

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5990162号  
(P5990162)

(45) 発行日 平成28年9月7日(2016.9.7)

(24) 登録日 平成28年8月19日(2016.8.19)

(51) Int.Cl. F I  
**CO 1 B 33/187 (2006.01)** CO 1 B 33/187  
**CO 1 B 13/36 (2006.01)** CO 1 B 13/36

請求項の数 25 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2013-510522 (P2013-510522)	(73) 特許権者	500445446
(86) (22) 出願日	平成23年5月19日 (2011.5.19)		グレース・ゲーエムペーハー・ウント・コムパニー・カーゲー
(65) 公表番号	特表2013-542900 (P2013-542900A)		ドイツ連邦共和国デー 6 7 5 4 5 ヴォ
(43) 公表日	平成25年11月28日 (2013.11.28)		ルムス, イン・デア・ホラーヘッケ 1
(86) 国際出願番号	PCT/EP2011/002508	(74) 代理人	100140109
(87) 国際公開番号	W02011/144346		弁理士 小野 新次郎
(87) 国際公開日	平成23年11月24日 (2011.11.24)	(74) 代理人	100075270
審査請求日	平成25年12月16日 (2013.12.16)		弁理士 小林 泰
(31) 優先権主張番号	61/347,076	(74) 代理人	100096013
(32) 優先日	平成22年5月21日 (2010.5.21)		弁理士 富田 博行
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100092967
			弁理士 星野 修
		(74) 代理人	100114904
			弁理士 小磯 貴子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔質無機酸化物粒子、並びにその製造及び使用方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

半完成多孔質シリカ粒子であって、  
 シリカ粒子が、半完成状態であり、  
 (a) 1.0ミクロンより大きい中央粒径；及び  
 (b) 粒子安定性試験法によって測定して少なくとも55%の粒子安定性；  
 を有する、上記半完成多孔質シリカ粒子。

【請求項 2】

30ミクロン未満の範囲の平均粒径を有する完成多孔質シリカ粒子であって、  
 (a) 少なくとも650m<sup>2</sup>/gの一点窒素吸着表面積；及び  
 (b) 少なくとも260mL/100gのDOA吸油量；  
 を有する、上記完成多孔質シリカ粒子。

【請求項 3】

完成多孔質シリカ粒子が、BJH窒素ポロシメトリーによって測定して少なくとも0.5cc/gの細孔容積が100以下の細孔径を有する細孔からのものであるような多孔度を有し、粒子の多孔度が、粒子を200において少なくとも2時間乾燥し、次に真空下200において2時間活性化した後に測定されるものである、請求項2に記載の完成多孔質シリカ粒子。

【請求項 4】

完成多孔質シリカ粒子が1~30ミクロンの範囲の中央粒径を有する、請求項2に記載

の完成多孔質シリカ粒子。

【請求項 5】

完成多孔質シリカ粒子が、

(a)  $675 \sim 1000 \text{ m}^2 / \text{g}$  の一点窒素吸着表面積；及び

(b)  $280 \sim 360 \text{ mL} / 100 \text{ g}$  の DOA 吸油量；

を有する、請求項 4 に記載の完成多孔質シリカ粒子。

【請求項 6】

完成多孔質シリカ粒子が、

(a)  $650 \sim 1000 \text{ m}^2 / \text{g}$  の一点窒素吸着表面積；及び

(b)  $290 \sim 350 \text{ mL} / 100 \text{ g}$  の DOA 吸油量；

を有する、請求項 4 に記載の完成多孔質シリカ粒子。

10

【請求項 7】

完成多孔質シリカ粒子が沈殿粒子を含む、請求項 4 に記載の完成多孔質シリカ粒子。

【請求項 8】

完成多孔質シリカ粒子が、B J H 窒素ポロシメトリーによって測定して少なくとも  $0.6 \text{ cc} / \text{g}$  の細孔容積が  $160$  以下の細孔径を有する細孔からのものであるような多孔度を有し、粒子の多孔度が、粒子を  $200$  において少なくとも 2 時間乾燥し、次に真空下  $200$  において 2 時間活性化した後に測定されるものである、請求項 4 に記載の完成多孔質シリカ粒子。

【請求項 9】

完成多孔質シリカ粒子が B J H 窒素ポロシメトリーによって測定して少なくとも  $1.5 \text{ cc} / \text{g}$  の細孔容積の全多孔度を有する、請求項 8 に記載の完成多孔質シリカ粒子。

20

【請求項 10】

完成多孔質シリカ粒子が B J H 窒素ポロシメトリーによって測定して少なくとも  $1.7 \text{ cc} / \text{g}$  の細孔容積の全多孔度を有する、請求項 8 に記載の完成多孔質シリカ粒子。

【請求項 11】

半完成多孔質シリカ粒子を製造する方法であって、

本質的に水からなる反応媒質を反応容器内に提供し；

高剪断条件下において混合しながら、シリカ粒子形成性試薬を、第 1 の反応混合物が得られるように第 1 の長さの時間の間反応容器中に導入し；

30

第 1 の長さの時間の後に、第 2 の長さの時間の間、高剪断分散力下において混合を継続しながら、シリカ粒子形成性試薬の反応容器中への導入を中断し；

第 2 の長さの時間の後、高剪断下において混合しながら、シリカ粒子形成性試薬を、第 2 の反応混合物が得られるように第 3 の長さの時間の間反応容器中に導入し；

第 3 の長さの時間の後、第 2 の反応混合物を、高剪断分散力下において、第 2 の反応混合物の pH が低下して第 3 の反応混合物が得られるように酸性化し；

第 3 の反応混合物内の水性液体から沈殿した沈殿シリカ粒子を分離し；

沈殿シリカ粒子を洗浄して、洗浄した沈殿シリカ粒子を生成させ；そして

$300 \sim 800$  の温度で、5 分間未満の時間の間、洗浄した沈殿シリカ粒子を迅速乾燥して、乾燥した半完成多孔質シリカ粒子を形成すること

40

を含み、

半完成多孔質シリカ粒子が、(a)  $1.0$  ミクロンより大きい中央粒径；及び (b) 粒子安定性試験法によって測定して少なくとも  $55\%$  の粒子安定性；を有する、

方法。

【請求項 12】

シリカ粒子形成性試薬がアルカリ金属ケイ酸塩及び硫酸を含む、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

高剪断下における混合が、バイパスモードの高剪断粉碎機を用いて、反応容器及び高剪断粉碎機を通してシリカ形成性試薬を循環させることを含む、請求項 11 に記載の方法。

50

## 【請求項 14】

第1の長さの時間が20分間未満であり、第2の長さの時間が120分間未満であり、第3の長さの時間が45分間未満である請求項11に記載の方法。

## 【請求項 15】

分離工程からの沈殿シリカ粒子を、フィルターケーキとして、その間に再スラリー化工程を行わないで、迅速乾燥工程において用いられる迅速乾燥機に直接供給する、請求項11に記載の方法。

## 【請求項 16】

沈殿シリカ粒子を、迅速乾燥工程中において、400～700の範囲の迅速乾燥温度に2秒間～2分間の迅速乾燥時間の間かける、請求項11に記載の方法。

10

## 【請求項 17】

ビール清澄化剤としての、請求項1に記載の半完成多孔質シリカ粒子の使用。

## 【請求項 18】

前記半完成多孔質シリカ粒子が、50ミクロン未満の平均最大粒子寸法を有する不規則形状を有する、請求項17に記載の半完成多孔質シリカ粒子の使用。

## 【請求項 19】

前記半完成多孔質シリカ粒子が、15ミクロン～30ミクロンの平均最大粒子寸法を有する、請求項17に記載の半完成多孔質シリカ粒子の使用。

## 【請求項 20】

前記半完成多孔質シリカ粒子が、1ミクロン～300ミクロンの粒径分布を有する、請求項17に記載の半完成多孔質シリカ粒子の使用。

20

## 【請求項 21】

ビール安定化における濾過剤としての、請求項2に記載の完成多孔質シリカ粒子の使用。

## 【請求項 22】

前記完成多孔質シリカ粒子が、20ミクロン未満の平均最大粒子寸法を有する不規則形状を有する、請求項21に記載の完成多孔質シリカ粒子の使用。

## 【請求項 23】

前記完成多孔質シリカ粒子が、1ミクロン～20ミクロンの平均最大粒子寸法を有する不規則形状を有する、請求項21に記載の完成多孔質シリカ粒子の使用。

30

## 【請求項 24】

前記完成多孔質シリカ粒子が、0.1ミクロン～100ミクロンの粒径分布を有する、請求項21に記載の完成多孔質シリカ粒子の使用。

## 【請求項 25】

さらに、乾燥させた多孔質半完成を粉碎又は分級して30ミクロン未満の範囲の平均粒径を有する完成多孔質シリカ粒子を形成することをさらに含み、完成多孔質シリカ粒子が

(a) 少なくとも  $650 \text{ m}^2 / \text{g}$  の一点窒素吸着表面積；及び

(b) 少なくとも  $260 \text{ mL} / 100 \text{ g}$  のDOA吸油量

を有する、請求項11に記載の方法。

40

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

[0001]本発明は、多孔質無機酸化物粒子、多孔質無機酸化物粒子を含む組成物、多孔質無機酸化物粒子の製造方法、及び多孔質無機酸化物粒子の使用方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

