

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号
特表2024-544335
(P2024-544335A)

(43)公表日 令和6年11月28日(2024.11.28)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
C 0 1 B 33/187 (2006.01)	C 0 1 B 33/187	4 B 0 3 5
A 6 1 K 8/25 (2006.01)	A 6 1 K 8/25	4 C 0 8 3
A 6 1 Q 11/00 (2006.01)	A 6 1 Q 11/00	4 G 0 7 2
A 2 3 L 29/00 (2016.01)	A 2 3 L 29/00	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全29頁)

(21)出願番号	特願2024-537134(P2024-537134)	(71)出願人	519414848
(86)(22)出願日	令和4年12月8日(2022.12.8)		エボニック オペレーションズ ゲーエム
(85)翻訳文提出日	令和6年6月19日(2024.6.19)		ベーハー
(86)国際出願番号	PCT/EP2022/084901		E v o n i k O p e r a t i o n s G
(87)国際公開番号	WO2023/117446		m b H
(87)国際公開日	令和5年6月29日(2023.6.29)		ドイツ連邦共和国 4 5 1 2 8 エッセン
(31)優先権主張番号	63/291,590		レリングハウザー シュトラッセ 1 - 1 1
(32)優先日	令和3年12月20日(2021.12.20)		R e l l i n g h a u s e r S t r a
(33)優先権主張国・地域又は機関			s s e 1 - 1 1 , 4 5 1 2 8 E s s
	米国(US)		e n , G e r m a n y
(31)優先権主張番号	22160705.4	(74)代理人	100114890
(32)優先日	令和4年3月8日(2022.3.8)		弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラ
(33)優先権主張国・地域又は機関			インハルト
	欧州特許庁(EP)	(74)代理人	100098501
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA		弁理士 森田 拓
	最終頁に続く		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 沈降シリカおよびその製造方法

(57)【要約】

本開示は、80nmを超える一次粒子径平均、10～40m²/gのBET表面積、0.75～2.00cc/gの全水銀圧入容積、および60～120cc/100gの吸油量を特徴とする沈降シリカに関する。本発明のシリカは、(a)酸およびアルカリ金属ケイ酸塩またはアルカリ土類金属を、ケイ酸塩添加速度V1および温度70～96で攪拌しながら液体媒体中に連続的に供給して、シリカ粒子を形成する工程と、(b)アルカリ金属ケイ酸塩またはアルカリ土類金属ケイ酸塩および酸の供給を停止し、次いで攪拌しながら温度を90～100に上昇させる工程と、(c)アルカリ金属ケイ酸塩またはアルカリ土類金属ケイ酸塩および酸を攪拌しながら添加する工程であって、ケイ酸塩添加速度は、ケイ酸塩添加速度V1の1～40%であり、酸速度を調整することにより、アルカリ金属ケイ酸塩またはアルカリ土類金属ケイ酸塩の添加中にpH値を9.0～10.0に一定に保つ工程と、(d)アルカリ金属ケイ酸塩またはアルカリ土類金属ケイ酸塩の添加を停止し、pHが5.0～7.0になるまで、攪拌しながら酸を添加する工程と、を含む方法により製造される。本発明の沈降シリカは、化粧品、固結防止流動剤、食品、担体用途、歯磨剤および洗口剤に使用される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

80 nmを超える、好ましくは90 nmを超える、より好ましくは100 nmを超える、なおも好ましくは110 nmを超える、最も好ましくは120 nm～500 nmの一次粒子径平均、 $10 \sim 40 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $10 \sim 26 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $10 \sim 23 \text{ m}^2/\text{g}$ 、最も好ましくは $10 \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積、 $0.75 \sim 2.00 \text{ cc/g}$ 、好ましくは $0.80 \sim 1.80 \text{ cc/g}$ 、より好ましくは $0.85 \sim 1.65 \text{ cc/g}$ 、より好ましくは $0.90 \sim 1.50 \text{ cc/g}$ の全水銀圧入容積、および $60 \sim 120 \text{ cc/100 g}$ 、好ましくは $60 \sim 110 \text{ cc/100 g}$ 、より好ましくは $60 \sim 100 \text{ cc/100 g}$ 、最も好ましくは $60 \sim 90 \text{ cc/100 g}$ の吸油量を特徴とする、沈降シリカ。

【請求項 2】

前記沈降シリカが、 $10 \sim 35 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $20 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ のCTAB表面積を有する、請求項1記載の沈降シリカ。

【請求項 3】

前記沈降シリカが、 $0.40 \sim 0.80 \text{ g/cm}^3$ 、好ましくは $0.48 \sim 0.75 \text{ g/cm}^3$ のかためかさ密度を有する、請求項1または2記載の沈降シリカ。

【請求項 4】

前記沈降シリカが、18 mg損失/100 k回転未満、好ましくは3～18 mg損失/100 k回転のインレーナー値を有する、請求項1から3までのいずれか1項記載の沈降シリカ。

【請求項 5】

前記沈降シリカが、3%未満、好ましくは1%未満、より好ましくは0%～0.5%のC含有量を有する、請求項1から4までのいずれか1項記載の沈降シリカ。

【請求項 6】

前記沈降シリカが、90 nmを超える一次粒子径平均、 $10 \sim 26 \text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積、 $0.75 \sim 2.00 \text{ cc/g}$ の全水銀圧入容積、および $60 \sim 120 \text{ cc/100 g}$ の吸油量を有する、請求項1記載の沈降シリカ。

【請求項 7】

前記沈降シリカが、80 nmを超える一次粒子径平均、 $10 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積、 $0.80 \sim 1.80 \text{ cc/g}$ の全水銀圧入容積、および $70 \sim 110 \text{ cc/100 g}$ の吸油量を有する、請求項1記載の沈降シリカ。

【請求項 8】

前記沈降シリカが、90 nmを超える一次粒子径平均、 $10 \sim 26 \text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積、 $0.80 \sim 1.80 \text{ cc/g}$ の全水銀圧入容積、および $70 \sim 110 \text{ cc/100 g}$ の吸油量を有する、請求項1記載の沈降シリカ。

【請求項 9】

前記沈降シリカが、100 nmを超える一次粒子径平均、 $10 \sim 23 \text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積、 $0.75 \sim 2.00 \text{ cc/g}$ の全水銀圧入容積、および $60 \sim 120 \text{ cc/100 g}$ の吸油量を有する、請求項1記載の沈降シリカ。

【請求項 10】

前記沈降シリカが、80 nmを超える一次粒子径平均、 $10 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積、 $0.85 \sim 1.65 \text{ cc/g}$ の全水銀圧入容積、および $60 \sim 100 \text{ cc/100 g}$ の吸油量を有する、請求項1記載の沈降シリカ。

【請求項 11】

前記沈降シリカが、100 nmを超える一次粒子径平均、 $10 \sim 23 \text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積、 $0.85 \sim 1.65 \text{ cc/g}$ の全水銀圧入容積、および $60 \sim 100 \text{ cc/100 g}$ の吸油量を有する、請求項1記載の沈降シリカ。

【請求項 12】

沈降シリカの製造方法であって、

(a) 酸およびアルカリ金属ケイ酸塩またはアルカリ土類金属ケイ酸塩を、ケイ酸塩添加速度 V_1 および温度 $70 \sim 96$ で攪拌しながら液体媒体中に連続的に供給して、シリカ粒子を形成する工程と、

(b) アルカリ金属ケイ酸塩またはアルカリ土類金属ケイ酸塩および酸の供給を停止し、次いで攪拌しながら温度を $90 \sim 100$ 、好ましくは $94 \sim 96$ に上昇させる工程と、

(c) アルカリ金属ケイ酸塩またはアルカリ土類金属ケイ酸塩および酸を攪拌しながら添加する工程であって、ケイ酸塩添加速度は、前記ケイ酸塩添加速度 V_1 の $1 \sim 40\%$ 、好ましくは $1 \sim 30\%$ 、より好ましくは $2 \sim 10\%$ 、なおも好ましくは $3 \sim 5\%$ であり、酸速度を調整することにより、前記アルカリ金属ケイ酸塩またはアルカリ土類金属ケイ酸塩の添加中に pH 値を $9.0 \sim 10.0$ 、好ましくは $9.5 \sim 9.9$ 、より好ましくは $9.6 \sim 9.8$ に一定に保つ工程と、

(d) アルカリ金属ケイ酸塩またはアルカリ土類金属ケイ酸塩の添加を停止し、pH が $5.0 \sim 7.0$ 、好ましくは $5.5 \sim 6.5$ になるまで、攪拌しながら酸を添加する工程と、

を含む、方法。

【請求項 13】

(e) 前記工程 (d) のシリカを濾過し、

(f) 噴霧乾燥機で乾燥させる、

請求項 12 記載の沈降シリカの製造方法。

【請求項 14】

前記工程 (f) のシリカを粉碎する、請求項 13 記載の沈降シリカの製造方法。

【請求項 15】

前記工程 (a) の液体媒体が、アルカリ金属ケイ酸塩またはアルカリ土類金属ケイ酸塩および水である、請求項 12 記載の沈降シリカの製造方法。

【請求項 16】

前記工程 (a) の温度範囲が、 $70 \sim 95$ 、好ましくは $70 \sim 90$ 、より好ましくは $80 \sim 90$ である、請求項 12 記載の沈降シリカの製造方法。

【請求項 17】

前記工程 (c) の時間が、 $100 \sim 500$ 分、好ましくは $150 \sim 300$ 分である、請求項 12 記載の沈降シリカの製造方法。

【請求項 18】

化粧品、固結防止流動剤、食品、担体用途、歯磨剤および洗口剤における、請求項 1 記載の沈降シリカの使用。

【請求項 19】

請求項 1 から 11 までのいずれか 1 項記載の沈降シリカを含む、歯磨剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、概して、沈降シリカならびにその製造方法および使用方法に関する。

