

(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
2025年7月3日(03.07.2025)



(10) 国際公開番号

WO 2025/142499 A1

(51) 国際特許分類:
C01F 7/021 (2022.01) C01G 39/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/043890

(22) 国際出願日: 2024年12月11日(11.12.2024)

(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 2023-221902 2023年12月27日(27.12.2023) JP

(71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下3丁目35番58号 (JP).

(72) 発明者: 田淵 穰(TABUCHI Minoru); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C 株式会社 総合研究所内 (JP). 渡辺 孝典(WATANABE Takanori); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C 株式会社 総合研究所内 (JP). 高

榕輝(KOU Youki); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C 株式会社 総合研究所内 (JP). 関根 良輔(SEKINE Ryosuke); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C 株式会社 総合研究所内 (JP). 矢木 直人(YAGI Naoto); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C 株式会社 総合研究所内 (JP). 袁 建軍(YUAN Jianjun); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C 株式会社 総合研究所内 (JP).

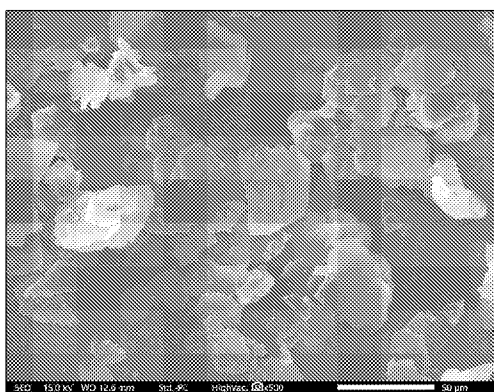
(74) 代理人: 西澤 和純, 外(NISHIZAWA Kazuyoshi et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, 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,

(54) Title: PLATE-LIKE ALUMINA PARTICLES AND METHOD FOR PRODUCING PLATE-LIKE ALUMINA PARTICLES

(54) 発明の名称: 板状アルミナ粒子、及び板状アルミナ粒子の製造方法

【図1】



(57) Abstract: Provided are plate-like alumina particles which each contain elemental titanium and at least one element (A) that is selected from the group consisting of elemental iron, elemental nickel, elemental copper, elemental chromium, elemental cobalt, elemental zinc, elemental scandium, and elemental ruthenium.

(57) 要約: 鉄元素、ニッケル元素、銅元素、クロム元素、コバルト元素亜鉛元素、スカンジウム元素、及びルテニウム元素からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素(A)と、チタン元素とを含む、板状アルミナ粒子。

[続葉有]



WO 2025/142499 A1

KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, SC, 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))

明 細 書

発明の名称：

板状アルミナ粒子、及び板状アルミナ粒子の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、板状アルミナ粒子、及び板状アルミナ粒子の製造方法に関する。

本願は、2023年12月27日に日本に出願された、特願2023-221902号に基づき優先権主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 無機フィラーであるアルミナ粒子は、様々な用途で利用されている。特に、板状のアルミナ粒子は、熱伝導性フィラー、高輝度顔料、化粧品、研磨材、導電性粉体基材、樹脂フィルムの滑剤など幅広い領域で利用されており、特に凝集性が低く、高い分散を有する高アスペクト比の板状アルミナ粒子が求められている。

[0003] 板状アルミナ粒子の製造方法としては、従来より各種の方法が知られている。例えば、特許文献1には、原料の仮焼工程で弗化アルミニウム等の鉍化剤を添加する方法が知られている。しかしながら、これらの方法は粒子径の制御、特に高アスペクト比の板状アルミナの製造が困難である。また、得られた板状アルミナ粒子が複数枚重なり合ったり、双晶が生じてしまったりなど、凝集の問題がある。

[0004] サイズ、形状などが制御された板状アルミナ粒子の製造については、近年、種々の報告がある。例えば、特許文献2には、酸化チタンを結晶制御剤として用い、高温融剤である硫酸塩の存在下で1100℃以上の温度で焼成することで、平均粒子径が5～60μm、厚みが1μm以下、アスペクト比20以上である酸化チタンを含む薄片状酸化アルミニウムが報告されている。

[0005] 特許文献3では、酸化亜鉛を結晶制御剤として用い、高温融剤である硫酸塩の存在下で1150℃の温度で焼成することで、平均粒子径が15～25

μm 、厚みが $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$ 、アスペクト比 $50\sim 250$ の酸化亜鉛を含む板状 α -アルミナ粒子が報告されている。

[0006] 特許文献4には、酸化亜鉛と酸化スズを結晶制御剤として用い、高温融剤である硫酸塩の存在下で 1200°C の温度で焼成することで、平均粒子厚さが $0.5\mu\text{m}$ 以下、平均粒子直径が $30\mu\text{m}$ 以上、アスペクト比が 100 以上の酸化亜鉛と酸化スズを含む板状 α -アルミナ粒子が報告されている。

[0007] 特許文献5では、酸化ジルコニウムを結晶制御剤として用い、高温融剤である硫酸塩の存在下で 1150°C の温度で焼成することで、平均厚さが $0.1\sim 1\mu\text{m}$ であり、平均径が $5\sim 25\mu\text{m}$ であり、角形比 (a s p e c t - r a t i o) が $25\sim 250$ である板状 α -アルミナ粒子が報告されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特公昭35-6977号公報

特許文献2：特開平9-77512号公報

特許文献3：特表2008-534417号公報

特許文献4：特表2010-502539号公報

特許文献5：特表2017-516734号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、これらの方法で得られる板状アルミナは 1100°C 以上の温度での焼成工程が必要であり、莫大な製造エネルギーを必要としている。昨今、カーボンニュートラルやSDGs等、持続可能な社会のために製造に係るエネルギーの削減を目指す動きが広がっており、焼成温度をより低温にすることが求められている。

[0010] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、従来より低温の焼成温度で製造できる板状アルミナ粒子、及び該板状アルミナ粒子の製造方法を

提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明は、以下の態様を包含する。

(1) 鉄元素、ニッケル元素、銅元素、クロム元素、コバルト元素、亜鉛元素、スカンジウム元素、及びルテニウム元素からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素(A)と、チタン元素とを含む、板状アルミナ粒子。

(2) 前記少なくとも1種の元素(A)を、酸化物換算で0.02~2質量%含む、上記(1)に記載の板状アルミナ粒子。

(3) 珪素又は珪素化合物を、二酸化珪素換算で、0.1~10質量%含む、上記(1)又は(2)に記載の板状アルミナ粒子。

(4) 珪素又は珪素化合物を表層に含む、上記(1)~(3)のいずれか一つに記載の板状アルミナ粒子。

(5) 厚みが0.05~1 μ mであり、平均粒子径が1~30 μ mであり、かつアスペクト比が5~300である、上記(1)~(4)のいずれか一つに記載の板状アルミナ粒子。

(6) アルミニウム化合物と、モリブデン酸化物と、珪素又は珪素化合物と、鉄元素、ニッケル元素、銅元素、クロム元素、コバルト元素、亜鉛元素、スカンジウム元素、及びルテニウム元素からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素(A)を含む化合物(A)と、チタン化合物とを混合して混合物を得る工程と、前記混合物を焼成する工程と、を含む、上記(1)~(5)のいずれか一つに記載の板状アルミナ粒子の製造方法。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、従来より低温の焼成温度で製造できる板状アルミナ粒子、及び該板状アルミナ粒子の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]実施例1で得られた板状アルミナ粒子のSEM観察画像である。

[図2]実施例8で得られた板状アルミナ粒子のSEM観察画像である。

[図3]比較例1で得られたアルミナ粒子のSEM観察画像である。

[図4]比較例2で得られたアルミナ粒子のSEM観察画像である。

[図5]比較例6で得られたアルミナ粒子のSEM観察画像である。

[図6]比較例8で得られたアルミナ粒子のSEM観察画像である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明の一実施形態による板状アルミナ粒子、及び板状アルミナ粒子の製造方法について詳細に説明する。

[0015] <板状アルミナ粒子>

本実施形態に係る板状アルミナ粒子は、鉄元素、ニッケル元素、銅元素、クロム元素、コバルト元素、亜鉛元素、スカンジウム元素、及びルテニウム元素からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素(A) (以下、単に「元素(A)」ともいう)と、チタン元素とを含む。

[0016] 本実施形態において、「板状」とは、アルミナ粒子の平均粒子径を厚みで除したアスペクト比が2以上であることを指す。なお、本明細書において、「アルミナ粒子の厚み」は、走査型電子顕微鏡(SEM)により得られたイメージから、無作為に選出された少なくとも50個の板状アルミナ粒子について測定された厚みの算術平均値とする。また、「アルミナ粒子の平均粒子径」は、レーザー回折粒子径測定装置により測定された体積基準の累積粒度分布から、体積基準メジアン径 D_{50} として算出された値とする。

[0017] (元素(A))

本実施形態において、元素(A)は、鉄元素、ニッケル元素、銅元素、クロム元素、コバルト元素、亜鉛元素、スカンジウム元素、及びルテニウム元素からなる群より選ばれる少なくとも1種であり、鉄元素、ニッケル元素、銅元素、クロム元素、コバルト元素、亜鉛元素からなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましく、鉄元素、ニッケル元素、クロム元素からなる群より選ばれる少なくとも1種が更に好ましい。

[0018] 本実施形態において、元素(A)は、入手容易性及び合成容易性の観点から、水酸化鉄、酸化鉄、オキシ水酸化鉄、酸化ニッケル、酸化銅、酸化クロム、酸化コバルト、酸化亜鉛、酸化スカンジウム、及び酸化ルテニウムから

