

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2008年9月18日 (18.09.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/111611 A1

- (51) 国際特許分類:
C01F 11/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/054499
- (22) 国際出願日: 2008年3月12日 (12.03.2008)
- (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2007-063765 2007年3月13日 (13.03.2007) JP
特願2007-085119 2007年3月28日 (28.03.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 宇部マテリアルズ株式会社 (UBE MATERIAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒7558510 山口県宇部市大字小串1985番地 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 市村 洋二郎 (ICHIMURA, Yojiro) [JP/JP]; 〒7558510 山口県宇部市大字小串1985番地 宇部マテリアルズ株式会社内 Yamaguchi (JP). 渡邊 孝志 (WATANABE, Takashi) [JP/JP]; 〒7558510 山口県宇部市大字小串1985番地 宇部マテリアルズ株式会社内 Yamaguchi (JP). 岡田 文夫 (OKADA, Fumio) [JP/JP]; 〒7558510 山口県宇部市大字小串1985番地 宇部マテリアルズ株式会
- 社内 Yamaguchi (JP). 船橋 直希 (FUNABASHI, Naoki) [JP/JP]; 〒7558510 山口県宇部市大字小串1985番地 宇部マテリアルズ株式会社内 Yamaguchi (JP).
- (74) 代理人: 柳川 泰男 (YANAGAWA, Yasuo); 〒1600004 東京都新宿区四谷2-14 ミツヤ四谷ビル8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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: HIGHLY DISPERSIBLE FINE POWDER OF ALKALINE EARTH METAL CARBONATE AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 高分散性アルカリ土類金属炭酸塩微粉末及びその製造方法

(57) Abstract: A fine powder of an alkaline earth metal carbonate selected from the group consisting of strontium carbonate and barium carbonate. The powder is fine and highly dispersible in aqueous media. Also provided is a process for producing a highly dispersible fine powder of an alkaline earth metal carbonate which comprises: pulverizing, in an aqueous medium, particles of an alkaline earth metal carbonate selected from the group consisting of strontium carbonate and barium carbonate with the aid of ceramic beads having an average particle diameter of 10-1,000 μm in the presence of either a polycarboxylic acid having a polyoxyalkylene group as a side chain or an anhydride thereof; and then drying the particles.

(57) 要約: 微細で、かつ水性媒体への分散性が高い炭酸ストロンチウム及び炭酸バリウムからなる群より選ばれたアルカリ土類金属炭酸塩微粉末を提供する。炭酸ストロンチウム及び炭酸バリウムからなる群より選ばれるアルカリ土類金属炭酸塩の粉末を、水性媒体中にて平均粒子径が10~1000 μmのセラミック製ビーズを用いて、側鎖にポリオキシアルキレン基を有するポリカルボン酸もしくはその無水物からなるポリマーの存在下で粉砕し、次いで乾燥することからなる高分散性アルカリ土類金属炭酸塩微粉末の製造方法。



WO 2008/111611 A1

明 細 書

高分散性アルカリ土類金属炭酸塩微粉末及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、微細で、かつ水性媒体への分散性に優れた、炭酸ストロンチウム微粉末及び炭酸バリウム微粉末からなる群より選ばれる高分散性アルカリ土類金属炭酸塩微粉末及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 炭酸ストロンチウム粉末や炭酸バリウム粉末などのアルカリ土類金属炭酸塩粉末の用途の一つとして、チタン酸ストロンチウム粉末やチタン酸バリウム粉末などの誘電体セラミックス粉末の製造原料としての用途がある。誘電体セラミックス粉末は、積層セラミックコンデンサの誘電体セラミック層の構成材料として利用されている。

[0003] 電子機器の小型化に伴って、積層セラミックコンデンサにおいても小型化が求められている。積層セラミックコンデンサの小型化のためには、積層セラミックコンデンサの誘電体セラミック層の薄層化が必要となる。この誘電体セラミック層の薄層化のためには、微細で、かつ組成が均一な誘電体セラミックス粉末が不可欠である。

[0004] 微細で、かつ組成が均一なチタン酸ストロンチウム粉末やチタン酸バリウム粉末などの誘電体セラミックス粉末を製造するには、炭酸ストロンチウム粉末、炭酸バリウム粉末及び二酸化チタン粉末などの原料粉末が微細であることが必要となる。このため、微細な炭酸ストロンチウム粉末、炭酸バリウム粉末及び二酸化チタン粉末を製造するための方法が検討されており、次に述べるような方法が開示されている。

[0005] 特許文献1には、微細なアルカリ土類金属炭酸塩粉末の製造方法として、アルカリ土類金属の水酸化物溶液に、好ましくは特定のカルボン酸のアンモニウム塩及びアルキルアンモニウム塩を含む群から選択された結晶成長防止剤の存在下にて、二酸化炭素ガスを導入して、アルカリ土類金属炭酸塩粒子を生成させ、生成したアルカリ土類金属炭酸塩粒子に攪拌反応器(ホモジナイザー)を用いて、互いにかみ合う手段の剪断力及び摩擦力を高い相対速度で加えた後に、分離して、乾燥することからなる方法が開示されている。この特許文献1によれば、上記の方法を利用することに

よって、炭酸ストロンチウムの場合には、BET比表面積が $3\sim 50\text{m}^2/\text{g}$ の範囲にあって、粒子の少なくとも90%以上が $0.1\sim 1.0\mu\text{m}$ の範囲、有利には $0.2\sim 1.0\mu\text{m}$ の範囲の直径を有する微粉末が得られ、炭酸バリウムの場合には、BET比表面積が $3\sim 30\text{m}^2/\text{g}$ 、有利には $3\sim 20\text{m}^2/\text{g}$ 、特に $8\sim 15\text{m}^2/\text{g}$ の範囲にあって、粒子の少なくとも90%以上が $0.2\sim 0.7\mu\text{m}$ の範囲の直径を有する微粉末が得られるとされている。なお、特許文献1には、結晶成長防止剤の具体例として、クエン酸、リンゴ酸、アジピン酸、グルコン酸、グルカル酸、グルクロン酸、酒石酸及びマレイン酸のアンモニウム塩及びアルキルアンモニウム塩の記載がある。

