

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02019/039321

発行日 令和2年8月6日 (2020. 8. 6)

(43) 国際公開日 平成31年2月28日 (2019. 2. 28)

(51) Int. Cl.			F I	テーマコード (参考)		
CO1F	7/44	(2006.01)	CO1F	7/44	A	4G076
B82Y	30/00	(2011.01)	B82Y	30/00		
B82Y	40/00	(2011.01)	B82Y	40/00		

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 21 頁)

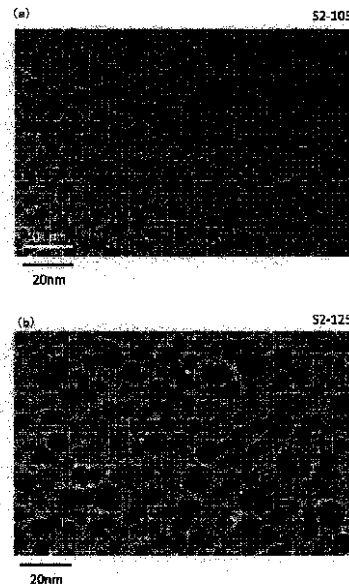
出願番号	特願2019-538077 (P2019-538077)	(71) 出願人	304019399 国立大学法人岐阜大学 岐阜県岐阜市柳戸1番1
(21) 国際出願番号	PCT/JP2018/030058	(74) 代理人	100140671 弁理士 大矢 正代
(22) 国際出願日	平成30年8月10日 (2018. 8. 10)	(74) 代理人	100098224 弁理士 前田 勲次
(31) 優先権主張番号	特願2017-161397 (P2017-161397)	(72) 発明者	吉田 道之 岐阜県岐阜市柳戸1番1 国立大学法人岐阜大学内
(32) 優先日	平成29年8月24日 (2017. 8. 24)	(72) 発明者	櫻田 修 岐阜県岐阜市柳戸1番1 国立大学法人岐阜大学内
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 α -酸化アルミニウム粒子の製造方法及び α -酸化アルミニウム粒子

(57) 【要約】

粒子径がより小さく分散性が高い粒子を、高純度で製造することが可能な α -酸化アルミニウム粒子の製造方法、及び、該製造方法により製造される α -酸化アルミニウム粒子を、提供する。非晶質の水酸化アルミニウム、水、及び、カルボン酸を混合・攪拌することにより、 α -酸化アルミニウムの前駆体ゾルを調製し、乾燥させていない前記前駆体ゾルまたは前記前駆体ゾルの乾燥物を、常温から1000 ~ 1200 の温度域まで所要時間0.1秒~60秒で急速加熱し、急速加熱後の処理物を、1000 ~ 1200 の温度域から常温~100 の温度域まで所要時間1秒~10分で急速冷却する製造方法により、フェレ径が2 nm以上20 nm未満で、円形度が0.82~0.86の α -酸化アルミニウム粒子を製造する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

非晶質の水酸化アルミニウム、水、及び、カルボン酸を混合・攪拌することにより、
 - 酸化アルミニウムの前駆体ゾルを調製し、
 乾燥させていない前記前駆体ゾルまたは前記前駆体ゾルの乾燥物を、常温から 1000
 ~ 1200 の温度域まで所要時間 0.1 秒 ~ 60 秒で急速加熱し、
 急速加熱後の処理物を、1000 ~ 1200 の温度域から常温 ~ 100 の温度域
 まで所要時間 1 秒 ~ 10 分で急速冷却することにより、
 フェレ径が 2 nm 以上 20 nm 未満である - 酸化アルミニウム粒子を製造する
 ことを特徴とする - 酸化アルミニウム粒子の製造方法。

10

【請求項 2】

前記急速加熱は、乾燥させていない前記前駆体ゾルをミスト状にして温度 1000 ~
 1200 の雰囲気中に噴霧することにより行い、
 前記急速冷却は、前記急速加熱により生成した - 酸化アルミニウム粒子を、温度 10
 00 ~ 1200 の雰囲気外に落下させて冷却することにより行う
 ことを特徴とする請求項 1 に記載の - 酸化アルミニウム粒子の製造方法。

【請求項 3】

前記急速加熱は、乾燥させていない前記前駆体ゾルをミスト状にして温度 1000 ~
 1200 のバーナーによる加熱域に吹き付けることにより行い、
 前記急速冷却は、前記急速加熱により生成した - 酸化アルミニウム粒子を、前記バー
 ナーによる加熱域外に落下させて冷却することにより行う
 ことを特徴とする請求項 1 に記載の - 酸化アルミニウム粒子の製造方法。

20

【請求項 4】

非晶質の水酸化アルミニウム、水、及び、カルボン酸を混合・攪拌することにより、
 - 酸化アルミニウムの前駆体ゾルを調製し、
 乾燥させていない前記前駆体ゾルまたは前記前駆体ゾルの乾燥物を収容させた容器を、
 常温から 1000 ~ 1200 の温度域まで、所要時間 0.1 秒 ~ 60 秒で移動させる
 ことにより急速加熱し、
 急速加熱後の処理物を収容している前記容器を、1000 ~ 1200 の温度域から
 常温 ~ 100 の温度域まで、所要時間 1 秒 ~ 10 分で移動させて急速冷却することによ
 り、
 フェレ径が 2 nm 以上 20 nm 未満である - 酸化アルミニウム粒子を製造する
 ことを特徴とする - 酸化アルミニウム粒子の製造方法。

30

【請求項 5】

フェレ径が 2 nm 以上 20 nm 未満であり、
 円形度が 0.82 ~ 0.86 である
 ことを特徴とする - 酸化アルミニウム粒子。

【請求項 6】

個数割合で少なくとも 90% の粒子のフェレ径が 10 nm 未満である
 ことを特徴とする請求項 3 に記載の - 酸化アルミニウム粒子。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、 - 酸化アルミニウム粒子の製造方法、及び、該製造方法により製造される
 - 酸化アルミニウム粒子に関するものである。

【背景技術】

【0002】

- 酸化アルミニウム (- アルミナ、コランダム) は、硬度が高く、電気絶縁性、化
 学的な安定性、機械的強度など諸特性のバランスが良いこと、クラーク数の高い元素によ
 り構成されている材料であるため、セラミックス材料としては比較的安価で入手しやすい

50

ことから、産業界で非常に多用されているセラミックス材料の一つである。

【0003】

- 酸化アルミニウムの一般的な製造方法は、ギブサイト、パイライト、ノルドストランダイト等の水酸化アルミニウムや、ペーライト ($AlO(OH)$) を加熱することにより、 γ -アルミナ、 δ -アルミナ、 θ -アルミナ、 ϵ -アルミナ、 ζ -アルミナ、 η -アルミナ等の中間アルミナを経て、 α -酸化アルミニウムを生成させるというものである。このように中間アルミナを経由する α -酸化アルミニウムの生成には、出発原料や焼成条件の相違によって、種々の生成ルートがあることが知られている。しかしながら、どの生成ルートを経るにしても、 α -酸化アルミニウムを生成させるために、従来では約1300℃以上という高温で焼成していた。このような高温で長時間の焼成を行う場合、生成した α -酸化アルミニウムの結晶は、合体と成長を経て1 μm を超える粒子径となることが知られている。

10

【0004】

一方、セラミックスの粒子はナノオーダーサイズとなると、粒子径がそれより大きい粒子にはない特性が出現すること、透光性材料や分離膜の中間層など新たな用途が創出されることから、従前より、より微細な粒子を得る試みがなされている。上記のように産業界で多用されている α -酸化アルミニウムについても、より微細な粒子を得ることが要請されており、種々の製造方法が試みられている。

