

(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
2024年6月20日(20.06.2024)



(10) 国際公開番号

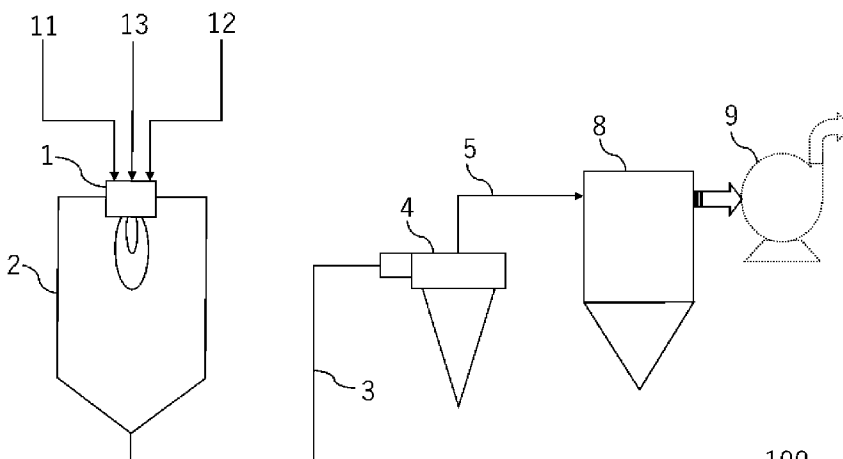
WO 2024/128317 A1

- (51) 国際特許分類:
C01F 7/027 (2022.01) C01F 7/022 (2022.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/045120
- (22) 国際出願日: 2023年12月15日(15.12.2023)
- (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 2022-201021 2022年12月16日(16.12.2022) JP
- (71) 出願人: デンカ株式会社 (DENKA COMPANY LIMITED) [JP/JP]; 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 相京 輝洋(AIKYO Teruhiro); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP). 野上 直嗣(NOGAMI Naotsugu); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 速水 進治(HAYAMI Shinji); 〒1410031 東京都品川区西五反田7丁目9番2号 KDX五反田ビル9階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, 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,

(54) Title: SPHERICAL ALUMINA POWDER

(54) 発明の名称: 球状アルミナ粉末



100

(57) Abstract: In a volume frequency particle size distribution of this spherical alumina powder as measured by a wet-type laser diffraction scattering method, when the particle size at which the cumulative value becomes 10% is denoted as D_{10} , the particle size at which the cumulative value becomes 50% is denoted as D_{50} , and the particle size at which the cumulative value becomes 97% is denoted as D_{97} , $(D_{97}-D_{10})/D_{50}$ equals 4.2 to 20.0.

(57) 要約: 本発明の球状アルミナ粉末は、湿式によるレーザー回折散乱法で測定される体積頻度粒度分布において、累積値が10%となる粒子径を D_{10} 、累積値が50%となる粒子径を D_{50} 、累積値が97%となる粒子径を D_{97} としたとき、 $(D_{97}-D_{10})/D_{50}$ が4.2以上20.0以下をみたすものである。

[続葉有]



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：球状アルミナ粉末

技術分野

[0001] 本発明は、球状アルミナ粉末に関する。

背景技術

[0002] これまで球状アルミナ粉末について様々な開発がなされてきた。この種の技術として、例えば、特許文献1に記載の技術が知られている。特許文献1には、平均粒子径（ D_{50} ）が $50\mu\text{m}$ 以下、真球度が0.9以上である球状アルミナ粉末が記載されている（特許文献1の請求項1など）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2015-193493号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、本発明者が検討した結果、上記特許文献1に記載の球状アルミナ粉末において、樹脂成形材料に使用したときのバリ発生で改善の余地があることが判明した。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者はさらに検討したところ、球状アルミナ粉末の粒度分布の一つである $(D_{97}-D_{10})/D_{50}$ を適切に制御することにより、これを含む樹脂成形材料を用いた成形時に発生するバリを抑制できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0006] 本発明の一態様によれば、以下の球状アルミナ粉末が提供される。

1. 湿式によるレーザー回折散乱法で測定される体積頻度粒度分布において、累積値が10%となる粒子径を D_{10} 、累積値が50%となる粒子径を D_{50} 、累積値が97%となる粒子径を D_{97} としたとき、

$(D_{97}-D_{10})/D_{50}$ が、4.2以上20.0以下である、球状アルミナ

粉末。

2. 1. に記載の球状アルミナ粉末であって、

D_{97}/D_{50} が、5.0以上20.0以下である、球状アルミナ粉末。

3. 1. 又は2. に記載の球状アルミナ粉末であって、

下記の手順に従って測定される、当該球状アルミナ粉末を含む評価用樹脂ワニスのチキソ指数が、0.10以上0.80以下である、球状アルミナ粉末。

(手順)

