C durante 13 horas.

(Secado)

5 Se deshidrató el producto obtenido de este modo, se limpió y se secó. Como resultado de difracción de rayos-X, se comprobó que las partículas obtenidas de este modo fueron una mezcla de óxido de cinc con un compuesto básico de hidróxido de cinc, y de acuerdo con una fotografía SEM, se comprobó que la partícula era un cristal con forma de aguja. La Tabla 1 muestra las propiedades de las partículas.

**Ejemplo de Síntesis Comparativo 4**

10 Se obtuvieron partículas de la misma forma que en el Ejemplo de Síntesis 4 exceptuando que no se añadió sulfato de aluminio. Como resultado de la difracción de rayo-X, las partículas obtenidas fueron una mezcla de cristales columnares cristales cúbicos formados por óxido de cinc. La Tabla 1 muestra las propiedades de las partículas.

Tabla 1

	Ej. Sint. 1	Ej. Sint. 2	Ej. Sint. 3	Ej. Sint. 4	Ej. Sint. 5	Ej. Sint. 6	Ej. Sint. 7
[ZnO] / [Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	200	200	200	350	200	200	200
Sal de impurificación	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Ti(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	In(CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Ga(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	AlCl <sub>3</sub>	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
x en la fórmula (1)	0,01	0,01	0,01	0,0057	0,01	0,01	0,01
Proporción en peso equivalente de álcali	1,2	1,2	1,6	1,2	1,2	1,4	1,4
pH al final de la reacción	5,91	6,12	6,92	5,97	5,81	6,03	6,02
Condiciones de tratamiento hidrotérmico	120 °C 12 h	170 °C 20 h	120 °C 12 h	170 °C 13 h	170 °C 13 h	170 °C 13 h	170 °C 13 h
Area superficial específica de BET (m <sup>2</sup> /g)	3,1	3,4	4,1	1,6	1,3	3,1	7,0
Forma de partículas	Columnar	Columnar	Columnar	Columnar Cúbica	Columnar	Columnar	Columnar
Contenido de partículas columnares (%)	80,0	85,0	85,0	82,0	85,0	80,0	80,0
Longitud media de partícula (µm)	4,60	7,38	3,65	2,33	4,90	2,20	2,36
Anchura media de partícula (µm)	0,75	0,75	0,65	0,38	0,75	0,30	0,38
Proporción media de aspecto	5,70	10,13	5,71	2,13	5,95	6,43	6,46
Grado medio columnar	0,81	0,88	0,84	0,82	0,81	0,81	0,90

Ej. Sint. = Ejemplo de Síntesis

Tabla 1 (continuación)

	Ej. Sint. C. 1	Ej. Sint. C. 2	Ej. Sint. C. 3	Ej. Sint. C. 4
[ZnO] / [Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	200	200	200	-
Sal de impurificación x en la fórmula (1)	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 0,01	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 0,01	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 0,01	-
Proporción en peso equivalente de álcali pH al final de la reacción	1,65 8,16	1,7 10,21	2,025 8,63	1,2 5,94
Condiciones de tratamiento hidrotérmico	120 °C 12 h	120 °C 12 h	170 °C 13 h	170 °C 13 h
Área superficial específica de BET (m <sup>2</sup> /g)	6,2	4,8	2,3	3,1
Forma de partículas	Cúbica	Columnar Cúbica	Forma de aguja	Columnar Cúbica
Contenido de partículas columnares (%)	5,0	50,0	0,0	25,0
Longitud media de partícula (µm)	0,34	0,74	2,33	0,83
Anchura media de partícula (µm)	0,24	0,24	0,12	0,25
Proporción media de aspecto	1,09	2,64	30,00	1,59
Grado medio columnar	0,80	0,92	0,20	0,92

Ej. Sint. C.= Ejemplo de Síntesis Comparativo

Tabla 1

**Ejemplo 2**

(Preparación de partículas calcinadas (A))

5 Se calcinaron las partículas obtenidas en el Ejemplo 1 en las condiciones que se muestran en la Tabla 2 para preparar partículas calcinadas (A)-1 a (A)-4 aptas para uso como agentes de mejora de conductividad térmica. Además, se prepararon partículas calcinadas comparativas (A)-5 y (A)-6. Posteriormente, se trató la superficie de estas partículas con agentes de tratamiento superficial que se muestran en la Tabla 2.

