

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5453106号
(P5453106)

(45) 発行日 平成26年3月26日(2014.3.26)

(24) 登録日 平成26年1月10日(2014.1.10)

(51) Int.Cl.

F I

B 8 2 B	1/00	(2006.01)	B 8 2 B	1/00
B 8 2 Y	30/00	(2011.01)	B 8 2 Y	30/00
B 0 1 J	2/30	(2006.01)	B 0 1 J	2/30
A 6 1 K	9/14	(2006.01)	A 6 1 K	9/14
A 6 1 K	47/02	(2006.01)	A 6 1 K	47/02

請求項の数 3 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2009-543055 (P2009-543055)
(86) (22) 出願日	平成19年12月10日(2007.12.10)
(65) 公表番号	特表2010-513047 (P2010-513047A)
(43) 公表日	平成22年4月30日(2010.4.30)
(86) 国際出願番号	PCT/US2007/086954
(87) 国際公開番号	W02008/079650
(87) 国際公開日	平成20年7月3日(2008.7.3)
審査請求日	平成22年12月8日(2010.12.8)
(31) 優先権主張番号	11/615, 516
(32) 優先日	平成18年12月22日(2006.12.22)
(33) 優先権主張国	米国 (US)

(73) 特許権者	505005049
	スリーエム イノベイティブ プロパティ ズ カンパニー
	アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133 -3427, セント ポール, ポスト オ フィス ボックス 33427, スリーエ ム センター
(74) 代理人	100099759
	弁理士 青木 篤
(74) 代理人	100077517
	弁理士 石田 敬
(74) 代理人	100087413
	弁理士 古賀 哲次
(74) 代理人	100111903
	弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粒子の組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

200マイクロメートル未満で、100ナノメートルを超えるメジアン粒径を有する複数の粒子及び非表面改質ナノ粒子を含む組成物であって、前記非表面改質ナノ粒子が、ナノ粒子を含まない組成物に比較して、前記組成物のフラiddiing性又は流動性のうちの少なくとも1つを向上するのに少なくとも十分な量で前記組成物に存在し、前記複数の粒子が、ポリマー粒子、ガラス粒子、セラミック気泡、又はセラミック微小球のうちの少なくとも1つを含み、そして前記非表面改質ナノ粒子が、アルミナ、リン酸カルシウム、酸化鉄、シリカ、酸化亜鉛、ジルコニア、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される無機材料、及び/又は有機材料を含む、粒子の均一なブレンドを達成するための流動性助剤組成物。

【請求項 2】

前記非表面改質ナノ粒子が、前記複数の粒子の表面と実質的に会合している、請求項1に記載の組成物。

【請求項 3】

200マイクロメートル未満で、100ナノメートルを超えるメジアン粒径を有する複数の粒子及び非表面改質ナノ粒子を含む組成物であって、前記非表面改質ナノ粒子が、組成物に実質的に自由な流動性を付与するのに少なくとも十分な量で前記組成物中に存在し、前記複数の粒子が、ポリマー粒子、ガラス粒子、セラミック気泡、又はセラミック微小球のうちの少なくとも1つを含み、そして前記非表面改質ナノ粒子が、アルミナ、リン酸

カルシウム、酸化鉄、シリカ、酸化亜鉛、ジルコニア、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される無機材料、及び／又は有機材料を含む、粒子の均一なブレンドを達成するための流動性助剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

粒子の処理、混合、及び送達は、困難であり得る。しばしば、粒子自体の1つ以上の物理特性が、特定の用途に重要である。粒子の形状、粒子の寸法、及び粒子の多孔性である。例えば、重要な物理特性又は特徴がしばしば記載されている。使用中又は保管中に粒子が受ける周囲の条件（湿度、温度、とりわけ剪断力）は、粒子の1つ以上の特性に影響を及ぼす可能性があり、またしばしば影響を及ぼしている。凝集、アグロメレーション、摩擦、及び軟凝集は、粒子の崩壊効果がより多く起こることが示され、それらが存在するか、進行することで、粒子の有用性が非常に制限されている。

10

【0002】

粒子の均一なブレンドを達成することは、薬剤、食品、プラスチック、セラミックス加工、塗装、及びコーティング、インク、及び電池製造といった多様な業界において、技術者及び作業者が日々直面する問題である。容認できるブレンドが得られる場合でも、このブレンドを1つ以上の下流の設備を通じて維持する際に更なる難題が生じる。加工前及び加工中にブレンド不足又は適度なブレンドを維持できないことによって、欠陥材料や低下した歩留り、追加されたブレンド時間とエネルギー、低下した生産性、始動遅延及び不備、又は仕様から外れた製品に関連する費用を包含する付加的で不必要な費用につながる可能性がある。原料及び製造過程材料、特に保管中（例えば、袋もしくはドラムの中）の材料の粉末のケーキングもまた、重大な問題を有することがある。粉末のケーキングと、均一なブレンド及び混合物を達成できないことは、両方とも、バッチ均一性を低下させ、他の欠点と合わさって、拡大された試験及びサンプリングを必要とすることになる。

20

【0003】

幾つかの流動性助剤が知られている。例えば、ヒュームドシリカは、流動特徴を改善するのに使用できる、一般的な粉末添加物である。ヒュームドシリカは、比較的安価であるが、多くの場合は多種の粒子のアグロメレーションを回避するのには効果がない。流動性は、程度の問題でもあり、ほとんどとまでは言えないにしても、多くのヒュームドシリカの使用によってアグロメレーションや凝結が幾らかもたらされる。条件の厳しくない産業上の用途の場合、より条件の厳しい用途では許容されないアグロメレーションの程度を許容することができる。しかしながら、粉末の正確な計量又は混合を伴う用途には、より多くが要求される。比較的条件の厳しくない用途においても、より穏かな混合条件又は短縮された混合期間で、粉末の流動を改善する性能は、均質性の向上をもたらし得る。加えて、向上した粉末流動性は、高価な成分（例えば、染料及び顔料）を、特にこのような成分の量の使用要件が、それらと混合される粉末中での材料の分散性と相互に関係する場合に、より少量利用することを可能にする。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0004】

粒子処理及び加工技術は、現在、液体プロセスで利用されている随伴技術の開発ペースよりもかなり遅れており、現在の方法では有効に対処できない、粉末の処理という、極めて多くの実用上の問題が残っている。向上した流動性及び加工性を発現する粒子が、条件の厳しい産業上での使用を包含する広範な用途で望まれている。

【課題を解決するための手段】

【0005】

1つの態様において、本発明は、複数の粒子（例えば、セラミック（即ち、ガラス、結晶性セラミック、ガラス-セラミック、及びこれらの組み合わせ）及びポリマー粒子）及び非表面改質ナノ粒子（即ち、共有結合又は酸/塩基結合のうちの少なくとも1つによ

50

て、それらの対応する表面に反応する物質を有さないナノ粒子)を含む組成物を提供し、非表面改質ナノ粒子は、ナノ粒子を含まない組成物に比較して、組成物のフラッディング性(floodability)又は流動性(flowability)のうちの少なくとも1つを向上するのに少なくとも十分な量で組成物に存在している(ここで、「カール指数によるバルク固体の特徴化試験方法; ASTM D 6393 - 99」という題目、及び流動性及びフラッディングのカール指数表で記載されるように、流動性は、試験A、F、G(又は、適用可能であればH)、及びIで決定される指数の総計であって、フラッディングは、流動性及び試験B、C、及びJによって決定される指数の総計である(以下の実施例の項目)。本発明の幾つかの実施形態では、流動性は、少なくとも1、2、3、4、5、6、7、8、9、更には少なくとも10パーセント向上している。本発明の幾つかの実施形態では、フラッディングは、少なくとも2、3、4、5、6、7、8、9、更には少なくとも10パーセント向上している。別の態様では、本発明は、複数の粒子及び非表面改質ナノ粒子を含む組成物を提供し、非表面改質ナノ粒子は、粒子の実質的に自由な流動性を付与するのに少なくとも十分な量で組成物中に存在している(ここで、「カール指数によるバルク固体の特徴化試験方法; ASTM D 6393 - 99」という題目、及び流動性のカール指数表で記載されるように、流動性は、試験A、F、G(又は、適用可能であればH)、及びIで決定される指数の総計である(以下の実施例の項目)。

