

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6631987号
(P6631987)

(45) 発行日 令和2年1月15日(2020.1.15)

(24) 登録日 令和1年12月20日(2019.12.20)

(51) Int.Cl. F I
CO1B 33/18 (2006.01) CO1B 33/18
B24D 3/00 (2006.01) B24D 3/00

請求項の数 10 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2019-555992 (P2019-555992)	(73) 特許権者	000190024
(86) (22) 出願日	平成30年12月27日 (2018.12.27)		日揮触媒化成株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2018/048127		神奈川県川崎市幸区堀川町580番地
(87) 国際公開番号	W02019/131873	(74) 代理人	100134119
(87) 国際公開日	令和1年7月4日 (2019.7.4)		弁理士 奥町 哲行
審査請求日	令和1年10月10日 (2019.10.10)	(72) 発明者	江上 美紀
(31) 優先権主張番号	特願2017-251737 (P2017-251737)		福岡県北九州市若松区北湊町13番2号
(32) 優先日	平成29年12月27日 (2017.12.27)		日揮触媒化成株式会社 北九州事業所内
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)	(72) 発明者	宮本 卓兒
早期審査対象出願			福岡県北九州市若松区北湊町13番2号
		(72) 発明者	日揮触媒化成株式会社 北九州事業所内
		(72) 発明者	村口 良
			福岡県北九州市若松区北湊町13番2号
			日揮触媒化成株式会社 北九州事業所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔質シリカ粒子及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記の(i)~(vi)を満たすことを特徴とする網目構造の多孔質シリカ粒子。

- (i) 平均粒子径 [μ m] が 0 . 5 ~ 5 0
- (ii) 細孔容積 [c m ³ / g] が 0 . 5 ~ 5 . 0
- (iii) 細孔径の最頻値 [n m] が 2 ~ 5 0
- (iv) 平均形状係数が 0 . 8 ~ 1 . 0
- (v) 平均圧縮強度 [k g f / m m ²] が、 0 . 1 ~ 1 . 0 未満
- (vi) ナトリウム含有量が 1 0 p p m 以下

【請求項2】

前記多孔質シリカ粒子の比表面積が、 3 0 ~ 4 0 0 m ² / g である請求項1記載の多孔質シリカ粒子。

【請求項3】

前記最頻値の ± 2 5 % 以内の細孔径を持つ細孔の合計細孔容積 (V _{±25%}) と前記細孔容積 (V) とから、式(1)で求められる細孔容積率が、 4 0 % 以上である請求項1または2に記載の多孔質シリカ粒子。

$$\text{細孔容積率}(\%) = (V_{\pm 25\%} / V) \times 100 \quad \dots (1)$$

【請求項4】

前記網目構造を形成する粒子が、平均粒子径 5 ~ 5 0 n m のシリカ微粒子が複数結合した平均粒子径 5 0 ~ 5 0 0 n m の非球状粒子を含むことを特徴とする請求項1~3のい

れか一項に記載の多孔質シリカ粒子。

【請求項 5】

前記非球状粒子の平均粒子径 (d_2) と前記シリカ微粒子の平均粒子径 (d_1) の比 (d_2 / d_1) が $1.6 \sim 100$ であることを特徴とする請求項 4 に記載の多孔質シリカ粒子。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の多孔質シリカ粒子を含有する研磨剤。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の多孔質シリカ粒子を含有する化粧品。

【請求項 8】

非球状のシリカ粒子を水に分散させて、非球状粒子の分散液を調製する分散液調製工程と、

前記分散液に連続的又は断続的にせん断力を加えながら $8 \sim 100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の粘度を維持して噴霧乾燥機に投入し、球状シリカ粒子を造粒する乾燥工程と、

前記球状シリカ粒子を焼成する焼成工程と、を有し、

前記乾燥工程において、前記せん断力を加えた分散液を乾燥させた固形分に含まれるナトリウムが 10 ppm 以下であることを特徴とする網目構造の多孔質シリカ粒子の製造方法。

【請求項 9】

前記分散液調製工程において、前記分散液のシリカ粒子濃度が、 $5 \sim 30 \text{ wt} \%$ であることを特徴とする請求項 8 に記載の多孔質シリカ粒子の製造方法。

【請求項 10】

前記分散液調製工程において、非球状粒子は、平均粒子径 $5 \sim 50 \text{ nm}$ のシリカ微粒子が複数結合した平均粒子径 $50 \sim 500 \text{ nm}$ の鎖状粒子であり、前記鎖状粒子の平均粒子径 (d_2) と前記シリカ微粒子の平均粒子径 (d_1) の比 (d_2 / d_1) が $1.6 \sim 100$ であることを特徴する請求項 8 または 9 に記載の多孔質シリカの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、研磨剤や化粧品用材料等に利用される易崩壊性の多孔質シリカ粒子に関し、特に、シリカ微粒子が集まって形成された網目構造の多孔質粒子に関する。

【背景技術】

【0002】

多孔質粒子は、種々に研究されており、粒子径分布が単分散相を示す球状シリカ微粒子（一次粒子）が集合した多孔質シリカ粒子が提案されている（例えば、特許文献 1 を参照）。この多孔質シリカ粒子は、以下の特徴がある。（1）平均粒子径が $0.5 \sim 50 \mu\text{m}$ 、（2）比表面積が $30 \sim 250 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、（3）細孔容積が $0.10 \sim 0.25 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、（4）細孔径分布（X 軸：細孔径、Y 軸：細孔容積を細孔径で微分した値）における細孔径の最頻値が $2 \sim 50 \text{ nm}$ 、（5）細孔径最頻値 $\pm 25 \%$ の範囲内の細孔の合計細孔容積が全細孔容積の 80% 以上。この多孔質シリカ粒子では、細孔径の均一性を高くするために、一次粒子として球状のシリカ微粒子が用いられている。また、この多孔質粒子は、触媒や吸着剤の担体として利用されるため、崩壊することが前提になっていない。