[0002]特性の所望の組合せを有するシリカ粒子のような多孔質無機酸化物粒子を更に開発する努力が当該技術において継続されている。例えば、所望の平均粒径及び/又は所望の粒径分布；公知の多孔質無機酸化物粒子と比べて増加したBET表面積；公知の多孔質

50

無機酸化物粒子と比べて増加したDOA吸油量(DOA oil absorption value)のような吸油量；公知の多孔質無機酸化物粒子と比べて増加した細孔容積；公知の多孔質無機酸化物粒子と比べて増加した粒子安定性；又は上記に記載の特性の任意の組合せ；を有するシリカ粒子のような多孔質無機酸化物粒子を開発する努力が継続されている。

【発明の概要】

【0003】

[0003]本発明は、同様の多孔質無機酸化物粒子に従来知られていなかった特性の組合せを有する多孔質無機酸化物粒子を見出すことによって、上記で議論した困難性及び問題点の幾つかに対処するものである。

【0004】

[0004]幾つかの代表的な態様においては、本発明の多孔質無機酸化物粒子は、少なくとも約 $650\text{ m}^2/\text{g}$ の一点窒素吸着表面積を有する。

[0005]幾つかの代表的な態様においては、本発明の多孔質無機酸化物粒子は、(a)少なくとも約 $650\text{ m}^2/\text{g}$ の一点窒素吸着表面積；及び(b)少なくとも約 $260\text{ mL}/100\text{ g}$ のDOA吸油量(DOA oil absorption number)；を有する。1つの代表的な態様においては、この特性の組合せを有する多孔質無機酸化物粒子はシリカ粒子を含む。

【0005】

[0006]幾つかの代表的な態様においては、本発明の多孔質無機酸化物粒子は、BJH窒素ポロシメトリーによって測定して少なくとも約 $0.5\text{ cc}/\text{g}$ の細孔容積が $100$ 以下の細孔径を有する細孔からのものであるような多孔度を有し、粒子の多孔度は、粒子を $200$ において少なくとも2時間乾燥し、次に真空下 $200$ において2時間活性化した後測定されるものである。他の代表的な態様においては、本発明の多孔質無機酸化物粒子は、BJH窒素ポロシメトリーによって測定して少なくとも約 $0.6\text{ cc}/\text{g}$ の細孔容積が $160$ 以下の細孔径を有する細孔からのものであるような多孔度を有し、粒子の多孔度は、粒子を $200$ において少なくとも2時間乾燥し、次に真空下 $200$ において2時間活性化した後測定されるものである。1つの代表的な態様においては、この特性の組合せを有する多孔質無機酸化物粒子は沈殿シリカ粒子を含む。

【0006】

[0007]幾つかの代表的な態様においては、本発明の半完成多孔質無機酸化物粒子は、(a)少なくとも約 $1$ ミクロンの中央粒径；及び(b)下記において議論する粒子安定性試験法を用いて測定して少なくとも約 $55\%$ の粒子安定性；を有する。1つの代表的な態様においては、この特性の組合せを有する多孔質無機酸化物粒子は沈殿シリカ粒子を含む。

【0007】

[0008]本発明はまた、粒子特性の所望の組合せを有する多孔質無機酸化物粒子の製造方法にも関する。1つの代表的な方法においては、多孔質無機酸化物粒子の製造方法は、反応混合物内に沈殿した無機酸化物粒子を生成させ；反応混合物内の液体から沈殿した無機酸化物粒子を分離し；沈殿した無機酸化物粒子を洗浄して洗浄した沈殿無機酸化物粒子を生成させ；洗浄した沈殿無機酸化物粒子を乾燥して乾燥した多孔質無機酸化物粒子を形成する；工程を含む。1つの代表的な態様においては、多孔質無機酸化物粒子を製造する代表的な方法を用いて、ここで開示する特性の組合せの1以上を有する多孔質シリカ粒子を形成する。

【0008】

[0009]他の代表的な方法においては、多孔質無機酸化物粒子の製造方法は、高剪断下において混合しながら、無機酸化物粒子形成性試薬を、第1の反応混合物が得られるように第1の長さの時間の間反応容器中に導入し；第1の長さの時間の後に、第2の長さの時間の間、高剪断下において混合を継続しながら無機酸化物粒子形成性試薬の反応容器中への導入を中断し；第2の長さの時間の後、高剪断下において混合しながら、無機酸化物粒子形成性試薬を、第2の反応混合物が得られるように第3の長さの時間の間反応容器中に導入し；第3の長さの時間の後、第2の反応混合物を、第2の反応混合物のpHが約 $4.0$ に低下して第3の反応混合物が得られるように酸性化し；第3の反応混合物から沈殿した

10

20

30

40

50

無機酸化物粒子を分離し；沈殿した無機酸化物粒子を洗浄して洗浄した沈殿無機酸化物粒子を生成させ；そして、洗浄した沈殿無機酸化物粒子を乾燥して乾燥した多孔質無機酸化物粒子を形成する；工程を含む。1つの代表的な態様においては、多孔質無機酸化物粒子を製造する代表的な方法を用いて、ここで開示する特性の組合せの1以上を有する多孔質シリカ粒子を形成する。

【0009】

[0010]本発明は更に、多孔質無機酸化物粒子を使用する方法に関する。多孔質無機酸化物粒子を使用する幾つかの代表的な方法においては、この方法は、開示されている方法によって形成される半完成（即ち粉碎していない）多孔質無機酸化物粒子を、所定の用途において（例えばビール清澄化剤として、触媒担体として、乾燥剤として）使用することを

10

【0010】

これらに限定されるものではないが、本発明は以下の態様の発明を包含する。

[1]高剪断条件下において混合しながら、反応混合物内に沈殿した無機酸化物粒子を形成し；

反応混合物内の液体から沈殿した無機酸化物粒子を分離し；

沈殿した無機酸化物粒子を洗浄して、洗浄した沈殿無機酸化物粒子を生成させ；

20

洗浄した沈殿無機酸化物粒子を迅速乾燥して、乾燥した多孔質無機酸化物粒子を形成する；

工程を含む、多孔質無機酸化物粒子の製造方法。

[2]形成工程が、

高剪断条件下において混合しながら、無機酸化物粒子形成性試薬を、第1の反応混合物が得られるように第1の長さの時間の間反応容器中に導入し；

第1の長さの時間の後に、第2の長さの時間の間、高剪断分散力下において混合を継続しながら、無機酸化物粒子形成性試薬の反応容器中への導入を中断し；

第2の長さの時間の後、高剪断下において混合しながら、無機酸化物粒子形成性試薬を、第2の反応混合物が得られるように第3の長さの時間の間反応容器中に導入し；そして

30

第3の長さの時間の後、第2の反応混合物を、高剪断分散力下において、第2の反応混合物のpHが約4.0に低下して第3の反応混合物が得られるように酸性化する；

ことを含む、[1]に記載の方法。

[3]無機酸化物粒子形成性試薬がアルカリ金属ケイ酸塩及び硫酸を含む、[2]に記載の方法。

[4]高剪断下における混合が、バイパスモードの高剪断粉碎機を用いて、反応容器及び高剪断粉碎機を通して無機酸化物粒子形成性試薬を循環させることを含む、[2]に記載の方法。

[5]第1の長さの時間が約15分間未満であり、第2の長さの時間が約120分間未満であり、第3の長さの時間が約45分間未満である、[2]に記載の方法。

40

[6]第1の長さの時間が約13分間であり、第2の長さの時間が約90分間であり、第3の長さの時間が約43分間である、[5]に記載の方法。

[7]分離工程からの沈殿した無機酸化物粒子を、フィルターケーキとして、その間に再スラリー化工程を行わないで、迅速乾燥工程において用いられる迅速乾燥機に直接供給する、[1]に記載の方法。

