(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2012-148973
(P2012-148973A)
(43)公開日　平成24年8月9日(2012.8.9)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C01B 33/18	(2006.01)	C01B 33/18	E	4G035
C01B 13/14	(2006.01)	C01B 13/14	A	4G042
C01F 7/02	(2006.01)	C01F 7/02	D	4G072
B01F 3/12	(2006.01)	B01F 3/12		4G076

審査請求 有　請求項の数 56　ＯＬ　外国語出願　（全 30 頁）

(21)出願番号　特願2012-83655(P2012-83655)
(22)出願日　平成24年4月2日(2012.4.2)
(62)分割の表示　特願2007-511567(P2007-511567)の分割
原出願日　平成17年5月4日(2005.5.4)
(31)優先権主張番号　60/568,572
(32)優先日　平成16年5月4日(2004.5.4)
(33)優先権主張国　米国(US)

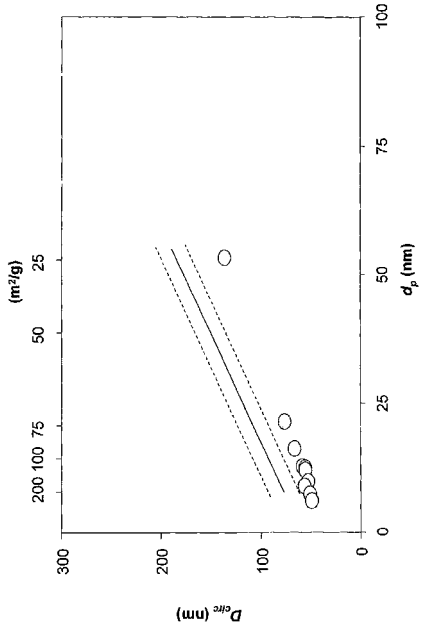
(71)出願人　391010758
キャボット　コーポレイション
ＣＡＢＯＴ　ＣＯＲＰＯＲＡＴＩＯＮ
アメリカ合衆国，マサチューセッツ　０２２１０－２０１９，ボストン，トゥー　シーポート　レーン，スイート　１３００
(74)代理人　100099759
弁理士　青木　篤
(74)代理人　100077517
弁理士　石田　敬
(74)代理人　100087413
弁理士　古賀　哲次
(74)代理人　100111903
弁理士　永坂　友康

最終頁に続く

(54)【発明の名称】所望の凝集体粒子直径を有する凝集体金属酸化物粒子分散体の調製方法

(57)【要約】
【課題】予め選択された平均凝集体粒子直径を有する凝集体金属酸化物粒子の分散体を調製する方法を提供する。
【解決手段】金属酸化物粒子の平均凝集体粒子直径における所望の低下百分率を予め選択する工程、凝集体金属酸化物粒子の分散体に関する分散標準であって（ｉ）該分散体の固体濃度と（ｉｉ）該分散体が高せん断ミキサーにおいて粉砕された場合に起こる凝集体金属酸化物粒子の凝集体粒子直径における低下百分率とを関連付ける分散標準を提供する工程、並びに凝集体金属酸化物粒子の分散体を該標準によって決定された固体濃度の１０％以内の固体濃度で高せん断粉砕装置において調製及び粉砕し、所望の平均凝集体粒子直径を有する凝集体金属酸化物粒子の分散体を提供する工程を含む方法が提供される。さらに、凝集体金属酸化物粒子の平均凝集体粒子直径を低減するための方法及び当該方法によって調製された分散体が提供される。
【選択図】図１

図1



【特許請求の範囲】
【請求項１】
予め選択された平均凝集体粒子直径を有する凝集体金属酸化物粒子の分散体を調製する方法であって、
（ａ）ある平均凝集体粒子直径とある平均一次粒子直径を有する溶融一次粒子から構成される凝集体金属酸化物粒子を提供する工程、
（ｂ）該金属酸化物粒子の平均凝集体粒子直径における所望の低下百分率を予め選択し、予め選択された平均凝集体粒子直径を提供する工程、
（ｃ）該凝集体金属酸化物粒子の分散体に関する分散標準であって、（ｉ）該分散体の固体濃度と（ｉｉ）該分散体が高せん断ミキサーにおいて粉砕された場合に起こる凝集体金属酸化物粒子の凝集体粒子直径における低下百分率とを関連付ける分散標準を提供する工程、
（ｄ）該分散標準を参照することにより金属酸化物粒子の平均凝集体粒子直径における予め選択された低下百分率と相関する固体濃度を決定する工程、
（ｅ）工程（ａ）の凝集体金属酸化物粒子を水と組み合わせ、工程（ｄ）において決定された固体濃度の１０％以内の固体濃度を有する分散体を提供する工程、及び
（ｆ）高せん断粉砕装置において分散体を粉砕し、ほぼ予め選択された平均凝集体粒子直径を有する凝集体金属酸化物粒子の分散体を提供する工程
を含む、方法。
【請求項２】
（ｃ－１）工程（ａ）の金属酸化物粒子と同じ粒子直径特性を有する金属酸化物粒子の３つ以上の分散体であって、それぞれが異なる固体濃度を有する分散体を調製する工程、
（ｃ－２）該分散体を高せん断ミキサーにおいて粉砕する工程、
（ｃ－３）粉砕された各分散体の平均凝集体粒子直径と粉砕前の分散体の平均凝集体粒子直径を比較することにより、各分散体の平均凝集体粒子直径における低下百分率を計算する工程、及び
（ｃ－４）分散体の固体濃度と平均凝集体粒子直径における低下百分率の間の相関関係を記載する工程
を含む方法によって分散標準を提供する工程をさらに含む、請求項１に記載の方法。
【請求項３】
前記凝集体金属酸化物粒子が、シリカ粒子、アルミナ粒子、セリア粒子又はそれらの混合物である、請求項１に記載の方法。
【請求項４】
前記凝集体金属酸化物粒子がシリカ粒子である、請求項１に記載の方法。
【請求項５】
前記分散標準が、以下の式

$$L(wt\%) = [(\%\Delta_{Dcirc\ ave}) \times (0.11\ln(d_p)(nm) + 0.2)] \div 0.3$$

（式中、Ｌは分散体の固体濃度であり、$\%\Delta_{Dcirc\ ave}$は平均凝集体粒子直径の低下百分率であり、d_pは凝集体金属酸化物粒子の平均一次粒子直径である）によって与えられる、請求項３に記載の方法。
【請求項６】
前記凝集体金属酸化物粒子が、
（ｉ）凝集体金属酸化物粒子の第１の分量を水に添加して第１の凝集体金属酸化物粒子分散体を提供する工程、
（ｉｉ）該第１の凝集体金属酸化物粒子分散体を粉砕する工程、
（ｉｉｉ）凝集体金属酸化物粒子の第２の分量を前記第１の金属酸化物粒子分散体に添加して第２の凝集体金属酸化物粒子分散体を提供する工程、及び
（ｉｖ）該第２の凝集体金属酸化物粒子分散体を粉砕する工程
を含む方法によって水と組み合わされる、請求項１に記載の方法。

【請求項７】
前記第１の凝集体金属酸化物粒子分散体の粘度が、凝集体金属酸化物粒子の第２の分量を添加する前に約５％以上低減される、請求項６に記載の方法。
【請求項８】
前記所望の低下百分率が約１０～６０％である、請求項１に記載の方法。
【請求項９】
前記凝集体金属酸化物分散体が、凝集体金属酸化物１ｋｇ当たり約０．０２～２モルの酸を含む、請求項１に記載の方法。
【請求項１０】
前記凝集体金属酸化物分散体が、凝集体金属酸化物１ｋｇ当たり約０．０２～２モルの水酸化第四級アンモニウムを含む、請求項１に記載の方法。
【請求項１１】
前記水酸化第四級アンモニウムが、以下の式
（$NR_1R_2R_3R_4$）ＯＨ
を有し、式中、R_1、R_2、R_3及びR_4のそれぞれが、C_1～C_{10}アルキル、C_1～C_{10}アルコキシ、C_2～C_{10}アルケニル及びアリール基からなる群より独立して選択され、それらのいずれも、非置換であることができるか又はC_1～C_{10}アルキル、ヒドロキシ、C_1～C_{10}アルコキシ又はアリール基で置換することができる、請求項１０に記載の方法。
【請求項１２】
R_1、R_2、R_3及びR_4のそれぞれが独立してC_1～C_3アルキル基である、請求項１１に記載の方法。
【請求項１３】
R_1、R_2、R_3及びR_4のそれぞれが独立してメチル又はエチル基である、請求項１２に記載の方法。
【請求項１４】
前記凝集体金属酸化物粒子がアルミナ粒子である、請求項１に記載の方法。
【請求項１５】
前記分散体が約０．１ｗｔ％～約１ｗｔ％の酸を含む、請求項１４に記載の方法。
【請求項１６】
前記凝集体金属酸化物分散体を粉砕することにより、金属酸化物粒子の凝集体粒子直径の幾何標準偏差（$\sigma_g(D_{circ})$）が約２０％以上低減される、請求項１に記載の方法。
【請求項１７】
前記凝集体金属酸化物粒子分散体が高せん断ミキサーにおいて粉砕され、該ミキサーが以下の式
$100 \geqq \eta\omega^2R^2/2X^2 \geqq 20\ kW/m^3$
を満たす半径（Ｒ）、特性ブレード長（Ｘ）及び角速度（ω）を有するブレードを含む、請求項１に記載の方法。
【請求項１８】
凝集体金属酸化物粒子の凝集体粒子直径を低減する方法であって、
（ａ）ある平均凝集体粒子直径を有する溶融一次粒子から構成される凝集体金属酸化物粒子を提供する工程、
（ｂ）該凝集体金属酸化物粒子を酸又は水酸化第四級アンモニウムを含む水と組み合わせ、粘度（η）を有する分散体を提供する工程、及び
（ｃ）高せん断ブレード型ミキサーにおいて凝集体金属酸化物粒子の分散体を粉砕する工程を含み、該ミキサーが以下の式
$100 \geqq \eta\omega^2R^2/2X^2 \geqq 20\ kW/m^3$
を満たす半径（Ｒ）、特性ブレード長（Ｘ）及び角速度（ω）を有するブレードを含み、それによって凝集体金属酸化物粒子の平均凝集体粒子直径を低減する、方法。
【請求項１９】
前記凝集体金属酸化物粒子が、

