

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5386579号  
(P5386579)

(45) 発行日 平成26年1月15日(2014.1.15)

(24) 登録日 平成25年10月11日(2013.10.11)

(51) Int.Cl.

F I

C O 1 B 33/18 (2006.01)

C O 1 B 33/18

Z

請求項の数 17 (全 8 頁)

|               |                               |           |                     |
|---------------|-------------------------------|-----------|---------------------|
| (21) 出願番号     | 特願2011-515477 (P2011-515477)  | (73) 特許権者 | 508076598           |
| (86) (22) 出願日 | 平成21年7月3日(2009.7.3)           |           | ロディア オペレーションズ       |
| (65) 公表番号     | 特表2011-526569 (P2011-526569A) |           | RHODIA OPERATIONS   |
| (43) 公表日      | 平成23年10月13日(2011.10.13)       |           | フランス国 エフ93306 オーベルビ |
| (86) 国際出願番号   | PCT/EP2009/058440             |           | リエール リュー ド ラ アイ コク  |
| (87) 国際公開番号   | W02010/000847                 |           | 40                  |
| (87) 国際公開日    | 平成22年1月7日(2010.1.7)           |           | 40 rue de la Haie C |
| 審査請求日         | 平成23年2月22日(2011.2.22)         |           | oq F-93306 Aubervil |
| (31) 優先権主張番号  | 08/03810                      |           | liers FRANCE        |
| (32) 優先日      | 平成20年7月4日(2008.7.4)           | (74) 代理人  | 110000523           |
| (33) 優先権主張国   | フランス (FR)                     |           | アクシス国際特許業務法人        |
|               |                               | (72) 発明者  | アンヌーロール・ピノー         |
|               |                               |           | フランス国エフ92160アントニー、リ |
|               |                               |           | ュ・ピエール・ヴェルムイール53    |

最終頁に続く

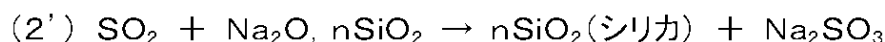
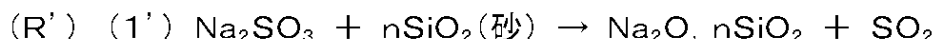
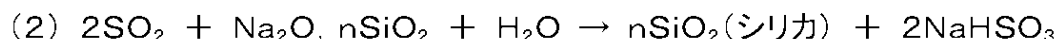
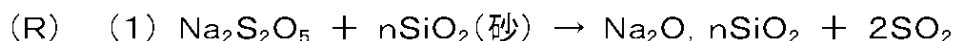
(54) 【発明の名称】 メタ重亜硫酸ナトリウム又は亜硫酸ナトリウムから沈降シリカを調製するための方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記の反応式 (R) 又は (R') の内の 1 つに従って沈降シリカを製造するためのメタ重亜硫酸ナトリウム又は亜硫酸ナトリウムの使用。

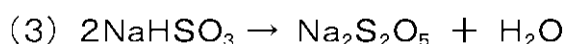
【化 1】



【請求項 2】

前記反応式 (R) が次の反応 (3) :

