

(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2004-530533

(P2004-530533A)

(43) 公表日 平成16年10月7日(2004.10.7)

(51) Int.CI.<sup>7</sup>

B O 1 J 20/10  
 B O 1 J 20/30  
 C O 1 B 33/155  
 C O 1 B 33/157  
 // A 23 L 2/70

F 1

B O 1 J 20/10  
 B O 1 J 20/30  
 C O 1 B 33/155  
 C O 1 B 33/157  
 A 23 L 2/00

D  
 K

テーマコード(参考)

4 B O 1 7  
 4 G O 6 6  
 4 G O 7 2

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 34 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-555914 (P2002-555914)  
 (86) (22) 出願日 平成14年1月14日 (2002.1.14)  
 (85) 翻訳文提出日 平成15年7月10日 (2003.7.10)  
 (86) 國際出願番号 PCT/US2002/001005  
 (87) 國際公開番号 WO2002/055190  
 (87) 國際公開日 平成14年7月18日 (2002.7.18)  
 (31) 優先権主張番号 09/760,353  
 (32) 優先日 平成13年1月12日 (2001.1.12)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

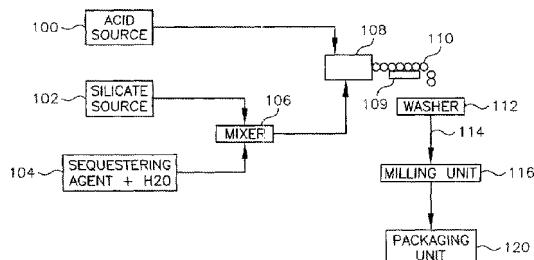
(71) 出願人 500422115  
 ピーキュー ホールディング、 インコーポレイテッド  
 アメリカ合衆国 デラウェア 19803  
 , ウィルミントン, シルバーサイド  
 ロード 3411, スプリングー ビル  
 ディング 103  
 (74) 代理人 100078282  
 弁理士 山本 秀策  
 (74) 代理人 100062409  
 弁理士 安村 高明  
 (74) 代理人 100113413  
 弁理士 森下 夏樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】低い飲料可溶性鉄含有量の吸着剤を作製するための方法およびこれらを使用する方法、ならびにこれらによって作製された組成物

## (57) 【要約】

吸着剤が、飲料(例えば、ビール)から特定の望ましくない成分を除去し、低い飲料可溶性鉄(BSI)含有量を有する。これらの望ましくない成分は、寒冷混濁を引き起こす混入物を含む。この吸着剤は、2つの成分、シリカ成分およびポリホスフェート金属イオン封鎖剤成分(例えば、トリポリリン酸ナトリウム(STPP))を含む。この吸着剤を使用するためのプロセスは、最初に、飲料を吸着剤と接触させて、望ましくない成分の少なくとも一部を吸着させ、次いで、この飲料から吸着剤を分離する工程を包含する。この吸着剤は、以下により形成され得る。第1の方法は、ゲル化工程の前にまたはその間に、ポリホスフェート金属イオン封鎖剤を反応物(例えば、ケイ酸ナトリウム溶液またはケイ酸カリウム溶液)に添加する工程を包含する。第2の方法は、ヒドロゲルが形成された後に、ポリホスフェート金属イオン封鎖剤を水洗浄液に添加する工程を包含する。



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

低い飲料可溶性鉄含有量を有するシリカゲル吸着剤を作製するための方法であって、該方法が、以下の工程：

ポリホスフェート金属イオン封鎖剤を、該シリカゲルの反応物および該シリカゲルの前駆体を含む洗浄溶液のうちの少なくとも1つと接触させる工程；および  
該シリカゲル吸着剤を該前駆体から形成する工程、  
を包含する、方法。

**【請求項 2】**

請求項1に記載の方法であって、ここで：

前記反応物がケイ酸ナトリウムまたはケイ酸カリウムを含み；そして  
前記接触させる工程が、前記ポリホスフェート金属イオン封鎖剤を前記ケイ酸ナトリウムまたはケイ酸カリウムと接触させ、そして該ポリホスフェート金属イオン封鎖剤および該ケイ酸ナトリウムまたはケイ酸カリウムの溶液を形成して混合物を形成する工程からなる  
、  
方法。

**【請求項 3】**

酸を前記混合物に添加して、ヒドロゾルを形成する工程をさらに包含する、請求項2に記載の方法。

**【請求項 4】**

請求項2に記載の方法であって、ここで、前記ポリホスフェート金属イオン封鎖剤が、トリポリリン酸ナトリウムである、方法。

**【請求項 5】**

請求項1に記載の方法であって、ここで：

前記接触させる工程が、前記ポリホスフェート金属イオン封鎖剤を、前記前駆体を含む洗浄溶液と接触させる工程からなり、そして  
前記前駆体が、酸とケイ酸ナトリウムまたはケイ酸カリウムとを混合することによって形成されるヒドロゲルを含む、  
方法。

**【請求項 6】**

請求項5に記載の方法であって、ここで、前記ポリホスフェート金属イオン封鎖剤が、トリポリリン酸ナトリウムである、方法。

**【請求項 7】**

請求項1に記載の方法であって、ここで、前記接触させる工程が、前記ポリホスフェート金属イオン封鎖剤を、前記反応物および前記前駆体を含む洗浄溶液と接触させる工程を包含する、方法。

**【請求項 8】**

低い飲料可溶性鉄含有量を有するシリカゲル吸着剤を作製するための方法であって、該方法が、以下の工程：

ポリホスフェート金属イオン封鎖剤を、ケイ酸ナトリウムまたはケイ酸カリウムと混合して、混合物を形成する工程；

酸を該混合物に添加して、ポリホスフェート成分を有するシリカヒドロゾルを形成し、そして該ヒドロゾルをヒドロゲルに硬化させる工程；

該ヒドロゲルを酸性水を用いて洗浄する工程；および

該洗浄されたヒドロゲルを粉碎して、シリカゲル吸着剤を形成する工程、  
を包含する、方法。

**【請求項 9】**

請求項8に記載の方法であって、ここで、前記酸が、鉛酸である、方法。

**【請求項 10】**

請求項8に記載の方法であって、ここで、前記ポリホスフェート金属イオン封鎖剤が、ト

10

20

30

40

50

リポリリン酸ナトリウムである、方法。

【請求項 1 1】

請求項 1 0 に記載の方法であって、ここで：

前記ケイ酸ナトリウムまたはケイ酸カリウムが、一定の鉄含有量を有し；

前記トリポリリン酸ナトリウムが、0.5 : 1 と 50 : 1 の間のトリポリリン酸ナトリウム：鉄のモル比を達成するための量で、該ケイ酸ナトリウムまたはケイ酸カリウムに添加され；

前記酸が、該ナトリウムまたはカリウムを十分に中和するための酸の化学量論的に必要な量よりも、5 モル% と 30 モル%との間の多い量で、前記混合物に添加され；そして

前記酸性水が、2.5 と 4.0 との間の pH を有する、

10

方法。

【請求項 1 2】

請求項 1 0 に記載の方法であって、ここで：

前記ケイ酸ナトリウムまたはケイ酸カリウムが、一定の鉄含有量を有し；

前記トリポリリン酸ナトリウムが、5 : 1 と 10 : 1 の間のトリポリリン酸ナトリウム：鉄のモル比を達成するための量で、該ケイ酸ナトリウムまたはケイ酸カリウムに添加され；

前記酸が、該ナトリウムまたはカリウムを十分に中和するための酸の化学量論的に必要な量よりも、15 モル% と 25 モル%との間の多い量で、前記混合物に添加され；そして

前記酸性水が、3.2 と 3.4 との間の pH を有する、

20

方法。

【請求項 1 3】

低い飲料可溶性鉄含有量を有するシリカゲル吸着剤を作製するための方法であって、該方法が、以下の工程：

ケイ酸ナトリウムまたはケイ酸カリウムを酸と混合させてヒドロゾルを形成し、そして該ヒドロゾルをヒドロゲルに硬化させる工程；

該ヒドロゲルを、水およびポリホスフェート金属イオン封鎖剤の酸性化混合物を用いて洗浄する工程；および

該洗浄されたヒドロゲルを粉碎して、該シリカゲル吸着剤を形成する工程、  
を包含する、方法。

30

【請求項 1 4】

請求項 1 3 に記載の方法であって、ここで、前記酸が、鉛酸である、方法。

【請求項 1 5】

請求項 1 3 に記載の方法であって、ここで、前記ポリホスフェート金属イオン封鎖剤が、トリポリリン酸ナトリウムである、方法。

【請求項 1 6】

請求項 1 5 に記載の方法であって、ここで：

前記ケイ酸ナトリウムまたはケイ酸カリウムが、一定の鉄含有量を有し；

前記トリポリリン酸ナトリウムが、ケイ酸ナトリウムに基づいて、0.01 重量% と 1 重量%との間のトリポリリン酸ナトリウムの濃度を達成するための量で、前記酸性化混合物に添加され；

前記酸が、該ナトリウムまたはカリウムを十分に中和するための酸の化学量論的に必要な量よりも、5 モル% と 30 モル%との間の多い量で、該混合物に添加され；そして  
該酸性水が、2.5 と 4.0 との間の pH を有する、

方法。

【請求項 1 7】

請求項 1 5 に記載の方法であって、ここで：

前記ケイ酸ナトリウムまたはケイ酸カリウムが、一定の鉄含有量を有し；

前記トリポリリン酸ナトリウムが、ケイ酸ナトリウムに基づいて、0.05 重量% と 0.5 重量%との間のトリポリリン酸ナトリウムの濃度を達成するための量で、前記酸性化混

50

合物に添加され；

前記酸が、該ナトリウムまたはカリウムを十分に中和するための酸の化学量論的に必要な量よりも、15モル%と25モル%との間の多い量で、該混合物に添加され；そして該酸性水が、3.3と3.5との間のpHを有する、