【0005】

例えば、アルミニウムアルコキシドを60℃以下で加水分解させた加水分解物に種結晶を分散させ、950℃以下で加熱することによって、粒子同士のネッキングが少ない酸化アルミニウムを生成させる方法が提案されている(特許文献1参照)。しかしながら、特許文献1の方法により得られる α -酸化アルミニウムは、一次粒子が50 nm以上に成長している上に、強く凝集して200 nm以上の凝集体となっている。凝集が強い(分散性が低い)と、たとえ一次粒子が小さいとしても、微細な粒子ならではの特性は発揮されない。

20

【0006】

また、アルミニウムアルコキシドを原料としたゾルゲル法により α -酸化アルミニウムを製造する場合に、界面活性剤を添加することにより、20 nm ~ 30 nmの粒子を得たとの報告がなされている(非特許文献1)。しかしながら、非特許文献1の技術では、界面活性剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(SDBS)やビス(2-エチルヘキシル)スルホコハク酸ナトリウム(Na(AOT))を使用しており、焼成後に酸化アルミニウムの構成元素以外の元素が不純物として残存する。特に、ナトリウムのようなアルカリ金属は、セラミックスの高温下での特性に大きな影響を及ぼす。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2006-199567号公報

【非特許文献】

【0008】

40

【非特許文献1】F. Mirjalili et. al., "Size-controlled synthesis of nano α -alumina particles through the sol-gel method", Ceramics International, 2010, 36, p.1253-1257

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

そこで、本発明は、上記の実情に鑑み、粒子径がより小さく分散性が高い粒子を、高純度で製造することが可能な α -酸化アルミニウム粒子の製造方法、及び、該製造方法により製造される α -酸化アルミニウム粒子の提供を、課題とするものである。

【課題を解決するための手段】

50

【0010】

上記の課題を解決するため、本発明にかかる - 酸化アルミニウム粒子の製造方法（以下、単に、「製造方法」と称することがある）は、

「非晶質の水酸化アルミニウム、水、及び、カルボン酸を混合・攪拌することにより、
- 酸化アルミニウムの前駆体ゾルを調製し、

乾燥させていない前記前駆体ゾルまたは前記前駆体ゾルの乾燥物を、常温から1000
～1200 の温度域まで所要時間0.1秒～60秒で急速加熱し、

急速加熱後の処理物を、1000～1200 の温度域から常温～100 の温度域まで所要時間1秒～10分で急速冷却する」ものである。

【0011】

10

本構成の製造方法により、詳細は後述するように、粒子径（フェレ径）が2nm以上20nm未満という非常に微細な - 酸化アルミニウム粒子を得ることができる。これは、常温から1000～1200 の温度域まで所要時間0.1秒～60秒という非常に短い時間で昇温させる急速加熱を行うため、加熱により生成した - 酸化アルミニウム粒子の成長が進行しないためと考えられる。また、このように非常に短い時間の加熱で - 酸化アルミニウム粒子が生成するのは、 - 酸化アルミニウムの前駆体ゾル（以下、単に「前駆体ゾル」と称することがある）及びその乾燥物が、高い反応性を有しているためと考えられた。

【0012】

20

ここで、急速加熱の所要時間0.1秒～60秒は、前駆体ゾルから - 酸化アルミニウムが生成し、且つ、 - 酸化アルミニウム粒子の粒子成長が抑制される条件である。粒子成長をより抑制するためには、所要時間は短いほど望ましく、1秒以下とすると好適である。また、前駆体ゾルをミスト状にして加熱することにより、或いは、加熱の手段をバーナーによる直接加熱とすることにより、常温から1000～1200 の温度域まで、瞬間的（所要時間0.1秒～1秒）に昇温させる急速加熱を行うことができる。なお、常温から1000～1200 の温度域までの所要時間が300秒を超えると、 - 酸化アルミニウムが生成しないという知見を得ている。

【0013】

30

急速加熱後の処理物は、常温～100 の温度域まで所要時間1秒～10分で降温させる急速冷却を行うため、余熱による粒子生成が抑制されると考えられる。粒子成長をより抑制するためには、所要時間は短いほど望ましく、能動的に冷却する手段を使用することによって所要時間を1分以下とすることがより望ましく、10秒以下とすると好適である。また、ミスト状の前駆体ゾルから、個々の粒子が空間に分離して浮遊する状態で生成させた - 酸化アルミニウムを冷却することにより、或いは、直接加熱していたバーナーの停止によって冷却することにより、極めて短時間（所要時間1秒～2秒）で冷却する急速冷却を行うことができる。

【0014】

40

なお、「フェレ径」（定方向接線径）は、粒子を撮影した二次元画像の画像処理において、定めた一つの方向に平行な線を粒子に外接させたとき、粒子を挟むように接している二本の平行線間の距離を、粒子径としたものである。

【0015】

また、本構成の製造方法により、詳細は後述するように、分散性が非常に高く、単分散に近い分散を示す - 酸化アルミニウム粒子を得ることができる。

【0016】

更に、本構成の製造方法では、焼成によって除かれるC, H, Oの他は、酸化アルミニウムの構成元素以外の元素を含む他の成分を添加しておらず、ボールミリングなど不純物の混入の原因となる処理も行わない。従って、非晶質の水酸化アルミニウム及びカルボン酸として高純度のものを使用するだけで、高純度の - 酸化アルミニウム粒子を得ることが可能である。

【0017】

50

従って、本構成の製造方法は、簡易に調製した前駆体ゾルを急速加熱・急速冷却するという非常に簡易かつ所要時間の短い方法でありながら、2 nm以上20 nm未満という非常に微細な大きさと、分散性が高く、高純度の - 酸化アルミニウム粒子を得ることができる。なお、本構成の製造方法では、水酸化アルミニウムとして非晶質のものを使用するが、結晶構造を有する水酸化アルミニウムを原料とした場合は、カルボン酸と混合し攪拌しても - 酸化アルミニウムの前駆体ゾルは得られない。その理由は明らかではないが、結晶が極めて微小で秩序ある構造ではない不安定な状態が、前駆体ゾルの生成に有利に作用しているものと考察している。

【0018】

本発明にかかる - 酸化アルミニウム粒子の製造方法は、上記構成において、
「前記急速加熱は、乾燥させていない前記前駆体ゾルをミスト状にして温度1000 ~ 1200 の雰囲気中に噴霧することにより行い、前記急速冷却は、前記急速加熱により生成した - 酸化アルミニウム粒子を、温度1000 ~ 1200 の雰囲気外に落下させて冷却することにより行う」ものとする。或いは、「前記急速加熱は、乾燥させていない前記前駆体ゾルをミスト状にして温度1000 ~ 1200 のバーナーによる加熱域に吹き付けることにより行い、前記急速冷却は、前記急速加熱により生成した - 酸化アルミニウム粒子を、前記バーナーによる加熱域外に落下させて冷却することにより行う」ものとする。ことができる。

10

【0019】

本発明にかかる - 酸化アルミニウム粒子の製造方法は、
「非晶質の水酸化アルミニウム、水、及び、カルボン酸を混合・攪拌することにより、 - 酸化アルミニウムの前駆体ゾルを調製し、
乾燥させていない前記前駆体ゾルまたは前記前駆体ゾルの乾燥物を収容させた容器を、常温から1000 ~ 1200 の温度域まで、所要時間0.1秒~60秒で移動させることにより急速加熱し、
急速加熱後の処理物を収容している前記容器を、1000 ~ 1200 の温度域から常温~100 の温度域まで、所要時間1秒~10分で移動させて急速冷却する」ものであってもよい。

20

【0020】

本構成では、前駆体ゾルまたは前駆体ゾルの乾燥物を容器に収容しておき、常温の空間から1000 ~ 1200 に維持された空間まで移動させるため、短時間での急速加熱を行い易い。また、急速加熱後の処理物を収容している容器を、1000 ~ 1200 の空間から常温~100 の空間まで移動させるため、短時間での急速冷却を行い易い。そして、このように容易に行われる急速加熱・急速冷却によって、上述したように、2 nm以上20 nm未満という非常に微細な大きさと、分散性が高く、高純度の - 酸化アルミニウム粒子を得ることができる。

