

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2015-508441

(P2015-508441A)

(43) 公表日 平成27年3月19日 (2015.3.19)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09C 1/36 (2006.01)	C09C 1/36	4 G 0 4 7
C09C 3/08 (2006.01)	C09C 3/08	4 J 0 3 7
C09C 3/10 (2006.01)	C09C 3/10	
C01G 23/04 (2006.01)	C01G 23/04	B
C01G 23/047 (2006.01)	C01G 23/047	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 30 頁)		

(21) 出願番号 特願2014-550432 (P2014-550432)
 (86) (22) 出願日 平成24年12月26日 (2012.12.26)
 (85) 翻訳文提出日 平成26年5月9日 (2014.5.9)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2012/071664
 (87) 国際公開番号 W02013/101838
 (87) 国際公開日 平成25年7月4日 (2013.7.4)
 (31) 優先権主張番号 13/337,839
 (32) 優先日 平成23年12月27日 (2011.12.27)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

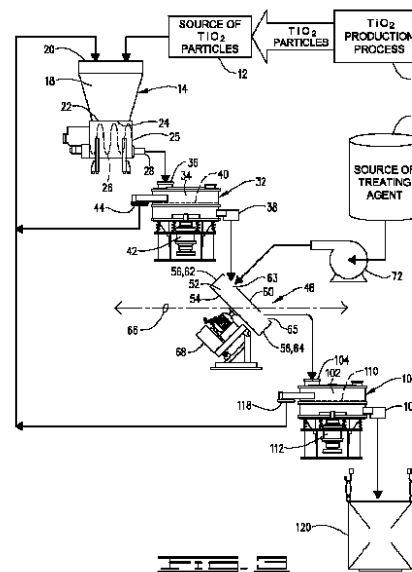
(71) 出願人 500002799
 トロノックス エルエルシー
 アメリカ合衆国 73134 オクラホマ
 州 オクラホマ シティ ノースウエスト
 150ス 3301
 (74) 代理人 100083806
 弁理士 三好 秀和
 (74) 代理人 100095500
 弁理士 伊藤 正和
 (74) 代理人 100111235
 弁理士 原 裕子
 (72) 発明者 パンジュニャーニ、カムレシュ ジー、
 アメリカ合衆国 73012 オクラホマ
 州 エドモンド ソーントン レーン 1
 6604

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二酸化チタン顔料を製造する方法及び二酸化チタン顔料粒子の加工性を向上する方法

(57) 【要約】

二酸化チタン顔料の製造方法が提供される。該二酸化チタン粒子のレオロジー特性を損なうことなく、二酸化チタン顔料の加工性を向上する方法も提供される。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記を含む二酸化チタン顔料の製造方法。

(1) 二酸化チタン粒子を製造すること；及び

(2) 下記ステップを含む方法によって該二酸化チタン粒子を二酸化チタン凝集体へと形成すること

(a) 該二酸化チタン粒子を凝集器の中に仕込むステップ、

(b) 凝集器の中で、疎水性有機処理剤を二酸化チタン粒子に噴霧することによって該処理剤を該二酸化チタン粒子と予混合するステップ、

(c) 該凝集器を作動させて該二酸化チタン粒子を二酸化チタン凝集体へと形成するステップ。

10

【請求項 2】

前記二酸化チタン粒子が塩素法によって生成される、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

前記二酸化チタン粒子が硫酸塩法によって生成される、請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】

前記二酸化チタン粒子が約0.1ミクロン～約0.5ミクロンの一次粒子径を有する粉末の形態である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 5】

前記二酸化チタン粒子を前記凝集器中に導入する前に、前記二酸化チタン粒子から塊が除かれる、請求項 1 記載の方法。

20

【請求項 6】

前記二酸化チタン粒子を上流側の振動篩を通すことによって、前記二酸化チタン粒子から塊が除かれる、請求項 5 記載の方法。

【請求項 7】

前記上流の振動篩が約7～約16の米国(U.S.)メッシュサイズを有する、請求項 6 記載の方法。

【請求項 8】

前記処理剤が、シラン、ポリシロキサン、飽和脂肪酸塩、不飽和脂肪酸塩、ホスホン酸及びその誘導体、及びこれらの混合物から選ばれる、請求項 1 記載の方法。

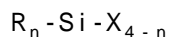
30

【請求項 9】

前記処理剤が、シラン、ポリシロキサン及びこれらの混合物から選択される、請求項 8 記載の方法。

【請求項 10】

前記シランが下記式を有するシランである、請求項 9 記載の方法。



ここでRはアルキル基(官能化されたアルキル基を含む)、アリール基(官能化されたアリール基を含む)、又はアルキルアリール基(官能化されたアルキルアリール基を含む)であり、

40

Xはハロゲン、ヒドロキシ又はアルコキシ基であり、及び

nは1～3である。

【請求項 11】

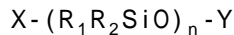
前記シランが、ヘキシルトリクロロシラン、ヘキシルメチルジクロロシラン、オクチルトリクロロシラン、オクチルメチルジクロロシラン、プロピルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、ヘキシルメチルジメトキシシラン、オクチルメチルジメトキシシラン、ヘキシルメチルジエトキシシラン、オクチルメチルジエトキシシラン、アミノプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、及びこれらの混合

50

物から選択される、請求項 10 記載の方法。

【請求項 12】

前記ポリシロキサンが下記式を有するポリシロキサンである、請求項 9 記載の方法。



ここで、 R_1 及び R_2 は水素、アルキル基またはアリール基であり、

X は水素又はヒドロキシ基、アルコキシ基、アルキル基（官能化されたアルキル基を含む）又はアリール基（官能化されたアリール基を含む）であり、

Y は水素又はアルキル基（官能化されたアルキル基を含む）、又はアリール基（官能化されたアリール基を含む）であり、及び

n は 1 ~ 2000 である。

【請求項 13】

前記ポリシロキサンが、ポリハイドロジェンメチルシロキサン、ポリジメチルシロキサン、ポリアルキルシロキサン、ここでアルキル基は $C_1 \sim C_{18}$ 又はそれ以上であり、ポリフェニルメチルシロキサン、ポリジフェニルシロキサン、及びこれらの混合物から選択される、請求項 12 記載の方法。

【請求項 14】

前記処理剤が n - オクチルトリエトキシシラン、ポリ（ハイドロジェンメチルシロキサン）、ポリ（ジメチルシロキサン）、及びこれらの混合物から選択される、請求項 9 記載の方法。

【請求項 15】

前記処理剤がポリ（ハイドロジェンメチルシロキサン）である、請求項 14 記載の方法。

【請求項 16】

前記処理剤が、前記二酸化チタン粒子の重量に基づき約 0.1 重量% ~ 約 2.0 重量% の量で、前記凝集器内で前記二酸化チタン粒子と予混合される、請求項 1 記載の方法。

【請求項 17】

前記処理剤が、平均液滴サイズが 100 μm 以下の液状スプレーの形態で、前記二酸化チタン粒子上にスプレーされる、請求項 1 記載の方法。

【請求項 18】

前記凝集器がロータリーミキサーである、請求項 1 記載の方法。

【請求項 19】

前記ロータリーミキサーがパンペレタイザーである、請求項 18 記載の方法。

【請求項 20】

前記パンペレタイザーが、水平面に対して或る角度で下側に傾けられる、請求項 19 記載の方法。

【請求項 21】

前記二酸化チタン凝集体が前記凝集器から下流の振動篩へと運ばれる、請求項 1 記載の方法。

【請求項 22】

前記下流の振動篩が、約 2 ~ 約 10 の米国 (U.S.) メッシュサイズを有する、請求項 21 記載の方法。

【請求項 23】

前記二酸化チタン凝集体が約 200 ミクロン ~ 約 800 ミクロンの平均凝集体サイズを有する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 24】

前記方法が、連続ベースで実施される、請求項 1 記載の方法。

【請求項 25】

下記を含む、連続ベースで二酸化チタン顔料を製造する方法。

10

20

30

40

50

(1) 二酸化チタン粒子を塩素法又は硫酸塩法で製造する ; 及び

(2) 前記二酸化チタン粒子を下記工程を含む方法によって二酸化チタン凝集体へと形成する :

(a) 二酸化チタン粒子をロータリーミキサーへと投入する工程 ;

(b) 疎水性有機処理剤を、該処理剤を前記凝集器内の前記二酸化チタン粒子上にスプレーすることによって、前記二酸化チタン粒子と予混合する工程であって、前記処理剤はシラン及びポリシロキサンから選ばれる、工程 ;

(c) ロータリーミキサーを作動させて前記二酸化チタン粒子を二酸化チタン凝集体へと形成する工程。

【請求項 26】

前記二酸化チタン粒子を前記ロータリーミキサーへと投入する前に、前記二酸化チタン粒子から塊が除かれる、請求項 25 記載の方法。

【請求項 27】

前記処理剤が、シラン、ポリシロキサン、飽和脂肪酸塩、不飽和脂肪酸塩、ホスホン酸及びその誘導体、並びにそれらの組合せから選択される、請求項 25 記載の方法。

【請求項 28】

前記処理剤がシラン、ポリシロキサン、及びこれらの混合物から選択される、請求項 27 記載の方法。

【請求項 29】

前記処理剤が n - オクチルトリエトキシシラン、ポリ (ハイドロジェンメチルシロキサン)、ポリ (ジメチルシロキサン)、及びこれらの混合物から選択される、請求項 28 記載の方法。

【請求項 30】

前記処理剤がポリ (ハイドロジェンメチルシロキサン) である、請求項 29 記載の方法。

【請求項 31】

前記処理剤が、前記二酸化チタン粒子の重量に基づき約 0.1 重量% ~ 約 2.0 重量%の量で、前記ロータリーミキサー内で前記二酸化チタン粒子と予混合される、請求項 25 記載の方法。

【請求項 32】

二酸化チタン顔料の加工性を、二酸化チタン顔料のレオロジー特性を損なうことなく向上する方法であって、下記を含む方法。

(a) 二酸化チタン粒子を凝集器へと投入すること ;

(b) 疎水性有機処理剤を前記凝集器内の前記二酸化チタン粒子上にスプレーすることによって、該処理剤を前記二酸化チタン粒子と予混合すること ;