【0006】

本発明による組成物は、粒子の向上したフラッディング及び/又は流動性が望まれる様々な用途で有用である。例えば、製造業において、固体粒子のアグロメレーションを少なくとも減少させ、プロセス装置の詰まりを減少させることが望ましい場合に使用される。他の例としては、例えば、ポリマーにおける凝集及び/又は顔料の非均等な分散を少なくとも減少させる。

【0007】

それ故に、本発明は、薬剤、食品、プラスチック、セラミックス、塗料、コーティング、インクのような領域における様々な任意の製造加工及び/又は包装に使用され得る。

【発明を実施するための形態】

【0008】

任意の様々なナノ粒子及び粒子は、本発明を実施するのに使用することができる。

【0009】

代表的な粒子としては、有機及び/又は無機粒子が挙げられる。幾つかの実施形態では、粒子は、有機材料及び無機材料の両方(例えば、その上に有機材料の外層を備える無機コアを有する粒子)を含むことが可能である。

【0010】

代表的な有機物としては、ポリマー、ラクトース、薬剤、顔料、添加剤、充填剤、賦形剤(例えば、微結晶セルロース(及び他の天然又は合成ポリマー))、ラクトースー水和物及び他の糖類、エクスフォリエント、化粧品成分、エアロゲル、食料品、及びトナー材料が挙げられる。代表的な無機物としては、研磨材、金属、セラミックス(ビーズ、気泡、及び微小球を包含する)、顔料、添加剤、充填剤(例えば、カーボンブラック、二酸化チタン、炭酸カルシウム、リン酸二カルシウム、ネフェリン(例えば、コネチカット州ニューケーナン(New Canaan)のユニミン社(Unimin Corp)から商標表記「ミネックス(MINEX)」で入手可能)、長石及びウォラストナイト)、賦形剤、エクスフォリエント、化粧品成分、及びシリケート(例えば、タルク、粘土、及びセリサイト)が挙げられる。

【0011】

代表的なポリマーとしては、ポリ(塩化ビニル)、ポリエステル、ポリ(エチレンテレフタレート)、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリビニルアルコール、エポキシ、ポリウレタン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、及びポリスチレンが挙げられる。ポリマー粒子は、当該技術分野において既知の技術を使用して製造することが可能であり、及び/又は、例えば、ウイスコンシン州ミルウォーキー(Milwaukee)のシグマ・アルドリッチケミカル社(Sigma-Aldrich Chemical Company)から「ポリ(塩化ビニル)、2次

10

20

30

40

50

標準 (POLY (VINYL CHLORIDE), SECONDARY STANDARD) の商標表記で市販されている。

【 0 0 1 2 】

代表的な有機顔料の分類には、フタロシアニン、ジアリールアミド、ピラゾロン、イソインドリノン、イソイノリン、カルバゾール、アントラキノン、ペリレン及びアントラピリミジンが挙げられる。代表的な有機顔料は、当該技術分野において既知の技術を使用して製造することが可能であり、及び／又は、例えば、ノースカロライナ州コンコード (Concord) のオーガニックダイスタッフ社 (Organic Dyestuffs Corporation) から「オルコブライト蛍光 (ORCOBRIGHT FLUORESCENT) イエロー G N 9 0 2 6」の商標表記で市販されている。無機顔料としては、チタニア、カーボンブラック、プルシアンブルー、酸化鉄、酸化亜鉛、亜鉛フェライト、及び酸化クロムが挙げられる。代表的な無機顔料は、当該技術分野において既知の技術を使用して製造することが可能であり、及び／又は、例えば、オハイオ州アクロン (Akron) のランクセス社 (Lanxess Corporation) から「バイフェロックス (BAYFERROX)」の商標表記で市販されている。

10

【 0 0 1 3 】

代表的なセラミックスとしては、アルミン酸塩、チタン酸塩、ケイ酸塩、これらのドーパされた型 (例えば、ランタニド、及びアクチニド) 及びこれらの組み合わせが挙げられる。代表的なセラミック粒子は、当該技術分野において既知の技術を使用して製造することが可能であり、及び／又は、市販されている。代表的なセラミック気泡及びセラミック微小球は、例えば、米国特許第 4, 7 6 7, 7 2 6 号 (マーシャル (Marshall)) 及び同第 5, 8 8 3, 0 2 9 号 (キャッスル (Castle)) に記載されている。市販されているガラスバブルの例としては、ミネソタ州セントポール (St. Paul) の 3 M 社 (3M Company) から商標表記「3 M スコッチライト・ガラスバブル (3M SCOTCHLITE GLASS BUBBLES)」で販売されているもの (例えば、K 1 等級、K 1 5 等級、S 1 5 等級、S 2 2 等級、K 2 0 等級、K 2 5 等級、S 3 2 等級、K 3 7 等級、S 3 8 等級、K 4 6 等級、S 6 0 / 1 0 0 0 等級、S 6 0 H S 等級、A 1 6 / 5 0 0 等級、A 2 0 / 1 0 0 0 等級、A 2 0 / 1 0 0 0 等級、A 2 0 / 1 0 0 0 等級、H 5 0 / 1 0 0 0 0 E P X 等級、及び H 5 0 / 1 0 0 0 0 等級 (酸洗浄したもの)) ; 例えば、ペンシルバニア州バレー・フォージ (Valley Forge) のポッター・インダストリーズ (Potter Industries) から商標表記「スフェリセル (SPHERICEL)」 (例えば、1 1 0 P 8 等級及び 6 0 P 1 8 等級)、「ラクシル (LUXSIL)」、及び「Q - セル (Q-CEL)」 (例えば、3 0 等級、6 0 1 4 等級、6 0 1 9 等級、6 0 2 8 等級、6 0 3 6 等級、6 0 4 2 等級、6 0 4 8 等級、5 0 1 9 等級、5 0 2 3 等級、及び 5 0 2 8 等級) で販売されているガラスバブル ; 例えば、ペンシルバニア州バラー・シンウィッド (Bala Cynwyd) のグレフコ・ミネラルズ (Grefco Minerals) から商標表記「ダイカパール (DICAPERL)」で販売されている中空ガラス微小球 (例えば、H P - 8 2 0 等級、H P - 7 2 0 等級、H P - 5 2 0 等級、H P - 2 2 0 等級、H P - 1 2 0 等級、H P - 9 0 0 等級、H P - 9 2 0 等級、C S - 1 0 - 4 0 0 等級、C S - 1 0 - 2 0 0 等級、C S - 1 0 - 1 2 5 等級、C S M - 1 0 - 3 0 0 等級、及び C S M - 1 0 - 1 5 0 等級) ; 並びに、例えば、イリノイ州ホジキンス (Hodgkins) のシルブリコ社 (Silbrico Corp.) から商標表記「シル - セル (SIL-CELL)」で販売されている中空ガラス粒子 (例えば、S I L 3 5 / 3 4 等級、S I L - 3 2 等級、S I L - 4 2 等級、及び S I L - 4 3 等級) が挙げられる。市販のセラミック微小球の例としては、例えば、テネシー州チャタヌーガ (Chattanooga) のスフェアワン社 (SphereOne, Inc.) から商標表記「エクステンドスフェアズ (EXTENDOSPHERES)」で販売されているセラミック中空微小球 (例えば、S G 等級、C G 等級、T G 等級、S F - 1 0 等級、S F - 1 2 等級、S F - 1 4 等級、S L G 等級、S L - 9 0 等級、S L - 1 5 0 等級、及び X O L - 2 0 0 等級) ; 及び、例えば、3 M 社 (3M Company) から商標表記「3 M セラミック微小球 (3M CERAMIC MICROSPHERES)」で販売されているセラミック微小球 (例えば、G - 2 0 0 等級、G - 4 0 0 等級、G - 6 0 0 等級、G - 8 0 0 等級、G - 8 5 0 等級、W - 2 1 0 等級、W - 4 1 0 等級、及び W - 6 1 0 等級) が挙げられる。