当該球状アルミナ粉末を、含有量が83質量%となるように、25℃で液状のビスフェノールF型エポキシと混合して、上記の評価用樹脂ワニスを得る。

続いて、得られた評価用樹脂ワニスにおいて、レオメータを用いて、25℃下、せん断速度2[1/s]で測定したときの粘度(η_1)、およびせん断速度20[1/s]で測定したときの粘度(η_{20})を測定する。上記のチキソ指数を、 η_{20}/η_1 に基づいて求める。

4. 1. ～3. に記載の球状アルミナ粉末であって、

前記樹脂組成物の試験サンプルにおけるせん断速度：20[1/s]時における粘度 η_{20} が、10Pa・s以上200Pa・s以下である、球状アルミナ粉末。

5. 1. ～4. のいずれか一つに記載の球状アルミナ粉末であって、

下記の手順で測定される、ゆるめ嵩密度が、1.10g/cm³以上1.50g/cm³以下である、球状アルミナ粉末。

(手順)

当該球状アルミナ粉末を、1分間に5～10gの投入量で、高さ25cmから自然落下させ、100cm³の測定用カップの内部に投入し、カップから溢れ出るまで続けて、山盛りカップを準備する。

続いて、山盛りカップについて、タッピングせずに、カップの上面に溢れた分をすり切った後、カップに充填された球状アルミナ粉末の質量(g)を

測定し、ゆるめ嵩密度 (g / cm^3) を算出する。

一方、山盛りカップについて、上下方向に180回の条件（ストローク長2 cm、1秒／回）でタッピングした後で、カップの上面に溢れた分をすり切った後、カップに充填された球状アルミナ粉末の質量 (g) を測定し、かため嵩密度 (g / cm^3) を算出する。

6. 1. ～5. に記載の球状アルミナ粉末であって、

前記手順で測定される、ゆるめ嵩密度をA、かため嵩密度をPとしたとき

、

$((P - A) / P) \times 100$ に基づいて求められる圧縮度が、35%以上55%以下である、球状アルミナ粉末。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、樹脂成形材料に使用したときのバリ抑制に優れた球状アルミナ粉末が提供される。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]溶射装置の構成を示す模式的断面図である。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明の実施の形態について、図面を用いて説明する。なお、すべての図面において、同様な構成要素には同様の符号を付し、適宜説明を省略する。また、図は概略図であり、実際の寸法比率とは一致していない。

[0010] 本実施形態の球状アルミナ粉末について説明する。

[0011] 球状アルミナ粉末における体積頻度粒度分布を湿式によるレーザー回折散乱法により測定し、得られた体積頻度粒度分布において、累積値が10%となる粒子径を D_{10} 、累積値が50%となる粒子径を D_{50} 、累積値が97%となる粒子径を D_{97} とする。

[0012] 本実施形態の球状アルミナ粉末は、粒度分布の一つである $(D_{97} - D_{10}) / D_{50}$ が、4.2以上20.0以下となるように構成される。

$(D_{97} - D_{10}) / D_{50}$ の下限は、4.2以上、好ましくは4.5以上、より好ましくは5.0以上である。これにより、球状アルミナ粉末を含む樹脂

成形材料の成形時におけるバリ発生を抑制できる。

また、 $(D_{97} - D_{10}) / D_{50}$ の上限は、20.0以下、好ましくは15.0以下、より好ましくは10.0以下である。これにより、粒度分布が広くなりすぎたり、 D_{50} が小さくなりすぎたりすることなく、適切な範囲にあることで、粉体自身の流動性、充填性が向上できる。

[0013] D_{97} / D_{50} の下限は、例えば、5.0以上、好ましくは5.5以上、より好ましくは6.0以上である。これにより、粒度分布が一定の幅を持ち、流動性および成形性が向上できる。

また、 D_{97} / D_{50} の上限は、例えば、20.0以下、好ましくは10.0以下、より好ましくは8.0以下である。これにより、粗大な粒子の粒度がシャープになり、粗大な粒子による成形体の成形不良を抑制できる。

[0014] D_{50} の下限は、例えば、2.0 μm 以上、好ましくは3.0 μm 以上、より好ましくは4.0 μm 以上である。

また、 D_{50} の上限は、例えば、15.0 μm 以下、好ましくは9.0 μm 以下、より好ましくは8.5 μm 以下である。

[0015] D_{90} の下限は、例えば、20.0 μm 以上、好ましくは25.0 μm 以上、より好ましくは30.0 μm 以上である。

また、 D_{90} の上限は、例えば、80.0 μm 以下、好ましくは70.0 μm 以下、より好ましくは60.0 μm 以下である。

[0016] 球状アルミナ粉末の粒度分布は、レーザー回折光散乱法による粒度測定に基づく値であり、粒度分布測定機としては、例えば「モデルLS-13230」（ベックマンコールター社製）にて測定することができる。測定に際しては、溶媒には水を用い、前処理として、1分間、ホモジナイザーを用いて200Wの出力をかけて分散処理させた。また、PIDS (Polarization Intensity Differential Scattering) 濃度を45～55%になるように調製した。なお、水の屈折率には1.33を用い、粉末の屈折率については粉末の材質の屈折率を考慮した。たとえば、非晶質シリカについては屈折率を1.50、アルミナについては屈