【0002】

背景

多孔質沈降シリカは通常、ケイ酸アルカリ溶液（例えばケイ酸ナトリウム）と鉍酸との反応によって製造される。商業的には硫酸が主に使用されるが、塩酸のような他の酸も適用できる。酸とケイ酸ナトリウム溶液が、水に攪拌しながら同時に加えられる。この分散液から中和反応によってシリカが沈降する際に沈降シリカが生じ、副生成物であるナトリウム塩（硫酸ナトリウム）が生成する。沈降シリカは、一次（または極限的な）コロイダルシリカ粒子のアグリゲート（二次粒子）からなる。一次粒子は、ほぼ球形で、通常は $5 \sim 50$ nm の範囲の直径を有する。アグリゲート中の一次粒子は、シロキサン結合の形成によって互いに共有結合している。アグリゲートは、これらの一次粒子の三次元クラスタ

10

20

30

40

50

ーである。アグリゲートの直径は、最大500nmである。アグリゲートは、製造過程で化学的に結合して巨大なゲルネットワークになることはない。アグリゲート自体は、粉碎前に表面のシラノール基間の水素結合の形成により物理的に結合して、直径100μmまでの大きなアグロメレートを生成し得る。アグロメレートのメジアン径は、直径約20~50μmである（粉碎前）。これらの沈降シリカ粒子の気孔率と表面積は、一次粒子径や、アグリゲート化およびアグロメレート化の仕方とに左右される。細孔は、一次粒子間、およびアグリゲート間の空間によって形成される。市販の沈降シリカの典型的な表面積は、5~800m²/gである。これらは、粉末として販売されている。これらの多孔質粉末の重量の指標であるタッブ密度は、50~500kg/m³の範囲である。これらは、約175~320g/100gの高い吸収能力を持つ。

10

【0003】

米国特許第8,597,425号明細書には、一次粒子径が10~80nmの多孔質沈降シリカが、ゴムやタイヤ、バッテリーセパレータ、アンチブロッキング剤、インクや塗料の艶消し剤、農産物や飼料の担体、コーティング材、印刷インキ、消火剤粉末、プラスチック、非衝撃式印刷分野、紙パルプ、パーソナルケア分野の物品などの用途に有用であることが報告されている。

【0004】

J. Soc Cosmet. Chem August 1978, 29, 497-521には、一次粒子径が12~51nmの沈降シリカが、練り歯磨きなどの化粧品用途に有用であることが報告されている。

20

【0005】

食品や飼料用途で担体や固結防止フリーフロー添加剤として有用な市販品S I P E R N A T 22の一次粒子径は18nmであると報告されている（Degussa literature No. 64, Physiological Behavior of highly dispersed Oxides of Silicon, Aluminum and Titanium 1978, page 26-27）。

【0006】

米国特許第6,946,119号明細書には、シリカ微粒子を含む沈降シリカ生成物であって、シリカ微粒子に1~50m²/gのBET比表面積を提供するのに有効な量で存在する活性沈降非晶質シリカ材料を含む表面堆積物をその上に支持する1~100マイクロメートルのメジアン径を有するシリカ粒子を含む沈降シリカ生成物が開示されている。該沈降シリカは、口腔ケア用途で使用される。

30

【0007】

米国特許第7,255,852号明細書には、多孔質表面を有するシリカ生成物粒子を含む沈降シリカであって、シリカ粒子は、水銀圧入法により測定された、500Åより大きい直径を有する全ての細孔の累積表面積が8m²/g未満であり、BET比表面積が約20m²/g未満であり、塩化セチルピリジニウム適合性（%CPC）が55%より高い沈降シリカが記載されている。該沈降シリカは、口腔ケア用途で使用される。

【0008】

米国特許第7,438,895号明細書には、沈降シリカのコーティングを有する研磨沈降シリカ材料であって、前記沈降シリカのコーティングは、それが適用される材料よりも緻密であり、前記コーティングされた沈降シリカ材料は、メジアン粒子径が5.5~8ミクロンであり、500Åより大きい直径を有する細孔の細孔面積が最大で約2.4m²/gであり、かつ前記材料を140°Fで7日間エージングした後の塩化セチルピリジニウム適合性が少なくとも90%である、研磨沈降シリカ材料が開示されている。

40

【0009】

米国特許出願公開第20080160053号明細書には、研磨シリカ材料の製造方法であって、前記方法は、以下の連続的な工程：高剪断混合条件下で、第1の量のケイ酸塩と第1の量の酸とを、任意に第1の量の前記ケイ酸塩の乾燥重量と比較して重量基準で5~25重量%の量で存在する少なくとも1つの電解質の存在下と一緒に反応させて、第1のシリカ材料を形成する工程と、前記第1のシリカ材料の存在下で、第2の量のケイ酸塩

50

と第 2 の量の酸とを、任意に第 2 の量の前記ケイ酸塩の乾燥重量と比較して重量基準で 5 ~ 25 重量 % の量で存在する少なくとも 1 つの電解質の存在下で一緒に反応させて、前記第 1 のシリカ材料の表面に緻密相コーティングを形成し、それによってシリカコーティングされたシリカ材料を形成する工程とを含み、前記少なくとも 1 つの電解質が、前記工程「a」もしくは「b」のいずれか、または両方の工程中に存在し、前記工程「b」を、任意に高剪断混合条件下で実施する、方法が記載されている。

【0010】

米国特許第 10,328,002 号明細書には、研磨剤を含む歯磨剤組成物であって、該研磨剤は、BET 表面積が約 0.1 ~ 約 9 m²/g の範囲であり、かためかさ密度が約 35 ~ 約 55 lb/ft³ の範囲であり、アインレーナー摩耗値が約 8 ~ 約 25 mg 損失 / 100,000 回転の範囲であり、全水銀圧入細孔容積が約 0.4 ~ 1.2 cc/g であり、かつ第一スズ適合性が約 70 ~ 約 99 % の範囲であることを特徴とする沈降シリカ粒子を含み、研磨剤は、約 1000 オングストローム以上のサイズの大細孔を含み、約 500 ~ 1000 オングストローム未満のサイズの細孔を含まない、歯磨剤組成物が開示されている。

10

【0011】

国際公開第 2018114280 号には、シリカ粒子であって、BET 表面積が約 0.1 ~ 約 7 m²/g の範囲であり、かためかさ密度が約 35 ~ 約 55 lb/ft³ の範囲であり、アインレーナー摩耗値が約 8 ~ 約 25 mg 損失 / 100,000 回転の範囲であり、全水銀圧入細孔容積が約 0.7 ~ 約 1.2 cc/g の範囲であり、かつ (v) 第一スズ適合性が約 70 ~ 約 99 % の範囲であるシリカ粒子が記載されている。

20

【0012】

米国特許出願公開第 20190374448 号明細書には、バインダーと、界面活性剤と、シリカ粒子とを含む歯磨剤組成物であって、シリカ粒子は、約 4 ~ 約 25 μm の範囲の d₅₀ メジアン粒子径、0 ~ 約 10 m²/g の範囲の BET 表面積、および約 0.2 ~ 約 1.5 cc/g の範囲の全水銀圧入細孔容積を含む、歯磨剤組成物が開示されている。

【0013】

国際公開第 2019238777 号には、以下の特徴を有するシリカ粒子が記載されている：(i) 約 8 ~ 約 20 μm の範囲の d₅₀ メジアン粒子径、(ii) 約 0.9 以上の真球度係数 (S₈₀)、(iii) 約 0.1 ~ 約 8 m²/g の範囲の BET 表面積、(iv) 約 0.35 ~ 約 0.8 cc/g の範囲の全水銀圧入細孔容積、および (v) 約 3 ~ 約 7 重量 % の範囲の強熱減量 (LOI)。

30

【0014】

沈降シリカが、洗浄と摩耗の適切なバランスを提供しながら各成分との適合性を提供する能力は、練り歯磨き配合物において重要である。先行技術のどれもが、CPC や BAC のような他の成分との適合性の欠如やフレーバーとの適合性の問題に対処しておらず、PCR (80 ~ 110) や RDA (100 ~ 220) の値を正常な範囲で同時に達成することはできない。

【0015】

概要

今般、本発明者らは、大きな一次粒子径を有するシリカが、口腔ケア用途において CPC、BAC および / またはフレーバーとの高い適合性をもたらしつつ、現行のシリカ洗浄剤の範囲内で許容可能な PCR / RDA 値を有し得ることを見出した。

40

【0016】

したがって、本発明の主題は、80 nm を超える、好ましくは 90 nm を超える、より好ましくは 100 nm を超える、なおも好ましくは 110 nm を超える、最も好ましくは 120 nm ~ 500 nm の一次粒子径平均、10 ~ 40 m²/g、好ましくは 10 ~ 26 m²/g、より好ましくは 10 ~ 23 m²/g、最も好ましくは 10 ~ 20 m²/g の BET 表面積、0.75 ~ 2.00 cc/g、好ましくは 0.80 ~ 1.80 cc/g、より好ましくは 0.85 ~ 1.65 cc/g、より好ましくは 0.90 ~ 1.50 cc/g

50

の全水銀圧入容積、および $60 \sim 120 \text{ cc} / 100 \text{ g}$ 、好ましくは $60 \sim 110 \text{ cc} / 100 \text{ g}$ 、より好ましくは $60 \sim 100 \text{ cc} / 100 \text{ g}$ 、最も好ましくは $60 \sim 90 \text{ cc} / 100 \text{ g}$ の吸油量を特徴とする沈降シリカである。

【0017】

本発明の主題はまた、

(a) 酸およびアルカリ金属ケイ酸塩またはアルカリ土類金属ケイ酸塩を、ケイ酸塩添加速度 V_1 および温度 $70 \sim 96$ で攪拌しながら液体媒体中に連続的に供給して、シリカ粒子を形成する工程と、