[8]沈殿した無機酸化物粒子を、迅速乾燥工程中において、約300～約700の範囲の迅速乾燥温度に約2秒間～約2分間の迅速乾燥時間の間かける、[1]に記載の方法。

[9]乾燥した多孔質無機酸化物粒子を粉碎又は分級して、約30ミクロン未満の範囲の平均粒径を有する完成多孔質無機酸化物粒子を形成する；

50

ことを更に含む、[ 1 ]に記載の方法。

[ 1 0 ] 粉碎工程が、約 0 . 1 ~ 約 3 0 ミクロンの範囲の平均粒径、及びおよそ 1 未満乃至約 1 0 0 ミクロンまでの範囲の粒径分布を有する完成多孔質無機酸化物粒子が得られるように、乾燥した多孔質無機酸化物粒子を流体エネルギー粉碎工程にかけることを含む、[ 9 ]に記載の方法。

[ 1 1 ] シリカ粒子が、半完成状態であり、

( a ) 約 1 . 0 ミクロンより大きい中央粒径；及び

( b ) 粒子安定性試験法によって測定して少なくとも約 5 5 % の粒子安定性；

を有する、[ 1 ]に記載の方法によって形成されるシリカ粒子。

[ 1 2 ] シリカ粒子が、

( a ) 少なくとも約  $6 5 0 \text{ m}^2 / \text{g}$  の一点窒素吸着表面積；及び

( b ) 少なくとも約  $2 6 0 \text{ mL} / 1 0 0 \text{ g}$  の D O A 吸油量；

を有する、[ 9 ]に記載の方法によって形成されるシリカ粒子。

[ 1 3 ] シリカ粒子が、B J H 窒素ポロシメトリーによって測定して少なくとも約 0 . 5  $\text{cc} / \text{g}$  の細孔容積が 1 0 0 以下の細孔径を有する細孔からのものであるような多孔度を有し、粒子の多孔度が、粒子を 2 0 0 において少なくとも 2 時間乾燥し、次に真空下 2 0 0 において 2 時間活性化した後に測定されるものである、[ 9 ]に記載の方法によって形成されるシリカ粒子。

[ 1 4 ] シリカ粒子が約 1 ~ 約 3 0 ミクロンの範囲の中央粒径を有する、[ 9 ]に記載の方法によって形成されるシリカ粒子。

[ 1 5 ] 粒子が、

( a ) 少なくとも約  $6 5 0 \text{ m}^2 / \text{g}$  の一点窒素吸着表面積；及び

( b ) 少なくとも約  $2 6 0 \text{ mL} / 1 0 0 \text{ g}$  の D O A 吸油量；

を有する、複数の多孔質無機酸化物粒子。

[ 1 6 ] 粒子が、

( a ) 約  $6 7 5 \sim 1 0 0 0 \text{ m}^2 / \text{g}$  の一点窒素吸着表面積；及び

( b ) 約  $2 8 0 \sim 3 6 0 \text{ mL} / 1 0 0 \text{ g}$  の D O A 吸油量；

を有する、[ 1 4 ]に記載の複数の多孔質無機酸化物粒子。

[ 1 7 ] 粒子が、

( a ) 約  $6 5 0 \sim 1 0 0 0 \text{ m}^2 / \text{g}$  の一点窒素吸着表面積；及び

( b ) 約  $2 9 0 \sim 3 5 0 \text{ mL} / 1 0 0 \text{ g}$  の D O A 吸油量；

を有する、[ 1 4 ]に記載の複数の多孔質無機酸化物粒子。

[ 1 8 ] 多孔質無機酸化物粒子がシリカ粒子を含む、[ 1 4 ]に記載の複数の多孔質無機酸化物粒子。

[ 1 9 ] 多孔質無機酸化物粒子が沈殿粒子を含む、[ 1 4 ]に記載の複数の多孔質無機酸化物粒子。

[ 2 0 ] 粒子が約 1 ~ 約 3 0 ミクロンの範囲の中央粒径を有する、[ 1 4 ]に記載の複数の多孔質無機酸化物粒子。

[ 2 1 ] 粒子が、B J H 窒素ポロシメトリーによって測定して少なくとも約 0 . 6  $\text{cc} / \text{g}$  の細孔容積が 1 6 0 以下の細孔径を有する細孔からのものであるような多孔度を有し、粒子の多孔度が、粒子を 2 0 0 において少なくとも 2 時間乾燥し、次に真空下 2 0 0 において 2 時間活性化した後に測定されるものである、[ 1 4 ]に記載の複数の多孔質無機酸化物粒子。

[ 2 2 ] 粒子が、B J H 窒素ポロシメトリーによって測定して少なくとも約 0 . 5  $\text{cc} / \text{g}$  の細孔容積が 1 0 0 以下の細孔径を有する細孔からのものであるような多孔度を有し、粒子の多孔度が、粒子を 2 0 0 において少なくとも 2 時間乾燥し、次に真空下 2 0 0 において 2 時間活性化した後に測定されるものである、複数の多孔質無機酸化物粒子。

[ 2 3 ] 粒子が、B J H 窒素ポロシメトリーによって測定して少なくとも約 0 . 6  $\text{cc} / \text{g}$  の細孔容積が 1 6 0 以下の細孔径を有する細孔からのものであるような多孔度を有し、粒子の多孔度が、粒子を 2 0 0 において少なくとも 2 時間乾燥し、次に真空下 2 0 0

10

20

30

40

50

において2時間活性化した後に測定されるものである、[21]に記載の複数の多孔質無機酸化物粒子。

[24]粒子が約1~約30ミクロンの範囲の中央粒径を有する、[21]に記載の複数の多孔質無機酸化物粒子。

[25]粒子がBJH窒素ポロシメトリーによって測定して少なくとも約1.5cc/gの細孔容積の全多孔度を有する、[21]に記載の複数の多孔質無機酸化物粒子。

[26]粒子がBJH窒素ポロシメトリーによって測定して少なくとも約1.7cc/gの細孔容積の全多孔度を有する、[21]に記載の複数の多孔質無機酸化物粒子。

[27]多孔質無機酸化物粒子がシリカ粒子を含む、[21]に記載の複数の多孔質無機酸化物粒子。

[28]多孔質無機酸化物粒子が沈殿粒子を含む、[21]に記載の複数の多孔質無機酸化物粒子。

[29]粒子が約1~約30ミクロンの範囲の中央粒径を有する、[21]に記載の複数の多孔質無機酸化物粒子。

[30]粒子が、

(a)約1ミクロンよりも大きい中央粒径；及び

(b)粒子安定性試験法を用いて測定して少なくとも約55%の粒子安定性；

を有する、複数の半完成多孔質無機酸化物粒子。

[31]粒子安定性が少なくとも約60%である、[29]に記載の複数の多孔質無機酸化物粒子。

[32]粒子安定性が少なくとも約70%である、[29]に記載の複数の多孔質無機酸化物粒子。

[33]粒子が、BJH窒素ポロシメトリーによって測定して少なくとも約0.6cc/gの細孔容積が100以下の細孔径を有する細孔からのものであるような多孔度を有し、粒子の多孔度が、粒子を200において少なくとも2時間乾燥し、次に真空下200において2時間活性化した後に測定されるものである、[29]に記載の複数の多孔質無機酸化物粒子。