20

30

40

【 0 0 1 4 】

50

一般に、粒子は、200マイクロメートル未満で、100ナノメートルを超えるメジアン粒径を有する。場合によっては、粒子は、100ナノメートル未満で、ナノ粒子より大きな寸法のメジアン粒径を有してよい。1つの実施形態では、粒子は、0.5マイクロメートル～200マイクロメートル、好ましくは1マイクロメートル～200マイクロメートル、そしてより好ましくは1マイクロメートル～100マイクロメートルの範囲のメジアン粒径を有する。

【0015】

代表的な非表面改質ナノ粒子（例えば、ナノスフェア）としては、無機（例えば、リン酸カルシウム、ヒドロキシアパタイト、金属酸化物（例えば、ジルコニア、チタニア、シリカ、セリア、アルミナ、酸化鉄、バナジア、酸化亜鉛、酸化アンチモン、酸化スズ、及びアルミナ-シリカ）、金属（例えば、金、銀、又は他の貴金属）、及び有機（例えば、不溶性糖（例えば、ラクトース、トレハロース（グルコースの二糖類）、グルコース、及びスクロース）、不溶性アミノ酸、及びポリスチレン））ナノ粒子が挙げられる。代表的な非表面改質有機ナノ粒子としては、バックミンスターフラーレン（フラーレン）、デンドリマー、その表面が化学修飾された4、6、又は8本の手を有するポリエチレンオキシド（例えば、アルドリッチ・ケミカル社（Aldrich Chemical Company）又はアラバマ州ハンツヴィル（Huntsville）のシェアウォーター社（Shearwater Corporation）から入手可能）のような分枝状及び多分岐状の「星型」ポリマーも挙げられる。フラーレンの具体例としては、 C_{60} 、 C_{70} 、 C_{82} 、及び C_{84} が挙げられる。デンドリマーの具体例としては、例えば、アルドリッチ・ケミカル社（Aldrich Chemical Company）からも入手可能な2次～10次（G2～G10）までのポリアミドアミン（PAMAM）デンドリマーが挙げられる。

【0016】

幾つかの実施形態では、粒子は、同じであるが（例えば、寸法、形状、組成、ミクロ構造、表面特徴などにおいて）、他の実施形態では異なっている。幾つかの実施形態では、粒子は、モード（例えば、二峰性又は三峰性）分布を有している。幾つかの用途では、非表面改質ナノ粒子が実質的に球状をなしているのが望ましいであろう。ただし、別の用途では、もっと細長い形状が望ましい。10以下の縦横比が好ましいと考えられ、一般には3以下の縦横比がより好ましい。

【0017】

代表的な実施形態では、非表面改質ナノ粒子は、複数の粒子と混合するか、ブレンドするか、あるいはその中に分配された、個別の会合していない（すなわち、凝結していない）粒子である。いかなる特定の物理特徴の影響も受けず、またいずれかの単一の特徴に制限する意図もないが、粒子を識別するための1つの非限定的な方法は、それが比較的小さな個々の粒子であるか、あるいは、個々の粒子の比較的小さな群から主に構成されるかの場合である。一般に、このような粒子のメジアン寸法（一般に有効径として測定されるもの）は、1,000マイクロメートル以下、より典型的には100マイクロメートル以下である。

【0018】

粒子は、比較寸法によってナノ粒子と区別されてよく、ここで、粒子は、ナノ粒子よりも大きな粒子を含む。用語「ナノ粒子」は、本明細書で使用するとき、（個々の文脈が特に他のものを暗示しているのでなければ）、一般には粒子、粒子の群、分子の小さな個々の群又は分子の緩く結合した群などの粒子状の分子、並びに具体的な幾何学形状が潜在的に変化するが、ナノ寸法（100ナノメートル未満）で測定され得る有効径、又は平均径を有する粒子状の分子の群を指す。

【0019】

非表面改質ナノ粒子は、市販されているか、及び/又は当該技術分野において既知の技術を使用して製造することが可能である。代表的な非表面改質ナノ粒子（例えば、ナノスフェア）としては、無機（例えば、リン酸カルシウム、ヒドロキシアパタイト、金属酸化物（例えば、ジルコニア、チタニア、シリカ、セリア、アルミナ、酸化鉄、バナジア、酸

10

20

30

40

50

化亜鉛、酸化アンチモン、酸化スズ、及びアルミナ - シリカとして)、金属(例えば、金、銀、又は他の貴金属)、及び有機(例えば、不溶性糖(例えば、ラクトース、トレハロース、グルコース、及びスクロース)、不溶性アミノ酸、及びポリスチレン)ナノ粒子が挙げられる。市販の非表面改質ナノ粒子の源としては、例えば、イリノイ州ネーパービル(Naperville)のナルコ社(Nalco Co.)から商標表記「ナルコ(NALCO) 2 3 2 6」で販売されているものが挙げられ、これは、5 nmのコロイダルシリカナノ粒子製品である。典型的には、非表面改質ナノ粒子は、100ナノメートル未満、50ナノメートル未満、20ナノメートル未満、又は更には10ナノメートル未満の平均粒径を有する。

【0020】

更には、非表面改質ナノ粒子は、コロイド状分散体の形状であってよい。幾つかのこのような分散体は、例えば、「ナルコ(NALCO) 1 0 4 0」、「ナルコ(NALCO) 1 0 5 0」、「ナルコ(NALCO) 1 0 6 0」、「ナルコ(NALCO) 2 3 2 7」、及び「ナルコ(NALCO) 2 3 2 9」コロイダルシリカという商品表記で、ナルコ社(Nalco Co.)から入手可能なナノサイズのコロイダルシリカとして市販されている。金属酸化物コロイド状分散体としては、その好適な例が、例えば、米国特許第5,037,579号(マチェット(Matc hett))に記載されているコロイド状酸化ジルコニウム、及びその例が、例えば、米国特許第6,329,058号(アーニー(Arney)ら)及び同第6,432,526号(アーニー(Arney)ら)に記載されているコロイド状酸化チタンが挙げられる。

【0021】

本発明の幾つかの実施形態では、非表面改質ナノ粒子は、複数の粒子の表面と実質的に会合している。

【0022】

多くの場合、本発明に使用される非表面改質ナノ粒子は実質的に球状をなしていることが望ましいであろう。ただし、別の用途では、もっと細長い形状が望ましい。10以下の縦横比が好ましいと考えられ、一般には3以下の縦横比がより好ましい。コア材料が実質的には、粒子の最終形状を決定するため、コア材料の選択が最終粒子における所望の大きさと形状を得る能力に重大な影響を与える可能性がある。

【0023】

本発明による組成物における非表面改質ナノ粒子の濃度は、例えば、組成物中の粒子において所望のフラッキング及び/又は流動性、組成物中の粒子において所望のフラッキング及び/又は流動性を提供するのに使用される非表面改質ナノ粒子(特定の非表面改質ナノ粒子を包含する)の有効性、及び表面改質ナノ粒子、又は他の補助剤若しくは賦形剤の存在又は非存在によって異なるであろう。

【0024】

例えば、ナノ粒子表面の特性、粒子の形態学、及び粒子の寸法はそれぞれ、組成物に望まれる特性、非表面改質ナノ粒子の選択、及び使用される非表面改質ナノ粒子の量又は濃度に影響を与える可能性がある。組成物の重量に対して、わずかに0.001パーセントの非表面改質ナノ粒子が存在することで、流動性の向上を達成することができる。

【0025】

一般に、非表面改質ナノ粒子は、10重量%以下で存在し、幾つかの実施形態では、5重量%以下、1重量%以下、又は0.1重量%以下の量で存在する。幾つかの実施形態では、表面改質ナノ粒子の量は、組成物の0.001~20重量%、0.001~10重量%、0.001~1重量%、0.001~0.01重量%、又は0.01~1重量%である。