方法。

**【請求項18】**

寒冷混濁を減少させるために飲料から成分を除去する際に使用するための組成物であって、該組成物が、シリカ成分およびポリホスフェート金属イオン封鎖剤成分を含む吸着剤を含む、組成物。

**【請求項19】**

請求項18に記載の組成物であって、ここで：

前記シリカ成分が、シリカゲルであり；そして

前記ポリホスフェート金属イオン封鎖剤成分が、トリポリリン酸ナトリウムである、組成物。

**【請求項20】**

寒冷混濁を減少させるために飲料から成分を除去するための方法であって、該方法が、以下の工程：

飲料を、シリカ成分およびポリホスフェート金属イオン封鎖剤成分を含む吸着剤と接触させて、該吸着剤上に該成分の少なくとも一部を吸着させ、それによって、成分の減少した飲料を残す、工程；および

該成分の減少した飲料から該吸着剤を分離する工程、  
を包含する、方法。

**【請求項21】**

請求項20に記載の方法であって、ここで：

前記シリカ成分が、シリカゲルであり；そして

前記ポリホスフェート金属イオン封鎖剤成分が、トリポリリン酸ナトリウムである、方法。

**【請求項22】**

請求項21に記載の方法であって、ここで、前記吸着剤が、約100ppm～約1,000ppmの濃度を達成するための量で、該飲料に添加される、方法。

**【請求項23】**

請求項21に記載の方法であって、ここで、前記吸着剤が、約400ppm～約800ppmの濃度を達成するための量で、該飲料に添加される、方法。

**【請求項24】**

請求項21に記載の方法であって、ここで、前記分離する工程が、前記成分の減少した飲料から前記吸着剤を濾過する工程を包含する、方法。

**【請求項25】**

請求項1に記載の方法によって形成された、シリカゲル吸着剤。

**【請求項26】**

請求項8に記載の方法によって形成された、シリカゲル吸着剤。

**【請求項27】**

請求項13に記載の方法によって形成された、シリカゲル吸着剤。

**【発明の詳細な説明】**

**【技術分野】**

**【0001】**

(発明の背景)

本発明は、飲料(例えば、ビール)中において低い飲料可溶性鉄含有量を有する吸着剤に関する。

**【背景技術】**

**【0002】**

10

20

30

40

50

### (発明の背景)

シリカゲルは、特定の飲料から特定の望ましくない成分を、代表的には吸着によって除去するために使用されている。例えば、シリカゲルは、一般的に、混濁の形成の原因となる低分子量タンパク質（例えば、40,000ドロトン未満）を吸着することによって、ビールを安定化するために醸造プロセスにおいて使用されている。市販のシリカゲルは、シリケート溶液および鉛酸から製造され、そして少量の金属（例えば、鉄）（これは、飲料中に部分的に可溶性であり、そしてそれらに混入する）を含む。飲料中に可溶性であるシリカゲルの鉄含有量の部分は、「飲料可溶性鉄」（しばしば、「BSI」と略される）として公知である。吸着剤のBSIが容易に同定され得るが、BSIは、とりわけ、異なる飲料、pH、および温度とともに変化する。このように溶解された金属は、飲料のコロイド状構成物を不安定化し得、より低い品質を導く。例えば、高度に溶解した鉄のレベルは、ビールの味および貯蔵寿命に悪影響を与える。

### 【0003】

ビールを安定化し、そしてより詳細には、寒冷混濁および金属混入を防ぐようにビールを処理するための努力がなされている。例えば、Bradleyに対する米国特許第4,134,857号は、色コントロールのためのクエン酸の助けを借りて、タンニン酸または没食子酸あるいはこれらの混合物の水溶液を用いて濾過助剤（例えば、ケイ藻岩）を洗浄することによって、BSIを減少することを開示する。

### 【0004】

飲料における高い鉄のレベルの存在は、飲料の味および長期安定性（「貯蔵寿命」）に対して有害であり得る。従って、低いBSIを有する対費用効果の高い吸着剤を得ることが有利である。

### 【発明の開示】

#### 【課題を解決するための手段】

### 【0005】

#### （発明の要旨）

その目的を考慮して、本発明は、寒冷混濁を減少させるために、飲料から特定の成分を除去する際に使用するための、低い飲料可溶性鉄（BSI）含有量を有する吸着剤を提供する。吸着剤は、吸着剤の製造の間、ポリホスフェート金属イオン封鎖剤を導入することによって作製される。特に、このプロセスは、ポリホスフェート金属イオン封鎖剤（例えば、トリポリリン酸ナトリウム）を、シリカゲルの反応物またはシリカゲルの前駆体を含む水溶液、あるいはその両方と接触させる工程を包含する。反応物は、シリカヒドロゲルを作製するために、鉛酸とともに使用される、ケイ酸ナトリウム溶液またはケイ酸カリウム溶液であり得る。前駆体は、ケイ酸ナトリウム溶液またはケイ酸カリウム溶液を鉛酸と混合することによって形成されるシリカヒドロゲルであり得る。前駆体から吸着剤が形成される。従って、本発明の組成物は、シリカ成分およびポリホスフェート金属イオン封鎖剤成分を含む吸着剤である。

### 【0006】

本発明はまた、飲料から特定の混入物を減少させるための吸着剤を使用するプロセスを提供する。本発明のプロセスおよび組成物は、例えば、ビールにおける寒冷混濁を形成する傾向がある混入物の除去を可能にする。このプロセスは、飲料と本発明の吸着剤を接触させて、その成分の少なくとも一部を吸着し、次いで、吸着剤を飲料から、例えば、濾過によって分離する工程を包含する。

### 【0007】

上記一般的記載および以下の詳細な記載は、本発明の例示であり、制限ではないことが理解される。

### 【0008】

本発明は、添付の図面とともに読んだ場合、以下の詳細な説明から最も良く理解される。

### 【0009】

#### （発明の詳細な説明）

本発明は、吸着剤から飲料への鉄の漏出を最小にしながら、飲料中における混入物を除去し、そして寒冷混濁を防ぐためのプロセスおよび組成物に関する。本明細書中で使用される場合、用語「飲料」は、飲料中に残った場合、冷却の際に、混濁を形成する傾向があるが、本発明によって吸着され得る特定のタンパク質を含む、全ての飲料を包含することを意図する。このような飲料としては、多くの植物ベースの飲料または麦芽ベースの飲料（例えば、ビール、エール、およびワイン、ならびにフルーツジュース）が挙げられる。本発明は、ビール（ラガー、ピルスナー、ミュンヘンビールおよびエール、ポーター、ならびにスタウトを含む）に特に適用可能である。

## 【0010】

本明細書中で使用される場合、「飲料から成分を除去する」などの場合、用語「除去する」とは、寒冷混濁を引き起こす選択された成分（例えば、タンパク質）の少なくともある割合を除去するが、これらの成分のいずれかの100%を必ずしも完全に除去しないことを意味する。しかし、いくつかの場合において、成分は、公知の量的分析手順によって検出され得ない程度まで除去され得る。

10

## 【0011】

以下に記載されるように、本発明は、本発明のシリカゲル吸着剤を作製する間に、ポリホスフェート金属イオン封鎖剤を利用する。ポリホスフェート金属イオン封鎖剤は、アニオン $P_nO_{3n+1}$ を含む化合物であり、カチオン（この場合、最も注目すべきは、第二鉄カチオンまたは第一鉄カチオン）を封鎖（sequestering）し得る。ポリホスフェート金属イオン封鎖剤は、その形成において、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を含み得る。トリポリリン酸ナトリウム、 $Na_5P_3O_{10}$ が、本発明の目的に適することが見出された。

20

## 【0012】

本発明の吸着剤を作製する方法は、図1および2と関連して考察される。一般的に、これらの方針は、最初に、ポリホスフェート金属イオン封鎖剤を、シリカゲルの反応物またはシリカゲルを含む洗浄溶液（または両者の組み合わせ）と接触させる工程、次いで、前駆体からシリカゲル吸着剤を形成する工程を包含する。シリカゲルの反応物は、開始物質を含み得、この開始物質は、別の開始物質と化学反応を受けて、シリカゲルの前駆体を形成する。反応物は、ケイ酸ナトリウム溶液またはケイ酸カリウム溶液を含み、これは、特定の条件下で酸と組み合わせ、そしてジェットノズルに強制的に通した場合に、ヒドロゲルを形成する。前駆体は、最終のシリカゲルと実施的に同じ化学組成を有するが、いくらかの物理的变化（例えば、多孔度特性の変化、水分含有量の変化、またはその孔内の別の化学物質の物理的保持率の変化）を受け得る物質である。形成は、従来の手段によってなされ、以下に考察されるように、任意の熱水処理（以下の実施例においてはなされないが）、洗浄、ミリング、および乾燥によってなされる。

30

## 【0013】

図1に示される実施形態において、ポリホスフェート金属イオン封鎖剤（例えば、トリポリリン酸ナトリウム（STPP））は、ケイ酸ナトリウムまたはケイ酸カリウムと混合されて、混合物を形成する。金属イオン封鎖剤供給源104は、水中に溶かされたSTPPの溶液を提供し得る。この溶液を、シリケート供給源102から提供されるケイ酸カリウムまたはケイ酸ナトリウムのいずれかと組み合わせて、ミキサー106において、STPPをドープしたシリケート混合物を形成する。STPPをドープしたシリケート混合物は、適切な混合を達成するのに十分な時間（例えば、2~6時間）混合されるが、これは、他の因子に依存して変化し得る。添加されるポリホスフェート金属イオン封鎖剤の量は、シリケートの鉄含有量（これは、従来の定量的分析技術によって決定され得る）に依存する。トリポリリン酸ナトリウムは、約0.5:1と50:1の間、好ましくは、約5:1と10:1との間の、トリポリリン酸ナトリウム：鉄のモル比を達成する量で、ケイ酸ナトリウム溶液またはケイ酸カリウム溶液に添加され得る。