【化 2】



をさらに含む、前記反応式 ( R ) に従う請求項 1 に記載の使用。

【請求項 3】

反応式 ( R ) に従い、反応 ( 3 ) で得られたメタ重亜硫酸ナトリウムを反応 ( 1 ) における出発物質として用いる、請求項 2 に記載の使用。

【請求項 4】

反応式 ( R' ) に従い、反応 ( 2' ) で得られた亜硫酸ナトリウムを反応 ( 1' ) における出発物質として用いる、請求項 1 に記載の使用。

【請求項 5】

砂及びメタ重亜硫酸ナトリウムから沈降シリカを製造するための方法であって、次の工程：

- ( a ) 砂とメタ重亜硫酸ナトリウムとを混合する工程；
  - ( b ) 得られた混合物を 1 2 0 0 ~ 1 6 0 0 の範囲の温度にして固体状ケイ酸ナトリウム及び二酸化硫黄  $\text{SO}_2$  を生成させる工程；
  - ( c ) 前記固体状ケイ酸ナトリウムを次いで水中に溶解させて、随意に濾過後に、ケイ酸ナトリウム水溶液を得る工程；
  - ( d ) 前記ケイ酸ナトリウム水溶液に二酸化硫黄  $\text{SO}_2$  を、随意に追加の水の存在下において、反応させて、沈降シリカと亜硫酸水素ナトリウムとを含有する混合物を得る工程；
  - ( e ) 前記沈降シリカと前記亜硫酸水素ナトリウムとを分離する工程；
- を含むことを特徴とする、前記方法。

【請求項 6】

前記工程 ( a ) において、砂とメタ重亜硫酸ナトリウムとを砂 4 0 ~ 6 0 %、メタ重亜硫酸ナトリウム 6 0 ~ 4 0 % の質量割合で混合し；

前記工程 ( c ) において、前記固体状ケイ酸ナトリウムを水中にケイ酸塩 1 0 ~ 4 0 %、水 9 0 ~ 6 0 % の重量割合で溶解させ；且つ / 又は

前記工程 ( d ) において、二酸化硫黄  $\text{SO}_2$  とケイ酸ナトリウム水溶液との間の反応を 6 0 ~ 1 0 0 の範囲の温度において 1 5 ~ 1 8 0 分間実施する；

ことを特徴とする、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

前記工程 ( d ) において、前記二酸化硫黄  $\text{SO}_2$  が工程 ( b ) で得られた二酸化硫黄であることを特徴とする、請求項 5 又は 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記工程 ( e ) において、前記沈降シリカと前記亜硫酸水素ナトリウムとを濾過によって分離することを特徴とする、請求項 5 ~ 7 のいずれかに記載の方法。

【請求項 9】

工程 ( e ) において、工程 ( d ) で得られた混合物を濾過し、そして：

- ・得られた濾過ケーキを、随意に酸性にした後に、洗浄し、乾燥させて、沈降シリカを得る；

ことを特徴とする、請求項 5 ~ 8 のいずれかに記載の方法。

【請求項 10】

工程 ( e ) において、亜硫酸水素ナトリウムを含有する濾液を乾燥させてメタ重亜硫酸ナトリウムを得て、これを工程 ( a ) にリサイクルすることを特徴とする、請求項 8 又は 9 に記載の方法。

【請求項 11】

砂及び亜硫酸ナトリウムから沈降シリカを製造するための方法であって、次の工程：

- ( a ) 砂と亜硫酸ナトリウムとを混合する工程；
- ( b ) 得られた混合物を 1 2 0 0 ~ 1 6 0 0 の範囲の温度にして固体状ケイ酸ナトリウム及び二酸化硫黄  $\text{SO}_2$  を生成させる工程；
- ( c ) 前記ケイ酸ナトリウムを次いで水中に溶解させて、随意に濾過後に、ケイ酸ナトリウム水溶液を得る工程；
- ( d ) 前記ケイ酸ナトリウム水溶液に二酸化硫黄  $\text{SO}_2$  を、随意に追加の水の存在下にお

いて、反応させて、沈降シリカと亜硫酸ナトリウムとを含有する混合物を得る工程；

(e) 前記沈降シリカと前記亜硫酸ナトリウムとを分離する工程；

を含むことを特徴とする、前記方法。

【請求項 12】

前記工程 (a) において、砂と亜硫酸ナトリウムとを砂 50 ~ 70 重量%、亜硫酸ナトリウム 50 ~ 30 重量%の質量割合で混合し；

前記工程 (c) において、前記ケイ酸ナトリウムを水中にケイ酸塩 10 ~ 40 %、水 90 ~ 60 %の質量割合で溶解させ；且つ / 又は

前記工程 (d) において、二酸化硫黄  $\text{SO}_2$  とケイ酸ナトリウム水溶液との間の反応を 60 ~ 100 の範囲の温度において 15 ~ 180 分間実施する；