[0006] 特許文献2には、微細な炭酸バリウム粉末を製造する方法として、炭酸バリウムスラリーと粒状媒体との混合物を、好ましくは多価アルコール、アスコルビン酸、ピロリン酸、カルボン酸及びカルボン酸塩から選ばれる粒子成長抑制剤の存在下にて粒状媒体が高速で流動する状態で流動処理する方法が開示されている。この特許文献2には、上記の方法を利用することによって、BET比表面積が $5\sim 50\text{m}^2/\text{g}$ 、レーザー回折法により求められる平均粒径が $0.01\sim 1.0\mu\text{m}$ の炭酸バリウム粉末が得られる旨の記載がある。なお、特許文献2には、粒子成長抑制剤として用いることができるカルボン酸及びカルボン酸塩の例として、クエン酸、カルボキシメチルセルロース、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、リンゴ酸、マレイン酸、酒石酸、アジピン酸、アクリル酸、ポリカルボン酸、ポリアクリル酸、及びこれらのナトリウム塩、アンモニウム塩の記載がある。

[0007] 一方、微細な二酸化チタン粉末の製造方法としては、特許文献3に硫酸チタニルを水とアルコールとの混合溶液に溶解した後、その溶液を加熱還流する方法が開示されている。この特許文献3によれば、この方法を利用することによって、平均粒子径で $5.5\sim 12.0\text{nm}$ のナノオーダーの二酸化チタン粉末が得られるとされている。

特許文献1:特表平11-514961号公報

特許文献2:特開2004-59372号公報

特許文献3:特開平11-1321号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0008] 上述のように、微細なチタン酸ストロンチウム粉末やチタン酸バリウム粉末などの誘電体セラミックス粉末を製造するためには、炭酸ストロンチウム粉末、炭酸バリウム粉末及び二酸化チタン粉末などの原料粉末が微細であることが必要となる。また、誘電体セラミックス粉末の工業的な生産工程においては、原料粉末を湿式混合法により混合するのが一般的である。このため、原料粉末は、工業的に実用性の高い分散方法を用いて水性媒体に一次粒子もしくはそれに近い微粒子として分散させることができることが好ましい。
- [0009] 二酸化チタン粉末については、上記のように、非常に微細な粉末を得る方法が知られている。しかし、特許文献1に記載されている方法で得られる炭酸ストロンチウム粉末や炭酸バリウム粉末は、二酸化チタン粉末と比べると粒子径がかなり大きい。
- [0010] 一方、特許文献2に記載されているように、炭酸バリウム粉末を水性媒体中にて粒状媒体を用いて粉砕処理することによって、微細な炭酸バリウム粒子を得ることは可能である。しかしながら、一般に無機物粉末は微細になる程、粒子間のファンデルワールス力が大きくなるため、凝集性が強くなり、水性媒体中にて得られた微細な粒子を一旦乾燥して粉末にすると、微細な微粒子として水性溶媒に再分散させることが難しくなることがある。
- [0011] 従って、本発明の目的は、従来の炭酸ストロンチウム粉末や炭酸バリウム粉末と比べてさらに微細で、かつ工業的に実用性の高い分散方法で一次粒子もしくはそれに近い微粒子として水性媒体に分散させることができる高分散性の炭酸ストロンチウム及び炭酸バリウム粉末の微粉末を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0012] 本発明者は、炭酸ストロンチウム及び炭酸バリウムからなる群より選ばれるアルカリ土類金属炭酸塩の粉末を、水性媒体中にて平均粒子径が10~1000 μ mのセラミック製ビーズを用いて、側鎖にポリオキシアルキレン基を有するポリカルボン酸もしくはその無水物からなるポリマーの存在下で粉砕することによって、一次粒子が微細で、かつ水性媒体の分散性に優れたアルカリ土類金属炭酸塩の微粉末が得られることを見出して、本発明を完成した。
- [0013] 従って、本発明は、炭酸ストロンチウム及び炭酸バリウムからなる群より選ばれるア

ルカリ土類金属炭酸塩の粉末を、水性媒体中にて、平均粒子径が10～1000 μm のセラミック製ビーズを用い、側鎖にポリオキシアルキレン基を有するポリカルボン酸もしくはその無水物からなるポリマーの存在下で粉碎し、次いで乾燥することからなる高分散性アルカリ土類金属炭酸塩微粉末の製造方法にある。

[0014] 上記本発明の製造方法の好ましい態様は、次の通りである。

(1)ポリマーが側鎖にポリオキシアルキレン基を有するポリカルボン酸無水物である。

(2)上記(1)のポリカルボン酸無水物が無水マレイン酸の重合体からなる。

(3)アルカリ土類金属炭酸塩粉末が炭酸ストロンチウム粉末であって、該炭酸ストロンチウム粉末が、液温が2～100°Cの範囲にあり、1～20質量%の量の水酸化ストロンチウムと、水酸化ストロンチウムに対して0.012～24質量%の量の有機酸もしくは有機酸塩とを含む水溶液もしくは懸濁液を攪拌しながら、該水溶液もしくは懸濁液に二酸化炭素ガスを、該水溶液もしくは懸濁液中の水酸化ストロンチウム1gに対して0.5～200mL/分の範囲の流量にて導入することにより、水酸化ストロンチウムを炭酸化させて炭酸ストロンチウム粒子を生成させることにより製造されたものである。

(4)アルカリ土類金属炭酸塩粉末が炭酸バリウム粉末であって、該炭酸バリウム粉末が、液温が5～15°Cの範囲にあり、3～20質量%の量の水酸化バリウムと、水酸化バリウムに対して3.5～12質量%の量のクエン酸とを含む水性懸濁液を攪拌しながら、該懸濁液に二酸化炭素ガスを、該懸濁液中の水酸化バリウム1gに対して0.5～20mL/分の範囲の流量にて導入することにより、水酸化バリウムを炭酸化させて炭酸バリウム粒子を生成させることにより製造されたものである。

[0015] 本発明はまた、側鎖にポリオキシアルキレン基を有するポリカルボン酸もしくはその無水物からなるポリマーが表面に付着している、一次粒子の投影面積円相当径の平均が30～90nmの範囲にあつて、該投影面積円相当径の変動係数が40%以内にある高分散性炭酸ストロンチウム微粉末にもある。