10

Tabla 2

	Partículas calcinadas (A) - 1	Partículas calcinadas (A) - 2	Partículas calcinadas (A) - 3	Partículas calcinadas (A) - 4	Partículas calcinadas (A) - 5	Partículas calcinadas (A) - 6
Óxido de cinc	Ej. Sint. 2	Ej. Sint. 3	Ej. Sint. 4	Ej. Sint. 7	Ej. Sint. C. 2	Ej. Sint. C. 3
Condiciones de calcinación	En atmósfera de 400 °C 4 horas	En atmósfera de 800 °C 2 horas	En atmósfera de 700 °C 2 horas	En atmósfera de 1.100 °C 2 horas	En atmósfera de 800 °C 2 horas	En atmósfera de 800 °C 2 horas
Agente de tratamiento superficial	Nil	Oleato de sodio	Vinil-triclorosilano	Estearato de sodio	Nil	Estearato de sodio
Cantidad de tratamiento superficial (% en peso) (basado en óxido de cinc)	-	5,0	5,0	0,1	-	0,1
Ej. Sint. = Ejemplo de Síntesis, Ej. Sint. C. = Ejemplo de Síntesis Comparativo						

**Ejemplo 3**

15 (Preparación de composición de resina térmicamente conductora)

20 Se sometieron a formación de compuesto partículas calcinadas de una de (A)-1 a (A)-6 mostradas en la Tabla 2 y óxido de cinc disponible comercialmente (por motivos de comparación) en las cantidades que se muestran en la Tabla 3, para dar lugar a 100 partes en peso de un polímero industrial de silicona (nombre de producto: TSE201/GE Toshiba Silicones) y se amasó con un plastomolino durante 1 hora (23 rpm, temperatura fijada a 25 °C). Además, se añadió un agente de curado (nombre de producto: TC-8/GE Toshiba Silicones) y se amasaron de forma similar durante 20 minutos. A modo de óxido de cinc disponible comercialmente, se usó óxido de cinc A (nombre de producto: 23-K/Hakusi Tech. Co., Ltd.) y óxido de cinc B (nombre de producto:#1/Seido Chemical Industry, Co., Ltd.).

25 Se comprimieron las composiciones de resina obtenidas por medio de este método en un horno a 160 °C cada una para dar lugar a la forma de una lámina que tenía un diámetro de 30 mm y un espesor de 8 mm, y posteriormente se curaron en un horno a 200 °C para obtener las piezas metálicas. Se midió la conductividad térmica de cada pieza de ensayo a 300 °C por medio de un método de disco caliente. La Tabla 3 muestra los resultados.

30



Tabla 3

Composición PHR	Resina TC 1	Resina TC 2	Resina TC 3	Resina TC 4	Resina TC 5	Resina TC 6
Caucho de silicona	100	100	100	100	100	100
Partícula calcinada (A) -1	350	150	-	-	-	200
Partícula calcinada (A) -2	-	-	350	-	-	-
Partícula calcinada (A) -3	-	-	-	400	-	-
Partícula calcinada (A) -4	-	-	-	-	350	-
Partícula calcinada (A) -5 (para comparación)	-	-	-	-	-	-
Partícula calcinada (A) -6 (para comparación)	-	-	-	-	-	-
Oxido de cinc A (para comparación)	-	-	-	-	-	200
Oxido de cinc B (para comparación)	-	-	-	-	-	-
Agente de curado (para comparación)	1,8	1,8	1,0	1,8	1,8	1,8
Conductividad térmica W/m·K	1,16	1,11	1,10	1,13	1,03	1,24
Color de la lámina	Amarillo pálido	Blanco	Amarillo pálido	Amarillo pálido	Amarillo pálido	Gris pálido

5 Resina TC = resina térmicamente conductora

Tabla 3 (continuación)

Composición PHR	Resina TC 7	Resina TC 8	Resina TC 9*	Resina TC 10*	Resina TC 11*	Resina TC 12*
Caucho de silicona	100	100	100	100	100	100
Partícula calcinada (A) -1	-	200	-	-	-	-
Partícula calcinada (A) -2	-	-	-	-	-	-
Partícula calcinada (A) -3	200	-	-	-	-	-
Partícula calcinada (A) -4	-	100	-	-	-	-
Partícula calcinada (A) -5 (para comparación)	-	-	400	-	-	-
Partícula calcinada (A) -6 (para comparación)	100	-	-	400	-	-
Oxido de cinc A (para comparación)	100	-	-	-	350	-
Oxido de cinc B (para comparación)	-	100	-	-	-	350
Agente de curado (para comparación)	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
Conductividad térmica W/m·K	1,26	1,18	0,97	0,80	0,97	0,87
Color de la lámina	Gris pálido	Gris pálido	Amarillo pálido	Gris	Gris	Gris

Resina TC = resina térmicamente conductora, P. Calcinada = partículas calcinadas, \* para comparación.