また、非球状のシリカ粒子が集合した球状の多孔質粒子の製造方法が知られている（例えば、特許文献 2 を参照）。特許文献 2 では、シリカ粒子を含んだ分散液をサンドミルで粉碎してから噴霧乾燥を行っている。粉碎した粒子を用いて多孔質粒子を形成しているため、真球度は高いものの細孔容積が小さい。したがって、崩壊性が十分ではない。

【0003】

また、平均粒子径が $0.5 \sim 150 \mu\text{m}$ の多孔質シリカ粒子を研磨剤（砥粒）として用

10

20

30

40

50

いることが知られている（例えば、特許文献3を参照）。特許文献3の多孔質シリカ粒子は、平均圧縮強度が $1 \sim 100 \text{ kgf/mm}^2$ であり、加圧崩壊性を備えている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特許第5253124号公報

【特許文献2】特公平02-061406号公報

【特許文献3】特開2010-064218号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

近年、多孔質シリカ粒子を研磨剤に用いて、より精密な研磨を行うことが検討されている。特許文献1の多孔質シリカ粒子は、触媒や吸着剤等の担体として利用するため、粒子破壊強度が高い。特許文献2の多孔質粒子も崩壊性が低く、半導体の研磨には適していない。また、特許文献3の多孔質シリカ粒子は、平均圧縮強度が $1 \sim 100 \text{ kgf/mm}^2$ である。

このように、従来の多孔質シリカ粒子では、粒子の強度が高く、精密研磨用の乾式研磨剤に用いると、基板（研磨対象）に傷がついてしまう。精密な研磨を行う研磨剤や、化粧料のスクラブ材等に用いるために、従来の粒子より高い崩壊性の多孔質シリカ粒子が求められる。しかし、崩壊性の高い多孔質シリカ粒子は、製造中に崩壊しやすく、球状の粒子が得られにくい。例えば、一次粒子を用いて多孔質シリカ粒子を真球状に成形する場合、その形状を維持できずに崩壊するおそれがある。

【0006】

そこで、本発明の目的は、製造中には崩壊せずに、使用中に高い崩壊性（易崩壊特性）を現す球状の多孔質シリカ粒子を実現することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上述の課題を解決するために、多孔質シリカ粒子を網目構造にするとともに、下記(i)～(vi)の要件を備えることとした。

(i) 平均粒子径が $0.5 \sim 50 \mu\text{m}$

(ii) 細孔容積が $0.5 \sim 5.0 \text{ cm}^3/\text{g}$

(iii) 細孔径の最頻値が $2 \sim 50 \text{ nm}$

(iv) 平均形状係数が $0.8 \sim 1.0$

(v) 平均圧縮強度が、 $0.1 \sim 1.0 \text{ kgf/mm}^2$ 未満

(vi) ナトリウム含有量が 10 ppm 以下

ここで、網目構造を形成する粒子は、平均粒子径 $5 \sim 50 \text{ nm}$ のシリカ微粒子（一次粒子）が複数結合した非球状粒子を含むことが好ましい。このとき、非球状粒子の平均粒子径は $50 \sim 500 \text{ nm}$ である。さらに、非球状粒子の平均粒子径(d_2)と一次粒子の平均粒子径(d_1)の比(d_2/d_1)が $1.6 \sim 100$ の鎖状粒子であることが好ましい。

【0008】

また、本発明者らは、シリカ微粒子（一次粒子）が複数結合された非球状粒子を用いるとともに、噴霧乾燥機に投入される原料（非球状粒子の分散液）の性状を制御することにより、良好な崩壊性を持つ多孔質粒子が得られることを見いだした。すなわち、本発明の製造方法は、非球状のシリカ粒子を水に分散させて、非球状粒子の分散液を調製する分散液調製工程と、この分散液に連続的又は断続的にせん断力を加えながら $8 \sim 100 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ の粘度を維持して、この状態の分散液を噴霧乾燥機に投入して球状シリカ粒子を造粒する乾燥工程と、球状シリカ粒子を焼成する焼成工程とを備えている。ここで、乾燥工程において、噴霧乾燥機に投入する分散液を乾燥させた固形分に含まれるナトリウムが 10 ppm 以下である。また、非球状粒子として、平均粒子径 $5 \sim 50 \text{ nm}$ のシリカ微粒子が

10

20

30

40

50

一次粒子として複数結合した、平均粒子径50～500nmの鎖状粒子を用いることが好ましい。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】非球状粒子の一例の電子顕微鏡写真である。

【図2】多孔質シリカ粒子の外観を示す電子顕微鏡写真である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明の多孔質シリカ粒子は網目構造であり、平均粒子径が0.5～50μm、細孔容積が0.5～5.0cm³/g、細孔径の最頻値が2～50nm、平均形状係数が0.8～1.0、平均圧縮強度が0.1～1.0kgf/mm²未満、ナトリウム含有量が10ppm以下である。そのため、多孔質シリカ粒子は製造工程で崩壊することなく、使用中に高い崩壊性を発揮する。

10

【0011】

ここで、多孔質シリカ粒子の平均粒子径が50μmを超えると、粒子製造時に真球度の高い粒子が得られにくい。一方、0.5μm未満だと、粉体の流動性が低くなり、作業性が悪くなる。平均粒子径は1～20μmが好ましく、2～15μmがより好ましい。このような粒子は、研磨剤や化粧品用材料として使用する場合に特に適している。

