

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号
特表2017-517472
(P2017-517472A)

(43) 公表日 平成29年6月29日(2017.6.29)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO1B 25/36 (2006.01)	CO1B 25/36 Z	4D063
BO2C 17/04 (2006.01)	BO2C 17/04 B	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2016-570021 (P2016-570021)	(71) 出願人 397068274 コーニング インコーポレイテッド アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148 31 コーニング リヴァーフロント プ ラザ 1
(86) (22) 出願日 平成27年5月28日 (2015. 5. 28)	
(85) 翻訳文提出日 平成29年1月30日 (2017. 1. 30)	
(86) 国際出願番号 PCT/US2015/032900	
(87) 国際公開番号 W02015/184102	
(87) 国際公開日 平成27年12月3日 (2015. 12. 3)	(74) 代理人 100073184 弁理士 柳田 征史
(31) 優先権主張番号 62/005, 367	(74) 代理人 100090468 弁理士 佐久間 剛
(32) 優先日 平成26年5月30日 (2014. 5. 30)	(72) 発明者 ヒル, キンバリー エリン アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148 58 リンドリー ストゥエル ロード 9023
(33) 優先権主張国 米国 (US)	

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メタリン酸アルミニウムのボールミル粉砕方法

(57) 【要約】

メタリン酸アルミニウム (ALMP) 微粒子製品の調製方法は：ボールミルの粉砕チャンバに摩砕媒体を装填するステップ；及び上記粉砕チャンバにALMP原料を詰め込むステップを含む。摩砕媒体によって、粒径低下指数0.25～0.5で、ALMP原料をALMP粒子へと粉砕する。粉砕が実施されている期間中の複数の時間ステップにおいて、ALMP粒子の微小画分を粉砕チャンバから取り出し、その一方でALMP粒子の粗大画分を、更なる粉砕のために粉砕チャンバ内に残す。粉砕チャンバから取り出された前記ALMP粒子から、100μm～700μmの中央粒径を有する粒径分布のALMP微粒子製品を調製する。

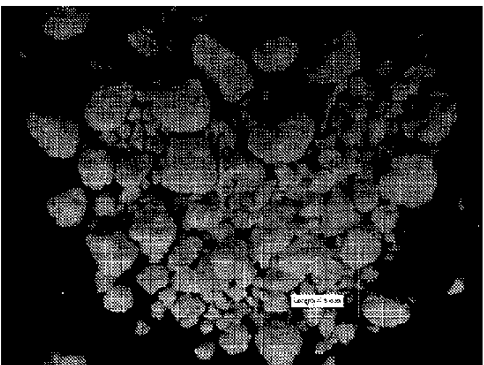


FIG. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

メタリン酸アルミニウム微粒子製品の調製方法において、
ボールミルの粉碎チャンバに摩砕媒体を装填するステップ；
前記粉碎チャンバにメタリン酸アルミニウム原料を詰め込むステップ；
前記摩砕媒体を用いて、粒径低下指数 0.25 ~ 0.5 で、前記メタリン酸アルミニウム原料をメタリン酸アルミニウム粒子へと粉碎するステップ；
前記粉碎ステップが実施されている期間中の複数の時間ステップにおいて、前記メタリン酸アルミニウム粒子の微小画分を前記粉碎チャンバから取り出し、その一方で前記メタリン酸アルミニウム粒子の粗大画分を、更なる粉碎のために前記粉碎チャンバ内に残すステップ；及び
前記粉碎チャンバから取り出された前記メタリン酸アルミニウム粒子から、100 μ m ~ 700 μ m の中央粒径を有する粒径分布のメタリン酸アルミニウム微粒子製品を調製するステップを含む、方法。

10

【請求項 2】

前記粉碎チャンバに前記摩砕媒体を装填する前記ステップは、セラミック材料製の摩砕媒体を選択するステップを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記セラミック材料製の摩砕媒体を選択する前記ステップは、アルミナ製の摩砕媒体を選択するステップを含む、請求項 2 に記載の方法。

20

【請求項 4】

前記粉碎チャンバに装填する前記ステップは、セラミック材料で内張を施された粉碎チャンバを選択するステップを含む、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 5】

セラミック材料で内張を施された粉碎チャンバを選択する前記ステップは、アルミナで内張を施された粉碎チャンバを選択するステップを含む、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記メタリン酸アルミニウム粒子の微小画分は、100 μ m ~ 700 μ m の粒径を備える、請求項 1 に記載の方法。

30

【請求項 7】

前記メタリン酸アルミニウム微粒子製品は、中央粒径が 100 μ m 超となる粒径分布を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記メタリン酸アルミニウム原料は、0.1 mm ~ 0.5 mm の骨材粒径範囲を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記微小画分は、前記メタリン酸アルミニウム原料の前記粉碎を中断することなく、複数の時間ステップにおいて取り出される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

前記メタリン酸アルミニウム微粒子製品の前記粒径分布は、400 μ m ~ 700 μ m の中央粒径を有する、請求項 1 に記載の方法。

40

【請求項 11】

前記摩砕媒体は、複数の別個のボールを含み、
各前記ボールは、前記メタリン酸アルミニウム原料の最も大きい粒子の 10 ~ 15 倍大きいサイズを有する、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