[34]多孔質無機酸化物粒子がシリカ粒子を含む、[29]に記載の複数の多孔質無機酸化物粒子。

[35]多孔質無機酸化物粒子が沈殿粒子を含む、[29]に記載の複数の多孔質無機酸化物粒子。

[36]粒子が約1~約30ミクロンの範囲の中央粒径を有する、[29]に記載の複数の多孔質無機酸化物粒子。

[37]粒子が少なくとも約650m<sup>2</sup>/gの一点窒素吸着表面積を有する、複数の沈殿多孔質無機酸化物粒子。

[38]粒子が約660~約1000m<sup>2</sup>/gの一点窒素吸着表面積を有する、[36]に記載の複数の多孔質無機酸化物粒子。

[39]粒子が約670~約1000m<sup>2</sup>/gの一点窒素吸着表面積を有する、[36]に記載の複数の多孔質無機酸化物粒子。

[40]粒子が少なくとも約260mL/100gのDOA吸油量を有する、[36]に記載の複数の多孔質無機酸化物粒子。

[41]粒子が約280~約360mL/100gのDOA吸油量を有する、[36]に記載の複数の多孔質無機酸化物粒子。

[42]粒子が約290~約350mL/100gのDOA吸油量を有する、[36]に記載の複数の多孔質無機酸化物粒子。

[43]多孔質無機酸化物粒子がシリカ粒子を含む、[36]に記載の複数の多孔質無機酸化物粒子。

[44]多孔質無機酸化物粒子が沈殿粒子を含む、[36]に記載の複数の多孔質無機酸化物粒子。

[45]粒子が約1~約30ミクロンの範囲の中央粒径を有する、[36]に記載の複数

10

20

30

40

50

の多孔質無機酸化物粒子。

[ 4 6 ] 粒子が有機材料で処理されている、[ 3 6 ] に記載の複数の多孔質無機酸化物粒子。

[ 4 7 ] 粒子がワックスで処理されている、[ 3 6 ] に記載の複数の多孔質無機酸化物粒子。

[0011]本発明のこれら及び他の特徴及び有利性は、以下の開示されている態様の詳細な記載及び特許請求の範囲を検討した後に明らかとなるであろう。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 1 】

【図 1】[0012]図 1 は、本発明の多孔質無機酸化物粒子を形成するための代表的な方法のブロック図を示す。 10

【図 2】[0013]図 2 は、本発明の多孔質無機酸化物粒子を形成するための代表的な装置の概要図を示す。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 2 】

[0014]本発明の原理の理解を促進するために、本発明の特定の態様を以下に記載し、特定の用語を用いて特定の態様を記載する。しかしながら、特定の用語を用いることによって本発明の範囲を限定する意図はないことが理解されるであろう。議論する本発明の原理の変更、更なる修正、及びかかる更なる適用は、本発明が属する技術の当業者が通常的に 20

【 0 0 1 3 】

[0015]本明細書及び特許請求の範囲において用いる単数形「a」、「and」、及び「the」は、記載が他に明確に示さない限り複数の指示物を包含することに注意すべきである。而して、例えば「酸化物」という記載は複数のかかる酸化物を包含し、「酸化物」という記載は 1 種類以上の酸化物及び当業者に公知のその均等物などの記載を包含する。

【 0 0 1 4 】

[0016]例えば本発明の幾つかの態様の説明において用いる組成物中の成分の量、濃度、体積、プロセス温度、プロセス時間、回収率又は収率、流速、及び同様の値、並びにそれらの範囲を修飾する「約」は、例えば通常測定及び取り扱い手順を通して；これらの手順における偶然のエラーを通して；方法を実施するために用いる成分における差；並びに 30

【 0 0 1 5 】

[0017]本明細書において用いる「高剪断」という用語は、垂直に加えられる法線応力とは対照的に、材料の面に対して平行又は接線方向に加えられる応力を意味する。高剪断混合機は、通常は電気モーターによって駆動される回転インペラーまたは高速ローター、或いは一連のかかるインペラー又はインラインローターを用いて、流体に「仕事」を行って 40

【 0 0 1 6 】

[0018]本明細書において用いる「無機酸化物」という用語は、金属がカチオンであり酸化物がアニオンである二元酸素化合物として定義される。金属にはメタロイド又は半金属も包含することができる。金属としては、周期律表上のホウ素からポロニウムへ引かれる対角線の左側の元素が挙げられる。メタロイド又は半金属としては、この線の右側にある元素が挙げられる。無機酸化物の例としては、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア 50

等、及びこれらの混合物が挙げられる。

【 0 0 1 7 】

[0019]本明細書において用いる「粒子」又は「粒状物」という用語は、例えばコロイド粒子を形成するための溶液重合法、例えば溶融粒子を形成するための連続火炎加水分解法、例えばゲル化粒子を形成するためのゲル法、及び例えば沈殿粒子を形成するための沈殿法、又はこれらの組合せなど（しかしながらこれらに限定されない）の任意の公知の方法によって形成される多孔質又は非多孔質の粒子を指す。粒子は、有機及び/又は無機材料並びにこれらの組合せから構成することができる。1つの代表的な態様においては、粒子は、無機酸化物、硫化物、水酸化物、炭酸塩、ケイ酸塩、リン酸塩等のような無機材料から構成されるが、好ましくは無機酸化物である。粒子は、鎖状、棒状、又はラス形状などの種々の異なる対称、非対称、又は不規則形状であってよい。粒子はアモルファス又は結晶質等をはじめとする異なる構造を有してよい。粒子は、異なる組成、寸法、形状、又は物理的構造を含むか、或いはそれらを疎水性にする異なる表面処理の他は同じであってよい粒子の混合物を含んでいてよい。好ましくは、無機酸化物粒子はアモルファスである。

10

【 0 0 1 8 】

[0020]本明細書において用いる「粒子安定性」という用語は、本明細書で参照する粒子安定性試験にしたがう剪断力下における粒子の解凝集の尺度を意味する。

[0021]本明細書において用いる「細孔径」という用語は細孔の直径を意味する。

【 0 0 1 9 】

[0022]本明細書において用いる「多孔質粒子」という用語は、窒素ポロシメトリーによって測定して大きな内部多孔度、即ち約0.05 cc/gより大きい多孔度を有する粒子を意味し、「非多孔質」という用語は、内部多孔度が小さいか又は有しない、即ち約0.05 cc/g未満の内部多孔度を有する粒子を意味する。多孔質粒子の例としては、シリカゲル、沈殿シリカ、ヒュームドシリカ、ペーマイトアルミナ等が挙げられ、非多孔質粒子の例としては、コロイダルシリカ、アルミナ、チタニア等が挙げられる。

20

【 0 0 2 0 】

[0023]本明細書において用いる「実質的」という用語は、妥当な量の範囲内であるが、絶対値の約0%～約50%、約0%～約40%、約0%～約30%、約0%～約20%、又は約0%～約10%変動する量を包含する。

30

【 0 0 2 1 】

[0024]本明細書において用いる「迅速乾燥」という用語は、約200～約800 kg/(m<sup>2</sup>・時)の蒸発能力を有する装置によって行うことができる新しく形成された無機酸化物粒子の加速乾燥を意味する。迅速乾燥は通常は2分間未満行って、粒子が粒子の10重量%未満、更には粒子の5重量%未満の湿分レベルを有するようにする。

【 0 0 2 2 】

[0025]1つの代表的な態様においては、本発明は、多孔質シリカ粒子のような多孔質無機酸化物粒子に関する。他の代表的な方法においては、本発明は更に、多孔質シリカ粒子のような多孔質無機酸化物粒子の製造方法、並びに多孔質シリカ粒子のような多孔質無機酸化物粒子を使用する方法に関する。代表的な多孔質無機酸化物粒子、多孔質無機酸化物粒子の代表的な製造方法、及び多孔質無機酸化物粒子を使用する代表的な方法の記載を下記に与える。

40

【 0 0 2 3 】

I. 多孔質無機酸化物粒子：

[0026]本発明の多孔質無機酸化物粒子は、多孔質無機酸化物粒子が公知の沈殿多孔質無機酸化物粒子と比べて1以上の有利性を与えることを可能にする物理的構造及び特性を有する。

【 0 0 2 4 】

[0027]本発明の多孔質無機酸化物粒子は、「半完成」又は「完成」粒子として特徴付けることができる。本明細書において用いる「半完成粒子」という用語は、未粉碎の粒子、

50

即ち形成後に更に処理していない（下記において議論する）粒子を指す。本明細書において用いる「完成粒子」という用語は、粉碎した粒子、即ち乾燥工程の後に粉碎、摩砕、及び/又は分級した粒子を指す。下記において更に議論するように、多孔質無機酸化物粒子を生成する開示されている方法は、本発明の「半完成」及び「完成」粒子の両方に対して独特の特性の組を与え、これによって「半完成」及び「完成」粒子を種々の用途（下記において更に議論する）において使用するのに好適にすることができる。