(c) 前記凝集器を作動させて前記二酸化チタン粒子から二酸化チタン凝集体を形成すること ; 及び

(d) 前記二酸化チタン凝集体を前記凝集器から外へ運び出すこと。

【請求項 33】

前記二酸化チタン粒子を前記凝集器へと投入する前に、前記二酸化チタン粒子から塊が除かれる、請求項 32 記載の方法。

【請求項 34】

前記粒子が上流の、約 7 ~ 約 16 の米国 (U.S.) メッシュサイズを有する振動篩を通されることによって、前記二酸化チタン粒子から塊が除かれる、請求項 33 記載の方法。

【請求項 35】

前記処理剤が、シラン、ポリシロキサン、飽和脂肪酸塩、不飽和脂肪酸塩、ホスホン酸及びその誘導体、並びにそれらの組合せから選択される、請求項 32 記載の方法。

【請求項 36】

前記処理剤がシラン、ポリシロキサン、及びこれらの混合物から選択される、請求項 35 記載の方法。

10

20

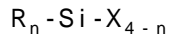
30

40

50

【請求項 37】

前記シランが下記式を有するシランである、請求項 36 記載の方法。



ここで、Rはアルキル基（官能化されたアルキル基を含む）、アリール基（官能化されたアリール基を含む）、又はアルキルアリール基（官能化されたアルキルアリール基を含む）であり、

Xはハロゲン、ヒドロキシ又はアルコキシ基であり、及び

nは 1 ~ 3 である。

10

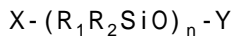
【請求項 38】

前記シランが、ヘキシルトリクロロシラン、ヘキシルメチルジクロロシラン、オクチルトリクロロシラン、オクチルメチルジクロロシラン、プロピルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、ヘキシルメチルジメトキシシラン、オクチルメチルジメトキシシラン、ヘキシルメチルジエトキシシラン、オクチルメチルジエトキシシラン、アミノプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、及びこれらの混合物から選択される、請求項 37 記載の方法。

【請求項 39】

前記ポリシロキサンが下記式を有するポリシロキサンである、請求項 36 記載の方法。

20



ここで、R₁ 及び R₂ は水素、アルキル基またはアリール基であり、

Xは水素又はヒドロキシ基、アルコキシ基、アルキル基（官能化されたアルキル基を含む）又はアリール基（官能化されたアリール基を含む）であり、

Yは水素又はアルキル基（官能化されたアルキル基を含む）、又はアリール基（官能化されたアリール基を含む）であり、及び

nは1 ~ 2000である。

30

【請求項 40】

前記ポリシロキサンが、ポリハイドロジェンメチルシロキサン、ポリジメチルシロキサン、ポリアルキルシロキサン、ここでアルキル基はC₁ ~ C₁₈又はそれ以上であり、ポリフェニルメチルシロキサン、ポリジフェニルシロキサン、及びこれらの混合物から選択される、請求項 39 記載の方法。

【請求項 41】

前記処理剤が n - オクチルトリエトキシシラン、ポリ（ハイドロジェンメチルシロキサン）、ポリ（ジメチルシロキサン）、及びこれらの混合物から選択される、請求項 36 記載の方法。

【請求項 42】

前記処理剤がポリ（ハイドロジェンメチルシロキサン）である、請求項 41 記載の方法

40

【請求項 43】

前記処理剤が、前記二酸化チタン粒子の重量に基づき約0.1重量% ~ 約2.0重量%の量で、前記凝集器内で前記二酸化チタン粒子と予混合される、請求項 32 記載の方法。

【請求項 44】

前記処理剤が、平均液滴サイズが100 μm以下の液状スプレーの形態で、前記二酸化チタン粒子上にスプレーされる、請求項 32 記載の方法。

【請求項 45】

前記凝集器がロータリーミキサーである、請求項 32 記載の方法。

【請求項 46】

50

前記ロータリーミキサーがパンペレタイザーである、請求項 4 5 記載の方法。

【請求項 4 7】

前記方法が、連続ベースで実施される、請求項 3 2 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

二酸化チタン(TiO_2)は、種々の用途で使用されるために世界中で製造されている。例えば、二酸化チタンはポリマー組成物、塗料処方物、紙製品及びその他の製品中の顔料として広く使用されている。

【背景技術】

【0002】

二酸化チタン顔料は、通常、何らかの特性及び性能上の特徴（例えば粒径、形状及び格子構造、及びポリマー組成物中に分散されたときのレオロジー特性）を有する粉体形状で製造される。該顔料粒子は典型的には 1 以上の物質でコートされて、特定の用途のために該顔料の特性及び特徴が修飾もしくは増強されている。例えば、顔料粒子は、顔料の不透明度、輝度、耐性、及びレオロジー特性を向上するように作用する化合物によって、しばしばコートされる。

【0003】

二酸化チタン顔料は、硫酸塩法又は塩素法のいずれによっても作ることができる。使用される製造方法が顔料の特性及び特徴及びそれに付随する最終的な用途に影響を及ぼす場合もある。

【0004】

二酸化チタンを製造するための硫酸塩法では、チタンスラグ鉱、通常、イルメナイト、が硫酸中に溶解されて硫酸チタニルを含む硫酸塩混合物が形成される。鉄は溶液から除かれる。硫酸チタニルは、次いで、溶液中で加水分解されて、不溶性の水和二酸化チタンを生成する。水和二酸化チタンは、か焼炉で加熱されて、水が蒸発され及び固体中の硫酸が分解される。固体は、次いで、二酸化チタン種結晶へと転換されて、それは所望のサイズへと粉碎される。

【0005】

二酸化チタンを製造するための塩素法では、乾いた二酸化チタン鉱が、コークス及び塩素と共にか焼器へと仕込まれて、チタン塩化物（例えば四塩化チタン）が作られる。チタン塩化物（例えば四塩化チタン）及び酸素のガス流が加熱されて、高流速で、長い気相酸化反応導管へと導入される。高温（約 2000°F ~ 2800°F ）酸化反応が反応導管中で起こり、それにより粒子状二酸化チタンとガス状反応生成物が生成される。二酸化チタン及びガス状反応生成物は、次いで、冷却されて、二酸化チタン粒子が回収される。

【0006】

典型的な二酸化チタンの製造において、二酸化チタンは微細な粉体の形態で製造され、それは非常にふわふわしている傾向がある。製造された二酸化チタンの微細粒子サイズ及びふわふわした性質は、顔料が輸送され、包装され及び袋から出されるときに問題となるダストを形成し得る。さらに、二酸化チタン製品の微細粒子サイズは、顔料粒子の顕著な架橋現象（ブリッジング）を生じ得、それは製品を運ぶのを困難とし、製品がホッパー及び二酸化チタンを他の製品に配合するために続いて使用される他の輸送装置を容易に通って流れるのを阻止する。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

問題のダストを減らし、及び、顔料の流動性を向上するために、二酸化チタンの粉体は凝集体へと形成することができる。しかし、運の悪いことに、粉体の凝集は最終用途での顔料の重要な性能特性を減じ得る。例えば、二酸化チタンの微細な粒子サイズは二酸化チタンの性能特性、例えばポリマー組成物中で二酸化チタンが分散する性能及び該組成物中

10

20

30

40

50

での顔料のレオロジー特性に関して、非常に有難いものである。このように、二酸化チタンに特徴的なダスト生成性を減らし及び顔料の流動特性を向上する努力は、二酸化チタンの重要な性能特性を犠牲にする傾向がある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

第一の側面において、本発明は二酸化チタン顔料を製造する方法を提供する。この側面の方法は、以下を含む。

(1) 二酸化チタン粒子を製造すること；及び

(2) 下記ステップを含む方法によって該二酸化チタン粒子を二酸化チタン凝集体へと形成すること

10

(a) 該二酸化チタン粒子を凝集器の中に仕込むステップ、

(b) 凝集器の中で、疎水性有機処理剤を二酸化チタン粒子に噴霧することによって該処理剤を該二酸化チタン粒子と予混合するステップ、

(c) 該凝集器を作動させて該二酸化チタン粒子を二酸化チタン凝集体へと形成するステップ。

【0009】

第二の側面において、本発明は二酸化チタン顔料のレオロジー特性を損なうことなく二酸化チタン粒子の加工性を向上する方法を提供する。この側面の発明方法は、下記ステップを含む。

(a) 二酸化チタン粒子を凝集器へと投入すること；

20

(b) 疎水性有機処理剤を前記凝集器内の前記二酸化チタン粒子上にスプレーすることによって、該処理剤を前記二酸化チタン粒子と予混合すること；

(c) 前記凝集器を作動させて前記二酸化チタン粒子から二酸化チタン凝集体を形成すること；及び

(d) 前記二酸化チタン凝集体を前記凝集器から外へ運び出すこと。

【発明の効果】

【0010】

本発明の方法に従い製造される二酸化チタン凝集体は、種々の用途で使用するのに好適である。該二酸化チタン凝集体は、比較的自由に流動し及び埃の発生が少ないにも拘わらず、良いレオロジー特性及びその他の性能特徴を有する。実際、該顔料粒子のレオロジーは、ポリマー組成物中での使用に特に適し、該組成物にはポリオレフィン、ポリ塩化ビニル(PVC)及びポリカーボネート(エンジニアリングプラスチック)組成物が包含されるが、これらには限定されない。

30

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】図1は、本発明の第一の側面、即ち、二酸化チタン顔料を製造する本発明の方法、を示すフロー図である。

【図2】図2は、本発明の第二の側面、即ち、二酸化チタン顔料のレオロジー特性に悪い影響を与えること無く、二酸化チタン粒子の加工性を向上する本発明の方法を示すフロー図である。

40

【図3】図3は、本発明の第一の側面及びそこで使用される装置の例を示す図式的なフロー図である。

【図4】図4は、本発明の第二の側面及びそこで使用される装置の例を示す図式的なフロー図である。

【図5】図5は、凝集器及び疎水性有機処理剤と二酸化チタン粒子を予混合する工程、凝集器を作動させて二酸化チタン粒子を二酸化チタン凝集体へと形成する工程を含む本発明の方法を示す。