40

## 【0014】

次いで、STPPをドープしたシリケート混合物を、酸（例えば、無機酸）で中和するこ

50

とによって、シリカゲルが形成される。以下の実施例では、硫酸を使用する。シリケート溶液へのS T P P の添加以外に、S T P P 成分を含有するシリカゲル吸着剤の生成は、従来のシリカゲル吸着剤を作製するための任意の公知の様式でもたらされ得る。例えば、酸供給源100を使用して、酸を供給し、この酸が、S T P P をドープしたシリケート混合物と合わされて、ヒドロゾルを形成する。詳細には、シリカヒドロゾルは、酸の水溶液およびケイ酸ナトリウムまたはケイ酸カリウムの水溶液を迅速に混合することによって形成される。ヒドロゾルが、約5～30重量%のSiO<sub>2</sub>、好ましくは、10～20重量%のSiO<sub>2</sub>を含むように、反応物の濃度および流速または割合を調整することが、本発明において有利であることが見出された。また、このシリケート溶液中に存在するアルカリ金属の全てを完全に中和すること、および好ましくは、ナトリウムまたはカリウムを完全に中和するための酸の化学量論的に必要とされる量よりも5モルパーセント～30モルパーセント（好ましくは、15～25モルパーセント）過剰に酸を提供することが好ましいことも、見出された。従って、好ましくは、このシリカヒドロゾル中には未反応のNa<sub>2</sub>OもK<sub>2</sub>Oも全く存在しないかまたは実質的に存在しない。

10

20

30

## 【0015】

図1に示されるように、ポリホスフェート成分を有するヒドロゾルは、ノズル108に通される。このノズルから、ヒドロゾルが、移動ベルト109上に乗せられ、そして全て公知の様式で、ヒドロゲルを形成するように固化させる。ヒドロゲルは、このヒドロゲルがさらなる処理のために安定となるように十分な期間、このベルト上で寝かされる。1つの実施形態において、ヒドロゾルは、約18%のSiO<sub>2</sub>を含み、約1未満のpHを有し、そして約数分でゲル化する。このようなヒドロゾルは、ベルト109上でビーズを形成する。

20

30

## 【0016】

次いで、ヒドロゲルは、酸性化された水を含む洗浄器112中で洗浄され、ヒドロゲルから塩を除去する。当該分野で周知のように、排出物中の塩濃度が、受容可能なレベル以下、好ましくは、0または0付近になるまで、複数回の洗浄が行われ得る。洗浄は、バッチプロセス、並流または向流として、行い得る。例えば、硫酸を使用して水を酸性化することが望ましいことが、見出された。洗浄水のpHは、2.5～4.0、好ましくは、3.2～3.4であり得る。

30

## 【0017】

次いで、洗浄されたヒドロゲルは、ライン114を通じてミリングユニット116へ送られ、ここで、このヒドロゲルが、粉碎される。ミリングは、平均粒径が、約10～約40ミクロンになるまで継続され得るが、特定のサイズは、最終用途の要件および飲料精製プロセスにおける他の条件に依存する。一般に、粒子は、粉末の形態であるが、濾過が困難になるほど小さく粉碎されるべきではない。次いで、吸着剤が、パッケージングユニット120においてパッケージングされる。図1に示される実施形態に従って形成された吸着剤は、減少されたBSIを有する。

40

## 【0018】

図2に示される実施形態において、ポリホスフェート金属イオン封鎖剤は、シリケート溶液ではなく、酸性化された洗浄水と混合され、このプロセシングにおける他の全ては、ほぼ同じである。詳細には、シリケート供給源200からの反応物（例えば、ケイ酸ナトリウムまたはケイ酸カリウム）が、酸供給源202からの酸と混合される。この混合物は、ノズル203に通され、ヒドロゾルを形成し、このヒドロゾルが、全て公知の様式で、代表的には、ベルトまたは容器205上で、ヒドロゲル204に固化する。次いで、ヒドロゲルは、上記のように、寝かされ、そして洗浄器208に送られる。全ての相対濃度は、約15～20%のSiO<sub>2</sub>がヒドロゾル中に存在するように、反応物の流速が調整されることを除いて、図1に示される実施形態と同じである。

40

## 【0019】

酸性化された洗浄水を含む代わりに、洗浄器208は、水とユニット206からのポリホスフェート金属イオン封鎖剤との酸性化された混合物を含む。ポリホスフェート化合物は

50

、S T P P であり得る。トリポリリン酸ナトリウムは、B S I の量を受容可能なレベルに減少するのに十分な濃度を達成するような量で、この酸性化された混合物に添加され得る。ポリホスフェート金属イオン封鎖剤の特定の濃度は、とりわけ、洗浄水 2 0 8 (シリカゲル上および酸性化された水中の両方を含む) 中の鉄量に依存する。本発明の 1 つの実施形態において、この濃度は、ケイ酸ナトリウムに基づいて、0 . 0 1 重量 % ~ 1 重量 % のトリポリリン酸ナトリウムであり、好ましくは、0 . 0 5 重量 % ~ 0 . 5 重量 % である。代替的な実施形態において、そして以下の実施例で使用されるように、添加される S T P P の量は、最初のヒドロゲル中の鉄のモル量を決定することによって達成され得る。この場合、S T P P のモル量 (すなわち、洗浄工程中に使用される S T P P の総量) を、鉄のモル量に対して、5 : 1 ~ 2 0 : 1 の範囲に調整する。従って、多くの洗浄水を使用するほど、S T P P 濃度が低くなる。10

#### 【 0 0 2 0 】

酸性化された混合物は、S T P P を水に最初に溶解し (任意の場合において、S T P P レベルは、1 0 ~ 8 0 0 p p m であり、好ましくは、約 1 0 0 ~ 4 0 0 p p m である (しかし、この濃度は、ヒドロゲル中のシリケートまたは鉄のいずれかに基づいて、上記のように変更され得る)) 、次いで、溶液の pH を、硫酸を使用して、2 . 5 ~ 4 . 0 、好ましくは、3 . 3 ~ 3 . 5 に調整することによって調製され得る。シリカゲルは、ヒドロゲル 2 0 4 を金属イオン封鎖剤混合物で洗浄することによって形成される。

#### 【 0 0 2 1 】

上記のように、次いで、洗浄されたヒドロゲルは、ミリングユニット 2 1 0 に入り、そして最終的に、パッケージングユニット 2 1 4 に入る。図 2 に示される実施形態は、吸着剤の総鉄含量および飲料可溶性鉄含量の両方の減少に関して、最良の結果を達成するようである。図 1 および 2 に示される実施形態の特徴を組み合わせた吸着剤もまた、作製され得る。言い換えると、S T P P をドープしたシリケート溶液を使用して、ヒドロゲルを形成し得、このヒドロゲルを、S T P P をドープした水で洗浄し得る。20

#### 【 0 0 2 2 】

広範な多孔度特性を有するシリカゲルが、本発明に使用されると考えられる。より詳細には、孔の容積、孔の直径、表面積、または粒子サイズの特定の範囲は、本発明の目的に重要ではないと考えられる。にもかかわらず、約 1 . 5 ~ 2 . 5 c c / g の孔容積；約 7 5 ~ 1 2 5 の平均孔直径；約 7 5 0 ~ 8 5 0 m<sup>2</sup> / g の表面積；および約 6 0 ~ 7 0 % の H<sub>2</sub>O の水分含量を有するシリカゲルが、適切であることが見出されている。本発明はまた、キセロゲルに適応可能であり、キセロゲルは、S T P P をドープした水で洗浄した後に、熱水処理 (以下に記載される) を受けて、表面積を減少させる。このようなキセロゲルは、約 1 . 0 ~ 1 . 4 c c / g の孔容積；約 7 5 ~ 1 2 5 の平均孔直径；および約 2 5 0 ~ 4 5 0 m<sup>2</sup> / g の表面積を有し得る。30

#### 【 0 0 2 3 】

このようなシリカゲルを達成することは、当該分野で周知である。例えば、アルカリ pH にて高温にシリカゲルを曝すことによって、ゲル構造の再構成が誘導され；表面積が減少され、そして最終生成物の平均孔直径が増加される。このプロセスは、「熱水処理」として当該分野で公知である。酸固化性ゲルは、これを行うためにアルカリまたは中性の pH に調整される必要がある。乾燥状態もまた、多孔度に影響し；迅速な乾燥は、より高い孔容積を生じる傾向がある。ヒドロゾルのシリカ含量もまた、多孔度に影響する。これらの効果の全ては、当業者に周知であり、そして多くの刊行物および特許に記載される。40

#### 【 0 0 2 4 】

この吸着剤は、飲料から成分を除去するためのプロセスにおいて使用され、比較的低い B S I を有しながら、寒冷混濁 (c h i l l h a z e) を減少する。この文脈で使用される場合、用語「低い B S I 」とは、ポリホスフェート金属イオン封鎖剤への曝露がないことを除いて同一のプロセスによって作製される吸着剤の B S I と比較したものである。詳細には、以下の実施例において示されるように、本発明の吸着剤は、比較吸着剤の B S I の 5 0 % 未満、そして好ましくは、比較吸着剤の 2 5 % 未満、最も好ましくは、1 0 % 未50

満の B S I を有し得る。混入物を除去するためのプロセスは、従来の様式（好ましくは、吸着を容易にする様式）で、本発明の吸着剤を飲料と単純に接触させることによって達成される。この吸着工程は、任意の従来のバッチプロセスまたは連続プロセスであり得る。いずれの場合においても、攪拌または他の混合工程が、吸着剤の吸着効率を増強する。