#### 【0025】

[0028]本発明の多孔質無機酸化物粒子は、粒子形成方法によって任意の形状を有することができる。例えば、粒子を噴霧乾燥によって形成する場合にはこれらは球状にすることができ、他の手段によって形成する場合には不規則にすることができる。1つの代表的な態様においては、本発明の粒子は、平均最大粒子寸法（即ち最大の長さ、幅、又は直径寸法）を有する不規則な粒子形状を有する。1つの代表的な態様においては、本発明の半完成多孔質無機酸化物粒子は、約50ミクロン（ $\mu\text{m}$ ）未満、より通常的には約30 $\mu\text{m}$ 未満の平均最大粒子寸法を有する。本発明の他の代表的な態様においては、半完成多孔質無機酸化物粒子は、約15 $\mu\text{m}$ ～約30 $\mu\text{m}$ 、更には約18 $\mu\text{m}$ ～約25 $\mu\text{m}$ の平均最大粒子寸法を有する。幾つかの態様においては、半完成粒子の粒径分布は、約1～約300ミクロン、更には約1～約200ミクロンの範囲であってよい。

10

#### 【0026】

[0029]本発明の半完成粒子は、粉碎及び/又は分級して、所望の平均粒径及び粒径分布を有する「完成」粒子を形成することができる。1つの代表的な態様においては、本発明の完成多孔質無機酸化物粒子は、約30ミクロン（ $\mu\text{m}$ ）未満、より通常的には約20 $\mu\text{m}$ 未満の平均最大粒子寸法を有する。本発明の他の代表的な態様においては、完成多孔質無機酸化物粒子は、約1 $\mu\text{m}$ ～約20 $\mu\text{m}$ 、更には約3 $\mu\text{m}$ ～約15 $\mu\text{m}$ の平均最大粒子寸法を有する。幾つかの態様においては、完成粒子の粒径分布は、約0.1～約100ミクロン、更には約0.1～約50ミクロンの範囲であってよい。

20

#### 【0027】

[0030]本発明の多孔質無機酸化物粒子は、通常は、例えば透過電子顕微鏡（TEM）法を用いて測定して約1.4未満のアスペクト比を有する。本明細書において用いる「アスペクト比」という用語は、（i）多孔質無機酸化物粒子の平均最大粒子寸法と（ii）多孔質無機酸化物粒子の平均最大断面粒子寸法（ここで、断面粒子寸法は、与えられた多孔質無機酸化物粒子の最大粒子寸法に対して実質的に垂直である）との間の比を示すように用いる。本発明の幾つかの態様においては、多孔質無機酸化物粒子は、約1.3未満（或いは約1.2未満、又は約1.1未満、又は約1.05未満）のアスペクト比を有する。他の態様においては、多孔質無機酸化物粒子は約1.0～約1.2のアスペクト比を有する。

30

#### 【0028】

[0031]幾つかの態様においては、本発明の半完成粒子は、下記に記載する粒子安定性試験法によって測定して少なくとも約50%の粒子安定性を有する。他の態様においては、本発明の半完成粒子は、粒子安定性試験法によって測定して少なくとも約55%（或いは少なくとも約60%、又は少なくとも約65%、又は少なくとも約70%、又は少なくとも約72%）の粒子安定性を有する。

40

#### 【0029】

[0032]幾つかの態様においては、本発明の完成粒子は、下記に記載する粒子安定性試験法によって測定して少なくとも約90%の粒子安定性を有する。他の態様においては、本発明の完成粒子は、粒子安定性試験法によって測定して少なくとも約95%（或いは少なくとも約96%、又は少なくとも約97%、又は少なくとも約98%、又は少なくとも約99%）の粒子安定性を有する。

#### 【0030】

[0033]幾つかの代表的な態様においては、本発明の多孔質無機酸化物粒子（例えば完成粒子）は、一点窒素吸着法によって測定して少なくとも約650 $\text{m}^2/\text{g}$ の比表面積を有

50

することができる。幾つかの代表的な態様においては、多孔質無機酸化物粒子は、約 650 ~ 約 1000  $\text{m}^2 / \text{g}$  の比表面積を有する。他の代表的な方法においては、多孔質無機酸化物粒子は、約 660 ~ 約 900  $\text{m}^2 / \text{g}$ 、又は更には約 670 ~ 約 890  $\text{m}^2 / \text{g}$  の比表面積を有する。

【0031】

[0034]幾つかの代表的な態様においては、本発明の多孔質無機酸化物粒子（例えば完成粒子）はまた、少なくとも約 200  $\text{mL} / 100 \text{g}$  の DOA 吸油量を有することもできる。幾つかの代表的な態様においては、多孔質無機酸化物粒子は約 250 ~ 約 400  $\text{mL} / 100 \text{g}$  の DOA 吸油量を有する。他の代表的な方法においては、多孔質無機酸化物粒子は約 260 ~ 約 380  $\text{mL} / 100 \text{g}$  の DOA 吸油量を有する。

10

【0032】

[0035]幾つかの代表的な態様においては、本発明の多孔質無機酸化物粒子（例えば完成粒子）は、一点窒素吸着法によって測定して少なくとも約 650  $\text{m}^2 / \text{g}$  の比表面積、及び少なくとも約 200  $\text{mL} / 100 \text{g}$  の DOA 吸油量を有することができる。幾つかの代表的な態様においては、多孔質無機酸化物粒子は、約 650 ~ 約 1000  $\text{m}^2 / \text{g}$  の比表面積、及び約 250 ~ 約 400  $\text{mL} / 100 \text{g}$  の DOA 吸油量を有する。他の代表的な態様においては、多孔質無機酸化物粒子は、約 660 ~ 約 900  $\text{m}^2 / \text{g}$ 、又は更には約 670 ~ 約 890  $\text{m}^2 / \text{g}$  の比表面積、及び約 260 ~ 約 380  $\text{mL} / 100 \text{g}$  の DOA 吸油量を有する。

【0033】

20

[0036]更なる代表的な態様においては、本発明の完成粒子は、BJH窒素ポロシメトリーによって測定して少なくとも約 0.5  $\text{cc} / \text{g}$  の細孔容積が 100 以下の細孔径を有する細孔からのものであるような多孔度を有することができ、ここで粒子の多孔度は、粒子を 200 において少なくとも 2 時間乾燥し、次に真空下 200 において 2 時間活性化した後測定されるものである。幾つかの代表的な態様においては、完成粒子は、BJH窒素ポロシメトリーによって測定して少なくとも約 0.6  $\text{cc} / \text{g}$  の細孔容積が 100 以下の細孔径を有する細孔からのものであるような多孔度を有することができ、ここで粒子の多孔度は、粒子を 200 において少なくとも 2 時間乾燥し、次に真空下 200 において 2 時間活性化した後測定されるものである。他の代表的な態様においては、完成粒子は、BJH窒素ポロシメトリーによって測定して少なくとも約 1.5  $\text{cc} / \text{g}$  の細孔容積、少なくとも約 1.6  $\text{cc} / \text{g}$  の細孔容積、少なくとも約 1.7  $\text{cc} / \text{g}$  の細孔容積、少なくとも約 1.8  $\text{cc} / \text{g}$  の細孔容積、少なくとも約 1.9  $\text{cc} / \text{g}$  の細孔容積、又は更には少なくとも約 2.0  $\text{cc} / \text{g}$  の細孔容積の全多孔度を有する。更なる代表的な態様においては、完成粒子は、BJH窒素ポロシメトリーによって測定して約 1.5  $\text{cc} / \text{g}$  の細孔容積 ~ 約 4.0  $\text{cc} / \text{g}$  の細孔容積、又は約 1.7  $\text{cc} / \text{g}$  の細孔容積 ~ 約 3.0  $\text{cc} / \text{g}$  の細孔容積の全多孔度を有する。

30

【0034】

[0037]更なる代表的な態様においては、本発明の完成粒子は、BJH窒素ポロシメトリーによって測定して少なくとも約 0.6  $\text{cc} / \text{g}$  の細孔容積が 160 以下の細孔径を有する細孔からのものであるような多孔度を有することができ、ここで粒子の多孔度は、粒子を 200 において少なくとも 2 時間乾燥し、次に真空下 200 において 2 時間活性化した後測定されるものである。幾つかの代表的な態様においては、完成粒子は、BJH窒素ポロシメトリーによって測定して少なくとも約 0.7  $\text{cc} / \text{g}$  の細孔容積が 160 以下の細孔径を有する細孔からのものであるような多孔度を有することができ、ここで粒子の多孔度は、粒子を 200 において少なくとも 2 時間乾燥し、次に真空下 200 において 2 時間活性化した後測定されるものである。

40

【0035】

II. 多孔質無機酸化物粒子の製造方法：

[0038]本発明はまた、多孔質無機酸化物粒子の製造方法にも関する。本発明の多孔質無機酸化物粒子を形成するために用いる原材料、及び本発明の多孔質無機酸化物粒子を形成