(b) アルカリ金属ケイ酸塩またはアルカリ土類金属ケイ酸塩および酸の供給を停止し、次いで攪拌しながら温度を $90 \sim 100$ 、好ましくは $94 \sim 96$ に上昇させる工程と、 10

(c) アルカリ金属ケイ酸塩またはアルカリ土類金属ケイ酸塩および酸を攪拌しながら添加する工程であって、ケイ酸塩添加速度は、ケイ酸塩添加速度 V_1 の $1 \sim 40\%$ 、好ましくは $1 \sim 30\%$ 、より好ましくは $2 \sim 10\%$ 、なおも好ましくは $3 \sim 5\%$ であり、酸速度を調整することにより、アルカリ金属ケイ酸塩またはアルカリ土類金属ケイ酸塩の添加中に pH 値を $9.0 \sim 10.0$ 、好ましくは $9.5 \sim 9.9$ 、より好ましくは $9.6 \sim 9.8$ に一定に保つ工程と、

(d) アルカリ金属ケイ酸塩またはアルカリ土類金属ケイ酸塩の添加を停止し、pH が $5.0 \sim 7.0$ 、好ましくは $5.5 \sim 6.5$ になるまで、攪拌しながら酸を添加する工程と 20

を含む方法である。

【0018】

本発明のさらなる主題は、化粧品、固結防止流動剤、食品、担体用途、歯磨剤および洗口剤における本発明のシリカの使用である。

【0019】

発明の詳細な説明

本発明の沈降シリカは、 80 nm を超える、好ましくは 90 nm を超える、より好ましくは 100 nm を超える、なおも好ましくは 110 nm を超える、最も好ましくは $120 \text{ nm} \sim 500 \text{ nm}$ の一次粒子径平均、 $10 \sim 40 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、好ましくは $10 \sim 26 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、より好ましくは $10 \sim 23 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、最も好ましくは $10 \sim 20 \text{ m}^2 / \text{g}$ の BET 表面積、 $0.75 \sim 2.00 \text{ cc} / \text{g}$ 、好ましくは $0.80 \sim 1.80 \text{ cc} / \text{g}$ 、より好ましくは $0.85 \sim 1.65 \text{ cc} / \text{g}$ 、より好ましくは $0.90 \sim 1.50 \text{ cc} / \text{g}$ の全水銀圧入容積、および $60 \sim 120 \text{ cc} / 100 \text{ g}$ 、好ましくは $60 \sim 110 \text{ cc} / 100 \text{ g}$ 、より好ましくは $60 \sim 100 \text{ cc} / 100 \text{ g}$ 、最も好ましくは $60 \sim 90 \text{ cc} / 100 \text{ g}$ の吸油量を有する。 30

【0020】

本発明のシリカは、高い一次粒子径を有する。

【0021】

本発明による沈降シリカは、 $10 \sim 35 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、好ましくは $20 \sim 30 \text{ m}^2 / \text{g}$ の CTAB 表面積を有し得る。 40

【0022】

本発明による沈降シリカは、 $0.40 \sim 0.80 \text{ g} / \text{cm}^3$ 、好ましくは $0.48 \sim 0.75 \text{ g} / \text{cm}^3$ のかためかさ密度を有し得る。

【0023】

本発明による沈降シリカは、 18 mg 損失 / 100 k 回転未満、好ましくは $3 \sim 18 \text{ mg}$ 損失 / 100 k 回転のインレーナー値を有し得る。

【0024】

本発明によるシリカの C 含有量は、 3% 未満、好ましくは 1% 未満、より好ましくは $0\% \sim 0.5\%$ 、最も好ましくは $0\% \sim 0.1\%$ であり得る。

【0025】

本発明による沈降シリカは、 90 nm を超える一次粒子径平均、 $10 \sim 26\text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積、 $0.75 \sim 2.00\text{ cc/g}$ の全水銀圧入容積、および $60 \sim 120\text{ cc}/100\text{ g}$ の吸油量を有し得る。

【0026】

本発明による沈降シリカは、 80 nm を超える一次粒子径平均、 $10 \sim 30\text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積、 $0.80 \sim 1.80\text{ cc/g}$ の全水銀圧入容積、および $70 \sim 110\text{ cc}/100\text{ g}$ の吸油量を有し得る。

【0027】

本発明による沈降シリカは、 90 nm を超える一次粒子径平均、 $10 \sim 26\text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積、 $0.80 \sim 1.80\text{ cc/g}$ の全水銀圧入容積、および $70 \sim 110\text{ cc}/100\text{ g}$ の吸油量を有し得る。

【0028】

本発明による沈降シリカは、 100 nm を超える一次粒子径平均、 $10 \sim 23\text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積、 $0.75 \sim 2.00\text{ cc/g}$ の全水銀圧入容積、および $60 \sim 120\text{ cc}/100\text{ g}$ の吸油量を有し得る。

【0029】

本発明による沈降シリカは、 80 nm を超える一次粒子径平均、 $10 \sim 30\text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積、 $0.85 \sim 1.65\text{ cc/g}$ の全水銀圧入容積、および $60 \sim 100\text{ cc}/100\text{ g}$ の吸油量を有し得る。

【0030】

本発明による沈降シリカは、 100 nm を超える一次粒子径平均、 $10 \sim 23\text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積、 $0.85 \sim 1.65\text{ cc/g}$ の全水銀圧入容積、および $60 \sim 100\text{ cc}/100\text{ g}$ の吸油量を有し得る。

【0031】

本発明による沈降シリカは、 $120 \sim 500\text{ nm}$ の一次粒子径平均、 $10 \sim 20\text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積、 $0.75 \sim 2.00\text{ cc/g}$ の全水銀圧入容積、および $60 \sim 120\text{ cc}/100\text{ g}$ の吸油量を有し得る。

【0032】

本発明による沈降シリカは、 80 nm を超える一次粒子径平均、 $10 \sim 30\text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積、 $0.90 \sim 1.50\text{ cc/g}$ の全水銀圧入容積、および $60 \sim 90\text{ cc}/100\text{ g}$ の吸油量を有し得る。

【0033】

本発明による沈降シリカは、 $120 \sim 500\text{ nm}$ の一次粒子径平均、 $10 \sim 20\text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積、 $0.90 \sim 1.50\text{ cc/g}$ の全水銀圧入容積、および $60 \sim 90\text{ cc}/100\text{ g}$ の吸油量を有し得る。

【0034】

本発明による方法は、少なくとも4つの工程、すなわち

(a) 酸およびアルカリ金属ケイ酸塩またはアルカリ土類金属ケイ酸塩を、ケイ酸塩添加速度V1および温度 $70 \sim 96$ で攪拌しながら液体媒体中に連続的に供給して、シリカ粒子を形成する工程と、

(b) アルカリ金属ケイ酸塩またはアルカリ土類金属ケイ酸塩および酸の供給を停止し、次いで攪拌しながら温度を $90 \sim 100$ 、好ましくは $94 \sim 96$ に上昇させる工程と、

(c) アルカリ金属ケイ酸塩またはアルカリ土類金属ケイ酸塩および酸を攪拌しながら添加する工程であって、ケイ酸塩添加速度は、ケイ酸塩添加速度V1の $1 \sim 40\%$ 、好ましくは $5 \sim 30\%$ 、より好ましくは $7 \sim 25\%$ 、なおも好ましくは $10 \sim 20\%$ であり、酸速度を調整することにより、アルカリ金属ケイ酸塩またはアルカリ土類金属ケイ酸塩の添加中にpH値を $9.0 \sim 10.0$ 、好ましくは $9.5 \sim 9.9$ 、より好ましくは $9.6 \sim 9.8$ に一定に保つ工程と、

(d) アルカリ金属ケイ酸塩またはアルカリ土類金属ケイ酸塩の添加を停止し、pHが

10

20

30

40

50

5.0 ~ 7.0、好ましくは5.5 ~ 6.5になるまで、攪拌しながら酸を添加する工程とを含む。

【0035】

工程(d)のシリカを、例えばフィルタープレスで濾過してもよい(工程(e))。

【0036】

工程(e)のシリカを、例えば噴霧乾燥機で乾燥してもよい(工程(f))。

【0037】

工程(f)のシリカを、粉碎してもよい。

【0038】

好ましくは、アルカリ金属ケイ酸塩またはアルカリ土類金属ケイ酸塩の総体積の35 ~ 65%を、工程(a)の間に添加する。

【0039】

工程(a)の液体媒体は、アルカリ金属ケイ酸塩またはアルカリ土類金属ケイ酸塩および水である。

【0040】

工程(a)の温度範囲は、70 ~ 95、好ましくは70 ~ 90、より好ましくは80 ~ 90であってよい。

【0041】

工程(a)の酸速度は、pHを8.5 ~ 10.5、より好ましくは9.5 ~ 10.2に保つのに十分なものとすることができる。

【0042】

工程(c)のケイ酸塩速度を、工程(a)の速度の5 ~ 30%、より好ましくは10 ~ 20%に遅くすることができる。

【0043】

工程(a)および(c)のアルカリ金属ケイ酸塩は、好ましくはケイ酸ナトリウムであってよい。

【0044】

工程(c)のケイ酸塩添加速度を、バッチ中に添加されるケイ酸塩の総量に対する本工程で添加されるケイ酸塩の%/hrが30%/hr未満、好ましくは15 ~ 25%/hrとなるように調整することができる。添加されたケイ酸塩の%/hrは、工程(c)で使用されたケイ酸塩の体積/工程(c)の時間/工程(a)および工程(c)で使用されたケイ酸塩の体積×100で算出される。