折率を 1.68 として測定した。

[0017] 詳細なメカニズムは定かではないが、上記の球状アルミナ粉末の粒度分布を制御することにより、樹脂に配合したときの樹脂成形材料（樹脂組成物）において、適当な粘弾特性を実現できるため、成形時におけるバリ発生を抑制できると、考えられる。

[0018] 本実施形態では、たとえば球状アルミナ粉末の原料成分や、球状アルミナ粉末の製造方法等を適切に選択することにより、上記 $(D_{97} - D_{10}) / D_{50}$ および D_{97} / D_{50} を制御することが可能である。これらの中でも、たとえば原料供給量、原料粒径、火炎温度、可燃性ガス、助燃ガス、分散ガス等の溶融火炎条件を適切に制御すること、原料のキャリアガスを加熱すること、異なる粒径のアルミナ原料粉末を併用すること、分級処理時における開度を適切に調整すること等が、上記 $(D_{97} - D_{10}) / D_{50}$ および D_{97} / D_{50} を所望の数値範囲とするための要素として挙げられる。

[0019] 本実施形態において、球状アルミナ粉末を含む評価用樹脂ワニスのチキソ指数は、例えば、0.10 以上 0.80 以下となるように構成される。

[0020] 評価用樹脂ワニスのチキソ指数は、以下の手順に従って測定できる。

当該球状アルミナ粉末を、含有量が 83 質量%となるように、25℃で液状のビスフェノール F 型エポキシ（エピコート 807）と混合して、上記の評価用樹脂ワニスを得る。

続いて、得られた評価用樹脂ワニスにおいて、レオメータを用いて、25℃下、せん断速度 2 $[1/s]$ で測定したときの粘度 (η_1)、およびせん断速度 20 $[1/s]$ で測定したときの粘度 (η_{20}) を測定する。上記のチキソ指数を、 η_{20} / η_1 に基づいて求める。

[0021] 上記チキソ指数の下限は、例えば、0.10 以上、好ましくは 0.12 以上、より好ましくは 0.15 以上である。これにより、樹脂成形材料のワイヤスリーブ性を向上できる。

また、上記チキソ指数の上限は、例えば、0.80 以下、好ましくは 0.70 以下、より好ましくは 0.60 以下である。これにより、樹脂成形材料

の成形性を向上できる。

[0022] 上記評価用樹脂ワニスにおけるせん断速度 $1 [1/s]$ 時の粘度 (η_1) の下限は、例えば、 $100 Pa \cdot s$ 以上、好ましくは $120 Pa \cdot s$ 以上、より好ましくは $150 Pa \cdot s$ 以上である。これにより、樹脂成形材料のハンドリング性の向上できる。

また、上記の粘度 (η_1) の上限は、例えば、 $1000 Pa \cdot s$ 以下、好ましくは $800 Pa \cdot s$ 以下、より好ましくは $600 Pa \cdot s$ 以下である。これにより、樹脂成形材料のハンドリング性を向上や成型時の流動圧によるワイヤーが変形を抑制することができる。

[0023] 球状アルミナ粉末は、下記の手順で測定される、ゆるめ嵩密度を A、かため嵩密度を P としたとき、 $((P - A) / P) \times 100$ に基づいて求められる圧縮度が、例えば、 35% 以上 55% 以下となるように構成されてもよい。

[0024] ゆるめ嵩密度、かため嵩密度、圧縮度は、室温 $25^\circ C$ 、湿度 55% の条件下、次の手順に従って測定できる。

当該球状アルミナ粉末を、1 分間に $5 \sim 10 g$ の投入量で、高さ $25 cm$ から自然落下させ、 $100 cm^3$ の測定用カップの内部に投入し、カップから溢れ出るまで続けて、山盛りカップを準備する。

続いて、山盛りカップについて、タッピングせずに、カップの上面に溢れた分をすり切った後、カップに充填された球状アルミナ粉末の質量 (g) を測定し、ゆるめ嵩密度 (g/cm^3) を算出する。

一方、山盛りカップについて、上下方向に 180 回の条件 (ストローク長 $2 cm$ 、 1 秒/回) でタッピングした後で、カップの上面に溢れた分をすり切った後、カップに充填された球状アルミナ粉末の質量 (g) を測定し、かため嵩密度 (g/cm^3) を算出する。

上記手順により求めた、ゆるめ嵩密度 (A) およびかため嵩密度 (P) を用いて、 $((P - A) / P) \times 100$ に基づいて、圧縮度 (%) を算出する。

[0025] 圧縮度の下限は、例えば、３５％以上、好ましくは３８％以上、より好ましくは４０％以上である。これにより、球状アルミナ粉末のハンドリング性を向上できる。