[0016] 上記本発明の高分散性炭酸ストロンチウム微粉末の好ましい態様は、次の通りである。

(1)投影面積円相当径の平均が40～80nmの範囲にある。

(2)投影面積円相当径の変動係数が35%以内にある。

(3)一次粒子のアスペクト比の平均が2以下である。

(4)動的光散乱法によって測定された体積基準の平均粒子径(測定対象の粉末0.2gを濃度0.2質量%のヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液20mLに投入し、次いで超音波ホモジナイザーにより出力17Wで6分間分散処理することにより調製した懸濁液に含まれる粒子の動的光散乱法によって測定された体積基準の粒度分布から求められる平均粒子径を意味する)が120nm以下である。

[0017] 本発明はさらに、側鎖にポリオキシアルキレン基を有するポリカルボン酸もしくはその無水物からなるポリマーが表面に付着している、BET比表面積が $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上で、一次粒子の投影面積円相当径の平均が5~50nmであり、該投影面積円相当径の変動係数が40%以内にある高分散性炭酸バリウム微粉末にもある。

[0018] 上記本発明の高分散性炭酸バリウム微粉末の好ましい態様は、次の通りである。

(1)BET比表面積が $30\sim 50\text{m}^2/\text{g}$ の範囲にある。

(2)一次粒子のアスペクト比の平均が2以下である。

(3)レーザー回折散乱法によって測定された体積基準の粒度分布(測定対象の粉末0.5gを濃度0.2質量%のヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液50mLに投入し、次いで超音波ホモジナイザーにより出力80Wで5分間分散処理することにより調製した懸濁液に含まれる粒子のレーザー回折散乱法により測定された体積基準の粒度分布を意味する)から求められる体積基準の平均粒子径が $0.5\mu\text{m}$ 以下であって、粒子径が $1\mu\text{m}$ 以上の粒子の含有率が10体積%以下である。

(4)炭酸バリウム微粉末が、測定対象の粉末0.5gを濃度0.2質量%のヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液50mLに投入し、次いで超音波ホモジナイザーにより出力80Wで5分間分散処理することにより調製した懸濁液とした場合に、その懸濁液の波長600nmにおける吸光度が1.00以下である。

発明の効果

[0019] 本発明の高分散性アルカリ土類金属炭酸塩微粉末の製造方法を利用することによって、微細で、かつ水性媒体への分散性の高いアルカリ土類金属炭酸塩微粉末を工業的に有利に製造することが可能となる。

また、本発明の製造方法を利用することによって得られた炭酸ストロンチウム微粉末

及び炭酸バリウム微粉末は、従来の炭酸ストロンチウム粉末及び炭酸バリウム粉末と比べて微細で、かつ工業的に実用性の高い分散方法を用いて、一次粒子もしくはそれに近い微粒子として水性媒体に分散させることができる。従って、本発明の炭酸ストロンチウム微粉末及び炭酸バリウム微粉末を、湿式混合法を用いて、他の無機物微粉末と混合することにより、容易に均一な粉末混合物を得ることができる。

発明を実施するための最良の形態

- [0020] 本発明の高分散性アルカリ土類金属炭酸塩微粉末の製造方法は、炭酸ストロンチウム及び炭酸バリウムからなる群より選ばれるアルカリ土類金属炭酸塩の粉末を、水性媒体中にて、平均粒子径が10～1000 μm のセラミック製ビーズを用い、側鎖にポリオキシアルキレン基を有するポリカルボン酸もしくはその無水物からなるポリマーの存在下で粉砕し、次いで乾燥することからなる。
- [0021] アルカリ土類金属炭酸塩粉末を、側鎖にポリオキシアルキレン基を有するポリカルボン酸もしくはその無水物からなるポリマーの存在下で粉砕することによって、該ポリマーが表面に付着したアルカリ土類金属炭酸塩の微粉末が生成する。側鎖にポリオキシアルキレン基を有するポリカルボン酸もしくはその無水物からなるポリマーは、側鎖のポリオキシアルキレン基が親水性であるため、該ポリマーが表面に付着したアルカリ土類金属炭酸塩微粉末は、水性媒体への分散性が向上する。アルカリ土類金属炭酸塩微粉末の表面に上記のポリマーが付着していることは、フーリエ変換赤外分光測定装置(FT-IR)を用いて、微粉末表面の赤外吸収スペクトルを測定することにより確認することができる。
- [0022] アルカリ土類金属炭酸塩粉末の粉砕に用いるアルカリ土類金属炭酸塩粉末の水性懸濁液は、アルカリ土類金属炭酸塩粉末が水性媒体に、全体量に対する固形分量として5～40質量%の範囲となる量にて分散されていることが好ましい。
- [0023] 側鎖にポリオキシアルキレン基を有するポリカルボン酸もしくはその無水物からなるポリマーは、側鎖にポリオキシアルキレン基を有するポリカルボン酸無水物であることが好ましい。ポリカルボン酸無水物は、無水マレイン酸の重合体からなることが好ましい。側鎖にポリオキシアルキレン基を有するポリカルボン酸無水物の例としては、日本油脂株式会社製のマリアリムAKM-0531、マリアリムAKM-1511-60、マリア