前記粉碎ステップ中の前記ボールミルへの入力比エネルギーは、0.5 ~ 2 kWh / トンである、請求項 10 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

50

【関連案件の相互参照】

【0001】

本出願は、2014年5月30日出願の米国仮特許出願第61/005367号の利益を主張するものであり、上記仮特許出願の開示は参照により本出願に援用される。

【技術分野】

【0002】

本発明の分野は、一般に粉砕方法に関し、特に所与の粒径分布を有する耐火性材料微粒子製品の調製に関する。

【背景技術】

【0003】

10

メタリン酸アルミニウム (ALMP)、 $Al(PO_3)_3$ は、0.1mmから5mm超の骨材粒径範囲を有するか焼製品として製造される。図1は、か焼したままのALMP粒径の例を示す。か焼すると、ALMPは、ある粒子硬度 (最高約10GPa) を有する耐火性材料となる。か焼ALMPをガラスバッチに使用する前に、ALMPを、押し砕き、衝撃及び摩擦といった粒子破砕機構を用いた粉砕方法による粒径低減に供する。

【0004】

20

ALMPの衝撃粉砕は現在、摩擦性金属シリンダ内で実施され、上記シリンダはその内部に、粒子を押し砕くためのリング及び/又はロータを有する。しかしながら、か焼ALMPの耐火性により、リング及び/又はロータブレードは、粉砕作業中に摩耗して、最終ALMP微粒子製品中に、金属、主に鉄の汚染物質を生じる。ガラス製造に関して、最終ALMP微粒子製品中の鉄汚染物質は、最終ガラス製品の性能属性にとって有害である。粉砕された製品から金属汚染物質を除去するための溶解後ステップとして、磁気分離が用いられることが多い。

【0005】

30

更に、か焼の結果として、ALMP骨材は、骨材サイズに基づく様々な程度の圧縮を受ける。図2は、か焼したままのALMPの粒子の画像を示す。このようなALMPの独特な微小構造により、所望の最終粒径分布を制御するのは困難である。衝撃ミルへの入力エネルギーが骨材圧縮応力より高い場合、骨材は微粉砕され、いくつかのガラスバッチプロセスには好適でない場合がある超微小ALMP製品が製造される。即ちこのALMP製品は運搬の容易性に関してあまりに微小である場合があり、またバッチの散粉を悪化させる場合がある。

【発明の概要】

【0006】

ある例示的实施形態では、所与の粒径分布を有するALMP微粒子製品の調製方法は、セラミック材料製の摩砕媒体を用いて、ボールミル内でALMP材料を乾燥粉砕するステップを伴う。上記粉砕ステップ中の様々な時間ステップにおいて、ALMP粒子の微小画分をボールミルから取り出し、その一方で、ALMP粒子の粗大画分を、継続した粉砕のためにボールミル内に残す。上記所与の粒径分布を有する上記ALMP微粒子製品は、上記ボールミルから取り出された上記ALMP粒子から調製される。

【0007】

40

以上の概説及び以下の詳細な説明はいずれも本発明の例示であり、請求される本発明の性質及び特徴を理解するための概観又は枠組みを提供することを意図したものであることを理解されたい。添付の図面は、本発明の更なる理解を提供するために含まれており、本明細書に組み込まれ、本明細書の一部を構成する。これらの図面は本発明の様々な実施形態を図示しており、説明と併せて、本発明の原理及び動作を説明する役割を果たす。

【0008】

以下は添付の図面中の図の説明である。これらの図は必ずしも正確な縮尺ではなく、図の特定の特徴及び特定の視野は、明瞭性及び簡潔性を目的として拡大されて示されるか、又は概略的に示される場合がある。

【図面の簡単な説明】

50

【 0 0 0 9 】

【図 1】か焼したままの A L M P の例示的な粒径

【図 2】か焼したままの A L M P 粒子の断面 S E M 画像

【図 3 A】ボールミルの例

【図 3 B】ボールミルの例

【図 3 C】ボールミルの例

【図 3 D】空気掃出式ボールミル粉砕プロセス

【図 4】一実施形態による試料及び比較例による試料に関する、粉砕時間の関数としての粒径低下指数

【図 5】一実施形態による試料及び比較例による試料に関する、粉砕時間の関数としての B o n d 粉砕仕事指数

【図 6】一実施形態による試料及び比較例による試料に関する、B o n d 粉砕仕事指数の関数としての粒径低下指数

【図 7】一実施形態による試料及び比較例による試料に関する、粉砕時間の関数としての中央粒径

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 0 】

所与の粒径分布を有するメタリン酸アルミニウム (A L M P) 微粒子製品の製造方法を説明する。一実施形態では、上記所与の粒径分布は、 $100\mu\text{m} \sim 700\mu\text{m}$ の中央粒径 (d_{50}) を有する粒子を含む。別の実施形態では、上記所与の粒径分布は、 $100\mu\text{m}$ 超の中央粒径を有する粒子を含む。