【0026】

多くの用途では、実質的に球状をなしている非表面改質ナノ粒子を選択するのが望ましいであろう。構成成分組成物のこのような選択及び最適化は、特定の使用又は用途において組成物に必要な物理特性に精通している当業者の範疇であることが分かるであろう。

【0027】

幾つかの代表的な実施形態では、非表面改質ナノ粒子は互いに不可逆的に会合していな

10

20

30

40

50

い。用語「～と会合する (associate with)」又は「～と会合している (associating with)」は、例えば、共有結合、水素結合、静電引力、ロンドン力、及び疎水性相互作用を包含する。

【0028】

本発明による組成物は、一般に、粒子と非表面改質ナノ粒子とを、任意の好適な従来の混合又はブレンドプロセスを用いて混合することによって調製される。1つの実施形態では、非表面改質ナノ粒子は、有機溶媒中の分散体として調製され、粒子の混合物はこの分散体に加えられる。使用され得る典型的な溶媒としては、例えば、トルエン、イソプロパノール、ヘプタン、ヘキサン、オクタン、及び水が挙げられる。

【0029】

この開示内容の別の実施形態では、非表面改質ナノ粒子と、粒子の混合物は、粉末としてブレンド（例えば、乾式ブレンド）される。

【0030】

本発明に記載される方法に従って製造された組成物は、ポリマーのように、ペレットの粉末が押出成形機を介して加工されることが求められる際に、粉末又はペレットの流動性及びフラッキングを向上させるために、例えば添加剤として使用されることが可能である。更には、本発明の方法による組成物は、例えば、定量吸入器において、分散性又は流動性を向上する必要がある際、薬剤を処方するのに使用することが可能である。

【0031】

本発明の理解を助けるために、以下の実施例を提供するが、これは、本発明の範囲を限定するものと解釈するべきではない。別段の指定がない限り、部及び百分率はすべて、重量基準である。

【実施例】

【0032】

別段の注記のない限り、試薬及び溶媒は全て、ウィスコンシン州ミルウォーキー (Milwaukee) のアルドリッチ・ケミカル社 (Aldrich Chemical Co.) から得たもの、又は得ることができるものである。

【0033】

カール指数によるバルク固体の特徴化試験方法；ASTM D6393-9

本試験方法は、しばしばカール指数と呼ばれる。これによって、粉末又は顆粒材料のバルク特性を記載するのに使用され得る測定値を提供する。

【0034】

この試験方法は、2.0 mmまでの寸法の自由流動性かつ適度に粘着性のある粉末及び顆粒に好適である。材料は、通気した状態にある際に、7.0 ± 1.0 mm径の漏斗出口を通過することができなければならない。

【0035】

8個の測定値及び2個の計算式によって、カール指数に対する10個の試験が提供される。それぞれ別個の試験、又は幾つかの試験の組み合わせを、バルク固体特性を特徴化するのに使用することができる。これら10個の試験は、以下の通りである。

【0036】

- 試験A - カール安息角の測定
- 試験B - カール落下角の測定
- 試験C - カール差角の算出
- 試験D - カールゆるみ嵩密度の測定
- 試験E - カール充填嵩密度の測定
- 試験F - カール圧縮性の算出
- 試験G - カール粘着性の測定
- 試験H - カール均一性の測定
- 試験I - カールスパチュラ角の測定
- 試験J - カール分散性の測定

10

20

30

40

50

【 0 0 3 7 】

用語

(i) カール差角は、カール安息角とカール落下角との間の差である。

【 0 0 3 8 】

(i i) カール落下角は、規定の振動が与えられた粉末の堆積から測定される安息角である。

【 0 0 3 9 】

(i i i) カール安息角は、水平プレート上でふるい及び漏斗を振動することで材料を落下させ、堆積した粉末から測定される。

【 0 0 4 0 】

(i v) カールスパチュラ角は、スパチュラを粉末の堆積の底部に水平に挿入し、次にスパチュラを持ち上げて、材料から引き抜くことで測定される。

【 0 0 4 1 】

(v) カール粘着性は、ふるいの間の材料の挙動にもとづいた粒子間力の記述的な測定である。

【 0 0 4 2 】

(v i) カール圧縮性は、カールゆるみ嵩密度及びカール充填嵩密度を使用して作成される計算である。

【 0 0 4 3 】

(v i i) カール分散性は、時計皿の上で、粉末サンプルを中空の円筒シリンダーを通して落下させ、次に、時計皿に集められた粉末量を測定することで測定される。

【 0 0 4 4 】

(v i i i) カール動的嵩密度は、材料の嵩密度を計算したものである。これは、カール粘着性の測定における振動時間を算出するのに使用される。

【 0 0 4 5 】

(i x) カールゆるみ嵩密度は、計量カップを満たすまでシュートを振動して、サンプルをふるいにかけることで測定される。

【 0 0 4 6 】

(x) カール充填嵩密度は、同じ高さから特定の回数、サンプルを落下させて計量カップに充填することで測定される。これは、タップ密度と呼ばれることがある。

【 0 0 4 7 】

(x i) カール均一性は、ふるいによって測定される粉末の粒径によって計算される測定値である。

【 0 0 4 8 】

装置

カール指数測定装置（ニューヨーク州ニューヨーク（New York）のホサカインターナショナル社（Hosokawa International Inc.）から入手）は、タイマー、振動機構、振幅ゲージ、レオスタット、及びタッピング装置を備えていた。タイマーは、振動の持続時間及びタップ回数を調節するのに使用した。振動機構によって、0 . 0 ~ 3 . 0 mmの振幅で振動プレートに5 0 ~ 6 0 H zの振動が供給された。振動の振幅（0 . 0 ~ 4 . 0 mmの範囲）を測定するために、振幅ゲージを振動プレートに取り付けた。振動プレートの振動振幅（0 . 0 ~ 3 . 0 mmの範囲）を調整するのにレオセットダイヤルを使用した。タッピング装置はタップホルダー及びタッピングリフトバー（タッピングピン）からなり、1 8 . 0 ± 0 . 1 mmのストローク及び1 . 0 ± 0 . 2 タップ / 秒で計量カップを持ち上げ、落下させた。スパチュラアセンブリは、(i) スパチュラブレード、(i i) パン基部 / エレベータースタンド、及び(i i i) ショッカーで構成されていた。スパチュラブレードは、粉末を保持する刃受けに真鍮クロームメッキプレートが取り付けられており、エレベータースタンドは粉末が充填されたパンを引き下げるものである。スパチュラブレードの寸法は、8 0 ~ 1 3 0 mmの長さ、2 2 . 0 ± 0 . 3 mmの幅、及び3 . 0 ± 0 . 3 mmの厚さであった。ショッカーは、スパチュラ角を測定するために、ブラシの下縁からショ

10

20

30

40

50

ッカー基部までが測定され、 150.0 ± 10.0 mmの落高で、 110.0 ± 1.0 gの質量を有するスライディングブラシであった。スライディングブラシ、ポール、スパチュラブレード、及び刃受けを含むショッカー組立品の総質量は、 0.65 ± 0.35 kgであった。

【0049】

分散性測定ユニットは、(i)シャッターカバー、(ii)円筒形のガラス管、及び(iii)時計皿を含む容器で構成されていた。容器は、粉末サンプルを支持するために、底部にシャッターカバーを備えるホッパーユニットであった。シャッターカバーを水平に開放し、粉末サンプルを放出してガラス管を通して時計皿の上に落下させた。散乱/分散した粉末を閉じ込めるために、円筒形のガラス管をシャッターカバーの 170.0 ± 10.0 mm下に水平に載置した。管の寸法は、 100.0 ± 5.0 mm径及び 330.0 ± 10.0 mmの長さであった。分散しなかった粉末を集めるために、円筒形のガラス管の 101.0 ± 1.0 mm下中央に、ガラス皿を置いた。時計皿の寸法は、 100.0 ± 5.0 mm径及び 2.0 ± 0.1 mmの厚さであり、 96.3 mmの曲率半径で上に凹であった。