ことを特徴とする、請求項 11 に記載の方法。

10

【請求項 13】

前記工程 (d) において、前記二酸化硫黄  $\text{SO}_2$  が工程 (b) で得られた二酸化硫黄であることを特徴とする、請求項 11 又は 12 に記載の方法。

【請求項 14】

前記工程 (e) において、前記沈降シリカと前記亜硫酸ナトリウムとを濾過によって分離することを特徴とする、請求項 11 ~ 13 のいずれかに記載の方法。

【請求項 15】

工程 (e) において、工程 (d) で得られた混合物を濾過し、そして：

・得られた濾過ケーキを、随意に酸性にした後に、洗浄し、乾燥させて、沈降シリカを得る；

ことを特徴とする、請求項 11 ~ 14 のいずれかに記載の方法。

20

【請求項 16】

工程 (e) において、亜硫酸ナトリウムを含有する濾液を随意に乾燥させた後に工程 (a) にリサイクルすることを特徴とする、請求項 14 又は 15 に記載の方法。

【請求項 17】

工程 (d) の反応を pH が 8.0 ~ 8.2 の値に達した時に停止させることを特徴とする、請求項 11 ~ 16 のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は、沈降シリカを製造するためにメタ重亜硫酸ナトリウム又は亜硫酸ナトリウムを使用することに関する。

【0002】

本発明は特に、砂及びメタ重亜硫酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) 又は亜硫酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) を出発物質として用いて沈降シリカを調製するための方法に関する。

【背景技術】

【0003】

沈降シリカは、様々な分野において用いることができる。

【0004】

例えば、ポリマーやエラストマー（例えばジエンエラストマー）中、特に靴底、タイヤ、床仕上げ材、耐火性材料等の完成品やロープウエイのローラー、シール（ジョイント）、裏貼り、ケーブル類及び伝導ベルト等の工業部品中に補強用白色フィラーとして沈降シリカを一般的にカップリング剤と組み合わせて用いることは、知られている。

40

【0005】

沈降シリカはまた、活性物質吸収材として用いることもでき；液体用の支持体、例えばビタミン類（ビタミン E）や塩化コリン等の栄養摂取において用いられる液体用の支持体として、用いることもできる。

【0006】

沈降シリカはまた、触媒担体として、粘度調整剤として、テキスチャー剤若しくは固化

50

防止剤として、バッテリーのセパレーター部材として、練り歯磨きとして、塗料若しくは紙の添加物として、又は絶縁材料としても、用いられる。

#### 【 0 0 0 7 】

沈降シリカを調製するための既知の方法は一般的に、ケイ酸ナトリウムと硫酸との沈殿形成反応によって沈降シリカの懸濁液を形成させ、次いで得られた沈降シリカを分離、特に濾過によって分離し（得られた濾過ケーキは次いで洗浄し且つ／又は解凝集（碎壊）させることができる）、最後に乾燥させることによって、行われる。

#### 【 0 0 0 8 】

これらの方法において用いられるケイ酸ナトリウムは、砂と多量の炭酸ナトリウムとを反応させることによって、又は砂と硫酸ナトリウムとを反応させることによって、前もって得られるが、前者の方法では多量の炭酸ナトリウムが原価高をもたらす、後者の方法は炭素のような還元剤の存在を必要とする。

#### 【 発明の概要 】

#### 【 発明が解決しようとする課題 】

#### 【 0 0 0 9 】

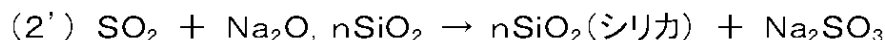
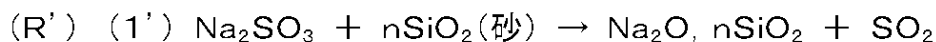
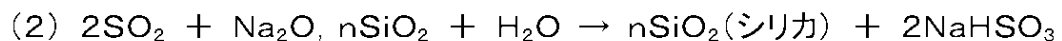
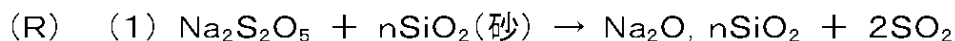
本発明の目的は、砂（ケイ砂）から沈降シリカを調製するための既知の方法の代替法であって、中間体のケイ酸ナトリウムを得るために炭酸ナトリウムや硫酸ナトリウム、硫酸、 $\text{CO}_2$ 、炭素等の還元剤を用いることを必要としない方法を提供することにある。