5 En la Tabla 3, cuando se comparan las resinas 1 a 5 térmicamente conductoras con las resinas 10 a 12 térmicamente conductoras, las resinas que contienen las partículas calcinadas (A) de la presente invención exhiben una conductividad térmica más elevada que las resinas que contienen óxido de cinc con forma de aguja convencional u óxido de cinc disponible comercialmente.

10 Además, cuando se usan las partículas calcinadas (A) de la presente invención en combinación con óxido de cinc disponible comercialmente en forma de resinas 6 a 8 térmicamente conductoras, no disminuye el efecto sobre la mejora de la conductividad térmica.

Se considera que los efectos anteriores están causados por las partículas calcinadas (A) de la presente invención que son difíciles de romper durante el amasado, de modo que las partículas calcinadas (A) presentan una gran oportunidad de contacto de unas con otras en la resina.

15 **Ejemplo 4 (Preparación de las partículas calcinadas (B))**

20 Se calcinaron por medio de reducción los compuestos obtenidos en el Ejemplo 1 en las condiciones que se muestran en la Tabla 4 para preparar partículas calcinadas (B) que se pueden usar como agentes de mejora de la conductividad eléctrica.

Tabla 4

	Partículas calcinadas (B) -1	Partículas calcinadas (B) -2	Partículas calcinadas (B) -3	Partículas calcinadas (B) -4
Oxido de cinc	Ej. Sint. 1	Ej. Sint. 2	Ej. Sint. 4	Ej. Sint. 5
Condiciones de calcinación	En atmósfera de H <sub>2</sub> 700 °C 2 horas 3,2 x 10 <sup>4</sup>	En atmósfera de H <sub>2</sub> 900 °C 2 horas 1,2 x 10 <sup>4</sup>	En atmósfera de H <sub>2</sub> 900 °C 2 horas 5,3 x 10 <sup>4</sup>	En atmósfera de H <sub>2</sub> 700 °C 2 horas 1,6 x 10 <sup>4</sup>
Valor de resistencia de energía (Ω)				
Agente de tratamiento superficial	Nil	Estearato de sodio	Oleato de sodio	Vinil-tricloro silano
Cantidad de tratamiento superficial, % en peso (basado en óxido de cinc)	-	0,1	1,0	5,0

Ej. Sint. = Ejemplo de Síntesis

Tabla 4 (continuación)

	Partículas calcinadas (B) -5	Partículas calcinadas (B) -6	Partículas calcinadas (B) -7	Partículas calcinadas (B) -8
Oxido de cinc	Ej. Sint. 6	Ej. Sint. C. 1	Ej. Sint. C. 3	Ej. Sint. C. 4
Condiciones de calcinación	En atmósfera de H <sub>2</sub> 1000 °C 2 horas 1,4 x 10 <sup>4</sup>	En atmósfera de H <sub>2</sub> 800 °C 2 horas 4,2 x 10 <sup>4</sup>	En atmósfera de H <sub>2</sub> 800 °C 2 horas 1,4 x 10 <sup>4</sup>	En atmósfera de H <sub>2</sub> 800 °C 2 horas 6,2 x 10 <sup>4</sup>
Valor de resistencia de energía (Ω)				
Agente de tratamiento superficial	Estearato de sodio	Nil	Estearato de sodio	Estearato de sodio
Cantidad de tratamiento superficial, % en peso (basado en óxido de cinc)	0,1	-	0,1	0,1

Ej. Sint. = Ejemplo de Síntesis, Ej. Sint. C. = Ejemplo de Síntesis Comparativo

Tabla 4

**Ejemplo 5 (Composición de resina eléctricamente conductora)**

- 5 Se incorporaron las partículas calcinadas (B) - 1 a (B)- 8 de la Tabla 4 y óxido de cinc disponible comercialmente (para comparación) en las cantidades que se muestran en la Tabla 5 en 100 partes en peso de un polietileno de baja densidad, lineal de método de fase gas (nombre comercial: NOVATEC LL UF240/suministrado por Japan Polyethylene Corporation), y se midió la resistividad de volumen inherente de cada una de las composiciones obtenidas de este modo. La Tabla 5 muestra los resultados. Óxido de cinc A y Óxido de cinc B son los mismos que el óxido de cinc A y el óxido de cinc B usados en el Ejemplo 3.
- 10 Específicamente, se colocaron los microgránulos de polietileno de baja densidad anterior en un horno de engranajes y se pre-calentaron a 130 °C durante 30 minutos, y se amasaron los microgránulos fundidos con rodillos al tiempo que se añadieron las partículas calcinadas (B) a los microgránulos fundidos. Posteriormente, se comprimió el producto amasado a 190 °C para dar lugar a una forma de lámina que tenía un espesor de 2 mm para preparar una
- 15 pieza de ensayo.