（ｉ）凝集体金属酸化物粒子の第１の分量を水に添加して第１の凝集体金属酸化物粒子分散体を提供する工程、
（ｉｉ）該第１の凝集体金属酸化物粒子分散体を粉砕する工程、
（ｉｉｉ）凝集体金属酸化物粒子の第２の分量を前記第１の金属酸化物粒子分散体に添加して第２の凝集体金属酸化物粒子分散体を提供する工程、及び
（ｉｖ）該第２の凝集体金属酸化物粒子分散体を粉砕する工程
を含む方法によって水と組み合わされる、請求項１８に記載の方法。
【請求項２０】
前記第１の凝集体金属酸化物粒子分散体の粘度が、凝集体金属酸化物粒子の第２の分量を添加する前に約５％以上低減される、請求項１９に記載の方法。
【請求項２１】
前記凝集体金属酸化物粒子の（数）平均凝集体粒子直径が約１０％以上低減される、請求項１８に記載の方法。
【請求項２２】
前記凝集体金属酸化物粒子の（数）平均凝集体粒子直径が約２０％以上低減される、請求項２１に記載の方法。
【請求項２３】
前記凝集体金属酸化物粒子が平均一次粒子直径（d_p）を有し、分散体中の凝集体金属酸化物粒子の量（Ｌ）が、以下の式
８０［０．１１ｎ（d_p）（ｎｍ）＋０．２］＜Ｌ（ｗｔ％）＜１００［０．１１ｎ（d_p）（ｎｍ）＋０．２］
を満たす、請求項１８に記載の方法。
【請求項２４】
前記凝集体金属酸化物粒子が、シリカ粒子、アルミナ粒子及びセリア粒子からなる群より選択される、請求項１８に記載の方法。
【請求項２５】
前記凝集体金属酸化物粒子がシリカ粒子である、請求項１４に記載の方法。
【請求項２６】
前記凝集体金属酸化物分散体が、凝集体金属酸化物粒子１ｋｇ当たり約０．０２～２モルの酸を含む、請求項１８に記載の方法。
【請求項２７】
前記凝集体金属酸化物分散体が、凝集体金属酸化物粒子１ｋｇ当たり約０．０２～２モルの水酸化第四級アンモニウムを含む、請求項１８に記載の方法。
【請求項２８】
前記水酸化第四級アンモニウムが、以下の式
（$NR_1R_2R_3R_4$）ＯＨ
を有し、式中、R_1、R_2、R_3及びR_4のそれぞれが、C_1～C_{10}アルキル、C_1～C_{10}アルコキシ、C_2～C_{10}アルケニル及びアリール基からなる群より独立して選択され、それらのいずれも、非置換であることができるか又はC_1～C_{10}アルキル、ヒドロキシ、C_1～C_{10}アルコキシ又はアリール基で置換することができる、請求項２７に記載の方法。
【請求項２９】
R_1、R_2、R_3及びR_4のそれぞれが独立してC_1～C_3アルキル基である、請求項２８に記載の方法。
【請求項３０】
R_1、R_2、R_3及びR_4のそれぞれが独立してメチル又はエチル基である、請求項２９に記載の方法。
【請求項３１】
前記凝集体金属酸化物粒子がアルミナ粒子である、請求項２４に記載の方法。
【請求項３２】
前記分散体が約０．１ｗｔ％～約１ｗｔ％の酸を含む、請求項３１に記載の方法。

【請求項３３】
前記凝集体金属酸化物分散体を粉砕することにより、金属酸化物粒子の凝集体粒子直径の幾何標準偏差（$\sigma_g(D_{circ})$）が約２０％以上低減される、請求項１８に記載の方法。
【請求項３４】
凝集体シリカ粒子の凝集体粒子直径を低減する方法であって、
（ａ）ある平均凝集体粒子直径と約１３５m^2／ｇ以上のＢＥＴ表面積を有する溶融一次粒子を含む凝集体シリカ粒子を提供する工程、
（ｂ）該凝集体シリカ粒子を、約３０～５０ｗｔ％の凝集体シリカ粒子を含む分散体を提供するのに十分な量において酸性化又は塩基化された水と組み合わせる工程、及び
（ｃ）高せん断ブレード型ミキサーにおいて凝集体シリカ粒子の分散体を粉砕し、それによって凝集体シリカ粒子の平均凝集体粒子直径を低減する工程
を含む、方法。
【請求項３５】
前記凝集体シリカ粒子が、
（ｉ）凝集体シリカ粒子の第１の分量を酸性化又は塩基化された水に添加して第１の凝集体シリカ粒子分散体を提供する工程、
（ｉｉ）該第１の凝集体シリカ粒子分散体を粉砕する工程、
（ｉｉｉ）凝集体シリカ粒子の第２の分量を前記第１の凝集体シリカ粒子分散体に添加して第２の凝集体シリカ粒子分散体を提供する工程、及び
（ｉｖ）該第２の凝集体シリカ粒子分散体を粉砕する工程
を含む方法によって酸性化又は塩基化された水と組み合わされる、請求項３４に記載の方法。
【請求項３６】
前記第１の凝集体シリカ粒子分散体の粘度が、凝集体シリカ粒子の第２の分量を添加する前に約５％以上低減される、請求項３５に記載の方法。
【請求項３７】
前記凝集体シリカ粒子の（数）平均凝集体粒子直径が約１０％以上低減される、請求項３４に記載の方法。
【請求項３８】
前記凝集体シリカ粒子の（数）平均凝集体粒子直径が約２０％以上低減される、請求項３７に記載の方法。
【請求項３９】
前記分散体が約０．０１～５ｗｔ％の酸を含む、請求項３４に記載の方法。
【請求項４０】
前記凝集体シリカ粒子が平均一次粒子直径（d_p）を有し、分散体中の凝集体シリカ粒子の量（Ｌ）が、以下の式
$$80[0.1\ln(d_p)(nm)+0.2] < L(wt\%) < 100[0.1\ln(d_p)(nm)+0.2]$$
を満たす、請求項３４に記載の方法。
【請求項４１】
前記凝集体シリカ分散体を粉砕することにより、凝集体シリカ粒子の凝集体粒子直径の幾何標準偏差（$\sigma_g(D_{circ})$）が約２０％以上低減される、請求項３４に記載の方法。
【請求項４２】
前記凝集体シリカ分散体が粘度（η）を有し、該凝集体シリカ分散体の粉砕が、以下の式
$$100 \geqq \eta\omega^2R^2/2X^2 \geqq 20\,kW/m^3$$
を満たす半径（Ｒ）、特性ブレード長（Ｘ）及び角速度（ω）を有するブレードを含む高せん断ブレード型ミキサーによって実施される、請求項３４に記載の方法。
【請求項４３】

予め選択された平均凝集体粒子直径を有する凝集体金属酸化物粒子の分散体を調製する方法であって、

（ａ）平均一次粒子直径（d_p）と平均凝集体粒子直径（$D_{circ\ ave}$）を有する溶融一次粒子を含む凝集体金属酸化物粒子を提供する工程、

（ｂ）約１０％～約６０％の平均凝集体粒子直径における所望の低下百分率（$\%\Delta_{Dcirc\ ave}$）を予め選択し、予め選択された平均凝集体粒子直径を提供する工程、

（ｃ）凝集体金属酸化物粒子を水と組み合わせ、凝集体金属酸化物粒子の分散体を提供する工程であって、分散体中の凝集体金属酸化物粒子の量が０．８Ｌ～１．２Ｌであり、Ｌが以下の式

$$L(wt\%) = [(\%\Delta_{Dcirc\ ave}) \times (0.11\ln(d_p)(nm) + 0.2)] \div 0.3$$

によって決定される工程、及び

（ｄ）高せん断ミキサーを用いて凝集体金属酸化物粒子の分散体を粉砕し、それにより凝集体金属酸化物粒子の凝集体粒子直径を低減して、ほぼ予め選択された平均凝集体粒子直径を有する凝集体金属酸化物粒子の分散体を提供する工程

を含む、方法。

【請求項４４】

前記凝集体金属酸化物粒子が、シリカ粒子、アルミナ粒子、セリア粒子又はそれらの組み合わせである、請求項４３に記載の方法。

【請求項４５】

前記凝集体金属酸化物粒子がシリカである、請求項４４に記載の方法。

【請求項４６】

前記凝集体シリカ粒子が、

（ｉ）凝集体シリカ粒子の第１の分量を酸性化された水に添加して第１の凝集体シリカ粒子分散体を提供する工程、

（ｉｉ）該第１の凝集体シリカ粒子分散体を粉砕する工程、

（ｉｉｉ）凝集体シリカ粒子の第２の分量を前記第１の凝集体シリカ粒子分散体に添加して第２の凝集体シリカ粒子分散体を提供する工程、及び

（ｉｖ）該第２の凝集体シリカ粒子分散体を粉砕する工程

を含む方法によって酸性化された水と組み合わされる、請求項４５に記載の方法。

【請求項４７】

前記第１の凝集体シリカ粒子分散体の粘度が、凝集体シリカ粒子の第２の分量を添加する前に約５％以上低減される、請求項４６に記載の方法。

【請求項４８】

前記凝集体シリカ粒子の（数）平均凝集体粒子直径が約１０％以上低減される、請求項４５に記載の方法。

【請求項４９】

前記凝集体シリカ粒子の（数）平均凝集体粒子直径が約２０％以上低減される、請求項４８に記載の方法。

【請求項５０】

前記分散体が、凝集体シリカ粒子１ｋｇ当たり約０．０２～２モルの酸を含む、請求項４５に記載の方法。

【請求項５１】

前記凝集体シリカ分散体を粉砕することにより、凝集体シリカ粒子の凝集体粒子直径の幾何標準偏差（$\sigma_g(D_{circ})$）が約２０％以上低減される、請求項４５に記載の方法。