#### 【 0 0 2 5 】

吸着は、飲料が液体である、任意の都合よい温度で行われ得る。代表的には、飲料の温度は、約 29 ° F ~ 40 ° F である。飲料と吸着剤は、処理される飲料中の所望の成分減少率を達成するのに十分な時間、上記のように接触される。特定の接触時間は、選択されるプロセス（すなわち、バッチまたは連続的）について；処理される飲料の型および条件に伴い；飲料中の成分濃度に伴い；そして使用される特定の吸着剤に伴い、幾分変化する。  
接觸時間が予め設定されている場合、吸着剤の粒径は、種々の処理条件を満たすように、公知の様式で変更され得る。さらに、飲料と接觸される吸着剤の相対量もまた、除去される成分の量に影響する。ビールに添加される吸着剤の量は、ppm (1,000,000 g のビール当たりの吸着剤のグラム数) で測定される。吸着剤の使用範囲は、約 100 ppm ~ 約 1,000 ppm、そして好ましくは、約 400 ppm ~ 約 800 ppm であり得る。

#### 【 0 0 2 6 】

ビールの精製中、他の添加剤が、成分を吸着するため、および他の機能を果すために、時折使用される。本発明の吸着剤は、産業上の他の公知の添加剤の存在下で、本発明の機能を果す。例えば、気泡安定剤、酸化防止剤、パーライト、およびケイ藻土が、しばしば、濾過前のビールに添加される。例えば、ケイ藻土は、濾過補助剤として使用されるが、しばしば、望ましくないことに、ビールへ鉄を付与する。

#### 【 0 0 2 7 】

使用される本発明の特定の吸着剤にかかわらず、吸着剤（単数または複数）は、吸着後、任意の公知の様式で、この成分が減少された飲料から分離される。例えば、濾過デバイスを使用して、成分が減少された飲料から吸着剤を分離し得る。分離は、1以上の濾過段階によってもたらされ得る。

#### 【 0 0 2 8 】

本発明の吸着剤は、シリカ成分およびポリホスフェート金属イオン封鎖剤成分を含む吸着剤である。ポリホスフェート金属イオン封鎖剤は、図 1 に示される実施形態において、シリカゲルに化学的に結合するが、図 2 で示される実施形態では、シリカゲルの孔に単に物理的に保持されるに過ぎないと考えられる。従って、前者の場合、シリカゲルおよびポリホスフェート金属イオン封鎖剤は、互いに幾分変化させ得；従って、最終生成物において、これらは、シリカゲル「成分」およびポリホスフェート金属イオン封鎖剤「成分」と呼ばれる。しかし、後者の実施形態において、これらの 2つの構成成分は、いかなる化学的相互作用も起こさないと考えられる。

#### 【 0 0 2 9 】

##### （実施例）

以下の実施例は、本発明の全体的な性質をより明確に実証するために含まれる。これらの実施例は、本発明の例示であり、本発明を限定するものではない。

#### 【 0 0 3 0 】

##### （実施例 1 ）

本発明の産物を調製するためのこのプロセスの 1 つの例において、STPP を、水に溶解し、そして室温で 5 時間、ケイ酸ナトリウムと混合させた。この STPP をドープしたシリケート混合物は、ケイ酸ナトリウムに基づいて、0.1 重量 % の STPP を含んだ。硫酸を使用して、この STPP をドープしたシリケート混合物を中和した。この酸溶液は、14.4 % の H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の濃度および約 72 ° F の温度を有した。このシリケート溶液は、3.25 の名目上の SiO<sub>2</sub> : Na<sub>2</sub>O 重量比、22 % の固体レベル、および約 72 ° F の温度を有した。このシリケートおよび酸の濃度および割合を、ヒドロゾルが、10 % SiO<sub>2</sub> を含み、そしてシリケート溶液中に存在するナトリウムを中和するのに必要と

10

20

30

40

50

されるよりも 20 % 多く酸が存在するように、調整した。ヒドロゾルを、122 ° F で容器中でゲル化した。ゲル化時間は、数時間であった。次いで、ゲルを、122 ° F で寝かし、そして酸性化した水（硫酸で酸性にした）で洗浄した。硫酸ナトリウムを除去するために使用した、この酸性化した水は、pH 3.3 を有した。これは、表 1 に示されるサンプル 1 である。

#### 【0031】

比較のために、コントロール 1 を、STPP を添加しなかったことを除いて、サンプル 1 と同じプロセスを使用して作製した。

#### 【0032】

ゲル中の鉄レベルは、総鉄量 (Fe) を表す。総鉄量および飲料可溶性鉄 (BSI) の両方を、原子吸光 (AA) によって測定した。サンプル 1 は、83 ppm の総鉄含量および 2.4 ppm の BSI 含量を有し、一方、コントロール 1 は、27 ppm の総鉄含量および 7 ppm の BSI 含量を有した。

#### 【0033】

##### （実施例 2）

本発明のプロセスの別の例において、シリカゲルを、STPP のレベルを増加したこと除いて、実施例 1 と同じプロセスで作製した。実施例 2 における STPP は、ケイ酸ナトリウムに基づいて、0.15 重量 % であった。コントロール 2 もまた、STPP をコントロール中で使用しなかったことを除いて、サンプル 1 と同じプロセスを使用して、比較のために作製した。

#### 【0034】

サンプル 2 は、54 ppm の総鉄含量および 3.6 ppm の BSI 含量を有し、一方、コントロール 2 は、38 ppm の総鉄含量および 14.6 ppm の BSI 含量を有した。

#### 【0035】

##### （実施例 3）

本発明の吸着剤を生成するために使用される第 2 の実施形態の 1 つの例において、ケイ酸ナトリウムを硫酸で中和することによって、シリカゲルを作製した。この酸溶液は、41.8 % の H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の濃度および約 80 ° F の温度を有した。このシリケート溶液は、3.2 の名目上の SiO<sub>2</sub> : Na<sub>2</sub>O 重量比、31.4 % の固体レベル、および約 80 ° F の温度を有した。このシリケートおよび酸の濃度および割合を、ヒドロゾルが、18 % のシリカを含み、そしてシリケート溶液中に存在するナトリウムを中和するのに必要とされるよりも 20 % 多く酸が存在するように、調整した。STPP をドープした酸性水溶液を、最初に STPP を水に溶解し（水に基づいて、50 ppm の STPP レベルで）、次いで、硫酸を添加して溶液の pH を 3.4 に調整することによって、調製した。ゲルおよび洗浄水の割合を、使用される STPP の総量が、ケイ酸ナトリウムに基づいて、0.1 重量 % に等しくなるように調整した。これは、表 1 に示されるサンプル 3 である。

#### 【0036】

コントロール 3 を、pH 3.4 の酸性水で同じゲルを洗浄することによって作製した。コントロールにおいて、STPP を使用しなかった。サンプル 3 は、5 ppm の総鉄含量および 0.2 ppm の BSI 含量を有し、一方、コントロール 3 は、19 ppm の総鉄含量および 6.3 ppm の BSI 含量を有した。

#### 【0037】

##### （実施例 4）

吸着剤を生成するために使用されるプロセスの第 2 の実施形態の別の例において、実施例 3 の同じ未洗浄のシリカヒドロゲルを使用した。STPP をドープした酸性洗浄水溶液を、溶液の pH を 3.5 に調整し、次いで、この酸性水に STPP を溶解することによって（水に基づいて、200 ppm の STPP レベルで）、調製した。ゲルおよび洗浄水の割合を、使用される STPP の総量が、ケイ酸ナトリウムに基づいて、0.5 重量 % に等しくなるように調整した。これらの条件下で生成されたシリカゲルを、表 1 にサンプル 4 として示す。

10

20

30

40

50

**【 0 0 3 8 】**

コントロール4もまた、S T P Pを添加しなかったことを除いて、p H 3 . 5の同じ酸性水を使用して、同じ条件下で作製した。

**【 0 0 3 9 】**

サンプル4は、6 . 5 p p mの総鉄含量であり、B S I含量は、原子吸光(A A)で検出可能でなかった。コントロール4は、2 0 p p mの総鉄含量および5 p p mのB S I含量を有した。

**【 0 0 4 0 】**

これらの実施例の全ては、本発明の吸着剤を使用する場合、B S I含量における減少を示す。図2に示される実施形態を使用する実施例もまた、総鉄含量における減少を示した。 10

**【 0 0 4 1 】**

本明細書中で使用される場合、吸着剤のB S Iは、A merican S ociety o f B rew i n g C hemist M ethods , F ilter A id s - 4 およびB eer - 18 B(本明細書中に参考として援用される)からのN o . Q . 2 . 0 1 . 0 0 4 、改訂版(1994年4月26日)の手順に従って決定した。一般に、この手順は、炭酸を抜いたビール中に吸着剤のサンプルを、特定の時間、懸濁する工程、次いで、濾過によって分離する工程を包含する。このビール濾液を回収し、そして標準的な添加方法によって、原子吸光分析によって分析する。次いで、未処理のビールの鉄含量を、この処理したビールの鉄含量から差し引き、その差異に係数を掛け、そしてこの積が、ビール可溶性鉄(p p m)として報告される。 20

**【 0 0 4 2 】**

特定の実施形態および実施例に関連して本明細書中に例示および記載されたが、にも拘らず、本発明は、示される詳細に限定されることを意図されない。むしろ、種々の変更が、特許請求の範囲の等価の範囲内で、本発明の精神を逸脱することなく、詳細になされ得る。

**【 図面の簡単な説明 】****【 0 0 4 3 】**

【図1】図1は、本発明に従う吸着剤を作製するためのプロセスの第1の実施形態の概略図である。

【図2】図2は、本発明に従う吸着剤を作製するためのプロセスの第2の実施形態の概略図である。 30

【図1】

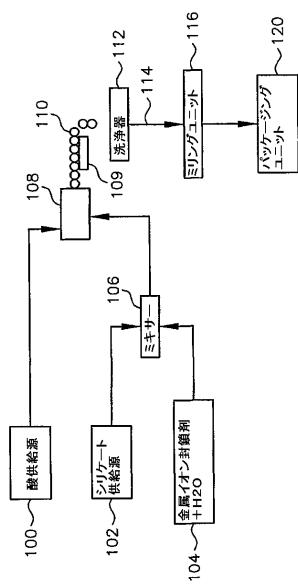


FIG. 1

【図2】

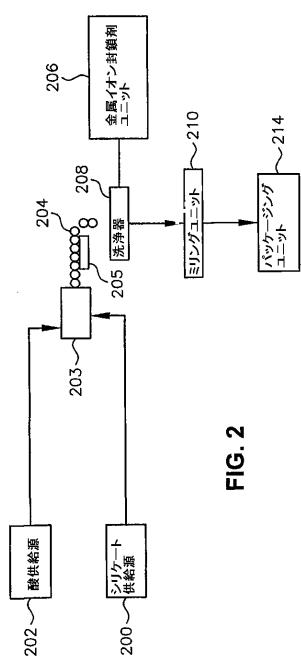


FIG. 2

## 【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
18 July 2002 (18.07.2002)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 02/055190 A2

(51) International Patent Classification: B01J 20/10 (81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CI, CN, CO, CR, CU, CZ, DL, DK, DM, DZ, EC, EI, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SL, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:  
09/760,353 12 January 2001 (12.01.2001) US

(71) Applicant: PQ HOLDING, INC. [US/US]; 103 Springer Building, 3411 Silverside Road, Wilmington, DE 19810 (US).