【0045】

工程(a)、(c)および(d)の酸は、好ましくは硫酸であってよい。

【0046】

工程(c)の時間は、100 ~ 500分、好ましくは150 ~ 300分であってよい。

【0047】

本発明の沈降シリカは、本発明の方法によって製造することができる。

【0048】

本発明の沈降シリカは、化粧品、固結防止流動剤、食品、担体用途、歯磨剤および洗口剤に使用可能である。

【0049】

本発明の沈降シリカは、口腔ケア用途において、塩化セチルピリジニウム(CPC)、塩化ベンザルコニウム(BAC)およびフレーバーとの適合性が改善されている。

【実施例】

【0050】

・SEMによる一次粒子径平均

走査型電子顕微鏡法で5万倍の倍率で画像を撮影した。画像を白金でスパッタリングし、スパッタリングによって粒子表面にテクスチャーが生じないように注意した。なぜなら

10

20

30

40

50

ば、これは一次構造と間違われる可能性があるためである。画像は試料全体を代表するもので、最低30個の粒子を含んでいなければならない。次に一次粒子を測定した。粒子が完全な円形でない場合は、各粒子全体の最小直径を使用した。完全に観察できない画像の端にある粒子は、使用すべきではない。次に平均値とメジアン値をデータセットに基づいて算出した。

【0051】

・炭素含有量

炭素含有量を、LECO SC832炭素/硫黄分析計で測定した。

【0052】

・明るさ

シリカ試料をプレスして平滑な表面のペレットとし、Technidyne Brightmeter S-5/BCを用いて分析した。この装置はデュアルビーム光学系を備えており、試料に45°の角度で照射し、反射光が0°で視認される。これは、TAPPI試験法T452およびT646、ASTM規格D985に準拠する。粉末材料を十分な圧力でプレスして約1cmのペレットにして、平滑で、緩んだ粒子や光沢のないペレット表面を得る。

【0053】

・水分

シリカを105℃で2時間加熱することにより、水分を測定した。

【0054】

・BET表面積

本発明のシリカのBET表面積は、Micromeritics TriStar 3020装置を用いて、シリカやケイ酸塩材料のような微粒子材料の分野で知られているBrunauer et al., J. Am. Chem. Soc., 60, 309 (1938)のBET窒素吸着法により測定した。

【0055】

・吸油量

亜麻仁油を用いてASTM D281に記載されているラビングアウト法により吸油量値を測定した(粒子100gあたりに吸収された油のcc数)。一般に、吸油レベルが高いほど高構造の粒子であることを示し、値が低いほど低構造の粒子であることを示す。

【0056】

・全水銀圧入容積

Micromeritics AutoPore IV 9520(またはMicromeritics AutoPore V9620)装置を用いた水銀ポロシメトリーにより、圧入した水銀体積または全細孔容積(Hg)を測定した。接触角シート(θ)を130°、表面張力 γ を484 dynes/cmとして、Washburnの式で孔径を算出した。水銀を、圧力の関数として粒子の空隙に押し込み、各圧力設定において試料1gあたりに圧入した水銀の体積を算出した。本明細書で示す全細孔容積は、真空から60,000 psiまでの圧力で圧入した水銀の累積体積を表す。各圧力設定における体積の増加(cm^3/g)を、圧力設定の増分に対応する細孔の半径または直径に対してプロットした。圧入容積対細孔の半径または直径の曲線のピークは、孔径分布のモードに対応し、試料中の最も一般的な孔径を特定する。具体的には、5mLのバルブおよび約1.1mLのステム容積を有する粉末ペネトロメーターでステム容積が25~90%となるように試料サイズを調整した。試料を50 $\mu\text{m Hg}$ の圧力まで排気し、5分間保持した。水銀は4.0~60,000 psiで細孔を満たし、各データ収集点での平衡時間は10秒であった。上述した全細孔容積は、個々の粒子内の細孔構造から生じる粒子内空隙率と、圧力下で充填された粒子の間隙から形成される粒子間空隙率とによる容積を捉えるものである。製造された非晶質シリカの実際の粒子内空隙率をよりよく分離して測定して試験するために、0.11 μm 未満の細孔の細孔容積を用いることができる。

【0057】

10

20

30

40

50

・アインレーナー

アインレーナー A T - 1 0 0 0 A b r a d e r を次のように使用する：(1) 予め洗浄し乾燥させた F o u r d r i n i e r 真鍮ワイヤスクリーンを、次いで秤量し、1 0 % シリカ水性懸濁液、具体的には試料 1 0 0 g を脱イオン水 9 0 0 g に施与したものの作用に一定時間曝し；(2) その後、1 0 0 , 0 0 0 回転当たりの F o u r d r i n i e r ワイヤスクリーンから失われた黄銅のミリグラム数として、摩耗量を求めた。m g 損失単位で測定された結果を、1 0 % 真鍮アインレーナー (B E) 摩耗値として特徴付けた。

【 0 0 5 8 】

・ C T A B 表面積

本明細書で開示される C T A B 表面積を、シリカ表面上の C T A B (臭化セチルトリメチルアンモニウム) の吸収、遠心分離による余剰分の分離、および界面活性剤電極を使用したラウリル硫酸ナトリウムでの滴定による定量によって求めた。具体的には、約 0 . 5 g のシリカ粒子を 1 0 0 m L の C T A B 溶液 (5 . 5 g / L) の入った 2 5 0 m L のビーカーに入れ、電気攪拌板上で 1 時間混合した後、1 0 , 0 0 0 R P M で 3 0 分間遠心分離させた。1 0 0 m L ビーカー中の透明な上澄み液 5 m L に、1 0 % T r i t o n X - 1 0 0 を 1 m L 加えた。0 . 1 N の H C l で p H を 3 ~ 3 . 5 に調整し、界面活性剤電極 (B r i n k m a n n S U R 1 5 0 1 - D L) を用いて 0 . 0 1 M ラウリル硫酸ナトリウムで滴定し、終点を決定した。

【 0 0 5 9 】

・粒子径

H O R I B A L a s e r S c a t t e r i n g D r y P a r t i c l e S i z e D i s t r i b u t i o n A n a l y z e r L A - 9 6 0 を用いて、散乱レーザー光の角度で本発明のシリカの粒子径の測定を行った。

【 0 0 6 0 】

・水分補正済み A b C 値

C . W . B r a b e n d e r I n s t r u m e n t s , I n c . 製 A b s o r p t o m e t e r 「 C 」 トルクレオメーターを用いて吸水値を求めた。約 1 / 3 カップのシリカ試料を A b s o r p t o m e t e r のミキシングチャンバーに移し、1 5 0 R P M で混合した。次に、水を 6 m L / 分の速度で加え、粉末を混合するのに必要なトルクを記録した。水が粉末に吸収されると、粉末が流動性からペースト状に変化したため、トルクは最大に達した。次いで、最大トルクに達したときに加えられた水の総体積を、1 0 0 g の粉末が吸収できる水の量に対して標準化する。粉末を、受け取ったままの状態 (未乾燥) で使用したため、粉末の自由水分値を用いて以下の式で「水分補正済み水 A b C 値」を算出した。

【 0 0 6 1 】

【 数 1 】

$$\text{水分補正済みAbC値} = \frac{\text{吸水量(cc)} + \% \text{水分}}{(100(\text{g}) - \% \text{水分}) / 100}$$

【 0 0 6 2 】

・ 5 重量 % p H

試料 5 . 0 g を 0 . 1 g 単位まで秤量し、秤量した試料を 2 5 0 m L ビーカーに移して 5 % p H を測定した。9 5 m L の脱イオン水を加え、試料を 5 分間攪拌した。その後、試料を攪拌しながら p H メーターで p H を測定した。

【 0 0 6 3 】

・かためかさ密度およびゆるみかさ密度

平らなゴム製の底部を有する 2 5 0 m L メスシリンダーに試料 2 0 . 0 g を入れて、かためかさ密度およびゆるみかさ密度を測定した。初期体積を記録し、使用した試料の重量で割ってゆるみかさ密度を算出した。次に、このシリンダーをタップ密度測定装置に載せ

10

20

30

40

50

、一定の回転数でカムを回転させた。カムは、試料体積が一定になるまで、通常は15分間にわたって1秒間に5.715cmの距離だけシリンダーを上下させるように設計されていた。この最終体積を記録し、使用した試料の重量で割ってかためかさ密度を算出した。

【0064】

[実施例1A (本発明による例)]

383mLのケイ酸ナトリウム(2.65MR、1.193g/mL)および957mLの水を7Lの実験室サイズの反応器に加え、プロペラ翼を備えたオーバーヘッドスターラーで350RPMにて攪拌しながら85℃に加熱した。85℃に達したら、ケイ酸ナトリウム(2.65MR、1.193g/mL)および硫酸(1.121g/mL)を、それぞれ39.0mL/分および16.4mL/分の速度で38分間かけて同時に添加した。38分経過後、ケイ酸ナトリウムおよび硫酸の流れを停止し、反応混合物を95℃に加熱した。95℃に達したら、さらに150分間にわたって、ケイ酸ナトリウム(2.65MR、1.193g/mL)を10.2mL/分で加え、硫酸(1.121g/mL)を、pH9.6(±0.1)を保つのに十分な速度で加えた。このさらなる150分の経過後、ケイ酸ナトリウムの流れを停止し、硫酸(1.121g/mL)を5.1mL/分の速度で流し続けてpHを6.0に調整した。pHが6.0で安定したら、バッチを濾過し、14Lの水で洗浄し、105℃で一晩乾燥させた。

10

【0065】

[実施例1B (本発明による例)]

273mLのケイ酸ナトリウム(2.65MR、1.193g/mL)および681mLの水を7Lの実験室サイズの反応器に加え、プロペラ翼を備えたオーバーヘッドスターラーで350RPMにて攪拌しながら85℃に加熱した。85℃に達したら、ケイ酸ナトリウム(2.65MR、1.193g/mL)および硫酸(1.121g/mL)を、それぞれ27.7mL/分および11.7mL/分の速度で38分間かけて同時に添加した。38分経過後、ケイ酸ナトリウムおよび硫酸の流れを停止し、反応混合物を95℃に加熱した。95℃に達したら、さらに210分間にわたって、ケイ酸ナトリウム(2.65MR、1.193g/mL)を10.7mL/分で加え、硫酸(1.121g/mL)を、pH9.6(±0.1)を保つのに十分な速度で加えた。このさらなる210分の経過後、ケイ酸ナトリウムの流れを停止し、硫酸(1.121g/mL)を5.1mL/分の速度で流し続けてpHを6.0に調整した。pHが6.0で安定したら、バッチを濾過し、14Lの水で洗浄し、105℃で一晩乾燥させた。