30

【0021】

次に、本発明にかかる - 酸化アルミニウム粒子は、
「フェレ径が2 nm以上20 nm未満であり、円形度が0.82~0.86である」ものである。

40

【0022】

これは、上記構成の製造方法により製造される - 酸化アルミニウム粒子の構成である。ところで、粒子径の大きい - 酸化アルミニウム粒子を、粉砕し分級するという作業を、膨大な労力と時間をかけて行えば、非常に微細な粒子を得ることができるかもしれない。しかしながら、粉砕を経て得た粒子は、必然的に尖った角部を有している。これに対し、上記の製造方法では、粉砕の工程を有していないため、得られる - 酸化アルミニウム粒子は尖った角部を有しておらず、球形に近い形状である。粒子の形状を評価するために円形度を測定したところ、詳細は後述するように、0.82~0.86の範囲であった。このように、非常に微細で、且つ、球形に近い形状の - 酸化アルミニウム粒子は、上記の製造方法によって初めて得られたものである。

50

【 0 0 2 3 】

ここで、「円形度」は、二次元形状の面積を S (m^2)、周囲の長さを L (m) としたときに、 $(4 \times \text{円周率} \times S)$ を L^2 で除算した数値であり、真円の円形度は 1.0 である。粒子を撮影した二次元画像の多数 (多方向から撮影された二次元画像) について、粒子の円形度を計測することにより、立体形状である粒子がどの程度球に近い形状であるかを評価することができる。

【 0 0 2 4 】

本発明にかかる - 酸化アルミニウム粒子は、上記構成に加えて、「個数割合で少なくとも 90% の粒子のフェレ径が 10 nm 未満である」ものとすることができる。

10

【 0 0 2 5 】

上記構成の製造方法によれば、ほとんどの粒子の粒子径が 10 nm 未満という、従来技術では得られなかった極めて微細な - 酸化アルミニウム粒子を得ることができる。

【 発明の効果 】

【 0 0 2 6 】

以上のように、本発明によれば、粒子径がより小さく分散性が高い粒子を、高純度で製造することが可能な - 酸化アルミニウム粒子の製造方法、及び、該製造方法により製造される - 酸化アルミニウム粒子を、提供することができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 2 7 】

【 図 1 】 (a) 本発明の第一実施形態である - 酸化アルミニウム粒子の製造方法の工程図であり、(b) 本発明の第二実施形態である - 酸化アルミニウム粒子の製造方法の工程図である。

20

【 図 2 】 非晶質の水酸化アルミニウムをアルミニウム塩から製造する方法の工程図である。

【 図 3 】 急速加熱及び急速冷却の工程に使用する急速加熱冷却装置の構成図である。

【 図 4 】 - 酸化アルミニウム粒子の前駆体ゾルの乾燥物の X 線回折パターンである。

【 図 5 】 加熱時間の異なる試料について、急速加熱及び急速冷却後の X 線回折パターンを対比して示す図である。

【 図 6 】 実施例 1 の試料 S 1 - 1 2 5 (加熱温度 1 2 0 0 、加熱時間 5 0 秒) の (a) 透過型電子顕微鏡による観察像と電子線解析像、及び、(b) 透過型電子顕微鏡による観察像 (図 6 (a) とは異なる倍率) である。

30

【 図 7 】 実施例 1 の試料 S 1 - 1 2 5 (加熱温度 1 2 0 0 、加熱時間 5 0 秒) の (a) 粒子径分布図、及び、(b) フェレ径に対する円形度のグラフである。

【 図 8 】 (a) 実施例 2 の試料 S 2 - 1 0 5 (加熱温度 1 0 0 0 、加熱時間 5 0 秒) の透過型電子顕微鏡による観察像、及び、(b) 実施例 2 の試料 S 2 - 1 2 5 (加熱温度 1 2 0 0 、加熱時間 5 0 秒) の透過型電子顕微鏡による観察像である。

【 図 9 】 実施例 2 の試料 S 2 - 1 0 5 (加熱温度 1 0 0 0 、加熱時間 5 0 秒) の (a) 粒子径分布図、及び、(b) フェレ径に対する円形度のグラフである。

【 図 1 0 】 実施例 2 の試料 S 2 - 1 2 5 (加熱温度 1 2 0 0 、加熱時間 5 0 秒) の (a) 粒子径分布図、及び、(b) フェレ径に対する円形度のグラフである。

40

【 図 1 1 】 アルミニウム水酸化物の水における溶解平衡を濃度及び pH との関係で示した図である。

【 図 1 2 】 非晶質の水酸化アルミニウムの X 線回折パターンである。

【 図 1 3 】 粉碎により得た酸化アルミニウム粒子の透過型電子顕微鏡による観察像である (対比のために、他者の文献から引用) 。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 8 】

以下、本発明の具体的な実施形態である - 酸化アルミニウム粒子の製造方法、及び、その製造方法により製造される - 酸化アルミニウム粒子について、図 1 乃至図 1 0 を用

50

いて説明する。

【0029】

第一実施形態の - 酸化アルミニウムの製造方法は、図1(a)に示すように、 - 酸化アルミニウムの前駆体ゾルを得る工程P11と、前駆体ゾルを乾燥させる工程P12と、前駆体ゾルの乾燥物を急速加熱する工程P13と、急速加熱による処理物を急速冷却する工程P14と、を具備している。

【0030】

より詳細に説明すると、工程P11では、非晶質の水酸化アルミニウム、水、及び、カルボン酸を混合・攪拌する。このような簡易な方法で、 - 酸化アルミニウムの前駆体ゾルを得ることができる。ここで、「カルボン酸」としては、ギ酸、酢酸、シュウ酸、プロピオン酸、酪酸、乳酸、クエン酸を例示することができる。

10

【0031】

「非晶質の水酸化アルミニウム」とは、結晶が極めて微小で秩序ある構造を取っておらず、図12に例示するように、X線回折パターンにピークが表れない水酸化アルミニウムを指している。ここで、図12のX線回折パターンは、下記の条件で測定したものである。

粉末X線回折装置：リガク製、RINT-Ultima III/PC

管球：CuK α 線

出力：電圧40kV，電流40mA

ステップ幅：0.02°（回折角度10°～70°）

計測速度：2°/min

20

【0032】

水酸化アルミニウムは、非晶質であれば粉末として市販されているものも使用可能であるが、アルミニウム塩から生成させた水酸化アルミニウムの沈殿物を、乾燥させることなく使用することもできる。後者の場合、非晶質の水酸化アルミニウムは、図2に示すように、アルミニウム塩を水と混合・攪拌しアルミニウム塩の水溶液を調製する工程P21と、アルミニウム塩の水溶液のpHを4～11とし、水酸化アルミニウムの沈殿物を生成させる工程P22と、生成した水酸化アルミニウムを溶媒と分離し洗浄する工程P23と、を経て得ることができる。「アルミニウム塩」としては、例えば、塩化物、硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩、シュウ酸塩、酢酸塩を使用することができる。

30

【0033】

図11に、アルミニウム水酸化物の水における溶解平衡を、水溶液の濃度及びpHとの関係で示す。この図から分かるように、工程P22においてアルミニウム塩の水溶液のpHを4～11とすることにより、水酸化アルミニウムが沈殿する。ここで、図11は、下記の文献に掲載された溶解度積のデータに基づいて作成した図である。