#### 【 課題を解決するための手段 】

#### 【 0 0 1 0 】

従って、本発明はまず最初に、下記の反応式（R）（（R）＝（1）＋（2）＋好ましくは（3））又は反応式（R'）（（R'）＝（1'）＋（2'））に従って沈降シリカを製造するためにメタ重亜硫酸ナトリウム又は亜硫酸ナトリウムを用いることから成る。

#### 【 化 1 】



#### 【 0 0 1 1 】

好ましくは、反応式（R）において反応（3）は特に熱を供給することによって（蒸発・結晶化タイプのメカニズムに従って、乾燥／縮合）実施され、この反応（3）で得られたメタ重亜硫酸ナトリウム（ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ）は反応（1）において出発物質として用いられ、即ち（少なくとも一部、一般的に全部が）反応（1）にリサイクルされ／反応（1）のために再利用される。

#### 【 0 0 1 2 】

同様に、反応式（R'）において、好ましくは反応（2'）で得られた亜硫酸ナトリウム（ $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ）は反応（1'）において出発物質として用いられ、即ち（少なくとも一部、一般的に全部が）反応（1'）にリサイクルされ／反応（1'）のために再利用される。

#### 【 0 0 1 3 】

メタ重亜硫酸ナトリウムを使用するもの（反応式（R））は、本発明の好ましい実施形態である。

#### 【 0 0 1 4 】

本発明はまた、砂（ケイ砂）及びメタ重亜硫酸ナトリウムから沈降シリカを調製するた

10

20

30

40

50

めの方法であって、次の工程：

(a) 砂とメタ重亜硫酸ナトリウムとを、好ましくは砂 40 ~ 60 %、特に 44 ~ 57 %、メタ重亜硫酸ナトリウム 60 ~ 40 %、特に 56 ~ 43 % の質量割合で、混合する工程；

(b) 得られた混合物を、例えば空气中又は窒素中で特にオープン中で、1200 ~ 1600 の範囲、特に 1300 ~ 1500 の範囲の温度にして（溶融させて）固体状（ガラス質）ケイ酸ナトリウム及び二酸化硫黄  $\text{SO}_2$  を生成させる工程；

(c) 前記固体状ケイ酸ナトリウムを次いで水中に、特にケイ酸塩 10 ~ 40 %、例えば 12 ~ 36 %、水 90 ~ 60 %、特に 88 ~ 64 % の重量割合で、特に 150 超の温度において例えば少なくとも 20 分間、溶解（可溶化）させて、随意に濾過後に、ケイ酸ナトリウム水溶液を得る工程；

(d) 前記ケイ酸ナトリウム水溶液に二酸化硫黄  $\text{SO}_2$ 、有利には工程（b）で得られた二酸化硫黄  $\text{SO}_2$  を、随意に（特にシリカの沈降のために望まれる態様及び / 又は濃度に従って）追加の水を存在させた下において、反応させて（この反応は 60 ~ 100 の範囲の温度において例えば 15 ~ 180 分間実施するのが好ましい）、沈降シリカと亜硫酸水素ナトリウム  $\text{NaHSO}_3$  とを含有する混合物（母液中）を得る工程；

(e) 前記沈降シリカと前記亜硫酸水素ナトリウムとを特に濾過によって分離する工程：を含むことを特徴とする、前記方法をも提供する。

#### 【0015】

工程（b）で得られた二酸化硫黄は、工程（d）において特に気体の形で又は溶液として用いるのが有利である。例えば、工程（d）で使用する前に工程（b）の際に得られた蒸気から二酸化硫黄を分離し、次いで随意に液化させておくことができ；また、二酸化硫黄を水中に吸収させることもできる（この場合、工程（b）の際に得られた蒸気中に含有される二酸化硫黄を吸収させることによって調製された水溶液を工程（d）において用いる）。