リムHKM-50A、マリアリムHKM-150Aを挙げることができる。

- [0024] 側鎖にポリオキシアルキレン基を有するポリカルボン酸もしくはその無水物からなるポリマーの添加量は、アルカリ土類金属炭酸塩水性懸濁液の固形分に対して0.5～20質量%、特に1～10質量%となる範囲であることが好ましい。
- [0025] セラミック製ビーズとしては、酸化ジルコニウムビーズや酸化アルミニウムビーズなどの通常の粉砕操作に用いられる公知のビーズを用いることができる。ビーズの平均粒子径は、30～500 μm の範囲にあることが特に好ましい。
- [0026] 粉砕装置には、通常の粒子の粉砕に用いられる公知のメディアミルを用いることができる。メディアミルを用いて炭酸ストロンチウム粒子を粉砕する際のビーズ攪拌羽根の周速は3～15m/分の範囲にあることが好ましく、5～9m/分の範囲にあることが特に好ましい。
- [0027] 粉砕時間は、アルカリ土類金属炭酸塩水性懸濁液のアルカリ土類金属炭酸塩濃度やセラミック製ビーズの平均粒子径などの要因により異なるが、ミル内の滞留時間で通常は1～200分、好ましくは10～100分である。側鎖にポリオキシアルキレン基を有するポリカルボン酸もしくはその無水物からなるポリマーは、粉砕の開始前、あるいは粉砕の途中でアルカリ土類金属炭酸塩水性懸濁液に添加することができる。
- [0028] 粉砕後のアルカリ土類金属炭酸塩水性懸濁液は、懸濁液の乾燥に通常用いられる装置を用いて乾燥することができるが、スプレードライヤあるいはドラムドライヤを用いて乾燥することが好ましい。
- [0029] アルカリ土類金属炭酸塩粉末は、例えば、アルカリ土類金属の水酸化物の水溶液もしくは懸濁液を攪拌しながら、該水溶液もしくは懸濁液に二酸化炭素ガスを導入することにより、アルカリ土類金属の水酸化物を炭酸化させてアルカリ土類金属炭酸塩粒子を生成させることにより製造することができる。生成したアルカリ土類金属炭酸塩粒子は、ろ過、デカンテーションあるいは遠心分離などの通常の方法により水性懸濁液から分離して、水などで洗浄した後、乾燥して粉末とすることができる。また、懸濁液を直接噴霧乾燥して粉末としてもよい。
- [0030] アルカリ土類金属炭酸塩粉末の粉砕に用いるアルカリ土類金属炭酸塩粉末の水性懸濁液は、アルカリ土類金属の水酸化物の水溶液もしくは懸濁液の炭酸化によつ

て得られたアルカリ土類金属炭酸塩粒子の懸濁液をそのまま、あるいは濃縮して用いてもよい。また、粉碎用のアルカリ土類金属炭酸塩粉末の水性懸濁液を、アルカリ土類金属炭酸塩粒子の懸濁液を一旦乾燥して、アルカリ土類金属炭酸塩粉末を得て、このアルカリ土類金属炭酸塩粉末を再度水性媒体に分散させて調製してもよい。

[0031] アルカリ土類金属炭酸塩粉末が炭酸ストロンチウム粉末である場合、該炭酸ストロンチウム粉末は、液温が2~100°Cの範囲にあり、1~20質量%の量の水酸化ストロンチウムと、水酸化ストロンチウムに対して0.012~24質量%(生成する炭酸ストロンチウムに対して0.01~20質量%)の量の有機酸もしくは有機酸塩とを含む水溶液もしくは懸濁液を攪拌しながら、該水溶液もしくは懸濁液に二酸化炭素ガスを、該水溶液もしくは懸濁液中の水酸化ストロンチウム1gに対して0.5~200mL/分の範囲の流量にて導入することにより、水酸化ストロンチウムを炭酸化させて炭酸ストロンチウム粒子を生成させることにより製造されたものであることが好ましい。

[0032] 水酸化ストロンチウムの水溶液もしくは懸濁液は、水酸化ストロンチウム濃度が水溶液もしくは懸濁液の全体量に対して2~10質量%の範囲にあることが特に好ましい。

[0033] 水酸化ストロンチウムの水溶液もしくは懸濁液に添加する有機酸及び有機酸塩は、生成する炭酸ストロンチウム粒子の結晶成長抑制剤として作用する。有機酸及び有機酸塩としては、カルボン酸、カルボン酸塩及びアスコルビン酸を用いることができる。カルボン酸の例としては、シュウ酸、コハク酸、マロン酸、クエン酸、リンゴ酸、アジピン酸、グルコン酸、グルカル酸、グルクロン酸、酒石酸及びマレイン酸を挙げることができる。カルボン酸塩の例としては、それらカルボン酸のマグネシウム塩、カルシウム塩、ストロンチウム塩、バリウム塩を挙げることができる。有機酸及び有機酸塩は、カルボン酸又はアスコルビン酸であることが好ましく、特にクエン酸が好ましい。有機酸及び有機酸塩の添加量は、水酸化ストロンチウムに対して0.012~2.4質量%(生成する炭酸ストロンチウムに対して0.01~2質量%)の範囲となる量であることが特に好ましい。

[0034] 水酸化ストロンチウムの水溶液もしくは懸濁液に導入する二酸化炭素ガスの流量は、水溶液もしくは懸濁液中の水酸化ストロンチウム1gに対して、0.5~100mL/分の範囲となる流量であることが好ましい。二酸化炭素ガスは、単独で水酸化ストロンチ

ウムの水溶液もしくは懸濁液に導入してもよいし、窒素、アルゴン、酸素及び空気などの水酸化ストロンチウムに対して不活性なガスとの混合ガスとして水酸化ストロンチウムの水溶液もしくは懸濁液に導入してもよい。水酸化ストロンチウムの炭酸化の終点は、水酸化ストロンチウムの水溶液もしくは懸濁液のpHが7以下となった時点とすることができる。

[0035] 水酸化ストロンチウムを炭酸化させる際の水酸化ストロンチウムの水溶液もしくは懸濁液の液温は、5～100℃の範囲にあることが好ましく、5～50℃の範囲が特に好ましい。

[0036] 上記のようにして得られる炭酸ストロンチウムの一次粒子の形状は、立方体状、球状、もしくは針状である。炭酸ストロンチウムの一次粒子のサイズは、投影面積円相当径の平均として90nmよりも大きくてもよい。

[0037] アルカリ土類金属炭酸塩粉末が炭酸バリウム粉末である場合、該炭酸バリウム粉末は、液温が5～15℃の範囲にあり、3～20質量%の量の水酸化バリウムと、水酸化バリウムに対して3.5～12質量% (生成する炭酸バリウムに対して3～10質量%)の量のクエン酸とを含む水性懸濁液を攪拌しながら、該懸濁液に二酸化炭素ガスを、該懸濁液中の水酸化バリウム1gに対して0.5～20mL/分の範囲の流量にて導入することにより、水酸化バリウムを炭酸化させて炭酸バリウム粒子を生成させることにより製造されたものであることが好ましい。