【0012】

また、細孔容積が0.5cm³/g未満では、粒子が硬くなり所望の崩壊性が得られない。一方、5.0cm³/gを超えると、製造時に粒子が崩壊し、所望の真球度が得られない。細孔容積は1.0～4.0cm³/gが好ましく、1.2～3.0cm³/gがより好ましい。

20

【0013】

また、細孔径の最頻値が2nm未満では、粒子が硬くなり所望の崩壊性が得られない。一方、50nmを超えると、製造時に粒子が崩壊し、所望の真球度が得られない。細孔径の最頻値は5～45nmが好ましく、10～45nmがより好ましい。

細孔径が最頻値の±25%以内にある細孔の合計細孔容積($V_{\pm 25\%}$)と細孔容積(V)から、細孔容積率(%) $[=V_{\pm 25\%}/V \times 100]$ を算出する。この細孔容積率は、40%以上が好ましい。細孔容積率がこの範囲にあれば、細孔径分布がシャープとなり、粒子が崩壊する際に塊になりにくく、微細に崩壊するものと考えられる。細孔容積率は40～75%がより好ましい。

30

【0014】

また、平均形状係数が0.8未満では、流動性が悪く実用的でない。さらに、荷重方向の強度にばらつきが生じるため、安定した強度が得られない。平均形状係数は0.85～1.0が好ましく、0.87～1.0がより好ましい。

【0015】

また、平均圧縮強度が0.1kgf/mm²未満では、製造時に崩壊しやすく、所望の粒子形状(形状係数等)が得られない。1.0kgf/mm²以上では、所望の崩壊性が得られない。平均圧縮強度は0.1～0.7kgf/mm²が好ましく、0.1～0.4kgf/mm²がより好ましい。

40

【0016】

また、ナトリウム含有量は10ppm以下である。ナトリウムは粒子を融着させる要因となるため、多孔質シリカ粒子に含まれないことが望ましい。多孔質シリカ粒子を構成する粒子同士が融着すると、多孔質シリカ粒子が崩壊しにくくなり、平均圧縮強度が高くなる。ナトリウム含有量は、5ppm以下が好ましい。

【0017】

さらに、多孔質シリカ粒子の比表面積は、30～400m²/gが好ましい。比表面積がこの範囲にあれば、易崩壊性と真球度を併せ持った粒子が得られやすい。50～300m²/gがより好ましく、70～200m²/gがさらに好ましい。

50

【0018】

さらに、多孔質シリカ粒子の空隙率は、50～92%が好ましい。空隙率がこの範囲にあれば、良好な崩壊性が得られる。空隙率は55～90%がより好ましく、60～88%がさらに好ましい。

上述した各特性値の測定法については、実施例で説明する。

【0019】

本発明の多孔質シリカ粒子は、一次粒子（シリカ微粒子）が複数結合した非球状粒子の集合体であることが好ましい。すなわち、多孔質粒子の網目構造を形成している粒子が非球状粒子を含んでおり、この非球状粒子は球状の一次粒子が複数結合した粒子である。非球状粒子の平均粒子径（平均二次粒子径 d_2 ）は、50～500nmが好ましい。平均粒子径がこの範囲にあると、非球状粒子が密に充填しないため、所望の細孔容積が得られやすい。平均二次粒子径は50～300nmがより好ましい。ここで、平均二次粒子径は、走査型電子顕微鏡で粒子を観察し、任意の100個の粒子を選択する。それぞれの粒子について、最長となる径を測定し、その平均値を平均二次粒子径とする。

10

【0020】

非球状粒子を構成する一次粒子の平均粒子径（平均一次粒子径 d_1 ）は5～50nmが好ましい。平均粒子径がこの範囲にあれば、多孔質シリカ粒子は、微細な細孔が多く形成されると共に、良好な崩壊性が得られる。平均一次粒子径は、5～40nmがより好ましい。なお、平均一次粒子径 d_1 は、等価球換算式「 $d = 6000 / (2.2 \times SA)$ 」で求められる。ここで、SAは、窒素吸着によるBET法により求めた非球状粒子の比表面積 $[m^2/g]$ 、6000は換算係数であり、シリカの密度を $2.2 g/cm^3$ とした。

20

【0021】

平均二次粒子径 d_2 と平均一次粒子径 d_1 の比（ d_2/d_1 ）は1.6～100が好ましい。この範囲にあると、適度な3次元の網目構造が形成されるため、良好な崩壊性が得られやすい。この比は3～70がより好ましく、4～40がさらに好ましい。

【0022】

非球状粒子としては、一次粒子が複数連結した鎖状粒子、繊維状粒子、非球状の異形粒子等が挙げられる。一次粒子は、球状（真球、楕円体）でも異形状でもよい。非球状粒子は鎖状粒子を含むことが好ましい。鎖状粒子が絡み合って、3次元の網目構造の多孔質シリカ粒子が得られやすい。ここで、鎖状粒子には、一次粒子が特定の方向に伸びるように連結した直鎖状粒子と、複数の方向（2次元、3次元を問わない）に伸びて連結した非直鎖状粒子がある。直鎖状粒子の場合、粒子のアスペクト比（長径/短径）は、1.2以上が好ましく、1.5以上がより好ましく、1.8～10がさらに好ましい。電子顕微鏡写真を用い、任意の100個についてアスペクト比を測定し、その平均値を平均アスペクト比とした。