【請求項５２】

前記凝集体シリカ分散体が粘度（η）を有し、該凝集体シリカ分散体の粉砕が、以下の式

$$100 \geqq \eta\omega^2R^2/2X^2 \geqq 20\ kW/m^3$$

を満たす半径（Ｒ）、特性ブレード長（Ｘ）及び角速度（ω）を有するブレードを含む高

せん断ブレード型ミキサーによって実施される、請求項４５に記載の方法。
【請求項５３】
凝集体シリカ粒子の凝集体粒子直径を低減する方法であって、
（ａ）ある平均凝集体粒子直径と約１１５m^2／ｇ以上の表面積を有する溶融一次粒子を含む凝集体シリカ粒子を、約３０ｗｔ％以上の凝集体シリカ粒子を含む分散体を提供するのに十分な量において水及び水酸化第四級アンモニウムと組み合わせる工程、並びに
（ｂ）高せん断ミキサーを用いて凝集体シリカ粒子を粉砕し、それによって凝集体シリカ粒子の平均凝集体粒子直径を低減する工程
を含む、方法。
【請求項５４】
前記水酸化第四級アンモニウムが、以下の式
（$NR_1R_2R_3R_4$）ＯＨ
を有し、式中、R_1、R_2、R_3及びR_4のそれぞれが、C_1～C_{10}アルキル、C_1～C_{10}アルコキシ、C_2～C_{10}アルケニル及びアリール基からなる群より独立して選択され、それらのいずれも、非置換であることができるか又はC_1～C_{10}アルキル、ヒドロキシ、C_1～C_{10}アルコキシ又はアリール基で置換することができる、請求項５３に記載の方法。
【請求項５５】
R_1、R_2、R_3及びR_4のそれぞれが独立してC_1～C_3アルキル基である、請求項５４に記載の方法。
【請求項５６】
R_1、R_2、R_3及びR_4のそれぞれが独立してメチル又はエチル基である、請求項５５に記載の方法。
【請求項５７】
前記凝集体シリカ粒子が、
（ｉ）凝集体シリカ粒子の第１の分量を水及び水酸化第四級アンモニウムに添加して第１の凝集体シリカ粒子分散体を提供する工程、
（ｉｉ）該第１の凝集体シリカ粒子分散体を粉砕する工程、
（ｉｉｉ）凝集体シリカ粒子の第２の分量を前記第１の凝集体シリカ粒子分散体に添加して第２の凝集体シリカ粒子分散体を提供する工程、及び
（ｉｖ）該第２の凝集体シリカ粒子分散体を粉砕する工程
を含む方法によって水及び水酸化第四級アンモニウムと組み合わされる、請求項５３に記載の方法。
【請求項５８】
前記第１の凝集体シリカ分散体の粘度が、凝集体シリカ粒子の第２の分量を添加する前に約５％以上低減される、請求項５７に記載の方法。
【請求項５９】
前記凝集体シリカ粒子の（数）平均凝集体粒子直径が約１０％以上低減される、請求項５３に記載の方法。
【請求項６０】
前記凝集体シリカ粒子の（数）平均凝集体粒子直径が約２０％以上低減される、請求項５９に記載の方法。
【請求項６１】
前記凝集体シリカ粒子が平均一次粒子直径（d_p）を有し、分散体中の凝集体シリカ粒子の量（Ｌ）が、以下の式
８０［０．１１ｎ（d_p）（ｎｍ）＋０．２］＜Ｌ（ｗｔ％）＜１００［０．１１ｎ（d_p）（ｎｍ）＋０．２］
を満たす、請求項５３に記載の方法。
【請求項６２】
前記分散体が、凝集体シリカ粒子１ｋｇ当たり約０．０２～２モルの水酸化第四級アンモニウムを含む、請求項５３に記載の方法。

【請求項６３】
前記凝集体シリカ分散体を粉砕することにより、凝集体シリカ粒子の凝集体粒子直径の幾何標準偏差（σ_g（D_{circ}））が約２０％以上低減される、請求項５３に記載の方法。
【請求項６４】
前記凝集体シリカ分散体が粘度（η）を有し、該凝集体シリカ分散体の粉砕が、以下の式
$$100 \geqq \eta\omega^2R^2/2X^2 \geqq 20\ kW/m^3$$
を満たす半径（Ｒ）、特性ブレード長（Ｘ）及び角速度（ω）を有するブレードを含む高せん断ブレード型ミキサーによって実施される、請求項５３に記載の方法。
【請求項６５】
凝集体アルミナ粒子の凝集体粒子直径を低減する方法であって、
（ａ）溶融一次粒子を含む凝集体アルミナ粒子を、凝集体アルミナ粒子１ｋｇ当たり約０．０２～０．４モルの酸及び水と組み合わせ、約３０ｗｔ％以上の凝集体アルミナ粒子を含む分散体を提供する工程、並びに
（ｂ）高せん断ミキサーを用いて分散体を粉砕し、それによって凝集体アルミナ粒子の凝集体粒子直径を低減する工程
を含む、方法。
【請求項６６】
前記凝集体アルミナ粒子が、
（ｉ）凝集体アルミナ粒子の第１の分量を酸性化された水に添加して第１の凝集体アルミナ粒子分散体を提供する工程、
（ｉｉ）該第１の凝集体アルミナ粒子分散体を粉砕する工程、
（ｉｉｉ）凝集体アルミナ粒子の第２の分量を前記第１の凝集体アルミナ粒子分散体に添加して第２の凝集体アルミナ粒子分散体を提供する工程、及び
（ｉｖ）該第２の凝集体アルミナ粒子分散体を粉砕する工程
を含む方法によって酸性化された水と組み合わされる、請求項６５に記載の方法。
【請求項６７】
前記第１の凝集体アルミナ分散体の粘度が、凝集体アルミナ粒子の第２の分量を添加する前に約５％以上低減される、請求項６６に記載の方法。
【請求項６８】
前記凝集体アルミナ粒子の（数）平均凝集体粒子直径が約１０％以上低減される、請求項６５に記載の方法。
【請求項６９】
前記凝集体アルミナ粒子の（数）平均凝集体粒子直径が約２０％以上低減される、請求項６８に記載の方法。
【請求項７０】
前記凝集体アルミナ粒子が平均一次粒子直径（d_p）を有し、分散体中の凝集体アルミナ粒子の量（Ｌ）が、以下の式
$$80[0.11\ln(d_p)(nm)+0.2] < L(wt\%) < 100[0.11\ln(d_p)(nm)+0.2]$$
を満たす、請求項６５に記載の方法。
【請求項７１】
前記凝集体アルミナ粒子が約１１０m^2／ｇ以下の表面積を有する、請求項６５に記載の方法。
【請求項７２】
前記凝集体アルミナ分散体を粉砕することにより、凝集体アルミナ粒子の凝集体粒子直径の幾何標準偏差（σ_g（D_{circ}））が約３０％以上低減される、請求項６５に記載の方法。
【請求項７３】
前記凝集体アルミナ分散体の粉砕が、以下の式

$100 \geqq \eta \omega^2 R^2 / 2X^2 \geqq 20\ kW/m^3$

を満たす半径（Ｒ）、特性ブレード長（Ｘ）及び角速度（ω）を有するブレードを含む高せん断ブレード型ミキサーによって実施される、請求項６５に記載の方法。

【請求項７４】

溶融一次粒子から構成される凝集体構造を有する凝集体シリカ粒子を含む凝集体シリカ粒子の水性分散体であって、該凝集体シリカ粒子が、ある一次粒子直径とある凝集体粒子直径を有し、該一次粒子直径の平均（d_p）、該凝集体粒子直径の（数）平均（$D_{circ\ ave}$）及び該凝集体粒子直径の幾何標準偏差（$\sigma_g(D_{circ})$）が以下の２つの式

（１）　$D_{circ\ ave}$（ｎｍ）＜５２＋２d_p（ｎｍ）、及び

（２）　$\sigma_g(D_{circ})$＜１．４４＋０．０１１d_p（ｎｍ）

の少なくとも一方を満たす、水性分散体。

【請求項７５】

前記式（１）を満たす、請求項７４に記載の分散体。

【請求項７６】

前記式（２）を満たす、請求項７４に記載の分散体。

【請求項７７】

前記式（１）と（２）の両方を満たす、請求項７４に記載の分散体。

【請求項７８】

前記凝集体粒子直径の幾何標準偏差$\sigma_g(D_{circ})$が、以下の式

１．４４＋０．０１１d_p（ｎｍ）＞$\sigma_g(D_{circ})$＞１．３＋０．０１１d_p（ｎｍ）

を満たす、請求項７４に記載の分散体。

【請求項７９】

溶融一次粒子から構成される凝集体構造を有する凝集体アルミナ粒子を含む凝集体アルミナ粒子の水性分散体であって、該凝集体アルミナ粒子がある一次粒子直径とある凝集体粒子直径を有し、該一次粒子直径の平均（d_p）、該凝集体粒子直径の（数）平均（$D_{circ\ ave}$）及び該凝集体粒子直径の幾何標準偏差（$\sigma_g(D_{circ})$）が以下の２つの式

（１）　$D_{circ\ ave}$（ｎｍ）＜３５＋１．８d_p（ｎｍ）、及び

（２）　$\sigma_g(D_{circ})$＜１．３９＋０．０１１d_p（ｎｍ）

の少なくとも一方を満たす、水性分散体。

【請求項８０】

前記式（１）を満たす、請求項７９に記載の分散体。

【請求項８１】

前記式（２）を満たす、請求項７９に記載の分散体。

【請求項８２】

前記式（１）と（２）の両方を満たす、請求項７９に記載の分散体。

【請求項８３】

前記凝集体粒子直径の幾何標準偏差$\sigma_g(D_{circ})$が、以下の式

１．３９＋０．０１１d_p（ｎｍ）＞$\sigma_g(D_{circ})$＞１．３＋０．０１１d_p（ｎｍ）

を満たす、請求項７９に記載の分散体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、所望の凝集体粒子直径を有する金属酸化物粒子分散体を調製するための方法及び当該方法によって調製された分散体に関する。

【背景技術】

【０００２】

ヒュームド金属酸化物などの熱分解により製造される金属酸化物粒子は、金属四塩化物化合物などの金属酸化物前駆体化合物を火炎の中に通すことによって典型的に調製される。金属酸化物前駆体化合物は、一次粒子と称される金属酸化物の小さな球形溶融粒子に変換される。このプロセスの間に、一次粒子は互いに衝突してより大きな三次元の鎖状凝集

体粒子に融合される。この凝集体（ａｇｇｒｅｇａｔｅ）粒子も同様に、互いにからまった状態となってさらに大きな二次凝集粒子を形成することができる。しかしながら、この二次凝集体（ａｇｇｌｏｍｅｒａｔｅ）は、通常の分散条件下で個々の凝集体粒子に分解し得る弱く会合した構造である。一方で、凝集体を形成する一次粒子は、強い力によって互いに保持されており、一般に通常の分散条件下で凝集体粒子を分散することによってばらばらになることはない。

【０００３】

凝集体粒子は溶融一次粒子から構成され、従来の熱分解法によって調製される金属酸化物粒子の凝集体粒子直径は一次粒子の直径に依存している。一次粒子の直径によって金属酸化物粒子の表面積が決定される。したがって、これらタイプの金属酸化物粒子の凝集体粒子直径は粒子の表面積と関係している。このため、例えば、所与の表面積に利用できるものよりも小さな凝集体粒子直径が必要とされる場合には、このような分散体の有用性が損なわれる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００４】

所望の凝集体粒子直径を有する金属酸化物粒子の分散体を調製する方法に関するニーズがある。本明細書で記載される本発明は、このような方法を提供するものである。本発明のこれら及び他の利点は、本明細書で提供される本発明の説明から明らかになるであろう。

