

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6813594号

(P6813594)

(45) 発行日 令和3年1月13日 (2021.1.13)

(24) 登録日 令和2年12月21日 (2020.12.21)

(51) Int.Cl.	F I
<b>CO 1 B 33/18 (2006.01)</b>	CO 1 B 33/18 E
<b>CO 1 F 7/02 (2006.01)</b>	CO 1 F 7/02 H

請求項の数 13 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2018-557929 (P2018-557929)	(73) 特許権者	316017181
(86) (22) 出願日	平成29年4月28日 (2017.4.28)		サウジ アラビアン オイル カンパニー
(65) 公表番号	特表2019-516653 (P2019-516653A)		Saudi Arabian Oil Company
(43) 公表日	令和1年6月20日 (2019.6.20)		サウジアラビア国 31311 ダーラン
(86) 国際出願番号	PCT/US2017/030014		ビーオー ボックス 5000
(87) 国際公開番号	W02017/192372	(74) 代理人	100073184
(87) 国際公開日	平成29年11月9日 (2017.11.9)		弁理士 柳田 征史
審査請求日	令和2年3月19日 (2020.3.19)	(74) 代理人	100123652
(31) 優先権主張番号	15/146,037		弁理士 坂野 博行
(32) 優先日	平成28年5月4日 (2016.5.4)	(74) 代理人	100175042
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		弁理士 高橋 秀明
早期審査対象出願		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 ヒュームド金属酸化物の処理方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ヒュームドシリカをシリカ塊へと処理する方法であって、

ヒュームドシリカ粒子を提供することであって、前記ヒュームドシリカ粒子が、1グラム当たり50平方メートル ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) を超える第一のブルノウアーエメットテラー (BET) 表面積を有し、1立方メートル当たり64キログラム ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ) 未満の平均バルク密度を伴う、5ナノメートル ( $\text{nm}$ ) ~ 50 nm の一次粒子を含む優勢的分枝状形態によって特徴付けられる、提供すること、

前記ヒュームドシリカ粒子と液状担体を混合し、ヒュームドシリカ粒子懸濁溶液を形成させることであって、前記ヒュームドシリカ粒子懸濁溶液は2重量パーセント ( $\text{wt}\%$ ) ~ 8  $\text{wt}\%$  のヒュームドシリカ粒子を含む、形成させること、

ヒュームドシリカ粒子懸濁溶液を霧化し、シリカ含有液滴を生成することであって、前記シリカ含有液滴の少なくとも大部分は、250 nm ~ 100 マイクロメートル ( $\mu\text{m}$ ) の液滴直径と、2  $\text{wt}\%$  ~ 8  $\text{wt}\%$  のヒュームドシリカ粒子の重量パーセントにより特徴付けられる、生成すること、および、

前記シリカ含有液滴を、50 ~ 1500 の温度に少なくとも0.5秒の期間曝し、前記シリカ含有液滴から液状担体を実質的に除去し、前記シリカ塊を生成することであって、この場合において前記生成されたシリカ塊の実質的にすべてが、前記第一のBET表面積の少なくとも75%である第二のBET表面積を示し、および64  $\text{kg}/\text{m}^3$  を超える平均バルク密度により特徴付けられる優勢的球状形態を示す、生成すること、を含む前

10

20

記方法。

【請求項 2】

前記方法が、ろ過または濃縮により、前記生成されたシリカ塊の少なくとも大部分を収集することをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記霧化工程が、シリカ含有液滴を生成するためのエアロゾル化、スプレードライ化、超音波変換器を使用すること、またはそれらの任意の組み合わせを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記生成されたシリカ塊が、前記提供されたヒュームドシリカ粒子と実質的に同一の化学組成を有するように前記液状担体が選択され、この場合において前記生成されたシリカ塊は、2 w t % 未満の不純物を含有する、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 5】

前記方法が、前記生成されたシリカ塊が、前記提供されたヒュームドシリカ粒子と実質的に同一の化学組成を有さないように、前記ヒュームドシリカ粒子懸濁溶液をドープすることを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記ドープ工程が、前記生成されたシリカ塊が、前記提供されたヒュームドシリカ粒子と実質的に同一の化学組成を有さないように、前記液状担体を選択すること、前記ヒュームドシリカ粒子懸濁溶液に気体状担体を導入すること、またはその両方を含む、請求項 5 に記載の方法。

20

【請求項 7】

前記曝す工程が、前記シリカ含有液滴を、1 分当たり 3 リットル (L / 分) ~ 50 L / 分 の流速、および 400 ~ 1500 の温度で管状炉に通すことを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記方法が、実質的に可逆的であり、それにより前記シリカ塊は、ヒュームドシリカ粒子懸濁溶液へと戻されることができる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記シリカ塊を前記液状担体へと再分散させ、ヒュームドシリカ粒子懸濁溶液を形成することをさらに含み、この場合において前記ヒュームドシリカ粒子懸濁溶液は 2 w t % ~ 8 w t % のヒュームドシリカ粒子を含む、請求項 1 に記載の方法。

30

【請求項 10】

ヒュームド金属酸化物の処理方法であって、

ヒュームド金属酸化物粒子を提供することであって、前記ヒュームド金属酸化物が、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、およびそれらの組み合わせからなる群から選択され、この場合において前記ヒュームド金属酸化物粒子は、 $50 \text{ m}^2 / \text{g}$  を超える第一のブルナウアーエメットテラー (BET) 表面積と、5 nm ~ 50 nm の一次粒子を含む優勢的分枝状形態を有する、提供すること、

40

前記ヒュームド金属酸化物粒子と液状担体を混合し、ヒュームド金属酸化物粒子懸濁溶液を形成することであって、この場合において前記ヒュームド金属酸化物粒子懸濁溶液は、2 w t % ~ 8 w t % の前記ヒュームド金属酸化物粒子を含む、形成すること、

前記ヒュームド金属酸化物粒子懸濁溶液を霧化し、金属酸化物含有液滴を生成することであって、この場合において前記金属酸化物含有液滴の少なくとも大部分は、250 nm ~ 100  $\mu\text{m}$  の液滴直径と、2 w t % ~ 8 w t % のヒュームド金属酸化物粒子の重量パーセントにより特徴付けられる、生成すること、および、

前記金属酸化物含有液滴を、少なくとも 0.5 秒 の期間、50 ~ 1500 の温度に曝し、前記金属酸化物含有液滴から前記液状担体を実質的に除去し、金属酸化物塊を生成することであって、この場合において前記生成された金属酸化物塊の実質的にすべてが、

50

優勢的球状形態と、前記第一のBET表面積の少なくとも75%である第二のBET表面積を示す、生成すること、を含む前記方法。

【請求項11】

金属酸化物塊を製造する方法であって、

ヒュームド金属酸化物粒子および担体液体を含む溶液を霧化することであって、前記ヒュームド金属酸化物粒子が、1グラム当たり50平方メートル( $\text{m}^2/\text{g}$ )以上のBET表面積を有し、この溶液の霧化により、前記ヒュームド金属酸化物粒子を含有する複数の液滴が生じ、ここで、前記液滴の少なくとも大部分は、2wt%~8wt%のヒュームド金属酸化物粒子を含む、霧化すること、

前記液滴から前記担体液体の少なくとも一部を除去して、互いに凝集した複数のヒュームド金属酸化物粒子から作られた複数の金属酸化物塊を生成することであって、前記金属酸化物塊が、前記霧化することの前の前記ヒュームド金属酸化物粒子のBET表面積の少なくとも75%のBET表面積を有する、複数の金属酸化物塊を生成すること、を含む方法。

【請求項12】

前記ヒュームド金属酸化物粒子が、ヒュームドアルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )粒子またはヒュームドシリカ粒子であり、前記生成された金属酸化物塊がアルミナ塊またはシリカ塊である、請求項10または11に記載の方法。

【請求項13】

前記ヒュームド金属酸化物が、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{WO}_3$ 、および $\text{Nb}_2\text{O}_5$ からなる群から選択される少なくとも2種の金属酸化物を含有する混合酸化物である、請求項10または11に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【関連出願の相互参照】

【0001】

本出願は、2016年5月4日に出願された米国通常特許出願第15/146037号の優先権を主張するものであり、当該出願はその全体で参照により援用される。

【技術分野】

【0002】

本開示の実施形態は、概して、ヒュームド金属酸化物の処理方法に関する。より具体的には、本開示の実施形態は、優勢的分枝状形態を示すヒュームド金属酸化物を、優勢的球状形態を示す金属酸化物塊へと処理する方法に関する。

【発明の概要】

【0003】

本出願人は、ヒュームド金属酸化物、たとえば「ヒュームドシリカ」(ヒュームドシリコン二酸化物、 $\text{SiO}_2$ )および「ヒュームドアルミナ」(ヒュームドアルミニウム酸化物、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ )などは、接着剤、医薬品添加物および食品添加物、美容製品およびスキンケア製品、インクトナー、ならびにコーティング剤としての用途を含む、様々な種々の応用に使用され得ると認識している。ヒュームド金属酸化物は、一部の実施形態では、液体またはポリマー中に分散されたときに無色となる大きな表面積を有する白色微粉である。ヒュームド金属酸化物は非常に用途が広く、高い純度を示し、そして限定されないが、増粘特性、垂れ防止補強、擦り傷および摩滅に対する耐性、腐食耐性、抗粘結特性、流動性の強化、ならびに吸着の強化をはじめとする利益を組成物に付加することができる。しかしながら本出願人はまた、ヒュームド金属酸化物は一部の実施形態において非常に高いフラクタル次元と顕著に分枝状の形態を示し得、それによりヒュームド酸化物の操作、調剤、保存および運搬に困難が生じる場合があると認識している。さらにヒュームド金属酸化物は、浮遊し、潜在的にナノスケールの一次粒子へとバラバラに壊れる傾向があり、それに起因し、重大な吸入リスクをもたらし得る。したがって、本出願人は、大きな表面積と他の望ましい特性を犠牲にすることなく、ヒュームド金属酸化物の吸入リスクと操作の困難性を減少させる継続的なニーズを認識している。

## 【0004】

本開示の1つの実施形態によると、ヒュームドシリカを、シリカ塊へと処理する方法が提供される。当該方法は、ヒュームドシリカ粒子を提供すること、当該粒子を液状担体と混合し、ヒュームドシリカ粒子懸濁溶液を形成させること、当該溶液を霧化すること、および当該霧化液滴をある温度範囲にさらし、液状担体を除去し、シリカ塊を生成することを含み得る。提供されるヒュームドシリカは、1グラム当たり約50平方メートル( $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ )を超えるブルナウアーエメットテラー(BET: Brunauer Emmett Teller)表面積、5ナノメートル( $\text{nm}$ )~50nmの一次粒子を含む優勢的分枝状形態、および1立方メートル当たり64キログラム( $\text{kg} / \text{m}^3$ )未満の平均バルク密度を有し得る。ヒュームドシリカ粒子懸濁溶液は、約2重量パーセント( $\text{wt} \%$ )~約8wt%のヒュームドシリカ粒子を含有してもよい。同様にシリカ含有液滴の少なくとも大部分は、約250nm~約100マイクロメートル( $\mu\text{m}$ )の液滴直径を有してもよく、および約2wt%~約8wt%のヒュームドシリカ粒子重量パーセントを有してもよい。液滴は、シリカ塊を生成するために少なくとも約0.5秒の一定期間、約50~約1500の温度に曝されてもよい。生成されたシリカ塊の実質的にすべてが、ヒュームドシリカ粒子のBET表面積の少なくとも約75%である第二のBET表面積を示してもよく、 $64 \text{ kg} / \text{m}^3$ を超える平均バルク密度により特徴付けられる優勢的球状形態を有してもよい。