20

30

【0066】

[実施例1C (本発明による例)]

273mLのケイ酸ナトリウム(2.65MR、1.193g/mL)および681mLの水を7Lの実験室サイズの反応器に加え、プロペラ翼を備えたオーバーヘッドスターラーで350RPMにて攪拌しながら85℃に加熱した。85℃に達したら、ケイ酸ナトリウム(2.65MR、1.193g/mL)および硫酸(1.121g/mL)を、それぞれ43.8mL/分および18.4mL/分の速度で38分間かけて同時に添加した。38分経過後、ケイ酸ナトリウムおよび硫酸の流れを停止し、反応混合物を95℃に加熱した。95℃に達したら、さらに120分間にわたって、ケイ酸ナトリウム(2.65MR、1.193g/mL)を9.8mL/分で加え、硫酸(1.121g/mL)を、pH9.6(±0.1)を保つのに十分な速度で加えた。このさらなる120分の経過後、ケイ酸ナトリウムの流れを停止し、硫酸(1.121g/mL)を4.7mL/分の速度で流し続けてpHを6.0に調整した。pHが6.0で安定したら、バッチを濾過し、14Lの水で洗浄し、105℃で一晩乾燥させた。

40

【0067】

[実施例2A (本発明による例)]

320mLのケイ酸ナトリウム(2.65MR、1.193g/mL)および824mLの水を7Lの実験室サイズの反応器に加え、プロペラ翼を備えたオーバーヘッドスター

50

ラーで350RPMにて攪拌しながら85℃に加熱した。85℃に達したら、ケイ酸ナトリウム(2.65MR、1.193g/mL)および硫酸(1.121g/mL)を、それぞれ33.8mL/分および15.1mL/分の速度で47分間かけて同時に添加した。47分経過後、ケイ酸ナトリウムおよび硫酸の流れを停止し、反応混合物を95℃に加熱した。95℃に達したら、さらに150分間にわたって、ケイ酸ナトリウム(2.65MR、1.193g/mL)を10.4mL/分で加え、硫酸(1.121g/mL)を、pH9.6(±0.1)を保つのに十分な速度で加えた。このさらなる150分の経過後、ケイ酸ナトリウムの流れを停止し、硫酸(1.121g/mL)を5.0mL/分の速度で流し続けてpHを6.0に調整した。pHが6.0で安定したら、バッチを濾過し、14Lの水で洗浄し、105℃で一晩乾燥させた。

10

【0068】

表1に、各例における分析値を示す。

【0069】

【表1】

表1

例	一次粒子径 平均、SEM (nm)	一次粒子径 メジアン、 SEM (nm)	粒子の カウント数	全Hg圧入 容積 (cc/g)	<1μmの 細孔のHgl 細孔容積 (cc/g)	BET SA (m ² /g)	CTAB SA (m ² /g)
1A	120	110	51	1.68	1.29	20	21
1B	145	100	38	0.93	0.43	11	10
1C	150	115	38	0.78	0.36	38	14
2A	113	100	50	1.35	0.74	17	16

20

30

【0070】

[比較例5A]

594mLのケイ酸ナトリウム(2.65MR、1.193g/mL、80℃に加熱)および1483mLの水を7Lの反応器に加え、350RPMで攪拌しながら85℃に加熱した。85℃に達したら、ケイ酸ナトリウム(2.65MR、1.193g/mL、80℃に加熱)および硫酸(1.121g/mL)を、それぞれ60.4mL/分および25.3mL/分の速度で38分間かけて同時に添加した。38分経過後、ケイ酸ナトリウムの流れを停止し、硫酸(1.121g/mL)を25.3mL/分の速度で流し続けてpHを6.0に調整した。pHが6.0で安定したら、バッチを濾過し、14Lの水で洗浄し、一晩オープンで乾燥させた。

40

【0071】

[比較例5B]

594mLのケイ酸ナトリウム(2.65MR、1.193g/mL、80℃に加熱)および1483mLの水を7Lの反応器に加え、350RPMで攪拌しながら85℃に加熱した。85℃に達したら、ケイ酸ナトリウム(2.65MR、1.193g/mL、80℃に加熱)および硫酸(1.121g/mL)を、それぞれ60.4mL/分および21.6mL/分の速度で38分間かけて同時に添加した。38分経過後、ケイ酸ナトリウムの流れを停止し、硫酸(1.121g/mL)を21.6mL/分の速度で流し続けてpHを6.0に調整した。pHが6.0で安定したら、バッチを濾過し、14Lの水で洗浄し、一晩オープンで乾燥させた。

50

【 0 0 7 2 】

[比較例 5 C]

5 9 4 m L のケイ酸ナトリウム (2 . 6 5 M R 、 1 . 1 9 3 g / m L 、 8 0 に加熱) および 1 4 8 3 m L の水を 7 L の反応器に加え、 3 5 0 R P M で攪拌しながら 8 5 に加熱した。 8 5 に達したら、ケイ酸ナトリウム (2 . 6 5 M R 、 1 . 1 9 3 g / m l 、 8 0 に加熱) および硫酸 (1 . 1 2 1 g / m L) を、それぞれ 6 0 . 4 m L / 分および 2 9 . 2 m L / 分の速度で 3 8 分間かけて同時に添加した。 3 8 分経過後、ケイ酸ナトリウムの流れを停止し、硫酸 (1 . 1 2 1 g / m L) を 2 9 . 2 m L / 分の速度で流し続けて p H を 6 . 0 に調整した。 p H が 6 . 0 で安定したら、バッチを濾過し、 1 4 L の水で洗浄し、一晩オープンで乾燥させた。

10

【 0 0 7 3 】

[比較例 5 D]

5 9 4 m L のケイ酸ナトリウム (2 . 6 5 M R 、 1 . 1 9 3 g / m L 、 8 0 に加熱) および 1 4 8 3 m L の水を 7 L の反応器に加え、 3 5 0 R P M で攪拌しながら 8 5 に加熱した。 8 5 に達したら、ケイ酸ナトリウム (2 . 6 5 M R 、 1 . 1 9 3 g / m l 、 8 0 に加熱) および硫酸 (1 . 1 2 1 g / m L) を、それぞれ 6 0 . 4 m L / 分および 2 9 . 2 m L / 分の速度で 3 8 分間かけて同時に添加した。 3 8 分経過後、ケイ酸ナトリウムの流れを停止し、硫酸 (1 . 1 2 1 g / m L) を 2 9 . 2 m L / 分の速度で流し続けて p H を 6 . 0 に調整した。 p H が 6 . 0 で安定したら、バッチを濾過し、 1 4 L の水で洗浄し、一晩オープンで乾燥させた。

20

【 0 0 7 4 】

[比較例 5 E]

5 9 4 m L のケイ酸ナトリウム (2 . 6 5 M R 、 1 . 1 9 3 g / m L 、 8 0 に加熱) および 1 4 8 3 m L の水を 7 L の反応器に加え、 3 5 0 R P M で攪拌しながら 8 5 に加熱した。 8 5 に達したら、ケイ酸ナトリウム (2 . 6 5 M R 、 1 . 1 9 3 g / m l 、 8 0 に加熱) および硫酸 (1 . 1 2 1 g / m L) を、それぞれ 6 0 . 4 m L / 分および 1 9 . 1 m L / 分の速度で 3 8 分間かけて同時に添加した。 3 8 分経過後、ケイ酸ナトリウムの流れを停止し、硫酸 (1 . 1 2 1 g / m L) を 1 9 . 1 m L / 分の速度で流し続けて p H を 6 . 0 に調整した。 p H が 6 . 0 で安定したら、バッチを濾過し、 1 4 L の水で洗浄し、一晩オープンで乾燥させた。

30

【 0 0 7 5 】

表 2 に、各例における分析値を示す。

【 0 0 7 6 】

【 表 2 】

表 2

例	オパールエッセ ンス時間 (分)	一次粒子径平 均、SEM (nm)	全 Hg 圧入容積 (cc/g)	BET SA (m ² /g)	CTAB SA (m ² /g)
5A	15	20	2.87	62	61
5B	25	60	2.73	217	47
5C	11	10	2.62	58	52
5D	26	50	2.96	272	66
5E	33	60	2.75	46	55

40

50

【 0 0 7 7 】

[比較例 6 A]

594 mL のケイ酸ナトリウム (2 . 6 5 M R 、 1 . 1 9 3 g / m L 、 8 0 に加熱) および 1 4 8 3 mL の水を 7 L の反応器に加え、350 R P M で攪拌しながら 8 0 に加熱した。8 5 に達したら、ケイ酸ナトリウム (2 . 6 5 M R 、 1 . 1 9 3 g / m l 、 8 0 に加熱) および硫酸 (1 . 1 2 1 g / m L) を、それぞれ 6 0 . 4 m L / 分および 2 1 . 6 m L / 分の速度で 3 8 分間かけて同時に添加した。3 8 分経過後、ケイ酸ナトリウムの流れを停止し、硫酸 (1 . 1 2 1 g / m L) を 2 1 . 6 m L / 分の速度で流し続けて pH を 6 . 0 に調整した。p H が 6 . 0 で安定したら、バッチを濾過し、1 4 L の水で洗浄し、一晚オープンで乾燥させた。

10

【 0 0 7 8 】

[比較例 6 B]