(72) Inventors: HU, Yatao; 47 Newport Drive, Wayne, PA 19087 (US); TRAN, Cuong; 1436 Easton Avenue, Bethlehem, PA 18018 (US).

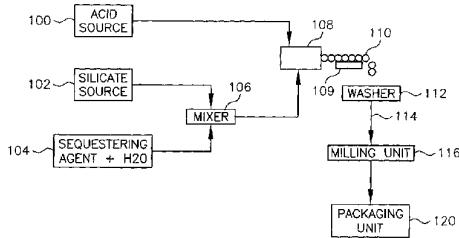
(74) Agents: LEWIS, Christopher, R. et al.; Rainier &amp; Prestia, 301 One Westlakes (Berwyn), P.O. Box 980, Valley Forge, PA 19482-0980 (US).

(54) Title: PROCESS FOR MAKING AND USING A LOW BEVERAGE SOLUBLE IRON CONTENT ADSORBENT AND COMPOSITION MADE THEREBY

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CL, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BJ, BJ, CH, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NU, SN, TD, TG) (US).

Published:  
without international search report and to be republished upon receipt of that report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette



WO 02/055190 A2

(57) Abstract: An adsorbent removes certain undesirable components from beverages, such as beer, and has a low beverage soluble iron (BSI) content. These undesirable components include contaminants which cause chill haze. The adsorbent includes two components, a silica component and a polyphosphate sequestering agent component, such as sodium tripolyphosphate (STPP). The process for using the adsorbent involves first contacting a beverage with an adsorbent to adsorb at least a portion of the undesirable components then separating the adsorbent from the beverage. The adsorbent may be formed by one of two methods or a combination of both. The first method involves adding the polyphosphate sequestering agent to a reactant, such as a sodium or potassium silicate solution, prior to or during the gelation stage. A second method involves adding the polyphosphate sequestering agent to the water wash after a hydrogel is formed. The BSI of the adsorbent is substantially reduced using the first method, but the total iron content of the adsorbent appears to increase. The second method decreases both the BSI and the total iron content of the silica gel.

WO 02/055190

PCT/US02/01005

- 1 -

PROCESS FOR MAKING AND USING A LOW BEVERAGE SOLUBLE IRON CONTENT  
ADSORBENT AND COMPOSITION MADE THEREBY

FIELD OF THE INVENTION

The present invention pertains to adsorbents having low beverage soluble iron  
5 content in beverages, such as beer.

BACKGROUND OF THE INVENTION

Silica gels have been used to remove certain undesirable components from a certain  
beverages, typically by adsorption. For example, silica gels have been used in brewing processes to  
stabilize beer by adsorbing lower molecular weight proteins (e.g., less than 40,000 daltons) that are  
10 generally responsible for haze formation. Commercial silica gels are manufactured from silicate  
solutions and mineral acids and contain small quantities of metals, such as iron, that are partially  
soluble in beverages and contaminate them. The portion of the iron content of the silica gel which  
is soluble in a beverage is known as "beverage soluble iron" (often abbreviated as "BSI").  
Although an adsorbent's BSI can be readily identified, the BSI varies with different beverages,  
15 pH's, and temperatures, among other factors. Such dissolved metals may destabilize colloidal  
constituents of beverages, inducing lower quality. For example, high dissolved iron levels  
adversely affect beer taste and shelf life.

Some efforts have been made to stabilize beer and more specifically to treat beer to  
prevent chill haze and metal contamination. For example, U.S. Patent 4,134,857 to Bradley  
20 discloses reducing the BSI by washing a filter aid such as diatomite with an aqueous solution of  
tannic or gallic acid or mixtures thereof, with the aid of citric acid for color control.

The presence of high iron levels in beverages can be deleterious to the taste and  
long-term stability ("shelf life") of the beverage. Accordingly, it would be advantageous to have a  
cost-effective adsorbent having a low BSI.

25 SUMMARY OF THE INVENTION

In view of its purposes, the present invention provides an adsorbent having a low  
beverage soluble iron (BSI) content for use in the removal of certain components from a beverage  
to reduce chill haze. The adsorbent is made by introducing a polyphosphate sequestering agent  
during the production of the adsorbent. In particular, the process involves contacting a  
30 polyphosphate sequestering agent, such as sodium tripolyphosphate, with a reactant of a silica gel

WO 02/055190

PCT/US02/01005

- 2 -

or a wash solution containing a precursor of the silica gel, or both. The reactant may be a sodium or potassium silicate solution used in conjunction with a mineral acid to make a silica hydrogel. The precursor may be a silica hydrogel formed by mixing a sodium or potassium silicate solution with a mineral acid. From the precursor, the adsorbent is formed. Thus, the composition of the 5 present invention is an adsorbent comprising a silica component and a polyphosphate sequestering agent component.

The present invention also provides for a process of using the adsorbent to reduce certain contaminants from beverages. The process and composition of the present invention allow for the removal of contaminants which tend to form chill haze in beer, for example. The process 10 involves contacting a beverage with an adsorbent of the present invention to adsorb at least a portion of the components then separating the adsorbent from the beverage, such as by filtering.

It is to be understood that both the foregoing general description and the following detailed description are exemplary, but not restrictive, of the invention.

#### BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWING

15 The invention is best understood from the following detailed description when read in connection with the accompanying drawing, in which:

FIG. 1 is a schematic view of a first embodiment of a process for making an adsorbent according to the present invention; and

20 FIG. 2 is a schematic view of a second embodiment of a process for making an adsorbent according to the present invention.

#### DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The present invention relates to a process and composition for removing 25 contaminants and preventing chill haze formation in beverages, while minimizing the leaching of iron from the adsorbent to the beverage. As used herein, the term "beverage" is intended to encompass all beverages which include certain proteins which, if left in the beverage, tend to form haze upon chilling but can be adsorbed by the present invention. Such beverages include a number of vegetable based or malt based beverages, such as beer, ale, and wine, and fruit juices. The present invention is particularly applicable to beer, including lager, Pilsner, Munich beers and ale, porter, and stout.

30 As used herein, the term "removing" as in "removing components from a beverage" implies removing at least some percentage of selected components, such as the proteins

WO 02/055190

PCT/US02/01005

- 3 -

which cause chill haze, but does not necessarily contemplate removing one hundred percent of any of these components. In some cases, however, a component may be removed to such an extent that it cannot be detected by known quantitative analysis procedures.

As described below, the present invention makes use of a polyphosphate sequestering agent while making the silica gel adsorbent of the present invention. A polyphosphate sequestering agent is a compound which includes the anion  $P_nO_{3n+1}$  and is capable of sequestering cations, most notably in this case the ferric or ferrous cation. The polyphosphate sequestering agent may include an alkali or alkaline earth metal in its formulation. It has been found that sodium tripolyphosphate,  $Na_5P_3O_{10}$ , is suitable for purposes of the present invention.

Methods of making the adsorbent of the present invention are discussed in connection with Figs. 1 and 2. In general, these methods involve first contacting a polyphosphate sequestering agent with a reactant of the silica gel or a wash solution containing a precursor of the silica gel (or a combination of both), then forming the silica gel adsorbent from the precursor. A reactant of the silica gel may include a starting material which undergoes a chemical reaction with another starting material to form a precursor of the silica gel. Reactants include sodium or potassium silicate solutions which, when combined with an acid and forced through a jet nozzle under certain conditions, form a hydrogel. A precursor is a material which has substantially the same chemical composition as the final silica gel, but may undergo some physical changes, such as changes in porosimetry properties, changes in moisture content, or a physical retention of another compound within its pores. Forming is done by conventional means and includes any hydrothermal treatment (although not done in the examples discussed below), washing, milling, and drying, as discussed below.

In the embodiment shown in Fig. 1, a polyphosphate sequestering agent, such as sodium tripolyphosphate (STPP), is mixed with sodium silicate or potassium silicate to form a mixture. The sequestering agent source 104 may provide a solution of STPP dissolved in water. This solution combines with either the potassium or sodium silicate provided from the silicate source 102 to form STPP-doped silicate mixture in a mixer 106. The STPP-doped silicate mixture is mixed for a sufficient period of time to achieve adequate mixing, such as between 2-6 hours, although this may vary dependent upon other factors. The amount of polyphosphate sequestering agent to be added depends on the iron content of the silicate, which can be determined by conventional quantitative analysis techniques. The sodium tripolyphosphate may be added to the sodium or potassium silicate solution in an amount to achieve a sodium tripolyphosphate:iron molar ratio of between about 0.5:1 and 50:1, preferably between about 5:1 and 10:1.