10

## 【0005】

本開示の別の実施形態によると、ヒュームド金属酸化物を、金属酸化物塊へと処理する方法が提供される。当該方法は、ヒュームド金属酸化物粒子を提供すること、当該粒子を液状担体と混合し、ヒュームド金属酸化物粒子懸濁溶液を形成させること、当該溶液を霧化すること、および当該霧化液滴をある温度範囲に曝して液状担体を除去し、金属酸化物塊を生成することを含み得る。提供されるヒュームド金属酸化物粒子は、約 $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ を超えるBET表面積と、5nm~50nmの一次粒子を含む優勢的分枝状形態を有してもよい。ヒュームド金属酸化物粒子懸濁溶液は、約2wt%~約8wt%のヒュームド金属酸化物粒子を含有してもよい。同様に金属酸化物含有液滴の少なくとも大部分は、約250nm~約100マイクロメートル( $\mu\text{m}$ )の液滴直径を有してもよく、および約2wt%~約8wt%のヒュームド金属酸化物粒子重量パーセントを有してもよい。液滴は、金属酸化物塊を生成するために少なくとも約0.5秒の期間、約50~約1500の温度に曝されてもよい。生成された金属酸化物塊の実質的にすべてが、ヒュームド金属酸化物粒子のBET表面積の少なくとも約75%である第二のBET表面積を示してもよく、優勢的球状形態を有してもよい。

20

30

## 【0006】

一部の特定の処理アセンブリ構成を基本参照として本開示の主旨が本明細書に記載されているが、様々な種々の処理アセンブリ構成が、本明細書に開示される処理技法に対して適切であることが予期される。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0007】

本開示の特定の実施形態に関する以下の詳細な解説は、以下の図面と併せて読解された際に最も理解され得る。当該図面で、類似構造は、類似する参照値で示されている。

40

## 【0008】

【図1】図1は、本明細書に提示され、解説される実施形態に従う、ヒュームド金属酸化物の処理方法の概略図である。

【図2】図2は、本明細書に提示され、解説される実施形態に従う、金属酸化物含有液滴の拡大概略図である。

【図3】図3は、本明細書に提示され、解説される実施形態に従う、ヒュームド金属酸化物の処理方法の拡大概略図である。

【図4A】図4Aは、本明細書に提示され、解説される実施形態に従う、金属酸化物含有液滴の拡大概略図である。

50

【図４Ｂ】図４Ｂは、金属酸化物含有液滴の拡大概略図である。

【図４Ｃ】図４Ｃは、金属酸化物含有液滴の拡大概略図である。

【図５Ａ】図５Ａは、シリカ含有液滴の拡大概略図である。

【図５Ｂ】図５Ｂは、シリカ含有液滴の拡大概略図である。

【図５Ｃ】図５Ｃは、本明細書に提示され、解説される実施形態に従う、シリカ含有液滴の拡大概略図である。

【図６Ａ】図６Ａは、走査型電子顕微鏡で見たヒュームドシリカ粒子の画像である。

【図６Ｂ】図６Ｂは、走査型電子顕微鏡で見たヒュームドシリカ粒子の画像である。

【図６Ｃ】図６Ｃは、本明細書に提示され、解説される実施形態に従う、走査型電子顕微鏡で見たシリカ塊の画像である。

10

【図６Ｄ】図６Ｄは、本明細書に提示され、解説される実施形態に従う、走査型電子顕微鏡で見たシリカ塊の別の画像である。

【図６Ｅ】図６Ｅは、本明細書に提示され、解説される実施形態に従う、走査型電子顕微鏡で見たシリカ塊の画像である。

【図６Ｆ】図６Ｆは、本明細書に提示され、解説される実施形態に従う、走査型電子顕微鏡で見たシリカ塊の別の画像である。

【発明を実施するための形態】

【０００９】

以下の本実施形態に関する記載は本質的に例示および実例であり、その応用または用途を限定することは決して意図されない。金属酸化物塊作製に関する実施形態および方法に対する言及が本明細書に詳細に記載され、それらの実施例は、添付の図面において図示される。上述のとおり、可能な場合には、同一または類似の部分の指すために、同一の参照値が図面全体を通して使用される。図面と関連し、特定の実施形態が本明細書に記載される。

20

【００１０】

図１は、本開示の実施形態に従う、ヒュームド金属酸化物の処理方法の概略図である。本明細書において使用される場合、「ヒュームド」とは、高温、蒸気相のプロセスで生成された１つ以上の粒子を指し、当該プロセスは、少なくとも１種の金属または半金属を含む揮発性成分の、たとえば水素と酸素の燃焼などにおける加水分解を含む。たとえばヒュームドシリカは、ヒュームドシリカ粒子を生成する、たとえば約１，８００の温度での蒸気相の四塩化シリコンの加水分解または熱分解などの発熱性プロセスにより生成されることができ、当該粒子はナノメートルサイズの多くの一次粒子を含み得、当該一次粒子が集まり、凝集して、鎖状構造を有するさらに大きなクラスターが形成され得る。市販されているヒュームド金属酸化物粒子１１０の例としては、限定されないが、ＣＡＢ－Ｏ－ＳＩＬＴＳ－６１０およびＵＬＴＲＡＢＯＮ４７４０ヒュームドシリカ（Cabot Corporation、ボストン、マサチューセッツ州、米国から入手可能）、ならびにＡＥＲＯＳＩＬヒュームドシリカおよびＡＥＲＯＸＩＤＥＡｌｕヒュームドアルミナ（Evonik Corporation、エッセン、ドイツから入手可能）が挙げられる。

30

【００１１】

図１は、ヒュームド金属酸化物粒子１１０を提供することを含む方法の概略図を示し、当該粒子は、当該ヒュームド金属酸化物粒子１１０と液状担体１３０を混合する混合工程１０５を経て、ヒュームド金属酸化物粒子懸濁溶液１２０を形成し得る。一部の実施形態では、ヒュームド金属酸化物粒子１１０は、二酸化シリコン（ $\text{SiO}_2$ 、「シリカ」）、酸化アルミニウム（ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、「アルミナ」）、酸化チタニウム（ $\text{TiO}_2$ ）、酸化セリウム（ $\text{CeO}_2$ ）、三酸化ホウ素（ $\text{B}_2\text{O}_3$ ）、二酸化ジルコニウム（ $\text{ZrO}_2$ ）、二酸化ゲルマニウム（ $\text{GeO}_2$ ）、三酸化タングステン（ $\text{WO}_3$ ）、五酸化ニオブウム（ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ）、またはそれらの組み合わせを含んでもよい。あるいはその他の金属酸化物または二金属酸化物を使用してもよい。

40

【００１２】

50

ヒュームド金属酸化物粒子 110 は、1 グラム当たり約 50 平方メートル ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) を超えるブルナウアーエメットテラー (BET) 表面積を有してもよい。本明細書において使用される場合、「BET 表面積」とは、ASTM D-6556 に従う BET (ブルナウアーエメットテラー) 窒素吸収法により測定された金属酸化物粒子の平均表面積を指す。一部の実施形態では、ヒュームド金属酸化物粒子 110 は、約  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  超、または約  $150 \text{ m}^2/\text{g}$  超、または  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  超、または  $250 \text{ m}^2/\text{g}$  超の BET 表面積を有してもよい。たとえばヒュームド金属酸化物粒子 110 は、約  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  ~ 約  $650 \text{ m}^2/\text{g}$ 、または約  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  ~ 約  $600 \text{ m}^2/\text{g}$ 、または約  $250 \text{ m}^2/\text{g}$  ~ 約  $650 \text{ m}^2/\text{g}$ 、または約  $350 \text{ m}^2/\text{g}$  ~ 約  $650 \text{ m}^2/\text{g}$  の BET 表面積を有してもよい。一部の実施形態では、ヒュームド金属酸化物粒子 110 は、約  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  ~ 約  $600 \text{ m}^2/\text{g}$ 、または約  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  ~ 約  $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 、または約  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  ~ 約  $400 \text{ m}^2/\text{g}$  の BET 表面積を有してもよい。ヒュームド金属酸化物粒子 110 は、一部の実施形態では、約  $150 \text{ m}^2/\text{g}$  ~ 約  $450 \text{ m}^2/\text{g}$ 、または約  $250 \text{ m}^2/\text{g}$  ~ 約  $450 \text{ m}^2/\text{g}$ 、または約  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  ~ 約  $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 、または約  $350 \text{ m}^2/\text{g}$  ~ 約  $600 \text{ m}^2/\text{g}$ 、または約  $300 \text{ m}^2/\text{g}$  ~ 約  $500 \text{ m}^2/\text{g}$  の BET 表面積を有してもよい。大きな BET 表面積を有していることが、商業上は望ましい場合がある。さらに、大きな BET 表面積を有するヒュームド金属酸化物粒子 110 は、生成された金属酸化物塊 410 が、当該ヒュームド金属酸化物粒子 110 の大きな表面積を保持することを可能とし得る。

#### 【0013】

1 つ以上の実施形態において、ヒュームド金属酸化物粒子 110 は、約 5 ナノメートル (nm) ~ 約 50 nm の一次粒子を含む優勢的分枝状形態により特徴付けられることができる。本明細書において使用される場合、「優勢的分枝状形態」とは、粒子の分枝状の細分化された部分が、当該粒子の次元表面端 (the dimensional surface extremities) の大部分を構成する粒子を指す。一部の実施形態では、ヒュームド金属酸化物粒子 110 は、約 10 nm ~ 約 50 nm、または約 15 nm ~ 約 50 nm、または約 25 nm ~ 約 50 nm、または約 35 nm ~ 約 50 nm、または約 10 nm ~ 約 40 nm、または約 10 nm ~ 約 30 nm、または約 10 nm ~ 約 20 nm、または約 25 nm ~ 約 45 nm の一次粒子を有してもよい。一次粒子の大きさは、ヒュームド金属酸化物粒子 110 が、大きな BET 表面積を示すために十分に分枝状となるために重要である場合がある。一次粒子の平均の大きさは、BET 表面積が増大することができるように十分に大きくなければならない (たとえば約 5 nm 超)。しかし大きすぎではならず (たとえば約 50 nm 超)、その場合、ヒュームド金属酸化物粒子 110 は、分枝状というよりも直鎖状の形態を示す。

#### 【0014】

さらに図 1 に関し言及すると、提供されるヒュームド金属酸化物粒子 110 は、液状担体 130 と混合される混合工程 105 を経て、ヒュームド金属酸化物粒子懸濁溶液 120 を形成し得る。本明細書において使用される場合、「ヒュームド金属酸化物懸濁溶液」とは、ヒュームド金属酸化物粒子 110 が溶液全体に分散されているヒュームド金属酸化物粒子の懸濁液を指す。一部の実施形態では、ヒュームド金属酸化物粒子の懸濁溶液 120 は、コロイド懸濁液であってもよく、これは、ヒュームド金属酸化物粒子 110 は、溶液の底に実質的に沈殿していないが、ヒュームド金属酸化物粒子 110 が溶液全体に分散されている懸濁液を維持し得ることを意味している。他の実施形態では、ヒュームド金属酸化物粒子 110 は液状担体 130 の底に沈殿している。液状担体 130 中でヒュームド金属酸化物粒子 110 が再懸濁され、ヒュームド金属酸化物粒子懸濁溶液 120 が再現されるためにはエネルギー (たとえば攪拌またはソニケーション) が必要となり得る。

#### 【0015】

液状担体 130 は、ヒュームド金属酸化物粒子 110 と混合し、懸濁液を支持するのに適した任意の液体であってもよい。一部の実施形態では、液状担体 130 は、有機溶媒または無機溶媒であってもよい。たとえば液状担体 130 は、 $\text{H}_2\text{O}$  を含有してもよく、一