#### 【0016】

一般的に、工程（e）においては、工程（d）で得られた混合物を濾過し、そして：  
・得られた濾過ケーキを、随意に酸性（例えば 3 ~ 6.5 の範囲のケーキ pH 値）にし、次いで随意に（もう一度）濾過した後に、（特に水で）洗浄し、乾燥させて、沈降シリカを得て；  
・好ましくは、亜硫酸水素ナトリウムを含有する濾液を（任意の既知の手段によって）乾燥させて（特に蒸発 - 結晶化タイプのメカニズムに従った前記亜硫酸水素ナトリウムの縮合によって）メタ重亜硫酸ナトリウムを得て、これを工程（a）にリサイクルする。

#### 【0017】

有利には、こうして生成したメタ重亜硫酸ナトリウムを固体状ケイ酸ナトリウムを調製するための出発物質として用いる（リサイクル）。

#### 【0018】

本発明に従うこの方法は連続式で実施するのが好ましく、この方法は簡単であり、コストを減らすこと及び環境中への排出物を減少させ又はなくすることさえ可能ならしめる。

#### 【0019】

本発明はまた、砂（ケイ砂）及び亜硫酸ナトリウムから沈降シリカを調製するための方法であって、次の工程：

(a) 砂と亜硫酸ナトリウムとを、好ましくは砂 50 ~ 70 重量 %、特に 54 ~ 66 重量 %、亜硫酸ナトリウム 50 ~ 30 重量 %、特に 46 ~ 34 重量 % の質量割合で、混合する工程；

(b) 得られた混合物を、例えば空气中又は窒素中で特にオープン中で、1200 ~ 1600 の範囲、特に 1300 ~ 1500 の範囲の温度にして（溶融させて）固体状（ガラス質）ケイ酸ナトリウム及び二酸化硫黄  $\text{SO}_2$  を生成させる工程；

(c) 前記固体状ケイ酸ナトリウムを次いで水中に、特にケイ酸塩 10 ~ 40 %、例えば 12 ~ 36 %、水 90 ~ 60 %、特に 88 ~ 64 % の重量割合で、特に 150 超の温度

10

20

30

40

50

において例えば少なくとも20分間、溶解（可溶化）させて、随意に濾過後に、ケイ酸ナトリウム水溶液を得る工程；

（d）前記ケイ酸ナトリウム水溶液に二酸化硫黄 $\text{SO}_2$ 、有利には工程（b）で得られた二酸化硫黄 $\text{SO}_2$ を、随意に（特にシリカの沈降のために望まれる態様及び/又は濃度に従って）追加の水を存在させた下において、反応させて（この反応は60～100の範囲の温度において例えば15～180分間実施するのが好ましい）、沈降シリカと亜硫酸ナトリウムとを含有する混合物を得る工程；一般的には、反応媒体のpHが8.0～8.2の範囲の値に達した時に反応（沈降）を停止させる；

（e）前記沈降シリカと前記亜硫酸ナトリウムとを特に濾過によって分離する工程：を含むことを特徴とする、前記方法をも提供する。

10

#### 【0020】

工程（b）で得られた二酸化硫黄は、工程（d）において特に気体の形で又は溶液として用いるのが有利である。例えば、工程（d）で使用する前に工程（b）の際に得られた蒸気から二酸化硫黄を分離し、次いで随意に液化させておくことができ；また、二酸化硫黄を水中に吸収させることもできる（この場合、工程（b）の際に得られた蒸気中に含有される二酸化硫黄を吸収させることによって調製された水溶液を工程（d）において用いる）。

#### 【0021】

一般的に、工程（e）においては、工程（d）で得られた混合物を濾過し、そして：  
・得られた濾過ケーキを、随意に酸性（例えば3～6.5の範囲のケーキpH値）にし、  
次いで随意に（もう一度）濾過した後に、（特に水で）洗浄し、乾燥させて、沈降シリカを得て；  
・好ましくは、亜硫酸ナトリウムを含有する濾液を、随意に（任意の既知の手段によって）乾燥させた後に、工程（a）にリサイクルする。