【図6】図6は、凝集器内において、二酸化チタン粒子上へ処理剤を噴霧するために使用するスプレーノズルの代替構成及び代替配置を示す。

【発明を実施するための形態】

50

【0012】

第一の側面において、本発明は二酸化炭素顔料を作る方法である。第二の側面において、本発明は二酸化チタン顔料のレオロジー特性に悪い影響を及ぼすことなく二酸化チタン顔料粒子の加工性を向上する方法である。

【0013】

図1及び3を特に参照して、本発明の第一の側面を記載する。二酸化チタン顔料を作る本発明の方法は、バッチ又は連続ベースで実施することができる。本詳細な説明においては、本発明の方法が連続ベースで実施される。該方法で製造される二酸化チタン顔料は向上された加工特性を有する。本明細書及び請求の範囲において、「向上された加工特性」とは、減じられたダスト(dusting)及び加工工程の間の向上された流動特性を意味する。

10

【0014】

第一工程に従い、二酸化チタン粒子が二酸化チタン製造プロセス10によって製造される。二酸化チタン製造プロセス10の厳密な内容は重要ではない。二酸化チタン粒子を製造する方法は周知である。例えば、二酸化チタン製造方法は二酸化チタンを作るための塩素法、又は二酸化チタンを作るための硫酸塩法であり得る。本側面において、二酸化チタン製造プロセス10は二酸化チタン粒子の源12である。

【0015】

二酸化チタン粒子は、次いで、下記記載の方法に従い、二酸化チタン粒子凝集体へと形成される。二酸化チタン粒子は、二酸化チタン粒子製造プロセス10(二酸化チタン源12)から仕込み機構14へと転送される。例えば、二酸化チタン粒子製造プロセスが塩素法であるとする、粒子10は連続的に、微細化工程に続いて粒子を冷却するのに使用される冷却器から仕込み機構仕込み機構14へと転送される。

20

【0016】

仕込み機構14は連続的に二酸化チタン粒子を制御された速度で下流へと仕込むように動作する。特定の仕込み速度は、二酸化チタン粒子が二酸化チタン粒子源12(本側面では、二酸化チタン製造プロセス10)によって供給される速度及び凝集器の容量(以下に記載)を含む、全体的な方法に依存する。

【0017】

図3に示すように、仕込み機構14はスクリュューフィーダーである。スクリュューフィーダー14は、二酸化チタン粒子を二酸化チタン粒子源12(本側面では、二酸化チタン製造プロセス10)から受け取る入口20及び出口22を有するホッパー18を含む。ホッパー18の出口22は回転するオーガ26を含むハウジング25の入口24に接続されている。回転するオーガ26を含むハウジング25は出口28も含む。オーガ26の回転速度は二酸化チタン粒子が出口28を通過して運ばれる速度を制御する。仕込み機構14として使用できる他の機構の例には、ロータリーもしくはスターバルブフィーダー、空気圧式フィーダー、及びベルトもしくはバケットコンベヤーが包含される。

30

【0018】

二酸化チタン粒子は連続的にスクリュューフィーダー14のオーガハウジング25の出口28から、粒子から塊を除去する塊除去器32へと投入される。二酸化チタン粒子の塊は、例えば、大きなバルク容器又は袋内における粒子の圧縮によって形成され得る。

40

【0019】

図3に示すように、塊除去器32は二酸化チタン粒子を受け取る入口36を有するハウジング34及び出口38を有する。ハウジング34はモーター42によって振動させられる上流側の振動篩40によって区切られる。二酸化チタン粒子はオーガハウジング25の出口28から塊除去器32の入口36中へ及び振動篩40へと運ばれる。振動篩40はモーター42によって連続的に振動されて、粒子が篩を通過できるよう十分に二酸化チタン粒子の塊を篩い分ける。粒子が篩を通過できるよう十分に篩い分けられなかった塊は、全て塊除去器32のハウジング34の再循環出口44を通過してスクリュューフィーダー14の入口20へと再循環される。篩40は、好ましくは約7~約16の米国(U.S.)メッシュサイズを有する。より好ましくは、篩40は、約8

50

～約12の米国 (U.S.) メッシュサイズを有する。

【0020】

二酸化チタン粒子は、連続的に塊除去器32のハウジング34の出口38から凝集器46へと投入される。凝集器46へと投入されるのに先立ち、二酸化チタン粒子は一次粒子サイズが約0.1～約0.5ミクロンの粉末の形態である。好ましくは二酸化チタン粒子は一次粒子サイズが約0.15ミクロン～約0.3ミクロンの粉末の形態である。

【0021】

二酸化チタン粒子の塊は、本発明の方法の凝集工程を邪魔し得る。しかし、塊除去工程及び塊除去器32は任意である。例えば、スクリーフィーダーから出てくる二酸化チタン粒子が問題となる塊又はその可能性を何ら有しないのであれば、塊除去工程及び塊除去器32をなくすることができる。

10

【0022】

図5に最もよく示されるように、凝集器46は二酸化チタン粒子(符号48で示される)を二酸化チタン凝集体(符号50で示される)へと形成する。本明細書及び請求項において、「二酸化チタン凝集体」は複数の二酸化チタン粒子が互いに結合されたボール状、クラスター状又は他の塊状のものを意味する。例えば、二酸化チタン凝集体50はペレット又は顆粒状であり得る。凝集器46は、好ましくはロータリーミキサーである。

【0023】

図3～5に詳細に示されるように、凝集器46はパン型ペレタイザーである。パン型ペレタイザー46は、底54、底から垂直に延びる周囲壁56及び底に対向する頂部60を有する回転パン52を備える。図3に示すように、周囲壁は上端62及び下端64を有する。二酸化チタン粒子48は塊除去装置32のハウジング34の出口38から、開口を有する頂部60を通して(例えば、開口を有する頂部60の周囲壁56の上端62に隣接する一部63を通して)、パン型ペレタイザー46へと運ばれる。同様に、パン型ペレタイザー46で形成された凝集体50は、パン型ペレタイザー46から、開口を有する頂部60を通して(例えば、開口を有する頂部60の周囲壁56の下端64に隣接する一部65を通して)外へと運ばれる。

20

【0024】

回転パン52は水平面に対して或る角度で下側に傾けられる。請求の範囲に記載の「水平面に対して或る角度で下側に傾けられる」とは、パン型ペレタイザー46が配置された部屋の水平面に対して或る角度で下側に向けられることを意味する。図3～5に示すように、水平面は符号66で示されている。回転パン52の下側に向いている角度は、変えることができる。

30

【0025】

モーター68は回転パン52を時計方向または半時計方向に回転する。好ましくは、回転パン52は時計方向に回転される。以下に述べるように、回転パン52を回転する速度は、変えることができる。

【0026】

疎水性有機処理剤70は二酸化チタン粒子48と、凝集器46において処理剤を二酸化チタン粒子上にスプレーすることによって、予混合される。明細書及び請求の範囲において、「凝集器において」処理剤を二酸化チタン粒子上にスプレーすることは、凝集器により実際に画される領域内(例えば、回転パン52内の領域)で、又は粒子が凝集器内へと落下もしくは他の方法で凝集器内へと運ばれる間に、処理剤が二酸化チタン粒子上に噴霧されることを意味する。

40

【0027】

処理剤70は液体形状であり、ポンプ72によって汲み上げられて、処理剤源74から回転パン52に配置された一連のスプレーノズル78を通して、周囲壁56の上端62に隣接する開口を有する頂部60を通る。処理剤70は二酸化チタン粒子が回転パン52へと運ばれる間、二酸化チタン粒子48上に連続的に噴霧される。凝集装置46が作動して、二酸化チタン粒子48を二酸化チタン凝集体50へと形成する。

【0028】

50

処理剤70が凝集装置46において二酸化チタン粒子48上へと噴霧される方法は異なってもよい。例えば、図6に示すように、他の実施形態では単一のスプレーノズル78が使用される。また、図6に示すように、スプレーノズルは周囲壁56の下端64の近く又は隣にさえ、回転パン52の開口を有する頂部60を通るように配置されることができる。

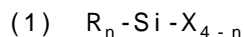
【0029】

本発明において疎水性有機処理剤70としての使用に適する化合物には、シラン、ポリシロキサン、飽和脂肪酸塩、不飽和脂肪酸塩、ホスホン酸及びその誘導体、並びにこれらの組合せが包含される。

【0030】

処理剤70として使用するのに適するシランは、好ましくは下記式を有する：

10



ここで、Rはアルキル基（官能化されたアルキル基を含む）、アリール基（官能化されたアリール基を含む）、又はアルキルアリール基（官能化されたアルキルアリール基を含む）であり、

Xはハロゲン、ヒドロキシ又はアルコキシ基であり、及び

nは1～3である。

【0031】

上記式を有する代表的なシランには、アルキルトリクロロシラン、ジアルキルジクロロシラン、トリアルキルクロロシラン、アルキルトリメトキシシラン、ジアルキルジメトキシシラン、トリアルキルメトキシシラン、アルキルトリエトキシシラン、ジアルキルジエトキシシラン、及びトリアルキルエトキシシラン、ここでアルキル基は $C_1 \sim C_{18}$ またはそれ以上（メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ter-ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、ドデシル等である）、及びこれらの組合せが包含される。

20

【0032】

上記式を有する追加の代表的なシランには、フェニルトリクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、トリフェニルクロロシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、トリフェニルトリメトキシシラン、アルキルフェニルジクロロシラン、ジアルキルフェニルクロロシラン、アルキルジフェニルクロロシラン、アルキルフェニルジメトキシシラン、ジアルキルフェニルクロロシラン、及びアルキルジフェニルメトキシシラン、ここでアルキル基は $C_1 \sim C_{18}$ 又はそれ以上であり、及びこれらの組合せが包含される。

30

【0033】

処理剤70として使用するのに好ましいシランは、ヘキシルトリクロロシラン、ヘキシルメチルジクロロシラン、オクチルトリクロロシラン、オクチルメチルジクロロシラン、プロピルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、ヘキシルメチルジメトキシシラン、オクチルメチルジメトキシシラン、ヘキシルメチルジエトキシシラン、オクチルメチルジエトキシシラン、アミノプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、及びこれらの混合物を包含する。例えば、n-オクチルトリエトキシシランは処理剤70として使用するのに非常に好ましい。