部の実施形態では、液状担体 130 は、水であってもよい。あるいは液状担体 130 は、超臨界二酸化炭素 ( $\text{scCO}_2$ ) またはアルコールを含有してもよい。溶媒は「液状」担体 130 と名付けられているが、溶媒は一部の実施形態では超臨界流体を含有してもよく、それらは明確な液相または気相を有していないことを理解されたい。本明細書において使用される場合、「超臨界」とは、その臨界点を超える圧力と温度にある物質を指し、そのため明確な相が存在せず、当該物質は液体のように材質を溶解させながら、気体の拡散を示し得る。一部の実施形態では、有機溶媒は、液状担体 130 ほどは望ましくなく、その理由は、健康を害する恐れがあり得る揮発性有機化合物 (VOC) が潜在的に形成されるためである。一部の実施形態では、限定されないが、蒸留水または脱イオン水を含む超純水が液状担体 130 として使用され、化学組成が実質的に変化していない生成金属酸化物塊 410 が作製されてもよい。超純水はヒュームド金属酸化物粒子 110 と反応せず、生成された金属酸化物塊 410 上に残渣を残すことなく蒸発することができる。液状担体 130 は、生成された金属酸化物塊 410 が高い純度を示すように選択され、それにより、当該金属酸化物塊 410 は、提供されたヒュームド金属酸化物粒子 110 と実質的に同一の化学組成を有する。一部の実施形態では、生成された金属酸化物塊 410 は、約 2 wt % 未満の不純物が含有されてもよい。他の実施形態では、金属酸化物塊 410 は、約 5 wt % 未満の不純物、または約 3 wt % 未満の不純物、または約 1 wt % 未満の不純物、または約 0.5 wt % 未満の不純物が含有されてもよい。

#### 【0016】

一部の実施形態では、当該方法は、ヒュームド金属酸化物粒子懸濁溶液 120 をドーピングすること (doping) を含んでもよく、それにより、生成された金属酸化物塊 410 は、提供されたヒュームド金属酸化物粒子 110 と実質的に同一の化学組成を有さない。一部の実施形態では、ドーピング工程は、生成された金属酸化物塊 410 が、提供されたヒュームド金属酸化物粒子 110 と実質的に同一の化学組成を有さず、むしろ 1 種以上の物質の導入により改変されるように液状担体 130 を選択することを含んでもよい。たとえばヒュームド金属酸化物粒子懸濁溶液 120 は、ドーピング剤でドーピングされてもよい。本明細書において使用される場合、「ドーピング剤」とは、物質の化学的性質、電気的性質、または光学的性質を改変するよう物質内に、または物質上に挿入される成分または分子を指す。一部の実施形態では、ドーピング工程は、生成された金属酸化物塊 410 が、提供されたヒュームド金属酸化物粒子 110 と実質的に同一の化学組成を有することができないという結果をもたらし得る。一部の実施形態では、ドーピング剤は、非常に少量で挿入された微量不純物を含んでもよく、それにより、生成された金属酸化物塊 410 の化学的性質、電気的性質、または光学的性質が改変される。液状担体 130 は、1 種以上のドーピング剤、たとえば 2 種以上または 3 種以上のドーピング剤を含有してもよい。一部の実施形態では、ドーピング工程は、気体状担体をヒュームド金属酸化物粒子懸濁溶液 120 に導入する工程を含んでもよく、それにより、生成された金属酸化物塊 410 は、提供されたヒュームド金属酸化物粒子 110 と実質的に同一の化学組成を有さない。一部の実施形態では、1 種以上の気体状担体を、ヒュームド金属酸化物粒子懸濁溶液 120 に導入して、生成された金属酸化物塊 410 をドーピングしてもよい。当該気体としては限定されないが、窒素、シラン、ホスゲン、またはそれらの組み合わせが挙げられる。固形ドーピング剤としては限定されないが、たとえば半伝導量子ドット、またはその他のコロイドナノ粒子が挙げられる。液体ドーピング剤としては、たとえば  $\text{AgNO}_3$ 、 $\text{NaCl}$ 、または  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  などの溶解金属塩が挙げられる。

#### 【0017】

さらに図 1 に関して言及すると、容器 115 に入ったヒュームド金属酸化物粒子懸濁溶液 120 が示されている。容器 115 は必須ではないが、ヒュームド金属酸化物粒子 110 と液状担体 130 の混合を促進することができる。容器 115 は、当該方法が小規模で行われる場合にはピーカーまたはフラスコであってもよく、当該方法が大きく工業規模で行われる場合には樽、ドラム缶、タンク、または反応器であってもよい。

#### 【0018】

ヒュームド金属酸化物粒子懸濁溶液 120 は、約 2 wt % ~ 約 8 wt % のヒュームド金属酸化物粒子 110 を含有してもよい。一部の実施形態では、ヒュームド金属酸化物粒子懸濁溶液 120 は、液状担体 130 中に約 4 wt % ~ 約 8 wt %、または約 3 wt % ~ 約 8 wt %、または約 2 wt % ~ 約 7 wt %、または約 3 wt % ~ 約 6 wt %、または約 4 wt % ~ 約 7 wt %、または約 5 wt % ~ 約 7 wt % で懸濁されたヒュームド金属酸化物粒子 110 を含有してもよい。ヒュームド金属酸化物粒子懸濁溶液 120 は、約 6 wt % のヒュームド金属酸化物粒子 110 を含有してもよく、または約 1.5 wt %、または約 2 wt %、または約 3 wt %、または約 5 wt %、または約 7 wt %、または約 10 wt %、または約 12 wt % のヒュームド金属酸化物粒子 110 を含有してもよい。

#### 【0019】

図 1 に示されるように、当該方法は、ヒュームド金属酸化物粒子懸濁溶液 120 を霧化し、金属酸化物含有液滴 220 を生成することを含んでもよい。霧化工程 205 の間、アトマイザー 210 はヒュームド金属酸化物粒子懸濁溶液 120 を霧化し、金属酸化物含有液滴 220 を生成することができる。一部の実施形態では、アトマイザー 210 は、エアロゾル化装置、スプレードライヤー、スプレーノズル、超音波変換器、噴霧器、エアロゾルスプレー、またはその他の霧化手段であってもよい。霧化工程 205 は、金属酸化物含有液滴 220 を生成するためのエアロゾル化、スプレードライ化、超音波変換器を使用する、またはそれらの任意の組み合わせを含んでもよい。使用されるアトマイザー 210 の型は、望ましいサイズの金属酸化物含有液滴 220 の生成に重要である場合がある。一部の実施形態では、霧化は、気体状担体をヒュームド金属酸化物粒子懸濁溶液 120 に注入する工程を含んでもよい。気体状担体は一部の実施形態では、窒素、アルゴン、空気、ヘリウム、またはその組み合わせからなる群から選択されてもよい。一部の実施形態では、気体状担体は、1 種以上の不活性気体または気体の組み合わせであってもよい。一部の実施形態では、気体状担体は、1 種以上の反応性気体を含むことができる。

#### 【0020】

一部の実施形態では、霧化された金属酸化物含有液滴 220 は、約 250 nm ~ 約 1000 マイクロメートル (μm) の液滴直径が特徴であってもよい。他の実施形態では、金属酸化物含有液滴 220 は、約 250 nm ~ 約 50 μm、または約 250 nm ~ 約 10 μm、または約 250 nm ~ 約 1 μm、または約 250 nm ~ 約 500 nm の液滴直径を有してもよい。1 つ以上の実施形態では、金属酸化物含有液滴 220 は、約 300 nm ~ 約 50 μm、または約 500 nm ~ 約 50 μm、または約 1 μm ~ 約 50 μm、または約 5 μm ~ 約 50 μm、または約 15 μm ~ 約 50 μm の液滴直径を有してもよい。金属酸化物含有液滴 220 は、約 300 nm ~ 約 5 μm、または約 500 nm ~ 約 5 μm、または約 1 μm ~ 約 25 μm、または約 250 nm ~ 約 500 nm、または約 250 nm ~ 約 750 nm の液滴直径を有してもよい。液滴のサイズは、ヒュームド金属酸化物粒子 110 の再配置にとって重要である場合がある。金属酸化物含有液滴 220 は、ヒュームド金属酸化物粒子 110 の再配置が可能となるために十分な大きさである必要があるが、しかしヒュームド金属酸化物粒子 110 が互いに遠くに離れすぎないように、大きすぎてもいけない。大きすぎると、ヒュームド金属酸化物粒子 110 を移動させる、または再配置させるために多量のエネルギーが必要となり得る。

#### 【0021】

一部の実施形態では、金属酸化物含有液滴 220 は、約 2 wt % ~ 約 8 wt % のヒュームド金属酸化物粒子 110 の重量パーセントが特徴であってもよい。あるいはヒュームド金属酸化物粒子 110 は、約 4 wt % ~ 約 8 wt %、または約 3 wt % ~ 約 8 wt %、または約 2 wt % ~ 約 7 wt %、または約 3 wt % ~ 約 7 wt %、または約 4 wt % ~ 約 7 wt %、または約 5 wt % ~ 約 7 wt % のヒュームド金属酸化物粒子 110 を含有してもよい。たとえば金属酸化物含有液滴 220 は、約 6 wt % のヒュームド金属酸化物粒子 110 を含有してもよく、または約 2 wt %、または約 3 wt %、または約 6 wt %、または約 7 wt %、または約 10 wt %、または約 12 wt % のヒュームド金属酸化物粒子 110 を含有してもよい。金属酸化物含有液滴 220 中のヒュームド金属酸化物粒子 110



の量は、金属酸化物塊 410 の生成に重要である場合があり、ヒュームド金属酸化物粒子 110 が多すぎると、ヒュームド金属酸化物粒子 110 を再配置するために必要とされるエネルギー量が増え、適切に球状形態に再配置されない場合がある。同様に、ヒュームド金属酸化物粒子 110 が少なすぎると、球状形態への再配置を行うには不十分である場合があり、ゆえに、分枝状形態が維持されてしまい、開始時のヒュームド金属酸化物粒子 110 から実質的に変化しない場合がある。

#### 【0022】

再び図 1 に言及すると、金属酸化物含有液滴 220 は、金属酸化物含有液滴 220 から液状担体 130 を実質的に除去して金属酸化物塊 410 を生成するために、少なくとも約 0.5 秒の期間、約 50 ~ 約 1500 の温度に曝されてもよい。一部の実施形態では、当該曝される工程は、乾燥工程 305 であってもよく、その工程で液状担体 130 が除去される。一部の実施形態では、金属酸化物含有液滴 220 は、約 50 ~ 約 1400 の温度で、または約 50 ~ 約 1200 の温度で、または約 50 ~ 約 1000 の温度で、熱 308 に曝されてもよい。一部の実施形態では、金属酸化物含有液滴 220 は、少なくとも約 800、少なくとも約 850、少なくとも約 900、少なくとも約 1000、または少なくとも約 1200 で熱 308 に曝されてもよい。金属酸化物含有液滴 220 は、一部の実施形態では、800 ~ 約 1500、または約 850 ~ 約 1500、または約 850 ~ 約 1200、または約 650 ~ 約 1400、または約 450 ~ 約 1400、または約 250 ~ 約 1400、または約 150 ~ 約 1400 の温度に曝されてもよい。金属酸化物含有液滴 220 が曝される温度範囲は新規であり得る。通常は、ヒュームド金属酸化物粒子 110 は高温で処理されず、それらは結晶化または燃結され、多くの場合、不可逆的な結晶化合物が生成され得る。それらは高度に規則正しく配置される結晶構造の性質により BET 表面積の増加を示し得ず、またはより球状に燃結された粒子は表面積が減少することにより、BET 表面積の増加を示し得ない。学説に拘束されないが、本方法は、この固有の霧化工程、金属酸化物含有液滴 220 のサイズ、各金属酸化物含有液滴 220 中のヒュームド金属酸化物粒子 110 の濃度、そして金属酸化物含有液滴 220 から液状担体 130 を乾燥させるために使用される期間と温度によって、結晶化のリスクを伴わずに極度に高温で金属酸化物含有液滴 220 を乾燥させる工程を含むことができる。一部の実施形態では、金属酸化物含有液滴 220 は、少なくとも約 0.5 秒、1 秒、または少なくとも約 2 秒、または少なくとも約 3 秒、または少なくとも約 5 秒、または少なくとも約 30 秒、または少なくとも約 1 分の期間、当該温度に曝されてもよい。一部の実施形態では、金属酸化物含有液滴 220 は、少なくとも約 2 分、または少なくとも約 3 分、または少なくとも約 5 分の期間、当該温度に曝されてもよい。必要とされる期間は、使用される温度、生成される液滴のサイズに依存し得る。一部の実施形態では、金属酸化物含有液滴 220 は、ヒュームド金属酸化物粒子 110 が、金属酸化物含有液滴 220 の内に再配置されることが可能となるよう、少なくとも約 0.5 秒の期間、当該温度に曝されてもよい。この再配置は、たとえばフラッシュ加熱など、熱 308 が 0.5 秒未満適用された場合には発生しない場合がある。