30

【0023】

一方、非直鎖状粒子は分岐構造や屈曲構造を持つ粒子である。このような分岐を持つ鎖状粒子（分岐状粒子）や屈曲した鎖状粒子（屈曲状粒子）が存在することが好ましい。実際には、分岐構造と屈曲構造を併せ持つ粒子も存在する。このような粒子の一例の電子顕微鏡写真を図1に示す。ここでは、このような粒子も分岐状粒子として扱う。非球状粒子が分岐状粒子や屈曲状粒子を含むことにより、多孔質シリカ粒子を構成する非球状粒子同士の空隙が大きくなる。そのため、多孔質シリカ粒子は、より崩壊しやすくなる。多孔質シリカ粒子に含まれる分岐状粒子と屈曲状粒子の合計の含有量は、30質量%以上が好ましく、50質量%以上がより好ましく、80質量%以上がさらに好ましい。

40

【0024】

また、多孔質シリカ粒子はバインダー成分を含まないことが好ましい。これにより、より崩壊しやすい粒子が得られる。

さらに、多孔質シリカ粒子には、融着要因（高強度の要因）となるナトリウム、カリウム等のアルカリ金属や、カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属の不純物が含まれないことが好ましい。それぞれの元素の含有量は、10ppm以下が好ましく、5pp

50

m以下がより好ましい。また、多孔質シリカ粒子には、線放射性物質であるウランやトリウムが含まれないことが好ましい。ウラン含有量及びトリウム含有量はそれぞれ0.5 ppb以下が好ましく、0.3 ppb以下がより好ましい。

【0025】

上述したような多孔質シリカ粒子は、例えば、工業製品等を研磨するための研磨剤や、化粧料のスクラブ材として用いることができる。研磨剤として用いる場合、多孔質シリカ粒子は特定の負荷がかかると崩壊するため、基板（研磨対象）に傷がつきにくい。また、崩壊後の非球状粒子の平均粒子径や一次粒子の平均粒子径が小さいため、基板表面の微細な凹凸を磨くことができる。特に、仕上げの乾式研磨に好適であるが、湿式研磨にも用いることができる。具体的には、半導体基板、ディスプレイ用基板、金属板、ガラス板等の研磨に好適に用いることができる。実際の研磨では、他の成分と一緒に成型し、砥石として用いたり、粉末のまま、あるいは液体に分散させたスラリーの状態、布やパッドと共に用いたりする。

【0026】

化粧料に用いる場合、多孔質シリカ粒子は高い多孔性を有しているため、高い吸収性能を発揮する。そのため、ファンデーションの吸油剤や有効成分の担体として使用することができる。崩壊しやすい粒子であるため、むしろスクラブ材に好適である。

【0027】

次に、多孔質シリカ粒子の製造方法について説明する。

まず、非球状のシリカ粒子を水に分散させて、非球状粒子の分散液を調製する（分散液調製工程）。この分散液に連続的又は断続的にせん断力を加えながら8~100 mPa・sの粘度を維持して噴霧乾燥機に投入する（乾燥工程）。つまり、噴霧乾燥機に投入される分散液の粘度はこの範囲内にある。このとき、この分散液を乾燥させて得られた固形分に含まれるナトリウムは10 ppm以下である。そして、噴霧乾燥機によって分散液中の非球状粒子から多孔性のシリカ粒子が球状に造粒される。このようにして、乾燥した球状のシリカ粒子が得られる。そして、この球状のシリカ粒子を焼成して多孔質シリカ粒子を得る（焼成工程）。

【0028】

ここで、上述の工程以外の工程を備えていてもよい。例えば、乾燥工程と焼成工程との間に分級工程を設けてもよい。

このような製造方法により、本発明の多孔質シリカ粒子を得ることができる。

【0029】

以下、各工程について詳細に説明する。

[分散液調製工程]

本工程では、原料として非球状のシリカ粒子を用いて、水分散液を調製する。非球状のシリカ粒子は、例えば、球状のシリカ微粒子を結合して得ることができる。この分散液には、シリカ粒子が5~30 wt%含まれることが好ましい。これにより、造粒と乾燥をより効率的に行うことができる。濃度が低すぎると、乾燥工程で造粒が進みにくく粒子径が小さくなる傾向にある。濃度高すぎると、粒子径が大きくなり乾燥が不十分となるおそれがある。また、粒子径が大きいと、十分に粒子が締まらないうちに乾燥するため機械的強度が低くなりすぎて、製造時に粒子が破損するおそれがある。特に、本発明の多孔質シリカ粒子は崩壊しやすいので、分散液のシリカ濃度が重要となる。

この濃度は、10~20 wt%がより好ましく、10~15 wt%がさらに好ましい。この濃度範囲によれば、低ずり速度では高粘度となり、高ずり速度では低粘度となる。つまり、非ニュートン性を持つ分散液とすることができる。この非ニュートン性の分散液を高ずり速度で粘度を下げた状態のまま噴霧乾燥する。分散液は流動性よくノズルから噴霧（スプレー）される。噴霧された液滴は、低ずり速度となり高粘度化する（凝集構造をとる）ため、きれいな球状の多孔質シリカ粒子が得られる。

【0030】

また、多孔質シリカ粒子に含まれるナトリウムなどの元素の含有量をそれぞれ10 pp

10

20

30

40

50

m以下にするために、非球状粒子の分散液はこれらの元素を不純物として含有しないことが好ましい。そのため、分散液を乾燥させた固形分における各元素の含有量が、それぞれ10ppm以下になることが好ましい。

【0031】

非球状粒子の分散液には、メタノール、エタノール等のアルコールが含まれてもよい。アルコールを含有することにより、乾燥時の収縮を防ぐことができ、多孔度の高い粒子が得られる。

非球状粒子には、湿式法で調製される鎖状シリカゾルや、乾式法で調製されるフュームドシリカを用いることができる。具体的に、アエロジル-90、アエロジル-130、アエロジル-200（以上、日本アエロジル株式会社）、特開2003-133267号公報、特開2013-032276号公報等に記載の製法により製造されたシリカ粒子を例示することができる。