50

するための方法工程を下記において議論する。

【0036】

A. 原材料：

[0039]本発明の多孔質無機酸化物粒子の製造方法においては、数多くの多孔質無機酸化物粒子形成性の原材料を用いることができる。好適な無機酸化物粒子形成性原材料としては、アルカリ金属ケイ酸塩（文献においてしばしば水ガラスとして言及されている）、及び硫酸が挙げられるが、これらに限定されない。任意の商業的に入手できる水ガラス及び硫酸を本発明において用いることができる。1つの代表的な態様においては、Woellner GmbH&Co.KG, Ludwigshafen, ドイツからケイ酸ナトリウム38/40の商品名で商業的に入手できる水ガラスを用いて多孔質シリカ粒子を形成する。或いは、無機酸化物を製造するために用いるアルカリ金属ケイ酸塩は、二酸化ケイ素とアルカリ金属炭酸塩とを熔融状態で反応させてアルカリ金属ケイ酸塩及び二酸化炭素を形成することによって製造することができる。得られるアルカリ金属ケイ酸塩は、通常は熔融体から冷却した後に固体の塊状になるが、これは粉末形態又は更には水溶液に変化させることができる。

10

【0037】

B. プロセス工程：

[0040]本発明の多孔質無機酸化物粒子は、通常は、多孔質無機酸化物粒子を高剪断下において沈殿させ、濾過して反応スラリーから多孔質無機酸化物粒子を取り出し、粗フィルターケーキとして洗浄して反応残渣を除去し、次に粒子を再スラリー化する必要なしにフィルターケーキから直接迅速乾燥する多工程沈殿プロセスを用いて製造される。迅速乾燥工程は得られる粒子の細孔構造を制御するのに特に重要であることが見出された。得られる多孔質無機酸化物粒子は次に、そのまま使用するか、又は種々の手段（例えば機械分級機粉碎又は流体エネルギー粉碎）によって適度に狭い粒径分布に寸法調整（例えば粉碎）することができる。

20

【0038】

[0041]図1は、本発明の多孔質無機酸化物粒子を形成するための代表的な方法のブロック図を示す。図1に示されるように、代表的な方法100は、開始ブロック10で開始され、反応器充填工程12に進む。この工程においては、反応容器に、約40の温度であってよい水（例えばプロセス水又は脱イオン水）を充填する。

【0039】

[0042]代表的な方法100は、工程12から第1の沈殿工程14に進む。第1の沈殿工程14においては、無機酸化物粒子形成性試薬を、高剪断下で混合しながら反応容器中に導入する。無機酸化物粒子形成性試薬は、第1の反応混合物が得られるように、第1の長さの時間の間、制御された供給速度、濃度、及び温度で反応容器中に独立して供給する。通常は、第1の長さの時間は、20分間未満、より通常的には約10～15分間の間である。望ましくは、代表的な方法100全体にわたる高剪断下（例えば23m/秒以下のみかけ混合機先端速度）での混合は、バイパスモードで高剪断粉碎機（例えばIKA Works (Wilmington, NC)からのDISPAX反応器）を用いて、反応容器及び高剪断粉碎機を通して無機酸化物粒子形成性試薬（及び沈殿した粒子）を循環させることを含む。（いかなる特定の理論にも縛られないが）第1の沈殿工程中に高剪断混合を用いることによって、反応のこの段階のスラリーにおける粒径を制御して、本発明の粒子の所望の特性が得られるようにするか又は少なくともそれを助けることができると考えられる。

30

40

【0040】

[0043]代表的な方法100は、工程14から剪断段階工程16に進み、ここで無機酸化物粒子形成性試薬の反応容器への導入を中断し、高剪断下での混合を第2の長さの時間の間継続する。通常は、第2の長さの時間は、120分間未満、より通常的には約75～100分間の間である。また、（いかなる特定の理論にも縛られないが）剪断段階工程中に高剪断混合を用いることによって、反応のこの段階のスラリーにおける粒径を制御して、本発明の粒子の所望の特性が得られるようにするか又は少なくともそれを助けることができると考えられる。

50

## 【 0 0 4 1 】

[0044]代表的な方法100は、工程16から第2の沈殿工程18に進む。第1の沈殿工程14と同様に、第2の沈殿工程18においては、無機酸化物粒子形成性試薬を、第2の反応混合物が得られるように、高剪断混合の使用下において、第3の長さの時間の間、制御された供給速度及び濃度で反応容器中に独立して再び供給する。通常は、第3の長さの時間は、60分間未満、より通常的には約30～45分間の間である。更に、(いかなる特定の理論にも縛られないが)第2の沈殿工程中に高剪断混合を用いることによって、反応のこの段階のスラリーにおける粒径を制御して、本発明の粒子の所望の特性が得られるようにするか又は少なくともそれを助けることができると考えられる。

## 【 0 0 4 2 】

[0045]代表的な方法100は、工程18から酸性化工程20に進み、ここで第2の反応混合物のpHを約4.0に低下させて第3の反応混合物が得られるように、酸を第2の反応混合物中に導入する。工程20の後、代表的な方法100は濾過工程22に進み、ここで、好適な濾過装置(例えばドラムフィルター、ベルトフィルター、フィルタープレス、膜フィルター)を用いて、沈殿した無機酸化物粒子を第3の反応混合物の液体から物理的に分離する。

## 【 0 0 4 3 】

[0046]代表的な方法100は、工程22から洗浄工程24に進み、ここで沈殿した無機酸化物粒子を水(例えばプロセス水又は脱イオン水)で洗浄して、フィルターケーキの形態の洗浄した沈殿無機酸化物粒子を生成させる。或いは、工程22及び24は、1つの運 20  
転工程において同じ装置で行うことができる。代表的な方法100は、工程24から迅速乾燥工程26に進み、ここで洗浄した沈殿無機酸化物粒子フィルターケーキを、予め再スラリー化することなく迅速乾燥して乾燥した多孔質無機酸化物粒子を形成する。

## 【 0 0 4 4 】

[0047]迅速乾燥工程26は、通常は以下のシーケンスの複数の乾燥工程を含む。1つの代表的な迅速乾燥工程26においては、洗浄した沈殿無機酸化物粒子(即ちフィルターケーキ)を、5分間、又は4分間、又は3分間、又は2分間未満、又は更には1分間未満の迅速乾燥時間の間、約300～約800、又は400～約700の迅速乾燥温度範囲にかける。

## 【 0 0 4 5 】

[0048]公知の噴霧乾燥法とは異なり、迅速乾燥工程26は、公知の噴霧乾燥法において必要な1以上の再スラリー化工程の必要なしに洗浄した沈殿無機酸化物粒子を乾燥するのに好適であり、これによって原材料のコスト、プロセス時間、及びエネルギーコストが排除される(製造される生成物1kgあたりに必要な水蒸発の作業が減少することによる)ので、これによってプロセスが相当により経済的になる。洗浄した沈殿無機酸化物粒子(フィルターケーキ)は、洗浄工程24から迅速乾燥工程26における乾燥機に直接送る。

## 【 0 0 4 6 】

[0049]代表的な方法100は、工程26から工程28に直接進むことができ、ここでは、得られる乾燥した無機酸化物粒子(即ち半完成粒子)を、更なる処理を行わないで(例えば粉碎及び/又は粒状化を行わないで)所定の用途において使用する。他の態様において 40  
は、代表的な方法100は粉碎工程30に進むことができ、ここでは、乾燥した沈殿無機酸化物粒子を所望の寸法に粉碎する。1つの代表的な態様においては、粉碎工程30によって、約1～約30ミクロンの範囲の平均粒径を有する粉碎した乾燥多孔質無機酸化物粒子(即ち完成粒子)を生成させる。

## 【 0 0 4 7 】

[0050]代表的な方法100は、粉碎工程30から場合によって用いる分級工程32に進むことができ、ここでは、粉碎した粒子を粒径によって分けて、比較的狭い粒径分布を有する複数の粉碎粒子を生成させる。代表的な方法100は、工程32から工程28に進み、ここで、得られる乾燥無機酸化物粒子(即ち完成粒子)を所定の用途において使用する。本発明の特に好ましい態様においては、粉碎及び分級工程は同じ装置(所謂分級機ミル 50