[0038] 水酸化バリウム懸濁液の水酸化バリウム濃度は、3～10質量%の範囲にあることが好ましい。水酸化バリウム懸濁液に添加するクエン酸の量は、水酸化バリウムに対して3.5～8質量% (生成する炭酸バリウムに対して3～7質量%)の範囲にあることがより好ましい。

[0039] 水酸化バリウム懸濁液に導入する二酸化炭素ガスの流量は、懸濁液中の水酸化バリウム1gに対して0.5～10mL/分の範囲となる流量であることが好ましい。二酸化炭素ガスは、単独で水酸化バリウム懸濁液に導入してもよいし、窒素、アルゴン、酸素及び空気などの水酸化バリウムに対して不活性なガスとの混合ガスとして水酸化バリウム懸濁液に導入してもよい。水酸化バリウムの炭酸化の終点は、懸濁液のpHが7以下となった時点とすることができる。

- [0040] 上記のようにして得られる炭酸バリウム粉末は、BET比表面積が一般に $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上の粉末である。
- [0041] 上記の方法によって得られる本発明の高分散性炭酸ストロンチウム微粉末は、通常は側鎖にポリオキシアルキレン基を有するポリカルボン酸もしくはその無水物からなるポリマーが表面に付着していて、一次粒子の投影面積円相当径の平均が $30\sim 90\text{nm}$ の範囲にあって、その投影面積円相当径の平均に対する変動係数が40%以内にある微粉末である。本発明において、投影面積円相当径（ヘイウッド径ともいう）は、粒子の投影面積と同じ面積を持つ円の直径を意味する。一次粒子の投影面積円相当径は、電子顕微鏡写真の画像解析、すなわち電子顕微鏡写真に写された個々の一次粒子毎に投影面積を求めて、その投影面積と同じ面積を持つ円の直径を算出することにより求めることができる。変動係数は、投影面積円相当径の標準偏差を投影面積円相当径の平均値で割った値の百分率を意味する。
- [0042] 高分散性炭酸ストロンチウム微粉末は、一次粒子の投影面積円相当径の平均が $40\sim 80\text{nm}$ の範囲にあることが好ましい。一次粒子の投影面積円相当径の平均に対する変動係数は、35%以内にあることが好ましい。
- [0043] 本発明の炭酸ストロンチウム微粉末は、一次粒子が立方体状もしくは球状又はこれらに近い形状であることが好ましい。一次粒子のアスペクト比（長径／短径）の平均は、2以下であることが好ましい。アスペクト比は、粒子の外郭に接するように、かつその面積が最も小さくなるように描いた直角四角形の長辺と短辺との比を意味する。
- [0044] 本発明の炭酸ストロンチウム微粉末は、従来の炭酸ストロンチウム粉末と比べて、一次粒子が微細で、かつ粒子サイズが揃ったものである。さらに本発明の炭酸ストロンチウム微粉末は、超音波分散などの工業的に実用性の高い分散方法を用いて、一次粒子もしくはそれに近い微粒子として水性媒体に分散させることができる。具体的には、本発明の炭酸ストロンチウム微粉末は、動的光散乱法によって測定された体積基準の平均粒子径（測定対象の粉末 0.2g を濃度 0.2% のヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液 20mL に投入し、次いで超音波ホモジナイザーにより出力 17W で6分間分散処理することにより調製した懸濁液に含まれる粒子の動的光散乱法によって求められる体積基準の粒度分布から求められる平均粒子径を意味する）が、通常

は120nm以下、好ましくは100nm以下と極めて小さい。体積基準の平均粒子径は、通常は、一次粒子の投影面積円相当径の平均の1～4倍の範囲、特に1～3倍の範囲にある。

[0045] 上記の方法によって得られる本発明の高分散性炭酸バリウム微粉末は、通常は側鎖にポリオキシアルキレン基を有するポリカルボン酸もしくはその無水物からなるポリマーが表面に付着していて、BET比表面積が $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上で、一次粒子の投影面積円相当径の平均が5～50nmであり、該投影面積円相当径の変動係数が40%以内にある微粉末である。

[0046] 高分散性炭酸バリウム微粉末は、一次粒子の投影面積円相当径の平均が5～30nmの範囲にあることが好ましく、5～25nmの範囲にあることが特に好ましい。一次粒子の投影面積円相当径の平均に対する変動係数は、35%以内にあることが好ましい。BET比表面積は、 $30\sim 50\text{m}^2/\text{g}$ の範囲にあることが好ましい。

[0047] 本発明の高分散性炭酸バリウム微粉末は、一次粒子が立方体状もしくは球状又はこれらに近い形状であることが好ましい。一次粒子のアスペクト比(長径/短径)の平均は、2以下であることが好ましい。

[0048] 本発明の高分散性炭酸バリウム微粉末は、従来の炭酸バリウム粉末と比べて、一次粒子が微細で、かつ粒子サイズが揃ったものである。このため、本発明の高分散性炭酸バリウム微粉末を、超音波分散などの工業的に実用性の高い分散方法を用いて水性媒体に分散させると、炭酸バリウムが一次粒子もしくはそれに近い微粒子として分散した炭酸バリウム懸濁液を得ることができる。例えば、本発明の高分散性炭酸バリウム微粉末0.5gを濃度0.2質量%のヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液50mLに投入し、次いで超音波ホモジナイザーにより出力80Wで5分間分散処理することにより調製した懸濁液は、レーザー回折散乱法によって測定された体積基準の粒度分布から求められる体積基準の平均粒子径が、通常は $0.5\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.3\mu\text{m}$ 以下で、粒子径が $1\mu\text{m}$ 以上の粒子の含有率が、通常は10体積%以下、好ましくは5体積%以下であり、凝集粒子が少ない。このため、その炭酸バリウム懸濁液は、波長600nmにおける吸光度が1.00以下、特に0.10～0.90の範囲と小さい値を示す。なお、上記の方法により求められる体積基準の平均粒子径は、一次粒子の投