【 0 0 1 1 】

一実施形態では、所与の粒径分布を有する A L M P 微粒子製品の製造方法は、ボールミルに乾燥 A L M P 原料を詰め込むステップ、及び上記 A L M P 原料を、上記 A L M P 原料の中央粒径と比較して低下した中央粒径を有する A L M P 粒子へと粉砕するために、上記ボールミルを動作させるステップを含み、上記粉砕中の様々な時間ステップにおいて、A L M P 粒子の微小画分をボールミルから取り出す。このような、様々な時間ステップにおける A L M P の微小画分の取り出しを伴うボールミル粉砕は、A L M P 粒子の微小画分が持続的に存在したままのボールミル粉砕に比べて、高い粉砕効率を有することが分かっている。何を「微小画分 (f i n e f r a c t i o n) 」と考えるかは、所望の粒径分布による。一実施形態では、上記微小画分は、 $100\mu\text{m} \sim 700\mu\text{m}$ の粒径を含んでよい。更に別の実施形態では、上記微小画分は、 $212\mu\text{m} \sim 425\mu\text{m}$ の粒径を含んでよい。

【 0 0 1 2 】

表 A 1 は、A L M P 微粒子製品試料 I 及び I I に関する粒子の特性決定を示す。試料 I は、本開示において説明するように、粉砕中の様々な時間ステップにおいて微小画分を取り出しながら製造された。試料 I I は、粉砕中の微小画分の取り出しを行わずに製造され、比較目的で表 A 1 に示されている。粒径分布の用語法において、パラメータ d_{50} は、それより下に試料体積の 50 % が存在する最大粒子直径である (中央粒径 / 体積としても知られている) 。パラメータ d_{10} は、それより下に試料体積の 10 % が存在する最大粒子直径である。パラメータ d_{90} は、それより下に試料体積の 90 % が存在する最大粒子直径である。

【 0 0 1 3 】

10

20

30

40

【表 1 A】

表 A 1

試料	d ₁₀	d ₅₀	d ₉₀	分布の広さ	アルファ	ベータ
I	12.1	240.0	352.0	1.42	142.4	2.0
II (比較)	13.8	120.0	328.0	2.62	167.5	2.8

【 0 0 1 4 】

図 3 A 1 は、軸受 1 4 により、その軸の周りで回転するように支持された中空円筒形シェル 1 2 を含む、ボールミル 1 0 の例を示す。(いくつかのボールミルの設計においては、シェル 1 2 はローラ上に支持される場合がある。)シェル 1 2 は、耐摩擦性材料製の内張 1 8 を有する。シェル 1 2 は粉砕チャンバ 1 3 を提供し、これは部分的に摩砕媒体 1 6 で充填される。摩砕媒体 1 6 は、球形又は円筒形又は他の形状であってよいボールから構成される。

10

【 0 0 1 5 】

矢印 2 4 で示すように、シェル 1 2 の開口 2 2 を通して、粉砕チャンバ 1 3 に原材料を導入できる。同一の開口 2 2 を用いて、粉砕済み材料を粉砕チャンバ 1 3 の外に排出できる。図 3 B に示すように、粉砕済み材料を粉砕チャンバ 1 3 の外に排出する間、開口 2 2 には排出用格子 2 6 を設置してよい。排出用格子 2 6 は様々なスロット及び孔を有し、これにより、開口 2 2 を通して粉砕チャンバ 1 3 から取り出される粒子のサイズを制御する。粉砕チャンバ 1 3 から取り出された粉砕済み粒子を回収するために、排出ハウジング 2 8 も設けてよい。(いくつかのボールミルの設計においては、原材料及び粉砕済み材料それぞれに別個の入口ポート及び出口ポートを設けてよい。)

20

ボールミル 1 0 によって製造された最終 A L M P 微粒子製品の金属汚染を回避するために、摩砕媒体 1 6 及び内張 1 8 は、非金属材料製であってよい。一実施形態では、摩砕媒体 1 6 及び内張 1 8 は、セラミック材料、例えばアルミナ等のアルミニウム系セラミック材料製である。セラミック材料製の摩砕媒体及び内張を有するボールミルは、セラミックボールミルとして説明される場合がある。

30

【 0 0 1 6 】

上述の方法を実行するために、A L M P 原料(図 3 C の 2 0)を、既に摩砕媒体 1 6 が装填された粉砕チャンバ 1 3 に供給する。一実施形態では、粉砕チャンバ 1 3 の総容積の 2 0 % ~ 3 0 % を、A L M P 原料で充填してよく、粉砕チャンバ 1 3 の総容積の 4 5 % ~ 5 0 % を、摩砕媒体 1 6 で充填してよい。一実施形態における A L M P 原料の骨材粒径は、0 . 1 mm ~ 約 5 mm である。粉砕チャンバ 1 3 は例えば、開口 2 2 にカバー(図 3 C の 3 0)を設置することによって閉鎖される。ボールミル 1 0 は、駆動モータ 3 2 及びギヤボックス 3 4 を用いて粉砕チャンバ 1 3 又はシェル 1 2 を回転させることによって動作する。ミルの回転速度を注意深く選択すると、ボール(摩砕媒体 1 6)は、粉砕チャンバ 1 3 を通って滝のように落ち、A L M P 粒子と衝突し、A L M P 粒子の摩砕及び/又は押し砕きをもたらす。ミルが遠心分離機として作用する速度は、臨界速度として知られている。一般に、ボールが A L M P 粒子に対して望ましい粉砕動作を効果的に付与できなくなるため、ミルは遠心分離機として作用しないことが好ましい。上記回転速度は、上記臨界速度未満となるように選択しなければならない。一実施形態では、回転速度は臨界速度の約 6 5 % となるように選択される。