40

【0034】

処理剤70としての使用に適するポリシロキサンは、好ましくは下記式を有する。



ここで、 R_1 及び R_2 は水素、アルキル基またはアリール基であり、

Xは水素又はヒドロキシ基、アルコキシ基、アルキル基（官能化されたアルキル基を含む）又はアリール基（官能化されたアリール基を含む）であり、

Yは水素又はアルキル基（官能化されたアルキル基を含む）、又はアリール基（官能化されたアリール基を含む）であり、及び

nは1～2000である。

50

【 0 0 3 5 】

上記式を有する代表的なポリシロキサンには、ポリハイドロジェンメチルシロキサン、ポリジメチルシロキサン、ポリアルキルシロキサン、ここでアルキル基は $C_1 \sim C_{18}$ 又はそれ以上であり、ポリフェニルメチルシロキサン、ポリジフェニルシロキサン、及びこれらの混合物が包含される。

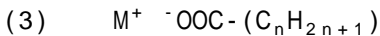
【 0 0 3 6 】

処理剤70として使用するのに好ましいポリシロキサンには、ポリハイドロジェンメチルシロキサン、ポリジメチルシロキサン、ポリヘキシルメチルシロキサン、ポリオクチルメチルシロキサン、又はこれらの混合物が包含される。例えば、ポリ（ハイドロジェンメチルシロキサン）、ポリ（ジメチルシロキサン）、及びこれらの混合物は、処理剤70として使用するのに非常に適している。

10

【 0 0 3 7 】

処理剤70として使用するのに適する飽和脂肪酸塩は、好ましくは下記式を有する。



ここで、Mはアルカリ金属、アルカリ土類金属、又は遷移金属であり、及び、
nは11～17である。

【 0 0 3 8 】

上記式を有する代表的な脂肪酸塩には、ラウリン酸ナトリウム、ミリスチン酸ナトリウム、パルミチン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、ラウリン酸カリウム、ミリスチン酸カリウム、パルミチン酸カリウム、ステアリン酸カリウム、ラウリン酸カルシウム、ミリスチン酸カルシウム、パルミチン酸カルシウム、ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸亜鉛、ミリスチン酸亜鉛、パルミチン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、ラウリン酸マグネシウム、ミリスチン酸マグネシウム、パルミチン酸マグネシウム、及びステアリン酸マグネシウムが包含される。

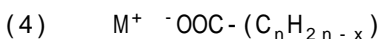
20

【 0 0 3 9 】

処理剤70として使用するのに好ましい飽和脂肪酸塩には、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム又はこれらの混合物が包含される。

【 0 0 4 0 】

処理剤70としての使用に適する不飽和脂肪酸塩は、好ましくは下記式を有する。



ここで、Mはアルカリ金属、アルカリ土類金属、又は遷移金属であり、
nは11～17であり、及び
xは1～13である。

30

【 0 0 4 1 】

上記式を有する代表的な不飽和脂肪酸塩には、オレイン酸ナトリウム、リノール酸ナトリウム、ミリストレイン酸ナトリウム、パルミトレイン酸ナトリウム、オレイン酸カリウム、リノール酸カリウム、ミリストレイン酸カリウム、パルミトレイン酸カリウム、オレイン酸カルシウム、リノール酸カルシウム、ミリストレイン酸カルシウム、パルミトレイン酸カルシウム、オレイン酸亜鉛、リノール酸亜鉛、ミリストレイン酸亜鉛、及びパルミトレイン酸亜鉛が包含される。

40

【 0 0 4 2 】

処理剤70としての使用に好ましい不飽和脂肪酸塩には、オレイン酸塩の一種又は二種以上及び/又はリノール酸ナトリウム、カリウム、カルシウム及び亜鉛が包含される。

【 0 0 4 3 】

処理剤70としての使用に適するホスホン酸及びその誘導体は、好ましくは以下の式を有する。



ここで、 R_1 はアルキル、アリール、又はアルキルアリール基であり、及び

R_2 及び R_3 は、各々、水素、アルキル基、アリール基又はアルキルアリール基である。

【 0 0 4 4 】

50

上記式を有する代表的なホスホン酸及びその誘導体には、*n*-ヘキシルホスホン酸、*n*-オクチルホスホン酸、2-エチルヘキシルホスホン酸、2-メチルオクチルホスホン酸、*n*-デシルホスホン酸、*n*-ドデシルホスホン酸、*n*-テトラデシルホスホン酸、*n*-ヘキサデシルホスホン酸、*n*-オクタデシルホスホン酸、ベンジルホスホン酸、及び上記全てのホスホン酸の、メチルエステル、エチルエステル、ジメチルエステル、ジエチルエステル、及びメチルエチルエステルが包含される。

【0045】

処理剤としての使用に好ましいホスホン酸及びその誘導体には、*n*-ヘキシルホスホン酸、*n*-オクチルホスホン酸、2-エチルヘキシルホスホン酸、2-メチルオクチルホスホン酸、又はこれらの組合せが包含される。

10

【0046】

有機処理剤70は、好ましくはシラン、ポリシロキサン及びこれらの混合物から選ばれる。より好ましくは、有機処理剤70は、*n*-オクチルトリエトキシシラン、ポリ(ハイドロジェンメチルシロキサン)、ポリ(ジメチルシロキサン)及びこれらの混合物から選ばれる。最も好ましくは、有機処理剤70は、ポリ(ハイドロジェンメチルシロキサン)である。

【0047】

有機処理剤70は、好ましくは凝集器46内の二酸化チタン粒子48上に、粒子上に実質的に均一に処理剤が分布されるようにして噴霧される。例えば、スプレーノズル78から噴霧された処理剤が粗すぎると、処理剤が粒子上に不均一に分布され得る。粒子48の一部が粒子の他の部分に比べて過剰に濡れることは、一部の凝集体50のサイズを大きく過ぎるものとし得る。従って、このようなプロセス上の問題を避けるために、処理剤は好ましくは、平均液滴サイズが100ミクロン、より好ましくは50ミクロンより大きくない形態のスプレーで二酸化チタン粒子上に噴霧される。最も好ましくは、処理剤は平均液滴サイズが30ミクロンより大きくないスプレー形態で二酸化チタン粒子上に噴霧される。処理剤は、好ましくは二酸化チタン粒子の重量に基づき、約0.1重量%～約2.0重量%、より好ましくは約0.4重量%～約0.8重量%の量で、凝集器46内で二酸化チタン粒子と予混合される。

20

【0048】

本発明の方法における凝集工程で作られる二酸化チタン凝集体50のサイズは、回転パン52中の二酸化チタン粒子の滞在時間、回転パンが回転される速度及び回転パンが水平面に対して下側に傾けられる角度に依存する。使用される精密な滞在時間、回転速度及び角度は、凝集器46のスケールに依存して変わり得るであろう。一般に、二酸化チタン粒子48の回転パン52中の滞在時間は、約0.5分から約15分、より典型的には約1分から約5分の範囲である。回転パン52は、一般に約2rpm～約50rpm、より典型的には約8rpm～約20rpmで回転される。最後に、回転パン52は一般に水平面に対して約40度～約60度、より典型的には約45度～約55度、下向きに傾けられる。

30

【0049】

二酸化チタン凝集体50は凝集器46から他の場所へと運ばれる。図面に示すように、二酸化チタン凝集体50は凝集器46から篩器100へと運ばれ、そこでは凝集体が均一なサイズを有するように篩にかけられる。この段階における、二酸化チタン凝集体50の篩い分け及び篩器100の使用は任意である。

40

【0050】

図3に示されるように、篩器100は二酸化チタン凝集体50を受け入れる入口104と出口106を有するハウジング102を含む。ハウジング102は、モーター112によって振動される下流の振動篩110によって画される。二酸化チタン凝集体50は回転パン52の開かれた頂部60から取り出され(例えば、開かれた頂部60の、周壁56の下側端部64に隣接する部分65を通して)ハウジング102の入口104の中及び下流の振動篩110へと運ばれる。下流の振動篩110はモーター112によって継続的に振動されて、凝集体50が篩を通過できるよう十分に篩う。下流の振動篩110を通過するには大きすぎる二酸化チタン凝集体50のいかなるものも、篩器100のハウジング102の出口118を通過して、スクリーフィーダー14のホッパー18の入口2

50

0へとりサイクルされる。

【0051】

下流の振動篩110は、好ましくは米国メッシュサイズ約2～10、より好ましくは約4～約8を有する。二酸化チタン凝集体50は好ましくは約200 μm ～約800 μm 、より好ましくは約300 μm ～約600 μm の平均凝集体サイズを有する。二酸化チタン凝集体50の嵩密度(bulk density)は、好ましくは約0.8 g/cm^3 ～約1.4 g/cm^3 、より好ましくは約0.9 g/cm^3 ～約1.2 g/cm^3 である。

【0052】

図3に示すように、二酸化チタン凝集体50は、篩器100のハウジング102の出口106からバルク容器(例えば、袋)120へと運ばれる。二酸化チタン凝集体50は、保存され、及び/又はポリマー組成物で使用されるために出荷される。

10

【0053】

図面、特に図2及び4を参照して、発明の第二の側面が記載される。本発明の、二酸化チタン顔料のレオロジー特性を損なうことなく、二酸化チタン顔料粒子の加工性を向上する方法は、バッチでも連続ベースでも使用することができる。本詳細な説明では、本発明の方法が連続ベースで実施される。本明細書及び添付請求の範囲において、「加工性を向上する」とはダストを低減し及び加工の間の流動特性を向上することを意味する。本明細書及び添付請求の範囲において、「二酸化チタン粒子のレオロジー特性を損なうことなく」とは、該方法が実施された後の二酸化チタン粒子のレオロジー特性が、該方法が実施されなかった場合と同じまたはよりも良いことを意味する。

20

【0054】

本発明の第二の側面は、本発明の第一の側面に関連した上記された二酸化チタン粒子を二酸化チタン凝集体50へと形成する方法を含む。発明の本側面の方法は、二酸化チタン粒子を製造する方法を必ずしも含まなくてよい。本側面において、二酸化チタン粒子源12は、例えば、既に製造された二酸化チタン粒子の1以上のバルク容器11(例えば袋)であり得る。例えば、二酸化チタン粒子は、二酸化チタン粒子のバルク袋からフィード機構14へと運ばれる。二酸化チタン粒子は、塩素法又は硫酸塩法のいずれかによって作ることができる。