#### 【0023】

学説には拘束されないが、一部の実施形態では、金属酸化物含有液滴 220 は、前述の温度範囲に曝されたときに、金属酸化物含有液滴 220 の内側に再配置され得るヒュームド金属酸化物粒子 110 を含有してもよい。液状担体 130 を乾燥させると、優勢的に球状の形態であり得る金属酸化物塊 410 が形成され得る。本明細書において使用される場合、「優勢的球状形態」とは、約 5 nm を超える分枝状部分が無い粒子を指し、この粒子の次元表面端の大部分で、丸い形状を示している。

#### 【0024】

一部の実施形態では、生成された金属酸化物塊 410 の実質的にすべてが、優勢的球状形態を示してもよく、ヒュームド金属酸化物粒子 110 の BET 表面積の少なくとも約 75 % の BET 表面積である BET 表面積を示してもよい。一部の実施形態では、金属酸化物塊 410 は、ヒュームド金属酸化物粒子 110 の少なくとも約 80 % の BET 表面積、

または少なくとも約 85 %、または少なくとも約 90 %、または少なくとも約 95 % の B E T 表面積である B E T 表面積を示してもよい。ヒュームド金属酸化物粒子 110 と比較し、優勢的球状形態によって、生成された金属酸化物塊 410 はエアロゾル化する傾向を低減させ得る。金属酸化物塊 410 は、重大な吸入リスクを引き起こさず、さらなる健康リスクを被ることなく操作および処理が容易であり得る。金属酸化物塊 410 は、ヒュームド金属酸化物粒子 110 の非晶質性の化学的性質を保持していてもよく、それにより、ヒュームド金属酸化物粒子 110 の化学組成および純度および性質が、生成された金属酸化物塊 410 中に実質的に維持されている。

#### 【0025】

一部の実施形態では、当該方法は、収集工程 405 をさらに含んでもよく、この工程で、金属酸化物塊 410、または生成された金属酸化物塊 410 の少なくとも大部分が、ろ過、濃縮、またはその他の手段により収集される。収集工程 405 は、1 つ以上の実施形態では必須ではないことを理解されたい。一部の実施形態では、金属酸化物塊 410 は、フィルター 420 で収集されてもよい。フィルター 420 は、バッグフィルター、真空フィルター、篩、膜、または金属酸化物塊 410 を分離および収集する任意のその他の手段を含み得る。フィルター 420 は、実質、円すい状として図示されているが、これは B u c h n e r または H i r s c h の漏斗の代表的なものであり得、フィルター 420 は、当分野の当業者に公知の任意のサイズまたは形状を含み得ることを理解されたい。あるいはまたはさらに、金属酸化物塊 410 は、濃縮を介して、たとえば濃縮収集装置を通して、固着を通して、またはサイクロン分離器を通して収集されてもよい。

#### 【0026】

1 つ以上の実施形態では、処理方法は実質的に可逆性であり、それにより金属酸化物塊 410 は、ヒュームド金属酸化物粒子懸濁溶液 120 へと元に戻ることができる。一部の実施形態では、当該方法は、金属酸化物塊 410 を液状担体 130 中に再分散させ、ヒュームド金属酸化物粒子懸濁溶液 120 を形成させることを含んでもよい。液状担体 130 は一部の実施形態では、水、溶媒、または複数の液体の混合液を含んでもよい。上述のように、液状担体 130 は、有機溶媒または無機溶媒であってもよい。

#### 【0027】

ここで図 2 に言及すると、図 2 は、本明細書に提示され、解説される実施形態に従う、ヒュームド金属酸化物の処理方法の拡大概略図である。学説に拘束されないが、図 2 は、ヒュームド金属酸化物粒子 110 が再配置され、金属酸化物塊 410 を生成するときの、金属酸化物含有液滴 220 の再配置工程 315、325、335 を図示する。金属酸化物含有液滴 220 は液状の形状で図示されているが、金属酸化物含有液滴 220 は、本質的にたとえば球状など任意の形状であり得ることを理解されたい。一部の実施形態では、再配置工程 315、325、335 は、図 1 に示される霧化工程 205 の後に発生してもよい。

#### 【0028】

1 つ以上の実施形態では、霧化工程 205 の直後、ヒュームド金属酸化物粒子 110 は液状担体 130 中に分散され得る。霧化工程後に、ヒュームド金属酸化物粒子 110 は、第一の再配置工程 315 を受け始めてもよい。一部の実施形態では、第一の再配置工程 315 は、上記で検討されるように約 50 ~ 約 1500 の温度に金属酸化物含有液滴 220 を曝した時点で開始してもよい。学説に拘束されないが、第一の再配置工程 315 で、ヒュームド金属酸化物粒子 110 は再配置および高密度化を開始してもよい。時間の経過、温度の上昇またはその両方を経て、金属酸化物含有液滴 220 に第二の再配置工程 325 が行われ、さらに最終再配置工程 335 が行われ、さらに再配置された後、球状形態への高密度化工程 345 が行われてもよい。一部の実施形態では、液状担体 130 は、高密度化工程 345 の間に、または高密度化工程 345 の後に実質的に除去されてもよい。一部の実施形態では、液状担体 130 は、蒸発を経て金属酸化物含有液滴 220 から除去されてもよく、この除去は、金属酸化物含有液滴 220 に熱 308 を適用することを含んでもよい。他の実施形態では、金属酸化物含有液滴 220 は、気化されてもよく、または

生成された金属酸化物塊 4 1 0 から化学的もしくは物理的に分離されてもよく、または一部の実施形態では、さらに反応させて気体状種を形成させてもよい。液状担体 1 3 0 の除去は、図 2 において破線により表されている。液状担体 1 3 0 が除去された時点で、金属酸化物塊 4 1 0 が生成され得る。図 2 中の金属酸化物塊 4 1 0 上の同心円状の線は、金属酸化物塊 4 1 0 の球状形態を図示するために使用されている。さらに再配置工程 3 1 5、3 2 5、3 3 5 は同時に行われてもよいこと、および単に再配置プロセスの理解における利便性を目的として別個の形成工程として図示されていることを理解されたい。

#### 【 0 0 2 9 】

ここで図 3 に言及すると、図 3 は、本明細書に提示され、解説される実施形態に従う、ヒュームド金属酸化物の処理方法の概略図であり、大規模な工業化プロセスとして図示されている。図 1 と同様に、ヒュームド金属酸化物粒子懸濁溶液 1 2 0 は、容器 1 1 5 中に含有されてもよい。ヒュームド金属酸化物粒子懸濁溶液 1 2 0 はアトマイザー 2 1 0 により霧化され、金属酸化物含有液滴 2 2 0 が生成されてもよい。一部の実施形態では、担体 2 3 5 が、ヒュームド金属酸化物粒子懸濁溶液 1 2 0 に注入され、アトマイザー 2 1 0 を通して溶液が押し出されてもよい。一部の実施形態では、担体 2 3 5 は注入空気、液状エアロゾル、またはたとえばヘリウム、アルゴン、空気もしくは窒素ガスなどの気体状担体であってもよい。水素ガスが適切である場合がある一方で、爆発の懸念があるため望ましくない場合がある。霧化後、金属酸化物含有液滴 2 2 0 は、ドライヤー 3 1 8、ヒーター 3 2 8、またはその両方に当てられ続ける。ドライヤー 3 1 8 は、およそ自然な室温（たとえば約 2 1 ）で空気を提供するだけであってもよく、一方でヒーター 3 2 8 は熱 3 0 8 を提供して、金属酸化物含有液滴 2 2 0 から溶媒を除去してもよい。一部の実施形態では、ヒーター 3 2 8 は管状の炉であってもよく、その中で 1 つ以上の加熱コイル 3 3 0 が使用され、熱 3 0 8 が発生してもよい。一部の実施形態では、曝される工程は、金属酸化物含有液滴 2 2 0 を管状炉を通す工程を含んでもよい。一部の実施形態では、金属酸化物含有液滴 2 2 0 は、1 分当たり約 0 . 1 リットル（L / 分）～約 5 0 0 L / 分の流速で炉を通過してもよい。あるいは流速は 1 L / 分～約 5 L / 分、または約 3 L / 分～約 2 5 L / 分であってもよい。流速は、約 5 L / 分、約 2 5 L / 分、約 5 0 L / 分、約 1 0 0 L / 分、約 2 5 0 L / 分、または約 5 0 0 L / 分であってもよい。ヒーター 3 2 8 は一部の実施形態では電気加熱、赤外線加熱、対流加熱、浸漬加熱、水力加熱、またはその他の加熱手段を使用してもよい。

#### 【 0 0 3 0 】

一部の実施形態では、担体 2 3 5 を使用して、金属酸化物含有液滴 2 2 0 をドライヤー 3 1 8、ヒーター 3 2 8、またはその両方に押し出してもよい。担体 2 3 5 は、上述で検討されるように気体状担体であってもよく、気体状担体は窒素、ヘリウム、水素、アルゴン、空気、それらの組み合わせ、またはその他の不活性気体もしくは反応性気体を含有してもよい。担体 2 3 5 は、ヒュームド金属酸化物粒子懸濁溶液 1 2 0、金属酸化物含有液滴 2 2 0、またはその両方に注入されてもよい。一部の実施形態では、担体 2 3 5 の注入は、処理構成要素全体を通して粒子の移動に役立つ場合がある。1 つ以上の実施形態では、あるいはまたはさらに、金属酸化物含有液滴 2 2 0 をドライヤー 3 1 8、ヒーター 3 2 8、またはフィルター 4 2 0 に押し出すためにバキューム 4 3 7 が適用されてもよく、それにより金属酸化物塊 4 1 0 が収集され得る。上述のように一部の実施形態では、金属酸化物塊 4 1 0 はろ過されず、別の手段を経て収集されてもよい。

#### 【 0 0 3 1 】

ここで図 4 に言及すると、図 4 は、本明細書に提示され、解説される実施形態に従う、ヒュームド金属酸化物の処理方法の拡大概略図である。図 4 は、乾燥工程 3 0 5 を経た 3 種の金属酸化物含有液滴 2 2 0 を示す。図 4 A は、本明細書に示され、解説される実施形態に従う、たとえば図 1 に関連して上記に検討される温度および時間範囲などの温度および期間で行われる乾燥工程 3 0 5 を図示しており、金属酸化物塊 4 1 0 の生成に成功している。

#### 【 0 0 3 2 】

図4Bは、金属酸化物含有液滴220が、乾燥工程305を受けるのが急ぎ過ぎている、または高過ぎる温度で受けてしまっている方法を図示する。たとえば図4B中の金属酸化物含有液滴220は、0.5秒未満の間、またはたとえばフラッシュ加熱が行われるなど、1500を超える温度で乾燥され得る。液状担体130の乾燥が早すぎたため、ヒュームド金属酸化物粒子110は、望ましい金属酸化物塊410へと再配置され、およびまとまるための十分な時間を有していない。図4Aに示され、および上記で検討されるように、金属酸化物塊410は、優勢的球状形態を有することができる。図4Bで生成された金属酸化物クラスター412は、望ましい金属酸化物塊とは異なり、優勢的球状形態を有することができない。金属酸化物クラスター412は、一部の実施形態では、分枝状形態を優勢的に示し続けており、この分枝状形態はヒュームド金属酸化物粒子110と類似しており、約5nm～約50nmの平均一次粒子を有している。