【課題を解決するための手段】

【０００５】

本発明は、予め選択された平均凝集体粒子直径を有する凝集体金属酸化物粒子の分散体を調製する方法であって、（ａ）ある平均凝集体粒子直径とある平均一次粒子直径を有する溶融一次粒子から構成される凝集体金属酸化物粒子を提供する工程、（ｂ）該金属酸化物粒子の平均凝集体粒子直径における所望の低下百分率を予め選択し、予め選択された平均凝集体粒子直径を提供する工程、（ｃ）該凝集体金属酸化物粒子の分散体に関する分散標準であって、（ｉ）該分散体の固体濃度と（ｉｉ）該分散体が高せん断ミキサーにおいて粉砕された場合に起こる凝集体金属酸化物粒子の凝集体粒子直径における低下百分率とを関連付ける分散標準を提供する工程、（ｄ）該分散標準を参照することにより金属酸化物粒子の平均凝集体粒子直径における予め選択された低下百分率と相関する固体濃度を決定する工程、（ｅ）工程（ａ）の凝集体金属酸化物粒子を水と組み合わせ、工程（ｄ）において決定された固体濃度の１０％以内の固体濃度を有する分散体を提供する工程、及び（ｆ）高せん断粉砕装置において分散体を粉砕し、ほぼ予め選択された平均凝集体粒子直径を有する凝集体金属酸化物粒子の分散体を提供する工程を含む方法を提供する。

【０００６】

関連する態様において、本発明は、予め選択された平均凝集体粒子直径を有する凝集体金属酸化物粒子、特には凝集体シリカ粒子の分散体を調製する方法であって、（ａ）平均一次粒子直径（d_p）と平均凝集体粒子直径（$D_{circ\ ave}$）を有する溶融一次粒子を含む凝集体金属酸化物粒子を提供する工程、（ｂ）約１０％～約６０％の平均凝集体粒子直径における所望の低下百分率（$\%\Delta_{Dcirc\ ave}$）を予め選択し、予め選択された平均凝集体粒子直径を提供する工程、（ｃ）凝集体金属酸化物粒子を酸性化又は塩基化された水と組み合わせ、凝集体金属酸化物粒子の分散体を提供する工程であって、分散体中の凝集体金属酸化物粒子の量が０．８Ｌ～１．２Ｌであり、Ｌが以下の式

$$L(wt\%) = [(\%\Delta_{Dcirc\ ave}) \times (0.11\ln(d_p)(nm) + 0.2)] \div 0.3$$

によって決定される工程、及び（ｄ）高せん断ミキサーを用いて凝集体金属酸化物粒子の分散体を粉砕し、それにより凝集体金属酸化物粒子の凝集体粒子直径を低減して、ほぼ予め選択された平均凝集体粒子直径を有する凝集体金属酸化物粒子の分散体を提供する工程を含む方法を提供する。

【０００７】
本発明はまた、凝集体金属酸化物粒子の凝集体粒子直径を低減する方法であって、（ａ）ある平均凝集体粒子サイズを有する溶融一次粒子から構成される凝集体金属酸化物粒子を提供する工程、（ｂ）該凝集体金属酸化物粒子を酸又は水酸化第四級アンモニウムを含む水と組み合わせ、粘度（η）を有する分散体を提供する工程、及び（ｃ）高せん断ブレード型ミキサーにおいて凝集体金属酸化物粒子の分散体を粉砕する工程を含み、該ミキサーが以下の式

$$100 \geqq \eta \omega^2 R^2 / 2X^2 \geqq 20\ kW/m^3$$

を満たす半径（Ｒ）、特性ブレード長（Ｘ）及び角速度（ω）を有するブレードを含み、それによって凝集体金属酸化物粒子の平均凝集体粒子直径を低減する方法を提供する。

【０００８】
本発明は、凝集体シリカ粒子の凝集体粒子直径を低減する方法であって、（ａ）ある平均凝集体粒子直径と約１３５m^2／ｇ以上のＢＥＴ表面積を有する溶融一次粒子を含む凝集体シリカ粒子を提供する工程、（ｂ）該凝集体シリカ粒子を、約３０～５０ｗｔ％の凝集体シリカ粒子を含む分散体を提供するのに十分な量において酸性化又は塩基化された水と組み合わせる工程、及び（ｃ）高せん断ブレード型ミキサーにおいて凝集体シリカ粒子の分散体を粉砕し、それによって凝集体シリカ粒子の平均凝集体粒子直径を低減する工程を含む方法をさらに提供する。

【０００９】
加えて、本発明は、凝集体シリカ粒子の凝集体粒子直径を低減する方法であって、（ａ）ある平均凝集体粒子直径と約１１５m^2／ｇ以上の表面積を有する溶融一次粒子を含む凝集体シリカ粒子を、約３０ｗｔ％以上の凝集体シリカ粒子を含む分散体を提供するのに十分な量において水及び水酸化第四級アンモニウムと組み合わせる工程、並びに（ｂ）高せん断ミキサーを用いて凝集体シリカ粒子を粉砕し、それによって凝集体シリカ粒子の平均凝集体粒子直径を低減する工程を含む方法を提供する。

【００１０】
本発明の別の態様によれば、凝集体アルミナ粒子の凝集体粒子直径を低減する方法であって、（ａ）ある平均凝集体粒子直径を有する溶融一次粒子を含む凝集体アルミナ粒子を、アルミナ１ｋｇ当たり約０．０２～０．４モルの酸及び水と組み合わせ、約３０ｗｔ％以上の凝集体アルミナ粒子を含む分散体を提供する工程、並びに（ｂ）高せん断ミキサーを用いて分散体を粉砕し、それによって凝集体アルミナ粒子の平均凝集体粒子直径を低減する工程を含む方法が提供される。

【００１１】
さらに本発明の一部は、本発明に従って調製された金属酸化物粒子の水性分散体である。特に本発明は、溶融一次粒子から構成される凝集体構造を有する凝集体シリカ粒子の分散体であって、該凝集体シリカ粒子が、ある一次粒子直径とある凝集体粒子直径を有し、該一次粒子直径の平均（d_p）、該凝集体粒子直径の（数）平均（$D_{circ\ ave}$）及び該凝集体粒子直径の幾何標準偏差（$\sigma_g(D_{circ})$）が以下の２つの式

（１）　$D_{circ\ ave}$（ｎｍ）＜５２＋２d_p（ｎｍ）、及び

（２）　$\sigma_g(D_{circ})$＜１．４４＋０．０１１d_p（ｎｍ）

の少なくとも一方を満たす分散体を提供する。

【００１２】
本発明はまた、溶融一次粒子から構成される凝集体構造を有する凝集体アルミナ粒子の分散体であって、該凝集体アルミナ粒子がある一次粒子直径とある凝集体粒子直径を有し、該一次粒子直径の平均（d_p）、該凝集体粒子直径の（数）平均（$D_{circ\ ave}$）及び該凝集体粒子直径の幾何標準偏差（$\sigma_g(D_{circ})$）が以下の２つの式

（１）　$D_{circ\ ave}$（ｎｍ）＜３５＋１．８d_p（ｎｍ）、及び

（２）　$\sigma_g(D_{circ})$＜１．３９＋０．０１１d_p（ｎｍ）

の少なくとも一方を満たす分散体を提供する。

【図面の簡単な説明】

【００１３】
【図１】ヒュームドシリカ粒子について、一次粒子直径（d_p）（下部軸）に対しプロットされ、ＢＥＴ表面積（m^2／ｇ）（上部軸）を相関させる平均凝集体粒子サイズ（D_{circ}）のグラフである。直線は粉砕前の凝集体粒子直径の範囲を示し、円形データ点は最大分散性固体濃度における粉砕後のヒュームドシリカ粒子分散体の平均凝集体粒子直径を示す。
【図２】ヒュームドシリカ粒子について一次粒子直径（d_p）に対してプロットされた最大分散性固体濃度（L_{max}）のグラフである。
【図３】ヒュームドシリカ粒子について一次粒子直径（d_p）に対しプロットされた凝集体粒子直径分布の幅（σ_g（D_{circ}））のグラフである。直線は粉砕前のσ_g（D_{circ}）の範囲を示し、円形データ点は粉砕後のσ_g（D_{circ}）を示す。
【発明を実施するための形態】
【００１４】
本発明は、所望の平均凝集体粒子直径を有する凝集体金属酸化物粒子の分散体を調製するための方法を提供する。本明細書で用いられる「凝集体金属酸化物粒子」という用語は、互いに融合されて三次元の鎖状凝集体、例えば、熱分解により調製される金属酸化物又はヒュームド金属酸化物になる一次粒子から構成される金属酸化物粒子を意味する。凝集体粒子直径D_{circ}は、ＡＳＴＭ規格Ｄ３８４９に従ったＴＥＭ画像分析などの任意の好適な方法によって測定することのできる凝集体と同じ面積Ａを有する円の直径として規定される。凝集体の面積Ａが決定されると、以下の式
【数１】

$$D_{circ} = \sqrt{4A/\pi}$$

を用いて凝集体の直径D_{circ}を計算することができる。平均凝集体粒子直径$D_{circ\ ave}$は凝集体粒子直径の数平均である。
【００１５】
「平均一次粒子直径」という用語は、凝集体粒子を構成する個々の一次粒子の平均直径を意味する。本明細書で言及される一次粒子直径は、凝集体金属酸化物粒子のＢＥＴ比表面積（ＳＡ）から計算される。種々のタイプの凝集体金属酸化物粒子に関してＢＥＴ表面積から一次粒子サイズを計算するための方法が公知である。例えば、凝集体ヒュームドシリカの一次粒子サイズは、以下の式$d_{p\ silica}$＝１９４１／ＳＡ（m^2／ｇ）によって表面積と関係している。ヒュームドアルミナに関する式は以下のとおりである：$d_{p\ alumina}$＝１２２０／ＳＡ（m^2／ｇ）。
【００１６】
本明細書で用いられる「分散体」という用語は、液状分散媒中の凝集体金属酸化物粒子の分散体を意味する。本明細書で用いられる「固体濃度」という用語は、固体金属酸化物粒子並びに分散体中に存在し得る他の任意の固体（例えば、充てん材、粉砕助剤など）を含む分散体中の全固体濃度を意味する。
【００１７】
本発明は、粒子の表面積を変更することなく、所望の凝集体粒子直径を有する凝集体金属酸化物粒子の分散体を調製することのできる方法を提供する。図１は、従来の熱分解プロセスによって調製された凝集体金属酸化物粒子の平均凝集体粒子直径を示し（直線）、それは図に示されるとおり、粒子の一次粒子サイズ（例えば、表面積）の関数である。グラフ上の円形データ点は、本発明に従って調製された凝集体金属酸化物粒子の平均凝集体粒子サイズを表している（例１）。この図は、従来の方法で調製された粒子と比べて低減された凝集体粒子直径を提供するための本発明の使用を示している。
【００１８】