594 mL のケイ酸ナトリウム (2 . 6 5 M R 、 1 . 1 9 3 g / m L 、 8 5 に加熱) および 1 4 8 3 mL の水を 7 L の反応器に加え、350 R P M で攪拌しながら 9 0 に加熱した。8 5 に達したら、ケイ酸ナトリウム (2 . 6 5 M R 、 1 . 1 9 3 g / m l 、 8 5 に加熱) および硫酸 (1 . 1 2 1 g / m L) を、それぞれ 6 0 . 4 m L / 分および 2 1 . 6 m L / 分の速度で 3 8 分間かけて同時に添加した。3 8 分経過後、ケイ酸ナトリウムの流れを停止し、硫酸 (1 . 1 2 1 g / m L) を 2 1 . 6 m L / 分の速度で流し続けて pH を 6 . 0 に調整した。p H が 6 . 0 で安定したら、バッチを濾過し、1 4 L の水で洗浄し、一晚オープンで乾燥させた。

20

【 0 0 7 9 】

[比較例 6 C]

594 mL のケイ酸ナトリウム (2 . 6 5 M R 、 1 . 1 9 3 g / m L 、 9 0 に加熱) および 1 4 8 3 mL の水を 7 L の反応器に加え、350 R P M で攪拌しながら 9 5 に加熱した。8 5 に達したら、ケイ酸ナトリウム (2 . 6 5 M R 、 1 . 1 9 3 g / m l 、 9 0 に加熱) および硫酸 (1 . 1 2 1 g / m L) を、それぞれ 6 0 . 4 m L / 分および 2 1 . 6 m L / 分の速度で 3 8 分間かけて同時に添加した。3 8 分経過後、ケイ酸ナトリウムの流れを停止し、硫酸 (1 . 1 2 1 g / m L) を 2 1 . 6 m L / 分の速度で流し続けて pH を 6 . 0 に調整した。p H が 6 . 0 で安定したら、バッチを濾過し、1 4 L の水で洗浄し、一晚オープンで乾燥させた。

30

【 0 0 8 0 】

表 3 に、各例における分析値を示す。

【 0 0 8 1 】

【 表 3 】

表 3

例	反応温度 (°C)	オパールエッ センス時間 (分)	一次粒子径 平均、SEM (nm)	全 Hg 圧入容 積 (cc/g)	BET SA (m ² /g)	CTAB SA (m ² /g)
6A	80	24	20	2.14	62	47
6B	90	20	25	2.96	52	52
6C	95	18	50	2.00	39	38

40

【 0 0 8 2 】

[比較例 7 A]

594 mL のケイ酸ナトリウム (2 . 6 5 M R 、 1 . 1 9 3 g / m L 、 8 0 に加熱)

50

および 1483 mL の水を 7 L の反応器に加え、650 RPM で搅拌しながら 85 に加熱した。85 に達したら、ケイ酸ナトリウム（2.65 MR、1.193 g/mL、80 に加熱）および硫酸（1.121 g/mL）を、それぞれ 60.4 mL/分および 25.4 mL/分の速度で 38 分間かけて同時に添加した。38 分経過後、ケイ酸ナトリウムの流れを停止し、硫酸（1.121 g/mL）を 25.4 mL/分の速度で流し続けて pH を 6.0 に調整した。pH が 6.0 で安定したら、バッチを濾過し、14 L の水で洗浄し、一晚オープンで乾燥させた。

【0083】

表 4 に、該例における分析値を示す。

【0084】

【表 4】

表 4

例	一次粒子径平均、 SEM (nm)	全 Hg 圧入容積 (cc/g)	BET SA (m ² /g)	CTAB SA (m ² /g)
7A	40	2.12	29	23

【0085】

[比較例 8 A]

510 mL のケイ酸ナトリウム（2.65 MR、1.193 g/mL、80 に加熱）および 1310 mL の水を 7 L の反応器に加え、350 RPM で搅拌しながら 80 に加熱した。85 に達したら、ケイ酸ナトリウム（2.65 MR、1.193 g/mL、80 に加熱）および硫酸（1.121 g/mL）を、それぞれ 53.7 mL/分および 24.0 mL/分の速度で 38 分間かけて同時に添加した。38 分経過後、ケイ酸ナトリウムの流れを停止し、硫酸（1.121 g/mL）を 24.0 mL/分の速度で流し続けて pH を 6.0 に調整した。pH が 6.0 で安定したら、バッチを濾過し、14 L の水で洗浄し、一晚オープンで乾燥させた。

【0086】

[比較例 8 B]

510 mL のケイ酸ナトリウム（2.65 MR、1.193 g/mL、80 に加熱）および 1310 mL の水を 7 L の反応器に加え、350 RPM で搅拌しながら 80 に加熱した。85 に達したら、ケイ酸ナトリウム（2.65 MR、1.193 g/mL、80 に加熱）および硫酸（1.121 g/mL）を、それぞれ 53.7 mL/分および 27.5 mL/分の速度で 38 分間かけて同時に添加した。38 分経過後、ケイ酸ナトリウムの流れを停止し、硫酸（1.121 g/mL）を 27.5 mL/分の速度で流し続けて pH を 6.0 に調整した。pH が 6.0 で安定したら、バッチを濾過し、14 L の水で洗浄し、一晚オープンで乾燥させた。

【0087】

[比較例 8 C]

510 mL のケイ酸ナトリウム（2.65 MR、1.193 g/mL、80 に加熱）および 1310 mL の水を 7 L の反応器に加え、350 RPM で搅拌しながら 80 に加熱した。85 に達したら、ケイ酸ナトリウム（2.65 MR、1.193 g/mL、80 に加熱）および硫酸（1.121 g/mL）を、それぞれ 53.7 mL/分および 20.4 mL/分の速度で 38 分間かけて同時に添加した。38 分経過後、ケイ酸ナトリウムの流れを停止し、硫酸（1.121 g/mL）を 20.4 mL/分の速度で流し続けて pH を 6.0 に調整した。pH が 6.0 で安定したら、バッチを濾過し、14 L の水で洗浄し、一晚オープンで乾燥させた。

【 0 0 8 8 】

[比較例 8 D]

5 1 0 m L のケイ酸ナトリウム (2 . 6 5 M R 、 1 . 1 9 3 g / m L 、 8 0 に加熱) および 1 3 1 0 m L の水を 7 L の反応器に加え、 3 5 0 R P M で攪拌しながら 8 0 に加熱した。 8 5 に達したら、ケイ酸ナトリウム (2 . 6 5 M R 、 1 . 1 9 3 g / m l 、 8 0 に加熱) および硫酸 (1 . 1 2 1 g / m L) を、それぞれ 5 3 . 7 m L / 分および 1 9 . 2 m L / 分の速度で 3 8 分間かけて同時に添加した。 3 8 分経過後、ケイ酸ナトリウムの流れを停止し、硫酸 (1 . 1 2 1 g / m L) を 1 9 . 2 m L / 分の速度で流し続けて p H を 6 . 0 に調整した。 p H が 6 . 0 で安定したら、バッチを濾過し、 1 4 L の水で洗浄し、一晚オープンで乾燥させた。

10

【 0 0 8 9 】

[比較例 8 E]

5 1 0 m L のケイ酸ナトリウム (2 . 6 5 M R 、 1 . 1 9 3 g / m L 、 8 0 に加熱) および 1 3 1 0 m L の水を 7 L の反応器に加え、 3 5 0 R P M で攪拌しながら 8 0 に加熱した。 8 5 に達したら、ケイ酸ナトリウム (2 . 6 5 M R 、 1 . 1 9 3 g / m l 、 8 0 に加熱) および硫酸 (1 . 1 2 1 g / m L) を、それぞれ 5 3 . 7 m L / 分および 1 8 . 0 m L / 分の速度で 3 8 分間かけて同時に添加した。 3 8 分経過後、ケイ酸ナトリウムの流れを停止し、硫酸 (1 . 1 2 1 g / m L) を 1 8 . 0 m L / 分の速度で流し続けて p H を 6 . 0 に調整した。 p H が 6 . 0 で安定したら、バッチを濾過し、 1 4 L の水で洗浄し、一晚オープンで乾燥させた。

20

【 0 0 9 0 】

表 5 に、各例における分析値を示す。

【 0 0 9 1 】

【 表 5 】

表 5

例	オパールエッセンス時間 (分)	一次粒子径平均、SEM (nm)	全 Hg 圧入容積 (cc/g)	BET SA (m ² /g)	CTAB SA (m ² /g)
8A	14	40	2.45	49	43
8B	11	15	2.48	58	51
8C	20	50	2.45	52	36
8D	20	40	2.63	54	33
8E	25	70	2.54	47	35

30

【 0 0 9 2 】

[実施例 1 0 A (本発明による例)]

6 2 L のケイ酸ナトリウム (2 . 6 5 M R 、 1 . 1 9 3 g / m L 、 8 0 に加熱) および 1 5 4 L の水を 1 2 0 0 L の反応器に加え、 8 0 R P M で攪拌し、 8 0 L / 分で再循環させながら 8 5 に加熱した。 8 5 に達したら、ケイ酸ナトリウム (2 . 6 5 M R 、 1 . 1 9 3 g / m l 、 8 0 に加熱) および硫酸 (1 . 1 2 1 g / m L) を、それぞれ 6 . 2 7 L / 分および 2 . 2 4 L / 分の速度で 3 8 分間かけて同時に添加した。 3 8 分経過後、ケイ酸ナトリウムおよび硫酸の流れを停止し、反応混合物を 9 5 に加熱した。 9 5 に達したら、さらに 1 5 0 分間にわたって、ケイ酸ナトリウム (2 . 6 5 M R 、 1 . 1 9 3 g / m L 、 8 0 に加熱) を 1 . 6 3 L / 分で加え、硫酸 (1 . 1 2 1 g / m l) を、