Tabla 5

Composición PHR	Resina EC 1	Resina EC 2	Resina EC 3	Resina EC 4	Resina EC 5	Resina EC 6
LLDPE	100	100	100	100	100	100
Partícula calcinada (B) -1	300	200	-	-	-	-
Partícula calcinada (B) -2	-	-	300	-	-	-
Partícula calcinada (B) -3	-	-	-	300	-	-
Partícula calcinada (B) -4	-	-	-	-	300	-
Partícula calcinada (B) -5 (para comparación)	-	-	-	-	-	300
Partícula calcinada (B) -6 (para comparación)	-	-	-	-	-	-
Partícula calcinada (B) -7 (para comparación)	-	-	-	-	-	-
Partícula calcinada (B) -8 (para comparación)	-	-	-	-	-	-
Oxido de cinc A (para comparación)	-	-	-	-	-	-
Oxido de cinc B (para comparación)	-	-	-	-	-	-
Resistividad de volumen inherente (Cj/m)	1,6 x 10 <sup>6</sup>	6,79 x 10 <sup>6</sup>	2,32 x 10 <sup>5</sup>	8,21 x 10 <sup>5</sup>	1,16 x 10 <sup>5</sup>	4,54 x 10 <sup>5</sup>
Color de la lámina	Amarillo pálido	Blanco	Amarillo pálido	Amarillo pálido	Amarillo pálido	Amarillo pálido

Resina EC = resina eléctricamente conductora

Tabla 5 (continuación)

Composición PHR	Resina EC 7*	Resina EC 8*	Resina EC 9*	Resina EC 10*	Resina EC 11*	Resina EC 12	Resina EC 13
LLDPE	100	100	100	100	100	100	100
Partícula calcinada (B) -1	-	-	-	-	200	-	-
Partícula calcinada (B) -2	-	-	-	-	-	200	-
Partícula calcinada (B) -3	-	-	-	-	-	-	200
Partícula calcinada (B) -4	-	-	-	-	-	100	-
Partícula calcinada (B) -5 (para comparación)	-	-	-	-	-	-	-
Partícula calcinada (B) -6*	300	-	-	-	-	-	-
Partícula calcinada (B) -7*	-	300	-	200	-	-	-
Partícula calcinada (B) -8*	-	-	300	-	-	-	-
Oxido de cinc A*	-	-	-	100	100	-	-
Oxido de cinc B*	-	-	-	-	-	-	100
Resistividad de volumen inherente ( $\Omega\cdot m$ )	$1,5 \times 10^{15}$	$3,33 \times 10^{12}$	$7,45 \times 10^{15}$	$2,60 \times 10^{12}$	$2,00 \times 10^6$	$1,20 \times 10^5$	$4,60 \times 10^5$
Color de la lámina	Amarillo pálido	Amarillo pálido	Amarillo pálido	Gris	Gris	Amarillo pálido	Gris

Resina EC = resina eléctricamente conductora, \* (para comparación)



5 En la Tabla 5, las resinas 7 ó 9 eléctricamente conductoras que contienen óxido de cinc que tiene una proporción media de aspecto de menos de 2 y las resinas 8 y 10 eléctricamente conductoras que contienen óxido de cinc con forma de aguja tienen una resistividad de volumen inherente dentro del intervalo de  $1 \times 10^{12}$  a  $1 \times 10^{16} \Omega$ , mientras que las resinas 1 a 6, 12 y 13 eléctricamente conductoras que contienen las partículas calcinadas (B) de la presente invención tienen una resistividad de volumen inherente dentro del intervalo de  $1 \times 10^5$  a  $1 \times 10^7 \Omega$ .