G. Charlott 著、曾根興三・田中元治訳、「定性分析化学II 溶液中の化学反応 改訂版」共立出版、1974年、p. 291

【0034】

このように、アルミニウム塩の水溶液の液性を調整して沈殿させた水酸化アルミニウムであって、乾燥させていないゲル状の水酸化アルミニウムでは、結晶が極めて微小で秩序ある構造ではない非常に不安定な状態にあると考えられる。そのため、カルボン酸との混合・攪拌により - 酸化アルミニウムの前駆体ゾルを生成させる原料とする非晶質の水酸化アルミニウムとして、好適である。

40

【0035】

工程P12では、 - 酸化アルミニウムの前駆体ゾルを温度100～150で乾燥させる。これにより、嵩高いふんわりとした乾燥物となる。

【0036】

工程P13及び工程P14には、図3に示す急速加熱冷却装置1を使用することができる。急速加熱冷却装置1は、加熱炉10と、冷却装置20と、小型の容器30とを備えている。加熱炉10は、上下方向に貫通した縦型管状炉である。冷却装置20は、パイプ2

50

1 aを介して流入しパイプ2 1 bを介して流出する水を循環させる水冷装置2 1 mと、水冷装置2 1 mの上に載置された冷却板2 2とからなり、冷却板2 2は熱伝導率の高い金属製、例えば銅製である。冷却装置2 0は、加熱炉1 0において上下に貫通している空間の真下に設置されている。

【0037】

容器3 0は、耐熱性に優れる材料製である。耐熱性のみを考えればセラミックス製も想到し得るが、セラミックスに比べて熱伝導率が高い点で、加熱炉1 0における加熱温度より融点の高い金属製、例えば白金製が望ましい。容器3 0は、耐熱性に優れる材料製のワイヤ3 5で吊り下げられており、その昇降と停止を制御し、下降速度を調整する装置(図示を省略)に接続されている。容器3 0は、ワイヤ3 5を介して下降させたときに、加熱炉1 0の内部空間を通過し、水冷装置2 1 mの上に載置された冷却板2 2の上に至る位置関係で吊り下げられている。

10

【0038】

工程P 1 3では、加熱炉1 0内の温度を、予め1 0 0 0 ~ 1 2 0 0 の範囲内で、一定の温度となるように保持しておく。前駆体ゾルの乾燥物を収容させた容器3 0を、加熱炉1 0の上方の常温の雰囲気から、加熱炉1 0内の1 0 0 0 ~ 1 2 0 0 の温度域まで一気に移動させる。容器3 0を1 0 0 0 ~ 1 2 0 0 の温度域に位置させた状態で、短時間だけ保持してもよい。保持時間は3 0秒~ 2 0 0 0秒とすることができるが、粒子成長を抑制するために1 0 0 0秒以下とすることが望ましく、1 0 0秒以下とすることがより望ましい。

20

【0039】

なお、1 0 0 0 ~ 1 2 0 0 の範囲の温度域は、上記のように加熱炉1 0内の空間の温度域とする他、パーナーによる加熱により形成される温度域とすることができる。

【0040】

工程P 1 4では、ワイヤ3 5を介して容器3 0を一気に下降させることにより、水冷装置2 1 mにより冷却されている空間に移動させ、冷却板2 2上に載置して急速冷却する。この工程P 1 4では少なくとも1 0 0 まで冷却すればよいが、冷却装置2 0を使用した能動的な冷却により常温まで速やかに冷却される。

【0041】

反応性が高い前駆体ゾルの乾燥物を急速加熱し急速冷却する上記の工程により、加熱により生じた - 酸化アルミニウム粒子の成長が抑制され、非常に微細な - 酸化アルミニウム粒子を得ることができる。

30

【0042】

次に、第二実施形態の - 酸化アルミニウム粒子の製造方法について、図1 (b)を用いて説明する。第二実施形態の製造方法は、 - 酸化アルミニウムの前駆体ゾルを得る工程P 1 1と、前駆体ゾルを急速加熱する工程P 1 3と、急速加熱により処理物を急速冷却する工程P 1 4と、を具備している。第一実施形態の製造方法との相違は、 - 酸化アルミニウムの前駆体ゾルを乾燥させることなく、工程P 1 3及び工程P 1 4に供することである。工程P 1 3及び工程P 1 4では、第一実施形態と同一の急速加熱冷却装置1を使用する方法、すなわち、乾燥させていない前駆体ゾルを容器に収容して急速加熱及び急速冷却する方法が可能である。

40

【0043】

或いは、乾燥させていない前駆体ゾルに対して行う工程P 1 3及び工程P 1 4を、次のような工程とすることができる。

(1) 前駆体ゾルをミスト状にして縦型管状炉内の加熱温度域に噴霧し、生成した - 酸化アルミニウム粒子を加熱温度域外に落下させて冷却する工程

(2) ミスト状にした前駆体ゾルをパーナーによる加熱域に吹き付けて加熱し、生成した - 酸化アルミニウム粒子をパーナーによる加熱域外に落下させて冷却する工程

(3) 前駆体ゾルをパーナーで加熱しながら基体にミスト状に吹き付けて、基体上に - 酸化アルミニウム粒子を生成させ、パーナー加熱の停止により冷却する工程

50

(4) 前駆体ゾルを基体に塗布しておき、バーナーで加熱することにより基体上で - 酸化アルミニウム粒子を生成させ、バーナー加熱の停止により冷却する工程

【0044】

前駆体ゾルをミスト状にして加熱することにより(方法(1)、(2)、(3))、或いは、前駆体ゾルをバーナーで直接加熱することにより(方法(2)、(3)、(4))、常温から1000 ~ 1200 の温度域まで、瞬間的(所要時間0.1秒~1秒)に加熱する急速加熱を行うことができる。また、ミスト状の前駆体ゾルから個々の粒子が空間に分離して浮遊する状態で生成させた - 酸化アルミニウム粒子を冷却することにより(方法(1)、(2))、或いは、バーナーによる直接加熱の停止によって冷却することにより(方法(3)、(4))、1秒~2秒という極めて短い所要時間(冷却速度、500 /秒~1200 /秒)で、100 以下の温度まで急速冷却することができる。

10

【0045】

このように、乾燥させていない前駆体ゾルの状態のまま急速加熱し急速冷却する製造方法によっても、第一実施形態と同様に、加熱により生じた - 酸化アルミニウム粒子の成長が抑制され、非常に微細な - 酸化アルミニウム粒子を得ることができる。

【実施例】

【0046】

<実施例1>

硝酸アルミニウム9水和物(試薬特級、純度99.976%以上)を純水に溶解させて調製した0.5mol/Lの水溶液500mLに、1.5mol/Lのアンモニア水を滴下し、pHを6とした。生じた水酸化アルミニウムの白色沈殿を遠心分離により分取した。沈殿物に純水を加えて攪拌し遠心分離する洗浄操作を、3回繰り返した。洗浄後の水酸化アルミニウムの沈殿物を乾燥させることなく、ギ酸(ナカライテスク製、試薬特級、純度98%~100%)を加えて攪拌し、無色の - 酸化アルミニウムの前駆体ゾルを得た。水酸化アルミニウムに対するギ酸の割合は、アルミニウム1モルに対しギ酸3モルとした。

20

【0047】

- 酸化アルミニウムの前駆体ゾルを、150 に保持された乾燥器内で乾燥し、乾燥物を得た。この乾燥物(粉末)について、X線回折パターンを測定したところ、図4に示すように、水酸化ギ酸アルミニウム($Al(OH)_3$)のピークが観察された。なお、X線回折パターンの測定条件は、以下のようである。

30

粉末X線回折装置：リガク製、MiniFlex600

管球：CuK α 線

出力：電圧40kV, 電流10mA

ステップ幅：0.02° (2 θ = 10° ~ 70°)