【0050】

付属品

スパチュラパンは、少なくとも 100.0 mmの幅、 125.0 mmの長さ、 25.0 mmの高さ、及び 1.0 mmの厚さを備えるステンレス鋼パンであって、カールスパチュラ角を測定するための調製において粉末を保持するのに使用した。スクープは、粉末の移送に使用されるステンレス鋼の容器であった。スクレーパーはステンレス鋼プレートであり、カップ中の余分な粉末を擦り落とすために使用した。カップは、内部の寸法が、 50.5 ± 0.1 mm径及び 49.9 ± 0.1 mmの高である、 100 mLのステンレス鋼の円筒形の容器であって、カール嵩密度の測定に使用した。カップの壁厚は、 1.75 ± 0.25 mmであった。カップの内壁は、加工跡がはっきりと分からないほど十分に滑らかであった。カップ拡張部は、 100 mLの計量カップにおいて、 55.0 ± 0.1 mm径 \times 48.0 ± 1.0 mmの高さである、アセタールポリオキシメチレン(「デルリン(DELRIN)」の商標表記でデラウェア州ウィルミントン(Wilmington)のデュポン(DuPont)から入手)の拡張スリーブを有していた。安息角用漏斗は、カール安息角の測定において、水平から測定すると 55° であるアングルボール、 7.0 ± 1.0 mmの底部出口径、及び 33.5 mmの出口ステムの長さを備えるガラス漏斗であった。

【0051】

固定シュートは、粉末が計量カップに落下するのを誘導するために、 75.0 mmの上面径、 55.0 mmの高さ、及び 50.0 mmの底部径の寸法を備えるステンレス鋼の円錐シュートであった。振動シュートは、 75.0 mmの上面径、 55.0 mmの高さ、及び 50.0 mmの底部径の寸法を備え、固定シュート又はカップ拡張部に粉末が落下するのを誘導するための振動プレートに取り付けられていた。ふるいは、 710 マイクロメートル、 355 マイクロメートル、 250 マイクロメートル、 150 マイクロメートル、 75 マイクロメートル、及び 45 マイクロメートルの開口部を有する、 76.0 mm径のステンレス鋼のふるいであると認められた。ふるい拡張部は、ふるいが1つだけ使用される際に、振動ユニットにおいてスペーサーとして使用されるステンレス鋼の拡張片であった。スペーサー環は、白色アセタールポリオキシメチレンスペーサー(「デルリン(DELRIN)」の商標表記でデラウェア州ウィルミントン(Wilmington)のデュポン(DuPont)から入手)であり、損傷から保護するために、ふるいと振動シュート又はガラス漏斗の間に挿入されている。ふるい保持バーは、振動プレート上にふるいアセンブリを保持するのに使用される、真鍮クロームメッキの保持バーであった。タッピング装置における基部、計量カップ、及びショッカーを備えるパンは、ステンレス鋼パン(210.0 mmの長さ、 150.0 mmの幅、 35.0 mmの高さ、及び 1.0 mmの厚さ)であり、タッピング装置、計量カップ及びプラットフォームを受け入れ、並びに、ショッカーにスタンド基部を提供するように設計されていた。

【 0 0 5 2 】

プラットフォームは、 80.0 ± 0.3 mm 径及び 59.0 ± 2.0 mm 高を備える真鍮クロームメッキ環状プラットフォームであって、カール安息角を測定するために使用した。ショッカーは、カール落下角を測定するために、ブラシの下縁からショッカー基部までが測定され、 150.0 ± 10.0 mm の落高で、 110.0 ± 1.0 g の質量を有するスライディングブラシであった。落下角の測定において、ショッカー、プラットフォーム、及びパンの総質量は、 1.35 ± 0.25 kg であった。パンは、テーブル上面からわずかに隆起するように成型された足部を有していた。分散性を測定するカバーは、カール分散性を測定するために、サンプル粉末を時計皿の上に落下させる際、サンプル粉末の屑を閉じ込めるために取り外し可能な筐体であった。天秤は、最大値が 2.0 kg であり、 ± 0.01 g の精度でサンプルの質量を測定することができるものであった。コンピュータは、測定操作を誘導し、データを収集し、データを計算し、試験結果を印刷するのに使用した。

10

【 0 0 5 3 】

手順

以下の測定値のそれぞれにおいて、処理されるナノ粒子サンプルを注意深くリップルを通して分けた。強固かつ水平な実験ベンチで、全ての測定を実行した。

【 0 0 5 4 】

試験 A - カール安息角の測定

以下の部品を、底部から以下の順番で振動プレート上に載置した：ガラス漏斗、スパーサー環、ふるい（ 710 マイクロメートルの開口部を備える）、ふるい拡張部；及びふるい保持棒。ふるい保持棒の両側に載置されたノブナットで振動アセンブリを固定し、プラットフォームをガラス漏斗の下中央に置いた。ガラス漏斗を、プラットフォームの上、ガラス漏斗のステム末端部から 76.0 ± 1.0 mm に配置し、タイマーで 180 秒 / 60 Hz の振動周波数を選択した。

20

【 0 0 5 5 】

スクープを使用して処理サンプルのおよそ 250 mL をふるいに注入し、振動調節ダイヤル（レオスタット）を 0 に設定した。振動機構及びタイマーのスイッチを入れ、粉末がガラス漏斗の末端部から流れ出て、環状プラットフォームの上で円錐形状を形成するまで振動調節ダイヤルを漸増的に回し、振動振幅を徐々に増加（一度に 0.2 mm 以下まで）させた。粉末がプラットフォームの縁から落下し始め、粉末の堆積が完全に形成されてから、振動機構のスイッチを切った。円錐形状が完全に形成されなかった場合、粉末の堆積を除去し、前述の工程を繰り返した。円錐体が形成された後、以下の等式によって、プラットフォームの縁部に対する円錐体の平均角度（水平から）を算出した。この平均角度は、カール安息角と呼ばれる。

30

【 0 0 5 6 】

$$\text{カール安息角} = \tan^{-1} [H / R]$$

式中：

H = 粉末の堆積の高さ（mm）、及び R = 環状プラットフォームの半径（mm）。

【 0 0 5 7 】

円錐体の形状は、通常は直線であった。

40

【 0 0 5 8 】

試験 B - カール落下角

上述のようにカール安息角を測定した後、ショッカーをショッカー基部上に配置し、スライディングブラシを（円錐体が壊れないように）注意深くポールの上端部まで（ 150.0 ± 10.0 mm の落高）持ち上げ、パンに衝撃を与えるために落下させた。これを 3 回繰り返した。粉末層は崩壊し、より小さな安息角を示す。最後の衝撃の 30 秒後、上述の角度を測定する。この新たなより低い角度は、カール落下角度と呼ばれる。

【 0 0 5 9 】

試験 C - カール差角の算出

50

カール安息角からカール落下角を引いて、カール差角を求めた。

【 0 0 6 0 】

試験 D - カールゆるみ嵩密度

部品を、底部から以下の順番で振動プレート上に載置した：(i) 振動シュート、(i i) スペーサー環、(i i i) 7 1 0 マイクロメートルの開口部を備えたふるい、(i v) ふるい拡張部；及び(v) ふるい保持棒。ふるい保持棒の両側に載置されたノブナットで振動アセンブリを固定した。固定シュートを振動シュートより下方で支持し、固定シュートの下に直接パンを載置し、計量カップとともにその基部内に配置した。3 0 . 0 ± 5 . 0 mm の距離で、計量カップの中心を固定シュートの中心の下に位置合わせした。ふるいの上に 2 0 0 ~ 3 0 0 m L の粉末を注入するのにスクープを使用し、振動調節ダイヤル（レオセット）を 0 に設定し、タイマーで振動時間を 3 0 秒に設定した。次に、振動機構及びタイマーのスイッチを入れ、振動の振幅を、2 0 ~ 3 0 秒以内に粉末がカップを満たすように粉末の流速を調節した。カップが満たされ溢れた時点で、振動を終了した。

10

【 0 0 6 1 】

スクレーパーを使用して、カップ上面から余分な材料を擦り落とした。カップ及び粉末の秤量を測定した。粉末入りのカップの質量から空のカップの質量を引いた差を、1 0 0 で割って、カールゆるみ嵩密度 (g / c m ³) を求めた。(カップは正確に 1 0 0 m L である)。平均値を得るために、前述の工程を 3 回繰り返した。