50

pH 9.6 (±0.1)を保つのに十分な速度で加えた。このさらなる150分の経過後、ケイ酸ナトリウムの流れを停止し、硫酸(1.121 g/mL)を0.82 mL/分の速度で流し続けてpHを6.0に調整した。pHが6.0で安定したら、バッチを濾過し、導電率が1500 μS未満になるまで洗浄し、5%の目標水分となるまで噴霧乾燥させ、約10 μmの粒子径となるまで粉碎した。

【0093】

[実施例10B(本発明による例)]

53 Lのケイ酸ナトリウム(2.65 MR、1.193 g/mL、80 に加熱)および133 Lの水を1200 Lの反応器に加え、80 RPMで攪拌し、80 L/分で再循環させながら85 に加熱した。85 に達したら、ケイ酸ナトリウム(2.65 MR、1.193 g/mL、80 に加熱)および硫酸(1.121 g/mL)を、それぞれ5.42 L/分および1.82 L/分の速度で38分間かけて同時に添加した。38分経過後、ケイ酸ナトリウムおよび硫酸の流れを停止し、反応混合物を95 に加熱した。95 に達したら、さらに180分間にわたって、ケイ酸ナトリウム(2.65 MR、1.193 g/mL、80 に加熱)を1.63 L/分で加え、硫酸(1.121 g/mL)を、pH 9.6 (±0.1)を保つのに十分な速度で加えた。このさらなる180分の経過後、ケイ酸ナトリウムの流れを停止し、硫酸(1.121 g/mL)を0.82 mL/分の速度で流し続けてpHを6.0に調整した。pHが6.0で安定したら、バッチを濾過し、導電率が1500 μS未満になるまで洗浄し、5%の目標水分となるまで噴霧乾燥させ、約10 μmの粒子径となるまで粉碎した。

10

20

【0094】

[実施例10C(本発明による例)]

44 Lのケイ酸ナトリウム(2.65 MR、1.193 g/mL、80 に加熱)および115 Lの水を1200 Lの反応器に加え、80 RPMで攪拌し、80 L/分で再循環させながら85 に加熱した。85 に達したら、ケイ酸ナトリウム(2.65 MR、1.193 g/mL、80 に加熱)および硫酸(1.121 g/mL)を、それぞれ4.48 L/分および1.51 L/分の速度で38分間かけて同時に添加した。38分経過後、ケイ酸ナトリウムおよび硫酸の流れを停止し、反応混合物を95 に加熱した。95 に達したら、さらに210分間にわたって、ケイ酸ナトリウム(2.65 MR、1.193 g/mL、80 に加熱)を1.73 L/分で加え、硫酸(1.121 g/mL)を、pH 9.6 (±0.1)を保つのに十分な速度で加えた。このさらなる210分の経過後、ケイ酸ナトリウムの流れを停止し、硫酸(1.121 g/mL)を0.82 mL/分の速度で流し続けてpHを6.0に調整した。pHが6.0で安定したら、バッチを濾過し、導電率が1500 μS未満になるまで洗浄し、5%の目標水分となるまで噴霧乾燥させ、約10 μmの粒子径となるまで粉碎した。

30

【0095】

表6aおよび6bに、各例における分析値を示す。

【0096】

40

50

【 表 6 】

表 6a

例	全 Hg 圧入容積 (cc/g)	BET SA (m ² /g)	CTAB SA (m ² /g)	吸油量 (cc/100g)	AbC 吸水量 (cc/100g)	メジアン APS (μm)	平均 APS (μm)	Na ₂ SO ₄ 導電率 (μS/cm)	ゆるみ かさ密度 (lb/ft ³)	かため かさ密度 (lb/ft ³)	5% pH	325 メッシュ 残留率 (%)	水分 (%)	明るさ
10A	1.50	20	30	84	102	6.9	7.4	850	16.4	32.9	6.9	0	6.1	96.4
10B	1.20	14	23	74	91	7.3	8.0	650	22.3	41.6	7.1	0	4.6	95.4
10C	0.95	15	21	64	82	6.6	7.2	600	25.0	48.0	7.1	0	3.4	94.5

【 0 0 9 7 】

10

20

30

40

50

【 表 7 】

表 6b

例	一次粒子径 平均、SEM (nm)	一次粒子径メ ジアン、SEM (nm)	SEM 粒子の カウント数	C 含有量 (%)
10A	106	100	114	0
10B	150	100	77	0
10C	130	90	70	0

10

【 0 0 9 8 】

[実施例 1 1 : 練り歯磨き配合物]

上記の本発明のシリカを練り歯磨きに配合して、レオロジーおよびPCR/RDA測定を行った。配合および結果（表 7 a）を以下に示す。本発明による例の第一スズ適合性およびフッ化物適合性を表 7 b に示す。

【 0 0 9 9 】

20

30

40

50

【 表 8 】

表 7a

例	11A	11B	11C	11D	11E	11F	11G	11H
99.7%グリセリン	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	13.2	13.2	13.2
70.0%ソルビトール	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	42.2	42.2	42.2
脱イオン水	Q.S.	Q.S.	Q.S.	Q.S.	Q.S.	Q.S.	Q.S.	Q.S.
PEG-12	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
Cekol 2000	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
ピロリン酸四ナトリウム	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
サッカリンナトリウム	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
フッ化ナトリウム	0.243	0.243	0.243	0.243	0.243	0.243	0.243	0.243
ZEODENT (登録商標)165	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	5.0	5.0	5.0
ZEODENT (登録商標)103	20.0							
ZEODENT (登録商標)113		20.0						
例 10A			20.0			10.0.		
例 10B				20.0			10.0	
例 10C					20.0			10.0
TiO2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ラウリル硫酸ナトリウム	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
フレーバー	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
合計	100	100	100	100	100	100	100	100
PCR	113	72	93	109	116	70	94	96
RDA	220	109	114	154	200	78	119	149

(PCR/RDA はインディアナ大学歯学部にて試験)

【 0 1 0 0 】

【表 9】

表 7b

例	第一スズ適合性 (%)	フッ化物適合性 (%)
10A	49	93
10B	60	94
10C	62	92

10

【0101】

表 7 a のデータは、本発明のシリカを含む練り歯磨きが、正常範囲の P C R 値および R D A 値を達成していることを示している。

【0102】

・第一スズ適合性 (%)

上記試料の第一スズ適合性を以下のように求めた。431.11 g の 70 % ソルビトール、63.62 g の脱酸素脱イオン水、2.27 g の塩化第一スズ二水和物、および 3 g のグルコン酸ナトリウムを含む原液を調製した。この原液 34 g を、試験するシリカ試料 6 g を入れた 50 mL の遠沈管に加えた。この遠沈管を、5 R P M で回転するホイール上に置き、40 で 1 週間エージング処理した。エージング処理後、この管を 12,000 R P M で 10 分間遠心分離し、I C P - O E S (誘導結合プラズマ発光分光分析装置)により上澄み液中の第一スズ濃度を測定した。試料の第一スズ濃度を、同じ手順で調製したが但しシリカを添加していない溶液の第一スズ濃度に対するパーセンテージで表すことにより、第一スズ適合性を求めた。

【0103】

・フッ化物適合性 (%)

上記試料のフッ化物適合性を以下のように求めた。1624 ppm のフッ化物原液を調製した。この原液 30.0 g を、試験するシリカ試料 7.0 g を入れた 50 mL の遠沈管に加えた。この遠沈管を 5 R P M で回転するホイール (または同等の攪拌手段) 上に置き、60 で 1 時間エージング処理した。エージング処理後、この遠沈管を 12,000 R P M で 10 分間 (または上澄み液が透明になるまで) 遠心分離した。まずアリコートを取り、これをマグネチックスターバーおよび等容量の T I S A B I I 緩衝液の入ったプラスチックバイアルに移して、上澄み液中のフッ化物濃度を求めた。その後、事前に校正したフッ化物特異的イオン電極 (Orion 製 96-09 B N 型または同等品) を用いて濃度を測定した。試料のフッ化物濃度を原液のフッ化物濃度に対するパーセンテージで表すことにより、フッ化物適合性を求めた。

【0104】

・相対的象牙質摩耗値 (R D A)

本発明のシリカを含む実施例 D C 1 ~ D C 1 4 の歯磨剤組成物の R D A 値を、Heffer en, Journal of Dental Res., July-August 1976, 55 (4), pp. 563-573 に記載の方法に従って求め、これは Wason による米国特許第 4,340,583 号明細書、同第 4,420,312 号明細書および同第 4,421,527 号明細書に記載されており、その内容は参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。

【0105】

・ペリクルクリーニング率 (P C R)

歯磨剤組成物の清掃性は、一般的にペリクルクリーニング率 (「P C R」) 値で表される。P C R 試験は、一定のブラッシング条件下で歯からペリクル膜を除去する歯磨剤組成物の能力を測定するものである。P C R 試験は、“In Vitro Removal of Stain with Dentifrice” G. K. Stookey, et al., J. Dental Res., 61, 12-36-9, 1982 に記載

50

されている。P C R および R D A の結果はどちらも、歯磨剤組成物の成分の性質および濃度に依存する。P C R 値および R D A 値は、無次元である。

【 0 1 0 6 】

[実施例 1 2 : C P C および B A C の適合性]

第四級アンモニウム化合物に対する所与のシリカの容量を調べるために、ゼータ電位滴定を行った。滴定では、所望の量の乾燥シリカを取り、脱イオン水で 1 6 0 g に希釈して、所望のシリカの 5 重量 % 懸濁液を調製した。1 6 0 g の懸濁液中のシリカを所望の 5 重量 % (8 g) に近づけるため、使用する受け取ったままの状態のシリカの量を、自由水分 (乾燥による損失) および存在する硫酸ナトリウムの量が補われるように調整した。この懸濁液を 5 0 0 r p m で 1 0 分間磁気攪拌してシリカを完全に濡らした後、この懸濁液を 0 . 5 M の N a O H または 0 . 5 M の H C l で p H 約 8 . 5 に調整して、初期の表面化学的性質の一貫性およびより直接的な比較を支援した。