また、圧縮度の上限は、例えば、５５％以下、好ましくは５３％以下、より好ましくは５０％以下である。これにより、樹脂と球状アルミナ粉末との混合性を向上できる。

[0026] 球状アルミナ粉末は、ゆるめ嵩密度（Ａ）が 1.10 g/cm^3 以上 1.50 g/cm^3 以下となるように構成されてもよい。

ゆるめ嵩密度（Ａ）の下限は、例えば、 $1.10\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上、好ましくは $1.15\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上、より好ましくは $1.20\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上である。これにより、緻密性が向上し、樹脂成形材料の成形体における強度向上の可能性がある。

また、ゆるめ嵩密度（Ａ）の上限は、例えば、 $1.50\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下、好ましくは $1.45\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下、より好ましくは $1.40\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下である。これにより、樹脂と球状アルミナ粉末との混合性を向上できる。

[0027] 本実施形態の球状アルミナ粉末の製造方法について説明する。

[0028] 球状アルミナ粉末は、例えば、可燃ガスと助燃ガスとの燃焼反応によって形成される高温火炎中に、アルミナ原料粉末を供給し、その融点以上で熔融球状化して製造される。このような熔融火炎法により得られた粒子を熔融球状粒子と呼称する。得られた熔融球状粒子は、必要に応じて、分級・篩分処理をさらに施してもよい。アルミナ原料粉末には、異なる粒子径の原料粉末を複数使用する。

[0029] 熔融球状粒子を製造するために用いる溶射装置の概略図の一例を図１に示す。

図１の溶射装置１００は、バーナー１が設置された熔融炉２と、火炎の高温排ガスで生成した熔融球状粒子を、ブロワー９の吸引にて分級するためのサイクロン４と、サイクロン４で捕集できなかった微粉を回収するバグフィルター８と、により構成されている。

溶融炉 2 は、縦型炉体で構成されるが、これに限定されず、横型にして火炎を水平方向に吹き出す、いわゆる横型炉又は傾斜炉であってもよい。

高温排ガスは、水冷ジャケットを備える配管 3, 5 によって冷却される。

ブロワー 9 には、不図示の吸引ガス量制御バルブ、およびガス排気口が接続されていてもよい。

溶融炉 2、サイクロン 4、およびバグフィルター 8 の下部には、不図示の捕集粉抜き出し装置が接続されていてもよい。

分級は、重沈室、サイクロン、回転翼を有する分級機等公知の機器を用いて行うことができる。この分級操作は、溶融球状化品の輸送工程に織り込んで行ってもよく、また一括捕集してから別ラインで行ってもよい。

[0030] 可燃ガスとしては、例えば、アセチレン、プロパン、ブタン等の 1 種又は 2 種以上が使用されるが発熱量の比較的小さいプロパン、ブタン又はその混合ガスが好ましい。

助燃ガスとしては、例えば、酸素を含むガスが使用される。一般的には、99 質量%以上の純酸素を用いるのが安価で最も好ましい。ガスの発熱量低減を目的とし、空気やアルゴン等の不活性ガスを助燃ガスに混合することもできる。

[0031] 原料粉末であるアルミナ原料粉末として、例えば、平均粒径が 3 ~ 70 μ m のアルミナ粉末を使用してもよい。水酸化アルミニウム粉末の高温火災中への供給は、乾式又は水等でスラリー化した湿式でもよい。

[0032] 本発明の球状アルミナ粉末を樹脂組成物に配合したものを、樹脂成形材料として好適に使用できる。

[0033] 樹脂組成物は、本発明の球状アルミナ粉末の他に、樹脂や公知の樹脂添加剤などを含む。

樹脂組成物中に、球状アルミナ粉末は、単独で使用してもよいが、その他のフィラーと混合して使用してもよい。樹脂組成物中には、球状アルミナ粉末が 10 ~ 99 質量%含まれていてもよく、または球状アルミナ粉末およびその他のフィラーを含む混合無機粉末が 10 ~ 99 質量%含まれていてもよ

い。また、混合無機粉末中、その他のフィラーの含有量は、球状アルミナ粉末100質量%に対して、例えば、1～20質量%、3～15質量%であってもよい。

なお、本明細書中、「～」は、特に明示しない限り、上限値と下限値を含むことを表す。

[0034] 上記のその他のフィラーとしては、例えば、結晶性シリカ、溶融シリカ、チタニア、窒化珪素、窒化アルミニウム、炭化珪素、タルク、炭酸カルシウム等が挙げられる。