40

【 0 0 1 7 】

上述の方法によると、様々な時間ステップにおいて、A L M P 粒子の微小画分が粉砕チャンバ 1 3 から取り出される。これは、粉砕チャンバ 1 3 の回転を中断するステップ、排出用格子(図 3 B の 2 6)を取り付けるステップ、及び所望の微小画分を取り出すステップを伴ってよい。上記時間ステップの数、及び時間ステップ間の間隔は、経験的に決定できるが、一般には材料特性及び粒径低下指数に左右される。

50

【 0 0 1 8 】

代替実施形態では、ボールミルの動作を中断することなく、様々な時間ステップにおいて上記微小画分を取り出すことができるように、ボールミルを設計できる。例えば図 3 D に示す構成では、空気掃出式粉碎チャンバ 4 0 の入力端部は、供給器 4 2 及び空気源 4 4 に接続される。(粉碎チャンバ 4 0 は、粉碎チャンバ 1 3 に関して上述したような材料で内張加工できる。)供給器 4 2 は、粉碎チャンバ 4 0 に A L M P 原料を供給し、空気源 4 4 は、粉碎チャンバ 4 0 に所定の流量で空気を供給する。空気は、粉碎チャンバ 4 0 の動作を中断させる必要なく粒子を粉碎チャンバ 4 0 の外に掃出するために、上述の様々な時間ステップにおいて粉碎チャンバ 4 0 に供給される。掃出された粒子は空気分類器 4 6 に受承され、これは空気源 4 8 に接続されている。微小画分の仕様を満たす粒子は、空気分類器 4 6 から製品回収器 5 0 へと掃出される。残った粗大粒子は、粉碎チャンバ 4 0 へと戻ることができる。

10

【 0 0 1 9 】

粉碎プロセスの効率は、粒径低下指数、ミルへの入力エネルギー、粒子の粉碎に必要な仕事、及び粉碎仕事指数によって定量化できる。これらのパラメータについて以下に説明する。

【 0 0 2 0 】

粒径低下指数は、時点 t において原材料の粒径が減少する程度を示す、無次元値である。換言すると、粒径低下指数は、時点 t における粉碎済み製品の粒径を原材料と比較する。粒径低下指数は、等式 (1 A) から決定できる。

20

【 0 0 2 1 】

【 数 1 A 】

$$D(I) = \frac{d_t - d_L}{d_0 - d_L} \quad (1A)$$

【 0 0 2 2 】

等式 (1 A) において、 $D(I)$ は粒径低下指数であり、 d_t は時点 t における粉碎試料の d_{50} であり、 d_L は終点粉碎済み粒径 (即ち、更に粉碎してもそれ以上の粒子破砕物の核形成が不可能であるような試料の粉碎限界における d_{50}) であり、 d_0 は原材料の d_{50} であり、 d_{50} は中央粒径である。(Kwan et al. , “ Development of a novel approach towards predicting the milling behavior of pharmaceutical powders ” , European Journal of Pharmaceutical Sciences 23 (2004) 327 ~ 336 を参照。)

30

等式 (1 A) の終点粉碎済み粒径 d_L は、以下の等式 (1 B) から決定できる。

【 0 0 2 3 】

【 数 1 B 】

$$d_L = 29.5 \left(\frac{K_{1C}}{H} \right)^2 \quad (1B)$$

40

【 0 0 2 4 】

上の等式 (1 B) において、 K_{1C} は、平均粒子破砕靱性であり、 H は平均粒子硬度である。(J . T . Hagan , “ Micromechanics of Crack Nucleation During Indentations , ” Journal of Materials Science 14 (1979) 2975 - 2980 を参照。)

Bond の理論に基づく、粒子の粉碎に必要な仕事は、以下の等式 (2 A) から決定できる。

【 0 0 2 5 】

【数 2 A】

$$W = W_i \left(\frac{10}{\sqrt{P_{80}}} - \frac{10}{\sqrt{F_{80}}} \right) \quad (2A)$$

【0026】

上の等式(2A)において、Wは仕事入力(kWh/トン)であり、 W_i は、押し砕き及び摩砕に対する材料の耐性を表す摩砕性仕事指数(kWh/トン)であり、 F_{80} は製品の80%通過サイズ(μm)であり、 P_{80} は原料の80%通過サイズ(μm)である。(Jankovic et al., "Relationships between comminution energy and product size for a magnetite ore, The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy, Vol. 110, March 2010を参照。)

10

等式(2A)の摩砕性仕事指数 W_i は、以下の等式(2B)によって与えられる。

【0027】

【数 2 B】

$$W = \frac{49}{P^{0.23} G_{bp}^{0.82} \left(\frac{10}{\sqrt{P_{80}}} - \frac{10}{\sqrt{F_{80}}} \right)} \quad (2B)$$