計測速度：2°/min

【0048】

前駆体ゾルの乾燥物を、白金製の容器(直径1cm、高さ2cm)内に、高さ80%まで充填した。上記構成の急速加熱冷却装置を使用し、縦型管状の加熱炉を、予め温度1000 または1200 で1時間以上保持することにより、内部空間を均熱帯としておいた。前駆体ゾルの乾燥物を収容した容器を白金線で吊り下げ、加熱炉の内部空間に所要時間1秒で移動させた。容器を加熱炉内に位置させた状態で、10秒~1000秒の所定時間だけ保持した。その後、容器を降下させることにより水冷装置で冷却されている空間に移動させ、冷却板上に載置して急速冷却した。8秒~10秒で常温に達したため、冷却速度は100 /sec ~ 150 /secであった。

40

【0049】

上記の処理後の粉末について、X線回折パターンを測定した。X線回折パターンの測定条件は、前駆体ゾルを測定した際の上記条件と同一である。例として、加熱温度(加熱炉内の温度)が1200 で、加熱時間がそれぞれ10秒、30秒、50秒、70秒、100秒である試料についてのX線回折パターンを、図5に示す。

50

【0050】

図5から明らかなように、加熱時間が10秒の試料では、 γ -酸化アルミニウムの前駆体ゾルと同様に、水酸化ギ酸アルミニウムのピークが観察された。加熱時間30秒では、水酸化ギ酸アルミニウムのピークは消失し、中間アルミナである γ -アルミナのピークが僅かに認められた。加熱時間50秒では、 γ -酸化アルミニウムのシャープなピークが γ -アルミナのピークと共に観察され、加熱時間が70秒となると γ -酸化アルミニウムのピークのみとなった。 γ -酸化アルミニウムのピークの強度は、加熱時間が50秒から100秒まで増加するのに伴い、大きくなった。図示を省略するが、加熱温度が1000の場合、加熱温度が1200の場合に比べて、それぞれの加熱時間の試料で認められた γ -酸化アルミニウムのピークの強度は小さかったが、加熱時間の増加に伴いピーク強度が増す同一の傾向を示した。何れの加熱温度においても、加熱時間が100秒を超えると、粒子成長が認められた。

10

【0051】

急速加熱・急速冷却後の粉末のうち、 γ -酸化アルミニウムのピークが観察された粉末（焼成物）について、透過型電子顕微鏡で観察を行った。その結果、一次粒子の形状が明瞭に観察された。ほとんどの粒子が10nm以下の微細な粒子であり、形状は球に近く、かつ凝集することなく良好に分散していた。例として、加熱温度1200、加熱時間50秒の試料S1-125の観察像を、図6(a)、(b)に示す。また、図6(a)では、同一視野における電子線回折像を共に示している。この電子線回折像から、観察された粒子は γ -酸化アルミニウムの粒子であることが確認された。

20

【0052】

透過型電子顕微鏡による観察像の画像処理により、粒子のフェレ径を計測した。フェレ径の頻度分布（個数基準）と累積分布（個数基準）を図7(a)に示す。フェレ径の最小値は2.0nm、最大値は15.4nmであり、平均値は5.7nmであった。そして、個数割合で99%の粒子はフェレ径が2nm~12.2nmの範囲であり、98%の粒子はフェレ径が2nm~10.6nmの範囲であり、95%の粒子はフェレ径が2nm~9.4nmの範囲であり、90%の粒子はフェレ径が2nm~8.6nmの範囲であった。

【0053】

また、図6(b)から分かるように、粒子は尖った角部を有しておらず、球に近い形状であった。透過型電子顕微鏡による観察像の画像処理により円形度を求めたところ、平均の円形度は0.82であった。フェレ径に対する円形度を図7(b)に示す。フェレ径が10nm未満の範囲では、円形度もほぼ0.8以上の範囲であり、個数は多くないもののフェレ径が10nm以上の粒子では、円形度が低下していることが分かる。

30

【0054】

更に、図6(a)、(b)から分かるように、粒子はほとんど凝集しておらず、高い分散性を示している。透過型電子顕微鏡による観察像において、隣接する一次粒子と接したり重なったりする一次粒子の個数割合は、7%であった。なお、画像処理によりフェレ径、円形度、及び、粒子の凝集の程度の評価のために計測した粒子の個数は、702個であった。

【0055】

<実施例2>

実施例1と同様の方法で得た γ -酸化アルミニウムの前駆体ゾルを、乾燥させることなく、実施例1で使用したものと同一の容器に、高さ80%まで充填した。実施例1と同様に、急速加熱冷却装置を使用し、内部空間が温度1000または1200の均熱帯となった縦型管状の加熱炉内に、所要時間1秒で容器を移動させた。容器を加熱炉内に位置させた状態で、10秒~1000秒の所定時間だけ保持した。その後、容器を降下させることにより、水冷装置で冷却されている空間まで移動させ、冷却板上に載置して急速冷却した。実施例1と同様に8秒~10秒で常温に達したため、冷却速度は100 / sec ~ 150 / secであった。

40

【0056】

50

処理後の粉末について、実施例 1 と同一の条件で X 線回折パターンを測定した。前駆体ゾルをそのまま熱処理した実施例 2 では、前駆体ゾルの乾燥物を熱処理した実施例 1 において、同一の加熱温度及び加熱時間で処理した試料の X 線回折パターンと比べて、 γ -酸化アルミニウムのピーク強度は大きいものであった。例えば、加熱温度が 1000 で加熱時間が 50 秒の場合、前駆体ゾルの乾燥物を熱処理した実施例 1 の X 線回折パターンでは γ -酸化アルミニウムのピークが小さかったのに対し、前駆体ゾルをそのまま熱処理した実施例 2 の X 線回折パターンでは、 γ -酸化アルミニウムのピークが大きく明瞭に観察された。

【0057】

γ -酸化アルミニウムのピークが観察された粉末（焼成物）について、透過型電子顕微鏡で観察を行った。その結果、実施例 1 と同様に、一次粒子の形状が明瞭に観察された。ほとんどの粒子が 10 nm 以下の微細な粒子であり、形状は球に近く、かつ凝集することなく良好に分散していた。例として、加熱温度 1000、加熱時間 50 秒の試料 S2-105、及び、加熱温度 1200、加熱時間 50 秒の試料 S2-125 について、透過型電子顕微鏡による観察像をそれぞれ図 8 (a), (b) に示す。図示を省略するが、それぞれの試料の電子線回折像から、粒子が γ -酸化アルミニウムであることが確認された。

10

【0058】

更に、透過型電子顕微鏡による観察像の画像処理によって、フェレ径を計測した。加熱温度 1000、加熱時間 50 秒の試料 S2-105 について、フェレ径の頻度分布（個数基準）と累積分布（個数基準）を図 9 (a) に示す。フェレ径の最小値は 2.0 nm、最大値は 9.5 nm であり、平均値は 4.6 nm であった。そして、個数割合で 99% の粒子はフェレ径が 2 nm ~ 8.3 nm の範囲であり、98% の粒子はフェレ径が 2 nm ~ 7.1 nm の範囲であり、95% の粒子はフェレ径が 2 nm ~ 6.7 nm の範囲であり、90% の粒子はフェレ径が 2 nm ~ 6.3 nm の範囲であった。

20

【0059】

図 8 (a) から分かるように、粒子は尖った角部を有しておらず、球に近い形状であった。透過型電子顕微鏡による観察像の画像処理により円形度を求めたところ、平均の円形度は 0.85 であった。フェレ径に対する円形度を図 9 (b) に示す。全ての粒子のフェレ径が 10 nm 未満であるためか、フェレ径によらず円形度はほぼ 0.8 以上の範囲であった。

30

【0060】

更に、図 8 (a) から分かるように、粒子はほとんど凝集しておらず、高い分散性を示している。透過型電子顕微鏡による観察像において、隣接する一次粒子と接したり重なっていたりする一次粒子の個数割合は、5% であった。なお、画像処理によりフェレ径、円形度、及び、粒子の凝集の程度の評価のために計測した粒子の個数は、234 個であった。