その他のフィラーの平均粒子径は、例えば、5～100 μ m程度のものが使用され、その粒度構成及び形状については特に制約はない。

[0035] 上記の樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、不飽和ポリエステル、フッ素樹脂、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド等のポリアミド、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリフェニレンスルフィド、全芳香族ポリエステル、ポリスルホン、液晶ポリマー、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネイト、マレイミド変成樹脂、ABS樹脂、AAS（アクリロニトリル・アクリルゴム・スチレン）樹脂、AES（アクリロニトリル・エチレン・プロピレン・ジエンゴム・スチレン）樹脂等が挙げられる。これらを単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0036] 樹脂組成物は、例えば、所定量比の原料成分をブレンダーやヘンシェルミキサー等によりブレンドした後、加熱ロール、ニーダー、一軸又は二軸押し出し機等により混練したものを冷却後、粉砕することによって製造することができる。

[0037] 以上、本発明の実施形態について述べたが、これらは本発明の例示であり、上記以外の様々な構成を採用することができる。また、本発明は上述の実施形態に限定されるものではなく、本発明の目的を達成できる範囲での変形、改良等は本発明に含まれる。

実施例

[0038] 以下、本発明について実施例を参照して詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例の記載に何ら限定されるものではない。

[0039] <球状アルミナ粉末の製造>

図1に示す溶射装置100を用いて、球状アルミナ粉末を製造した。

図1に示す溶射装置100は、熔融炉2と、熔融炉2の上部に設置されたバーナー1と、熔融炉2の下部に直結して設置された、サイクロン4およびバグフィルター8からなる捕集系ラインと、を備える。

バーナー1は、内炎と外炎とを形成できる二重管構造を有していて、熔融炉2の頂上部に設置されており、可燃ガス供給管11、助燃ガス供給管12、原料供給管13の各々が接続されている。

熔融炉2内では、原料供給管13より原料粉末を高温火炎中に供給し、熔融させて、球状化した熔融球状粒子を形成できる。熔融炉2を通過した熔融球状粒子は、燃烧排ガスとともにブロワー9により吸引され、配管3、5内を空気により移動し、サイクロン4またはバグフィルター8にて分級・捕集される。

[0040] (実施例1)

上記の溶射装置100を用いて、可燃性ガスとしてLPGを可燃ガス供給管11から供給し、助燃ガスとして酸素を助燃ガス供給管12から供給し、バーナー1において、LPGと酸素との燃烧により高温火炎を形成した。

サイクロン4に対して、配管3に設置された不図示のロータリーバルブにより二次エアーを供給する。二次エアーには、大気中の空気を使用した。また、サイクロン4における下部の弁の開閉度合（下部開度）を100%とした。

なお、原料粉末として、平均粒径(D_{50})が $2 \sim 45 \mu\text{m}$ の範囲に極大値を有するアルミナ粉末を複数使用した。供給量は、 500°C に加熱された原料のキャリアガスが $15 \text{ Nm}^3/\text{hr}$ 、バーナーの可燃性ガスが $5 \text{ Nm}^3/\text{hr}$ 、助燃ガスが $10 \text{ Nm}^3/\text{hr}$ とした。バグフィルター8にて捕集された溶

融球状粒子を、球状アルミナ粉末として回収した。

[0041] (実施例 2 ～ 5)

球状アルミナ粉末の製造において分級処理の際、下部開度を、それぞれ 20 %、25 %、35 %、45 %に変更した以外は、上記の実施例 1 と同様にして、球状アルミナ粉末を回収した。

[0042] (比較例 1)

実施例 1 と同様にして回収した球状アルミナ粉末に対して、球状アルミナ微粉（デンカ社製、DAW-01、平均粒子径 D_{50} ：2 μm ）を添加して、表 1 の粒度分布を調整し、比較例 1 の球状アルミナ粉末を得た。

[0043] (比較例 2)

実施例 1 と同様にして回収した球状アルミナ粉末に対して、球状アルミナ粗粉（デンカ社製、DAW-70、平均粒子径 D_{50} ：45 μm ）を添加して、表 1 の粒度分布を調整し、比較例 2 の球状アルミナ粉末を得た。

[0044] <ゆるめ嵩密度、かため嵩密度>

得られた球状アルミナ粉末において、室温 25 °C、湿度 55 %の条件下、パウダーテスター（ホソカワミクロン社製、PT-E 型）を用いて、ゆるめ嵩密度及びかため嵩密度を測定した。

具体的な手順は以下の通り。

測定サンプルである球状アルミナ粉末を、1 分間に 5 ～ 10 g の投入量で、高さ 25 cm から自然落下させ、100 cm³の測定用カップの内部に投入し、カップから溢れ出るまで続けて、山盛りカップを準備した。

続いて、山盛りカップについて、タッピングせずに、カップの上面に溢れた分をすり切った後、カップに充填された球状アルミナ粉末の質量（g）を測定し、ゆるめ嵩密度（g / cm³）を算出した。

一方、山盛りカップについて、上下方向に 180 回の条件（ストローク長 2 cm、1 秒 / 回）でタッピングした後で、カップの上面に溢れた分をすり切った後、カップに充填された球状アルミナ粉末の質量（g）を測定し、かため嵩密度（g / cm³）を算出した。