【0055】

本発明の方法(本発明の各側面の方法)により形成された二酸化チタン凝集体は、ポリマー組成物中での使用に大変適する。本明細書及び添付請求の範囲において、「ポリマー組成物」とはポリマーをその成分の一つとして含む組成物を意味する。例えば、ポリマー組成物は、種々のポリマー及びプラスチック製品を形成するための使用に適したポリマーマスターバッチ組成物であることができる。本発明の方法による二酸化チタン粒子を使用することができるポリマー組成物の例には、ポリオレフィンポリマー組成物、ポリ塩化ビニルポリマー組成物及びポリカーボネート(エンジニアリングプラスチック)組成物が包含される。

30

【0056】

本発明の方法に従い形成された二酸化チタン凝集体は、比較的、自由流動性であり、及び、埃をあまり立てず、それでいて良好なレオロジー特性及び他の性能特徴を有する。例えば、二酸化チタン凝集体は、問題となる埃を立てることなく、運搬し、袋詰めし、及び袋から取り出すことができる。二酸化チタン凝集体は、架橋(bridge)する傾向がなく、従って、運搬が比較的容易である。該凝集体は、二酸化チタン顔料を他の製品に配合するために後続工程で使用される装置への転送において容易に流動する。

40

【0057】

上記加工及び取り扱い上の有利さがあるにも拘わらず、本発明の方法に従い形成される二酸化チタン顔料の末端用途における性能特徴は何ら妥協されない。凝集体は、他の用途に関連する組成物中及び/又は組成物と容易に混合することができるほど十分に脆い。

【0058】

本発明の方法に従い形成される二酸化チタン顔料は、ポリマー組成物中での優れたレオ

50

ロジー特性を有する。例えば、ポリマーマスターバッチ組成物中へと予混合された場合、二酸化チタン凝集体は、本発明の方法に従い凝集されていない点でのみ異なる二酸化チタンと比べて、より低いトルク値、高い溶融フロー保持値、低いスクリーンバック圧力を示し、及びスクリーンバック残渣の増加を示さない。ポリオレフィン用途においては、本発明の方法に従い生成された二酸化チタン凝集体は、微粒子化された典型的な二酸化チタン顔料（本発明に従う方法で凝集されていない二酸化チタン）と比べて、耐レーシング性のかなりの向上を示す。塩化ビニル用途においては、本発明の方法に従い生成された二酸化チタン凝集体は、微粒子化された典型的な二酸化チタン顔料（本発明に従う方法で凝集されていない二酸化チタン）よりも向上された加工性を示す。

【0059】

[実施例]

本発明が下記実施例により例示されるが、それらは単に例であって、本発明がそれらに限定されるものではない。

【0060】

実施例において、下記試験方法が使用された。

【0061】

注ぎ密度 (Pour Density)

試料の注ぎ密度をASTM B329に記載される方法で測定した。各試料を、風袋重さを測った1インチの立方体の中へと一連のリッフルプレートを通して注ぎ込んだ。試料を立方体からオーバーフローさせて、それを完全に満たした。スパチュラの平らなエッジを該カップの頂面上で引いて、過剰の物質を除去し、残った平面をカップの上端とそろえた。該カップ及び試料の重さを測定した。カップ及び試料の重さから空の容器の重さを差し引いた。これは既知体積（1立方インチ）の試料の重さであり、従って注ぎ密度を与える。

【0062】

タップ密度

試料のタップ密度を、ASTM B527-93に記載される方法で測定した。各試料を風袋の重さが測定されたメスシリンダーへと漏斗を通して注ぎ込んだ。試料をシリンダーからオーバーフローさせて、シリンダーを完全に充填した。スパチュラの平らなエッジを該シリンダーの頂面上で引いて、過剰の物質を除去し、残った平面をシリンダーの上端とそろえた。シリンダー及び試料の重さを測定した。シリンダーと試料をダッピングデバイス上に置き、タッピングプロセスを繰り返した。シリンダー及び試料の重さから空のシリンダーの重さを差し引いた。これによって、タッピングされて既知の体積に詰められた試料の重さ、従って、試料のタップ密度が与えられた。

【0063】

シーブ分析による粒径

シーブ分析による粒径分析において、約7gの試料を米国メッシュ8~325を有する3個の篩セット（nestled set of 3" sieves）の上に注いだ。最初の試料の重さを記録し、シーブ振とう器（Gilson Performer III model SS3）の上に置いた。振動を1にセットし、時間を15分にセットした。各篩に維持された試料の重さを測定した。各篩に維持された試料の%を、各篩に維持された試料の重さを最初の試料の重さで除して、計算した。統計的粒度分布データ分析を用いて、メジアンを顔料凝集体の平均粒径 d_{50} とした。

【0064】

ダストテスト

ダストテストにおいて、25gの試料を、内径2.5インチのフリットガラス漏斗中に入れた。漏斗を24インチ高さ、2.5インチ外径の管の底に取り付けた。試料を、エアバイブレータを用いて、流動化した。試料が均一に流動化されたら、24インチ管の頂部に真空を適用して流動化プロセスによって生じたダストを集めた。試験は5分間行った。5分間試験の後、真空を除き、フリット漏斗を試料と共に再度重さを測り、失われた試料の重さを求めた。損失重量%を試料のダスティングレベルとした。より低いダスティングレベルが取扱い易さを示す。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 5 】

顔料フローテスト

顔料フローテストを、ASTM D-1895に記載される手順に従い行った。100ccの二酸化チタン試験試料をASTM手順に記載される大きさの漏斗中に置いた。二酸化チタン試料を、該漏斗の底のオリフィスを通して流した。顔料100ccがオリフィスを通して流れる時間をストップウォッチを使用して測定した。漏斗を通して流れる時間を記録し、これは顔料の流動性を反映する。より短い時間は、より良い流動性を示す。

【 0 0 6 6 】

摩耗テスト

摩耗テストにおいて、50 g の二酸化チタン凝集体試料をプラスチックのジブロックバッグ中へ入れた。ジブロックバッグと試料を平坦な金属ベースの上に置いた。5000 g の負荷をバッグの上に置いた。負荷と試料とをエアバイブレーターを用いて1時間振動した。ダストテスト及びシーブ分析を摩耗テストの前後で行った。顔料凝集体試料への摩耗の影響を測るために、ダスティングレベルの変化を用いた。摩耗の後でのダスティングレベルの顕著な増加が無いことは、より良いハンドリング特性を示す。

【 0 0 6 7 】

高負荷テスト

高負荷テストを行うに当たり、109.5 g の二酸化チタン試料を36.5 g の低密度ポリエチレンとブレンドした。ブレンド混合物をタイプ-6 Camミキシングブレードを取り付けたトルクレオメーター（ブラベンダレオメーター：Brabender Intelli-Torque Plasti-Corder）に仕込んだ。混合物を100 で、100 rpmのミキシング速度で9分間混合して溶解し、75 % 顔料濃縮物を得た。高負荷平衡トルクを、レオメータを動かすソフトウェアプログラムを用いて求め、及び、75 % 顔料濃縮物を混合し及び溶解するのに必要なトルクを測定した。高負荷トルクが低いものは、顔料濃縮物を容易に溶解できることを示す。

【 0 0 6 8 】

メルトフローインデックス

メルトフローインデックスを、ASTM D-1238-10に従い行った。上述の高負荷テストで作成した75 % 顔料濃縮物を、ラボ粉砕器（Nelmor Model G810P1）を用いて粉砕した。この試験に際し、7.5 g の顔料濃縮物を2.0955 mmの開口を有するオリフィスを供えたメルトフローインデックス計（Tinius Olsen MP600）へ導入した。試料のメルトフローを試験するために、試験温度を190 °Cに設定し、及び2.16 k g のロードセルを使用した。試料がメルトフローインデックス計を通過して流れるのに必要な時間を用いて試料のメルトフローインデックスを計算した。顔料濃縮物の、より高いメルトフローインデックスがより良い流動性を示す。

【 0 0 6 9 】

スクリーンバックテスト

スクリーンバックテストを、25 : 1 L/D及び圧縮比3 : 1の3/4インチ単一スクリーユ押し機を備えたレオメーター（Brabender Rheometer）を用いて行った。押し機ゾーン1、ゾーン2、ゾーン3、押し機ダイを夫々、170 °C、177 °C、185 °C及び193 °Cで予備加熱した。夫々、米国メッシュ値40、500、及び40を有する、予め重さを測定したスクリーンを押し機とダイの間に配置した。押し機速度を100 rpmに設定した。これらの試験において、高負荷テストで作成した75 % 顔料濃縮物100 g を、ラボ造粒器（Nelmor Model G810P1）を用いて造粒した後、押し機へと投入し、低密度ポリエチレン200 g、ポリスチレン100 g 及び低密度ポリエチレンによって3段階パーズした。押し機が完全にパーズされたら、残渣が残るスクリーンを取り除き、マッフルファーネス中、700 °Cで10分間、灰化した。スクリーンバック残渣を、乾燥顔料ベースで計算し、ppm単位で記録した。スクリーンバック圧は、押し機操作のソフトウェアによって、スクリーンにかかる圧力で測定した。より低いスクリーンバック圧及び残渣は、顔料のより良い分散を示す。

【 0 0 7 0 】

実施例 1

凝集化の、ダストレベルの低減及び流動性への影響

この例において、下記の二酸化チタン顔料が使用された。

(1) Tronox LLCによって塩素法により製造され、TRONOX CR-834 (商 標) として市販されているアルミナベースの親水性二酸化チタン ;

(2) Tronox LLCによって塩素法により製造され、TRONOX CR-826 (商 標) として市販されているシリカ及びアルミナベースの親水性二酸化チタン ; 及び

(3) crenox GmbHにより硫酸塩法で製造され、crenox R-FK-2 (商 標) として市販されているアルミナベースの疎水性二酸化チタン。

【 0 0 7 1 】

テストにおいて使用された疎水性有機処理剤はポリ (ハイドロジェンメチルシロキサン) (PHMS) である。使用の際、処理剤は二酸化チタン顔料粒子の重さに対して0.6重量 % で使用された。

【 0 0 7 2 】

各テストにおいて、最初に、テストする顔料とPHMSを、PHMSを顔料に噴霧することによって予混合した。試料を 1 クォートの容器へと移し、ローラー (アップローラー : Paul O . Abbe Model #306024) 上で、100 rpmで 1 時間、回転させた。次いで、凝集された顔料試料を、120 のオープン中に1時間、置いた。