なる群より選ばれる少なくとも1種の化合物(A) (以下、単に「化合物(A)」ともいう) に由来することが好ましく、水酸化鉄、酸化鉄、オキシ水酸化鉄、酸化ニッケル、酸化クロム、酸化コバルト、及び酸化亜鉛からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物(A) に由来することがより好ましく、水酸化鉄、酸化鉄、オキシ水酸化鉄、酸化ニッケル、及び酸化クロムからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物(A) に由来することが更に好ましい。

[0019] 本実施形態の板状アルミナ粒子は、前記元素(A) を、酸化物換算で0.02~2質量%含むことが好ましく、0.04~1.5質量%含むことがより好ましく、0.06~1質量%含むことが更に好ましい。

前記元素(A) の含有量が上記の好ましい範囲内であると、板状アルミナ粒子の生成エネルギーを安定化する為、粒子径を均一化しやすい。また、前記上限値以下であると、板状アルミナ粒子が濃色に呈色することが抑制され、光輝度顔料や化粧料としての使用に好適である。

[0020] 本実施形態において、前記元素(A) の含有量は、板状アルミナ粒子をXRF(蛍光X線)分析して、予め求められた酸化物の検量線から、元素(A) を構成する各元素の含有量の合計を酸化物換算(質量%)として求めた値である。また、ICP(誘導結合プラズマ)発光分光分析によって、含有率が既知の試料(検量線試料)と強度を比較して、板状アルミナ粒子に含まれる各元素の含有率を算出し、酸化物換算(質量%)することもできる。

[0021] 前記元素(A) は、板状アルミナ粒子のコランダム構造において三価のアルミニウム元素が元素(A) で置換された、所謂ドーピングされた状態で存在している。前記元素(A) の価数は四価のチタン元素も添加することによって、結晶全体の電荷を中性に保つようにドーピングされる為、元素(A) は2価の元素として存在すると推定される。

[0022] (チタン元素)

本実施形態において、チタン元素は、入手容易性及び合成容易性の観点から、酸化チタンに由来することが好ましい。

[0023] 本実施形態の板状アルミナ粒子は、チタン元素を、酸化物換算で0.02～2質量%含むことが好ましく、0.04～1.5質量%含むことがより好ましく、0.06～1質量%含むことが更に好ましい。

チタン元素の含有量が上記の好ましい範囲内であると、従来より低い焼成温度（例えば、1000℃以下）で板状アルミナ粒子を製造し得る。また、前記上限値以下であると、板状アルミナ粒子が濃黄色に呈色することが抑制され、光輝度顔料や化粧品としての使用に好適である。

[0024] 本実施形態において、チタン元素の含有量は、板状アルミナ粒子をXRF（蛍光X線）分析して、予め求められた酸化物の検量線から、チタン元素の含有量の合計を酸化物換算（質量%）として求めた値である。また、ICP（誘導結合プラズマ）発光分光分析によって、含有率が既知の試料（検量線試料）と強度を比較して、板状アルミナ粒子に含まれるチタン元素の含有率を算出し、酸化物換算（質量%）することもできる。

[0025] チタン元素は、板状アルミナ粒子のコランダム構造において三価のアルミニウム元素が四価のチタン元素で置換された、所謂ドーパされた状態で存在している。

[0026] 詳しい原理は分からないが、二価の前記元素（A）と四価のチタン元素を焼成時に同時に添加すると、電荷を補償し合うように板状アルミナ粒子の結晶構造中の隣接した二つのアルミニウム原子に元素（A）とチタン元素がそれぞれ一つずつ対置換されることによって、得られる板状アルミナ粒子の光の吸収や反射が変化し、高輝度顔料や化粧品に適した、金属光沢のような銀色が粒子に呈色するものと推測される。

[0027] アルミナ粒子においては、以下に示す、厚み、粒子径、及びアスペクト比の条件は、それが板状である範囲で、どの様に組み合わせることもできる。また、これら条件で例示する数値範囲の上限値と下限値とは、自由に組み合わせることができる。

[0028] 板状アルミナ粒子は、厚みが0.05 μm以上1 μm以下であることが好ましく、0.1 μm以上1 μm以下であることがより好ましく、0.1 μm

以上0.8 μm 以下であることがさらに好ましい。

上記の厚みを有するアルミナ粒子は、アスペクト比が高く且つ輝度や機械的強度に優れることから好ましい。

[0029] 板状アルミナ粒子は、平均粒子径 (D_{50}) が1 μm 以上30 μm 以下であることが好ましく、3 μm 以上30 μm 以下であることがより好ましく、5 μm 以上30 μm 以下であることがさらに好ましい。

上記の下限値以上の平均粒子径 (D_{50}) を有するアルミナ粒子は、光の反射面の面積が大きいことから、特に光輝性に優れる。また、上記の上限値以下の平均粒子径 (D_{50}) を有するアルミナ粒子は、フィラーとしての使用に好適である。

[0030] 板状アルミナ粒子は、厚みに対する平均粒子径の比率であるアスペクト比が5以上300以下であることが好ましく、10以上300以下であることが好ましく、15以上300以下であることが好ましく、20以上200以下であることがより好ましく、30以上150以下であることがさらに好ましい。板状アルミナ粒子のアスペクト比が2以上であると、2次元の配合特性を有し得ることから好ましく、板状アルミナ粒子のアスペクト比が500以下であると、機械的強度に優れることから好ましい。アスペクト比が15以上であると、顔料とした際に高輝度となるため、好ましい。

[0031] 本実施形態において、板状アルミナ粒子は、厚みが0.05~1 μm であり、平均粒子径が1~30 μm であり、かつアスペクト比が5~300であることが好ましい。

[0032] 板状アルミナ粒子は、多角板状、円形板状、楕円形板状であってもよいが、粒子形状は、例えば、多角板状や円形板状であることが、取り扱い性や製造のし易さの点から好ましい。

[0033] 板状アルミナ粒子は、どのような製造方法に基づいて得られたものであってもよいが、よりアスペクト比が高く、より分散性に優れ、より生産性に優れる点で、モリブデン化合物（特に好ましくは三酸化モリブデン）と形状制御剤の存在下でアルミニウム化合物を焼成する事により得ることが好ましい。形

形状制御剤は、珪素及び／又は珪素化合物を使用するのがよい。珪素又は珪素元素を含む珪素化合物は後述のムライトのSiの供給元となることから好ましい。

上記製造方法において、モリブデン化合物はフラックス剤として用いられる。本明細書中では、以下、フラックス剤としてモリブデン化合物を用いたこの製造方法を単に「フラックス法」ということがある。フラックス法については、後に詳記する。なお、かかる焼成により、モリブデン化合物がアルミニウム化合物と高温で反応し、モリブデン酸アルミニウムを形成した後、このモリブデン酸アルミニウムが、さらに、より高温でアルミナと酸化モリブデンに分解する際に、モリブデン化合物が板状アルミナ粒子内に取り込まれるものと考えられる。酸化モリブデンが蒸気化し、冷却によって再度固体化するのでそれを回収して、再利用することもできる。

なお、板状アルミナ粒子がムライトを表層に含む場合には、この過程で、形状制御剤として配合された珪素又は珪素原子を含む化合物とアルミニウム化合物が、モリブデンを介し反応することにより、ムライトが板状アルミナ粒子の表層に形成されるものと考えられる。ムライトの生成機構について、より詳しくは、アルミナの板表面にて、モリブデンとSi原子の反応による Mo-O-Si の形成、並びにモリブデンとAl原子の反応による Mo-O-Al の形成が起こり、高温焼成することでMoが脱離するとともに Si-O-Al 結合を有するムライトが形成するものと考えられる。

板状アルミナ粒子に取り込まれない酸化モリブデンは、蒸発させることにより回収して、再利用することが好ましい。こうすることで、板状アルミナ表面に付着する酸化モリブデン量を低減でき、樹脂の様な有機バインダーやガラスの様な無機バインダーなどの被分散媒体に分散させる際に、酸化モリブデンがバインダーに混入することがなく、板状アルミナ本来の性質を最大限に付与することが可能となる。

尚、本明細書においては、後記する製造方法において蒸発しうる性質を有するものをフラックス剤、蒸発し得ないものを形状制御剤と称するものとす

る。

[0034] 前記板状アルミナ粒子の製造において、モリブデン及び形状制御剤を活用することにより、アルミナ粒子は高い α 結晶率を有し、自形を持つことから、優れた分散性と機械強度、高熱伝導性を実現することができる。

[0035] 板状アルミナ粒子がムライトを表層に含む場合には、板状アルミナ粒子の表層に生成されるムライトの量は、モリブデン化合物及び形状制御剤の使用割合によって制御可能であるが、特に形状制御剤として使用される珪素又は珪素元素を含む珪素化合物の使用割合によって制御可能である。板状アルミナ粒子の表層に生成されるムライトの量の好ましい値と、原料の好ましい使用割合については、後に詳記する。

[0036] 板状アルミナ粒子は、例えば密度が 3.70 g/cm^3 以上 4.10 g/cm^3 以下であり、密度が 3.72 g/cm^3 以上 4.10 g/cm^3 以下であることが好ましく、密度が 3.80 g/cm^3 以上 4.10 g/cm^3 以下であることがより好ましい。

密度は、 300°C 3時間の条件で板状アルミナ粒子の前処理を行った後、マイクロメリティックス社製 乾式自動密度計アキュピックII1330を用いて、測定温度 25°C 、ヘリウムをキャリアガスとして使用した条件で測定できる。

[0037] [アルミナ]