上記の手順で求められた、ゆるめ嵩密度をA、かため嵩密度をPとしたとき、圧縮度(%)を、式： $((P - A) / P) \times 100$ に基づいて求めた。

[0045] <粒度分布>

得られた球状アルミナ粉末について、粒度分布測定装置(ベックマンコールター社製、LS-13230)を用いて、湿式によるレーザー回折散乱法により体積頻度粒度分布を求めた。溶媒には水を用い、前処理として、1分間、ホモジナイザーを用いて200Wの出力をかけて分散処理させた。また、PIDS(Polarization Intensity Differential Scattering)濃度を45~55%になるように調製して測定した。

得られた体積頻度粒度分布に基づいて、累積値がX%となる粒子径 D_x を算出した。

[0046] <粘度>

得られた球状アルミナ粉末を、含有量が83質量%となるように、25℃で液状のビスフェノールF型エポキシ(エピコート807)と混合して、上記の評価用樹脂ワニスを得た。

得られた評価用樹脂ワニスについて、レオメータ(Anton Paar社製)を用いて、25℃せん断速度1[1/s]で測定した粘度(η_1)、およびせん断速度20[1/s]で測定した時の粘度(η_{20})を測定した。得られた η_1 、 η_{20} を用いて、式 η_{20} / η_1 で表される「チクソ指数」を求めた。

[0047]

[表1]

アルミナ粉末		単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2
粒度分布	D ₁₀	μm	0.4	2.3	1.3	3.6	3.1	3.9	3.2
	D ₅₀	μm	7.3	7.0	5.9	7.9	10.1	9.7	10.6
	D ₉₇	μm	50.2	55.1	40.0	50.2	185	43.6	223.0
	(D ₉₇ −D ₁₀)/D ₅₀		6.8	7.5	6.5	5.9	18.0	4.1	20.7
	D ₉₇ /D ₅₀		6.8	7.8	6.8	6.3	18.3	4.5	21.0
粉体特性	ゆるめ密度(A)	g/cm ³	1.28	1.39	1.37	1.21	1.43	1.55	1.41
	かため密度(P)	g/cm ³	2.31	2.43	2.38	2.29	2.45	2.32	2.50
	圧縮度		45	43	42	47	42	33	44
	粘度	η ₁	Pa・s	502	184	218	255	352	−
η ₂₀		Pa・s	105	86	90	118	149	−	−
η ₂₀ /η ₁			0.21	0.46	0.41	0.46	0.42	−	−
バリ抑制		良	良	良	良	良	不良	不良	
流動性		良	良	良	良	良	良	良	不良
熱伝導率(W/m・K)		4.2	4.3	4.3	4.3	4.4	4.0	3.9	3.1

[0048] 得られた各実施例および各比較例の球状アルミナ粉末について、以下の評価を実施した。

結果を表1に示す。表1中、「－」は未測定を意味する。

[0049] <バリ抑制>

得られた球状アルミナ粉末90.1質量部と、ビフェニレンアラルキルフェノール型エポキシ樹脂（日本化薬株式会社製、商品名；NC-3000、エポキシ当量275、軟化点56℃）4.8質量部と、フェノール樹脂（フェノールアラルキル樹脂、明和化成株式会社製MEHC-7800S）3.7質量部と、トリフェニルホスフィン（北興化学工業株式会社製：TPP）0.19質量部と、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業株式会社製：KBM-573）0.35質量部とを、ヘンシェルミキサー（日本コークス工業社製「FM-20C/I」）を用いて、常温、回転数2000rpmの条件下で混合し、得られた混合物を、同方向噛み合い二軸押出混練機（スクリー径D=25mm、L/D=10.2、パドル回転数50～120rpm、吐出量3.0kg/Hr、混練物温度98～100℃）で加熱混練して、樹脂組成物を得た。

[0050] 得られた樹脂組成物について、2μm、5μm、10μm、30μmのスリットを持つバリ測定用金型を用い、成形温度は175℃、成形圧力は7.4MPaで成形した際にスリットに流れ出た樹脂をノギスで測定し、それぞれのスリットで測定された値を平均し、バリ長さ（μm）を求めた。

バリ長さが2mm以下の場合、成形時のバリ発生を抑制できる（良）と評価し、2mmを超える場合、成形時にバリが発生する恐れがある（不良）と評価した。

[0051] <流動性>

上記で得られた樹脂組成物を使用し、スパイラルフロー金型を用い、EMMI-1-66（Epoxy Molding Material Institute；Society of Plastic Industry）に準拠して行った。金型温度は175℃、成形圧力7.4MPa、保圧時間90秒とした。

スパイラルフローが150cm以上であるものを良好とし、150cm未

満であるものと不良として評価した。

[0052] <熱伝導率>

上記で得られた樹脂組成物を使用し、直径 28 mm、厚さ 3 mm の円盤状サイズ穴を設けた金型に樹脂組成物を流し込み、脱気後 150℃×20 分で成形した。得られた成形体について、得られた樹脂組成物について、熱伝導率測定装置（日立テクノロジーアンドサービス社製樹脂材料熱抵抗測定装置「TRM-046RHHT」（商品名）を用い、ASTM D5470 に準拠した定常法で熱伝導率（W/m・K）を測定した。樹脂組成物は幅 10 mm×10 mm に加工し、2 N の荷重をかけながら測定を実施した。