影面積円相当径の平均の1～20倍の範囲にあることが好ましく、1～10倍の範囲にあることが特に好ましい。

[0049] 本発明の高分散性炭酸ストロンチウム微粉末及び高分散性炭酸バリウム微粉末は、微細で、かつ水性媒体への分散性が高いため、湿式混合法などの通常の方法を用いて、二酸化チタンなどの他の無機物粉末と均一に混合することができる。従って、本発明の高分散性炭酸ストロンチウム微粉末及び高分散性炭酸バリウム微粉末は、微細で、かつ組成が均一なことが要求されるチタン酸ストロンチウム粉末やチタン酸バリウム粉末などの誘電体セラミックス粉末の原料粉末として有利に使用することができる。

実施例

[0050] [実施例1] 高分散性炭酸ストロンチウム微粉末の製造

内容積5Lのテフロン製反応容器に、イオン交換水4200gと水酸化ストロンチウム・八水和物(カルシウム含有量:0.001質量%以下、バリウム含有量0.001質量%以下、硫黄含有量:0.001質量%以下)500gを投入して、水酸化ストロンチウム濃度4.87質量%の水酸化ストロンチウム懸濁液を調製した。該水酸化ストロンチウム懸濁液にクエン酸・一水和物1.3gを添加して温度20°Cにて攪拌機で10分間攪拌して溶解した後、攪拌しながら二酸化炭素ガスを5L/分(懸濁液中の水酸化ストロンチウム1gに対して約22mL/分)となる流量にて導入して、水酸化ストロンチウムを炭酸化させて炭酸ストロンチウム粒子を生成させた。炭酸化中は、懸濁液のpHの測定を行ない、懸濁液のpHが7を下回った時点で二酸化炭素ガスの導入を停止した。

[0051] 得られた炭酸ストロンチウム懸濁液の固形分濃度を13質量%に調整した後、該炭酸ストロンチウム懸濁液をメディアミル(型式:AMC12.5、有効容量:9.0L、アシザワ・ファインテック(株)製)に投入し、平均粒子径300 μ mの酸化ジルコニウム製ビーズを用いて、ビーズ充填量80体積%、周速7m/秒、滞留時間60分の条件にて、炭酸ストロンチウム粒子を粉砕した。粉砕開始後、滞留時間30分間経過後に、炭酸ストロンチウム懸濁液に側鎖にポリオキシアルキレン基を有するポリカルボン酸無水物からなるポリマー分散剤(マリアムAKM-1511-60、日本油脂株式会社製)を固形分に対して8質量%となる量にて添加した。

[0052] 粉砕処理後の炭酸ストロンチウム懸濁液を、スプレードライヤを用いて乾燥して炭酸ストロンチウム微粉末を得た。得られた炭酸ストロンチウム微粉末のBET比表面積は $16.0\text{m}^2/\text{g}$ であった。得られた炭酸ストロンチウム微粉末の粒子形状を電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM、(株)日立ハイテクノロジーズ製S-4800)により観察したところ、微細な粒状であることが確認された。FE-SEM写真から画像解析ソフトウェア((株)マウンテック製、MacView ver3.5)を用いて、一次粒子の投影面積円相当径とアスペクト比を測定した結果、投影面積円相当径の平均は47nmであり、その投影面積円相当径の平均に対する変動係数は23%であり、そしてアスペクト比の平均は1.25であった。また、得られた炭酸ストロンチウム微粉末の表面をフーリエ変換赤外分光測定装置(FT-IR)を用いて1回反射ATR法(ダイヤモンド 45° 、分解能 4cm^{-1})にて分析した。その結果、側鎖にポリオキシアルキレン基を有するポリカルボン酸無水物からなるポリマー分散剤に起因する赤外吸収ピークが検出され、炭酸ストロンチウム微粉末の表面にポリマー分散剤が付着していることが確認された。

[0053] 得られた炭酸ストロンチウム微粉末の動的散乱光散乱法による体積基準の平均粒子径を下記の方法により測定した。その結果、体積基準の平均粒子径は92nmであり、一次粒子の投影面積円相当径の平均(47nm)の約2倍であった。この結果から、炭酸ストロンチウム微粉末は、懸濁液中に一次粒子に近い微粒子として分散していることが確認された。

[0054] [動的散乱光散乱法による体積基準の平均粒子径の測定方法]

炭酸ストロンチウム微粉末0.2gと濃度0.2質量%のヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液20mLとを、容量30mLのガラス製ビーカーに投入し、超音波ホモジナイザー(BRANDSON SONIFIER MODEL S-150D、最大出力:75W、日本エマソン株式会社製)を使用して、表示出力が17Wとなる条件で6分間分散処理を行なって炭酸ストロンチウム懸濁液を調製する。次いで該炭酸ストロンチウム懸濁液に含まれる炭酸ストロンチウム粒子の体積基準の粒度分布を、動的散乱光散乱法粒度分布計(Nanotrak150、日機装(株)製)を用いて、測定時間1分にて5回連続測定を行ない、その平均粒度分布から体積基準の平均粒子径を求める。

[0055] [実施例2] 高分散性炭酸バリウム微粉末の製造

冷却装置付き反応容器に、純水3000gを投入し、水温を10°Cに調節した後、純水にクエン酸・一水和物13.9gと、水酸化バリウム・八水和物404.8gとを加えて混合して、水酸化バリウム濃度6.4質量%、クエン酸濃度0.37質量%の水酸化バリウム懸濁液を調製した。

この水酸化バリウム懸濁液の液温を10°Cにした後、ポリテトラフルオロエチレン製攪拌翼にて400rpmの回転速度で攪拌しながら、懸濁液に二酸化炭素ガスを0.5L/分(水酸化バリウム1gに対して2.3mL/分)の流量にて、懸濁液のpHが7.0になるまで導入して、水酸化バリウムを炭酸化させて、炭酸バリウム粒子の懸濁液を製造した。なお、二酸化炭素ガス導入中は、懸濁液の液温は10°Cに調節した。得られた炭酸バリウム粒子の懸濁液の一部を取り出して、ろ過し、水洗した後、乾燥した。得られた炭酸バリウム微粉末のBET比表面積は、 $53.3\text{m}^2/\text{g}$ であった。また、得られた炭酸バリウム微粉末をFE-SEMを用いて観察したところ、炭酸バリウム微粉末の粒子形状は針状であることが確認された。