【0061】

また、加熱温度 1200、加熱時間 50 秒の試料 S2-125 について、フェレ径の頻度分布（個数基準）と累積分布（個数基準）を図 10 (a) に示す。フェレ径の最小値は 2.4 nm、最大値は 16.4 nm であり、平均値は 6.5 nm であった。そして、個数割合で 99% の粒子はフェレ径が 2 nm ~ 14.0 nm の範囲であり、98% の粒子はフェレ径が 2 nm ~ 12.3 nm の範囲であり、95% の粒子はフェレ径が 2 nm ~ 10.6 nm の範囲であり、90% の粒子はフェレ径が 2 nm ~ 9.3 nm の範囲であった。

40

【0062】

図 8 (b) から分かるように、粒子は尖った角部を有しておらず、球に近い形状であった。透過型電子顕微鏡による観察像の画像処理により円形度を求めたところ、平均の円形度は 0.86 であった。フェレ径に対する円形度を図 10 (b) に示す。加熱温度及び加熱時間が同一である実施例 1 の試料 S1-125 に比べて、円形度のばらつきが小さく、フェレ径によらず円形度はほぼ 0.8 以上の範囲であった。

50

【0063】

更に、図8(b)から分かるように、粒子はほとんど凝集しておらず、高い分散性を示している。透過型電子顕微鏡による観察像において、隣接する一次粒子と接したり重なっていたりする一次粒子の個数割合は、20%であった。なお、画像処理によりフェレ径、円形度、及び、粒子の凝集の程度の評価のために計測した粒子の個数は、421個であった。

【0064】

以上のように、本実施形態の製造方法によれば、反応性の高い前駆体ゾルまたはその乾燥物を、常温から温度1000 ~ 1200 まで急速加熱し急速冷却することにより、フェレ径が2nm以上20nm未満という非常に微細な - 酸化アルミニウム粒子を得ることができる。特に、前駆体ゾルのまま乾燥させることなく温度1000 で加熱した場合は、全数の粒子のフェレ径が10nm未満という、非常に微細な - 酸化アルミニウム粒子を得ることができた。また、前駆体ゾルの乾燥物、または前駆体ゾルのまま温度1200 で加熱した場合を含め、 - 酸化アルミニウム粒子を撮影した二次元画像において230個以上の粒子を計測したとき、個数割合で99%の粒子のフェレ径が2nm以上14nm未満の範囲内にあり、個数割合で90%というほとんどの粒子のフェレ径が2nm以上10nm未満の範囲であった。

【0065】

また、得られた - 酸化アルミニウム粒子は、尖った角部を有していない球形に近い形状であり、円形度は0.82 ~ 0.86の範囲であった。対比のために、粉碎により数十nm ~ 100nmの酸化アルミニウム粒子を得たと報告している他者の文献(S. Mende et al., "Mechanical production and stabilization of submicron particles in stirred media mills", Powder Technology, 2003, 132, p.64-73)に掲載されている透過型電子顕微鏡による観察像を図13に示す。この写真から明らかなように、粉碎を経た粒子は角張った形状をしている。この写真を使用して、上記の実施例と同様の方法で円形度を求めたところ、円形度は0.70であった。この値と比べると、本発明の実施例における円形度の範囲0.82 ~ 0.86は、かなり高い値である。従って、粉碎し分級するという作業を膨大な労力と時間をかけて行うことによって微細な粒子が得られたとしても、本発明の実施例が示しているような高い円形度の粒子を得ることはできないと考えられた。

【0066】

加えて、得られた - 酸化アルミニウム粒子は、分散性が非常に高く単分散に近いものであった。具体的には、何れの実施例においても、 - 酸化アルミニウム粒子を撮影した二次元画像において、230個以上の一次粒子を計測したとき、隣接している一次粒子と接したり重なったりしている粒子の個数割合は5% ~ 20%であった。

【0067】

また、前駆体ゾルの乾燥物を急速加熱・急速冷却する場合に比べて、前駆体ゾルを液体のままの状態ですぐ急速加熱・急速冷却する場合の方が、より低温で - 酸化アルミニウム粒子が生成し、より粒子径の小さい粒子を得ることができ、円形度も高いという知見が得られた。加えて、加熱温度が同一であった実施例の対比により、前駆体ゾルの乾燥物を急速加熱・急速冷却する場合に比べて、前駆体ゾルを液体のままの状態ですぐ急速加熱・急速冷却する場合の方が、分散性の高い粒子を得ることができた。なお、前駆体ゾルを乾燥物とすることにより、前駆体ゾルから直接に - 酸化アルミニウムを得る場合に比べて、最終的な - 酸化アルミニウムの収率を高いものとするができる。

【0068】

更に、本実施形態の製造方法では、酸化アルミニウムの構成元素以外の元素を含む成分を添加しておらず、ボールミリングなど不純物の混入の原因となる処理を行わない。また、非晶質の水酸化アルミニウムをアルミニウム塩から製造する場合であっても、原料のアルミニウム塩に由来する陰イオンやpH調整のための成分は、水酸化アルミニウムの沈殿を十分に洗浄することで、焼成前に除くことができる。更に、カルボン酸に由来する元素も、焼成により除かれる。従って、原料のアルミニウム塩として、アルミニウム以外の金

10

20

30

40

50

属（陽イオン）の含有率が少ない高純度のものを使用し、カルボン酸として高純度のものを使用するだけで、高純度の α -酸化アルミニウム粒子を得ることができるため、市販の試薬のうち高純度のものを選択するのみで、少なくとも99.9%以上の高純度の α -酸化アルミニウム粒子を得ることが可能である。

【0069】

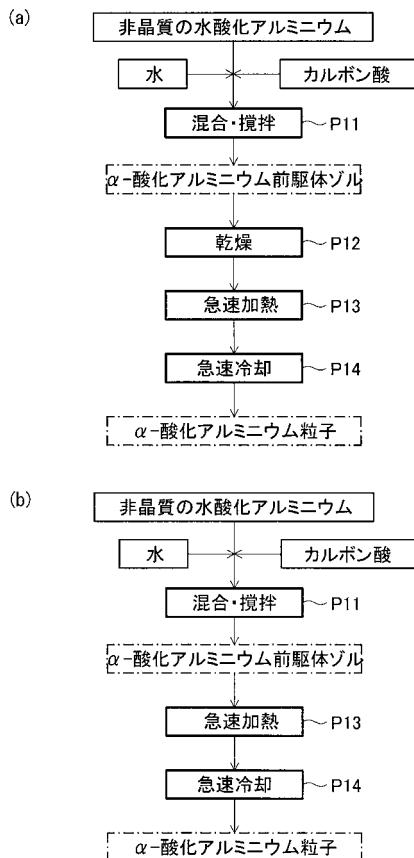
以上、本発明について好適な実施形態を挙げて説明したが、本発明は上記の実施形態に限定されるものではなく、以下に示すように、本発明の要旨を逸脱しない範囲において、種々の改良及び設計の変更が可能である。

【0070】

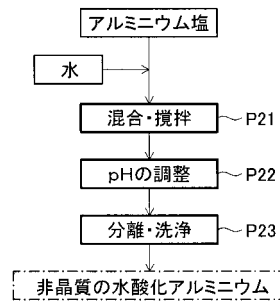
例えば、上記の実施形態では、急速加熱冷却装置1における冷却装置20として、水冷装置21mと、これにより冷却される冷却板22とを具備するものを例示した。これに限定されず、冷媒を循環させる冷却装置を使用し、そのケーシングに容器を直接当接させて冷却することもできる。