板状アルミナ粒子に含まれる「アルミナ」は、酸化アルミニウムであり、例えば、 γ 、 δ 、 θ 、 κ 、等の各種の結晶形の遷移アルミナであっても、または遷移アルミナ中にアルミナ水和物を含んでいてもよいが、より機械的な強度または熱伝導性に優れる点で、基本的に α 結晶形（ α 型）であることが好ましい。 α 結晶形がアルミナの緻密な結晶構造であり、板状アルミナの機械強度または熱伝導性の向上に有利となる。

α 結晶化率は、 100% にできるだけ近いほうが、 α 結晶形本来の性質を発揮しやすくなるので好ましい。板状アルミナ粒子の α 結晶化率は、例えば 90% 以上であり、 95% 以上であることが好ましく、 99% 以上であるこ

とがより好ましい。

[0038] 〔珪素〕

実施形態の板状アルミナ粒子は、珪素（Si）を含んでいてもよい。

当該珪素は、形状制御剤として用いることのできる珪素、珪素化合物に由来するものであってよい。これらを活用することにより、後述する製造方法において、優れた光輝性を有する板状アルミナ粒子を製造することができる。

[0039] 実施形態の板状アルミナ粒子は、珪素を含んでいてもよい。実施形態に係る板状アルミナ粒子は、珪素を表層に含んでいてもよい。

ここで「表層」とは実施形態に係る板状アルミナ粒子の表面から10nm以内のことをいう。この距離は、実施例において計測に用いたXPSの検出深さに対応する。

[0040] 板状アルミナ粒子は、珪素が表層に偏在していてもよい。ここで「表層に偏在」とするとは、前記表層における単位体積あたりの珪素の質量が、前記表層以外における単位体積あたりの珪素の質量よりも多い状態をいう。珪素が表層に偏在していることは、XPSによる表面分析と、XRFによる全体分析の結果を比較することで判別できる。

[0041] 板状アルミナ粒子が含む珪素は、珪素単体であってもよく、珪素化合物中の珪素であってもよい。板状アルミナ粒子は、珪素又は珪素化合物として、ムライト、Si、SiO₂、SiO、及びアルミナと反応して生成したケイ酸アルミニウムからなる群から選択される少なくとも一種を含んでいてもよく、上記物質を表層に含んでいてもよい。ムライトについては、後述する。

[0042] 板状アルミナ粒子は、形状制御剤として珪素又は珪素元素を含む珪素化合物を使用した場合、XRF分析によってSiが検出され得る。板状アルミナ粒子は、XRF分析によって取得された、Alに対するSiのモル比 $[Si] / [Al]$ が例えば0.04以下であり、0.035以下であることが好ましく、0.02以下であることがより好ましい。また、前記モル比 $[Si] / [Al]$ の値は、特に限定されるものではないが、例えば0.003

以上であり、0.004以上であることが好ましく、0.005以上であることがより好ましい。

板状アルミナ粒子は、XRF分析によって取得された、Alに対するSiのモル比 $[Si] / [Al]$ が例えば0.003以上0.04以下であり、0.004以上0.035以下であることが好ましく、0.005以上0.02以下であることがより好ましい。前記XRF分析により取得された前記モル比 $[Si] / [Al]$ の値が、上記範囲内である板状アルミナ粒子は、上記の平均粒径や厚み、アスペクト比の値を満たし、光輝性がより好ましいものとなり、板状形状が良好に形成される。また、付着物が板状アルミナ粒子の表面に付着し難く、品質に優れる。この付着物とは、 SiO_2 粒とみられ、板状アルミナ粒子表層でのムライトの生成が飽和状態となり、過剰となったSiに由来して生成されるものと考えられる。

[0043] 板状アルミナ粒子は、その製造方法で用いた珪素又は珪素元素を含む珪素化合物に対応した、珪素を含み得るものである。板状アルミナ粒子100質量%に対する珪素の含有量は、二酸化珪素換算で、好ましくは10質量%以下であり、より好ましくは0.1~10質量%であり、更に好ましくは0.1~5質量%である。

珪素の含有量が上記範囲内であると、上記の平均粒径や厚み、アスペクト比の値を満たし、光輝性がより好ましいものとなり、板状形状が良好に形成される。また、 SiO_2 粒とみられる付着物が板状アルミナ粒子の表面に付着し難く、品質に優れる。

[0044] (ムライト)

実施形態の板状アルミナ粒子は、ムライトを含んでいてもよい。板状アルミナ粒子の表層にムライトを含むことにより、無機被覆部を構成する無機材料の選択性が向上し、板状アルミナ粒子に無機被覆部を効率的に形成することができるかと推察される。

ムライトは、板状アルミナ粒子の表層に含まれることで、顕著な機器の摩耗低減が発現する。板状アルミナ粒子が表層に含んでもよい「ムライト」は

、AlとSiとの複合酸化物であり $Al_xSi_yO_z$ と表わされるが、 x 、 y 、 z の値に特に制限はない。より好ましい範囲は $Al_2Si_1O_5 \sim Al_6Si_2O_{13}$ である。なお、後述の実施例でXRDピーク強度を確認しているのは $Al_{2.85}Si_1O_{6.3}$ 、 $Al_3Si_1O_{6.5}$ 、 $Al_{3.67}Si_1O_{7.5}$ 、 $Al_4Si_1O_8$ 、又は $Al_6Si_2O_{13}$ を含むものである。板状アルミナ粒子は、 $Al_{2.85}Si_1O_{6.3}$ 、 $Al_3Si_1O_{6.5}$ 、 $Al_{3.67}Si_1O_{7.5}$ 、 $Al_4Si_1O_8$ 、および $Al_6Si_2O_{13}$ からなる群から選択される少なくとも一種の化合物を表層に含んでいてもよい。ここで「表層」とは板状アルミナ粒子の表面から10nm以内のことをいう。この距離は、実施例において計測に用いたXPSの検出深さに対応する。

板状アルミナ粒子は、ムライトが表層に偏在していることが好ましい。ここで「表層に偏在」とするとは、前記表層における単位体積あたりのムライトの質量が、前記表層以外における単位体積あたりのムライトの質量よりも多い状態をいう。

[0045] また、前記表層のムライトは、ムライト層を形成していてもよく、ムライトとアルミナとが混在した状態であってもよい。表層のムライトとアルミナとの界面は、ムライトとアルミナとが物理的に接触した状態であってもよく、ムライトとアルミナとがSi-O-Alなどの化学結合を形成していてもよい。

[0046] [モリブデン]

実施形態の板状アルミナ粒子は、モリブデンを含有してもよい。また、板状アルミナ粒子は、その表層にモリブデンを含んでいるのが好ましい。

当該モリブデンは、後述するアルミナ粒子の製造方法において、フラックス剤として用いたモリブデン化合物に由来するものであってよい。

[0047] モリブデンは触媒機能、光学的機能を有する。また、モリブデンを活用することにより、後述する製造方法において、板状形状でありながら結晶性が高い、優れた光輝性を有する板状アルミナ粒子を製造することができる。

[0048] モリブデンの使用量を多くすることで、粒子サイズ及び上記の平均粒径や厚み、アスペクト比の値を満たし、得られたアルミナ粒子の光輝性がさらに優れたものとなる傾向がある。さらには、モリブデンを活用することにより、ムライトの形成が促進され、高アスペクト比と優れた分散性を有する板状アルミナ粒子を製造することができる。また、板状アルミナ粒子に含まれたモリブデンの特性を利用して、酸化反応触媒、光学材料の用途に適用することが可能となりうる。

[0049] モリブデン化合物としては、モリブデン酸化物が好ましく、特に三酸化モリブデンが好ましい。モリブデン酸化物は酸性度が極めて高く、かつ800℃以上では気体状態として反応する為、フラックス剤としてアルミニウム酸化物との反応が殊の外に進行しやすく、未反応の原料や遷移アルミナ等の残存を抑制でき好適である。

モリブデン化合物のとりうる多形のいずれか、または組み合わせで板状アルミナ粒子に含まれてよく、 $\alpha\text{-MoO}_3$ 、 $\beta\text{-MoO}_3$ 、 MoO_2 、 MoO 、モリブデンクラスター構造等として板状アルミナ粒子に含まれてもよい。

[0050] モリブデンの含有形態は、特に制限されず、板状アルミナ粒子の表面に付着する形態で含まれていても、アルミナの結晶構造のアルミニウムの一部に置換された形態で含まれていてもよいし、これらの組み合わせであってもよい。

[0051] XRF分析において取得された、板状アルミナ粒子100質量%に対するモリブデンの含有量は、三酸化モリブデン換算で、好ましくは、10質量%以下であり、焼成温度、焼成時間、モリブデン化合物の蒸発速度を調整する事で、より好ましくは0.001~5質量%であり、さらに好ましくは0.01~5質量%であり、特に好ましくは0.1~3質量%である。モリブデンの含有量が10質量%以下であると、アルミナの α 単結晶品質を向上させることから好ましい。

上記モリブデンの含有量はXRF分析により求めることができる。XRF分析は、後述する実施例に記載の測定条件と同一の条件、又は同一の測定結

果が得られる互換性のある条件のもと実施されるものとする。

[0052] また、アルミナ粒子表面のM_o量の分析は、X線光電子分光（XPS）装置を用いて行うことができる。

[0053] [不可避不純物]

アルミナ粒子は不可避不純物を含みうる。

[0054] 不可避不純物は、製造で使用する金属化合物に由来したり、原料中に存在したり、製造工程において不可避免的にアルミナ粒子に混入するものであり、本来は不要なものであるが、微量であり、アルミナ粒子の特性に影響を及ぼさない不純物を意味する。