20

【0028】

上の等式(2B)において、Pは、閉鎖篩サイズ(μm)であり、 G_{bp} は摩砕性(時間の逆数におけるボールミルの回転(rpm)あたりの重力加速度)であり、 F_{80} は製品の80%通過サイズ(μm)であり、 P_{80} は原料の80%通過サイズ(μm)である。

【0029】

実施例1 表1に示す平均粒子機械的特性を有するALMP原料(骨材粒径範囲0.1mm~5.0mm)を提供した。

30

【0030】

【表1】

表1

平均粒子機械的特性	メタリン酸アルミニウム(ALMP)
弾性係数(GPa)	100
硬度(GPa)	3.6
破断靱性(MPa.m ^{1/2})	3.8

40

【0031】

実施例2 円筒状アルミナ摩砕媒体を45体積%装填した、E. R. Advanced Ceramics, Inc.から入手できるU. S. Stoneware Roalox Alumina - Fortified Grinding Jar中において、実施例1からのALMP原料の試料をボールミル粉碎した。摩砕媒体のサイズは、0.5インチ(1.27cm)(外径)×0.5インチ(1.27cm)(長さ)及び1.25

50

インチ (3 . 1 7 5 c m) (外径) × 1 . 2 5 インチ (3 . 1 7 5 c m) (長さ) であった。摩砕ジャーは、高さ 8 . 5 インチ (2 1 . 5 9 c m) 及び直径 8 . 8 7 5 インチ (2 2 . 5 4 2 5 c m) であった。ミルを動作させるための見かけの入力エネルギーは、1 . 0 0 ~ 1 . 2 5 k W h / トンであった。ボールミル粉砕は、粉砕プロセス中の様々な時間ステップにおける微小画分の取り出しを伴った。表 2 は、この例によるボールミル粉砕の結果を示す。

【 0 0 3 2 】

【 表 2 】

表 2

試料	1	2	3	4	5	6	7
時間 (分)	15	30	45	60	75	90	105
原料 d_0 (μm)	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500
終点 d_L (μm)	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
製品 d_t (μm)	950	825	700	630	420	380	240
低下指数	0.63	0.54	0.46	0.37	0.27	0.24	0.14
原料 d_{80} (μm)	2600	2600	2600	2600	2600	2600	2600
製品 d_{80} (μm)	1360	1240	1140	1030	815	610	410
$P^{0.23}$ (μm)	5.30	5.30	5.10	5.10	4.71	4.52	3.86
W_i (kWh/トン)	12.2	10.4	9.5	8.2	6.7	5.1	4.2

【 0 0 3 3 】

実施例 3 (比較) 円筒状アルミナ摩砕媒体を 4 5 体積 % 装填した、E . R . A d v a n c e d C e r a m i c s , I n c . から入手できる U . S . S t o n e w a r e R o a l o x A l u m i n a - F o r t i f i e d G r i n d i n g J a r 中において、実施例 1 からの A L M P 原料の試料をボールミル粉砕した。摩砕媒体のサイズは、0 . 5 インチ (1 . 7 7 c m) (外径) × 0 . 5 インチ (1 . 7 7 c m) (長さ) 及び 1 . 2 5 インチ (3 . 1 7 5 c m) (外径) × 1 . 2 5 インチ (3 . 1 7 5 c m) (長さ) であった。摩砕ジャーは、高さ 8 . 5 インチ (2 1 . 5 9 c m) 及び直径 8 . 8 7 5 インチ (2 2 . 5 4 2 5 c m) であった。ミルを動作させるための見かけの入力エネルギーは、1 . 0 0 ~ 1 . 2 5 k W h / トンであった。ボールミル粉砕は、粉砕プロセス中の微小画分の取り出しを一切伴わなかった。これは、粉砕が、微小画分が持続的に存在している状態で行われたことを意味する。表 3 は、この比較例によるボールミル粉砕の結果を示す。

【 0 0 3 4 】

【表 3】

表 3

試料	9	10	11	12	13	14
時間 (分)	60	105	120	135	150	165
原料 d_0 (μm)	1160	1160	1160	1160	1160	1160
終点 d_L (μm)	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
製品 d_t (μm)	548	360	260	210	150	120
低下指数	0.46	0.29	0.20	0.16	0.11	0.08
原料 d_{80} (μm)	1775	1775	1775	1775	1775	1775
製 品 d_{80} (μm)	990	825	631	562	380	310
$P^{0.23}$ (μm)	4.90	4.71	4.52	4.35	4.01	3.86
W_i (kWh/ ト ン)	12.3	9.3	6.7	6.0	4.4	3.8

10

20

【 0 0 3 5 】

様々な時間ステップにおける微小画分の取り出しを伴うボールミル粉砕（実施例 2）の、微小画分の取り出しを伴わないボールミル粉砕（実施例 3）に対する粉砕効率の改善は、表 2 及び 3 に示されている結果を比較することによって観察できる。例えば 0.46 の粒径低下指数（上の等式（1A）を参照）に関して、実施例 2（微小画分の取り出しを伴うボールミル粉砕）の粉砕時間は 45 分であり（表 2）、実施例 3（微小画分の取り出しを伴わないボールミル粉砕）の粉砕時間は 60 分であった（表 3）。