- 4 -

Next, the silica gel is formed by neutralizing the STPP-doped silicate mixture with an acid, such as a mineral acid. Sulfuric acid is used in the examples below. Other than the addition of the STPP to the silicate solution, the production of the silica gel adsorbent containing the STPP component can be effected in any known manner for making conventional silica gel adsorbents. For example, an acid source 100 may be used to supply an acid which is combined with the STPP-doped silicate mixture to form a hydrosol. In particular, silica hydrosols are formed by rapidly mixing aqueous solutions of an acid and sodium or potassium silicate. It has been found advantageous in this invention to adjust the concentrations and flow rates or proportions of the reactants so that the hydrosol contains between about 5-30% SiO<sub>2</sub> by weight, preferably between 10 to 20% SiO<sub>2</sub> by weight. It has also been found that it is preferable to fully neutralize all of the alkali metal present in the silicate solution and, preferably, to provide the acid in excess of between 5 molar percent and 30 molar percent (preferably 15-25 molar percent) greater than the stoichiometrically required amount of acid to fully neutralize the sodium or potassium. Thus, there is preferably no or substantially no unreacted Na<sub>2</sub>O or K<sub>2</sub>O in the silica hydrosol.

As shown in Fig. 1, the hydrosol having the polyphosphate component is forced through a nozzle 108. From the nozzle, the hydrosol falls onto a moving belt 109 and is allowed to set to form a hydrogel all in a known manner. The hydrogel is allowed to age on the belt, for a sufficient period of time for the hydrogel to become firm for further processing. In one embodiment, the hydrosol contains about 18% SiO<sub>2</sub>, has a pH below about 1, and gels in a matter of a few minutes. Such a hydrosol forms beads on the belt 109.

The hydrogel is then washed in the washer 112 with acidified water to remove salts from the hydrogel. Multiple washings may occur as is well-known in the art, until the salt concentration in the effluent is at or below an acceptable level, preferably at or close to zero. The washing may occur as a batch process, concurrent flow, or countercurrent flow. It has been found desirable to acidify the water, for example by using sulfuric acid. The pH of the wash water may be between 2.5 and 4.0, preferably between 3.2 and 3.4.

The washed hydrogel is then passed via line 114 to milling unit 116 where it is milled. Milling may continue until the average particle size is between about 10 to about 40 microns, although the particular size will depend on the needs of the end use and other conditions in the beverage purification process. In general, the particles should be in the form of a powder and should not be milled too small such that filtration becomes difficult. The adsorbent is then packaged in the packaging unit 120. The adsorbent formed according to the embodiment shown in Fig. 1 has a reduced BSI.

WO 02/055190

PCT/US02/01005

- 5 -

In the embodiment shown in Fig. 2, the polyphosphate sequestering agent is mixed with the acidified wash water as opposed to with the silicate solution, with everything else in the processing generally the same. In particular, a reactant such as sodium or potassium silicate from silicate source 200 is mixed with an acid from acid source 202. This mixture is forced through a nozzle 203 to form a hydrosol which sets into a hydrogel 204, all in a known way, typically on a belt or container 205. The hydrogel is then aged, as described above, and directed to a washer 208. All of the relative concentrations are the same as in the embodiment shown in Fig. 1, except that the flow rates of the reactants are adjusted such that about 15-20% SiO<sub>2</sub> is present in the hydrosol.

Instead of containing acidified wash water, washer 208 contains an acidified mixture of water and the polyphosphate sequestering agent from unit 206. The polyphosphate compound may be STPP. The sodium tripolyphosphate may be added to the acidified mixture in an amount to achieve a concentration sufficient to reduce the amount of BSI to an acceptable level. The particular concentration of the polyphosphate sequestering agent will depend on the amount of iron in wash water 208 (including both on the silica gel and in the acidified water), among other factors. In an embodiment of the invention, the concentration is between 0.01 and 1 weight percent sodium tripolyphosphate based on sodium silicate, preferably between 0.05 and 0.5 weight percent. In an alternative embodiment and as used in the examples below, the amount of STPP to be added may be accomplished by determining the moles of iron in the initial hydrogel. In this case, the moles of STPP (i.e., the total amount of STPP used during the washing step) is adjusted to the moles of iron to range from 5:1 to 20:1. Thus, with more wash water being used, the less concentrated it is with STPP.

The acidified mixture may be prepared by first dissolving STPP in water, with an STPP level of anywhere between 10 – 800 ppm, preferably between about 100-400 ppm (although this concentration may vary as mentioned above on the basis of either the silicate or the iron in the hydrogel), and then adjusting the pH of the solution to between 2.5 and 4.0, preferably 3.3 and 3.5, by using sulfuric acid. The silica gel is formed by washing the hydrogel 204 with the sequestering agent mixture.

As before, the washed hydrogel then enters the milling unit 210 and finally the packaging unit 214. The embodiment shown in Fig. 2 appears to achieve the best results with respect to the reduction of both the total iron content and the beverage soluble iron content of the adsorbent. An adsorbent combining the features of the embodiments shown in Figs 1 and 2 may also be made. In other words, an STPP-doped silicate solution may be used to form the hydrogel which may be washed with STPP-doped wash water.

WO 02/055190

PCT/US02/01005

- 6 -

It is believed that a silica gel having a wide range of porosimetry properties can be used with the present invention. More specifically, it is believed that no particular ranges of pore volume, pore diameter, surface area, or particle size are critical for purposes of the present invention. Nonetheless, a silica hydrogel having a pore volume of between about 1.5 to 2.5 cc/g; an average pore diameter of between about 75 and 125 Angstroms; a surface area of between about 750-850 m<sup>2</sup>/g; and a moisture content of about 60-70% H<sub>2</sub>O has been found to be suitable. The invention is also applicable to xerogels that have undergone hydrothermal treatment (described below) to reduce the surface area, after being washed with STPP-doped water. Such xerogels may have a pore volume of between about 1.0 to 1.4 cc/g; an average pore diameter of between about 75 and 125 Angstroms; and a surface area of between about 250-450 m<sup>2</sup>/g.

Achieving such silica gels is well-known in the art. For example, exposing the silica gel to elevated temperatures at alkaline pH leads to a rearrangement of the gel structure; surface area is reduced and the mean pore diameter of the final product is increased. This process is known in the art as "hydrothermal treatment." An acid-set gel needs to be adjusted to alkaline or neutral pH for this to occur. Drying conditions will also affect porosimetry properties; rapid drying tends to result in higher pore volumes. The silica content of the hydrosol also affects porosimetry. All of these effects are well-known to those skilled in the art and are described in many publications and patents.

The adsorbent is used in a process for removing components from a beverage to reduce chill haze, while having a relatively low BSI. As used in this context, the term "low BSI" is relative to the BSI of an adsorbent made by an identical process except for no exposure to a polyphosphate sequestering agent. In particular, as shown in the examples below, the adsorbent of the present invention may have a BSI less than 50% of the BSI of a comparative adsorbent, and preferably less than 25%, most preferably less than 10%, of a comparative adsorbent. The process for removing contaminants is accomplished by simply contacting the adsorbent of the present invention with the beverage, preferably in a manner which facilitates the adsorption, in a conventional manner. The adsorption step may be any convenient batch or continuous process. In any case, agitation or other mixing will enhance the adsorption efficiency of the adsorbent.

Adsorption may be conducted at any convenient temperature at which the beverage is a liquid. Typically, the beverage temperature is between about 29° and 40°F. The beverage and adsorbent are contacted as described above for a period of time sufficient to achieve the desired component percentage reduction in the treated beverage. The specific contact time will vary somewhat on the selected process, i.e., batch or continuous; with the type and condition of the

WO 02/055190

PCT/US02/01005

- 7 -

beverage to be treated; with the concentration of the components in the beverage; and with the particular adsorbent being used. In cases where the contact time is already set, the particle size of the adsorbent may be varied in a known way to meet the various process conditions. In addition, the relative quantity of adsorbent brought into contact with the beverage will also affect the amount 5 of components removed. The amount of adsorbent added to the beer is measured in parts per million (e.g., grams of adsorbent per 1,000,000 grams of beer). The adsorbent usage may be from about 100 ppm to about 1,000 ppm, and preferably from about 400 ppm to about 800 ppm.

During the refinement of beer, other additives are sometimes used to adsorb 10 components and to perform other functions. The adsorbent of the present invention achieves the functions of the present invention in the presence of other known additives in the industry. For example, foam stabilizers, anti-oxidants, perlite, and diatomaceous earth are often added to beer prior to filtering. Diatomaceous earth, for example, is used as a filter aid but often undesirably contributes iron to the beer.

Regardless of the particular adsorbent of the present invention used, the adsorbent 15 (or adsorbents) is separated from the component-depleted beverage in any known manner following adsorption. For example, a filtration device may be used to separate the adsorbent from the component-depleted beverage. The separation may be effected by one or more filtering stages.

The adsorbent of the present invention is an adsorbent comprising a silica 20 component and a polyphosphate sequestering agent component. It is believed that the polyphosphate sequestering agent chemically bonds to the silica gel in the embodiment shown in Fig. 1, while it is merely physically retained in the pores of the silica gel in the embodiment shown in Fig. 2. Thus, in the former case, the silica gel and polyphosphate sequestering agent might alter one another somewhat; thus, in the final product they are referred to as a silica gel "component" and a polyphosphate sequestering agent "component." In the latter embodiment, however, it is 25 believed that the two constituents do not undergo any chemical interaction.

#### EXAMPLES

The following examples are included to more clearly demonstrate the overall nature of the invention. These examples are exemplary, not restrictive, of the invention.

##### Example 1

30 In one example of this process to prepare the product of the present invention, the STPP was dissolved in water, and allowed to mix with sodium silicate for five hours at room

WO 02/055190

PCT/US02/01005

- 8 -

- temperature. This STPP-doped silicate mixture contained 0.1 wt.% of STPP on the basis of sodium silicate. Sulfuric acid was used to neutralize the STPP-doped silicate mixture. The acid solution had a concentration of 14.4% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and a temperature of about 72°F. The silicate solution had a nominal SiO<sub>2</sub>:Na<sub>2</sub>O weight ratio of 3.25, a solids level of 22%, and a temperature of about 72°F.
- 5 The concentrations and proportions of silicate and acid were adjusted so that the hydrosol contained 10% SiO<sub>2</sub> and so that there was 20% more acid than needed to neutralize the sodium present in the silicate solution. The hydrosol was allowed to gel in a container at 122°F. The gel time was a few hours. The gel was then aged at 122°F and washed with acidified water, rendered acidic by sulfuric acid. The acidified water, which was used to remove sodium sulfate, had a pH of 3.3. This is
- 10 Sample 1 as depicted in Table 1.