熱伝導率（W/m・K）＝成形体の厚さ（m）／{熱抵抗（℃/W）×伝熱面積（m²）}

[0053] 実施例 1～4 の球状アルミナ粉末は、比較例 1 と比べて、樹脂組成物の成形時におけるバリ発生を抑制でき、また、樹脂成形材料の熱伝導性を高められる結果を示した。また、実施例 1～4 の球状アルミナ粉末は、樹脂成形材料に使用したときの流動性に優れる結果を示した。

[0054] この出願は、2022 年 12 月 16 日に提出された日本出願特願 2022-201021 号を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

符号の説明

- [0055] 1 バーナー
2 溶融炉
3 配管
4 サイクロン
5 配管
8 バグフィルター
9 ブロワー
11 可燃ガス供給管
12 助燃ガス供給管

1 3 原料供給管

1 0 0 溶射装置

請求の範囲

- [請求項1] 湿式によるレーザー回折散乱法で測定される体積頻度粒度分布において、累積値が10%となる粒子径を D_{10} 、累積値が50%となる粒子径を D_{50} 、累積値が97%となる粒子径を D_{97} としたとき、
 $(D_{97} - D_{10}) / D_{50}$ が、4.2以上20.0以下である、球状アルミナ粉末。
- [請求項2] 請求項1に記載の球状アルミナ粉末であって、
 D_{97} / D_{50} が、5.0以上20.0以下である、球状アルミナ粉末。
- [請求項3] 請求項1又は2に記載の球状アルミナ粉末であって、
下記の手順に従って測定される、当該球状アルミナ粉末を含む評価用樹脂ワニスのチキソ指数が、0.10以上0.80以下である、球状アルミナ粉末。
(手順)
当該球状アルミナ粉末を、含有量が83質量%となるように、25℃で液状のビスフェノールF型エポキシと混合して、上記の評価用樹脂ワニスを得る。
続いて、得られた評価用樹脂ワニスにおいて、レオメータを用いて、25℃下、せん断速度2[1/s]で測定したときの粘度(η_1)、およびせん断速度20[1/s]で測定したときの粘度(η_{20})を測定する。上記のチキソ指数を、 η_{20} / η_1 に基づいて求める。
- [請求項4] 請求項3に記載の球状アルミナ粉末であって、
前記樹脂組成物の試験サンプルにおけるせん断速度：20[1/s]時における粘度 η_{20} が、10Pa・s以上200Pa・s以下である、球状アルミナ粉末。
- [請求項5] 請求項1または2に記載の球状アルミナ粉末であって、
下記の手順で測定される、ゆるめ嵩密度が、1.10g/cm³以上1.50g/cm³以下である、球状アルミナ粉末。

(手順)

当該球状アルミナ粉末を、1分間に5～10gの投入量で、高さ25cmから自然落下させ、100cm³の測定用カップの内部に投入し、カップから溢れ出るまで続けて、山盛りカップを準備する。

続いて、山盛りカップについて、タッピングせずに、カップの上面に溢れた分をすり切った後、カップに充填された球状アルミナ粉末の質量(g)を測定し、ゆるめ嵩密度(g/cm³)を算出する。

一方、山盛りカップについて、上下方向に180回の条件(ストローク長2cm、1秒/回)でタッピングした後で、カップの上面に溢れた分をすり切った後、カップに充填された球状アルミナ粉末の質量(g)を測定し、かため嵩密度(g/cm³)を算出する。