30

【 0 0 3 6 】

図 4 は、粉砕時間曲線 A 及び B の関数としての、粒径低下指数を示す。曲線 A は、表 2 のデータ（即ち、微小画分の時間指定された中間取り出しを伴うボールミル粉砕に関するデータ）に基づく（データ点は白丸で示されている）ものであり、曲線 B は、表 3 のデータ（即ち、微小画分の中間取り出しを伴わないボールミル粉砕に関するデータ）に基づく（データ点は黒丸で示されている）ものである。いずれの粒径低下指数に関して、曲線 A 上の粉砕時間は曲線 B 上の粉砕時間より小さくなり、これは、様々な時間ステップにおける微小画分の取り出しを伴うボールミル粉砕（曲線 A）の場合、微小画分の取り出しを一切伴わないボールミル粉砕（曲線 B）に比べて、ある特定の粒径低下指数を達成するために必要な粉砕時間が短いことを意味している。図 4 は、表 3 の試料（曲線 B）の試料に関して、表 2 の試料（曲線 A）に比べて粉砕時間が 21% 増大したことを示す。

40

【 0 0 3 7 】

図 5 は、粉砕時間直線 C 及び D の関数としての、Bond 摩砕性仕事指数を示す。直線 C は、表 2 のデータに基づく（データ点は白丸で示されている）ものであり、直線 D は表 3 のデータに基づく（データ点は黒丸で示されている）ものである。いずれの粉砕時間に関して、直線 C 上の Bond 摩砕性仕事指数は直線 D 上の Bond 摩砕性仕事指数より小

50

さくなり、これは、様々な時間ステップにおける微小画分の取り出しを伴うボールミル粉碎（直線 C）の場合、微小画分の取り出しを一切伴わないボールミル粉碎（直線 D）に比べて、ある特定の粉碎時間を達成するために必要な仕事が少ないことを意味している。両方の粉碎方法に関して同一の粒径低下指数に到達するためには、微小画分の取り出しを一切伴わないボールミル粉碎の場合、様々な時間ステップにおける微小画分の取り出しを伴うボールミル粉碎に比べて、粉碎時間の 4 倍の増大が必要となる。

【0038】

図 6 は、粒径低下指数直線 E 及び F の関数としての、Bond 摩砕性仕事指数を示す。直線 E は、表 2 のデータに基づく（データ点は白丸で示されている）ものであり、直線 F は表 3 のデータに基づく（データ点は黒丸で示されている）ものである。一般に、いずれの粒径低下指数に関して、直線 E 上の Bond 摩砕性仕事指数は直線 F 上の Bond 摩砕性仕事指数より小さくなり、これは、様々な時間ステップにおける微小画分の取り出しを伴うボールミル粉碎（直線 E）の場合、微小画分の取り出しを一切伴わないボールミル粉碎（直線 F）に比べて、ある特定の粒径低下指数を達成するために必要な仕事が少ないことを意味している。図 6 は、微小画分の取り出しを一切行わずに粉碎された試料（直線 F、表 3）に関しては、様々な時間ステップにおける微小画分の取り出しを行いながら粉碎された試料（直線 E、表 2）に比べて、粒径低下指数の関数としての 1 トンあたりの仕事の量（エネルギー）が 38% 増大することを示している。

10

【0039】

図 4～6 において実証されているように、微小画分が持続的に存在している状態で ALMP を粉碎すると、1 トンあたりの粉碎仕事が大きくなる。仕事入力を低減し、粒子の過剰粉碎を防止し、粉碎プロセスの全体的効率を改善するために、様々な時間ステップにおける微小画分の取り出しを、粉碎プロセスに適用できる。上記微小画分の粒径は、所望の最終粒径分布に左右される。

20

【0040】

図 7 は、実施例 2 及び 3 において粉碎された試料に関する、粉碎時間の関数としての中央粒径を示す。白丸 70 は実施例 2 の試料を表し、黒丸 72 は実施例 3 の試料を表す。一実施形態によると、実施例 2 は、中央粒径が所与の範囲 400～700 μm となる粒径分布を生成する。図 4～6 の結果に基づいて、中央粒径が所与の範囲 400～700 μm となる粒径分布は、以下のパラメータに従って、様々な時間ステップにおいて微小画分の取り出しを行うボールミル粉碎によって達成できる：0.5～2 kWh/トンの、過剰粉碎を最小化するための入力比エネルギー；6～8 kWh/トンの粉碎仕事；ALMP 原料の最も大きい粒子の 10～15 倍大きいサイズを有する、粉碎媒体；及び 0.25～0.5 の粒径低下指数。

30

【0041】

限定的な数の実施形態に関して本発明を説明したが、本開示の便益を得る当業者は、本出願において開示される本発明の範囲から逸脱しない他の実施形態を考案できることを理解するだろう。従って本発明の範囲は、添付の請求項によってのみ限定されるものとする。