本発明の１つの態様によれば、予め選択された平均凝集体粒子直径を有する凝集体金属酸化物粒子の分散体を調製する方法は、（ａ）ある平均凝集体粒子直径とある平均一次粒子直径を有する溶融一次粒子から構成される凝集体金属酸化物粒子を提供する工程、（ｂ）該金属酸化物粒子の平均凝集体粒子直径における所望の低下百分率を予め選択し、予め選択された平均凝集体粒子サイズを提供する工程、（ｃ）該凝集体金属酸化物粒子の分散体に関する分散標準であって、（ｉ）該分散体の固体濃度と（ｉｉ）該分散体が高せん断ミキサーにおいて粉砕された場合に起こる凝集体金属酸化物粒子の凝集体粒子直径における低下百分率とを関連付ける分散標準を提供する工程、（ｄ）該分散標準を参照することにより金属酸化物粒子の平均凝集体粒子直径における予め選択された低下百分率と相関する固体濃度を決定する工程、（ｅ）凝集体金属酸化物粒子を水又は他の好適な分散液と組み合わせ、工程（ｄ）において決定された固体濃度の１０％以内の固体濃度を有する分散体を提供する工程、及び（ｆ）高せん断粉砕装置において分散体を粉砕し、ほぼ予め選択された平均凝集体粒子直径を有する凝集体金属酸化物粒子の分散体を提供する工程を含む。

【００１９】

本発明の方法は、任意のタイプの凝集体金属酸化物粒子に関して使用することができる。好適な凝集体金属酸化物粒子としては、熱分解により製造されたシリカ粒子（例えば、ヒュームドシリカ粒子）、アルミナ粒子（例えば、ヒュームドアルミナ粒子）、セリア粒子（例えば、ヒュームドセリア粒子）又はそれらの混合物が挙げられる。好ましい凝集体金属酸化物粒子は、熱分解により製造されたアルミナ粒子（例えば、ヒュームドアルミナ粒子）、特には熱分解により製造されたシリカ粒子（例えば、ヒュームドシリカ粒子）である。

【００２０】

同様に、本発明の方法は、任意の比粒子サイズ又は比表面積の凝集体金属酸化物粒子には限定されない。典型的には、凝集体金属酸化物粒子は、約５０～５００ｎｍ（例えば、６５～２００ｎｍ）の平均凝集体粒子直径を有し、ＢＥＴ比表面積が約２５～５００m^2／ｇ（例えば、３５～４００m^2／ｇ）である。用いられる凝集体金属酸化物粒子の凝集体粒子直径及び表面積は、所望の用途に少なくとも部分的に依存している。より大きな表面積の凝集体金属酸化物粒子、特には約１１５m^2／ｇ以上、さらには約１３５m^2／ｇ以上（例えば、約１３５～５００m^2／ｇ以上）、例えば、約１５０m^2／ｇ以上（例えば、約１６５～５００m^2／ｇ）の表面積を有する凝集体金属酸化物粒子が望ましい場合もあれば、より小さな表面積、例えば、約１１０m^2／ｇ以下（例えば、３０～１００m^2／ｇ又は５０～７５m^2／ｇ）の表面積が好ましい場合もある。

【００２１】

本発明に従って調製された分散体中の凝集体金属酸化物粒子は、同じ一次粒子サイズ（例えば、表面積）の凝集体金属酸化物粒子の平均凝集体粒子直径と比べて低減された平均凝集体粒子直径を有する。凝集体金属酸化物粒子の凝集体粒子直径における任意の所望の低下百分率を選択することができる。一般的には、低下百分率は約１０％以上、さらには約２０％以上である。理論的には、本発明で達成できる凝集体粒子直径における低下百分率に上限はないが、実際問題として、粒子直径の低下百分率は、通常、約６０％以下又は約５０％以下（例えば、４０％以下）である。したがって、粒子直径の低下百分率は、典型的に約１０～６０％、例えば、約１５～５０％、さらには２０～４０％の範囲である。凝集体粒子直径の実際の低下百分率は予め選択された所望の低下百分率に近いが、すべての場合において、予め選択された所望の低下百分率と厳密に同じでなくてもよい。好ましくは、実際の低下百分率は、予め選択された低下百分率の値の約１５％以内、より好ましくは約１０％以内、さらには約５％以内である。

【００２２】

分散標準は、凝集体粒子直径における所望の低下百分率と、高せん断粉砕装置において粉砕された場合に粒子直径における所望の低下百分率を提供する凝集体金属酸化物粒子の分散体に関する固体濃度とを関連付けるものである。分散標準は、凝集体金属酸化物分散

体の固体濃度と、その固体濃度で分散体を粉砕することにより達成され得る平均凝集体粒子直径の低下百分率とを関連付けるための任意の好適な方法によって作成することができる。分散標準を提供するための１つのこのような方法は、（ｉ）同じ一次粒子直径を有する凝集体金属酸化物粒子の２つ以上（好ましくは３つ以上）の分散体であって、それぞれが異なる固体濃度を有する分散体を調製する工程、（ｉｉ）該分散体を高せん断ミキサーにおいて粉砕する工程、（ｉｉｉ）粉砕された各分散体の平均凝集体粒子直径と粉砕前の分散体の平均凝集体粒子直径を比較することにより、各分散体の平均凝集体粒子直径における低下百分率を計算する工程、及び（ｉｖ）分散体の固体濃度と平均凝集体粒子直径における低下百分率の間の相関関係を記載する工程を含む。

【００２３】

分散標準は、ある比一次粒子直径（例えば、比表面積）の凝集体金属酸化物粒子に特有のものであることができる。この場合には、異なる一次粒子直径（例えば、異なる表面積）の金属酸化物について異なる標準が必要となろう。あるいはまた、この標準は、凝集体粒子直径の低下百分率と、任意の所与の一次粒子直径又は表面積に関して必要とされる固体濃度とを関連付けるよう一般化され得る。このような標準を提供する１つの方法は、実施例において説明される。

【００２４】

当然のことながら、本発明の方法は、本明細書で記載される分散標準を提供するための方法に限定されない。当業者であれば理解できるように、上記方法に関する変形態様並びに他の方法を用いて本発明の目的に適した分散標準を提供することが可能である。同様に、本方法は、凝集体粒子直径における所望の低下百分率を得るために使用すべき適切な固体濃度を当業者が認識できるようにすることを条件として、固体濃度と凝集体粒子直径の低下百分率との相関関係を説明する任意の特定の様式を使用する分散標準に限定されない。典型的には、分散標準は、平均凝集体粒子直径又は平均凝集体粒子直径の低下百分率と、固体濃度とを関連付ける公式、等式、グラフ、プロット又はチャートの形態である。しかしながら、記載は、文書、一覧表の形態又は他の任意の適切な形態であることもできる。

【００２５】

以下の式（Ｉ）により示される分散標準は、本明細書及びこの標準がより詳細に記載されている実施例において示される方法によって開発された。この標準は、一般に任意のタイプの凝集体金属酸化物粒子に関するものであり、より具体的には凝集体シリカ粒子に関する。

$$（Ｉ）：Ｌ（ｗｔ％）＝［（％\Delta_{Dcirc\ ave}）×（０．１\ln（ｄ_{p}）（ｎｍ）＋０．２）］÷０．３$$

式中、Ｌは分散体の固体濃度であり、$％\Delta_{Dcirc\ ave}$は平均凝集体粒子直径の低下百分率であり、$ｄ_{p}$は凝集体金属酸化物粒子の平均一次粒子直径である。この点について、本発明は、標準が上の式（Ｉ）によって提供される凝集体金属酸化物粒子、特には凝集体シリカ粒子の分散体を調製するための先の方法を提供する。本発明はまた、予め選択された平均凝集体粒子直径を有する凝集体金属酸化物粒子の分散体を調製する方法であって、（ａ）平均一次粒子直径（$ｄ_{p}$）と平均凝集体粒子直径（$Ｄ_{circ\ ave}$）を有する溶融一次粒子を含む凝集体金属酸化物粒子、特には凝集体シリカ粒子を提供する工程、（ｂ）約１０％～約６０％の平均凝集体粒子直径における所望の低下百分率（$％\Delta_{Dcirc\ ave}$）を予め選択する工程、（ｃ）凝集体金属酸化物粒子を水と組み合わせ、凝集体金属酸化物粒子の分散体を提供する工程であって、分散体中の凝集体金属酸化物粒子の量が０．８Ｌ～１．２Ｌであり、Ｌが上の式（Ｉ）によって決定される工程、及び（ｄ）高せん断ミキサーを用いて凝集体金属酸化物粒子の分散体を粉砕し、それにより凝集体金属酸化物粒子の凝集体粒子直径を低減して、ほぼ予め選択された平均凝集体粒子直径を有する凝集体金属酸化物粒子の分散体を提供する工程を含む方法も意図している。

【００２６】

分散標準が分散の適切な固体濃度を決定するのに用いられる場合には、凝集体金属酸化

物粒子は、水又は他の好適な分散液と組み合わされて、所定の固体濃度の１０％以内、好ましくは所定の固体濃度の５％以内若しくは所定の固体濃度の２％以内にあるか又はまさに所定の固体濃度である固体濃度を有する分散体が提供される。

【００２７】

分散体の固体濃度、したがって分散体の粘度が増大すると、粉砕の際に存在するせん断エネルギーが増大する。一方、せん断エネルギーによって凝集体粒子が解体され、結果として粒子の表面積を変化させることなく平均凝集体粒子サイズが低減される。分散体の固体濃度を制御することにより、結果として平均凝集体粒子直径を制御することができる。粒子直径の所望の低下百分率を達成するためには比較的高い固体濃度が必要とされ得る。分散体の固体濃度は、分散体中の凝集体金属酸化物粒子の量を増すことにより、又は分散体中に他の材料、例えば、充てん材若しくは他の破砕／粉砕助剤を組み入れることにより増大させることができる。凝集体金属酸化物粒子の増大した濃度、したがってより高い固体濃度は、分散液に対し凝集体金属酸化物粒子を徐々に増やして添加することにより得ることができる。好ましくは、凝集体金属酸化物粒子は、（ａ）凝集体金属酸化物粒子の第１の分量を水に添加して第１の凝集体金属酸化物粒子分散体を提供する工程、（ｂ）該第１の凝集体金属酸化物粒子分散体を粉砕する工程、（ｃ）凝集体金属酸化物粒子の第２の分量を前記第１の金属酸化物粒子分散体に添加して第２の凝集体金属酸化物粒子分散体を提供する工程、及び（ｄ）該第２の凝集体金属酸化物粒子分散体を粉砕する工程を含む方法によって水と組み合わされる。工程（ｃ）及び（ｄ）は、必要に応じて、追加の凝集体金属酸化物粒子が分散できなくなる点まで、凝集体金属酸化物粒子の第３、第４又は第５分量（又はさらなる分量）によって繰り返すことができる。好ましくは、凝集体金属酸化物粒子の第２の分量を添加する前及び第２と第３の分量の間などにおいて、第１の凝集体金属酸化物粒子分散体の粘度が約５％以上低減される。