[0055] 不可避不純物としては、特に制限されないが、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、イットリウム、ランタン、セリウム、ナトリウム、等が挙げられる。これらの不可避不純物は単独で含まれていても、2種以上が含まれていてもよい。

[0056] アルミナ粒子中の不可避不純物の含有量は、アルミナ粒子の質量に対して、10000ppm以下であることが好ましく、1000ppm以下であることがより好ましく、10～500ppmであることがさらに好ましい。

[0057] <板状アルミナ粒子の製造方法>

板状アルミナ粒子の製造方法は、特に制限されず、公知の技術が適宜適用されうるが、相対的に低温で高 α 結晶化率を有するアルミナを好適に制御することができる観点から、好ましくはモリブデン酸化物を利用したフラックス法での製造方法が適用されうる。

[0058] 板状アルミナ粒子の好ましい製造方法は、モリブデン酸化物と、珪素化合物と、所望により任意の添加剤（例えば、金属または遷移金属添加剤）との存在下でアルミニウム化合物を焼成する工程を含む。前記金属または遷移金属添加剤は特に限定せず、例えば、1属～13属の範囲に任意な金属または遷移金属を用いることができ、より好ましくは、鉄元素、ニッケル元素、銅元素、クロム元素、コバルト元素、亜鉛元素、スカンジウム原子、及びルテニウム元素からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素（A）を含む化合

物（A）（以下、単に「化合物（A）」ともいう）と、チタン化合物である。

より詳細には、板状アルミナ粒子の好ましい製造方法は、アルミニウム化合物、モリブデン化合物と、珪素化合物と、金属または遷移金属添加剤とを混合して混合物を得る工程と、前記混合物を焼成する工程と、を含む。

[0059] [混合工程]

混合工程は、モリブデン酸化物と、珪素化合物と、化合物（A）と、チタン化合物とを混合して混合物を得る工程である。以下、混合物の内容について説明する。

[0060] （アルミニウム化合物）

アルミニウム化合物は、本実施形態の板状アルミナ粒子の原料であり、熱処理によりアルミナになるものであれば特に限定されず、例えば、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩基性酢酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、ベーマイト、擬ベーマイト、遷移アルミナ（ γ -アルミナ、 δ -アルミナ、 θ -アルミナなど）、 α -アルミナ、二種以上の結晶相を有する混合アルミナなどが使用でき、これら前駆体としてのアルミニウム化合物の形状、粒子径、比表面積等の物理形態については、特に限定されるものではないが、反応性の観点、原料が安価に入手しやすいことなどから水酸化アルミニウムが特に好ましい。

[0061] 下で詳記するフラックス法によれば、アルミニウム化合物の形状は、例えば、球状、無定形、高アスペクト比のある構造体（ワイヤ、ファイバー、リボン、チューブなど）、シートなどのいずれであっても好適に用いることができる。

[0062] 同様に、アルミニウム化合物の粒子径は、下で詳記するフラックス法によれば、数 nm から数百 μ m までのアルミニウム化合物の固体を好適に用いることができる。

[0063] アルミニウム化合物の比表面積も特に限定されるものではない。モリブデン化合物が効果的に作用するため、比表面積が大きい方が好ましいが、焼成

条件やモリブデン化合物の使用量を調整する事で、いずれの比表面積のものでも原料として使用することができる。

[0064] また、アルミニウム化合物は、アルミニウム化合物のみからなるものであっても、アルミニウム化合物と有機化合物との複合体であってもよい。例えば、有機シランを用いて、アルミニウム化合物を修飾して得られる有機／無機複合体、ポリマーを吸着したアルミニウム化合物複合体などであっても好適に用いることができる。これらの複合体を用いる場合、有機化合物の含有率としては、特に制限はないが、板状アルミナ粒子を効率的に製造できる観点より、当該含有率は60質量%以下であることが好ましく、30質量%以下であることがより好ましい。

[0065] (珪素又は珪素化合物)

珪素又は珪素元素を含む珪素化合物としては、特に制限されず、公知のものが使用されうる。珪素又は珪素元素を含む珪素化合物の具体例としては、金属シリコン、有機シラン、シリコン樹脂、シリカ微粒子、シリカゲル、メソポーラスシリカ、SiC、ムライト等の人工合成シリコン化合物；バイオシリカ等の天然シリコン化合物等が挙げられる。これらのうち、アルミニウム化合物との複合、混合がより均一的に形成できる観点から、有機シラン、シリコン樹脂、シリカ微粒子を用いることが好ましい。なお、シリコン又は珪素元素を含む珪素化合物は、単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、本発明における効果を損なわない限りにおいて、他の形状制御剤と併用して使用してもよい。

[0066] 珪素又は珪素元素を含む珪素化合物の形状は、特に制限されず、例えば、球状、無定形、高アスペクト比のある構造体（ワイヤ、ファイバー、リボン、チューブなど）、シートなどを好適に用いることができる。

[0067] (モリブデン酸化物)

モリブデン酸化物は、後述するように、アルミナの α 結晶成長においてフラックス剤として機能する。モリブデン酸化物としては、特に制限されないが、反応性の観点から三酸化モリブデンが好ましい。

[0068] 上述のモリブデン酸化物のうち、蒸発し易く、かつコストの観点から、三酸化モリブデンを用いることが好ましい。三酸化モリブデンは800℃付近で気化し、液体や固体よりもエネルギーの高いガス状態となって板状化（ α 化）を促進するので、低温焼成に好適である。また、上述のモリブデン酸化物は、単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0069] (化合物(A))

化合物(A)としては、入手容易性及び合成容易性の観点から、水酸化鉄、酸化鉄、オキシ水酸化鉄、酸化ニッケル、酸化銅、酸化クロム、酸化コバルト、酸化亜鉛、酸化スカンジウム及び酸化ルテニウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物が好ましく、水酸化鉄、酸化鉄、オキシ水酸化鉄、酸化ニッケル、酸化クロム、酸化コバルト及び酸化亜鉛からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物がより好ましく、酸化鉄、水酸化鉄、オキシ水酸化鉄、酸化ニッケル及び酸化クロムからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物が特に好ましい。

[0070] (チタン化合物)

チタン化合物としては、入手容易性及び合成容易性の観点から、酸化チタンが好ましい。

[0071] 上記のアルミニウム化合物、モリブデン酸化物、珪素又は珪素化合物、化合物(A)、チタン化合物等の使用量は特に限定されないが、例えば、酸化物換算した原料全量を100質量%とした際に、以下の混合物を焼成することが挙げられる。

1) Al_2O_3 換算で、好ましくは80質量%以上のアルミニウム化合物、より好ましくは85質量%以上95質量%以下のアルミニウム化合物、さらに好ましくは87質量%以上95質量%以下のアルミニウム化合物と、

MoO_3 換算で、好ましくは20質量%以下のモリブデン酸化物、より好ましくは2質量%以上18質量%以下のモリブデン酸化物、さらに好ましくは5質量%以上15質量%以下のモリブデン酸化物と、

SiO_2 換算で、好ましくは0.1質量%以上1.5質量%以下の珪素又は

珪素化合物、より好ましくは0.2質量%以上1.3質量%未満の珪素又は珪素化合物、さらに好ましくは0.3質量%以上1.0質量%以下の珪素又は珪素化合物と、

酸化物換算で、好ましくは0.05質量%以上1.5質量%以下の化合物(A)、より好ましくは0.07質量%以上1.0質量%未満の化合物(A)、さらに好ましくは0.1質量%以上0.5質量%以下の化合物(A)と、

好ましくは0.05質量%以上1.5質量%以下のチタン化合物、より好ましくは0.07質量%以上1.0質量%未満のチタン化合物、さらに好ましくは0.1質量%以上0.5質量%以下のチタン化合物と、

を、混合した混合物。

[0072] 上記の原料配合(質量%)の条件は原料ごとに自由に組み合わせてよく、各原料配合(質量%)における下限値と上限値についても自由に組み合わせることができる。

[0073] 上記の範囲で各種化合物を使用することで、上記の平均粒径や厚み、アスペクト比の値を満たし、光輝性に優れた板状アルミナ粒子を容易に製造できる。

[0074] [焼成工程]

焼成工程は、前記混合工程で得られた混合物を焼成する工程である。上記した通り、この製造方法はフラックス法と呼ばれる。

[0075] フラックス法は、溶液法に分類される。フラックス法とは、より詳細には、結晶-フラックス2成分系状態図が共晶型を示すことを利用した結晶成長の方法である。フラックス法のメカニズムとしては、以下の通りであると推測される。すなわち、溶質およびフラックスの混合物を加熱していくと、溶質およびフラックスは液相となる。この際、フラックスは融剤であるため、換言すれば、溶質-フラックス2成分系状態図が共晶型を示すため、溶質は、その融点よりも低い温度で溶融し、液相を構成することとなる。この状態で、フラックスを蒸発させると、フラックスの濃度は低下し、換言すれば、

フラックスによる前記溶質の融点低下効果が低減し、フラックスの蒸発が駆動力となって溶質の結晶成長が起こる（フラックス蒸発法）。なお、溶質およびフラックスは液相を冷却することによっても溶質の結晶成長を起こすことができる（徐冷法）。

[0076] フラックス法は、融点よりもはるかに低い温度で結晶成長をさせることができる、結晶構造を精密に制御できる、自形をもつ板状体結晶を形成できる等のメリットを有する。