40

【0042】

以下、本発明の好ましい実施形態を項分け記載する。

【0043】

実施形態 1

メタリン酸アルミニウム微粒子製品の調製方法において、
ボールミルの粉碎チャンバに摩砕媒体を装填するステップ；
前記粉碎チャンバにメタリン酸アルミニウム原料を詰め込むステップ；
前記摩砕媒体を用いて、粒径低下指数 0.25～0.5 で、前記メタリン酸アルミニウム原料をメタリン酸アルミニウム粒子へと粉碎するステップ；
前記粉碎ステップが実施されている期間中の複数の時間ステップにおいて、前記メタリン酸アルミニウム粒子の微小画分を前記粉碎チャンバから取り出し、その一方で前記メタ

50

リン酸アルミニウム粒子の粗大画分を、更なる粉砕のために前記粉砕チャンバ内に残すステップ；及び

前記粉砕チャンバから取り出された前記メタリン酸アルミニウム粒子から、 $100\mu\text{m}$ ～ $700\mu\text{m}$ の中央粒径を有する粒径分布のメタリン酸アルミニウム微粒子製品を調製するステップ

を含む、方法。

【0044】

実施形態2

前記粉砕チャンバに前記摩砕媒体を装填する前記ステップは、セラミック材料製の摩砕媒体を選択するステップを含む、実施形態1に記載の方法。

10

【0045】

実施形態3

前記セラミック材料製の摩砕媒体を選択する前記ステップは、アルミナ製の摩砕媒体を選択するステップを含む、実施形態2に記載の方法。

【0046】

実施形態4

前記粉砕チャンバに装填する前記ステップは、セラミック材料で内張を施された粉砕チャンバを選択するステップを含む、実施形態2に記載の方法。

【0047】

実施形態5

セラミック材料で内張を施された粉砕チャンバを選択する前記ステップは、アルミナで内張を施された粉砕チャンバを選択するステップを含む、実施形態4に記載の方法。

20

【0048】

実施形態6

前記メタリン酸アルミニウム粒子の微小画分は、 $100\mu\text{m}$ ～ $700\mu\text{m}$ の粒径を備える、実施形態1に記載の方法。

【0049】

実施形態7

前記メタリン酸アルミニウム微粒子製品は、中央粒径が $100\mu\text{m}$ 超となる粒径分布を有する、実施形態1に記載の方法。

30

【0050】

実施形態8

前記メタリン酸アルミニウム原料は、 0.1mm ～ 0.5mm の骨材粒径範囲を有する、実施形態1に記載の方法。

【0051】

実施形態9

前記微小画分は、前記メタリン酸アルミニウム原料の前記粉砕を中断することなく、複数の時間ステップにおいて取り出される、実施形態1に記載の方法。

【0052】

実施形態10

前記メタリン酸アルミニウム微粒子製品のの前記粒径分布は、 $400\mu\text{m}$ ～ $700\mu\text{m}$ の中央粒径を有する、実施形態1に記載の方法。

40

【0053】

実施形態11

前記摩砕媒体は、複数の別個のボールを含み、

各前記ボールは、前記メタリン酸アルミニウム原料の最も大きい粒子の $10\sim 15$ 倍大きいサイズを有する、実施形態10に記載の方法。

【0054】

実施形態12

前記粉砕ステップ中の前記ボールミルへの入力比エネルギーは、 $0.5\sim 2\text{kWh/トン}$

50

である、実施形態 10 に記載の方法。

【符号の説明】

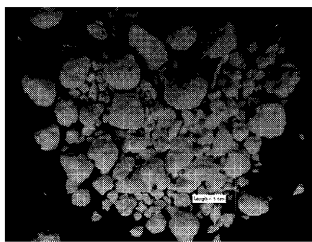
【0055】

- 10 ボールミル
- 12 中空円筒形シェル
- 13 粉碎チャンバ
- 14 軸受
- 16 摩砕媒体
- 18 耐摩擦性材料製の内張
- 20 A L M P 原料
- 22 開口
- 24 矢印
- 26 排出用格子
- 28 排出ハウジング
- 30 カバー
- 32 駆動モータ
- 34 ギヤボックス
- 40 空気掃出式粉碎チャンバ
- 42 供給器
- 44 空気源
- 46 空気分類器
- 48 空気源
- 50 製品回収器