【００２８】

分散体の固体濃度は分散体中のすべての固体の合計量であり、これらの固体は、凝集体金属酸化物粒子並びに分散体中に含まれる他の任意の固体（例えば、充てん材、粉砕助剤など）を含む。典型的には、分散体中の固体は、本質的に凝集体金属酸化物粒子からなるか又は完全に凝集体金属酸化物粒子からなる。分散体の合計の固体含有量又は凝集体金属酸化物粒子の合計量は制限されず、凝集体粒子直径の所望の低下百分率及び用いられる粉砕装置のタイプに少なくとも部分的に依存している。分散標準を用いて決定されるか又は別の方法により決定されるかにかかわらず、分散体の合計固体濃度は、通常、約１５ｗｔ％以上（例えば、約１５～７０ｗｔ％）、好ましくは約２０ｗｔ％以上（例えば、約２０～６０ｗｔ％）、さらには約３０ｗｔ％以上（例えば、約３０～５０ｗｔ％）である。

【００２９】

凝集体金属酸化物粒子の分散性は一次粒子サイズ（例えば、表面積）に少なくとも部分的に依存しているので、合計の固体濃度は、特定の一次粒子サイズに関する最大分散性固体濃度の関数として表すことができる。本発明の１つの態様によれば、平均一次粒子サイズ（d_p）を有する凝集体金属酸化物粒子の分散体に関する分散体の固体濃度（Ｌ）は、以下の式

$$80[0.11\ln(d_p)(nm)+0.2]<L(wt\%)<100[0.11\ln(d_p)(nm)+0.2]$$

を満たすか又は以下の式

$$80[0.107\ln(d_p)(nm)+0.19]<L(wt\%)<100[0.107\ln(d_p)(nm)+0.19]$$

を満たす。

【００３０】

分散体は、凝集体金属酸化物粒子を分散できる任意の好適な水性分散媒を用いて調製することができる。分散媒は水である場合が最も多い。大部分の凝集体金属酸化物、特にはシリカ又はアルミナの分散体を補助するため、凝集体金属酸化物粒子を添加する前に、分散助剤を分散媒中に含ませることができる。好適な分散助剤としては、鉱酸などの酸及び

第四級アンモニウム塩基が挙げられる。分散助剤は、凝集体金属酸化物粒子の分散を補助する任意の量において使用することができるが、一般的には少量で用いられる。典型的には、分散助剤は、約０．０１～５ｗｔ％、例えば、約０．０５～２ｗｔ％、さらには約０．１～１ｗｔ％に等しい量で存在する。分散量は、金属酸化物１ｋｇ当たりに用いられる酸のモル数として表すことができる。分散助剤は、好ましくは金属酸化物１ｋｇ当たり酸０．０２～２モル、より好ましくは金属酸化物１ｋｇ当たり酸０．０５～１モル、さらには酸０．１～０．８モルに等しい量で用いられる。

【００３１】

第四級アンモニウム塩基は、凝集体シリカ粒子の分散で使用するのに特に適している。本発明とともに使用するのに適した第四級アンモニウム塩基は、以下の式（式（ＩＩ））

（ＩＩ）：$(NR_1R_2R_3R_4)OH$

を有し、式中、R_1、R_2、R_3及びR_4のそれぞれは、C_1～C_{10}アルキル、C_1～C_{10}アルコキシ、C_2～C_{10}アルケニル及びアリール基からなる群より独立して選択され、それらのいずれも、非置換であることができるか又はC_1～C_{10}アルキル、ヒドロキシ、C_1～C_{10}アルコキシ又はアリール基で置換することができる。好ましい化合物では、R_1、R_2、R_3及びR_4のそれぞれは独立してC_1～C_3アルキル基である。より好ましくは、R_1、R_2、R_3及びR_4のそれぞれは独立してメチル又はエチル基である。この点において、本発明は、凝集体シリカ粒子の平均凝集体粒子サイズを低減する方法であって、（ａ）約１１５m^2／ｇ以上の表面積を有する溶融一次粒子を含む凝集体シリカ粒子を、約３０ｗｔ％以上の凝集体シリカ粒子を含む分散体を提供するのに十分な量において水及び水酸化第四級アンモニウムと組み合わせる工程、並びに（ｂ）該凝集体シリカ粒子を高せん断ミキサーによって粉砕し、それにより凝集体シリカ粒子の凝集体粒子直径を低減する工程を含む方法を提供する。

【００３２】

凝集体金属酸化物がアルミナである場合、分散媒は、ＨＣｌなどの酸を水中に分散できるアルミナの濃度を最大にする約０．１～１．５ｗｔ％又は約０．５～１ｗｔ％に等しい量において添加することで酸性化された水であることが非常に好ましい。使用される酸のモル数で表されるように、アルミナ１ｋｇ当たり０．０２～０．４モル、さらには０．０５～０．２モルの酸を使用することが好ましい。この点において、本発明は、凝集体アルミナ粒子の平均凝集体粒子直径を低減する方法であって、（ａ）溶融一次粒子を含む凝集体アルミナ粒子を上記量の酸及び水と組み合わせ、約３０ｗｔ％以上の凝集体アルミナ粒子を含む分散体を提供する工程、並びに（ｂ）該分散体を高せん断ミキサーによって粉砕し、それにより凝集体アルミナ粒子の凝集体粒子直径を低減する工程を含む方法を提供する。

【００３３】

本発明の方法は、任意のタイプの高せん断粉砕装置を用いて実施することができる。分散標準は、好ましくは使用される特定のタイプ又はクラスの高せん断粉砕装置に特有のものあり、使用される高せん断粉砕装置の特定の型又はモデルに特有のものであることができる。好適な高せん断粉砕装置としては、遊星形及びブレード型ミキサー、ホモジナイザー、ローターステータ、メディアミル、ボールミル、ジェットミル及び他の一般的なタイプの高せん断粉砕装置が挙げられる。

【００３４】

分散体は、分散標準において示され得る特定の時間だけ粉砕することもできるし、又は粉砕プロセスの終点に達するまで粉砕することもできる。粉砕プロセスの終点は、任意の好適な方法により決定することができる。このような方法の１つは、粉砕装置のモーターの抵抗を監視することを伴う。粉砕が進むにつれ、粉砕プロセスの終点に達するまで抵抗が減少し、この時点で、抵抗は比較的安定する。モーターの抵抗は、任意の方法、例えば、モーターに供給される電流の変化を測定すること、モーター速度の変化を検出すること又はモーターの抵抗の減少を知らせる装置内の可聴変化を検出することによって測定することができる。

【００３５】
粉砕装置は、個々の一次粒子間の結合を切断し、結果として平均凝集体粒子直径を低減するのに十分なエネルギーを供給しなければならない。好ましくは、所与の固体濃度を有する分散体に関して作動する粉砕装置は、約10^{-4}ｃａｌ／ｃｍ^2（例えば、約10^{-4}～10^{-3}ｃａｌ／ｃｍ^2）以上のエネルギーを供給する。ブレード型ミキサーが使用される場合、それは以下の式（式（ＩＩＩ））
（ＩＩＩ）：$100 \geqq \eta\omega^2R^2／2X^2 \geqq 20$ｋＷ／ｍ^3
を満たす半径（Ｒ）、特性ブレード長（Ｘ）及び角速度（ω）を有するブレードを含むことが好ましい。この点において、本発明は、凝集体金属酸化物粒子の凝集体粒子直径を低減する方法であって、（ａ）溶融一次粒子を含む凝集体金属酸化物粒子を提供する工程、（ｂ）該凝集体金属酸化物粒子を酸又は水酸化第四級アンモニウムを含む水と組み合わせ、粘度（η）を有する分散体を提供する工程、及び（ｃ）高せん断ブレード型ミキサーにおいて凝集体金属酸化物粒子の分散体を粉砕する工程を含み、該ミキサーが上記の式（ＩＩ）を満たす半径（Ｒ）、特性ブレード長（Ｘ）及びＰ速度（ω）を有するブレードを含み、それによって凝集体金属酸化物粒子の平均凝集体粒子直径を低減する方法を提供する。

【００３６】
高せん断ブレード型ミキサーは、約１３５ｍ^2／ｇを超えるＢＥＴ表面積を有する凝集体シリカ粒子の凝集体粒子直径を低減するのに特に有用であり、典型的に約３０～５０ｗｔ％の凝集体シリカ粒子を含む分散体を必要とする。したがって、関連する態様において、本発明は、凝集体シリカ粒子の凝集体粒子直径を低減する方法であって、（ａ）ある平均凝集体粒子直径と約１３５ｍ^2／ｇ以上のＢＥＴ表面積を有する溶融一次粒子を含む凝集体シリカ粒子を提供する工程、（ｂ）該凝集体シリカ粒子を、約３０～５０ｗｔ％の凝集体シリカ粒子を含む分散体を提供するのに十分な量において酸性化又は塩基化された水と組み合わせる工程、及び（ｃ）高せん断ブレード型ミキサーにおいて凝集体シリカ粒子の分散体を粉砕し、それによって凝集体シリカ粒子の平均凝集体粒子直径を低減する工程を含む方法を提供する。高せん断ミキサーは、好ましくは上記の式（ＩＩＩ）を満たす半径（Ｒ）、特性ブレード長（Ｘ）及び角速度（ω）を有するブレードを含む。