For comparison, a Control 1 was made using the same process as in Sample 1 except that the STPP was not added.

- The iron level in the gels represents the total iron (Fe). Both the total iron and the beverage soluble iron (BSI) were measured by atomic absorption (AA). Sample 1 had a total iron content of 83 ppm and BSI content of 2.4 ppm, while Control 1 had a total iron content of 27 ppm and a BSI content of 7 ppm.
- 15

#### Example 2

- In another example of the process of the present invention, a silica gel was made with the same process as in Example 1, except that the level of STPP was increased. The STPP in
- 20 Example 2 was 0.15 wt.% on the basis of sodium silicate. A Control 2 was also made for comparison, using the same process as in Sample 1 except that no STPP was used in the control.

Sample 2 had a total iron content of 54 ppm and a BSI content of 3.6 ppm, while Control 2 had a total iron content of 38 ppm and a BSI content of 14.6 ppm.

#### Example 3

- 25 In an example of the second embodiment used to produce the adsorbent of this invention, a silica gel was made by neutralizing sodium silicate with sulfuric acid. The acid solution had a concentration of 41.8% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and a temperature of about 80°F. The silicate solution had a nominal SiO<sub>2</sub>:Na<sub>2</sub>O weight ratio of 3.2, a solids level of 31.4%, and a temperature of about 80°F. The concentration and the proportions of silicate and acid were adjusted so that the hydrosol contained 18% silica and so that there were 20% more acid than needed to neutralize the sodium present in the silicate solution. An STPP-doped acid water solution was prepared by first
- 30

WO 02/055190

PCT/US02/01005

- 9 -

dissolving STPP in water, with an STPP level of 50 ppm on the basis of water, and then adjusting the pH of the solution to 3.4 by adding sulfuric acid. The proportions of gel and wash water were adjusted so that the total amount of STPP used was equivalent to 0.1 wt.% on the basis of sodium silicate. This is Sample 3 as represented on Table 1.

5 A Control 3 was made by washing the same gel with a pH of 3.4 acid water. No STPP was used in the Control. Sample 3 had a total iron content of 5 ppm and a BSI content of 0.2 ppm, while Control 3 had a total iron content of 19 ppm and a BSI content of 6.3 ppm.

#### Example 4

In another example of the second embodiment of the process used to produce the adsorbent, the same unwashed silica hydrogel of Example 3 was used. The STPP-doped acid water wash solution was prepared by first adjusting the pH of the solution to 3.5, and then dissolving STPP in the acid water, with an STPP level of 200 ppm on the basis of water. The proportions of gel and wash water were adjusted so that the total amount of STPP used was equivalent to 0.5 wt.% on the basis of sodium silicate. The silica gel produced under these conditions is designated as 15 Sample 4 on Table 1.

A Control 4 was also made under the same conditions using the same pH of the acid water of 3.5, except that no STPP was added.

Sample 4 had a total iron content of 6.5 ppm and the BSI content was undetectable by atomic adsorption (AA). Control 4 had a total iron content of 20 ppm and a BSI content of 5 20 ppm.

All of the examples show a reduction in BSI content when using an adsorbent of the present invention. The examples using the embodiment shown in Fig. 2 also showed a reduction in total iron content.

As used herein, an adsorbent's BSI was determined in accordance with procedure 25 No. Q.2.01.004, revision April 26, 1994, from the American Society of Brewing Chemist Methods, Filter Aids-4 and Beer-18B, incorporated herein by reference. In general, this procedure involves suspending a sample of the adsorbent in decarbonated beer for a specified time and then separating by filtration. The beer filtrate is collected and analyzed by atomic adsorption spectroscopy by the method of standard additions. Then, the iron content of the untreated beer is subtracted from the 30 iron content of the treated beer, with the difference being multiplied by a factor, and the product being reported as beer soluble iron expressed in ppm.

WO 02/055190

PCT/US02/01005

- 10 -

Although illustrated and described herein with reference to certain specific embodiments and examples, the present invention is nevertheless not intended to be limited to the details shown. Rather, various modifications may be made in the details within the scope and range of equivalents of the claims and without departing from the spirit of the invention.

WO 02/055190

PCT/US02/01005

- 11 -

## What is Claimed:

1. A process for making a silica gel adsorbent having a low beverage soluble iron content, said process comprising the steps of:
  3. contacting a polyphosphate sequestering agent with at least one of a reactant of said silica gel and a wash solution containing a precursor of said silica gel; and
  5. forming said silica gel adsorbent from said precursor.
1. 2. A process in accordance with claim 1, wherein:
  2. said reactant comprises sodium silicate or potassium silicate; and
  3. the contacting step consists of contacting said polyphosphate sequestering agent with said sodium silicate or potassium silicate and forming a solution of said polyphosphate sequestering agent and said sodium silicate or potassium silicate to form a mixture.
1. 3. A process in accordance with claim 2 further comprising adding an acid to  
2. said mixture to form a hydrosol.
1. 4. A process in accordance with claim 2, wherein said polyphosphate sequestering agent is sodium tripolyphosphate.
1. 5. A process in accordance with claim 1, wherein:
  2. the contacting step consists of contacting said polyphosphate sequestering agent with said wash solution containing said precursor; and
  4. said precursor comprises a hydrogel formed by mixing an acid with sodium silicate or potassium silicate.
1. 6. A process in accordance with claim 5, wherein said polyphosphate sequestering agent is sodium tripolyphosphate.
1. 7. A process in accordance with claim 1, wherein the contacting step comprises contacting said polyphosphate sequestering agent with said reactant and with said wash solution containing said precursor.
1. 8. A process for making a silica gel adsorbent having a low beverage soluble iron content, said process comprising the steps of:
  3. mixing a polyphosphate sequestering agent with sodium silicate or potassium silicate to form a mixture;

WO 02/055190

PCT/US02/01005

- 12 -

5 adding an acid to said mixture to form a silica hydrosol having a polyphosphate  
6 component and allowing said hydrosol to set into a hydrogel;

7 washing said hydrogel with acidified water; and

8 milling said washed hydrogel to form the silica gel adsorbent.

1 9. A process according to claim 8, wherein said acid is a mineral acid.

1 10. A process according to claim 8, wherein said polyphosphate sequestering  
2 agent is sodium tripolyphosphate.

1 11. A process according to claim 10, wherein:

2 the sodium silicate or potassium silicate has an iron content;

3 the sodium tripolyphosphate is added to said sodium silicate or potassium silicate  
4 in an amount to achieve a sodium tripolyphosphate:iron molar ratio of between 0.5:1 and 50:1;

5 the acid is added to said mixture in an amount of between 5 molar percent and 30  
6 molar percent greater than the stoichiometrically required amount of acid to fully neutralize the  
7 sodium or potassium; and

8 said acidified water has a pH of between 2.5 and 4.0.

1 12. A process according to claim 10, wherein:

2 the sodium silicate or potassium silicate has an iron content;

3 the sodium tripolyphosphate is added to said sodium silicate or potassium silicate  
4 in an amount to achieve a sodium tripolyphosphate:iron molar ratio of between 5:1 and 10:1;

5 the acid is added to said mixture in an amount of between 15 molar percent and 25  
6 molar percent greater than the stoichiometrically required amount of acid to fully neutralize the  
7 sodium or potassium; and

8 said acidified water has a pH of between 3.2 and 3.4.

1 13. A process for making a silica gel adsorbent having a low beverage soluble  
2 iron content, said process comprising the steps of:

3 mixing sodium or potassium silicate with an acid to form a hydrosol and allowing  
4 said hydrosol to set into a hydrogel;

WO 02/055190

PCT/US02/01005

- 13 -

- 5                   washing said hydrogel with an acidified mixture of water and a polyphosphate  
6                   sequestering agent; and  
7                   milling said washed hydrogel to form the silica gel adsorbent.
- 1                  14.       A process according to claim 13, wherein said acid is a mineral acid.
- 1                  15.       A process according to claim 13, wherein said polyphosphate sequestering  
2                   agent is sodium tripolyphosphate.
- 1                  16.       A process according to claim 15, wherein:  
2                   the sodium silicate or potassium silicate has an iron content;  
3                   the sodium tripolyphosphate is added to said acidified mixture in an amount to  
4                   achieve a concentration of between 0.01 and 1 weight percent sodium tripolyphosphate based on  
5                   sodium silicate;  
6                   the acid is added to said mixture in an amount of between 5 molar percent and 30  
7                   molar percent greater than the stoichiometrically required amount of acid to fully neutralize the  
8                   sodium or potassium; and  
9                   said acidified water has a pH of between 2.5 and 4.0.
- 1                  17.       A process according to claim 15, wherein:  
2                   the sodium silicate or potassium silicate has an iron content;  
3                   the sodium tripolyphosphate is added to said acidified mixture in an amount to  
4                   achieve a concentration of between 0.05 and 0.5 weight percent sodium tripolyphosphate based on  
5                   sodium silicate;  
6                   the acid is added to said mixture in an amount of between 15 molar percent and 25  
7                   molar percent greater than the stoichiometrically required amount of acid to fully neutralize the  
8                   sodium or potassium; and  
9                   said acidified water has a pH of between 3.3 and 3.5.
- 1                  18.       A composition for use in the removal of components from a beverage to  
2                   reduce chill haze, said composition comprising an adsorbent comprising a silica component and a  
3                   polyphosphate sequestering agent component.
- 1                  19.       A composition in accordance with claim 18, wherein:  
2                   said silica component is a silica gel; and