[0077] フラックスとしてモリブデン酸化物を用いたフラックス法による α -アルミナ粒子の製造では、そのメカニズムは必ずしも明らかではないが、例えば、以下のようなメカニズムによるものと推測される。すなわち、モリブデン酸化物の存在下でアルミニウム化合物を焼成すると、まず、モリブデン酸アルミニウムが形成される。この際、当該モリブデン酸アルミニウムは、上述の説明からも理解されるように、アルミナの融点よりも低温で α -アルミナ結晶を成長する。そして、例えば、モリブデン酸アルミニウムの分解、フラックスの蒸発等を経て、結晶成長が加速されることでアルミナ粒子を得ることができる。すなわち、モリブデン酸化物がフラックスとして機能し、モリブデン酸アルミニウムという中間体を經由して α -アルミナ粒子が製造されるのである。

[0078] 上記フラックス法により、上記の平均粒径や厚み、アスペクト比の値を満たし、光輝性に優れた板状アルミナ粒子を製造することができる。

[0079] 焼成の方法は、特に限定はなく、公知慣用の方法で行う事ができる。焼成温度が700℃を超えると、アルミニウム化合物と、モリブデン酸化物が反応して、モリブデン酸アルミニウムを形成する。さらに、焼成温度が900℃以上になると、モリブデン酸アルミニウムが分解し、珪素又は珪素化合物の作用で板状アルミナ粒子を形成する。また、板状アルミナ粒子では、モリブデン酸アルミニウムが分解することで、アルミナと酸化モリブデンになる際に、モリブデン化合物が酸化アルミニウム粒子内に取り込まれるものと考えられる。また、その理由は必ずしも明らかではないが、チタン元素は生成

途中のアルミナに取り込まれることで反応進行に必要なエネルギーを低下させ、元素（A）も生成途中のアルミナに価数変化を伴いながら取り込まれ、粒子の持つエネルギーを一定にすることで反応時期を揃えることができる。

さらに、焼成温度が900℃以上となると、モリブデンの存在下、板状アルミナ粒子の結晶成長とともに、板状アルミナ粒子表面の Al_2O_3 と SiO_2 が反応し、高効率にムライトを形成するものと考えられる。

ただし、本実施形態においては、製造に係るエネルギーの削減の観点から、焼成温度は1000℃以下であることが好ましい。

[0080] また、焼成する時に、アルミニウム化合物と、珪素又は珪素化合物と、モリブデン酸化物と、化合物（A）と、チタン化合物の状態は特に限定されず、珪素又は珪素化合物と、モリブデン酸化物と、化合物（A）と、チタン化合物がアルミニウム化合物に作用できる同一の空間に存在すれば良い。具体的には、珪素又は珪素化合物と、モリブデン酸化物と、化合物（A）と、チタン化合物とアルミニウム化合物との粉体を混ぜ合わせる簡便な混合、例えばヘンシルミキサーで良く、混合前後で原料の粒度分布や比表面積、嵩比重などが変化しないことが望ましい。

[0081] 焼成温度の条件に特に限定は無く、目的とする板状アルミナ粒子の上記の平均粒子径や厚み、アスペクト比、ムライトの形成、分散性等により、適宜、決定される。通常、焼成の温度については、最低温度がモリブデン酸アルミニウム（ $Al_2(MoO_4)_3$ ）の分解温度である900℃以上が好ましく、未反応の原料を残存させずに高アスペクト比の板状アルミナを高効率に形成される900～1000℃がより好ましい。

[0082] 一般的に、焼成後に得られる α -アルミナの形状を制御しようとする、 α -アルミナの融点に近い2000℃以上の高温焼成を行う必要があるが、焼成炉へ負担や燃料コストの点から、産業上利用する為には大きな課題がある。

[0083] 実施形態の製造方法は、2000℃を超えるような高温であっても実施可能であるが、1000℃以下という α -アルミナの融点よりかなり低い温度

であっても、前駆体の形状にかかわらず α 結晶化率が高くアスペクト比の高い板状形状となる α -アルミナを形成することができる。

[0084] 本発明の一実施形態によれば、最高焼成温度が $900\sim 1000^{\circ}\text{C}$ の条件であっても、アスペクト比が高く、 α 結晶化率が 90% 以上である板状アルミナ粒子の形成を低コストで効率的に行うことができる。

[0085] 焼成の時間については、所定最高温度への昇温時間を $15\text{分}\sim 10\text{時間}$ の範囲で行い、且つ焼成最高温度における保持時間を $5\text{分}\sim 30\text{時間}$ の範囲で行うことが好ましい。板状アルミナ粒子の形成を効率的に行うには、 $10\text{分}\sim 15\text{時間}$ 程度の時間の焼成保持時間であることがより好ましい。

最高温度 $900\sim 1000^{\circ}\text{C}$ かつ $10\text{分}\sim 15\text{時間}$ の焼成保持時間の条件を選択することで、緻密な α 結晶形の多角板状アルミナ粒子が凝集し難く、容易に得られる。

[0086] 焼成の雰囲気としては、本発明の効果が得られるのであれば特に限定されないが、例えば、空気や酸素といった含酸素雰囲気や、窒素やアルゴン、または二酸化炭素といった不活性雰囲気が好ましく、コストの面を考慮した場合は空気雰囲気がより好ましい。

[0087] 焼成するための装置としても必ずしも限定されず、いわゆる焼成炉を用いることができる。焼成炉は蒸発した酸化モリブデンと反応しない材質で構成されていることが好ましく、さらに酸化モリブデンを効率的に利用するように、密閉性の高い焼成炉を用いる事が好ましい。

[0088] モリブデン酸化物を用いたフラックス法では、酸化モリブデンがアルミニウム化合物と反応することでモリブデン酸アルミニウムを形成させ、次いで、このモリブデン酸アルミニウムが分解する過程における化学ポテンシャルの変化が結晶化の駆動力となっているため、自形面(113)の発達した六角両錘型の多面体粒子が形成する。そして、形状制御剤が、 α -アルミナ成長過程において粒子表面近傍に局在化することで、自形面(113)の成長が著しく阻害される結果、相対的に面方向の結晶方位の成長が速くなり、(001)面又は(006)面が成長し、板状形態を形成することができる。

推察される。よって、モリブデン化合物をフラックス剤として用いることで、 α 結晶化率が高い、モリブデンを含む板状アルミナ粒子をより容易に形成できる。

[0089] [冷却工程]

モリブデン化合物をフラックス剤として用いる場合、アルミナ粒子の製造方法は、冷却工程を含んでいてもよい。当該冷却工程は、焼成工程において結晶成長したアルミナを冷却する工程である。より具体的には、焼成工程により得られたアルミナ及び液相のフラックス剤を含む組成物を冷却する工程であってよい。

[0090] 冷却速度は、特に制限されないが、 $1\sim 1000^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ であることが好ましく、 $5\sim 500^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ であることがより好ましく、 $50\sim 100^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ であることがさらに好ましい。冷却速度が $1^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ 以上であると、製造時間が短縮されうることから好ましい。一方、冷却速度が $1000^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ 以下であると、焼成容器がヒートショックで割れることが少なく、長く使用できることから好ましい。

[0091] 冷却方法は特に制限されず、自然放冷であっても、冷却装置を使用してもよい。

[0092] [後処理工程]

実施形態に係る板状アルミナ粒子の製造方法は、後処理工程を含んでいてもよい。当該後処理工程は、板状アルミナ粒子に対する後処理工程であり、フラックス剤を除去する工程である。後処理工程は、上述の焼成工程の後に行ってもよいし、上述の冷却工程の後に行ってもよいし、焼成工程および冷却工程の後に行ってもよい。また、必要に応じて、2度以上繰り返し行ってもよい。

[0093] 後処理の方法としては、洗浄および高温処理が挙げられる。これらは組み合わせることができる。

[0094] 前記洗浄方法としては、特に制限されないが、水、アンモニア水溶液、水酸化ナトリウム水溶液、酸性水溶液で洗浄することにより除去することがで

きる。

[0095] この際、使用する水、アンモニア水溶液、水酸化ナトリウム水溶液、酸性水溶液の濃度、使用量、および洗浄部位、洗浄時間等を適宜変更することで、モリブデン含有量を制御することができる。

[0096] また、高温処理の方法としては、フラックスの昇華点または沸点以上に昇温する方法が挙げられる。

[0097] [粉碎工程]

焼成物は板状アルミナ粒子が凝集して、本発明に好適な粒子径の範囲を満たさない場合がある。そのため、板状アルミナ粒子は、必要に応じて、本発明に好適な粒子径の範囲を満たすように粉碎してもよい。

焼成物の粉碎の方法は特に限定されず、ボールミル、ジョークラッシャー、ジェットミル、ディスクミル、スペクトロミル、グラインダー、ミキサーミル等の従来公知の粉碎方法を適用できる。

[0098] [分級工程]

板状アルミナ粒子は、平均粒子径を調整し、粉体の流動性を向上するため、またはマトリックスを形成するためのバインダーに配合したときの粘度上昇を抑制するために、好ましくは分級処理される。「分級処理」とは、粒子の大きさによって粒子をグループ分けする操作をいう。

分級は湿式、乾式のいずれでも良いが、生産性の観点からは、乾式の分級が好ましい。乾式の分級には、篩による分級のほか、遠心力と流体抗力の差によって分級する風力分級などがあるが、分級精度の観点からは、風力分級が好ましく、コアンダ効果を利用した気流分級機、旋回気流式分級機、強制渦遠心式分級機、半自由渦遠心式分級機などの分級機を用いて行うことができる。

上記した粉碎工程や分級工程は、後述する有機化合物層形成工程の前後を含めて、必要な段階において行うことができる。これら粉碎や分級の有無やそれらの条件選定により、例えば、得られる板状アルミナ粒子の平均粒子径を調整することができる。