【００３７】
本発明の方法は、本方法とともに用いられる凝集体金属酸化物粒子の平均凝集体粒子直径を低減する。本発明の方法はまた、凝集体金属酸化物粒子の凝集体粒子サイズの幾何標準偏差を低減する。本明細書で用いられる場合には、凝集体サイズの幾何標準偏差σ_g（D_{circ}）は、分散体の凝集体金属酸化物粒子（約２０００以上の凝集体）に関する凝集体直径の幾何標準偏差であり、凝集体金属酸化物粒子に関する凝集体サイズ分布を表す。凝集体金属酸化物粒子に関するD_{circ}値は幾何数平均である。幾何数平均並びに幾何標準偏差は、任意の好適な方法、例えば、Ｔ．Ｋｏｄａｓ及びＭ．Ｈａｍｐｄｅｎ－Ｓｍｉｔｈ，Ａｅｒｏｓｏｌ Ｐｒｏｃｅｓｓｉｎｇ ｏｆ Ｍａｔｅｒｉａｌｓ，２８－３１（Ｊｏｈｎ Ｗｉｌｅｙ ＆ Ｓｏｎｓ １９９９）に記載されている方法によって計算することができる。本発明の方法は、σ_g（D_{circ}）を約１０％以上（例えば、約１５％以上）、好ましくは約２０％以上（例えば、約２５％以上）、さらには約３０％以上（例えば、約３５％以上）又は４０％以上（例えば、４５％以上）低減することが好ましい。

【００３８】
粉砕の後、凝集体金属酸化物分散体は、水又は他の適切な液体で希釈することができる。凝集体金属酸化物分散体は、任意の固体濃度に希釈することができる。好ましくは、粉砕された分散体は、その固体濃度を約５％以上（例えば、約１０％以上）、さらには約１５％以上（例えば、約２０％以上）低減するよう希釈される。結果として得られる分散体は、約５～５０ｗｔ％（例えば、約１０～４５ｗｔ％）、例えば、約１５～４０ｗｔ％（例えば、約２０～３５ｗｔ％）の固体濃度を典型的に有する。

【００３９】
分散体はまた、任意の好適な安定剤の添加により粉砕後に安定化させることができる。

好ましくは、分散体は、そのｐＨを約７以上（例えば、約８以上）、さらには約９以上（例えば、約１０以上）まで上昇させるのに十分な量で塩基を添加することにより安定化される。より好ましくは、希釈及び安定化された分散体のｐＨは約８～１３、さらには約９～１２のｐＨを有する。好適な安定剤としては、アルカリ又はアミン、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化アンモニウム、トリエチルアミン及びジメチルエタノールアミンが挙げられる。

【００４０】

同様に、本発明の一部は、本発明に従って調製された金属酸化物粒子の水性分散体である。特に本発明は、溶融一次粒子から構成される凝集体構造を有する凝集体シリカ粒子を含む凝集体シリカ粒子の分散体であって、該凝集体シリカ粒子が、ある一次粒子直径とある凝集体粒子直径を有し、該一次粒子直径の平均（d_p）、該凝集体粒子直径の（数）平均（$D_{circ\ ave}$）及び該凝集体粒子直径の幾何標準偏差（$\sigma_g(D_{circ})$）が以下の２つの式

（１）　$D_{circ\ ave}$（ｎｍ）＜５２＋２d_p（ｎｍ）、及び

（２）　$\sigma_g(D_{circ})$＜１．４４＋０．０１１d_p（ｎｍ）

の少なくとも一方を満たす分散体を提供する。

【００４１】

上記のとおり、$\sigma_g(D_{circ})$は、分散体中の凝集体金属酸化物粒子の凝集体粒子直径の幾何標準偏差であり、このパラメータは、約２０００以上（例えば、約５０００以上、さらには１０，０００以上）の凝集体金属酸化物粒子の母集団に基づくべきものである。したがって、分散体は、少なくとも２０００以上（又は５０００以上又は１０，０００以上）の凝集体金属酸化物粒子を含み、金属酸化物粒子の大部分の分散体は、この数よりもはるかに多い凝集体金属酸化物粒子を有する。

【００４２】

本発明の分散体は、式（１）又は（２）のいずれかを満たし、好ましくは両方の式を満たす。より好ましくは、分散体は、以下の式

１．４４＋０．０１１d_p（ｎｍ）＞$\sigma_g(D_{circ})$＞１．３＋０．０１１d_p（ｎｍ）

を満たす。

【００４３】

本発明はまた、溶融一次粒子から構成される凝集体構造を有する凝集体アルミナ粒子の分散体であって、該凝集体アルミナ粒子がある一次粒子直径とある凝集体粒子直径を有し、該一次粒子直径の平均（d_p）、該凝集体粒子直径の（数）平均（$D_{circ\ ave}$）及び該凝集体粒子直径の幾何標準偏差（$\sigma_g(D_{circ})$）が以下の２つの式

（１）　$D_{circ\ ave}$（ｎｍ）＜３５＋１．８d_p（ｎｍ）、及び

（２）　$\sigma_g(D_{circ})$＜１．３９＋０．０１１d_p（ｎｍ）

の少なくとも一方を満たす分散体を提供する。

【００４４】

本発明のアルミナ分散体は、式（１）又は（２）のいずれかを満たし、好ましくは両方の式を満たす。より好ましくは、分散体は、以下の式

１．３９＋０．０１１d_p（ｎｍ）＞$\sigma_g(D_{circ})$＞１．３＋０．０１１d_p（ｎｍ）

を満たす。

【００４５】

分散体の他のすべての態様は、本発明の方法に関して先に記載したとおりである。

【００４６】

本発明の凝集体金属酸化物分散体並びに本発明の方法は、任意の目的で使用することができる。好適な使用としては、滑り止め床ワックス、発泡ゴム格子、紙用コーティング、光ファイバー及び石英ガラス製品のためのゾルーゲルプロセス、断熱、摩擦化、研磨及び特にインク記録媒体を提供するためのポリマーフィルム又は紙などの基材をコーティングするための塗料及びコーティングの調製における使用が挙げられる。狭い粒子サイズ分布のために、本発明の分散体及び方法は、化学機械研磨の用途、例えば、集積回路、硬質メ

モリディスク、光ファイバー及び他の基材の製作で使用される用途において特に有用である。

【００４７】

以下の例は本発明をさらに例示するが、当然ながら、何らその範囲を限定するものとして解されるべきではない。

【実施例】

【００４８】

［例１］

本例は、本発明による凝集体金属酸化物粒子の分散体の調製及び該分散体の平均凝集体粒子サイズの低減を例示するものである。本例はまた、本発明による分散標準の作成も例示している。

【００４９】

ヒュームドシリカ粒子に関する最大分散性固体濃度は、約３４４m^2／ｇ～約５３m^2／ｇのＢＥＴ表面積に対応する６ｎｍ～５３ｎｍの一次粒子直径を有するヒュームドシリカの種々のロットについて決定した。分散体は、Ｗａｒｉｎｇブレンダーにおいてヒュームドシリカ１ｇ当たり３７％ＨＣｌ溶液約０．００２ｇを水２００ｇに添加して分散液を得ることにより調製した。次いで、ヒュームドシリカをアリコートの形でＷａｒｉｎｇブレンダー中の酸性化された水に添加した。各添加後、粘度の顕著な低下が生じるまで（約５分）ブレンダーを高速で運転した。ヒュームドシリカの次のアリコートを添加した。追加のヒュームドシリカが分散できなくなるまでこの手順を繰り返した。結果は、平均一次粒子直径（d_p）に対してプロットした最大固体濃度（Ｌ）のグラフとして図２に与える。最大固体濃度と平均一次粒子直径の間の関係は、以下の式

$$L_{max}(\%) = [0.107 \ln(d_p) + 0.19] \times 100$$

で表される。

【００５０】

粒子の代表的サンプリングの分散体をＷａｒｉｎｇの強力ブレンダーにおいてその最大固体濃度で粉砕した。粉砕の後、分散体を水で希釈して４５％ＫＯＨ溶液で安定化させ、固体含有量が約２５～３０ｗｔ％でｐＨが約１０～１２の最終的な分散体を得た。粉砕粒子の平均凝集体粒子直径をＴＥＭ分析により決定した。結果は、平均一次粒子直径（d_p）に対してプロットした平均凝集体粒子直径（$D_{circ\ ave}$）のグラフとして図１に与える。グラフの上部軸は粒子のＢＥＴ表面積を示している。平均凝集体粒子直径は円形データ点として示され、一方で、直線は粉砕していないヒュームドシリカ粒子に関する平均凝集体粒子直径の範囲を表している。グラフから分かるように、粒子を粉砕することで平均凝集体粒子直径の有意な低減が得られた。

【００５１】

各粉砕試料の凝集体粒子直径分布（$\sigma_g(D_{circ})$）の幅を粉砕の前後で決定した。結果を図３に与える。直線は粉砕前の$\sigma_g(D_{circ})$値の範囲を表し、円形データ点は粉砕後の各試料の$\sigma_g(D_{circ})$を表している。結果が示すように、粒子分散体を粉砕することで粒子の$\sigma_g(D_{circ})$値が有意に低減された。

【００５２】

２２ｎｍの一次粒子直径を有するヒュームドシリカの分散体を３５ｗｔ％（約５５ｗｔ％の最大固体濃度の３分の２未満）の中間固体濃度で調製した。分散体は、３７％ＨＣｌ溶液０．２４ｇを水２００ｇに添加して分散液を得、この分散液にＷａｒｉｎｇブレンダーにおいてヒュームドシリカ１０８ｇを添加することにより調製した。ヒュームドシリカは単一工程においてブレンダーに添加した。約５分間粉砕した後、水１２４ｇと４５％ＫＯＨ溶液４ｇを分散体に添加し、約２５％の固体含有量と約１０～１２のｐＨを有する最終的な分散体を得た。粉砕した分散体の平均凝集体粒子直径は約８８ｎｍであり、これは粉砕していない粉末の平均凝集体粒子直径（１２６ｎｍ）から３０％の低減を表す。このことは、粒子サイズのより低い低下百分率を提供するのに最大分散性固体濃度よりも低い固体レベルを使用できることを示しており、したがって平均凝集体粒子サイズの低下百分

率を制御するための方法を提供している。

【００５３】

約５５ｗｔ％の最大濃度で粉砕した同じ金属酸化物粒子の分散体の平均凝集体粒子直径は、平均凝集体粒子直径における３９％の低減に相当する約７７ｎｍであった。より高い濃度の分散体は、Ｗａｒｉｎｇブレンダーにおいて３７％ＨＣｌ溶液０．５ｇを水２００ｇに添加し、続いてヒュームドシリカ約２０３ｇを添加することによって調製した。分散を約１０，０００ｒｐｍで約１０～２０分間粉砕した。次いで、追加のシリカ２５ｇをブレンダーに添加して約５分間粉砕した。最終的なヒュームドシリカ２５ｇアリコートをブレンダーに添加して約５５ｗｔ％の合計固体濃度を得、破砕を約１５分間続けた。分散体を水３７２ｇで希釈して４５ｗｔ％ＫＯＨ９．８ｇで安定化し、約３０ｗｔ％の最終固体濃度及び約１０～１２のｐＨを得た。