【 0 0 6 2 】

試験 E - カール充填嵩密度

この試験は、サンプルがタッピングされる代わりに落下する場合であってもタップ嵩密度として当該技術分野で既知である。

20

【 0 0 6 3 】

固定シュートを用いずに、カールゆるみ嵩密度を測定するのと同じ順序で部品を調製した。計量カップの上面にカップ拡張部を配置した。スクープを用いて、カップの上面まで処理サンプルを満たし、タッピング装置に配置した。6 0 H z 電源で 1 8 0 秒にて、ある所望のタッピング持続時間にタイマーを設定した)。一貫性のある結果とするために、タップ嵩密度とタップ回数との関係を調べるために、反復試験をすることでタップ回数を決定した。タップ回数は、十分に大きく、更なるタッピングがタップ嵩密度の増加をもたらさない。

30

【 0 0 6 4 】

タッピング装置のスイッチを入れた。タッピング期間中、最終的な粉末の高さが計量カップの縁以上であるように、粉末の高さを観察し、カップ拡張部に粉末を加える必要があった。タッピングが完了したら、上述のように、カップ及びカップ拡張部をタッピング装置から取り外し、カップ表面から余分な粉末を擦り落とした。充填粉末入りのカップを秤量し、そこから空のカップの質量を引いた。その差を 1 0 0 で割ったものが、粉末のカール充填嵩密度 (g / m L) である。(カップは正確に 1 0 0 m L である)。

【 0 0 6 5 】

試験 F - カール圧縮性

以下の等式を使用して、5 . 8 項におけるカールゆるみ嵩密度 (L)、及び予め決定しているカール充填嵩密度 (P) から圧縮性値 (C) を算出した。

40

$$C = 100 (P - L) / P$$

【 0 0 6 6 】

試験 G - カール粘着性

A S T M 法における図 6 は、本試験 G 又は以下の試験 H を使用することを示している。

【 0 0 6 7 】

試験 G を使用する場合、A S T M 法のために適切なふるい寸法を選択した。部品を、底部から以下の順番で振動プレート上に載置した：(i) 振動シュート、(i i) スペーサー環、(i i i) ふるい 1 (最小開口)、(i v) ふるい 2 (中程度の開口)、(v) ふるい 3 (最大開口)、及び(v i) ふるい保持棒。ふるい保持棒の両側に載置されたノブ

50

ナットで振動アセンブリを固定した。振動機構のスイッチを入れ、振動を得るために、振動調節ダイヤルを 1.0 mm まで調節した。振動振幅が安定してきたら、振動調節ダイヤルをそのままに保ちながら振動のスイッチを切った。

【0068】

以下で計算される振動時間に従って、タイマーを設定した。

【0069】

$$T(s) = 20 + [1.62 - W / 0.016]$$

$$W = [P - L]C / 100 + L$$

式中：

T = 振動時間 (秒)

W = カール動的嵩密度、g / mL

C = カール圧縮性、%

L = カールゆるみ嵩密度、g / mL、及び

P5 カール充填嵩密度、g / mL。

【0070】

カール動的嵩密度 W が 1.6 g / mL を超える場合、振動時間 T を 20 秒に設定した。

【0071】

2.0 ± 0.01 グラムの処理サンプルをふるいの上面に載置し、振動機構のスイッチを入れた。時間 T の後に振動を停止し、ノブナットを緩め、3 つのふるいを取り外し、それぞれのふるいに残った粉末の量を秤量した。

【0072】

以下のようにカール粘着性を算出する。

【0073】

$$[(\text{最大開口のふるいに残った粉末質量}) / 2 \text{ g}] \times 100$$

$$[(\text{中程度の開口のふるいに残った粉末質量} / 2 \text{ g})] \times 100 \times (3 / 5)$$

$$[(\text{最小の開口のふるいに残った粉末質量} / 2 \text{ g})] \times 100 \times (1 / 5)$$

これら 3 つの計算値の総計によってカール粘着性が与えられる [%]。

【0074】

試験 H - カール均一性

粒径分布曲線から、粉末の 60 体積 % がふるいを通過する粒径 (d60) 及び 10 体積 % が通過する粒径 (d10) を測定した。

【0075】

以下で、カール均一性を算出する。

$$\text{カール均一性} = d60 / d10$$

【0076】

試験 I - カールスパチュラ角

上記するように、カールスパチュラアセンブリを使用した。スパチュラパンをパン基部の上に置き、パン底部がスパチュラに接触するまでパンを持ち上げた。スパチュラが数センチメートルの材料で完全に覆われる (スパチュラ上に約 250 mL) ように、処理サンプルをパンに投入した。それぞれの測定に使用される材料の量は一定であり、つまり、スパチュラを覆う材料と同じ深さである。スパチュラからパンをゆっくり引き下げた。こうすることで、その上に相当量の材料を有するスパチュラが露呈する。

【0077】

以下の等式によるスパチュラの縁部に対する粉末堆積、及び上述で示されるような粉末堆積の形状の平均角度 Q (水平から) を、以下の式を用いて算出した。

【0078】

$$= \tan^{-1} [H / X]$$

式中、

H = スパチュラ上の粉末堆積の高さ (mm) 及び

X = スパチュラの幅の半分 (mm)。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 9 】

スライドブラシをボールの最高地点（150.0 ± 10.0 mmの落下高）まで持ち上げ、次に、スパチュラに1回のみの衝撃を与えるために落下させた。衝撃の30秒後、上述のように、再度スパチュラ上の粉末の平均角度を算出する。カールスパチュラ角を求めるために、衝撃前後のスパチュラの間角度を平均した。

【 0 0 8 0 】

試験 J - カール分散性

周囲空気の流れが測定の邪魔になるのを防ぎ、粉末を収容するために、装置をボックスで囲んだ。上述のように、カール分散性測定ユニットを所定の場所に設置した。時計皿を秤量し、上に凹に配置し、ガラス管の下中央に位置決めした。10.0 ± 0.01 gラムの粉末を秤量し、容器のホッパー中に載置した。1秒でシャッターカバーを水平に開放し、粉末をガラス管を通して時計皿の上に落下させた。時計皿及び処理材料を秤量した。

10

【 0 0 8 1 】

以下の計算式によって、カール分散性値を得た。

$$\text{カール分散性} = (10 \text{ g} - \text{時計皿上の粉末量}) / 10 \text{ g} \times 100$$

【 0 0 8 2 】

カール指数

表1に、試験A、F、G、H、及びIの結果におけるカール指数を列挙する。試験A、F、G、（又はH）及びIのカール指数の総計によって、流動性指数がもたらされるであろう。

20

【 0 0 8 3 】

【表 1】

安息角		圧縮性		スパチュラ角		均一性		粘性	
度	指数	%	指数	度	指数	番号	指数	%	指数
<25 26~29 30	25 24 22.5	<5 6~9 10	25 23 22.5	<25 26~30 31	25 24 22.5	1 2~4 5	25 23 22.5		
31 32~34 35	22 21 20	11 12~14 15	22 21 20	32 33~37 28	22 21 20	6 7 8	22 21 20		
36 37~39 40	19.5 18 17.5	16 17~19 20	19.5 18 17.5	39 40~44 45	19.5 18 17.5	9 10~11 12	19 18 17.5		
41 42~44 45	17 16 15	21 22~24 25	17 16 15	46 47~59 60	17 16 15	13 14~16 17	17 16 15	<6	15
46 47~54 55	14.5 12 10	26 27~30 31	14.5 12 10	61 62~74 75	14.5 12 10	18 19~21 22	14.5 12 10	6~9 10~29 30	14.5 12 10
56 57~64 65	9.5 7 5	32 33~36 37	9.5 6 5	76 77~89 90	9.5 7 5	23 24~26 27	9.5 7 5	31 32~54 55	9.5 7 5
66 67~89 90	4.5 2 0	38 39~45 >45	4.5 2 0	91 92~99 >99	4.5 2 0	28 29~35 >35	4.5 2 0	56 57~59 >79	4.5 2 0