[0099] 実施形態の板状アルミナ粒子、或いは実施形態の製造方法で得る板状アルミナ粒子は、凝集が少ないもの或いは凝集していないものが、本来の性質を発揮しやすく、それ自体の取扱性により優れており、また被分散媒体に分散させて用いる場合において、より分散性に優れる観点から、好ましい。板状アルミナ粒子の製造方法においては、上記した粉碎工程や分級工程は行わずに、凝集が少ないもの或いは凝集していないものが得られれば、上記工程を行う必要もなく、目的の優れた性質を有する板状アルミナを、生産性高く製造することが出来るので好ましい。

実施例

[0100] 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

[0101] [走査電子顕微鏡による板状アルミナ粒子の形状分析]

走査型電子顕微鏡SEM-EDS JEOL7000（日本電子株式会社製）を用いて、15kVの加速電圧条件下で測定した。

[0102] [蛍光X線による板状アルミナ粒子の組成分析]

蛍光X線（XRF）分析装置PrimusIV（株式会社リガク製）を用い、作製した試料約70mgをろ紙にとり、PPフィルムをかぶせて組成分析を行った。XRF分析結果により求められる各種元素量を、酸化物換算（質量％）することで、各種酸化物の含有量を算出した。

[0103] [X線回折（XRD）法による結晶相の分析]

作製した試料を0.5mm深さの測定試料用ホルダー（リガク社製品）のくぼみ部分に過不足のない適切な分量をのせ、板ガラスを軽く押し付けながら引くことで測定面が平滑になるように充填し、それを広角X線回折（XRD）装置UltimaIV（株式会社リガク製）にセットし、Cu/K α 線、40kV/30mA、スキャンスピード2度/分、走査範囲10~70度の条件で測定を行った。

[0104] [粒度分布測定]

レーザー回折式粒度分布計HELLOS（H3355）&RODOS、R3：

0.5 / 0.9 - 175 μm (株式会社日本レーザー製) を用い、分散圧 3 bar、引圧 90 bar の乾式条件で測定した。

[0105] [金属光沢の評価]

各実施例及び比較例において、反応完結は下記の基準にしたがって評価した。

○：粉体を皮膚に直接伸ばして塗った時に金属光沢のような光輝性を目視で確認できた。

×：粉体を皮膚に直接伸ばして塗った時に金属光沢のような光輝性を目視で確認できなかった。

[0106] [反応完結の評価]

各実施例及び比較例において、反応完結は下記の基準にしたがって評価した。

○：SEM観察とXRDにより原料、もしくは遷移アルミナが確認されなかった。

×：SEM観察とXRDにより原料、もしくは遷移アルミナが確認された。

[0107] [実施例1]

水酸化アルミニウム (日本軽金属株式会社製、平均粒径 1.2 μm) 10 g と、三酸化モリブデン (日本無機化学工業株式会社製) 1 g と、二酸化珪素 (東ソー・シリカ株式会社製) 0.05 g と、酸化水酸化鉄 (関東化学製) 0.0115 g と、酸化チタン (日本アエロジル株式会社製) 0.0103 g とをポリ袋に量り込み、5分間手で振盪混合することで混合物を得た。得られた混合物を坩堝に入れ、セラミック電気炉にて5 $^{\circ}\text{C}$ /分の条件で1000 $^{\circ}\text{C}$ まで昇温し、1000 $^{\circ}\text{C}$ で10時間保持し焼成を行なった。その後5 $^{\circ}\text{C}$ /分の条件で室温まで降温後、坩堝を取り出し、白銀色の粉末を得た。続いて、得られた白銀色粉末のを0.25%アンモニア水の300 mLに分散し、分散溶液を室温(25~30 $^{\circ}\text{C}$)で2時間攪拌後、106 μm 篩を通し、ろ過によりアンモニア水を除き、水洗浄と乾燥を行う事で、粒子表面に残存するモリブデンを除去し、白銀色の粉末を得た。SEM観察と粒度分布測

定により、原料がすべて消費していることを確認し、平均粒子径が $21.6 \mu\text{m}$ の板状アルミナ粒子であることを確認した。さらに、XRD測定を行ったところ、 α -アルミナに由来する鋭い散乱ピークが表れ、 α 結晶構造の以外のアルミナ結晶系ピークは観察されなかった。結果を表2～3に示す。

[0108] [実施例2～10]

表1に示す原料配合を用いた以外は、実施例1と同様にして板状アルミナ粒子を得た。結果を表2～3に示す。

[0109] [比較例1]

水酸化アルミニウム（日本軽金属株式会社製、平均粒径 $1.2 \mu\text{m}$ ） 10g と、三酸化モリブデン（日本無機化学工業株式会社製） 1g と、二酸化珪素（東ソー・シリカ株式会社製） 0.05g とをポリ袋に量り込み、5分間手で振盪混合することで混合物を得た。得られた混合物を坩堝に入れ、セラミック電気炉にて $5^\circ\text{C}/\text{分}$ の条件で 1000°C まで昇温し、 1000°C で10時間保持し焼成を行なった。その後 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ の条件で室温まで降温後、坩堝を取り出し、青白色の粉末を得た。続いて、得られた青白色の粉末を 0.25% アンモニア水の 300mL に分散し、分散溶液を室温（ $25\sim 30^\circ\text{C}$ ）で2時間攪拌後、 $106 \mu\text{m}$ 篩を通し、ろ過によりアンモニア水を除き、水洗浄と乾燥を行う事で、粒子表面に残存するモリブデンを除去し、青白色の粉末を得た。SEM観察と粒度分布測定により、アルミナ粒子と原料の微細粒子の混合物であることを確認した。さらに、XRD測定を行ったところ、 α -アルミナに由来する鋭い散乱ピークと δ -アルミナに由来する鋭い散乱ピークが表れ、反応が完結していないことを確認した。結果を表2～3に示す。

[0110] [比較例2～8]

表1に示す原料配合を用いた以外は、実施例1と同様にしてアルミナ粒子を得た。結果を表2～3に示す。

[0111]

[表1]

	原料配合													
	Al(OH) ₃	MoO ₃	K ₂ CO ₃	SiO ₂	FeOOH	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	NiO	CuO	Cr ₂ O ₃	Co ₃ O ₄	ZnO	ZrO ₂	MnO ₂
	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g
実施例1	10	1	-	0.05	0.0115	0.0103	-	-	-	-	-	-	-	-
実施例2	10	1	-	0.05	0.0115	0.0258	-	-	-	-	-	-	-	-
実施例3	10	1	-	0.05	0.0285	0.0154	-	-	-	-	-	-	-	-
実施例4	10	1	-	0.05	0.0115	0.0154	-	-	-	-	-	-	-	-
実施例5	10	1	-	0.05	-	0.0103	0.0256	-	-	-	-	-	-	-
実施例6	10	1	-	0.05	-	0.0103	-	0.0240	-	-	-	-	-	-
実施例7	10	1	-	0.05	-	0.0103	-	-	0.0255	-	-	-	-	-
実施例8	10	1	-	0.05	-	0.0103	-	-	-	0.0487	-	-	-	-
実施例9	10	1	-	0.05	-	0.0154	-	-	-	-	0.0309	-	-	-
実施例10	10	1	-	0.05	-	0.0103	-	-	-	-	-	0.0261	-	-
比較例1	10	1	-	0.05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例2	10	1	-	0.05	0.0115	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例3	10	1	-	0.05	0.0285	-	-	-	-	-	-	-	0.0158	-
比較例4	10	1	-	0.05	-	0.0103	-	-	-	-	-	-	-	0.0279
比較例5	10	1	-	0.05	0.0285	-	-	-	-	-	-	-	-	0.0112
比較例6	10	1	0.096	0.05	-	0.0103	-	0.0240	-	-	-	-	-	-
比較例7	10	1	0.192	0.05	-	0.0103	-	0.0240	-	-	-	-	-	-
比較例8	10	1	0.958	0.05	-	0.0103	-	0.0240	-	-	-	-	-	-

[表2]

	焼成条件		外観	金属光沢	粒度分布 [L]			厚み [D]	アスペクト比		反応完結 (微粉無し)
	温度 °C	時間 hr			D ₁₀ μm	D ₅₀ μm	D ₉₀ μm		[L]/[D]	[L]/[D]	
実施例1	1000	10	白銀色	○	8.0	21.6	39.9	0.3	72	○	
実施例2	1000	10	白銀色	○	6.4	17.4	32.0	0.3	58	○	
実施例3	1000	10	白銀色	○	7.2	19.0	34.9	0.3	63	○	
実施例4	1000	10	白銀色	○	7.6	20.3	37.4	0.3	68	○	
実施例5	1000	10	白銀色	○	7.8	21.0	41.3	0.5	42	○	
実施例6	1000	10	白銀色	○	8.3	23.5	47.0	0.3	78	○	
実施例7	1000	10	淡黒銀色	○	8.0	22.0	42.4	0.5	44	○	
実施例8	1000	10	淡赤銀色	○	8.0	20.4	37.9	0.3	68	○	
実施例9	1000	10	白銀色	○	6.4	17.8	35.7	0.3	59	○	
実施例10	1000	10	白銀色	○	7.5	22.5	46.1	0.4	56	○	
比較例1	1000	10	白色	×	0.9	10.1	17.2	0.6	29	×	
比較例2	1000	10	白色	×	6.9	20.4	42.4	0.3	68	×	
比較例3	1000	10	白色	×	1.2	17.5	37.4	0.5	35	×	
比較例4	1000	10	乳褐銀色	×	6.5	20.4	41.8	0.5	41	×	
比較例5	1000	10	乳褐色	×	6.3	22.7	43.1	0.4	57	×	
比較例6	1000	10	白色	×	0.9	13.5	34.7	0.3	45	×	
比較例7	1000	10	白色	×	0.8	4.2	20.2	0.5	8	×	
比較例8	1000	10	白色	×	0.6	1.3	2.6	-	-	×	