10

20

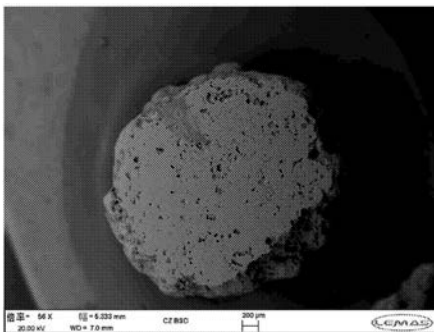
【図 1】



1 mm

FIG. 1

【図 2】



【図 3 A】

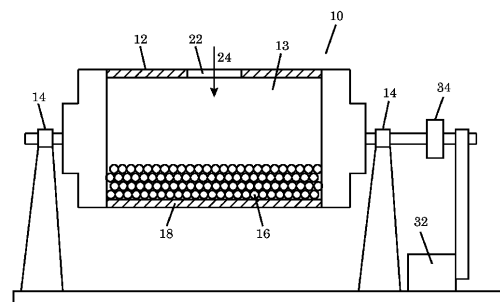


FIG. 3A

【図 3 B】

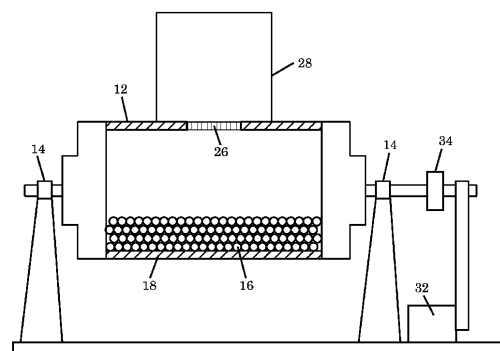


FIG. 3B

【図 3 C】

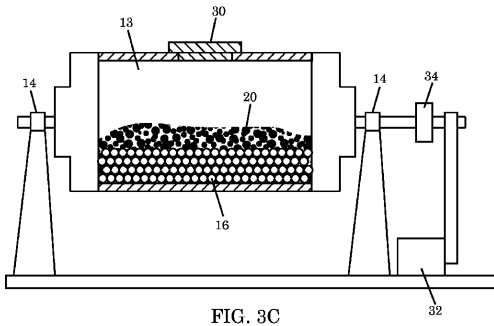


FIG. 3C

【図 3 D】

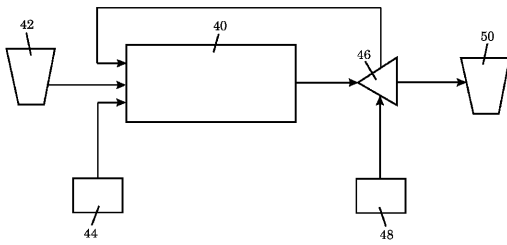
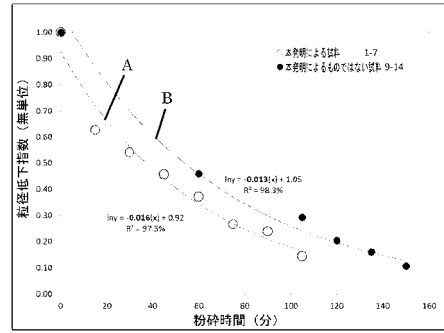
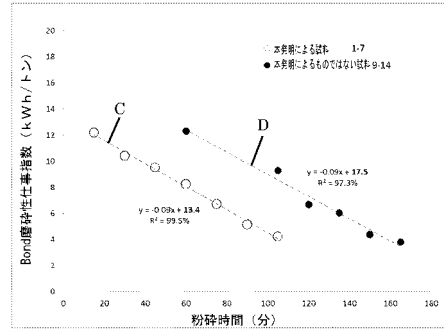


FIG. 3D

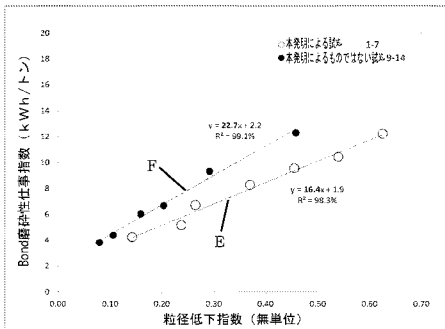
【図 4】



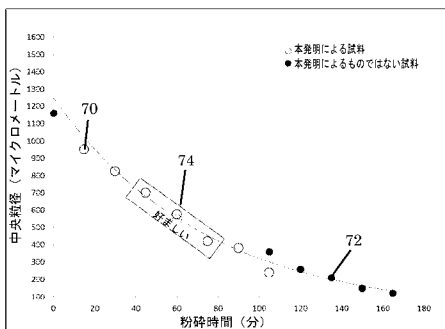
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2015/032900

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C01B25/44 B02C17/02 C01F7/00
ADD.

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)

C01B B02C C01F

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DD 67 104 A1 (HERFRIED RICHTER, KARL-RUDOLF HEPKE) 5 June 1969 (1969-06-05) column 4; example 2 -----	1-12
A	Anonymous: "Continuous Type Ball Mills", 13 August 2013 (2013-08-13), XP055213737, Retrieved from the Internet: URL: http://web.archive.org/web/20130813081840/http://ballmill.in/ballmill_continuous.html [retrieved on 2015-09-16] the whole document ----- -/--	1-12

☒ 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

"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 September 2015

Date of mailing of the international search report

29/09/2015

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bomm, Jana

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2015/032900

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Anonymous: "Moulin à billes - Wikipédia", 26 April 2014 (2014-04-26), XP055211337, Retrieved from the Internet: URL:https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Moulin_%C3%A0_billes&oldid=103232444 [retrieved on 2015-09-04] Éléments de broyage -----	1-12
A	JP 2001 031446 A (OKUNO CHEM IND CO) 6 February 2001 (2001-02-06) paragraph [0064] - paragraph [0065] -----	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2015/032900

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DD 67104	A1	05-06-1969	-----	
JP 2001031446	A	06-02-2001	JP 4478818 B2	09-06-2010
			JP 2001031446 A	06-02-2001

フロントページの続き

(81)指定国 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 ムルタ, マーティン ジョセフ

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 8 6 トゥルーマンズバーグ スワンブ カレッジ ロード 4 1 6 2

Fターム(参考) 4D063 FF02 FF14 FF35 GA02 GB02 GC17 GD03 GD13 GD24