【0084】

表2は、流動性指数（表1の値を総計することで得られる）及び試験B、C、及びJにおけるカール指数を列挙している。流動性指数に割り当てられるカール指数と試験B、C、及びJのカール指数の総計によって、フラッディング指数がもたらされるであろう。流動性指数とフラッディング指数を加えることで、固体における総カール指数が提供されるであろう。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 5 】

【 表 2 】

表2

流動性		落下角		差角		分散性	
度	指数	%	指数	度	指数	%	指数
>60	25	<10	25	>30	25	<50	25
59~56	24	11~19	23	29~28	24	49~44	24
55	22.5	20	22.5	27	22.5	43	22.5
54	22	21	22	26	22	42	22
53~50	21	22~24	21	25	21	41~36	21
49	20	25	20	24	20	35	20
48	19.5	26	19.5	23	19.5	34	19.5
47~45	19.5	27~29	18	22~20	18	33~29	18
44	19.5	30	17.5	19	17.5	28	17.5
43	19.5	31	17	18	17	27	17
42~40	19.5	32~39	16	17~16	16	26~21	16
39	19.5	40	15	15	15	20	15
38	14.5	41	14.5	14	14.5	19	14.5
37~34	12	42~49	12	12	12	18~11	12
33	10	50	10	10	10	10	10
32	9.5	51	9	9.5	9.5	9	9.5
31~29	8	52~56	8	8	8	8	8
28	6.25	57	7	6.25	6.25	7	6.25

【 0 0 8 6 】

比較例 A

95グラムのネフェリン閃長岩（商標表記「マイネックス（MINEX）7」でユニミン・コーポレーション（Unimin Corporation）から入手）を、「カール指数によるバルク固体の特徴化における標準試験方法（Standard Test Method for Bulk Solids Characterization by Carr Indices）；ASTM D 6393 - 99」（上述）の試験A、B、C、D、E、F、G、I、及びJを使用して特徴化した。「化学工学（Chemical Engineering）」（72巻、163～168頁、1965年）においてカール（Carr）によって記載される方法（この記載は参照として本明細書に組み込まれる）の後、カール指数を導き出した。結果を以下の表3で報告する。

【 0 0 8 7 】

10

20

30

40

【表 3】

表 3

試験	実施例	比較例 A	1	2	3
A	安息角 (°、指数)	45.9 (14.5)	49.6 (12)	45.6 (14.5)	44.0 (16)
B	落下角 (°、指数)	34.2 (16)	32.3 (16)	30.3 (17.5)	36.0 (16)
C	差角 (°、指数)	11.7 (12)	17.3 (16)	15.3 (15)	8.0 (8)
D	ゆるみ高密度 (g/cm ³)	0.432	0.407	0.424	0.487
E	充填高密度 (g/cm ³)	0.957	0.884	0.917	0.935
F	圧縮性 (%、指数)	54.9 (0)	54.0 (0)	53.8 (0)	47.9 (0)
G	凝集性 (%、指数)	75.7 (2)	72.3 (2)	75.3 (2)	18.1 (12)
I	スパチュラ角 (°、指数)	57.5 (16)	59.5 (15)	54.3 (16)	54.1 (16)
J	分散性 (%、指数)	2.60 (3)	14.3 (12)	27.2 (17)	40.8 (21)
	流動性指数	32.5	29	32.5	44
	フラッピング指数	40.5	52	59.5	62.5
	合計指数 (カール指数)	73	81	92	106.5

【0088】

実施例 1

6.7グラムのコロイダルシリカナノ粒子 (5 nm ; 15 重量% 固体であって、商標表記「ナルコ (NALCO) 2326」で、イリノイ州ネーパービル (Naperville) のナルコ社 (Nalco Co.) から入手可能) を 200グラムのネフェリン閃長岩 (「マイネックス (MIN EX) 7」) に加え、完全にブレンドされるまで5分間プラスチックバッグ内で手で混練し

10

20

30

40

50

、次に 1 0 0 の炉内で 3 時間乾燥した。

【 0 0 8 9 】

比較例 A に記載されるように、生じた処理ネフェリン閃長岩を特徴化し、その結果を上記の表 3 で報告した。

【 0 0 9 0 】

実施例 2

1 3 . 3 グラムのコロイダルシリカナノ粒子 (5 n m ; 1 5 重量 % 固体 ; 「ナルコ (NALCO) 2 3 2 6 」) を 2 0 0 グラムのネフェリン閃長岩 (「マイネックス (MINEX) 7 」) に加え、完全にブレンドされるまで 5 分間プラスチックバッグ内で手で混練し、次に、 1 0 0 の炉内で 3 時間乾燥した。

【 0 0 9 1 】

比較例 A に記載されるように、生じた処理ネフェリン閃長岩を特徴化し、その結果を上記の表 3 で報告した。

【 0 0 9 2 】

実施例 3

2 6 . 7 グラムのコロイダルシリカナノ粒子 (5 n m ; 1 5 % 固体 ; 「ナルコ (NALCO) 2 3 2 6 」) を 2 0 0 グラムのネフェリン閃長岩 (「マイネックス (MINEX) 7 」) に加え、完全にブレンドされるまで 5 分間プラスチックバッグ内で手で混練し、次に、 1 0 0 の炉内で 3 時間乾燥した。

【 0 0 9 3 】

比較例 A に記載されるように、生じた処理ネフェリン閃長岩を特徴化し、その結果を上記の表 3 で報告した。

【 0 0 9 4 】

比較例 B

9 5 グラムのセラミック微小球 (「 3 M W 4 1 0 ゼオスフェアス (ZEOSPHERES) 」) の商標表記で、ミネソタ州セントポール (St . Paul) の 3 M 社 (3M Company) から入手) を、比較例 A に記載されるように特徴化し、その結果を下記の表 4 で報告した。

【 0 0 9 5 】

【表 4】

表 4

試験	実施例	比較例 B	4
A	安息角 (° 、指数)	5 0 . 5 (1 2)	4 9 . 5 (1 2)
B	落下角 (° 、指数)	3 6 . 8 (1 6)	2 9 . 3 (1 8)
C	差角 (° 、指数)	1 3 . 7 (1 4 . 5)	2 0 . 2 (1 8)
D	ゆるみ嵩密度 (g / c m ³)	0 . 4 5 8	0 . 6 7 7
E	充填嵩密度 (g / c m ³)	1 . 0 3 5	1 . 1 3 2
F	圧縮性 (% 、指数)	5 5 . 7 (0)	4 0 . 2 (2)
G	凝集性 (% 、指数)	5 9 . 9 (2)	8 . 9 (1 4 . 5)
I	スパチュラ角 (° 、指数)	5 5 . 2 (1 6)	5 8 . 7 (1 6)
J	分散性 (% 、指数)	2 7 . 9 (1 7 . 5)	5 6 . 7 (2 5)
	流動性指数	3 0	4 4 . 5
	フラッキング指数	5 6	7 8 . 5
	合計指数 (カール指数)	8 6	1 2 3

【 0 0 9 6 】

更に、充填率を以下のようにして測定した。本明細書に参照として組み入れられている、ASTM D - 2 8 4 0 - 6 9、 「中空微小球の平均粒子真密度 (Average True Parti

10

20

30

40

50

cle Density of Hollow Microspheres)」に従って、ジョージア州ノークロス (Norcross) のマイクロメリティクス (Micromeritics) から商標表記「アキュピック (ACCUPYC) 1330 ピクノメーター」で入手した全自動ガス置換ピクノメーターを使用して、複合材料及びガラス漏斗の真密度 (g / cm^3) を測定した。

【0097】

タップバック体積計 (ドイツ、ルドウイッヒシャッフエン (Ludwigschafen) の J. エンゲルスマン社 (J.Engelsmann AG) から「ジェル (JEL)」タップバック体積計の商標表記で入手) を使用して、試験される既知の重量のサンプル、 $w_{\text{t サンプル}}$ 、をメスシリンダーに注入し、3,000 サイクルタッピングした。 5 cm^3 単位で、メスシリンダーから $V_{\text{バルク}}$ である嵩体積を読み取った。以下の等式を使用して、嵩密度を測定した。