10

【0032】

なお、本工程では分散液に、無機酸化物のゲル（例えば、特許文献2に記載の無機酸化物）を添加しないことが好ましい。また、バインダーとして機能し得る小さい（例えば、3nm以下の）モノマーや、融着の原因となるナトリウム等の元素を、次の乾燥工程の前まで（すなわち、造粒前）に分散液から除去することが好ましい。除去手段としては、イオン交換樹脂を用いた処理、イオン交換膜を用いた処理、限外膜を用いた濾過、遠心機を用いた分離、デカンテーション等が例示できる。なお、乾燥前の除去処理だけでなく、乾燥工程後にも除去処理してもよい。あるいは、乾燥前の除去処理を行わず、乾燥工程後に除去処理を行ってもよい。乾燥工程後の除去方法には、乾燥粒子を水に懸濁して乾燥前と同様の処理をする方法、フィルターに温水を掛けて洗浄する方法が挙げられる。

20

【0033】

[乾燥工程]

乾燥工程では、非球状粒子の分散液を噴霧乾燥機に投入して、造粒・乾燥させる。（本工程により得られる粒子を、ここでは乾燥シリカ粒子と称す。）このとき、噴霧乾燥機に投入される分散液の粘度を一定範囲（8～100mPa・s）に保持する必要がある。できる限り低くすることが好ましい。ここが製造方法の重要なポイントとなる。分散液の粘度は10～90mPa・sがより好ましく、10～80mPa・sがさらに好ましい。

【0034】

非球状粒子の分散液は、通常チキソトロピー性を有する。そのため、分散液に連続的又は断続的にせん断力を加えて、粘度をこの範囲に制御する。さらに、分散液の粘度の変化を小さくすることが好ましい。具体的には、分散液を噴霧乾燥機へ投入開始する時点から投入終了する時点までの粘度の変化を±30mPa・s以内に制御することが好ましい。例えば、噴霧乾燥機へ投入開始する時点の分散液の粘度が50mPa・sの場合、分散液の粘度を20～80mPa・sに維持して噴霧乾燥機に投入する。噴霧乾燥機へ投入開始する時点の分散液の粘度が80mPa・sの場合は、分散液の粘度が100mPa・sを越えないように50～100mPa・sに維持して噴霧乾燥機に投入する。すなわち、噴霧乾燥機の投入直前には、粘度が上述の範囲になるように、連続的又は断続的にせん断力を加える。粘度変化の範囲は±25mPa・s以内がより好ましく、±20mPa・s以内がさらに好ましい。

30

40

ちなみに、特許文献3では、連続粉碎によりスラリーの粘度を調製して噴霧乾燥を行っている。連続的又は断続的にせん断力を加えているわけではないので、当初は粘度が上述の範囲にあったとしても、経時的にこの範囲からはずれてしまい、結果として、本発明のような多孔質シリカ粒子を得ることはできない。

【0035】

なお、粘度の一定化は、液滴サイズの一定化につながり、結果として、シャープな粒子径分布を得ることができる。また、粘度の変化を上記範囲に調整することによって、粒子径分布の再現性が良くなる。そのため、同等な粒子径分布を持つ多孔質シリカ粒子を安定して製造することができる。また、分散液の粘度を一定範囲に保持して噴霧乾燥機に投入

50

することによって、分散液を噴霧乾燥機まで供給する配管や、噴霧乾燥機のノズル等に分散液が詰まることを防ぐことができ、生産効率が向上する。

【0036】

分散液にせん断力を加える際に、非球状粒子が一次粒子まで粉碎されないことが好ましい。一次粒子まで粉碎されると一次粒子が密に充填されて、造粒により得られる乾燥シリカ粒子の細孔容積が小さくなり、多孔質シリカ粒子の平均圧縮強度が 1.0 kgf/mm^2 を超える場合がある。また、一次粒子まで粉碎されると分散液中に含まれる粒子の比表面積が増え、それにより粒子表面の水酸基も増える。そのため、一次粒子同士の結合が強まり、多孔質シリカ粒子の平均圧縮強度が 1.0 kgf/mm^2 を超える場合がある。

【0037】

分散液にせん断力を加える装置は、例えば、ディスパーミル、ボールミル、ホモジナイザー、振動ミル、アトライター等がある。これらの装置を用いて、分散液の粘度を特定の範囲に維持し、非球状粒子が一次粒子まで粉碎されないように、必要に応じてせん断力を加える条件（回転速度、粉碎メディア等）を設定すればよい。ここで、せん断力を加える装置に由来するナトリウムが分散液に混入することは好ましくない。例えば、硝子製の粉碎メディアを持った装置でせん断力を加えると、粉碎メディアの破片が分散液に混入したり、粉碎メディアに含まれるナトリウムが溶出したりして、分散液のナトリウム含有量が上昇してしまう。その結果、多孔質シリカ粒子を構成する非球状粒子同士が融着しやすくなり、平均圧縮強度が 1.0 kgf/mm^2 を超える場合がある。従って、せん断力を加えた分散液を乾燥させた固形分に含まれるナトリウムは 10 ppm 以下が好ましく、 5 ppm 以下がより好ましい。

【0038】

また、噴霧乾燥機に投入する際の分散液の温度は、 $10 \sim 30$ が好ましく、 $15 \sim 25$ がより好ましい。すなわち、液温は粘度にも影響するため、上記範囲内に常に保持することが好ましい。

【0039】

乾燥工程では、乾燥シリカ粒子の含水率を $1 \sim 10 \text{ wt}\%$ まで乾燥させることが好ましい。これにより、急激な乾燥による乾燥工程での粒子の崩壊や、真球状でない粒子の発生を防ぐことができる。また、焼成工程での粒子同士の融着をより有効に防止することができる。このように、乾燥工程において、噴霧乾燥を行えば、乾燥シリカ粒子をより真球に近い形状にすることができる。