10 Cuando se tiene en cuenta que existe una pequeña diferencia en el valor de resistencia en polvo entre la primera y la última como se muestra en la Tabla 4, se considera que las partículas calcinadas (B) de la presente invención son difíciles de romper durante el amasado, de modo que las partículas calcinadas (B) tienen una gran oportunidad de contacto unas con otras en una resina, dando como resultado una resistividad de volumen inherente.

#### **Efecto de la invención**

15 De manera no convencional, la forma de las partículas de óxido de cinc de la presente invención es columnar, y resisten la ruptura cuando se amasan con una resina en comparación con las partículas con forma de aguja y forman fácilmente una red en la resina. Por tanto, las partículas de óxido de cinc de la presente invención son útiles como agente de mejora de la conductividad térmica o agente de mejora de la conductividad eléctrica. Las partículas de óxido de cinc de la presente invención pueden estar presentes en una resina en un alto contenido. Las partículas  
20 columnares de óxido de cinc de la presente invención tienen una dureza menor que la de óxido de magnesio u óxido de aluminio, de manera que las máquinas, etc., no se encuentran en peligro de abrasión. Además, las partículas columnares de óxido de cinc de la presente invención son seguras para el cuerpo humano y no son caras, de manera que se usan en un campo amplio.

25 De acuerdo con el proceso para producir partículas de la presente invención, se pueden producir las partículas de óxido de cinc anteriores. La composición de resina de la presente invención es excelente en cuanto a conductividad térmica y conductividad eléctrica.

#### **Susceptibilidad de aplicación industrial**

30 Las partículas de óxido de cinc de la presente invención son útiles como agente de mejora para una composición de resina para aletas de radiación de partes de generación de calor tales como transistores de potencia, tiristores, rectificadores, transformadores, calentadores e IC. También son útiles como agente de mejora de prevención de la electricidad estática para partes eléctricas o como agente de mejora de conductividad eléctrica para una  
35 composición para el revestimiento de pavimentos eléctricamente conductor.

## REIVINDICACIONES

1. Partículas de óxido de cinc representadas por medio de la fórmula siguiente (1),



donde  $M^{n+}$  es un metal trivalente o tetravalente,  $x$  y " $a$ " cumplen  $0,002 < x < 0,05$  y  $0 \leq a < 0,5$ , respectivamente, y  $n$  es una valencia del metal, y tiene un contenido de partículas columnares de un 80 % o más

10 donde las partículas tienen una longitud media columnar de 0,5 a 20  $\mu\text{m}$ , una anchura media columnar de 0,25 a 1,5  $\mu\text{m}$ , una proporción media de aspecto de 2 a 10 y un grado medio columnar de 0,7 a 1, donde el grado medio columnar es la media de los grados columnares medidos con respecto a 10 o más partículas en el campo de visión ampliada 1.000 veces o más por medio de SEM, donde el grado columnar es la proporción  $D_2/D_1$  de una anchura terminal (diámetro)  $D_2$  de una partícula con respecto a la otra anchura terminal (diámetro)  $D_1$  de la partícula.

15 2. Las partículas de la reivindicación 1, que tienen la forma de columna cuadrada o columna hexagonal.

3. Las partículas de la reivindicación 1, que tienen una longitud media columnar de 1 a 10  $\mu\text{m}$ , una anchura media columnar de 0,5 a 1  $\mu\text{m}$ , y una proporción media de aspecto de 2 a 6.

20 4. Las partículas de la reivindicación 1, que tienen un área superficial específica BET de 1 a 10  $\text{m}^2/\text{g}$ .

5. Las partículas de la reivindicación 1, que tienen al menos un revestimiento seleccionado entre ácidos grasos superiores, ésteres fosfóricos, ésteres de ácido graso de poli(alcoholes hídricos), tensioactivos aniónicos y agentes de acoplamiento de silano, titanato y aluminio sobre una superficie.

6. Un proceso para producir partículas de óxido de cinc de la reivindicación 1, que comprende las etapas de

30 (I) hacer reaccionar una disolución acuosa que contiene sal de cinc (a) y una sal de metal trivalente o tetravalente (b) con una disolución acuosa que contiene un compuesto (c) de metal alcalino de manera que la mezcla de reacción al final de la reacción tenga un pH dentro del intervalo de 5,0 a 7,0,

(II) lavar las partículas obtenidas de este modo,

(III) emulsionar las partículas lavadas y posteriormente tratarlas por vía hidrotérmica, y

35 (IV) secar las partículas tratadas por vía hidrotérmica.

7. Partículas calcinadas (A) obtenidas por medio de calcinación de las partículas de óxido de cinc de la reivindicación 1 a una temperatura de 300 a 1.100  $^{\circ}\text{C}$  en una atmósfera no reductora.