10

【0098】

嵩密度 (g / cm^3) = $w_{\text{t サンプル}} / V_{\text{バルク}}$

順番に、以下の等式を使用して充填率を測定した。

【0099】

充填率 (%) = (嵩密度 / 真密度) $\times 100$

充填率は、3.5%であった。

【0100】

実施例 4

26.7 グラムのコロイダルシリカナノ粒子 (5 nm; 15% 固体、「ナルコ (NALCO) 2326」) を 200 グラムのセラミック微小球 (「3M W410 ゼオスフェアス (ZEOSPHERES)」の商標表記で 3M 社 (3M Company) から入手) に加え、完全にブレンドされるまで 5 分間プラスチックバッグ内で手で混練し、次に、100 の炉内で 3 時間乾燥した。

20

【0101】

比較例 B に記載されるように、生じた処理セラミック微小球を特徴化し、その結果を上記の表 4 で報告した。更には、充填率は、41.9%であった。

【0102】

比較例 C

9.5 グラムの中空ガラス微小球 (市販の微小球に存在する固化防止剤を含まないことを除いては、商標表記「3M S60HS ガラス微小球 (GLASS MICROSPHERES)」で 3M 社 (3M Company) から販売されているのと同じもの) を比較例 B に記載するように特徴化し、その結果を以下の表 5 で報告した。更には、充填率は 34.1%であった。

30

【0103】

【表 5】

表 5

試験	実施例	比較例 C	5	6
A	安息角 (°、指数)	55.1 (10)	44.8 (15)	43.1 (16)
B	落下角 (°、指数)	51.5 (8)	28.8 (18)	31.2 (17)
C	差角 (°、指数)	3.6 (3)	16.0 (16)	11.9 (12)
D	ゆるみ嵩密度 (g/cm ³)	0.069	0.151	0.218
E	充填嵩密度 (g/cm ³)	0.201	0.297	0.333
F	圧縮性 (%、指数)	65.7 (0)	49.2 (0)	34.5 (7)
G	凝集性 (%、指数)	50.0 (7)	0.3 (15)	0 (15)
I	スパチュラ角 (°、指数)	50.3 (16)	62.4 (12)	58.2 (16)
J	分散性 (%、指数)	23.3 (16)	75.9 (25)	75.7 (25)
	流動性指数	33	42	54
	フラッディング指数	37	75	76
	合計指数 (カール指数)	70	117	130

10

【0104】

20

実施例 5

2.7グラムのコロイダルシリカナノ粒子 (5 nm; 15% 固体、「ナルコ (NALCO) 2326」) を、200グラムの中空ガラス微小球 (市販の微小球に存在する固化防止剤を含まないことを除いては、商標表記「3M S60HS ガラス微小球 (GLASS MICROSPHERES)」で3M社 (3M Company) から販売されているのと同様) に加え、完全にブレンドされるまで5分間プラスチックバッグ内で手で混練した。100 の炉内で、その混合物を3時間乾燥した。

【0105】

比較例 B に記載されるように、生じた処理中空ガラス微小球を特徴化し、その結果を上記の表 5 で報告した。更には、充填率は 38.2% であった。

30

【0106】

実施例 6

26.7グラムのコロイダルシリカナノ粒子 (5 nm; 15% 固体、「ナルコ (NALCO) 2326」) を、200グラムの中空ガラス微小球 (市販の微小球に存在する固化防止剤を含まないことを除いては、商標表記「3M S60HS ガラス微小球 (GLASS MICROSPHERES)」で3M社 (3M Company) から販売されているのと同様) に加え、完全にブレンドされるまで5分間プラスチックバッグ内で手で混練した。100 の炉内で、その混合物を3時間乾燥した。

【0107】

比較例 B に記載されるように、生じた処理中空ガラス微小球を特徴化し、その結果を上記の表 5 で報告した。更には、充填率は、48.8% であった。

40

【0108】

実施例 7

1.9グラムのコロイダルシリカナノ粒子 (5 nm; 15 重量% 固体、「ナルコ (NALCO) 2326」) を、300グラムの炭酸カルシウム (CaCO₃、10 マイクロメートル; ウィスコンシン州ミルウォーキー (Milwaukee) のシグマ・アルドリッチ (Sigma-Aldrich) 社から入手) に加え、完全にブレンドされるまで1時間プラスチックバッグ内で手で混練し、次に、120 の炉内で3時間乾燥した。

【0109】

比較例 A に記載されるように、生じた処理炭酸カルシウムを特徴化し、その結果を以下

50

の表 6 で報告した。

【 0 1 1 0 】

【 表 6 】

表 6

試験	実施例	7	8	9
A	安息角 (°、指数)	48.8 (12)	40.5 (17.5)	39.9 (17.5)
B	落下角 (°、指数)	41.8 (12)	39.1 (16)	37.8 (16)
C	差角 (°、指数)	7 (6.25)	0 (0)	2.1 (3)
D	ゆるみ高密度 (g/cm ³)	0.345	0.92	0.556
E	充填高密度 (g/cm ³)	0.829	1.207	0.632
F	圧縮性 (%、指数)	58.4 (0)	23.8 (16)	12 (21)
G	凝集性 (%、指数)	97.5 (0)	3.4 (15)	36.9 (7)
I	スパチュラ角 (°、指数)	59.2 (16)	50.5 (16)	43.9 (18)
J	分散性 (%、指数)	10.1 (10)	59.8 (25)	28.0 (17.5)
	流動性指数	51	87.5	86.5
	フラッキング指数	49.25	66.0	61.5
	合計指数 (カール指数)	100.25	153.5	148

【 0 1 1 1 】

実施例 8

10 マイクロメートルの CaCO₃ を、300 グラムの 5 マイクロメートルである CaCO₃ (マサチューセッツ州ワードヒル (Ward Hill) のアルファエーサ (Alfa Aesar) 社から入手) に代える以外は、実施例 7 に記載するように実施例 8 を調製した。

【 0 1 1 2 】

比較例 A に記載されるように、生じた処理炭酸カルシウムを特徴化し、その結果を上記の表 6 で報告した。

【 0 1 1 3 】

実施例 9

10 マイクロメートルの CaCO₃ を 300 グラムのポリ (塩化ビニル) (固有粘度が 0.725 であって、シグマ・アルドリッチ (Sigma-Aldrich) 社から入手) に代える以外は、実施例 7 に記載するように実施例 9 を調製した。

【 0 1 1 4 】

比較例 A に記載されるように、生じた処理炭酸カルシウムを特徴化し、その結果を上記の表 6 で報告した。

【 0 1 1 5 】

本発明の範囲及び趣旨から逸脱することなく本発明の様々な修正形態及び変更形態が、当業者には、明らかとなる。また、本発明は、本明細書に記載した例示的な実施形態に

10

20

30

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
A 6 1 K 47/04 (2006.01) A 6 1 K 47/04

(74)代理人 100102990

弁理士 小林 良博

(74)代理人 100093665

弁理士 蛭谷 厚志

(72)発明者 バラン, ジミー アール., ジュニア

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

(72)発明者 シンバック, マデリン ピー.

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

審査官 宮川 数正

(56)参考文献 特開 2 0 0 5 - 1 7 1 1 9 9 (J P , A)

特開 2 0 0 3 - 1 5 8 0 0 8 (J P , A)

特開 2 0 0 2 - 2 0 6 0 2 9 (J P , A)

特開 2 0 0 6 - 2 0 6 4 2 5 (J P , A)

特開 2 0 0 4 - 2 3 5 6 6 5 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 8 2 B 1 / 0 0 - 3 / 0 0

B 8 2 Y 3 0 / 0 0 - 4 0 / 0 0

B 2 2 F 1 / 0 0 - 8 / 0 0

C 2 2 C 1 / 0 4 - 1 / 0 5 , 3 3 / 0 2

C 0 1 F 1 / 0 0 - 1 7 / 0 0