10

#### 【0033】

図4Cは、金属酸化物含有液滴220が、乾燥工程305を低すぎる温度で受けてしまっている方法を図示する。低すぎる温度、たとえば約50未満の温度では、金属酸化物含有液滴220中のヒュームド金属酸化物粒子110は、遅すぎる速度で再配置される場合がある。一部の実施形態では、低い温度では液状担体130が十分に除去されず、そのためにヒュームド金属酸化物粒子110が懸濁液のままとなる場合がある。収集したとき、これら金属酸化物クラスター412は、球状構造を示すことができず、または保持することができず、金属酸化物クラスター412は、その元の形状であるヒュームド金属酸化物粒子110へと戻ってしまう。ある程度の高密度化は発生し得るが、生成された金属酸化物クラスター412は、望ましい金属酸化物塊410と比較して明白な球状形態は有し得ず、または高いバルク密度は有し得ない。

20

#### 【0034】

図5は、ヒュームドシリカの処理方法の拡大概略図である。図5は、上記で検討されるようにシリカ含有液滴221内のヒュームドシリカ粒子111の濃度の重要性を示している。図5はシリカを図示しているが、任意の金属酸化物または半金属酸化物が使用され得ることを理解されたい。図5Aは、乾燥工程305を経た3種のシリカ含有液滴221を示す。図5Aで示されるように、たとえば約5nm～約50nmの一次粒子サイズを有するヒュームドシリカ粒子111など、シリカ含有液滴221が十分に分枝化されたヒュームドシリカ粒子111を含有していない場合、上記で検討されるように、シリカ塊411は生成され得ない。その代わりにシリカクラスター412が形成され、図5Aで示されるように、球状形態を示し得ず、そのかわりに元のヒュームドシリカ粒子111の分枝状形態のままであり、または図5Bに示されるように、シリカナノ粒子凝集414が形成され得、これは大きなBET表面積を保持することができない。

30

#### 【0035】

図5Bにおいて、図5Aと同様に、シリカ含有液滴221が、たとえばナノスケールのシリカ粒子112など、十分に分枝化されたヒュームドシリカ粒子111を含有していない場合、シリカ塊411は生成され得ない。その代わりにシリカナノ粒子凝集414が生成され得、これは望ましいBET表面積を示さず、その代わりにわずかなBET表面積の平滑なナノスケール粒子であり得る。望ましいBET表面積、たとえば生成されたシリカ塊411が示すように、開始時のヒュームドシリカ粒子111のBET表面積の少なくとも75%のBET表面積が保持されなければ、生成されたシリカナノ粒子凝集414は、産業上望ましいものではない場合がある。

40

#### 【0036】

対照的に、図5Cは、本明細書に示され、解説される方法により生成されたシリカ塊411の生成を図示する。図5Cにおいてヒュームドシリカ粒子111が提供され、図中、ヒュームドシリカ粒子111は、約50メートル $m^2/g$ を超えるBET表面積を有し、5nm～50nmの一次粒子を含有する優勢的分枝状形態が特徴であり、平均バルク密度は1立法メートル当たり64キログラム( $kg/m^3$ )未満である。1つ以上の実施形態において、ヒュームドシリカ粒子111は、1立方メートル当たり64キログラム未満(

50

$\text{kg/m}^3$ ) の平均バルク密度が特徴であり得、これは 1 立方フィート当たり約 4 ポンド ( $\text{lbs/ft}^3$ ) と同等である。本明細書において使用される場合、「平均バルク密度」とは、1 立方メートル当たりのキログラム単位 ( $\text{kg/m}^3$ )、または 1 立方フィート当たりのポンド単位 ( $\text{lbs/ft}^3$ ) での、同量の水に対する、たとえば金属酸化物粒子などの遊離物質の単位量の平均重量を指す。ヒュームドシリカ粒子 111 は、 $60 \text{ kg/m}^3$  未満、または  $55 \text{ kg/m}^3$  未満、または  $50 \text{ kg/m}^3$  未満、または  $45 \text{ kg/m}^3$  未満、または  $30 \text{ kg/m}^3$  未満の平均バルク密度を有してもよい。ヒュームド金属酸化物粒子 110 は、 $45 \text{ kg/m}^3 \sim 64 \text{ kg/m}^3$ 、または  $45 \text{ kg/m}^3 \sim 60 \text{ kg/m}^3$ 、または  $45 \text{ kg/m}^3 \sim 55 \text{ kg/m}^3$ 、または  $30 \text{ kg/m}^3 \sim 64 \text{ kg/m}^3$ 、または  $30 \text{ kg/m}^3 \sim 60 \text{ kg/m}^3$ 、または  $30 \text{ kg/m}^3 \sim 55 \text{ kg/m}^3$ 、または  $30 \text{ kg/m}^3 \sim 50 \text{ kg/m}^3$ 、または  $30 \text{ kg/m}^3 \sim 45 \text{ kg/m}^3$  の平均バルク密度を有してもよい。ヒュームドシリカ粒子 111 は、 $31 \text{ lbs/ft}^3$  未満、 $21 \text{ lbs/ft}^3$  未満、または  $11 \text{ lbs/ft}^3$  未満の平均バルク密度を有してもよい。開始時のヒュームドシリカ粒子 111 のバルク密度は、十分な分枝を提供し、それにより上記に検討されるように BET 表面積が増大し得る。開始時のヒュームドシリカ粒子 111 の平均バルク密度が高過ぎた場合、たとえば約  $64 \text{ kg/m}^3$  を超える平均バルク密度であった場合、そのヒュームド金属酸化物粒子 110 は、濃縮されすぎて、望ましいシリカ塊 411 へと適切に再配置されず、集まることができない。

#### 【0037】

再び図 5 C に言及すると、ヒュームドシリカ粒子 111 は、液状担体 130 と混合され、ヒュームドシリカ粒子懸濁溶液 121 を形成してもよい。ヒュームドシリカ粒子懸濁溶液 121 は、約 2 wt% ~ 約 8 wt% のヒュームドシリカ粒子 111 を含有してもよく、および霧化され、シリカ含有液滴 221 を生成してもよい。シリカ含有液滴 221 の少なくとも大部分は、約  $250 \text{ nm}$  ~ 約  $100 \mu\text{m}$  の液滴直径と、約 2 wt% ~ 約 8 wt% のヒュームドシリカ粒子 111 の重量パーセントにより特徴付けられてもよい。シリカ含有液滴 221 は、シリカ含有液滴 221 から液状担体 130 を実質的に除去してシリカ塊 411 を生成するために、少なくとも約 0.5 秒の期間、約  $50^\circ\text{C}$  ~ 約  $1500^\circ\text{C}$  の温度に曝されてもよい。生成されたシリカ塊 411 の実質的にすべてが、ヒュームドシリカ粒子 111 の BET 表面積の少なくとも約 75% である BET 表面積と、 $64 \text{ kg/m}^3$  を超える平均バルク密度により特徴付けられる優勢的球状形態を示してもよい。

#### 【0038】

図 6 A ~ 6 F は、本明細書に示され、解説される方法に従う処理の前のヒュームドシリカ粒子 111、ならびに本明細書に示され、解説される方法により生成された生成シリカ塊 411 の走査型電子顕微鏡 (SEM) 画像である。図 6 A と 6 B は、ヒュームドシリカ粒子 111 の SEM 画像である。ヒュームドシリカ粒子 111 が図示されているが、任意のヒュームド金属酸化物粒子 110 が使用され得ることを理解されたい。図 6 A および 6 B に示されるように、ヒュームドシリカ粒子 111 は非常にフラクタルであり、高度に分枝状である。学説に拘束されないが、ヒュームドシリカ粒子 111 の分枝状の性質は、「ちりっばい」環境を作り出すことができ、粒子は容易にエアロゾル化されるため、吸入の恐れを生じさせ得る。エアロゾル化傾向は、ヒュームドシリカ粒子 111 がナノスケールの一次粒子にまで壊れる可能性により増大し、特にたとえばヒト身体、より具体的には肺などにおいてサーファクタントと液体効果にさらされたときに増大し得る。ヒュームドシリカ粒子 111 のちりっばい性質は、ヒュームドシリカ粒子 111 を操作および輸送する際の重大な健康リスクを生じさせ、たとえばエリアの人々はマスク着用を要するなど、吸入の恐れを低減させるための工程を取り込む必要があり得る。

#### 【0039】

図 6 C、6 D、6 E および 6 F は、本明細書に示され、解説される実施形態に従う、ヒュームドシリカの処理方法の劇的な形態的效果を示す。図 6 C、6 D、6 E および 6 F に示されるように、生成されたシリカ塊 411 は、優勢的球状形態を有する。図 6 C、6 D、6 E および 6 F の SEM 画像は、生成されたシリカ塊 411 が、開始時のヒュームド金

属酸化物粒子 1 1 1 の B E T 表面積の少なくとも大部分を保持する能力をさらに図示するものであり、シリカ塊 4 1 1 は平滑ではなく、それにより B E T 表面積の増大がもたらされる。

【 0 0 4 0 】

当分野の当業者には、請求される内容の主旨及び範囲から逸脱することなく、本明細書に記載される実施形態に様々な改変および変更が行われ得ることが明らかであろう。ゆえに、本明細書は、本明細書に記載される様々な実施形態の改変および変更を包含するものであるが、ただしかかる改変および変更は、添付の請求項およびその均等の範囲内にあるものとする。

【実施例】

10

【 0 0 4 1 】

実施形態をより理解し易くするために、以下の実施例に対する参照が作製され、それらは本明細書に開示され、解説される実施形態を説明することを意図している。本実施例は、範囲を限定するものでは決してない。

【 0 0 4 2 】

ヒュームドシリカ（酸化シリコン、 $\text{SiO}_2$ ）を、本明細書に示され、解説される実施形態に従い処理し、球状形態を有するシリカ塊を生成した。以下の表 1 に示されるように、ヒュームドシリカは E v o n i k 社および S t r e m C h e m i c a l s 社から市販されており、これを脱イオン化水と混合して、ヒュームドシリカ粒子の懸濁溶液を形成させた。超音波変換器を使用して溶液を霧化した。望ましい重量%の固形ヒュームドシリカ粒子を液滴中に存在させるため、液滴サイズを変化させた。以下に列記される時間および温度で、管状炉を通して液体エアロゾルを流すことにより、様々な滞留時間と流速で、液滴を乾燥させ、脱イオン水を除去した。

20

【 0 0 4 3 】

E v o n i k 社および S t r e m 社のヒュームドシリカの B E T 表面積は、およそ  $200 \text{ m}^2 / \text{g}$  として列記されているが、開始時のヒュームドシリカ粒子の B E T は、 $207 \sim 214 \text{ m}^2 / \text{g}$  であると測定された。表 3 に示される B E T 表面積保持割合に関し、最も大きな測定値である  $214 \text{ m}^2 / \text{g}$  を使用して精度を確保した。得られたシリカ塊のすべてが、X 線回折解析により非晶質として特徴解析された。注目すべきは、以下の表 3 に示されるように、得られたシリカ塊はすべて非常に大きな B E T 表面積を保持し、一部のサンプルは 90% を超える B E T 表面積を保持していたことであった。比較実施例 3 に示されるように、霧化液滴中の固体の重量パーセントが低すぎる場合、たとえば 2 w t % より低い場合、上記で検討されるように生成された塊の B E T 表面積は、開始時のヒュームド酸化物の B E T 表面積の 75% を保持することができない。

30

【 0 0 4 4 】

## 【表 1】

表 1：ヒュームドシリカをシリカ塊へと処理する

試料の 名称	ヒューム ド金属酸 化物	ヒューム ドシリカ (g)	蒸留水 (g)	液滴中の 固形物 wt%	滞留時間 (秒)	流速 (L/分)	温度 (℃)	ヒューム ド酸化物 のBET (m <sup>2</sup> /g)	生成物の BET (m <sup>2</sup> /g)
実施例1	シリカ <sup>1</sup>	64	1000	6	1.39	5	1000	207-214	196.5
実施例2	シリカ <sup>1</sup>	64	1000	6	1.39	5	1400	207-214	182.4
比較 実施例3	シリカ <sup>1</sup>	15.95	1000	1.5	3.17	30	1000	207-214	133.2
実施例4	シリカ <sup>1</sup>	31.9	1000	3	3.17	30	1000	207-214	203.2