)で行う。半完成生成物はまた、上流の粉碎プロセスを行わないで篩を用いて分級することもできる。

【0048】

[0051]幾つかの望ましい態様においては、粉碎工程30は、約1～約25ミクロンの範囲の平均粒径、及び1未満乃至約50ミクロンの範囲の粒径分布を有する完成多孔質無機酸化物粒子が形成されるように、乾燥した多孔質無機酸化物粒子を流体エネルギー粉碎工程にかけることを含む。粉碎工程30の後、粒子は、輸送のために包装することができ、或いは所望の用途又は配合によって種々の成分と混合することができる。或いは、粒子をワックス、シラン等のような有機被覆で表面処理することによって、粒子を更に処理することができる。かかる処理は、DE-1006100、DE-1592865、US-5

10

【0049】

[0052]図2は、本発明の多孔質無機酸化物粒子を形成するための代表的な方法の概要図を示す。図2に示されるように、タンク21、22、及び23によって、水、硫酸、及びケイ酸ナトリウムのような原材料を反応器24中に供給する。高剪断混合機25によって、反応器24の内容物に対して剪断が与えられる。反応後、形成された無機酸化物粒子をベルトフィルター27に送り、ここで排水及び/又は濾過、並びに洗浄して、フィルターケーキを形成する。その後、フィルターケーキを迅速乾燥機29に移し、ここで、粒子を短時間の間乾燥して、粒子の湿分レベルが粒子の重量を基準として10重量%未満になるようにする。乾燥機29から排出される気体流をバグハウス30に送り、ここで粒子を回収し、次にホッパー32に送り、ここで例えば篩(図示せず)を用いることによって粒子を分級し、包装装置34に送るか、或いは投与システム35によってミル37に送る。粉碎の後、粒子を包装装置34に送ることができる。

20

【0050】

III. 多孔質無機酸化物粒子を使用する方法:

[0053]本発明は更に、多孔質無機酸化物粒子を使用する方法に関する。多孔質無機酸化物粒子を使用する幾つかの代表的な方法においては、この方法は、開示する方法によって形成される半完成(例えば、未粉碎の粒子;乾燥機から排出された後の更なる処理を行っていない「そのままの」粒子)多孔質無機酸化物粒子を所定の用途において使用することを

30

【0051】

[0054]多孔質無機酸化物粒子を使用する他の代表的な方法においては、この方法は、開示する方法によって形成される完成(例えば、乾燥機から排出した後に少なくとも1つの粉碎工程にかけた粉碎粒子)多孔質無機酸化物粒子を所定の用途において使用することを

40

【0052】

[0055]他の代表的な態様においては、本発明の多孔質無機酸化物粒子を使用する方法には、多孔質無機酸化物粒子を、ラバー、タイヤ、靴底における充填材/強化材料として;粉末化又は液体材料(例えば化粧品、塩、及び食品)における凝固阻止添加剤又はフリーフロー剤として;接着剤、塗料、及び着色剤、練り歯磨きのようなヘルスケア製品、他のペースト、軟膏、及び化粧品、並びに医薬における充填材料としてなど(しかしながらこれらに限定されない)の用途において使用することを含ませることができる。

【0053】

50

[0056]本発明を以下の実施例によって更に示すが、これらはいかなるようにもその範囲に対して限定を加えるように解釈すべきではない。むしろ、本解決手段は種々の他の態様、変更、及びその均等物を有することができ、これらは本明細書中の記載を読んだ後は、本発明の精神及び/又は特許請求の範囲から逸脱することなくそれ自体当業者が示唆することができるということが明確に理解される。例えば、実施例においては沈殿シリカ粒子が記載されているが、過度の実験を行うことなく同様の技術を用いて他の無機酸化物を製造することができる。

【実施例】

【0054】

[0057]下記の実施例においては以下の材料及び試験法を用いた。

材料：

実施例においては以下の材料を用いた。

【0055】

【表1】

表1. 材料

材料	製品名	入手源
硫酸	硫酸	Th. Goldschmidt AG, Essen, ドイツ
水ガラス液	ケイ酸ナトリウム 38/40	Woellner GmbH&Co. KG, Ludwigshafen, ドイツ
水	プロセス水	深井戸

【0056】

試験法：

粒径試験法：

[0058]複数の粒子の平均粒径は、ISO/FSD-13320-1に記載されている粒径試験法を用いて求める。

【0057】

粒子一点窒素吸着表面積試験法：

[0059]複数の粒子の平均表面積は、ISO-5794-1:2005に記載されているようにして求める。

【0058】

DOA吸油量試験法(DOA Oil Absorption Test Method)：

[0060]複数の粒子の吸油量は、ASTM-D2414方法Bに記載されている吸油量試験法を用い、浸透油としてDOA(ジオクチルアジペート)を用いて求める。

【0059】

粒子安定性試験法：

[0061]この試験においては、複数の半完成粒子を粉碎後のそれらの安定性に関して試験する。粒子安定性指数は、ISO/FSD-13320-1にしたがう同じ試料に対する2つの粒径測定値からの中央粒径の割合である。試料の調製は、2つの異なる強度の超音波予備処理を用いて行う。約1gのシリカを150mLのビーカー中に配置し、100~120mLの脱イオン水をそれに加える。超音波共振器(Branson Sonifier W250D)の先端をビーカーの中央で流体中に2cm浸漬する。測定1については10秒、測定2については60秒の間、55%の動力設定で音波処理を行う。粒子安定性指数は次式：

$$\text{安定性指数(\%)} = (d_{0.560s}) / (d_{0.510s}) * 100$$

のようにして計算する。

【0060】

粒子細孔容積試験法：

[0062]複数の粒子の平均細孔容積は、D I N - 6 6 1 3 4 に記載されている B J H 窒素ポロシメトリーを用いて求める。

【 0 0 6 1 】

実施例 1 : 多孔質半完成シリカ粒子の製造 :

[0063]反応容器に、40 の温度を有する 175 . 5 L の蒸留脱イオン (イオン交換による) 水を充填した。反応容器はDISPAX反応器 (即ち、IKA Works (Wilmington,NC)からDISPAX反応器DR2000の商品名で商業的に入手できるインライン高剪断粉碎機) と流体接続していた。DISPAX反応器DR2000は、以下の設定 : 先端速度 = 23 m / 秒、流速 = 2500 L / 時を用いてバイパスモードで運転した。

【 0 0 6 2 】

[0064]第 1 の沈殿工程においては、高剪断下において混合しながら、 $H_2SO_4$  (97%) 及びWGL38/40をシステム中に同時に供給した。1150 g の  $H_2SO_4$  (97%) を 88 . 5 g / 分の供給速度でシステム中に供給した。8437 g のWGL38/40を 649 g / 分の供給速度でシステム中に供給した。反応物質は室温において加え、反応器は雰囲気圧力に維持する。

【 0 0 6 3 】

[0065]1150 g の  $H_2SO_4$  (97%) 及び 8437 g のWGL38/40がシステム中に加えられたら、反応混合物を、高剪断下において 2500 L / 時の流速で 90 分間、システムを通して循環させた (即ち剪断段階)。

【 0 0 6 4 】

[0066]剪断段階の後、第 2 の沈殿工程を開始した。第 2 の沈殿工程においては、3805 g の  $H_2SO_4$  (97%) を 88 . 5 g / 分の供給速度でシステム中に供給し、一方、27907 g のWGL38/40を 649 g / 分の供給速度でシステム中に同時に供給した。

【 0 0 6 5 】

[0067]更なる 3805 g の  $H_2SO_4$  (97%) 及び更なる 27907 g のWGL38/40 がシステム中に加えられたら、高剪断下において反応混合物の pH を 4 . 0 の pH に低下させた。膜フィルタープレスを用いて得られた酸性化反応混合物を濾過して、沈殿した無機酸化物粒子を酸性化反応混合物から分離した。分離した沈殿無機酸化物粒子を洗浄し、次にSoeborg, デンマークからAnhydroの商品名で商業的に入手できる乾燥機 (実験室スケールのフラッシュドライヤー) 中に導入し、350 において迅速乾燥して、粒子が粒子の重量を基準として 10% 未満の湿分を有するようにした。試料 1 の粒子は 11 . 7 ミクロンの平均粒径を有する。試料 2 の粒子は 23 . 7 ミクロンの平均粒径を有する。試料 3 の粒子は 12 . 9 ミクロンの平均粒径を有する。試料 4 に関しては、半完成沈殿シリカを選択した (粉碎後に Grace GmbH & Co. KG から Perkasil KS408 シリカとして商業的に入手できる)。