10

【 0 1 0 7 】

その後、この懸濁液を、0 . 2 5 m l 刻みの 5 重量 % の塩化セチルピリジニウム (C P C) または 5 重量 % の塩化ベンザルコニウム (B A C) で滴定し、ゼータ電位が 0 m V に達するのに必要な C P C または B A C の体積により各シリカの容量を調べた。ほとんどの試験が 0 m V のクロスオーバーに近づくときアーチファクトを示したことから、容量を、ゼータ電位がプラスになった最初の点と定義した。次に、この点での容量を使用して、シリカ 1 g 当たりの C P C または B A C の質量を m g / g の単位で求めた。

20

【 0 1 0 8 】

本発明による例 1 0 A 、 1 0 B および 1 0 C は、より低い C P C および B A C 値を示し、したがって C P C / B A C 適合性が改善されている (表 8) 。

【 0 1 0 9 】

30

40

50

表 8

	CPC 溶液 (g)	CPC 乾燥質 量 (g)	シリカ乾燥 質量 (g)	mg CPC/g シリカ		BAC 溶液 (g)	BAC 乾燥質量 (mg)	シリカ乾燥質量 (g)	mg BAC/g シ リカ
ZEODENT(登録 商標) 113	5.00	250.0	4.66	53.66		4.00	200.0	4.66	42.96
ZEODENT(登録 商標) 120	6.75	337.5	4.62	73.05		5.25	262.5	4.62	56.82
ZEODENT(登録 商標) 103	4.25	212.5	4.70	46.40		3.75	187.5	4.58	40.94
例 10A	1.50	75.0	4.77	15.97		1.50	75.0	4.70	15.97
例 10B	1.00	50.0	4.77	10.49		1.25	62.5	4.77	13.12
例 10C	1.00	50.0	4.82	10.38		1.25	62.5	4.82	12.98

40

[実施例 13 : フレーバー]

50

、 Z E O D E N T（登録商標） 1 1 3 のピーク強度に対して標準化した。

【 0 1 1 1 】

本発明による例 1 0 A、 1 0 B および 1 0 C は、より高い値を示し、したがってフレー
バー適合性が改善されている（表 9 ）。

【 0 1 1 2 】

【 表 1 1 】

表 9

	αピネン	βピネン	βミルセン	αテルピネン	リモネン	ユーカリプ トール	γテルピネン	o-シメン	テルピノレン	デヒドロ-p- シメン	比率の 合計
ZEODENT (登録商標) 113	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	10.00
ZEODENT (登録商標) 120	0.87	0.79	0.76	0.90	0.85	0.81	0.83	0.76	0.80	0.00	7.37
ZEODENT (登録商標) 103	1.02	1.06	1.27	1.34	1.09	1.24	1.13	1.06	1.16	1.25	11.62
例 10A	1.35	1.46	2.04	1.51	1.53	2.38	1.64	2.79	1.71	2.38	18.80
例 10B	1.54	1.68	2.50	2.01	1.79	4.55	1.85	4.60	1.98	3.40	25.91
例 10C	1.49	1.50	2.33	2.02	1.70	3.69	1.89	3.50	2.00	3.06	23.18

10

20

30

40

50

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2022/084901

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV.	C01B33/12	A61K8/25
	C09C1/30	C01B33/18
		C01B33/193
ADD.	A61K8/49	A61Q11/00
		C01B33/142
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) C01B A61Q A61K C09C		
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 practicable, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2012/216719 A1 (HAGAR WILLIAM J [US] ET AL) 30 August 2012 (2012-08-30) example 3; table 5 -----	1-19
A	JP H04 288353 A (MIZUSAWA INDUSTRIAL CHEM) 13 October 1992 (1992-10-13) paragraphs [0032] - [0049]; table 1 -----	1-19
A	US 2004/161389 A1 (GALLIS KARL W [US] ET AL) 19 August 2004 (2004-08-19) paragraphs [0029] - [0066]; examples 12-13; table 5 -----	1-19
A	US 2018/168958 A1 (DOLAN LAWRENCE EDWARD [US] ET AL) 21 June 2018 (2018-06-21) paragraphs [0058] - [0077]; claim 1; examples 1-8; table 1 ----- -/--	1-19
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family 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 application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 22 February 2023		Date of mailing of the international search report 06/03/2023
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Corrias, M

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2022/084901

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 3 216 442 A1 (HUBER CORP J M [US]) 13 September 2017 (2017-09-13) paragraphs [0093] - [0107]; table 5 -----	1-19

1

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2022/084901

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2012216719 A1	30-08-2012	BR 112013019392 A2	17-12-2019
		CN 103391977 A	13-11-2013
		DE 12709420 T1	20-03-2014
		EP 2678396 A1	01-01-2014
		ES 2443158 T1	18-02-2014
		JP 6100937 B2	22-03-2017
		JP 6147941 B1	14-06-2017
		JP 2014515766 A	03-07-2014
		JP 2016145358 A	12-08-2016
		JP 2017133017 A	03-08-2017
		KR 20140020874 A	19-02-2014
		MX 340686 B	21-07-2016
		PT 2678396 T	26-01-2017
		US 2012216719 A1	30-08-2012
		WO 2012116249 A1	30-08-2012
JP H04288353 A	13-10-1992	JP 3050937 B2	12-06-2000
		JP H04288353 A	13-10-1992
US 2004161389 A1	19-08-2004	EP 1596817 A2	23-11-2005
		JP 4927527 B2	09-05-2012
		JP 5025259 B2	12-09-2012
		JP 2006517903 A	03-08-2006
		JP 2007524555 A	30-08-2007
		US 2004161389 A1	19-08-2004
		US 2004161390 A1	19-08-2004
		WO 2004073380 A2	02-09-2004
US 2018168958 A1	21-06-2018	AU 2017378638 A1	13-06-2019
		BR 112019012041 A2	12-11-2019
		CA 3045015 A1	28-06-2018
		CN 110087616 A	02-08-2019
		EP 3554460 A1	23-10-2019
		JP 6891282 B2	18-06-2021
		JP 2020502090 A	23-01-2020
		RU 2726804 C1	15-07-2020
		US 2018168958 A1	21-06-2018
		WO 2018118382 A1	28-06-2018
EP 3216442 A1	13-09-2017	AR 080655 A1	25-04-2012
		AR 096331 A2	23-12-2015
		AR 109367 A2	21-11-2018
		AU 2011221218 A1	16-08-2012
		BR 112012021263 B1	06-03-2018
		BR 122014004122 A2	23-01-2018
		BR 122014004158 A2	06-02-2018
		CN 102753137 A	24-10-2012
		CN 104402008 A	11-03-2015
		CN 104473776 A	01-04-2015
		DE 11718532 T1	25-07-2013
		EP 2538915 A2	02-01-2013
		EP 3210592 A1	30-08-2017
		EP 3216442 A1	13-09-2017
		ES 2402119 T1	29-04-2013
		ES 2748574 T3	17-03-2020
		ES 2748576 T3	17-03-2020
		HU E042617 T2	29-07-2019
		HU E047179 T2	28-04-2020

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2022/084901

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		JP 5905401 B2	20-04-2016
		JP 5914708 B2	11-05-2016
		JP 2013520503 A	06-06-2013
		JP 2015129082 A	16-07-2015
		KR 20130008568 A	22-01-2013
		KR 20160104731 A	05-09-2016
		KR 20160104732 A	05-09-2016
		KR 20170020551 A	22-02-2017
		MX 348190 B	02-06-2017
		MX 352133 B	10-11-2017
		MY 158259 A	30-09-2016
		PH 12017500235 A1	11-03-2019
		PH 12017500271 A1	08-10-2018
		PL 2538915 T3	31-05-2019
		PL 3210592 T3	31-01-2020
		PL 3216442 T3	28-02-2020
		PT 2538915 T	27-02-2019
		PT 3210592 T	05-11-2019
		RU 2673449 C1	27-11-2018
		RU 2012132276 A	27-03-2014
		RU 2014144151 A	27-05-2016
		TR 201902549 T4	21-03-2019
		TW 201136833 A	01-11-2011
		TW 201434746 A	16-09-2014
		TW 201434747 A	16-09-2014
		US 2011206746 A1	25-08-2011
		US 2014072634 A1	13-03-2014
		US 2015086463 A1	26-03-2015
		US 2016214865 A1	28-07-2016
		WO 2011106289 A2	01-09-2011

フロントページの続き

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

(74)代理人 100116403
弁理士 前川 純一

(74)代理人 100134315
弁理士 永島 秀郎

(74)代理人 100162880
弁理士 上島 類

(72)発明者 カール ダブリュー . ギャリス
アメリカ合衆国 メリーランド ペリーヴィル コンコード ポイント ドライブ 7 2 2

(72)発明者 フィッツジェラルド エイ . シンクレア
アメリカ合衆国 デラウェア スマーナ ガリソンズ レイク ブールバード 3 4 4

(72)発明者 テリー ダブリュー . ナシヴェラ
アメリカ合衆国 メリーランド ガンブリルズ タイム ドライブ 2 2 6 0

(72)発明者 マイケル エス . ダーシロ
アメリカ合衆国 ペンシルベニア ランデンバーグ ノリッジ レーン 3 0 2

(72)発明者 エリック ジー . ルンドキスト
アメリカ合衆国 メリーランド エセックス セント メアリーズ ロード 2 3 5

F ターム (参考) 4B035 LC16 LE01 LG01 LP01 LP24 LP59
4C083 AB171 AB172 CC41
4G072 AA25 AA28 BB05 CC14 DD05 GG01 GG03 HH21 JJ15 LL06
MM01 MM21 MM22 MM26 MM31 RR12 SS07 SS12 TT01 TT04 TT06
TT09 TT11 UU22