[0056] 得られた炭酸バリウム懸濁液を、メディアミルに投入し、直径 $300\mu\text{m}$ の酸化ジルコニウム製ビーズを用いて、ビーズ充填量80体積%、ローター周速7.0m/秒の条件にて、炭酸バリウム粒子を粉砕した。滞留時間が30分を経過した時点で、側鎖にポリオキシアルキレン基を有するポリカルボン酸無水物からなるポリマー分散剤(日本油脂(株)製、マリアリムAKM-1511-60)を懸濁液中の固形分に対して8質量%となる量にて添加して、さらに同じ条件で滞留時間が60分間となるまで粉砕処理した。

[0057] 粉砕処理終了後の炭酸バリウム懸濁液を、ドラムドライヤにて乾燥して、炭酸バリウム微粉末を得た。得られた炭酸バリウム微粉末の表面をフーリエ変換赤外分光測定装置(FT-IR)を用いて1回反射ATR法(ダイヤモンド 45° 、分解能 4cm^{-1})にて分析した。その結果、側鎖にポリオキシアルキレン基を有するポリカルボン酸無水物からなるポリマー分散剤に起因する赤外吸収ピークが検出され、炭酸バリウム微粉末の表面に、側鎖にポリオキシアルキレン基を有するポリカルボン酸無水物からなるポリマー分散剤が付着していることが確認された。

[0058] 得られた炭酸バリウム微粉末をFE-SEMを用いて観察した。その結果、炭酸バリ

ウム微粉末の粒子形状は粒状であることが確認された。FE-SEM写真から画像解析ソフトウェアを用いて、一次粒子の投影面積円相当径とアスペクト比を測定した結果、投影面積円相当径の平均は30nmであり、その投影面積円相当径の平均に対する変動係数は20.5%であり、そしてアスペクト比の平均は1.31であった。また、得られた炭酸バリウム粉末のBET比表面積は $39.3\text{m}^2/\text{g}$ であった。

[0059] 上記の炭酸バリウム微粉末0.5gと濃度0.2質量%のヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液50mLとを、容量100mLのガラス製ビーカーに投入し、超音波ホモジナイザー(USS-300T、定格出力:300W、直径26mmチップ使用、(株)日本精機製作所製)に出力80W(電流値:300 μ A)で5分間分散処理を行なって炭酸バリウム懸濁液を調製した。そして、該懸濁液に含まれる炭酸バリウム粒子の体積基準の粒度分布と吸光度とを測定した。その結果、体積基準の粒度分布から求めた平均粒子径は0.14 μ m、粒子径が1 μ m以上の粒子の含有率は3.7体積%であり、吸光度は0.80であった。この結果から、該懸濁液には、微細な炭酸バリウム微粒子が均一に分散していることが確認された。

[0060] [粒度分布の測定方法]

炭酸バリウム懸濁液を、レーザー回折散乱式粒度分布測定装置[日機装(株)製、マイクロトラック粒度分布測定装置9320HRA(X-100)]に投入し、体積基準の粒度分布を測定する。

[0061] [吸光度の測定方法]

炭酸バリウム懸濁液と濃度0.2質量%のヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液とを、それぞれ開口径1 \times 1cmの石英製吸光度測定用角柱セルに投入して、分光光度計((株)日立ハイテクノロジーズ製、分光光度計U-2800)を用いて波長600nmの吸光度を測定し、炭酸バリウム懸濁液の吸光度から濃度0.2質量%のヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液の吸光度を引いた値を求める。

[0062] [比較例1]

側鎖にポリオキシアルキレン基を有するポリカルボン酸無水物からなるポリマー分散剤の代わりに、ポリカルボン酸アンモニウム分散剤(サンノプコ(株)製、SNディスパーサント5468)を懸濁液の固形分に対して8質量%となるように添加する以外は、

実施例2と同様にして炭酸バリウム微粉末を製造した。

- [0063] 得られた炭酸バリウム微粉末の表面を実施例2と同様にFT-IRを用いて1回反射ATR法にて分析した。その結果、ポリカルボン酸アンモニウム分散剤に起因する赤外吸収ピークが検出され、炭酸バリウム微粉末の表面に、ポリカルボン酸アンモニウム分散剤が付着していることが確認された。
- [0064] 得られた炭酸バリウム微粉末をFE-SEMを用いて観察した。その結果、炭酸バリウム微粉末の粒子形状は粒状であることが確認された。FE-SEM写真から画像解析ソフトウェアを用いて、一次粒子の投影面積円相当径とアスペクト比を測定した結果、投影面積円相当径の平均は30nmであり、その投影面積円相当径の平均に対する変動係数は22.0%であり、そしてアスペクト比の平均は1.31であった。また、得られた炭酸バリウム微粉末のBET比表面積は $80.0\text{m}^2/\text{g}$ であった。
- [0065] 上記の炭酸バリウム微粉末0.5gと濃度0.2質量%のヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液50mLとを、容量100mLのガラス製ビーカーに投入し、実施例2と同様に分散処理を行なって炭酸バリウム懸濁液を調製した。そして、該懸濁液に含まれる炭酸バリウム粒子の体積基準の粒度分布と吸光度とを実施例2と同様に測定した。その結果、体積基準の粒度分布から求めた平均粒子径は $9.87\mu\text{m}$ 、粒子径が $1\mu\text{m}$ 以上の粒子の含有率は100体積%であり、吸光度は1.70であった。この結果から、該懸濁液には、炭酸バリウム微粒子が大きな凝集体を形成して分散していることが確認された。