<sup>1</sup>Strem Chemicals社のヒュームドシリカ、0.012ミクロン、200BET表面積(m<sup>2</sup>/g)

## 【 0 0 4 5 】

同様に、本明細書に示され、解説される実施形態に従い、ヒュームドアルミナも処理した。ヒュームドアルミナはEvonik Chemicals社から市販されており、これを脱イオン化水と混合して、ヒュームドアルミナ粒子の懸濁溶液を形成させた。超音波変換器を使用して溶液を霧化した。望ましい重量%の固形ヒュームドアルミナ粒子を液滴中に存在させるため、液滴サイズを変化させた。以下に列記される時間および温度で、管状炉を通して液体エアロゾルを流すことにより、様々な滞留時間と流速で、液滴を乾燥させ、脱イオン水を除去した。得られたアルミナ塊のすべてが、X線回折解析により非晶質として特徴解析された。注目すべきは、以下の表3に示されるように、得られたアルミナ塊はすべて非常に大きなBET表面積を保持し、一部のサンプルは90%を超えるBET表面積を保持していたことであった。

## 【 0 0 4 6 】

## 【表 2】

表 2：ヒュームドアルミナをアルミナ塊に処理する

試料	ヒューム ド金属酸 化物	ヒューム ドアルミ ナ (g)	蒸留水 (g)	液滴中の 固形物 wt%	滞留時間 (秒)	流速 (L/分)	温度 (℃)	ヒューム ド酸化物 のBET (m <sup>2</sup> /g)	生成物の BET (m <sup>2</sup> /g)
実施例5	アルミナ <sup>2</sup>	63.8	1000	6	1.39	5	1000	126	130.9
実施例6	アルミナ	63.8	1000	6	1.39	5	1400	126	104.3

<sup>2</sup>Evonik社のAeroxide Alu 130,110-150 BET表面積(m<sup>2</sup>/g)

## 【 0 0 4 7 】

最終的に、ヒュームド金属酸化物の混合物も、本明細書に示され、解説される実施形態に従い処理された。Evonik Chemicals社から市販されているヒュームドアルミナと、Sigma Aldrich社およびEvonik Chemicals社から市販されているヒュームドシリカを脱イオン化水と混合して、ヒュームド酸化物粒子の懸濁溶液を形成させた。超音波変換器を使用して溶液を霧化した。望ましい重量%の固形ヒュームド混合酸化物粒子を液滴中に存在させるため、液滴サイズを変化させた。以下に列記される時間および温度で、管状炉を通して液体エアロゾルを流すことにより、様々

な滞留時間と流速で、液滴を乾燥させ、脱イオン水を除去した。得られた混合酸化物塊のすべてが、X線回折解析により非晶質として特徴解析された。注目すべきは、以下の表3に示されるように、得られた混合酸化物塊はすべて非常に大きなBET表面積を保持し、一部のサンプルは80%を超えるBET表面積を保持していたことであった。

【0048】

【表3】

表3：混合金属酸化物を金属酸化物塊へと処理する

試料	ヒュームド金属酸化物	ヒュームドシリカ (g)	ヒュームドアルミナ (g)	比率 (SiO <sub>2</sub> : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	蒸留水 (g)	液滴中の固形物wt%	滞留時間 (秒)	流速 (L/分)	温度 (°C)	生成物のBET (m <sup>2</sup> /g)
実施例7	シリカ <sup>3</sup> およびアルミナ <sup>4</sup>	47.4	0.967	98 : 2	1564	3	1.39	5	1000	315.9
実施例8	シリカ <sup>5</sup> およびアルミナ <sup>4</sup>	49.95	2.629	95 : 5	1700	3	7.61	12.5	1000	336.8
実施例9	シリカ <sup>5</sup> およびアルミナ <sup>4</sup>	49.95	2.629	95 : 5	1700	3	3.81	25	1000	363.1

<sup>3</sup>Sigma-Aldrichのヒュームドシリカ、0.007ミクロン、395 ± 25 BET表面積 (m<sup>2</sup>/g)

<sup>4</sup>Evonik社のAeroxide Alu 130、110-150 BET表面積 (m<sup>2</sup>/g)

<sup>5</sup>Evonik社のAerosilヒュームドシリカ、350-410 BET表面積 (m<sup>2</sup>/g)

【0049】

【表4】

表4：BET表面積の保持

試料	開始時のBET表面積 (m <sup>2</sup> /g)	終了時のBET表面積 (m <sup>2</sup> /g)	BET表面積保持%
実施例1	214以下	196.5	91.82%
実施例2	214以下	182.4	85.23%
比較実施例3	214以下	133.2	62.24%
実施例4	214以下	203.2	94.95%
実施例5	150以下	130.9	87.27%
実施例6	126	104.3	82.78%
実施例7	415以下	315.9	76.12%
実施例8	410以下	336.8	82.15%
実施例9	410以下	363.1	88.56%

【0050】

表4に示されるように、本開示方法は、ヒュームド金属酸化物粒子によりもたらされる吸入リスクを低減させるが、たとえば大きなBET表面積など、そのヒュームド対応物質の望ましい特性は維持している優勢的球状形態を示す金属酸化物塊の生成を可能にすることができる。上述のとおり、生成された金属酸化物塊は、少なくとも約75%、少なくとも約80%、少なくとも約85%、少なくとも約90%、またはさらには少なくとも約95%のBET表面積保持を有し得る。



## 【 0 0 5 1 】

本開示の第一の態様は、以下を含む、ヒュームドシリカをシリカ塊へと処理する方法を目的としている：ヒュームドシリカ粒子を提供することであって、当該ヒュームドシリカ粒子は、1グラム当たり約50平方メートル( $\text{m}^2/\text{g}$ )を超える第一のブルナウアーエメットテラー(BET)表面積を有し、1立方メートル当たり64キログラム( $\text{kg}/\text{m}^3$ )未満の平均バルク密度を伴う、5ナノメートル( $\text{nm}$ )~50nmの一次粒子を含む優勢的分枝状形態が特徴であること；当該ヒュームドシリカ粒子を、液状担体と混合し、ヒュームドシリカ粒子懸濁溶液を形成させることであって、当該ヒュームドシリカ粒子懸濁溶液は、約2重量%(wt%)~約8wt%のヒュームドシリカ粒子を含むこと；当該ヒュームドシリカ粒子懸濁溶液を霧化し、シリカ含有液滴を生成することであって、当該シリカ含有液滴の少なくとも大部分は、約250nm~約100マイクロメートル( $\mu\text{m}$ )の液滴直径と、約2wt%~約8wt%のヒュームドシリカ粒子の重量パーセントが特徴であること；そしてシリカ含有液滴を、約50~約1500の温度に少なくとも約0.5秒の期間曝し、当該シリカ含有液滴から液状担体を実質的に除去し、シリカ塊を生成することであって、当該生成されたシリカ塊の実質的にすべてが、第一のBET表面積の少なくとも約75%である第二のBET表面積を示し、そして64 $\text{kg}/\text{m}^3$ を超える平均バルク密度に特徴付けられる優勢的球状形態を示すこと。

10

## 【 0 0 5 2 】

本開示の第二の態様は、当該方法が、ろ過または濃縮により生成されたシリカ塊の少なくとも大部分を収集することをさらに含む、第一の態様を含む。

20

## 【 0 0 5 3 】

本開示の第三の態様は、当該霧化工程が、シリカ含有液滴を生成するためのエアロゾル化、スプレードライ化、超音波変換器を使用すること、またはそれらの任意の組み合わせを含む、第一の態様を含む。

## 【 0 0 5 4 】

本開示の第四の態様は、当該霧化工程が、ヒュームドシリカ粒子懸濁溶液中に、気体状担体を注入することを含む、第一の態様を含む。

## 【 0 0 5 5 】

本開示の第五の態様は、当該気体状担体が、窒素、空気、またはそれらの組み合わせからなる群から選択される、第四の態様を含む。

30

## 【 0 0 5 6 】

本開示の第六の態様は、生成されたシリカ塊が、提供されたヒュームドシリカ粒子と実質的に同一の化学組成を有するように当該液状担体が選択され、当該生成されたシリカ塊は、約2wt%未満の不純物を含有する、第一の態様を含む。

## 【 0 0 5 7 】

本開示の第七の態様は、当該液状担体が、 $\text{H}_2\text{O}$ を含む、第一の態様を含む。

## 【 0 0 5 8 】

本開示の第八の態様は、当該方法が、生成されたシリカ塊が、提供されたヒュームドシリカ粒子と実質的に同一の化学組成を有さないように、ヒュームドシリカ粒子の懸濁溶液をドープすることを含む、第一の態様を含む。

40

## 【 0 0 5 9 】

本開示の第九の態様は、当該ドープ工程が、生成されたシリカ塊が、提供されたヒュームドシリカ粒子と実質的に同一の化学組成を有さないように、液状担体を選択することを含む、第八の態様を含む。

## 【 0 0 6 0 】

本開示の第十の態様は、当該ドープ工程が、生成されたシリカ塊が、提供されたヒュームドシリカ粒子と実質的に同一の化学組成を有さないように、ヒュームドシリカ粒子の懸濁溶液に気体状担体を導入することを含む、第八の態様を含む。

## 【 0 0 6 1 】

本開示の第十一の態様は、当該ヒュームドシリカ粒子が、約200 $\text{m}^2/\text{g}$ ~約600

50

$\text{m}^2 / \text{g}$ の第一のBET表面積を有する、第一の態様を含む。

【0062】

本開示の第十二の態様は、当該生成されたシリカ塊の実質的にすべてが、第一のBET表面積の少なくとも約90%である第二のBET表面積を示す、第一の態様を含む。

【0063】

本開示の第十三の態様は、当該シリカ含有液滴が、約3wt%～約6wt%のヒュームドシリカ粒子を含む、第一の態様を含む。

【0064】

本開示の第十四の態様は、当該ヒュームドシリカ粒子懸濁溶液が、約3wt%～約6wt%のヒュームドシリカ粒子を含む、第一の態様を含む。

10

【0065】

本開示の第十五の態様は、当該シリカ含有液滴が、約6wt%のヒュームドシリカ粒子を含む、第一の態様を含む。

【0066】

本開示の第十六の態様は、当該ヒュームドシリカ粒子懸濁溶液が、約6wt%のヒュームドシリカ粒子を含む、第一の態様を含む。

【0067】

本開示の第十七の態様は、当該シリカ含有液滴が、約400～約1500の温度に曝される、第一の態様を含む。

【0068】

20

本開示の第十八の態様は、当該曝される工程が、シリカ含有液滴を管状炉に通すことを含む、第一の態様を含む。

【0069】

本開示の第十九の態様は、当該曝される工程が、シリカ含有液滴を、1分当たり約3リットル(L/分)～約50L/分の流速で管状炉に通すことを含む、第十八の態様を含む。

【0070】

本開示の第二十の態様は、当該方法が、実質的に可逆的であり、それによりシリカ塊は、ヒュームドシリカ粒子懸濁溶液へと戻されることができる、第一の態様を含む。

【0071】

30

本開示の第二十一の態様は、シリカ塊を液状担体へと再分散させ、ヒュームドシリカ粒子懸濁溶液を形成させることをさらに含み、当該ヒュームドシリカ粒子懸濁溶液は約2wt%～約8wt%のヒュームドシリカ粒子を含む、第一の態様を含む。

【0072】

本開示の第二十二の態様は、以下を含む、ヒュームド金属酸化物を処理する方法を目的としている：ヒュームド金属酸化物粒子を提供することであって、当該ヒュームド金属酸化物は、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ およびそれらの組み合わせからなる群から選択され、当該ヒュームド金属酸化物粒子は、約 $50\text{m}^2/\text{g}$ を超える第一のブルナウアーエメットテラー(BET)表面積と、 $5\text{nm} \sim 50\text{nm}$ の一次粒子を含む優勢的分枝状形態を有すること；当該ヒュームド金属酸化物粒子と、液状担体を混合し、ヒュームド金属酸化物懸濁溶液を形成させることであって、当該ヒュームド金属酸化物懸濁溶液は、約2wt%～約8wt%のヒュームド金属酸化物粒子を含有すること；当該ヒュームド金属酸化物粒子懸濁溶液を霧化し、金属酸化物含有液滴を生成することであって、当該金属酸化物含有液滴の少なくとも大部分は約 $250\text{nm} \sim 100\mu\text{m}$ の液滴直径と、約2wt%～約8wt%のヒュームド金属酸化物粒子の重量割合を特徴とすること；および当該金属酸化物含有液滴を、少なくとも約0.5秒の期間、約50～約1500の温度に曝し、当該金属酸化物含有液滴から液状担体を実質的に除去し、金属酸化物塊を生成することであって、当該生成された金属酸化物塊の実質的にすべては、優勢的球状形態と、第一のBET表面積の少なくとも約75%である第二のBET表面積を示すこと。