10

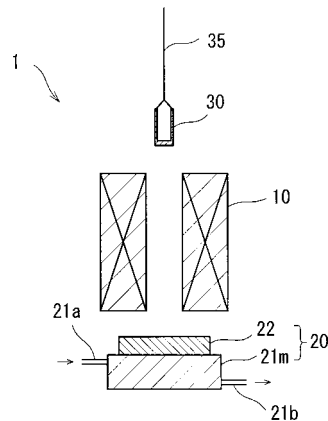
【図1】



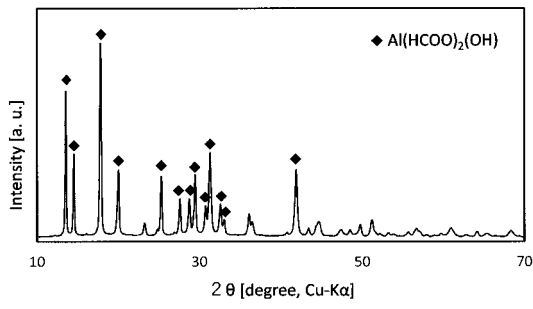
【図2】



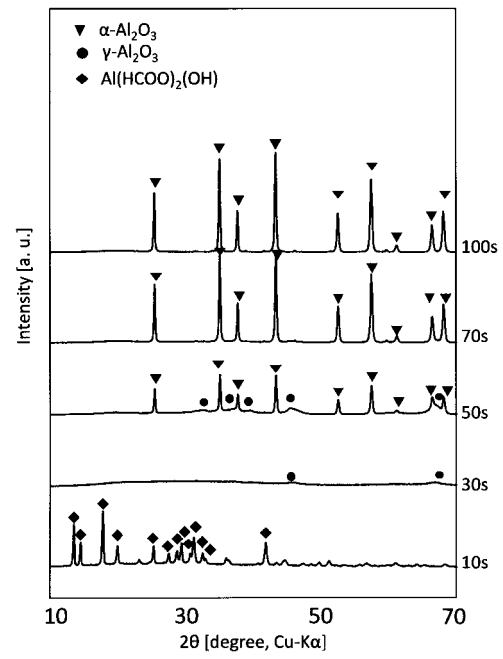
【図3】



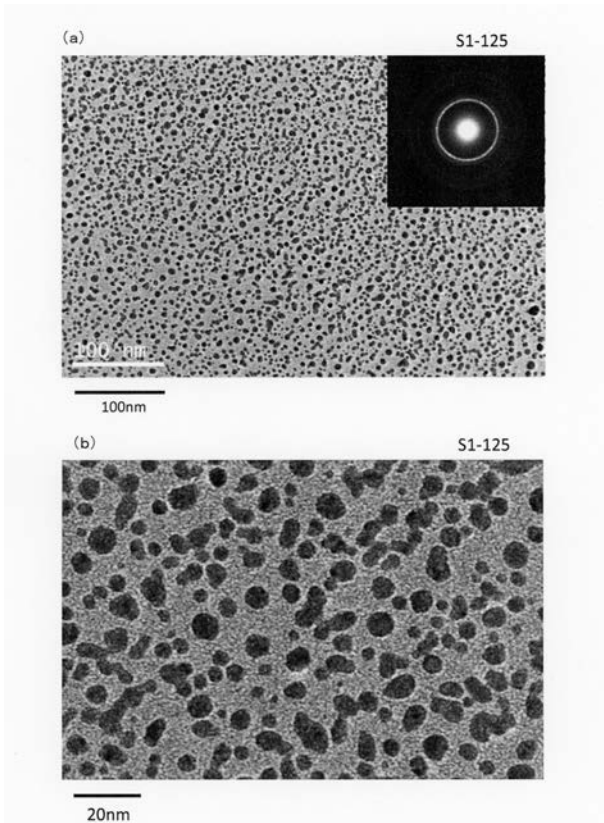
【 図 4 】



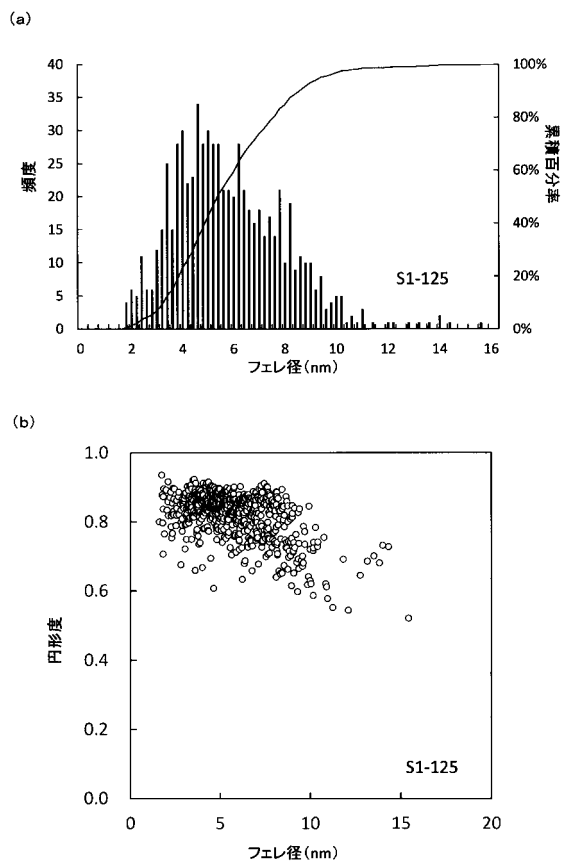
【 図 5 】



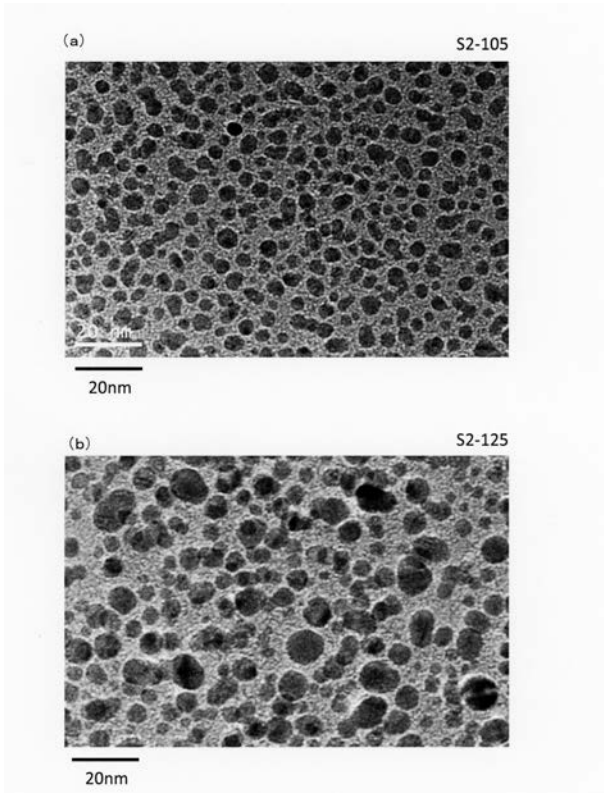
【 図 6 】



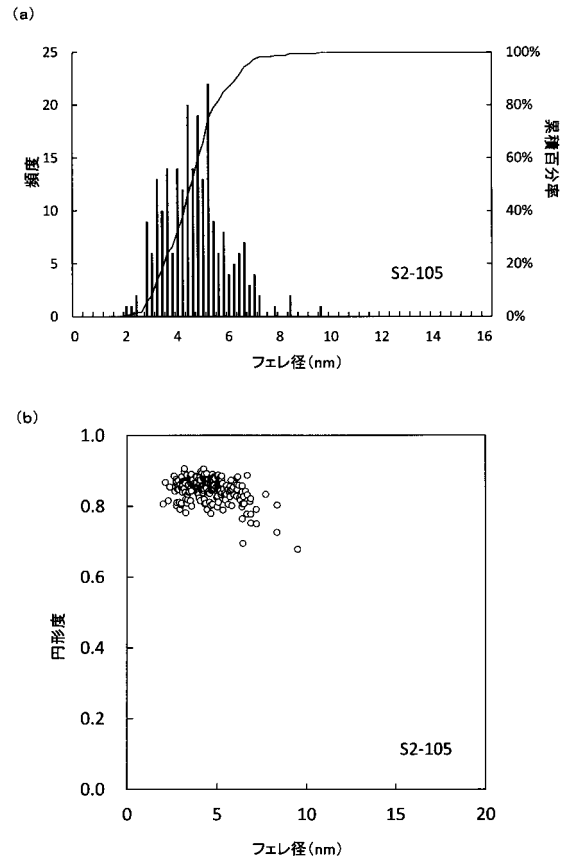
【 図 7 】



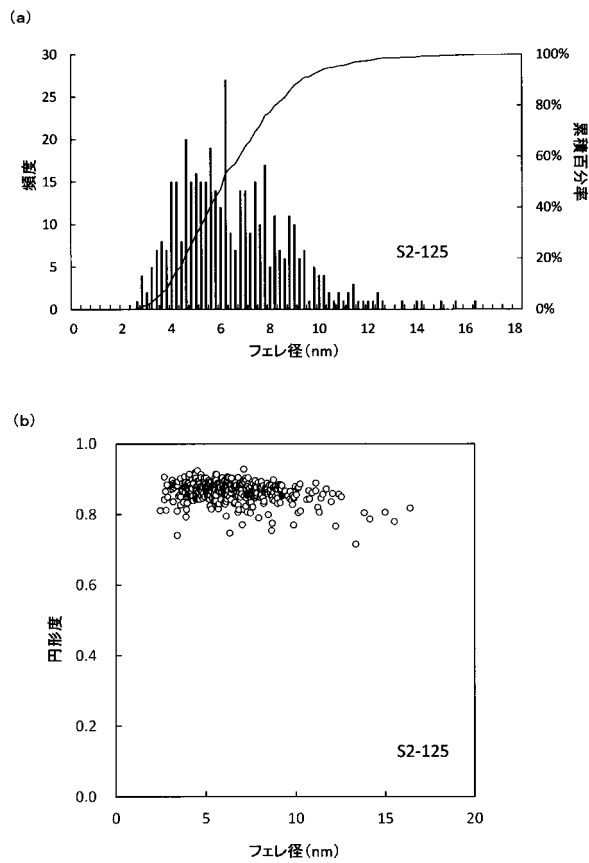
【 図 8 】



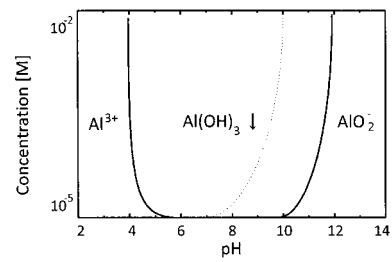
【 図 9 】



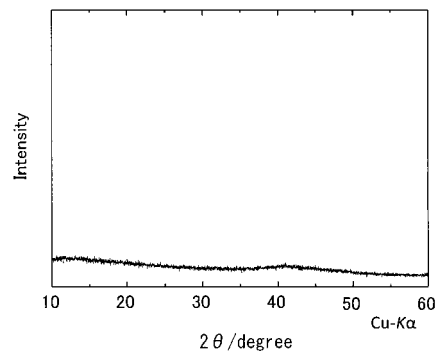
【 図 1 0 】



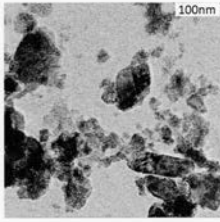
【 図 1 1 】



【 図 1 2 】



【 図 1 3 】



S. Mende et. al., "Mechanical production and stabilization of submicron particles in stirred media mills", *Powder Technology*, 2003, 132, p.64-73

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2018/030058
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. C01F7/44 (2006.01) i, B82Y30/00 (2011.01) i, B82Y40/00 (2011.01) i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. C01F7/44, B82Y30/00, B82Y40/00		
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		1971-2018
Registered utility model specifications of Japan		1996-2018
Published registered utility model applications of Japan		1994-2018
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 8-217419 A (RES DEV CORP OF JAPAN) 27 August 1996, paragraphs [0015], [0028], [0034] & US 5772754 A, column 3, lines 37-39, column 5, lines 40-54, column 6, lines 41-56 & EP 735001 A2	5 1-4, 6
X A	LI, Ji-Guang et al., "Synthesis and sintering behavior of a nanocrystalline α -alumina powder", Acta mater., 2000, vol. 48, pp. 3103-3112	5 1-4, 6
X A	RAJAEIYAN, A. et al., "Comparison of urea and citric acid complexing agents and annealing temperature effect on the structural properties of γ - and α -alumina nanoparticles synthesized by sol-gel method", Adv. Mater. Sci. Eng., 2013	5 1-4, 6
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 23 October 2018 (23.10.2018)		Date of mailing of the international search report 06 November 2018 (06.11.2018)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/030058

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	AL-MAMUN, Sharif Abdullah et al., "Tuning the size of aluminum oxide nanoparticles synthesized by laser ablation in water using physical and chemical approaches", J. Colloid Interface Sci., 2013, vol. 392, pp. 172-182	1-6
A	JP 2013-10652 A (GIFU UNIVERSITY) 17 January 2013, paragraphs [0043]-[0048] (Family: none)	1-6
A	JP 2014-40337 A (GIFU UNIVERSITY) 06 March 2014, paragraphs [0040]-[0043] (Family: none)	1-6