【0040】

噴霧乾燥の方法としては、回転ディスク法、加圧ノズル法、2流体ノズル法等、公知の方法を採用でき、特に、2流体ノズル法が好ましい。乾燥工程における乾燥温度は、出口熱風温度で $30 \sim 150$ が好ましく、 $40 \sim 100$ がより好ましい。この範囲で乾燥することにより、十分な乾燥が得られると共に、焼成工程での粒子同士の合着や融着を低減することができる。

【0041】

[焼成工程]

焼成は、通常空気雰囲気下で行う。焼成温度は、 $250 \sim 800$ が好ましく、 $300 \sim 600$ がより好ましく、 $310 \sim 410$ がさらに好ましい。この範囲で焼成することにより、多孔質シリカ粒子の水分の残存が少なくなる。そのため、品質の安定性が向上する。また、多孔質シリカ粒子を形成する非球状粒子同士の熱による融着を防ぐことができる。すなわち、強度が高くなることを防げる。

【0042】

[分級工程]

乾燥工程と焼成工程との間に分級工程を設けてもよい。上述の分散液調製工程と乾燥工程を経て製造されたシリカ粒子は、分級工程で崩壊することがない。

分級工程では、粗大粒子が除去される。具体的には、平均粒子径の4倍以上の粒径をもつ粗大粒子を除去する。平均粒子径の4倍以上の粒径をもつ粗大粒子の割合を $5 \text{ wt}\%$ 以

10

20

30

40

50

下とすることが好ましく、2 wt %以下とすることがより好ましい。ここで、分級装置として、ドナルドソン社製のドレセック、セイシン企業社製のスピンエアシープ、日清エンジニアリング社製のエアロファインクラシファイア、パウダーシステムズ社製のハイブレック分級機、ホソカワミクロン社製のツインターボプレックス等が使用できる。

【実施例】

【0043】

以下、本発明の実施例を具体的に説明する。

[実施例1]

内容積150Lのタンクに水60Lを入れ、アエロジル-90G(日本アエロジル株式会社)8.6kgを攪拌しながら徐々に加えて、良く混合した。これにより、非球状粒子の分散液(シリカ粒子濃度12.5wt%)を得た。このとき分散液の粘度は136mPa・sであった。分散液をディスペーミル(ホソカワミクロン社製)に通し、噴霧乾燥機の対向式2流体ノズルに供給した。処理量60L/Hr、空気/液比=2,100、空気流速マッハ1.1、乾燥雰囲気温度120、湿度7.2vol%の条件の下で噴霧乾燥し、乾燥シリカ粒子(水分含量2wt%)を製造した。なお、噴霧乾燥機に投入開始した時点での分散液の粘度は72mPa・sであり、噴霧乾燥機に投入終了した時点に残っている分散液の粘度は67mPa・sであった。また、この残っている分散液を50g採取し、110で5時間乾燥させて固形分を得た。この固形分に含まれていたナトリウムは5ppm以下であった。乾燥シリカ粒子から粗粒を取り除いた後、400で3時間静置することにより焼成した。これにより多孔質シリカ粒子が得られた。なお、原料として用いたアエロジル-90Gは、分岐状粒子や屈曲状粒子等を含む平均二次粒子径200nmの鎖状粒子であり、平均一次粒子径は30nmであった。

【0044】

得られた多孔質シリカ粒子の平均粒子径、細孔容積、細孔径の最頻値、平均形状係数、平均圧縮強度、ナトリウム含有量、ウラン含有量、トリウム含有量、比表面積、細孔容積率、及び空隙率を測定した。結果を表1に示す。各特性値の測定方法は以下のとおりである。

【0045】

(1) 平均粒子径(D)

ベックマン・コールター社製の粒度分布測定装置(Multisizer 3)を用いて、粒度分布を測定した。測定結果である個数統計値から平均粒子径(D)を算出した。

(2) 細孔容積(V)及び細孔径の最頻値

細孔容積及び細孔径の最頻値は、QUANTACHROME社製PM-33P-GTを用いて水銀圧入法にて測定した。水銀圧入法は、水銀を細孔内へ圧入し、その時加えた圧力と、孔内に侵入した水銀容積の関係を測定する方法で、圧力(P)と細孔径(D_p)の関係は、以下のWashburnの式により導かれる。

$$D_p = -4 \cos \theta / P$$

(D_p; 細孔直径、 θ ; 水銀の表面張力、 θ ; 水銀と細孔壁面の接触角、P; 圧力)

圧力と細孔径の関係と、侵入した水銀の容積に基づいて、細孔分布が得られる。

まず、5nm~10 μ mの細孔径分布を確認した。100nmよりも大きい細孔径は、主に多孔質シリカ粒子間の空隙の容積に対応するものと考え、100nm以下の細孔径が多孔質シリカ粒子の内部の細孔と見なして細孔容積(V)を算出した。同様に、細孔径の最頻値も100nm以下の細孔径に対する細孔容積の積分値を微分し、メインピークとなった細孔径である。

【0046】

(3) 平均形状係数

多孔質シリカ粒子の粉末試料を単一粒子が重ならないように分散させて走査型電子顕微鏡にて2000倍に拡大した電子顕微鏡写真を撮り、これを島津製作所製のイメージアナライザーで画像解析し、単一粒子1個1個の投影面の面積と円周を測定した。この面積が真円のものとして仮定して算出された相当直径をHDとし、この円周が真円のものとして

算出された相当直径を H_d とし、これらの比 (H_D / H_d) を求め形状係数とした。100個の粒子について形状係数を求め、その平均値を平均形状係数とした。