[0113]

[表3]

	XRF分析結果												
	Al ₂ O ₃ %	MoO ₃ %	SiO ₂ %	Fe ₂ O ₃ %	TiO ₂ %	NiO %	CuO %	Cr ₂ O ₃ %	Co ₃ O ₄ %	ZnO %	MnO ₂ %	ZrO ₂ %	
実施例1	97.7	1.8	0.4	0.2	-	-	-	-	-	-	-	-	
実施例2	97.7	1.2	0.5	0.2	0.4	-	-	-	-	-	-	-	
実施例3	97.3	1.6	0.5	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	
実施例4	97.8	1.6	0.5	0.2	-	-	-	-	-	-	-	-	
実施例5	96.8	1.7	0.7	0.5	0.2	-	-	-	-	-	-	-	
実施例6	96.8	2.2	0.5	-	-	0.5	-	-	-	-	-	-	
実施例7	97.7	1.4	0.5	-	0.3	-	0.1	-	-	-	-	-	
実施例8	98.2	0.9	0.5	-	-	-	-	0.3	-	-	-	-	
実施例9	96.4	2.1	0.6	-	0.3	-	-	-	0.5	-	-	-	
実施例10	97.0	1.6	0.5	-	0.3	-	-	-	-	0.5	-	-	
比較例1	98.0	1.4	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
比較例2	98.1	1.2	0.5	0.2	-	-	-	-	-	-	-	-	
比較例3	96.4	2.2	0.5	0.5	-	-	-	-	-	-	-	0.4	
比較例4	97.5	1.5	0.5	-	-	-	-	-	-	-	0.5	-	
比較例5	97.3	1.5	0.5	0.6	-	-	-	-	-	-	0.2	-	
比較例6	97.1	2.1	0.5	-	0.2	0.4	-	-	-	-	-	-	
比較例7	92.5	6.0	0.6	-	0.1	0.5	-	-	-	-	-	-	
比較例8	90.9	1.1	0.3	-	0.2	0.3	-	-	-	-	-	-	

[0114] 表2～3に示す結果から、実施例1～10では、焼成温度1000℃でも

、金属光沢のような光輝性を有する板状アルミナ粒子が製造できることが確認された。

[0115] 図1は、実施例1で得られた板状アルミナ粒子のSEM観察画像である。図2は、実施例8で得られた板状アルミナ粒子のSEM観察画像である。図3は、比較例1で得られたアルミナ粒子のSEM観察画像である。図4は、比較例2で得られたアルミナ粒子のSEM観察画像である。

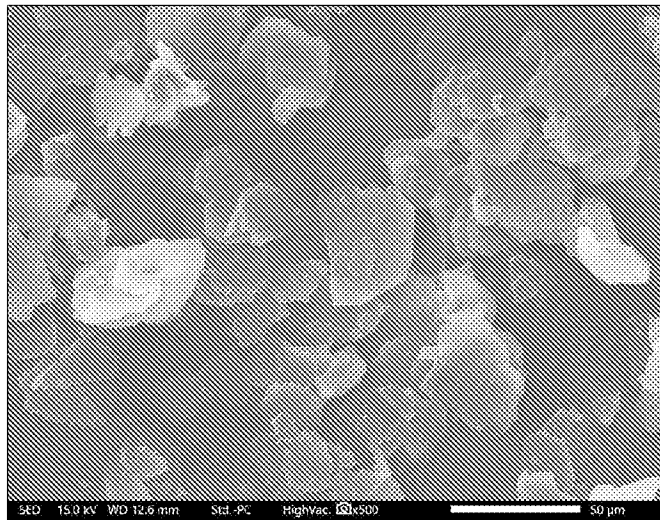
図1～4に示す結果から、実施例1及び8では反応が完結し、板状のアルミナ粒子のみが得られたことが確認できる。なお、炭酸カリウムを併用し、モリブデン酸塩を系中で発生させフラックス剤とした場合、未反応原料等が残存することが確認された。

[0116] 以上、本発明の好ましい実施例を説明したが、本発明はこれら実施例に限定されることはない。本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、構成の付加、省略、置換、およびその他の変更が可能である。本発明は前述した説明によって限定されることはなく、添付のクレームの範囲によってのみ限定される。

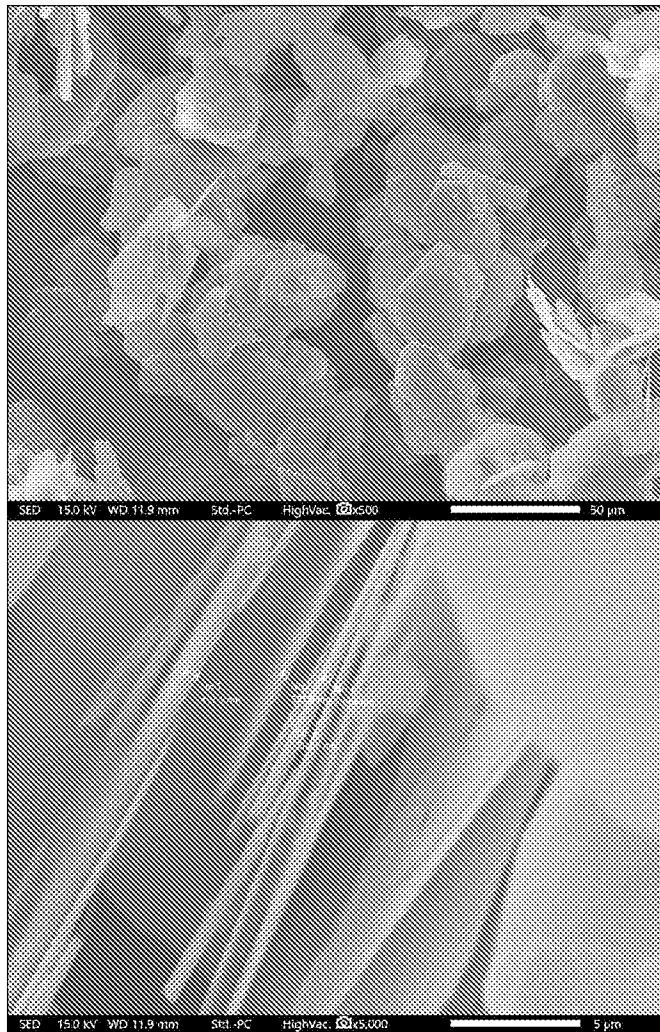
請求の範囲

- [請求項1] 鉄元素、ニッケル元素、銅元素、クロム元素、コバルト元素、亜鉛元素、スカンジウム元素、及びルテニウム元素からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素(A)と、チタン元素とを含む、板状アルミナ粒子。
- [請求項2] 前記少なくとも1種の元素(A)を、酸化物換算で0.02~2質量%含む、請求項1に記載の板状アルミナ粒子。
- [請求項3] 珪素又は珪素化合物を二酸化珪素換算で、0.1~10質量%含む、請求項1又は2に記載の板状アルミナ粒子。
- [請求項4] 珪素又は珪素化合物を表層に含む、請求項3に記載の板状アルミナ粒子。
- [請求項5] 厚みが0.05~1 μm であり、平均粒子径が1~30 μm であり、かつアスペクト比が5~300である、請求項1又は2に記載の板状アルミナ粒子。
- [請求項6] アルミニウム化合物と、モリブデン酸化物と、珪素又は珪素化合物と、鉄元素、ニッケル元素、銅元素、クロム元素、コバルト元素、亜鉛元素、スカンジウム元素、及びルテニウム元素からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素(A)を含む化合物(A)と、チタン化合物とを混合して混合物を得る工程と、
前記混合物を焼成する工程と、
を含む、請求項1又は2に記載の板状アルミナ粒子の製造方法。

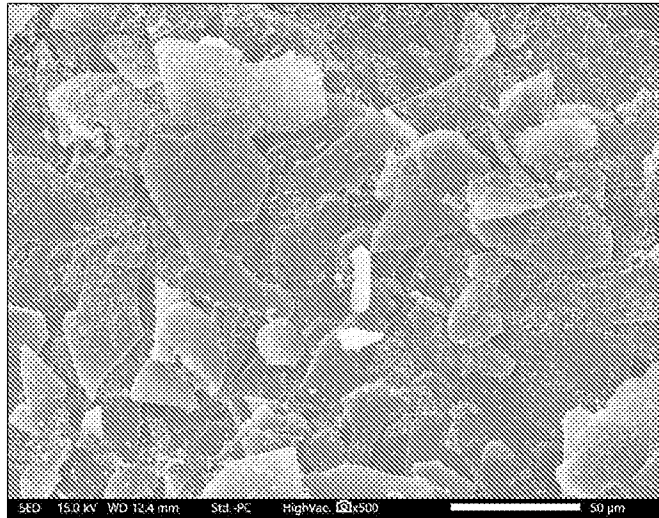
[図1]