【 0 0 7 3 】

得られた試料を、ダスト及び流動特性について、上述の方法に従いテストした。試料を磨耗試験にも付し、その後、上記ダスト分析を再度行った。テスト結果を下記表 1 に示す。

10

20

【表 1】

表 1

試料	噴霧された 有機処理剤	有機処理剤量*	ダスト (損失%)	磨耗後の ダスト (損失%)	流動特性
TRONOX® CR-834 (未処理)	無し	無し	6.84	-	顕著なブリッジング (流動せず)
TRONOX® CR-834 (凝集)	PHMS	0.6%	0.16	0.52	6.9 秒
TRONOX® CR-826 (未処理)	無し	無し	7.44	-	顕著なブリッジング (流動せず)
TRONOX® CR-826 (凝集)	PHMS	0.6%	0.12	0.80	7.2 秒
crenox™ R-FK-2 (未処理)	無し	無し	0.65	-	顕著なブリッジング (流動せず)
crenox™ R-FK-2 (凝集)	PHMS	0.6%	0.08	0.12	5.5 秒

*二酸化チタン顔料粒子の重さに対する処理剤の重量%

【 0 0 7 4 】

上記テストの結果は、顔料の凝集がダストレベルを減じ、顔料の流動特性を向上することを示す。

【 0 0 7 5 】

実施例 2

凝集の、レオロジー特性への影響

この例では、下記二酸化チタン顔料がテストされた。

- (1) TRONOX CR-834 (商 標) ;
- (2) Tronox LLCによって塩素法により製造され、TRONOX CR-470 (商 標) として製造されているアルミナベースの疎水性二酸化チタン ;
- (3) Tronox LLCによって塩素法により製造され、TRONOX CR-8400 (商 標) として製造されているアルミナベースの疎水性二酸化チタン ;
- (4) TRONOX CR-826 (商 標) ; 及び
- (5) crenox GmbHにより硫酸塩法で製造され、crenox R-KB-3 (商 標) として市販されているアルミナベースの親水性二酸化チタン。

【 0 0 7 6 】

各テストにおいて、200 g の二酸化チタン顔料テスト試料を 1 クォート容器へ入れ、アップローラー上で、100 rpmで 1 時間、回転させた。凝集された各顔料試料を上述の方法に従いレオロジー特性のテストに付した。結果を下記表 2 に示す。

【表 2】

表 2

実験	高負荷トルク (g-m)	メルトフローイン デックス(g/10 min)	スクリーンパ ック圧 (psi)	スクリーンパック残 渣 (ppm)
TRONOX [®] CR-834 (未処理)	1509	0.0	924	136
TRONOX [®] CR-834 (凝集)	1482	0.0	761	156
TRONOX [®] CR-470 (未処理)	1322	0.0	818	107
TRONOX [®] CR-470 (凝集)	1323	0.0	769	103
TRONOX [®] 8400 (未処理)	1240	0.0	698	68
TRONOX [®] 8400 (凝集)	1232	0.0	672	93
TRONOX [®] CR-826 (未処理)	1797	0.0	1056	157
TRONOX [®] CR-826 (凝集)	1756	0.0	1456	317
crenox [™] R-KB-3 (未処理)	1796	0.0	1105	187
crenox [™] R-KB-3 (凝集)	2051	0.0	1114	237

10

20

30

40

【 0 0 7 7 】

テスト結果は、顔料試料の単なる凝集では試料のレオロジー特性を向上しないことを示す。実際、いくつかの場合、顔料試料の凝集は、試料のレオロジー特性を損なった。

【 0 0 7 8 】

実施例 3

有機物添加態様の、レオロジー特性への影響

50

この例では、下記二酸化チタン顔料試料がテストされた。

- (1) TRONOX CR-834 (商 標) ;
- (2) TRONOX CR-826 (商 標) ; 及び
- (3) crenox R-KB-3 (商 標)

【 0 0 7 9 】

各テストで用いられた疎水性有機処理剤はPHMSであった。

【 0 0 8 0 】

第一テスト手順では、200 g の各顔料試料に1.2 g のPHMSをスプレーした。次いで、試料を1 クォート容器へ移し、アップローラー上、100 rpmで1 時間回転させた。

【 0 0 8 1 】

第二テスト手順では、1000 g の各顔料試料を6 g のPHMSと共に蒸気注入粉碎器中で粉碎した。

【 0 0 8 2 】

第三テスト手順では、200 g の各顔料試料をPHMSと共に、蒸気注入粉碎器中で粉碎した。試料を1 クォート容器へ移し、アップローラー上で100 rpmで16時間、回転させた。

【 0 0 8 3 】

3 種の出発顔料試料及び、夫々、第一テスト手順、第二テスト手順及び第三テスト手順で得られた3 種の顔料試料を上述の方法に従いレオロジー特性テストに付した。結果を下記表3 に示す。

【表 3 - 1】

表 3

実験	高負荷 トルク (g-m)	メルトフロー インデックス (g/10 min)	スクリーン パック圧 (psi)	スクリーン パック残渣 (ppm)
TRONOX [®] CR-834 (未処理)	1509	0.0	924	136
TRONOX [®] CR-834 テスト手順 1 (PHMS を用いて凝集体へ と形成)	1289	4.4	680	156
TRONOX [®] CR-834 テスト手順 2 (PHMS を用いて粉砕)	1309	4.0	637	60
TRONOX [®] CR-834 テスト手順 3 (PHMS を用いて粉砕後凝 集体へと形成)	1320	3.7	737	105
TRONOX [®] CR-826 (未処理)	1797	0.0	1056	157
TRONOX [®] CR-826 テスト手順 1 (PHMS を用いて凝集体 へと形成)	1314	7.0	679	51
TRONOX [®] CR-826 テスト手順 2 (PHMS を用いて粉砕)	1456	4.4	741	73
TRONOX [®] CR-826 TM テスト手順 3 (PHMS を用いて粉砕後 凝集体へと形成)	1464	4.6	754	53

10

20

30

40

【表 3 - 2】

実験	高負荷 トルク (g-m)	メルトフロー インデックス (g/10 min)	スクリーン パック圧 (psi)	スクリーン パック残渣 (ppm)
crenox™ R-KB-3 (未処理)	1796	0.0	1105	187
crenox™ R-KB-3 テスト手順 1 (PHMS を用いて凝集体へ と形成)	1320	5.9	808	77
crenox™ R-KB-3 テスト手順 2 (PHMS を用いて粉砕)	1570	3.9	802	76
crenox™ R-KB-3 テスト手順 3 (PHMS を用いて粉砕後 凝集体へと形成)	1557	3.7	802	71

10

20

【 0 0 8 4 】

テスト結果は、凝集工程の間の疎水性有機処理剤の顔料への添加がレオロジー特性の最も優れた向上を与えることを示す。

【 0 0 8 5 】

実施例 4 - 回転パンミキサー（バッチプロセス）

バッチサイズ及び回転速度の粒子サイズ及びダストレベルへの影響

30

この例において、テストされた二酸化チタン顔料はTRONOX CR-834（商標）である。このテストで使用された疎水性有機処理剤はPHMSである。テストを行うに当たり、アイリッヒマシーン社の1989 パンバッチミキサー（アイリッヒミキサー：Model #RV02）を使用した。

【 0 0 8 6 】

3つの試料において、1500 gのTRONOX CR-834（商標）をアイリッヒミキサーに加えた。パンの回転速度を、夫々、20 rpm、40 rpm 及び 60 rpmに設定した。顔料がアイリッヒミキサー中で混合され始めたら、9 gのPHMを顔料上にスプレーした。

【 0 0 8 7 】

追加の3つの試料において、3000 gのTRONOX CR-834（商標）をアイリッヒミキサーに加えた。パンの回転速度を、夫々、20 rpm、40 rpm 及び 60 rpmに設定した。顔料がアイリッヒミキサー中で混合され始めたら、18 gのPHMを顔料上にスプレーした。

40

【 0 0 8 8 】

凝集されていない顔料試料及び6つの凝集された試料を、上述の方法に従いシープ分析による粒径及びダスト特性についてテストした。試料を磨耗テストにも付し、上述の方法に従い、再度ダスト分析に付した。テスト結果を下記表4に示す。

【表 4】

表 4

顔料	バッチサイズ (g)	パン回転速度 (rpm)	シープ分析 (d ₅₀ ミクロン)	ダスト (損失%)	磨耗後のダスト (損失%)
TRONOX [®] CR-834 (未処理)	-	-	-	6.84	-
TRONOX [®] CR-834 (凝集)	1500	20	400	0.44	1.24
TRONOX [®] CR-834 (凝集)	1500	40	550	0.24	1.48
TRONOX [®] CR-834 (凝集)	1500	60	760	1.32	1.28
TRONOX [®] CR-834 (凝集)	3000	20	400	0.60	0.08
TRONOX [®] CR-834 (凝集)	3000	40	>850	1.52	0.36
TRONOX [®] CR-834 (凝集)	3000	60	>850	2.00	2.08

10

20

【0089】

テスト結果は、顔料バッチサイズ及び／又はパン回転速度が増えると、凝集された顔料の平均粒径が増し、及び顔料のダスト特性が悪くなることを示す。しかし、全てのテスト条件の下での凝集された顔料のダスト特性は、凝集されていない顔料試料よりもよかった。

30

【0090】

実施例 5 - 回転パンミキサー（連続プロセス）

パン角度、パン回転速度及び顔料投入速度の粒子サイズ及びダストレベルへの影響

この例においてテストされた二酸化チタン顔料はTRONOX CR-834（商標）である。疎水性有機処理剤はPHMSである。

【0091】

顔料に対する 7 つの異なるテストを、ディスクペレタイザー（「マーズミキサー」：Mars Mineral, Model P30 Disc Pelletizer）中でパン角度、パン回転速度及び顔料投入速度の粒子サイズ及びダストレベルへの影響を評価するために行った。各テスト条件を下表 5 に示す。

40

【表 5】

表 5

実験	顔料投入速度 (g/分)	パン角度 (度)*	パン回転速度 (rpm)
1	3200	40	12.5
2	3200	50	12.5
3	3200	60	12.5
4	6700	50	12.5
5	6700	50	37.0
6	8000	50	12.5
7	10000	50	12.5