40

50

## 【 0 0 7 3 】

本開示の第二十三の態様は、当該ヒュームド金属酸化物粒子がヒュームドアルミナ（ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）粒子であり、当該生成された金属酸化物塊がアルミナ塊である、第二十二の態様を含む。

## 【 0 0 7 4 】

本開示の第二十四の態様は、当該ヒュームドアルミナ粒子が、約  $80\text{ m}^2/\text{g}$  ～ 約  $150\text{ m}^2/\text{g}$  の第一の BET 表面積を有する、第二十三の態様を含む。

## 【 0 0 7 5 】

本開示の第二十五の態様は、当該ヒュームドアルミナ粒子が、 $60\text{ kg}/\text{m}^3$  未満の平均バルク密度を有し、当該生成されたアルミナ塊が、 $40\text{ kg}/\text{m}^3$  を超える平均バルク密度を有する、第二十三の態様を含む。

10

## 【 0 0 7 6 】

本開示の第二十六の態様は、当該ヒュームド金属酸化物が、シリカ（ $\text{SiO}_2$ ）である、第二十二の態様を含む。

## 【 0 0 7 7 】

本開示の第二十七の態様は、当該ヒュームド金属酸化物が、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{WO}_3$ 、および  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  からなる群から選択される少なくとも 2 種の金属酸化物を含有する混合酸化物である、第二十二の態様を含む。

## 【 0 0 7 8 】

20

本開示の第二十八の態様は、以下を含む、ヒュームドシリカをシリカ塊へと処理する方法を目的としている：ヒュームドシリカ粒子を提供することであって、当該ヒュームドシリカ粒子は、約  $200\text{ m}^2/\text{g}$  ～ 約  $600\text{ m}^2/\text{g}$  の第一のブルナウアーエメットテラー（BET）表面積を有し、1 立方メートル当たり  $64\text{ kg}/\text{m}^3$  未満の平均バルク密度を伴う、 $5\text{ nm}$  ～  $50\text{ nm}$  の一次粒子を含む優勢的分枝状形態が特徴であること；当該ヒュームドシリカ粒子を、液状担体と混合し、ヒュームドシリカ粒子懸濁溶液を形成させることであって、当該ヒュームドシリカ粒子懸濁溶液は、約 2 重量％（wt％）～ 約 8 wt％のヒュームドシリカ粒子を含むこと；当該ヒュームドシリカ粒子懸濁溶液を霧化し、シリカ含有液滴を生成することであって、当該シリカ含有液滴の少なくとも大部分は、約  $250\text{ nm}$  ～ 約  $100\text{ }\mu\text{m}$  の液滴直径と、約 2 wt％～ 約 8 wt％のヒュームドシリカ粒子の重量パーセントが特徴であること；そしてシリカ含有液滴を、約  $850^\circ\text{C}$  ～ 約  $1500^\circ\text{C}$  の温度に少なくとも 0.5 秒の期間曝し、当該シリカ含有液滴から液状担体を実質的に除去し、シリカ塊を生成することであって、当該生成されたシリカ塊の実質的にすべてが、第一の BET 表面積の少なくとも約 85％である第二の BET 表面積を示し、そして  $64\text{ kg}/\text{m}^3$  を超える平均バルク密度に特徴付けられる優勢的球状形態を示すこと。

30

## 【 0 0 7 9 】

本開示の内容が詳細に、およびその特定の実施形態に関連して記載されているが、本明細書に開示される様々な詳細は、たとえ本記載に付随する各図面中に特定の要素が図示されているとしても、本明細書に記載される様々な実施形態の必須構成要素である要素にこれら詳細が関連すると暗示していると捉えられてはならないことに注意されたい。さらに、限定されないが添付の請求の範囲に規定される実施形態を含む本開示の範囲から逸脱することなく改変および変更が可能であることは明白であろう。より具体的には、本開示の一部の態様は、好ましいまたは特定の効果として本明細書において特定されているが、本開示はこれら態様に必ずしも限定されないことが予期される。

40

## 【 0 0 8 0 】

以下の請求項の 1 つ以上が、移行句として、「この場合において（wherein）」という用語を利用していることに注意されたい。本発明を規定する目的に対し、この用語は、オープンエンドの移行句として請求項に導入され、構造の一連の特徴の列挙を導入するために使用されており、より普遍的に使用されているオープンエンドのプレアンブル用

50

語である「含む ( c o m p r i s i n g ) 」と同様に解釈されるべきである。

以下、本発明の好ましい実施形態を項分け記載する。

#### 実施形態 1

ヒュームドシリカをシリカ塊へと処理する方法であって、

ヒュームドシリカ粒子を提供することであって、前記ヒュームドシリカ粒子が、1 グラム当たり約 5 0 平方メートル (  $\text{m}^2 / \text{g}$  ) を超える第一のブルナウアーエメットテラー ( B E T ) 表面積を有し、1 立方メートル当たり 6 4 キログラム (  $\text{kg} / \text{m}^3$  ) 未満の平均バルク密度を伴う、5 ナノメートル (  $\text{nm}$  ) ~ 5 0  $\text{nm}$  の一次粒子を含む優勢的分枝状形態によって特徴付けられる、提供すること、

前記ヒュームドシリカ粒子と液状担体を混合し、ヒュームドシリカ粒子懸濁溶液を形成させることであって、前記ヒュームドシリカ粒子懸濁溶液は約 2 重量パーセント (  $\text{wt} \%$  ) ~ 約 8  $\text{wt} \%$  のヒュームドシリカ粒子を含む、形成させること、

ヒュームドシリカ粒子懸濁溶液を霧化し、シリカ含有液滴を生成することであって、前記シリカ含有液滴の少なくとも大部分は、約 2 5 0  $\text{nm}$  ~ 約 1 0 0 マイクロメートル (  $\mu\text{m}$  ) の液滴直径と、約 2  $\text{wt} \%$  ~ 約 8  $\text{wt} \%$  のヒュームドシリカ粒子の重量パーセントにより特徴付けられる、生成すること、および、

前記シリカ含有液滴を、約 5 0 ~ 約 1 5 0 0 の温度に少なくとも約 0 . 5 秒の期間曝し、前記シリカ含有液滴から液状担体を実質的に除去し、前記シリカ塊を生成することであって、この場合において前記生成されたシリカ塊の実質的にすべてが、前記第一の B E T 表面積の少なくとも約 7 5 % である第二の B E T 表面積を示し、および 6 4  $\text{kg} / \text{m}^3$  を超える平均バルク密度により特徴付けられる優勢的球状形態を示す、生成すること、を含む前記方法。

#### 実施形態 2

前記方法が、ろ過または濃縮により、前記生成されたシリカ塊の少なくとも大部分を収集することをさらに含む、実施形態 1 に記載の方法。

#### 実施形態 3

前記霧化工程が、シリカ含有液滴を生成するためのエアロゾル化、スプレードライ化、超音波変換器を使用すること、またはそれらの任意の組み合わせを含む、実施形態 1 に記載の方法。

#### 実施形態 4

前記霧化工程が、前記ヒュームドシリカ粒子懸濁溶液中に、気体状担体を注入することを含む、実施形態 1 に記載の方法。

#### 実施形態 5

前記生成されたシリカ塊が、前記提供されたヒュームドシリカ粒子と実質的に同一の化学組成を有するように前記液状担体を選択され、この場合において前記生成されたシリカ塊は、約 2  $\text{wt} \%$  未満の不純物を含有する、実施形態 1 に記載の方法。

#### 実施形態 6

前記方法が、前記生成されたシリカ塊が、前記提供されたヒュームドシリカ粒子と実質的に同一の化学組成を有さないように、前記ヒュームドシリカ粒子懸濁溶液をドープすることを含む、実施形態 1 に記載の方法。

#### 実施形態 7

前記ドープ工程が、前記生成されたシリカ塊が、前記提供されたヒュームドシリカ粒子と実質的に同一の化学組成を有さないように、前記液状担体を選択すること、前記ヒュームドシリカ粒子懸濁溶液に気体状担体を導入すること、またはその両方を含む、実施形態 6 に記載の方法。

#### 実施形態 8

前記生成されたシリカ塊の実質的にすべてが、前記第一の B E T 表面積の少なくとも約 9 0 % である第二の B E T 表面積を示す、実施形態 1 に記載の方法。

#### 実施形態 9

前記シリカ含有液滴、前記ヒュームドシリカ粒子懸濁溶液、またはその両方が、約 3 w

10

20

30

40

50

t % ~ 約 6 w t % のヒュームドシリカ粒子を含む、実施形態 1 に記載の方法。

#### 実施形態 1 0

前記曝す工程が、前記シリカ含有液滴を、1 分当たり約 3 リットル ( L / 分 ) ~ 約 5 0 L / 分の流速、および約 4 0 0 ~ 約 1 5 0 0 の温度で管状炉に通すことを含む、実施形態 1 に記載の方法。

#### 実施形態 1 1

前記方法が、実質的に可逆的であり、それにより前記シリカ塊は、ヒュームドシリカ粒子懸濁溶液へと戻されることができる、実施形態 1 に記載の方法。

#### 実施形態 1 2

前記シリカ塊を前記液状担体へと再分散させ、ヒュームドシリカ粒子懸濁溶液を形成することをさらに含み、この場合において前記ヒュームドシリカ粒子懸濁溶液は約 2 w t % ~ 約 8 w t % のヒュームドシリカ粒子を含む、実施形態 1 に記載の方法。

#### 実施形態 1 3

ヒュームド金属酸化物の処理方法であって、

ヒュームド金属酸化物粒子を提供することであって、前記ヒュームド金属酸化物が、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、およびそれらの組み合わせからなる群から選択され、この場合において前記ヒュームド金属酸化物粒子は、約  $50 \text{ m}^2 / \text{g}$  を超える第一のブルナウアーエメットテラー ( B E T ) 表面積と、 $5 \text{ nm} \sim 50 \text{ nm}$  の一次粒子を含む優勢的分枝状形態を有する、提供すること、

前記ヒュームド金属酸化物粒子と液状担体を混合し、ヒュームド金属酸化物粒子懸濁溶液を形成することであって、この場合において前記ヒュームド金属酸化物粒子懸濁溶液は、約 2 w t % ~ 約 8 w t % の前記ヒュームド金属酸化物粒子を含む、形成すること、

前記ヒュームド金属酸化物粒子懸濁溶液を霧化し、金属酸化物含有液滴を生成することであって、この場合において前記金属酸化物含有液滴の少なくとも大部分は、約  $250 \text{ nm} \sim 100 \mu\text{m}$  の液滴直径と、約 2 w t % ~ 約 8 w t % のヒュームド金属酸化物粒子の重量パーセントにより特徴付けられる、生成すること、および、

前記金属酸化物含有液滴を、少なくとも約 0 . 5 秒の期間、約 5 0 ~ 約 1 5 0 0 の温度に曝し、前記金属酸化物含有液滴から前記液状担体を実質的に除去し、金属酸化物塊を生成することであって、この場合において前記生成された金属酸化物塊の実質的にすべてが、優勢的球状形態と、前記第一の B E T 表面積の少なくとも約 7 5 % である第二の B E T 表面積を示す、生成すること、を含む前記方法。

#### 実施形態 1 4

前記ヒュームド金属酸化物粒子がヒュームドアルミナ (  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ) 粒子であり、前記生成された金属酸化物塊がアルミナ塊である、実施形態 1 3 に記載の方法。