20

#### 【0022】

有利には、こうして生成した亜硫酸ナトリウムを固体状ケイ酸ナトリウムを調製するための出発物質として用いる（リサイクル）。

#### 【0023】

本発明に従うこの方法は連続式で実施するのが好ましく、この方法は簡単であり、コストを減らすこと及び環境中への排出物を減少させ又はなくすることさえ可能ならしめる。

30

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0024】

本発明の方法において実施される分離（工程（e））は通常、濾過及び必要ならば続いで洗浄を含む。

#### 【0025】

本発明において、濾過は、任意の好適な手段、例えばフィルタープレス、バンドフィルター又は真空フィルターによって、実施される。

#### 【0026】

濾過ケーキの乾燥は、それ自体周知の任意の手段に従って行うことができる。

#### 【0027】

好ましくは、乾燥は噴霧によって行われる。このためには、任意のタイプの好適な噴霧器を用いることができ、特に回転式、ノズル式、液圧式又は二液式噴霧器を用いることができる。一般的に、フィルタープレスをを用いて濾過を行う場合にはノズル式噴霧器を用い、真空フィルターを用いて濾過を行う場合には回転式噴霧器を用いる。

40

#### 【0028】

濾過ケーキはその高粘度のせいで常に噴霧可能な条件下にあるわけではないということに留意すべきである。それ自体周知の態様で、このケーキは次いで解凝集操作に付される。この操作は機械的に、ケーキをコロイド又はボールタイプのミル中に入れることによって、行うことができる。解凝集は一般的に、アルミニウム化合物、特にアルミン酸ナトリウムの存在下で、且つ随意に少量の酸性化剤の存在下で、実施される（後者の場合、アル

50

ミニウム化合物及び酸性化剤は一般的に同時に加えられる)。解凝集操作は特に、後に乾燥させることが予定される生成物の粘度を下げることを可能にする。

【0029】

ノズル式噴霧器を用いて乾燥を行った場合、得られるシリカは通常は実質的に球状のビーズの形にある。

【0030】

乾燥後に、回収された生成物に対して次いでミル粉碎工程を行うことができる。この場合に得られるシリカは一般的に粉体の形にある。

【0031】

回転式噴霧器を用いて乾燥を行った場合には、得られるシリカは粉体の形にあることができる。 10

【0032】

最後に、(特に回転式噴霧器で)乾燥させた生成物又は上記のように粉碎した生成物を随意に凝集工程に付すことができ、この凝集工程は例えば、直接圧縮、湿式造粒(即ち水、シリカ懸濁液等のようなバインダーを用いるもの)、押出又は好ましくは乾式圧縮から成る。後者の技術を行う場合には、圧縮を行う前に粉末状生成物を脱気(予備稠密化又は脱ガスとも称される操作)してその中に含有される空気を取り除いてより一層均一な圧縮を保證するのが好適であることは明らかである。

【0033】

この凝集工程によって得られるシリカは一般的に、粒体の形にある。 20

【0034】

本発明によって得られるシリカ粉体及びビーズはとりわけ、粒体に容易に到達すること、特に標準的な成形操作、例えば造粒や圧縮によって容易に到達することを可能にする。

【0035】

本発明の主題はまた、上記の方法によって(直接)得られる沈降シリカにもある。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 ジョエル・ラシノワ  
フランス国エフ６９２７０ロシュテイリー・シュール・ソーヌ、リュ・ド・ラ・リパブリク、３８７
- (72)発明者 ペトロ・ペシュクロフ  
フランス国エフ６９００９リヨン、ケ・ピエール・シーズ、２１

審査官 西山 義之

- (56)参考文献 国際公開第２００６／１３１０６４（ＷＯ，Ａ１）  
国際公開第２００６／１３１０６６（ＷＯ，Ａ１）

- (58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)  
Ｃ０１Ｂ ３３／００ - ３３／１９３