請求の範囲

- [1] 炭酸ストロンチウム及び炭酸バリウムからなる群より選ばれるアルカリ土類金属炭酸塩の粉末を、水性媒体中にて、平均粒子径が10～1000 μm のセラミック製ビーズを用い、側鎖にポリオキシアルキレン基を有するポリカルボン酸もしくはその無水物からなるポリマーの存在下で粉砕し、次いで乾燥することからなる高分散性アルカリ土類金属炭酸塩微粉末の製造方法。
- [2] ポリマーが側鎖にポリオキシアルキレン基を有するポリカルボン酸無水物である請求項1に記載の製造方法。
- [3] ポリカルボン酸無水物が無水マレイン酸の重合体からなる請求項2に記載の製造方法。
- [4] アルカリ土類金属炭酸塩粉末が炭酸ストロンチウム粉末であって、該炭酸ストロンチウム粉末が、液温が2～100°Cの範囲にあり、1～20質量%の量の水酸化ストロンチウムと、水酸化ストロンチウムに対して0.012～24質量%の量の有機酸もしくは有機酸塩とを含む水溶液もしくは懸濁液を攪拌しながら、該水溶液もしくは懸濁液に二酸化炭素ガスを、該水溶液もしくは懸濁液中の水酸化ストロンチウム1gに対して0.5～200mL/分の範囲の流量にて導入することにより、水酸化ストロンチウムを炭酸化させて炭酸ストロンチウム粒子を生成させることにより製造されたものである請求項1に記載の製造方法。
- [5] アルカリ土類金属炭酸塩粉末が炭酸バリウム粉末であって、該炭酸バリウム粉末が、液温が5～15°Cの範囲にあり、3～20質量%の量の水酸化バリウムと、水酸化バリウムに対して3.5～12質量%の量のクエン酸とを含む水性懸濁液を攪拌しながら、該懸濁液に二酸化炭素ガスを、該懸濁液中の水酸化バリウム1gに対して0.5～20 mL/分の範囲の流量にて導入することにより、水酸化バリウムを炭酸化させて炭酸バリウム粒子を生成させることにより製造されたものである請求項1に記載の製造方法。
- [6] 側鎖にポリオキシアルキレン基を有するポリカルボン酸もしくはその無水物からなるポリマーが表面に付着している、一次粒子の投影面積円相当径の平均が30～90nmの範囲にあつて、該投影面積円相当径の変動係数が40%以内にある高分散性炭

酸ストロンチウム微粉末。

- [7] 投影面積円相当径の平均が40～80nmの範囲にある請求項6に記載の炭酸ストロンチウム微粉末。
- [8] 投影面積円相当径の変動係数が35%以内にある請求項6に記載の炭酸ストロンチウム微粉末。
- [9] 一次粒子のアスペクト比の平均が2以下である請求項6に記載の炭酸ストロンチウム微粉末。
- [10] 炭酸ストロンチウム微粉末が、測定対象の粉末0.2gを濃度0.2質量%のヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液20mLに投入し、次いで超音波ホモジナイザーにより出力17Wで6分間分散処理することにより調製した懸濁液に含まれる粒子の動的光散乱法によって測定された体積基準の粒度分布から求められる体積基準の平均粒子径が120nm以下である請求項6に記載の炭酸ストロンチウム微粉末。
- [11] 側鎖にポリオキシアルキレン基を有するポリカルボン酸もしくはその無水物からなるポリマーが表面に付着している、BET比表面積が $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上で、一次粒子の投影面積円相当径の平均が5～50nmであり、該投影面積円相当径の変動係数が40%以内にある高分散性炭酸バリウム微粉末。
- [12] BET比表面積が $30\sim 50\text{m}^2/\text{g}$ の範囲にある請求項11に記載の炭酸バリウム微粉末。
- [13] 一次粒子のアスペクト比の平均が2以下である請求項11に記載の炭酸バリウム微粉末。
- [14] 炭酸バリウム微粉末が、測定対象の粉末0.5gを濃度0.2質量%のヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液50mLに投入し、次いで超音波ホモジナイザーにより出力80Wで5分間分散処理することにより調製した懸濁液に含まれる粒子のレーザー回折散乱法により測定された体積基準の粒度分布から求められる体積基準の平均粒子径が $0.5\mu\text{m}$ 以下であって、粒子径が $1\mu\text{m}$ 以上の粒子の含有率が10体積%以下である請求項11に記載の炭酸バリウム微粉末。
- [15] 炭酸バリウム微粉末が、測定対象の粉末0.5gを濃度0.2質量%のヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液50mLに投入し、次いで超音波ホモジナイザーにより出力80Wで

5分間分散処理することにより調製した懸濁液とした場合に、その懸濁液の波長600 nmにおける吸光度が1.00以下である請求項11に記載の炭酸バリウム微粉末。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/054499

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C01F11/18 (2006.01) 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)
C01F11/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus (JDreamII), JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2006-124198 A (Ube Material Industries, Ltd.), 18 May, 2006 (18.05.06), Claims (Family: none)	6-10 1-5, 11-15
Y A	JP 2002-179409 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 26 June, 2002 (26.06.02), Claims; Par. Nos. [0010], [0011] (Family: none)	6-10 1-5, 11-15
A	JP 2000-185914 A (Dowa Mining Co., Ltd.), 04 July, 2000 (04.07.00), Claims (Family: none)	1-15

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 01 April, 2008 (01.04.08)	Date of mailing of the international search report 15 April, 2008 (15.04.08)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/054499

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-103617 A (The Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.), 11 April, 2000 (11.04.00), Claims (Family: none)	1-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C01F11/18(2006.01)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. C01F11/18											
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>1971-2008年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2008年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2008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	1971-2008年	日本国実用新案登録公報	1996-2008年	日本国登録実用新案公報	1994-2008年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2008年										
日本国実用新案登録公報	1996-2008年										
日本国登録実用新案公報	1994-2008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(JDreamII), JST7580(JDreamII)											
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 請求の範囲の番号									
Y A	JP 2006-124198 A (宇部マテリアルズ株式会社) 2006.05.18, 特許 請求の範囲 (ファミリーなし)	6-10 1-5, 11-15									
Y A	JP 2002-179409 A (電気化学工業株式会社) 2002.06.26, 特許請求 の範囲、【0010】、【0011】 (ファミリーなし)	6-10 1-5, 11-15									
A	JP 2000-185914 A (同和鉱業株式会社) 2000.07.04, 特許請求の範 囲 (ファミリーなし)	1-15									
<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 01.04.2008		国際調査報告の発送日 15.04.2008									
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) 岡本 恵介	4G 3945								
		電話番号 03-3581-1101	内線 3416								

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 請求の範囲の番号
A	JP 2000-103617 A (日本化学工業株式会社) 2000.04.11, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-15