#### 実施形態 1 5

前記ヒュームド金属酸化物が、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{WO}_3$ 、および  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  からなる群から選択される少なくとも 2 種の金属酸化物を含有する混合酸化物である、実施形態 1 3 に記載の方法。

#### 実施形態 1 6

ヒュームドシリカをシリカ塊へと処理する方法であって、

ヒュームドシリカ粒子を提供することであって、前記ヒュームドシリカ粒子が、約  $20 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 600 \text{ m}^2 / \text{g}$  の第一のブルナウアーエメットテラー ( B E T ) を有し、1 立方メートル当たり 6 4 キログラム (  $\text{kg} / \text{m}^3$  ) 未満の平均バルク密度を伴う、 $5 \text{ nm} \sim 50 \text{ nm}$  の一次粒子を含む優勢的分枝状形態によって特徴付けられる、提供すること、

前記ヒュームドシリカ粒子と液状担体を混合し、ヒュームドシリカ粒子懸濁溶液を形成させることであって、前記ヒュームドシリカ粒子懸濁溶液は約 2 重量パーセント ( w t % ) ~ 約 8 w t % のヒュームドシリカ粒子を含む、形成すること、

前記ヒュームドシリカ粒子懸濁溶液を霧化し、シリカ含有液滴を生成することであって

、前記シリカ含有液滴の少なくとも大部分は、約 250 nm ~ 約 100 マイクロメートル ( $\mu\text{m}$ ) の液滴直径と、約 2 wt % ~ 約 8 wt % のヒュームドシリカ粒子の重量パーセントにより特徴付けられる、生成すること、および、

前記シリカ含有液滴を、約 850 ~ 約 1500 の温度に少なくとも約 0.5 秒の間曝し、前記シリカ含有液滴から前記液状担体を実質的に除去し、前記シリカ塊を生成することであって、前記生成されたシリカ塊の実質的にすべてが、前記第一の BET 表面積の少なくとも約 85 % である第二の BET 表面積を示し、および  $64 \text{ kg/m}^3$  を超える平均バルク密度により特徴付けられる優勢的球状形態を示す、生成すること、を含む前記方法。

【図 1】

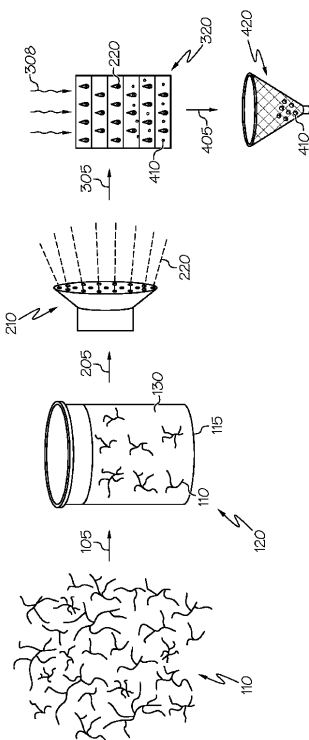


FIG. 1

【図 2】

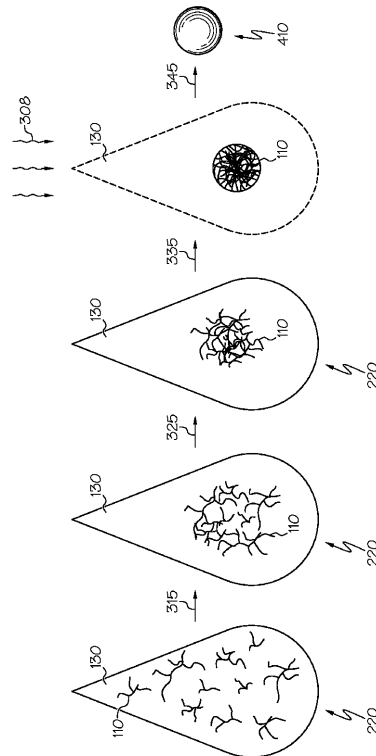


FIG. 2

【図 3】

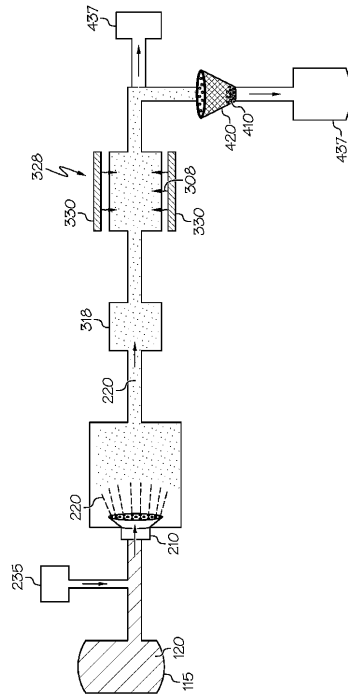


FIG. 3

【図 4 A】

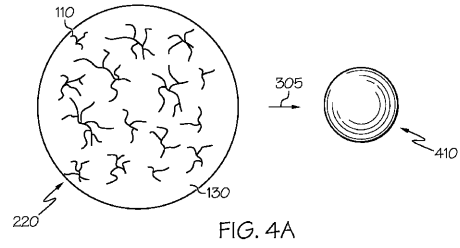


FIG. 4A

【図 4 B】

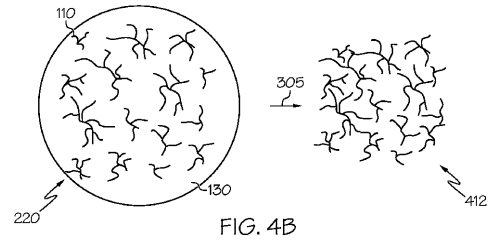


FIG. 4B

【図 4 C】

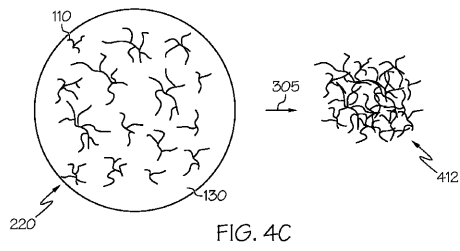


FIG. 4C

【図 5 B】

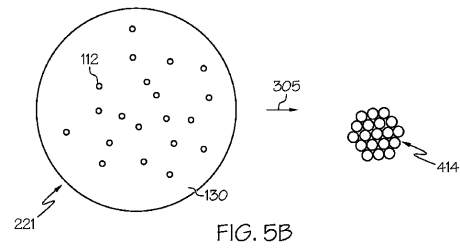


FIG. 5B

【図 5 A】

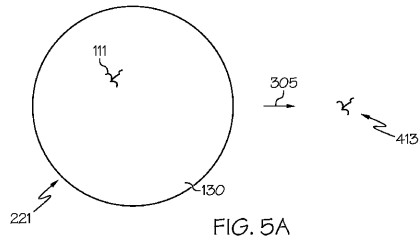


FIG. 5A

【図 5 C】

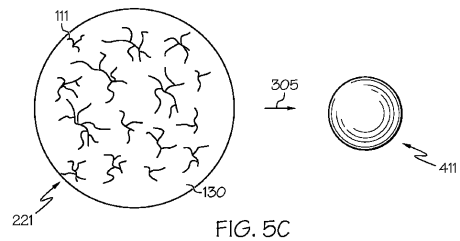


FIG. 5C

【図 6 A】

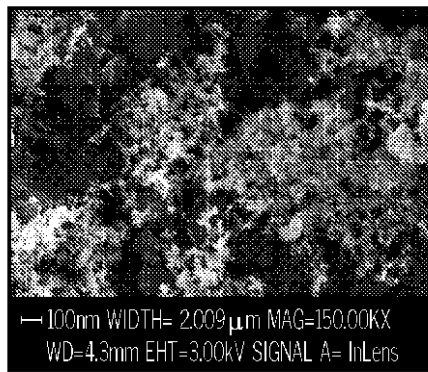


FIG. 6A



【図 6 B】

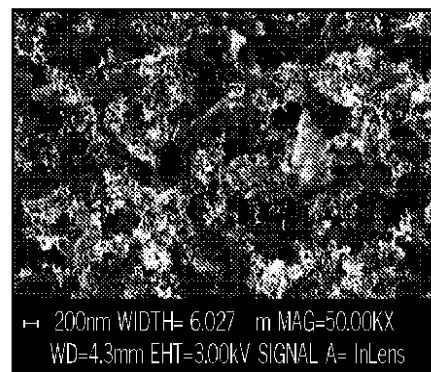
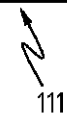


FIG. 6B



【図 6 C】

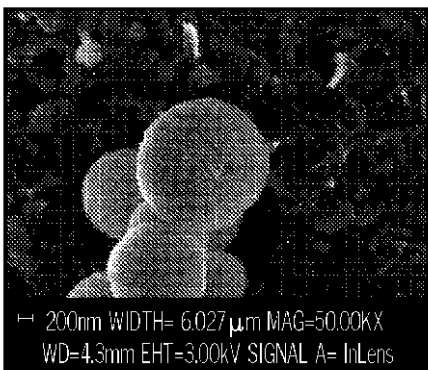


FIG. 6C



【図 6 D】

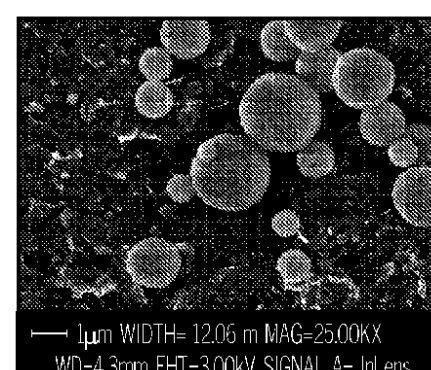


FIG. 6D





【図 6 E】

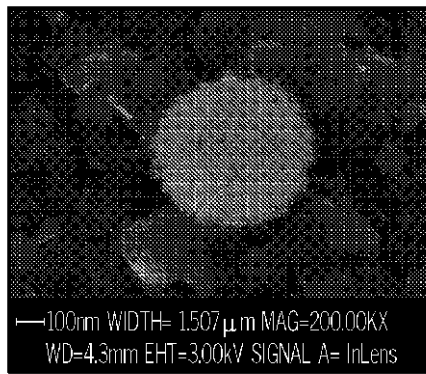


FIG. 6E

411

【図 6 F】

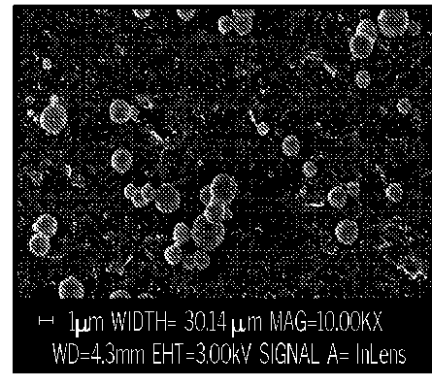


FIG. 6F

411

---

 フロントページの続き

(72)発明者 オストラート, ミシェル ルイーザ  
 サウジアラビア国 31311 ダーラン ポスト オフィス ボックス 5000 ケアオブ  
 サウジ アラビアン オイル カンパニー

審査官 佐藤 慶明

(56)参考文献 特開昭62-260721(JP, A)  
 特公昭47-038752(JP, B1)  
 特開2003-128859(JP, A)  
 特表2007-501762(JP, A)  
 米国特許出願公開第2012/0039782(US, A1)  
 特表2015-527962(JP, A)  
 特表2010-505734(JP, A)  
 特開平01-161065(JP, A)  
 特開2012-012298(JP, A)  
 藤野秀之, ヒュームドシリカ, 色材教会誌, 日本, 2015年 8月20日, Vol.88, pp.279-281, doi: 10.4011/shikizai.88.279

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 33/00 - 33/193  
 C01B 13/14 - 13/36  
 C01F 1/00 - 17/38  
 C01G 1/00 - 99/00  
 C A p l u s / R E G I S T R Y / W P I X ( S T N )