40 8. Las partículas calcinadas (A) de la reivindicación 7, que tienen al menos un revestimiento seleccionado entre ácidos grasos superiores, ésteres fosfóricos, ésteres de ácido graso de poli(alcoholes hídricos), tensioactivos aniónicos y agentes de acoplamiento de silano, titanato y aluminio sobre una superficie.

9. Una composición de resina (A) que comprende 100 partes en peso de una resina y de 150 a 400 partes en peso de las partículas calcinadas (A) de la reivindicación 7.

45 10. Partículas calcinadas (B) obtenidas por medio de calcinación de las partículas de óxido de cinc de la reivindicación 1 a una temperatura de 300 a 1.100  $^{\circ}\text{C}$  en una atmósfera reductora.

50 11. Las partículas (B) de la reivindicación 10, que tienen al menos un revestimiento seleccionado entre ácidos grasos superiores, ésteres fosfóricos, ésteres de ácido graso de poli(alcoholes hídricos), tensioactivos aniónicos y agentes de acoplamiento de silano, titanato y aluminio sobre una superficie.

55 12. Una composición de resina (B) que comprende 100 partes en peso de una resina y de 200 a 400 partes en peso de las partículas calcinadas (B) de la reivindicación 10.

Fig. 1

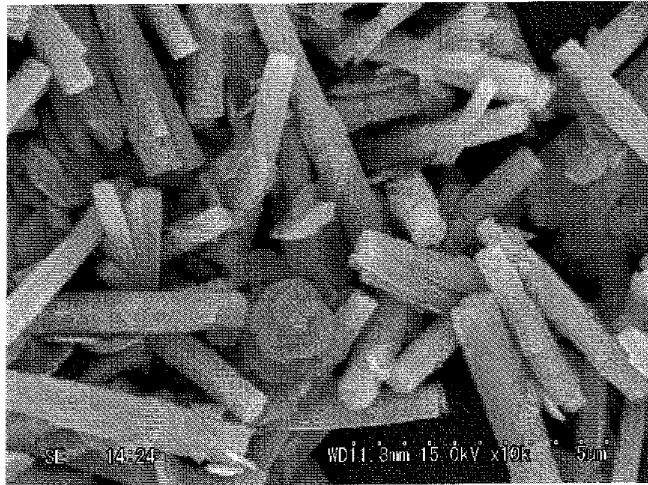


Fig. 2

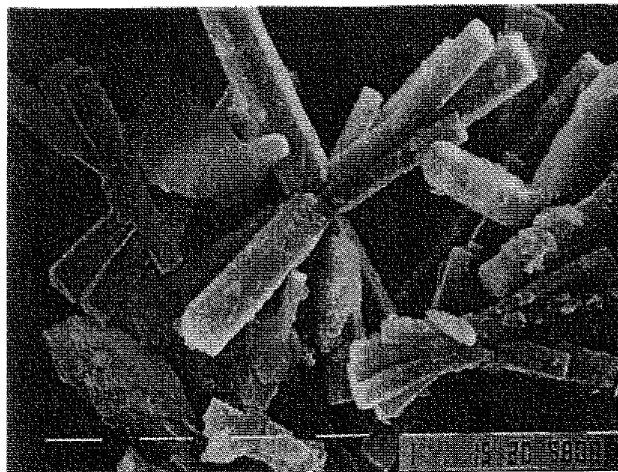


Fig. 3

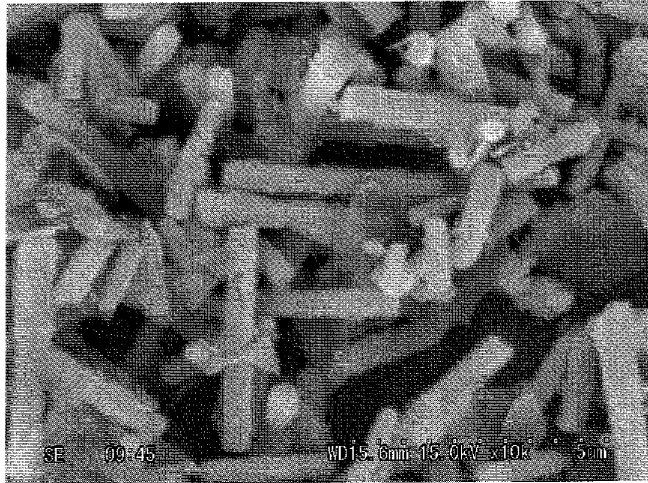


Fig. 4

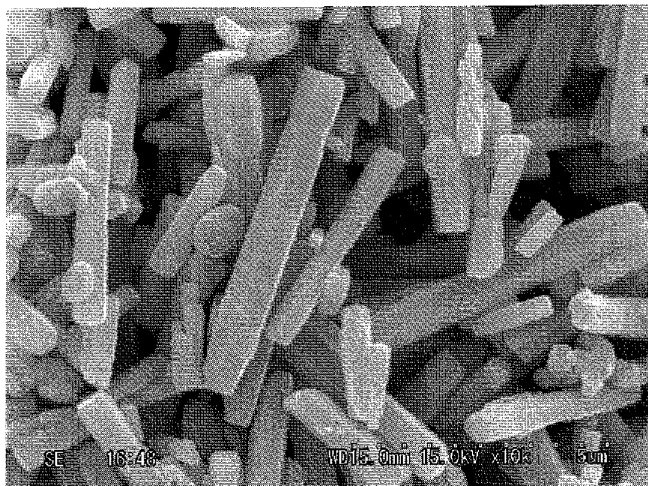


Fig. 5

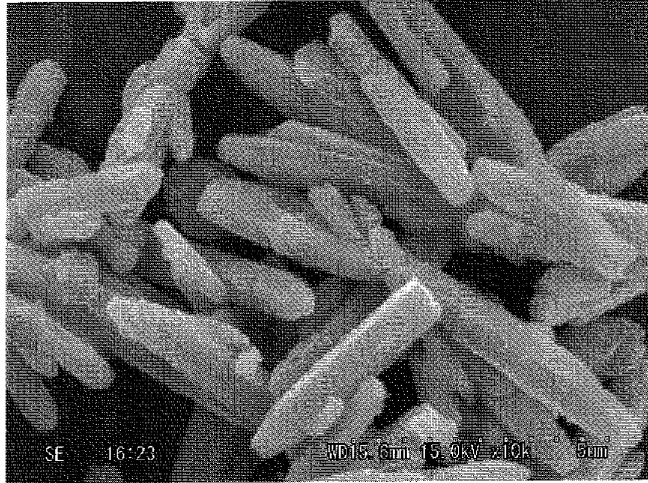


Fig. 6

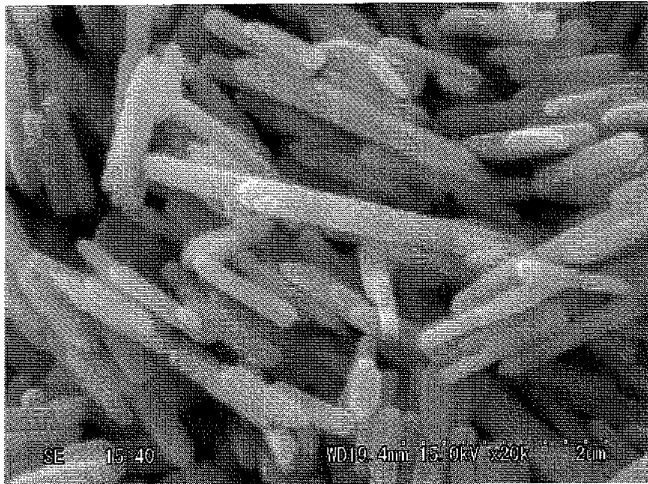


Fig. 7

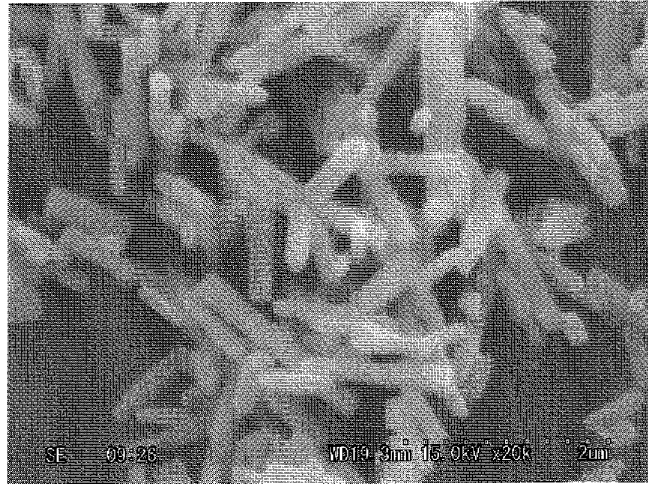


Fig. 8

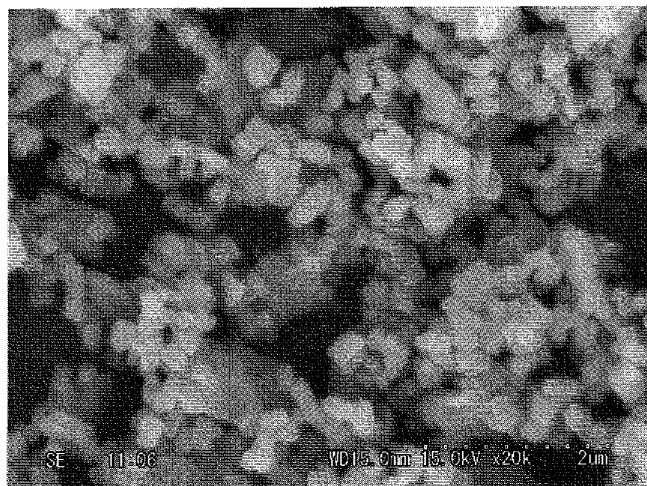


Fig. 9

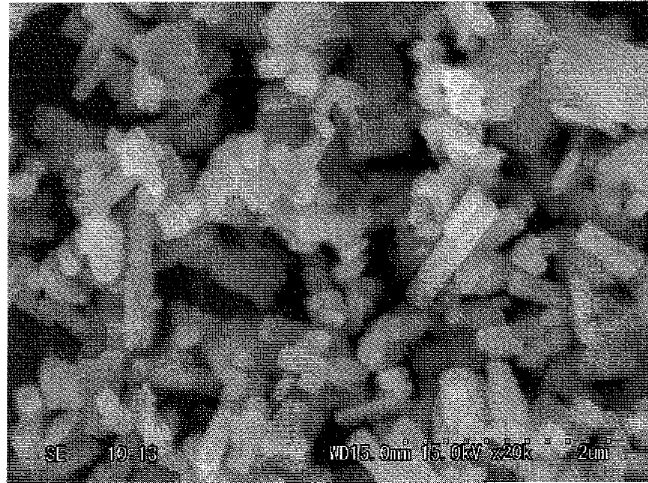


Fig 10

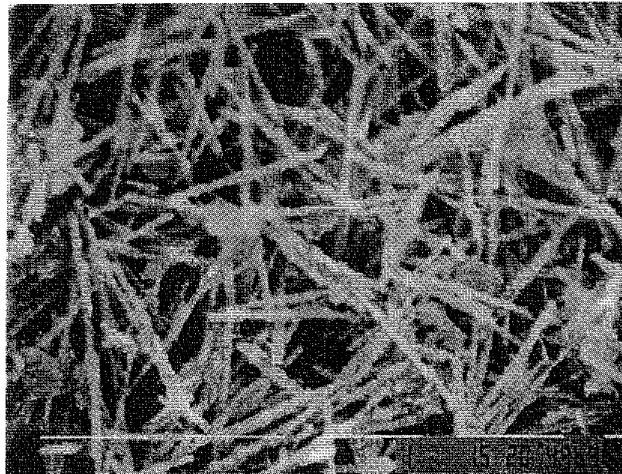


Fig. 11

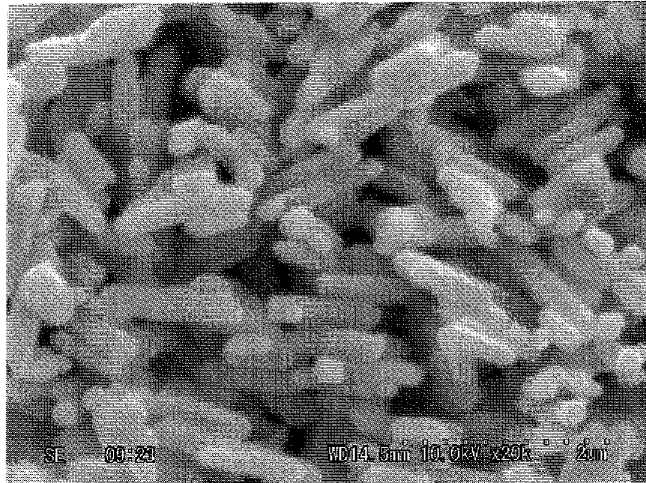


Fig.12

Resistencia (cps)