WO 02/055190

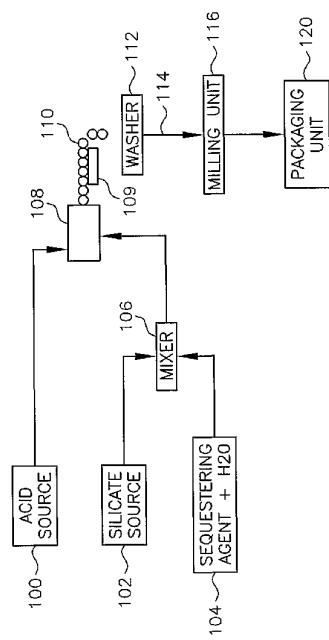
PCT/US02/01005

- 14 -

- 3                said polyphosphate sequestering agent component is sodium tripolyphosphate.
- 1                20.      A process for removing components from a beverage to reduce chill haze,
- 2        said process comprising the steps of:
- 3                contacting a beverage with an adsorbent comprising a silica component and a
- 4        polyphosphate sequestering agent component to adsorb at least a portion of said components onto
- 5        said adsorbent thereby leaving a component-depleted beverage; and
- 6                separating said adsorbent from said component-depleted beverage.
- 1                21.      A process in accordance with claim 20, wherein:
- 2        said silica component is a silica gel; and
- 3        said polyphosphate sequestering agent component is sodium tripolyphosphate.
- 1                22.      A process in accordance with claim 21, wherein said adsorbent is added to
- 2        said beverage in an amount to achieve a concentration of about 100 ppm to about 1,000 ppm.
- 1                23.      A process in accordance with claim 21, wherein said adsorbent is added to
- 2        said beverage in an amount to achieve a concentration of about 400 ppm to about 800 ppm.
- 1                24.      A process in accordance with claim 21, wherein the step of separating
- 2        comprises filtering said adsorbent from said component-depleted beverage.
- 1                25.      A silica gel adsorbent formed by the process of claim 1.
- 1                26.      A silica gel adsorbent formed by the process of claim 8.
- 1                27.      A silica gel adsorbent formed by the process of claim 13.

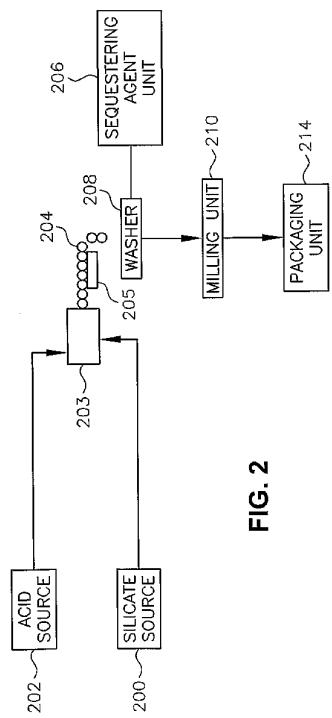
WO 02/055190

PCT/US02/01005

**1/2****FIG. 1**

WO 02/055190

PCT/US02/01005

**2/2****FIG. 2**

## 【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
18 July 2002 (18.07.2002)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 02/055190 A3(51) International Patent Classification:  
B01J 20/10, 20/30, C12H 1/04, C01B 33/152

(21) International Application Number: PCT/US02/01005

(22) International Filing Date: 14 January 2002 (14.01.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:  
09/760,353 12 January 2001 (12.01.2001) US

(71) Applicant: PQ HOLDING, INC. [US/US]; 103 Springer Building, 3411 Silverside Road, Wilmington, DE 19810 (US).

(72) Inventors: HU, Yatoo; 47 Newport Drive, Wayne, PA 19087 (US); TRAN, Cuong; 1436 Easton Avenue, Bethlehem, PA 18018 (US).

(74) Agents: LEWIS, Christopher, R. et al.; Ritter &amp; Prestia, 301 One Westlakes (Berwyn), P.O. Box 980, Valley Forge, PA 19482-0980 (US).

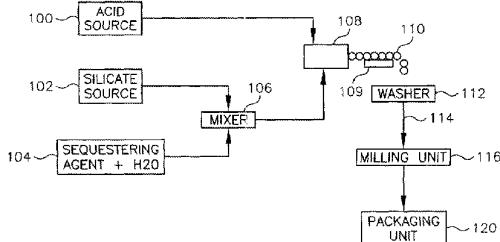
(54) Title: PROCESS FOR MAKING AND USING A LOW BEVERAGE SOLUBLE IRON CONTENT ADSORBENT AND COMPOSITION MADE THEREBY

(81) Designated States (national): AL, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FL, GB, GD, GE, GH, GM, IIR, IH, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BB, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:  
with international search report(88) Date of publication of the international search report:  
13 November 2003

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 02/055190 A3

(57) Abstract: An adsorbent removes certain undesirable components from beverages, such as beer, and has a low beverage soluble iron (BSI) content. These undesirable components include contaminants which cause chill haze. The adsorbent includes two components, a silica component and a polyphosphatic sequestering agent component, such as sodium tripolyphosphate (STPP). The process for using the adsorbent involves first contacting a beverage with an adsorbent to adsorb at least a portion of the undesirable components then separating the adsorbent from the beverage. The adsorbent may be formed by one of two methods or a combination of both. The first method involves adding the polyphosphate sequestering agent to a reactant, such as a sodium or potassium silicate solution, prior to or during the gelation stage. A second method involves adding the polyphosphate sequestering agent to the water wash after a hydrogel is formed. The BSI of the adsorbent is substantially reduced using the first method, but the total iron content of the adsorbent appears to increase. The second method decreases both the BSI and the total iron content of the silica gel.

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/US 02/01005
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 B01J20/10 B01J20/30 C12H1/04 C01B33/152		
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 7 B01J C12H C01B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) WPI Data, EPO-Internal, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 00 66705 A (PQ HOLDING INC) 9 November 2000 (2000-11-09)  page 11, line 14 - line 17 page 17; claims 1,2,10,11,13,20,23; example 6 ---	1-3,5,8, 9,13,14, 18-27
A	US 4 508 742 A (J.R. McLAUGHLIN) 2 April 1985 (1985-04-02)  the whole document ---	1,8,13, 18,20, 25-27 -/-
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* 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 document 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 document of either special reason (as specified)		
'C' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
'D' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
*T later document published after the international filing date but prior to the 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 to the claimed invention considered to be of such significance that it would be likely 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		
*Z document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
4 September 2002	24/09/2002	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 5018 Patentan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-3040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Hilgenga, K	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/US 02/01005
C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199109 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D16, AN 1991-060916 XP002212324 & JP 03 008710 A (JGC CORP), 16 January 1991 (1991-01-16) abstract ---	1,8,13, 18,20, 25-27
A	FR 2 471 949 A (RHONE-POULENC INDUSTRIES) 26 June 1981 (1981-06-26) page 4, line 9 - line 12 page 8; claims 1,2,4,5; example 15 ---	1,2,4, 8-10, 13-15
A	EP 0 287 232 A (UNILEVER PLC) 19 October 1988 (1988-10-19) page 3, line 24 - line 28 page 5, line 44 -page 6, line 16; claims 9,11,13 ---	1-3,5,8, 9,13,14, 18,19, 25-27
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 200118 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D16, AN 2001-180513 XP002212325 & RU 2 160 777 C (VOSKRESENSK MINERAL FERTILISER STOCK CO), 20 December 2000 (2000-12-20) abstract ---	

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				International Application No PCT/US 02/01005	
Information on patent family members					
Parent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date	
WO 0066705	A 09-11-2000	AU 4696500 A WO 0066705 A2		17-11-2000 09-11-2000	
US 4508742	A 02-04-1985	AU 562324 B2 AU 2549684 A BR 8401044 A CA 1206432 A1 DE 3485645 D1 DE 124685 T1 EP 0124685 A2 JP 1815075 C JP 5023739 B JP 60016584 A KR 9108623 B1 MX 165212 B MX 161308 A PH 20945 A US 4563441 A ZA 8400997 A		04-06-1987 08-11-1984 26-02-1985 24-06-1986 21-05-1992 09-05-1985 14-11-1984 18-01-1994 05-04-1993 28-01-1985 19-10-1991 30-10-1992 06-09-1990 10-06-1987 07-01-1986 26-09-1984	
JP 3008710	A 16-01-1991	NONE			
FR 2471949	A 26-06-1981	FR 2471949 A1 BR 8008343 A		26-06-1981 07-07-1981	
EP 287232	A 19-10-1988	AT 84282 T AU 612632 B2 AU 1377788 A DE 3877243 D1 DE 3877243 T2 DK 173788 A EP 0287232 A1 ES 2037215 T3 JP 5069045 B JP 63252915 A US 5643624 A ZA 8802285 A		15-01-1993 18-07-1991 29-09-1988 18-02-1993 03-06-1993 01-10-1988 19-10-1988 16-06-1993 30-09-1993 20-10-1988 01-07-1997 27-12-1989	
RU 2160777	C 20-12-2000	RU 2160777 C1		20-12-2000	

Form PCT/ISA/510 (patent family annex) (July 1992)

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup> F I テーマコード(参考)  
C 1 2 C 13/00 C 1 2 C 13/00  
C 1 2 G 1/00 C 1 2 G 1/00

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN, TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE, GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,P L,PT,RO,RU,SD,SE,SG,S1,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 フ, ヤタオ

アメリカ合衆国 ペンシルベニア 19087, ウェイン, ニューポート ドライブ 47

(72)発明者 トラン, クオン

アメリカ合衆国 ペンシルベニア 18018, ベツレヘム, イーストン アベニュー 14  
36

F ターム(参考) 4B017 LC07 LE10 LP01

4G066 AA22B AA30A AA49A BA28 CA45 CA54 DA07 DA20 FA03 FA36  
FA37  
4G072 AA25 CC10 GG03 HH21 HH22 JJ13 JJ30 PP03 QQ06 SS01  
UU11