*パンペレタイザーを、テストを行った部屋内の水平面に対してこの角度で下向きに傾けた。

【0092】

各テストにおいて、TRONOX CR-834（商標）をシュンク精密フィーダー（Schenk Accurate Feeder）を用いて、マーズミキサー中へと投入した。TRONOX CR-834（商標）がマーズミキサーへ投下される間、TRONOX CR-834（商標）投入速度の0.6%の速度でPHMSを顔料上へスプレーした。各テストにおいて、マーズミキサーを満たすための時間（滞留時間）を決定した。顔料凝集工程は、パンが満たされてから15分間継続した。

【0093】

得られた試料を上記の方法に従うシーブ分析による粒子径分布及びダスト特性についてテストした。試料を、次いで、上述の方法に従い磨耗し、及び再びダスト分析に付した。結果を下記表 6 に示す。

【表 6】

表 6

実験	顔料投入 速度 (g/ 分)	パン角度 (度)*	パン 回転速度 (rpm)	滞留時間 (分)	シーブ 分析 (d_{50} μ)	ダスト (損失%)	磨耗後の ダスト (損失%)
1	3200	40	12.5	12.50	>4750	0.00	0.08
2	3200	50	12.5	6.00	2560	0.00	0.19
3	3200	60	12.5	3.50	2120	0.00	0.28
4	6700	50	12.5	2.50	1740	0.36	0.44
5	6700	50	37.0	4.25	>4750	0.00	0.12
6	8000	50	12.5	2.50	1515	0.24	0.68
7	10000	50	12.5	1.75	1380	0.36	1.08

* パンペレタイザーを、テストを行った部屋内の水平面に対してこの角度で下向きに傾けた。

【0094】

テスト結果は、パン角度が減り、パン回転速度が増し、及び、顔料投入速度が減るにつれて顔料凝集体サイズが増えることを示す。ペレタイズされた顔料のダストレベルは、全ての場合において、磨耗の前後で非常に低かった。

【 0 0 9 5 】

実施例 6 - 回転パンミキサー（連続プロセス）

有機物及び顔料凝集のレオロジー特性への影響

この例においてテストされた二酸化チタン顔料はTRONOX CR-834（商標）である。疎水性有機処理剤はPHMSである。

【 0 0 9 6 】

有機処理剤の顔料への添加の影響及び顔料凝集の、顔料のレオロジー特性への影響を調べるために二酸化チタン顔料について四つの異なるテストを行った。

【 0 0 9 7 】

第一のテストでは、試料顔料を上述の手順に従いレオロジー特性について評価した。

10

【 0 0 9 8 】

第二のテストでは、顔料を粉碎するときに 6 g の PHMS を 1000 g の試料顔料へと添加し、及び得られた試料を上述の手順に従いレオロジー特性について評価した。

【 0 0 9 9 】

第三のテストでは、試料顔料を毎分 16,500 g の速度でマーズミキサーへ投入した。パンを、テストを行った部屋の水平面に対して 50 度の角度で下側に傾け、パンの回転速度を 10 rpm に設定した。この場合、PHMS は、顔料の凝集工程の間、顔料に添加しなかった。凝集された顔料を、次いで、上述の手順に従いレオロジー特性について評価した。

【 0 1 0 0 】

第四のテストでは、顔料試料を毎分 16,500 g の速度でマーズミキサーへ投入した。パンペレタイザーを、テストを行った部屋の水平面に対して 50 度の角度で下側に傾けた。パンの回転速度を 10 rpm に設定した。顔料をマーズミキサーへ投入しながら、毎分 99 g の速度で PHMS を添加した。凝集された顔料を、上述の手順に従いレオロジー特性について評価した。各テストで使用された顔料の注ぎ密度及びタップ密度を、レオロジー特性と共に下表 7 に示す。

20

【表 7】

表 7

実験	注ぎ 密度 (g/cc)	タップ 密度 (g/cc)	高負荷 トルク (g-m)	メルトフ ローイン デックス (g/10 分)	スクリ ーンパ ック圧 (psi)	スクリーン パック残差 (ppm)
TRONOX® CR-834 (未処理)	0.69	0.83	1745	0.0	909	163
TRONOX® CR-834 (PHMS を用いて凝 集)	0.85	1.06	1689	0.0	895	152
TRONOX® CR-834 とポリシロキサン (PHMS を用いて粉 砕)	0.42	0.74	1525	3.1	741	80
TRONOX® CR-834 (PHMS を用いて凝 集)	0.89	1.12	1115	5.3	767	47

30

40

【 0 1 0 1 】

50

テストの結果は、顔料の凝集に加え、疎水性有機処理剤の添加は、顔料のレオロジー特性の向上に寄与することを示す。

【0102】

実施例 7

異なるタイプの有機物を用いた、有機物の添加態様のレオロジー特性への影響

このテストで用いた二酸化チタン顔料は、TRONOX CR-834 (商標) である。テストにおいて下記の疎水性有機処理剤を用いた。

(1) PHMS ;

(2) ポリ(ジメチルシロキサン) (PDMS) ; 及び

(3) n - オクチルトリエトキシシラン (OTES) 。

10

【0103】

第一のテスト群において、1.2 g の PHMS、1.0 g の PDMS、及び 1.0 g の OTES を別々に 200 g の二酸化チタン試料上にスプレーした。次いで、試料を 1 クォートの容器に移し、アップローラー上で 100 rpm で 1 時間、回転させた。

【0104】

第二のテスト群において、6 g の PHMS、5 g の PDMS 及び 5 g の OTES を、夫々別々に 1000 g の二酸化チタン顔料に、該顔料を粉碎するときに添加した。得られた試料は凝集されていなかった。

【0105】

第三のテスト群において、6 g の PHMS、5 g の PDMS 及び 5 g の OTES を、夫々別々に 1000 g の二酸化チタン顔料に添加した。次いで、得られた試料各 200 g を 1 クォートの容器に移し、アップローラー上で 100 rpm で 16 時間、回転させた。

20

【0106】

全部で 9 つのテスト試料及び凝集されていない顔料試料を上述の手順に従いレオロジー特性についてテストした。テストの結果を下記表 8 に示す。

【表 8】

表 8

実験	高負荷 トルク (g-m)	メルト フローイン デックス (g/10 分)	スクリーン パック圧 (psi)	スクリーン パック残渣 (ppm)
TRONOX [®] CR-834 (未処理)	1482	0.0	899	171
TRONOX [®] CR-834 PHMS を用いて凝集	1289	4.4	680	156
TRONOX [®] CR-834 PHMS を用いて粉砕	1309	4.0	637	60
TRONOX [®] CR-834 PHMS を用いて粉砕した後 凝集	1320	3.7	737	105
TRONOX [®] CR-834 PDMS を用いて凝集	1336	4.0	673	71
TRONOX [®] CR-834 PDMS を用いて粉砕	1392	3.0	679	83
TRONOX [®] CR-834 PDMS を用いて粉砕した後凝 集	1373	3.3	657	71
TRONOX [®] CR-834 OTES を用いて凝集	1263	5.3	564	59
TRONOX [®] CR-834 OTES を用いて粉砕	1506	0	844	123
TRONOX [®] CR-834 OTES を 用いて粉砕した後凝集	1533	0	790	152