【 0 0 6 6 】

[0068]上記に記載の試験法を用いて、得られた半完成無機酸化物粒子を試験して、平均粒径及び粒子安定性を求めた。結果を下表 2 に与える。

【 0 0 6 7 】

【表 2】

表 2 : 半完成シリカ粒子特性

試料	平均粒径(μm)	平均粒子安定性
1	11.7	91%
2	23.7	99%
3	12.9	81%
4	36.4	51%

【 0 0 6 8 】

[0069]表 2 から明らかなように、試料 1 ~ 3 に関しては平均粒子安定性は非常に高く、

10

20

30

40

50

これに対して試料 4 に関する平均粒子安定性は非常に低い。

実施例 2：多孔質完成シリカ粒子の製造：

[0070]実施例 1 において形成された半完成シリカ粒子を、次のような流体エネルギー粉砕工程にかけた。実施例 1 からの半完成シリカを、Netzsch-Condux Mahltechnik GmbHから入手できるエアジェットミル中に 250 kg / 時の速度で供給する。ミルは、400 m<sup>3</sup> / 時の空気流速及び 200 より高い温度において運転し、粒子は平均粒径が 10 ミクロン未満になるまで粉砕する。粒子をバグハウス内に回収し、それらの特性を測定する。Evonik Industriesから入手できるAcematt HK400を比較試料 8 として用いる。

【0069】

[0071]上記に記載の試験法を用いて、得られた完成無機酸化物粒子を試験して、平均粒径、一点窒素吸着表面積、DOA 吸油量、及び細孔容積を求めた。結果を下表 3 に与える。

【0070】

【表 3】

表 3：完成シリカ粒子特性

試料	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	DOA 吸油量 ( $\text{mL}/100\text{g}$ )	細孔容積 ( $\text{cc}/\text{g}$ )
5	8.9	853	321	1.95
6	5.9	853	351	1.95
7	5.2	805	295	2.03
8	5.2	226	270	1.90

【0071】

[0072]表 3 から明らかなように、平均一点表面積及び DOA 吸油量は試料 5 ~ 7 に関しては非常に高く、これに対して一点表面積及び DOA 吸油量は試料 8 に関しては非常に低い。

【0072】

実施例 3：多孔質完成シリカ粒子の製造：

[0073]実施例 1 において形成された半完成シリカ粒子を、次のような機械分級機粉砕工程にかけた。実施例 1 からの半完成シリカを、Netzsch-Condux Mahltechnik GmbHから入手できるCSM分級機ミル中に 750 kg / 時の速度で供給する。ミルは最高円周速度で運転し、粒子は平均粒径が 10 ミクロン未満になるまで粉砕する。粒子をバグハウス内に回収し、それらの特性を測定する。PPG Industriesから入手できるLo-vel 600を比較試料 12 として用いる。

【0073】

[0074]上記に記載の試験法を用いて、得られた完成無機酸化物粒子を試験して、平均粒径、一点窒素吸着表面積、DOA 吸油量、及び細孔容積を求めた。結果を下表 4 に与える。

【0074】

【表 4】

表 4：完成シリカ粒子特性

試料	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	DOA 吸油量 ( $\text{mL}/100\text{g}$ )	細孔容積 ( $\text{cc}/\text{g}$ )
9	9.2	785	325	1.91
10	9.1	734	314	1.83
11	9.5	757	330	1.82
12	10.4	660(BET)	250	1.70

10

## 【0075】

[0075]表 4 から明らかなように、平均一点表面積及び DOA 吸油量は試料 9 ~ 11 に関しては非常に高く、これに対して一点表面積及び DOA 吸油量は試料 12 に関しては非常に低い。

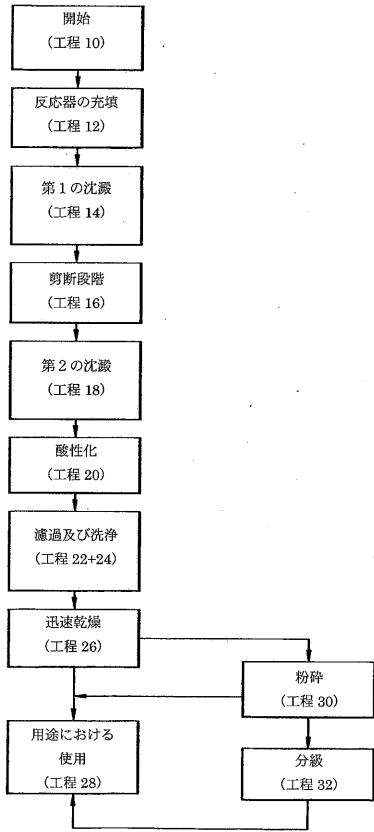
## 【0076】

[0076]本発明を限られた数の態様によって説明したが、これらの特定の態様は本明細書において他に記載され特許請求されている発明の範囲を限定することを意図するものではない。更なる修正、均等物、及び変更が可能であることは、本明細書中の代表的な態様を検討することにより当業者に明らかである。実施例及び明細書の残りの部分における全ての部及びパーセントは、他に特定しない限り重量基準である。更に、明細書又は特許請求の範囲において示す全ての数値範囲、例えば特性の特定の組、測定値の単位、条件、物理的状态、又は割合を示すものは、明らかに、言及するか又は他の方法で示すかかる範囲内に含まれる全ての数、並びにそのように示されている任意の範囲内の数の任意の部分集合を文字通り含むものであると意図される。例えば、下限  $R_L$  及び上限  $R_U$  を有する数値範囲が開示されている場合には常に、この範囲内に含まれる任意の数  $R$  が具体的に開示されている。特に、この範囲内の次の数  $R$  :  $R = R_L + k (R_U - R_L)$  (式中、 $k$  は 1% の増分で 1% ~ 100% の範囲の変数であり、例えば  $k$  は、1%、2%、3%、4%、5%、 $\dots$ 、50%、51%、52%、 $\dots$ 、95%、96%、97%、98%、99%、又は 100% である) が具体的に開示されている。更に、上記で算出される  $R$  の任意の二つの値によって表される任意の数値範囲も、具体的に開示されている。本明細書において示し記載したものに加えて、本発明の任意の修正は、上記の記載及び添付の図面から当業者に明らかとなるであろう。かかる修正は、特許請求の範囲内に包含されると意図される。本明細書において引用した全ての公報はその全部を参照として本明細書中に包含する。

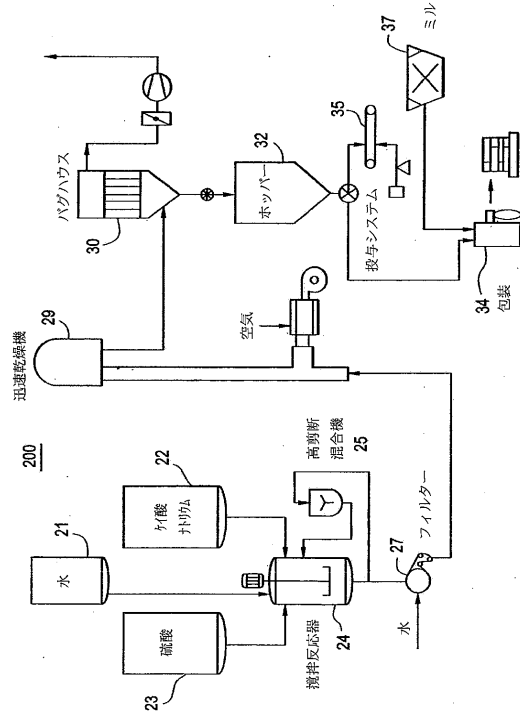
20

30

【図1】



【図2】



---

フロントページの続き

(74)代理人 100173635

弁理士 吉田 樹里

(72)発明者 クレッチマー, マルクス

ドイツ国 6 7 1 2 2 アルトリップ, シラーシュトラッセ 1 5

(72)発明者 ヘリグ, ホルスト

ドイツ国 6 7 2 9 5 ボランデン, ペンハウザーシュトラッセ 3 8

審査官 森坂 英昭

(56)参考文献 特開2005-053728(JP, A)

特開2007-077012(JP, A)

米国特許出願公開第2008/0160053(US, A1)

特表2005-512936(JP, A)

特開昭63-252915(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 1 B 3 3 / 0 0 - 3 3 / 1 9 3

C 0 1 B 1 3 / 0 0 - 1 3 / 3 6