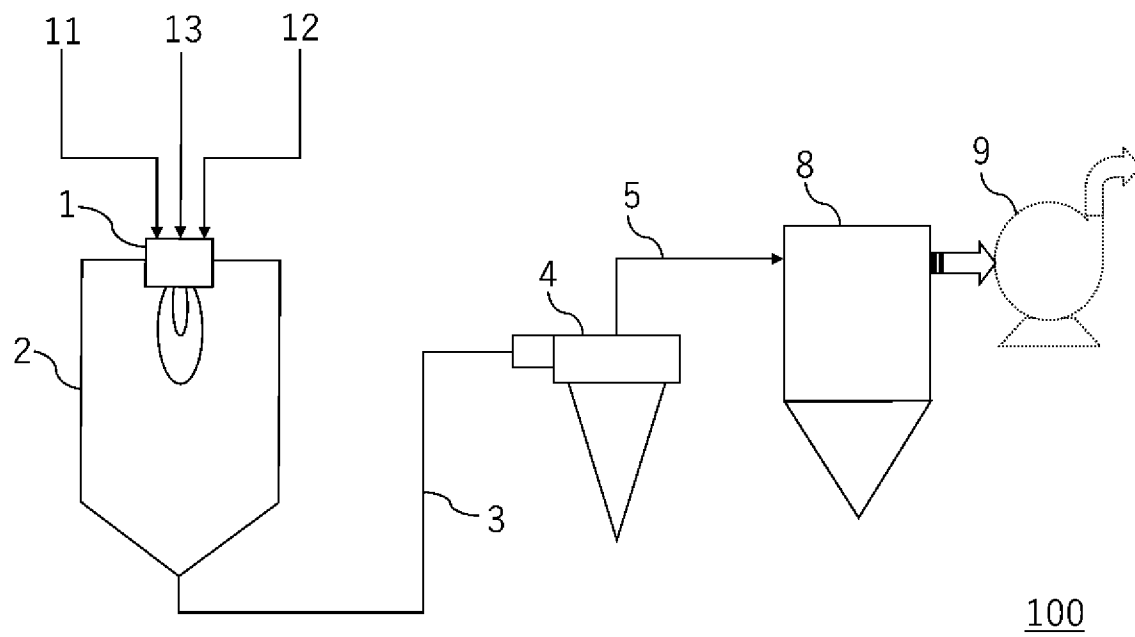
[請求項6]

請求項5に記載の球状アルミナ粉末であって、

前記手順で測定される、ゆるめ嵩密度をA、かため嵩密度をPとしたとき、

$$\left((P - A) / P \right) \times 100$$
に基づいて求められる圧縮度が、35%以上55%以下である、球状アルミナ粉末。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/045120

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C01F 7/027</i> (2022.01)i; <i>C01F 7/022</i> (2022.01)i FI: C01F7/027; C01F7/022 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) C01F7/02; C08K3/00 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 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024 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	WO 2018/047871 A1 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 15 March 2018 (2018-03-15) claims, paragraphs [0039], [0045], examples 1, 2, comparative examples 1, 2, table 1	1-4
A		5-6
A	CN 111302368 A (LUOYANG ZHONGCHAO NEW MATERIAL SHARES CO., LTD.) 19 June 2020 (2020-06-19) claims, table 1	1-6
E, X	JP 2024-021860 A (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 16 February 2024 (2024-02-16) paragraphs [0065], [0066], tables 2, 3, examples 1-3, comparative examples 1, 2	1-4
E, A		5-6
P, X	WO 2023/013441 A1 (TOKUYAMA CORPORATION) 09 February 2023 (2023-02-09) table 1, thermally conductive fillers cA-1, cA-2	1-2, 5-6
P, A		3-4
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “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 16 February 2024		Date of mailing of the international search report 05 March 2024
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/JP2023/045120

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2018/047871	A1	15 March 2018	US 2019/0051906 A1 claims, paragraphs [0051], [0057], examples 1, 2, comparative examples 1, 2, table 1 EP 3401281 A1 KR 10-2018-0037617 A CN 108602686 A	
CN	111302368	A	19 June 2020	(Family: none)	
JP	2024-021860	A	16 February 2024	(Family: none)	
WO	2023/013441	A1	09 February 2023	TW 202313815 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

C01F 7/027(2022.01)i; C01F 7/022(2022.01)i
FI: C01F7/027; C01F7/022

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））

C01F7/02; C08K3/00

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 - 2024年

日本国実用新案登録公報1996 - 2024年

日本国登録実用新案公報1994 - 2024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	WO 2018/047871 A1（住友化学株式会社）15.03.2018（2018 - 03 - 15） 特許請求の範囲，段落0039,0045，実施例1-2，比較例1-2，表1	1-4
A		5-6
A	CN 111302368 A（LUOYANG ZHONGCHAO NEW MATERIAL SHARES CO., LTD.）19.06.2020 （2020 - 06 - 19） 特許請求の範囲，表1	1-6
E, X	JP 2024-021860 A（住友化学株式会社）16.02.2024（2024 - 02 - 16） 段落0065-0066，表2-3，実施例1-3，比較例1-2	1-4
E, A		5-6
P, X	WO 2023/013441 A1（株式会社トクヤマ）09.02.2023（2023 - 02 - 09） 表1，熱伝導性フィラーcA-1，cA-2	1-2, 5-6
P, A		3-4

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの

“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
16.02.2024

国際調査報告の発送日
05.03.2024

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）

玉井 一輝 4G 2560

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

様式 PCT/ISA/210（第2ページ）（2022年7月）

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/JP2023/045120

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2018/047871	A1	15.03.2018	US 2019/0051906 A1 特許請求の範囲，段落 0051, 0057, 実施例1-2, 比 較例1-2, 表1 EP 3401281 A1 KR 10-2018-0037617 A CN 108602686 A	
CN	111302368	A	19.06.2020	(ファミリーなし)	
JP	2024-021860	A	16.02.2024	(ファミリーなし)	
WO	2023/013441	A1	09.02.2023	TW 202313815 A	