【0047】

(4) 平均圧縮強度

島津製作所製の微小圧縮試験機 (MCT-W500) を用いて、圧縮強度を測定した。試料とする粒子を圧縮して負荷 (荷重) を与え、試料が破壊した際の荷重を測定し、これを圧縮強度とした。5個の試料を測定し、平均値を平均圧縮強度とした。

(5) ナトリウム含有量、ウラン含有量、及びトリウム含有量

分散液を乾燥させた固形分または多孔質シリカ粒子に硫酸と弗化水素酸を加え、硫酸白煙が発生するまで加熱する。硝酸と水を加えて加温溶解し、一定量に希釈後、ICP質量分析装置を使用して、分散液を乾燥させた固形分の SiO_2 換算の含有量 (質量) に対するナトリウム含有量と、多孔質シリカ粒子の SiO_2 換算の含有量 (質量) に対するナトリウム含有量、ウラン含有量、及びトリウム含有量をそれぞれ求めた。

10

【0048】

(6) 比表面積

比表面積は、窒素吸着による BET 法により求めた。

(7) 細孔容積率

細孔容積率は、上記細孔径の最頻値の $\pm 25\%$ 以内にある細孔の合計細孔容積 ($V_{\pm 25\%}$) と、多孔質シリカ粒子の細孔容積 (V) とから、次式により求めた。

$$\text{細孔容積率 (\%)} = V_{\pm 25\%} / V \times 100$$

20

(8) 空隙率

空隙率は、シリカの密度を $2.2 \text{ g/cm}^3 (= 0.4545 \text{ cm}^3/\text{g})$ として、水銀圧入法で求めた細孔容積 (V) から次式により求めた。

$$\text{空隙率 (\%)} = V / (V + 0.4545) \times 100$$

【0049】

次に、本実施例で製造した多孔質シリカ粒子を砥粒とする研磨用砥石を作製した。すなわち、この多孔質シリカ粒子100重量部と、マトリックスとしてゴム粒子 (NBR 硬化ゴム、平均粒子径 $120 \mu\text{m}$) 100重量部とを均一に混合し、 100 kgf/cm^2 の圧力でリング状に圧縮成型した。その後、150 で10分間圧縮加熱して、外径300mm、内径100mm、厚さ10mmの形状として研磨用砥石を得た。この研磨用砥石を用いて以下のスクラッチ評価を行った。結果を表1に示す。

30

【0050】

(9) スクラッチ評価

研磨用砥石と台板を接着して、研磨用砥石の平面部をガラス基板に接触させて、ガラス基板を下記の研磨条件で研磨した。そして、ガラス基板の研磨された表面を超微細欠陥可視化マクロ装置 (Vision Psytech 社製 MICROMAX) を用いて観察し、下記の評価基準でスクラッチの評価を行った。

研磨条件

砥石回転数 : 30 m/sec (周縁部)

砥石加圧 : 150 g/cm^2

研磨液 : 水

ワーク : ガラス基板 (ホウ珪酸ガラス)

研磨時間 : 2分30秒

40

スクラッチの評価基準

表面は平滑で傷は殆ど認められない :

表面は平滑であるが傷が僅かに認められる :

表面は平滑に欠け傷が認められる : x

【0051】

[実施例2]

アエロジル - 90G の代わりに、アエロジル - 130 を用いたこと以外は、実施例1と

50

同様にして、多孔質シリカ粒子を製造した。ディスパーミルを通す前の分散液の粘度は $383 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であり、ディスパーミルを通し、噴霧乾燥機へ投入を開始した時点の分散液の粘度は $54 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であり、噴霧乾燥機へ投入終了した時点で残った分散液の粘度は $37 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ だった。また、この残った分散液を乾燥させた固形分に含まれているナトリウムは 5 ppm 以下であった。得られた多孔質シリカ粒子を、実施例 1 と同様に測定した。また、本実施例の多孔質シリカ粒子を用いて、実施例 1 と同様に研磨用砥石を作製し、スクラッチ評価を行った。結果を表 1 に示す。また、得られた多孔質シリカ粒子の電子顕微鏡写真を図 2 に示す。なお、原料として用いたアエロジル - 130 は、分岐状粒子や屈曲状粒子等を含む平均二次粒子径 180 nm の鎖状粒子であり、平均一次粒子径は 21 nm であった。

10

【0052】

[実施例 3]

アエロジル - 90G の代わりに、アエロジル - 380 を用いたこと以外は、実施例 1 と同様に、多孔質シリカ粒子を製造した。ディスパーミルを通す前の分散液の粘度は $200 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であり、ディスパーミルを通し、噴霧乾燥機へ投入開始した時点の分散液の粘度は $30 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であり、噴霧乾燥機へ投入終了した時点に残っている分散液の粘度は $15 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。また、この残っている分散液を乾燥させた固形分に含まれているナトリウムは 5 ppm 以下であった。得られた多孔質シリカ粒子を実施例 1 と同様に測定した。また、本実施例の多孔質シリカ粒子を用いて、実施例 1 と同様に研磨用砥石を作製し、スクラッチ評価を行った。結果を表 1 に示す。なお、原料として用いたアエロ

20

【0053】

[比較例 1]

内容積 150 L のタンクに水 60 L を加え、攪拌しながらアエロジル - 200 (日本アエロジル株式会社) 40 kg を徐々に加えて、良く混合し、スラリー (シリカ粒子濃度 $40 \text{ wt} \%$) を得た。得られたスラリーをディスパーミルに通さないこと以外は、実施例 1 と同様に、乾燥シリカ粒子を製造した。なお、噴霧乾燥機へ投入開始した時点のスラリーの粘度は $1200 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であり、噴霧乾燥機へ投入終了した時点に残っていたスラリーの粘度は $2600 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。また、この残っている分散液を乾燥させた固形