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 8 / 0 3 0 0 5 8									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C01F7/44(2006.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, B82Y40/00(2011.01)i											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C01F7/44, B82Y30/00, B82Y40/00											
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2018年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2018年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2018年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2018年	日本国実用新案登録公報	1996-2018年	日本国登録実用新案公報	1994-2018年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2018年										
日本国実用新案登録公報	1996-2018年										
日本国登録実用新案公報	1994-2018年										
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) JSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII)											
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 8-217419 A (新技術事業団) 1996.08.27, [0015], [0028], [0034] & US 5772754 A, 第3欄37-39行, 第5欄40-54行, 第6欄41-56 行 & EP 735001 A2	5 1-4, 6									
X A	LI. Ji Guang et al., Synthesis and sintering behavior of a nanocrystalline α -alumina powder, Acta mater., 2000, Vol. 48, P. 3103-3112	5 1-4, 6									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input 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、一般的な技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献									
国際調査を完了した日 23.10.2018		国際調査報告の発送日 06.11.2018									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 手島 理	4G 1146								
		電話番号 03-3581-1101 内線 3416									

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2018/030058
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	RAJAEIYAN, A. et al., Comparison of urea and citric acid complexing agents and annealing temperature effect on the structural properties of γ - and α -alumina nanoparticles synthesized by sol-gel method, Adv. Mater. Sci. Eng., 2013	5 1-4, 6
A	AL-MAMUN, Sharif Abdullah et al., Tuning the size of aluminum oxide nanoparticles synthesized by laser ablation in water using physical and chemical approaches, J. Colloid Interface Sci., 2013, Vol. 392, P. 172-182	1-6
A	JP 2013-10652 A (国立大学法人岐阜大学) 2013.01.17, [0043]-[0048] (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2014-40337 A (国立大学法人岐阜大学) 2014.03.06, [0040]-[0043] (ファミリーなし)	1-6

フロントページの続き

(81)指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT

Fターム(参考) 4G076 AA02 AB06 AB10 AB12 BA14 BA39 BC01 BD02 BD03 BH01
CA04 CA26 CA29 FA02

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。