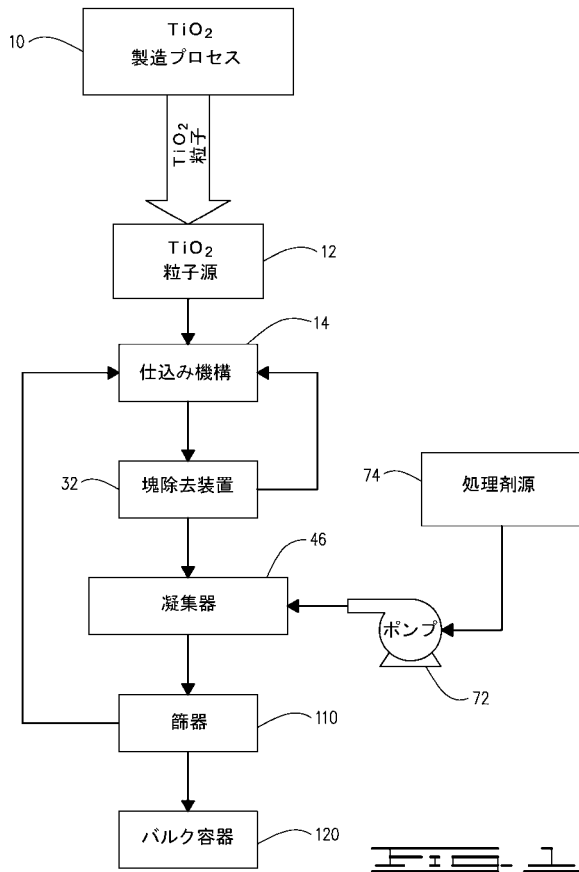
【 0 1 0 7 】

テスト結果は、凝集工程の間の顔料への疎水性有機処理剤の添加は、その処理剤の詳細なタイプに関係なく、レオロジー特性を最も向上する。

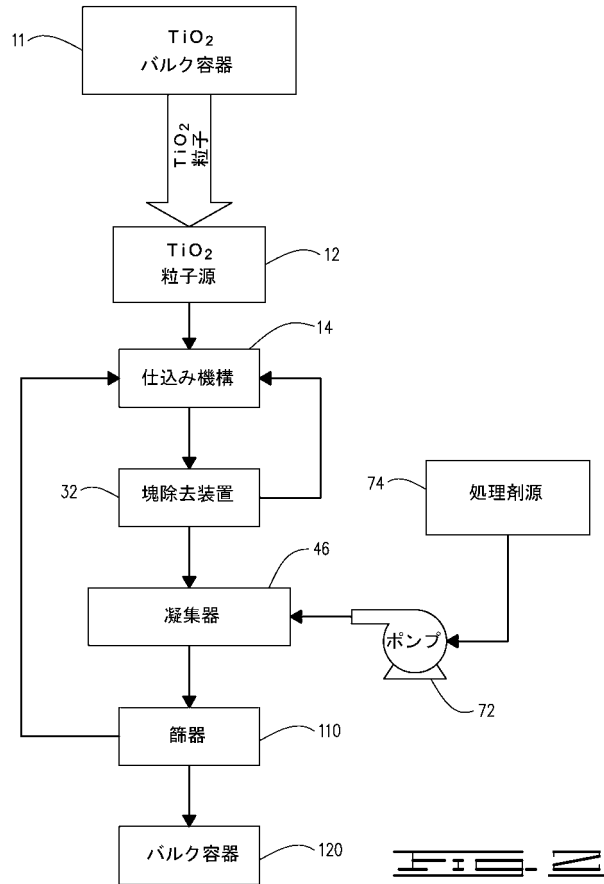
【 0 1 0 8 】

このとおり、本発明はそれが内包するものに加え、実施し及び上で述べた目的及び効果を達成するのによく適合されている。

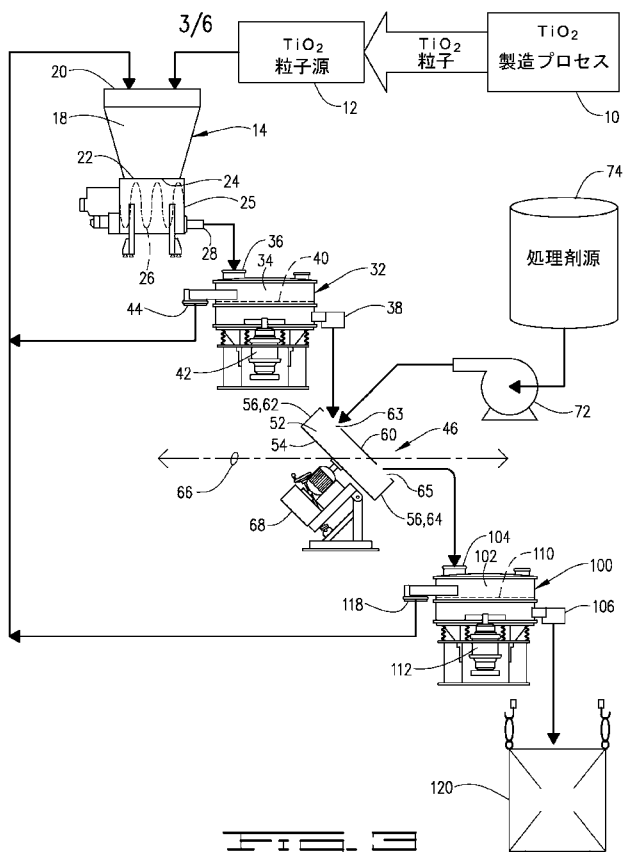
【図 1】



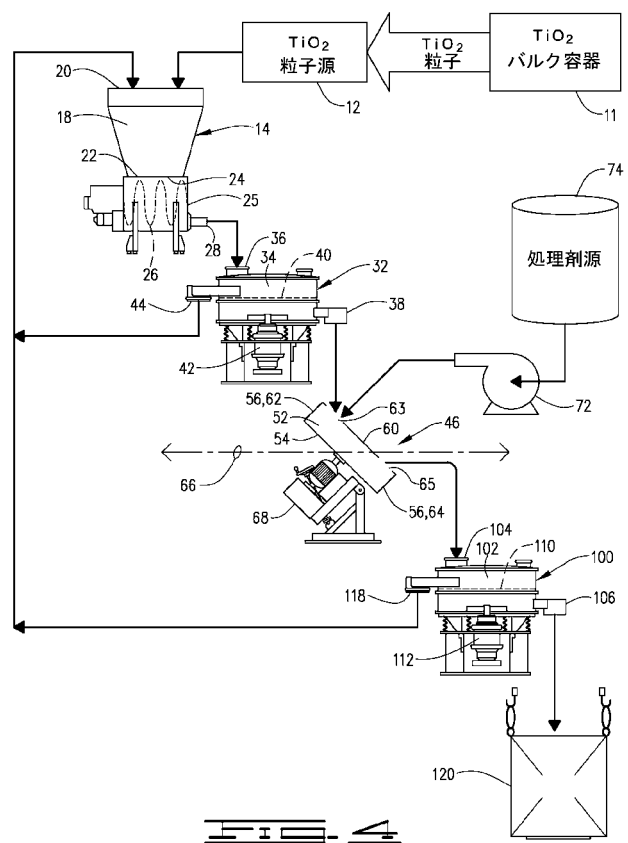
【図 2】



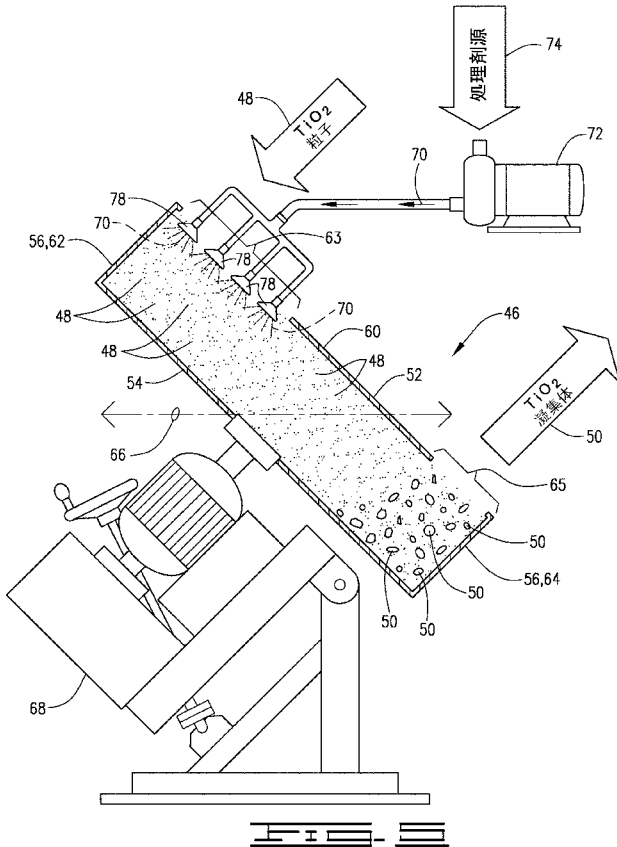
【図 3】



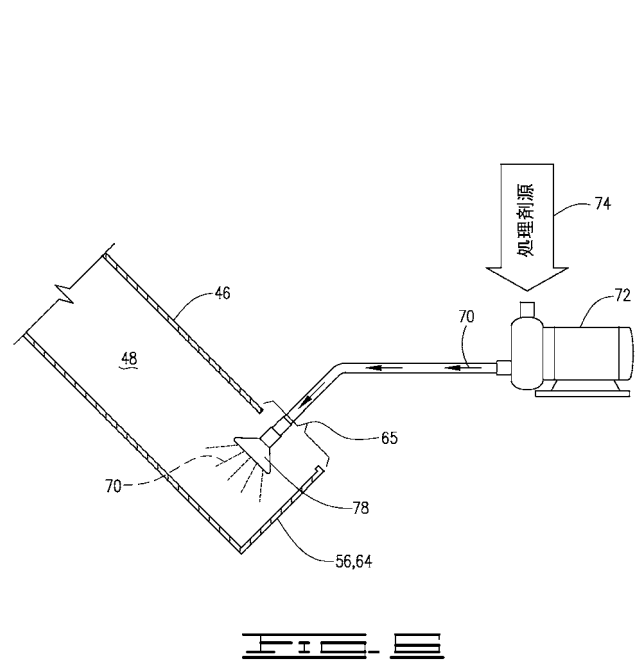
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【手続補正書】

【提出日】平成26年6月30日(2014.6.30)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0061

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0061】

注ぎ密度 (Pour Density)

試料の注ぎ密度をASTM B329に記載される方法で測定した。各試料を、風袋重さを測った1インチの立方体の中へと一連のリッフルプレートを通して注ぎ込んだ。試料を立方体からオーバーフローさせて、それを完全に満たした。スパチュラの平らなエッジを該立方体の頂面上で引いて、過剰の物質を除去し、残った平面を立方体の上端とそろえた。該立方体及び試料の重さを測定した。立方体及び試料の重さから空の容器の重さを差し引いた。これは既知体積(1立方インチ)の試料の重さであり、従って注ぎ密度を与える。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2012/071664
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(8) - C09C 1/36 (2013.01) USPC - 428/405 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC(8) - B07B 1/28; C01G 23/047; C08K 9/04, 9/06; C09C 1/36, 3/12 (2013.01) USPC - 108/436, 445; 264/109; 428/405 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched CPC-B07B 1/28; C01G 23/047; C08K 9/04, 9/06; C09C 1/36, 1/3638, 1/3684, 3/12 (2013.01) Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) Orbit.com, Google Patents, Google Scholar		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5,653,794 A (WEBER et al) 05 August 1997 (05.08.1997) entire document	1-47
Y	US 2005/0202243 A1 (BOHACH et al) 15 September 2005 (15.09.2005) entire document	1-47
Y	US 2003/0196517 A1 (HARADA et al) 23 October 2003 (23.10.2003) entire document	5-7, 26, 33, 34
Y	US 5,612,158 A (IGUCHI et al) 18 March 1997 (18.03.1997) entire document	15, 30, 42
Y	US 6,107,390 A (MAEDA et al) 22 August 2000 (22.08.2000) entire document	17, 44
Y	JP 8-259290 A (NAKAJIMA et al) 08 October 1996 (08.10.1996) entire document	19, 20, 46
Y	US 2011/0159422 A1 (NAKAMURA et al) 30 June 2011 (30.06.2011) entire document	21, 22
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/>		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 12 February 2013		Date of mailing of the international search report 25 FEB 2013
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-3201		Authorized officer: Blaine R. Copenheaver PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

(72)発明者 マーシャル、 デイヴィッド エフ.

アメリカ合衆国 7 3 0 1 2 オクラホマ州 エドモンド ノースウェスト 1 8 2 ストリート
1 7 1 3

(72)発明者 エリオット、 ジェフリー ディー.

アメリカ合衆国 7 3 1 7 0 オクラホマ州 オクラホマ シティ サウスウェスト 1 4 9 ス
プレイス 7 1 2

Fターム(参考) 4G047 CA01 CB04 CB05 CB08 CC01 CD04

4J037 AA21 CB09 CB21 CB23 CC28 DD05 EE02 EE03 FF01 FF30