30

分に含まれているナトリウムは 5 ppm 以下であった。この乾燥シリカ粒子を 600 で 3 時間静置焼成し、焼成シリカ粒子を得た。なお、原料として用いたアエロジル - 200 は、分岐状粒子や屈曲状粒子等を含む平均二次粒子径 170 nm の鎖状粒子であり、平均一次粒子径は 14 nm であった。

【0054】

得られた焼成シリカ粒子を実施例 1 と同様に測定した。結果を表 1 に示す。なお、この焼成シリカ粒子は非常に崩壊しやすく、水銀圧入法による細孔容積等の測定が正確に行えなかった。そのため、細孔容積、細孔径の最頻値、細孔容積率、及び空隙率を求めることができなかった。また、研磨用砥石を作製することもできなかった。

【0055】

[比較例 2]

非球状粒子の分散液をディスパーミルに通さないこと以外は、実施例 3 と同様に、焼成シリカ粒子を製造した。なお、噴霧乾燥機へ投入開始した時点の分散液の粘度は $200 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であり、噴霧乾燥機へ投入終了した時点に残っている分散液の粘度は $350 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。また、この残っている分散液を乾燥させた固形分に含まれているナトリウムは 5 ppm 以下であった。得られた焼成シリカ粒子を実施例 1 と同様に測定した。また、この焼成シリカ粒子を用いて、実施例 1 と同様に研磨用砥石を作製し、スクラッチ評価を行った。結果を表 1 に示す。

40

【0056】

[比較例 3]

50

せん断を加える装置として、ディスパーミルの代わりに硝子製の粉碎メディアを持つサンドミルを用いた。これ以外は実施例3と同様に、焼成シリカ粒子を製造した。なお、噴霧乾燥機へ投入開始した時点の分散液の粘度は35 mPa・sであり、噴霧乾燥機へ投入終了した時点に残っている分散液の粘度は30 mPa・sであった。また、この残っている分散液を乾燥させた固形分に含まれているナトリウムは20 ppmであった。得られた焼成シリカ粒子を実施例1と同様に測定した。また、この焼成シリカ粒子を用いて、実施例1と同様に研磨用砥石を作製し、スクラッチ評価を行った。結果を表1に示す。

【0057】

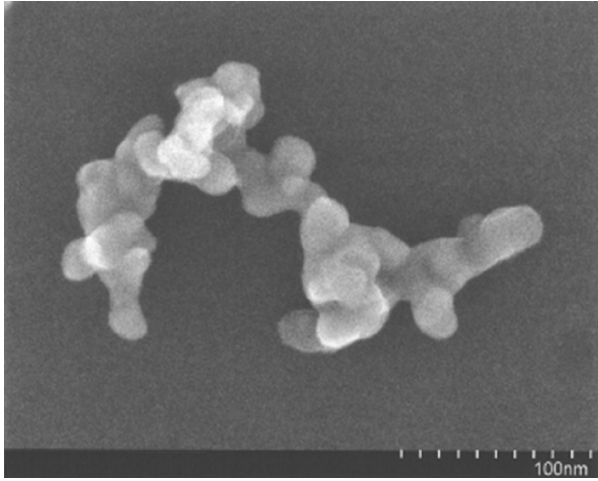
【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
原料		アロジル -90G	アロジル -130	アロジル -380	アロジル -200	アロジル -380	アロジル -380
平均粒子径 (D)	μm	3.4	3.8	4.3	5.3	5.5	4.5
細孔容積 (V)	cm ³ /g	1.89	1.95	1.43	-	1.32	1.45
細孔径の最頻値	nm	41	24	12	-	12	12
平均形状係数		0.88	0.90	0.90	0.47	0.73	0.89
平均圧縮強度	kgf/mm ²	0.18	0.21	0.37	0.07	0.30	3.0
ナトリウム含有量	ppm	5以下	5以下	5以下	5以下	5以下	20
ウラン含有量	ppb	0.3以下	0.3以下	0.3以下	0.3以下	0.3以下	1.1
トリウム含有量	ppb	0.3以下	0.3以下	0.3以下	0.3以下	0.3以下	0.9
比表面積	m ² /g	85	140	350	215	350	330
細孔容積率	%	66	53	43	-	32	35
空隙率	%	81	81	76	-	74	70
研磨用砥石を作製して行ったスクラッチ評価		○	○	○	-	×	×

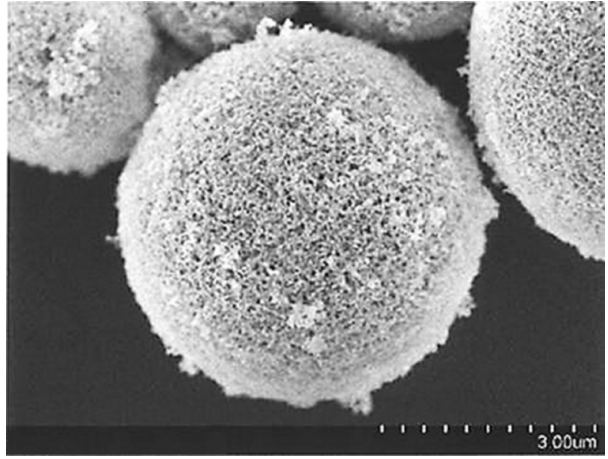
10

20

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

審査官 手島 理

- (56)参考文献 特開2010-138021(JP,A)
特公平2-61406(JP,B2)
国際公開第2016/002797(WO,A1)
特開昭54-21992(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|-------|
| C01B | 33/18 |
| B24D | 3/00 |