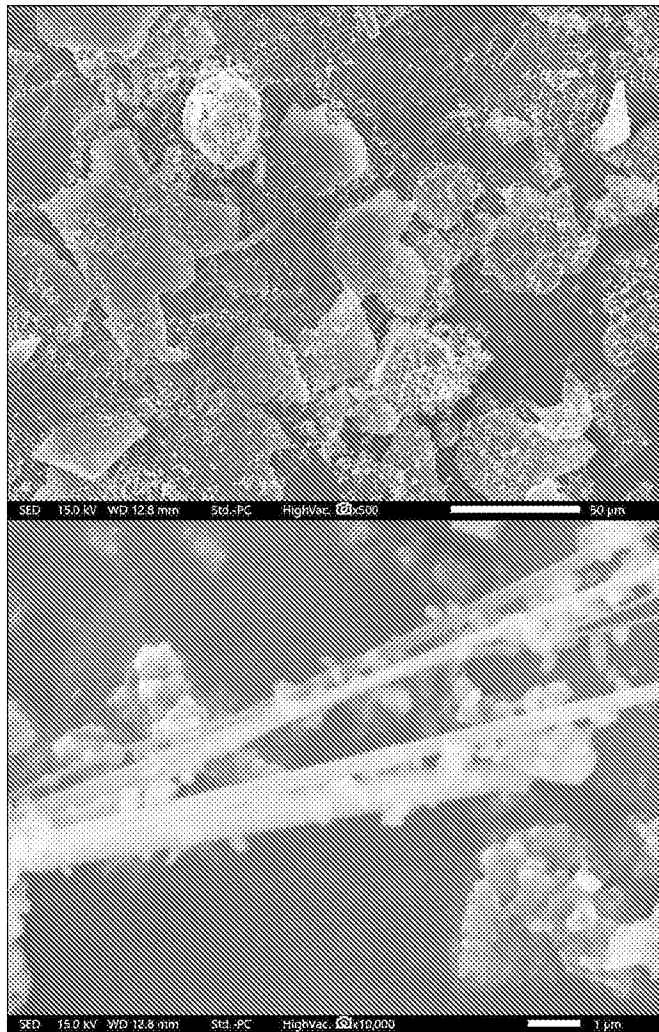
[図2]



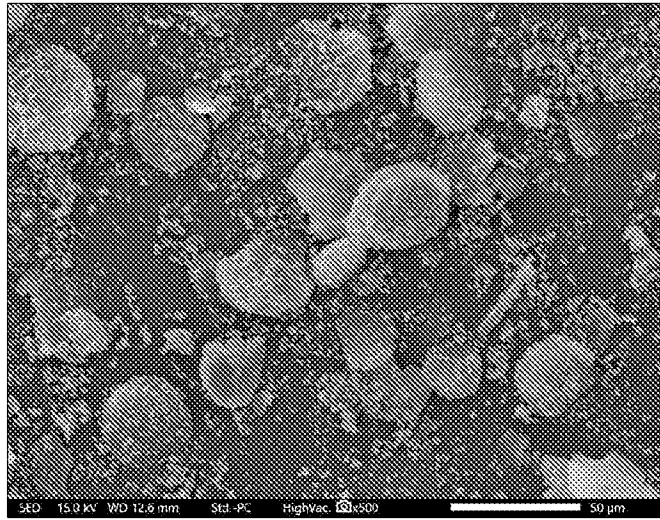
[圖3]



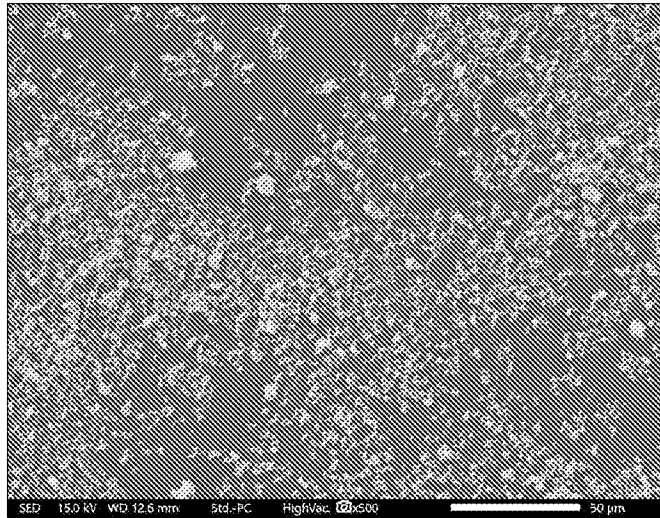
[圖4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/043890

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C01F 7/021</i> (2022.01)i; <i>C01G 39/00</i> (2006.01)i FI: C01F7/021; C01G39/00 Z 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) C01F7/021; C01G39/00		
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 1971-2025 Registered utility model specifications of Japan 1996-2025 Published registered utility model applications of Japan 1994-2025		
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 2022-550984 A (DIC CORPORATION) 06 December 2022 (2022-12-06) claims, paragraphs [0067]-[0074], [0125]	1-5
A	entire text, all drawings	6
X	JP 2023-547950 A (DIC CORPORATION) 14 November 2023 (2023-11-14) claims, paragraphs [0072]-[0081], [0130]	1-5
A	entire text, all drawings	6
A	JP 2022-551131 A (DIC CORPORATION) 07 December 2022 (2022-12-07) entire text, all drawings	1-6
A	CN 114514200 A (DIC JOINT-STOCK AGENCY) 17 May 2022 (2022-05-17) entire text, all drawings	1-6
A	CN 101778911 A (MERCK PATENT GMBH) 14 July 2010 (2010-07-14) entire text, all drawings	1-6
<input checked="" 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 2025		Date of mailing of the international search report 10 February 2025
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/JP2024/043890

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2022-550984 A	06 December 2022	US 2023/0102456 A1 paragraphs [0140]-[0149], [0209]-[0213], claims WO 2021/068124 A1 paragraphs [0067]-[0074], [0125], claims CN 114555719 A KR 10-2022-0080123 A	
JP 2023-547950 A	14 November 2023	US 2024/0101829 A1 paragraphs [0138]-[0151], [0204], claims WO 2022/151996 A1 paragraphs [0072]-[0081], [0130], claims CN 116761855 A KR 10-2023-0130007 A	
JP 2022-551131 A	07 December 2022	US 2023/0097772 A1 entire text, all drawings WO 2021/068128 A1 entire text, all drawings EP 4041828 A1 entire text, all drawings CN 114502666 A KR 10-2022-0080099 A	
CN 114514200 A	17 May 2022	JP 2022-550986 A entire text, all drawings US 2023/0131773 A1 entire text, all drawings WO 2021/068126 A1 entire text, all drawings EP 4041685 A1 entire text, all drawings KR 10-2022-0079592 A	
CN 101778911 A	14 July 2010	JP 2009-40882 A entire text, all drawings JP 2010-535866 A entire text, all drawings US 2011/0233482 A1 entire text, all drawings WO 2009/018984 A1 entire text, all drawings EP 2176360 A1 entire text, all drawings KR 10-2010-0049642 A TW 200927656 A	
WO 2023/085260 A1	19 May 2023	DE 112022005346 T CN 118176161 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C01F 7/021(2022.01)i; C01G 39/00(2006.01)i FI: C01F7/021; C01G39/00 Z		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C01F7/021; C01G39/00 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2025年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2025年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2025年 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2022-550984 A (D I C株式会社) 06.12.2022 (2022 - 12 - 06) 特許請求の範囲、[0067]-[0074]、[0125] 全文、全図	1-5 6
X A	JP 2023-547950 A (D I C株式会社) 14.11.2023 (2023 - 11 - 14) 特許請求の範囲、[0072]-[0081]、[0130] 全文、全図	1-5 6
A	JP 2022-551131 A (D I C株式会社) 07.12.2022 (2022 - 12 - 07) 全文、全図	1-6
A	CN 114514200 A (DIC JOINT-STOCK AGENCY) 17.05.2022 (2022 - 05 - 17) 全文、全図	1-6
A	CN 101778911 A (MERCK PATENT GMBH) 14.07.2010 (2010 - 07 - 14) 全文、全図	1-6
A	WO 2023/085260 A1 (D I C株式会社) 19.05.2023 (2023 - 05 - 19) 全文、全図	1-6
<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。		
* 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 “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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	
国際調査を完了した日 30.01.2025	国際調査報告の発送日 10.02.2025	
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） 末松 佳記 4G 2356 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/JP2024/043890

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2022-550984 A	06.12.2022	US 2023/0102456 A1 [0140]-[0149], [0209]- [0213], Claims WO 2021/068124 A1 [0067]-[0074], [0125], Claims CN 114555719 A KR 10-2022-0080123 A	
JP 2023-547950 A	14.11.2023	US 2024/0101829 A1 [0138]-[0151], [0204], Claims WO 2022/151996 A1 [0072]-[0081], [0130], Claims CN 116761855 A KR 10-2023-0130007 A	
JP 2022-551131 A	07.12.2022	US 2023/0097772 A1 全文、全図 WO 2021/068128 A1 全文、全図 EP 4041828 A1 全文、全図 CN 114502666 A KR 10-2022-0080099 A	
CN 114514200 A	17.05.2022	JP 2022-550986 A 全文、全図 US 2023/0131773 A1 全文、全図 WO 2021/068126 A1 全文、全図 EP 4041685 A1 全文、全図 KR 10-2022-0079592 A	
CN 101778911 A	14.07.2010	JP 2009-40882 A 全文、全図 JP 2010-535866 A 全文、全図 US 2011/0233482 A1 全文、全図 WO 2009/018984 A1 全文、全図 EP 2176360 A1 全文、全図 KR 10-2010-0049642 A TW 200927656 A	
WO 2023/085260 A1	19.05.2023	DE 112022005346 T CN 118176161 A	