【００５４】

最大分散性固体濃度の百分率に対し平均凝集体粒子直径の低下百分率をプロットしてデータ点間を補間することにより、本例は、平均凝集体粒子直径の低下百分率（$\%\Delta_{Dcirc\ ave}$）が最大固体濃度（L_{max}）及び実際の（中間）固体濃度（Ｌ）と以下の関係式

$$\%\Delta_{Dcirc\ ave}=0.3L_{max}=0.3[(L/L_{max})\times 100]$$

によって関係づけられることを示している。

【００５５】

上記の式（$L_{max}(\%)=[0.107\ln(d_p)+0.19]\times 100$と$\%\Delta_{Dcirc}=0.3L_{max}=0.3[(L/L_{max})\times 100]$）を組み合わせ、Ｌについて解くことにより以下の関係式

$$L(wt\%)=[(\%\Delta_{Dcirc\ ave})\times(0.107\ln(d_p)(nm)+0.19)]\div 0.3$$

が得られる。この関係式は、同じか又は異なる一次粒子サイズ（例えば、表面積）を有するヒュームドシリカの他の分散体に関する分散標準として利用することができる。

【００５６】

［例２］

本例は、例１の分散標準を用いて粒子サイズにおける所望の低下百分率を有する凝集体金属酸化物粒子の分散体を調製できることを示すものである。

【００５７】

水２００ｇと３７％ＨＣｌ溶液０．３ｇとをＷａｒｉｎｇブレンダーにおいて組み合わせた。６ｎｍの一次粒子サイズを有するヒュームドシリカ１１４ｇを量り分けた。４０％のヒュームドシリカをブレンダーに添加し、約１０～２０分間粉砕した。粉砕を停止し、ブレンダーの壁を削った。粉砕をさらに１０，０００ｒｐｍで５分間続け、続いて別のアリコートのヒュームドシリカを４０％添加した。粉砕を５分間続けて、残りの２０％のヒュームドシリカを添加した。ヒュームドシリカをすべて添加した後の合計固体含有量は約３６ｗｔ％であった。１５分のさらなる粉砕の後、分散体を水２５２ｇで希釈して４５ｗｔ％ＫＯＨ４．４ｇで安定化し、２０ｗｔ％の固体及び１０～１２のｐＨを有する分散体を得た。

【００５８】

粉砕前のヒュームドシリカ粒子の平均凝集体粒子サイズは７２ｎｍであった。粉砕後、平均凝集体粒子サイズは約４９ｎｍまで低減され、これは約３２％の低減に相当していた。例１の分散標準に従って、６ｎｍの一次粒子サイズを有する凝集体粒子に関して３２％の所望の粒子サイズ低下百分率が、約３６％の示唆された固体濃度と相関している。本例で用いられる実際の量は示唆された値の５％以内であり、これは分散標準が平均凝集体粒子直径において所与の低下百分率を達成するのに必要とされる固体濃度を相関させるための有効な指針を提供し得ることを実証している。

【００５９】

［例３］

本例は、ヒュームドアルミナ粒子の平均凝集体粒子直径を低減するための本発明の方法

の使用を例示するものである。

【００６０】

水２１０ｇと３７％ＨＣｌ溶液７．５ｇとをＷａｒｉｎｇブレンダーにおいて組み合わせた。５５m^2／ｇのヒュームドアルミナ３６０ｇを量り分けた。６０％のヒュームドアルミナをブレンダーに添加し、約１０～２０分間粉砕した。粉砕を停止し、ブレンダーの壁を削った。粉砕を１０，０００ｒｐｍで５分間続けた。残りの４０％のヒュームドアルミナを添加し、続いてさらに１５分間粉砕した。この時点の最終的な固体濃度は６３％であった。分散体を水３２７ｇで希釈して４０％のアルミナ分散体を得た。

【００６１】

粉砕前のヒュームドアルミナ粒子の平均凝集体粒子直径は約２２ｎｍであった。粉砕後、平均凝集体粒子直径は約６８ｎｍまで約３３％低減された。本例は、本発明の方法が低減された平均凝集体粒子サイズを有する凝集体アルミナ粒子の分散体を有効に提供するのに使用できることを実証している。

【００６２】

本明細書で引用した刊行物、特許出願及び特許を含むすべての参考文献は、本明細書により、それぞれの参考文献が個々にかつ具体的に示されてその参照により含まれ、全体として本明細書に記載されている場合と同程度にその参照により含まれる。

【００６３】

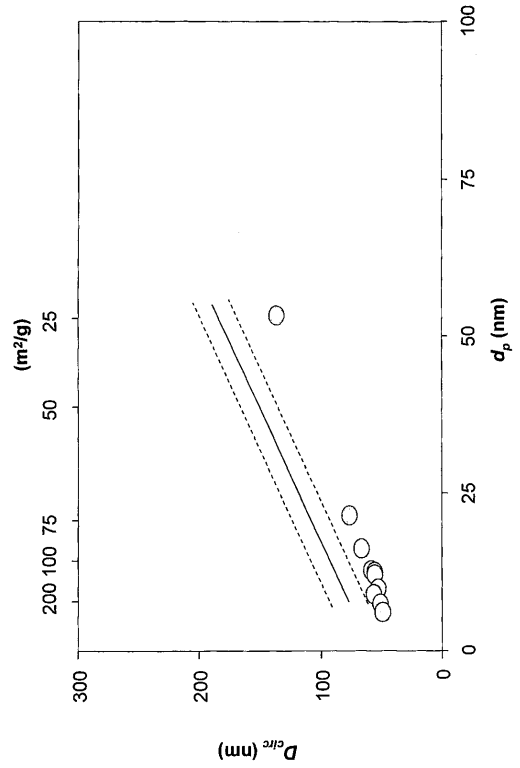
本発明を説明する中で（特に特許請求の範囲の中で）使用される「a」、「an」及び「the」という冠詞並びに同様の指示語は、本明細書で別段の指摘がないか又は文脈によって明確に否定されない限り、単数及び複数の両方を包含すると解されるべきである。「含む（comprising）」、「有する（having）」、「含む（including）」及び「含有する（containing）」という用語は、別段の断りがない限り制限のない用語（即ち、「含むが限定されない」ことを意味する）と解されるべきである。本明細書における値の範囲の説明は、本明細書で別段の指摘がない限り、単に範囲の中に入っているそれぞれ独立した値を個々に言及することの省略方法として機能することを意図しており、それぞれの独立した値は、まるでそれが本明細書で個々に列挙されたかのように本明細書に組み入れられる。本明細書で説明されたすべての方法は、本明細書で別段の指摘がないか又は文脈によって別に明確に否定されない限り、任意の好適な順序で実施することができる。本明細書で提供される任意の及びすべての例又は例示的な語（例えば、「などの」）の使用は、単に本発明をより明らかにすることを意図しており、特許請求の範囲に別段の記載がない限り、本発明の範囲に関する限定をもたらすものではない。本明細書の如何なる言語も、特許請求の範囲に記載のない任意の構成要素を本発明の実施に不可欠であるものとして示すと解されるべきではない。

【００６４】

本発明を実施するために発明者らが知っている最良の方法を含めて、本発明の好ましい実施態様を本明細書で説明している。これらの好ましい実施態様の変形態様は、前述の説明を読めば当業者に明らかになるであろう。発明者らは、当業者が適切であるような変形態様を用いることを期待しており、発明者らは、本発明が本明細書で具体的に説明したのと別の方法で実施されることを意図している。したがって、本発明は、準拠法によって容認されているように、特許請求の範囲に列挙した主題のすべての改良及びそれと同等なものを包含する。さらには、そのすべての可能な変形態様における上記要素の任意の組み合わせは、本明細書で別段の指摘がないか又は文脈によって別に明確に否定されない限り、本発明によって包含される。

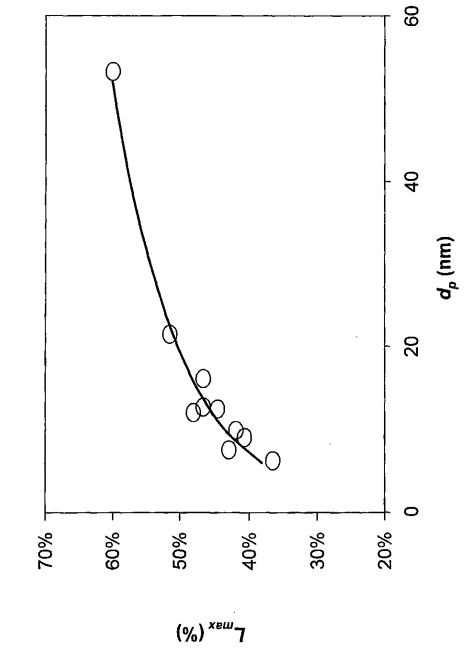
【図１】

図1



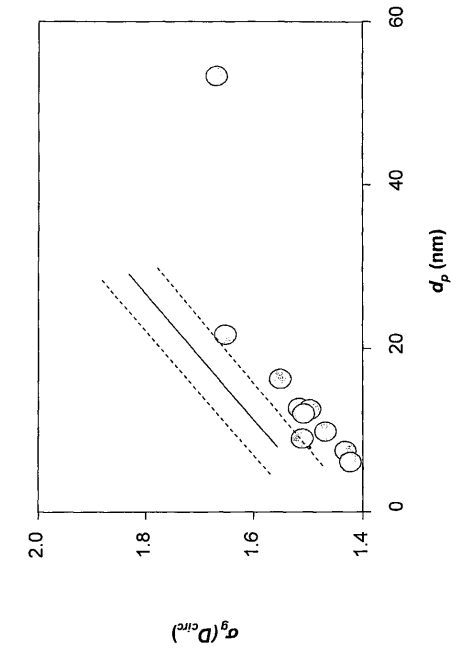
【図２】

図2



【図３】

図3



【手続補正書】
【提出日】平成24年4月16日(2012.4.16)
【手続補正１】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００６１
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００６１】
粉砕後、平均凝集体粒子直径は約６８ｎｍまで約３３％低減された。本例は、本発明の方法が低減された平均凝集体粒子サイズを有する凝集体アルミナ粒子の分散体を有効に提供するのに使用できることを実証している。
【手続補正２】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】
凝集体金属酸化物粒子の凝集体粒子直径を低減する方法であって、
（ａ）ある平均凝集体粒子直径を有する溶融一次粒子から構成される凝集体金属酸化物粒子を提供する工程、
（ｂ）該凝集体金属酸化物粒子を酸又は水酸化第四級アンモニウムを含む水と組み合わせ、粘度（η）を有する分散体を提供する工程、及び
（ｃ）高せん断ブレード型ミキサーにおいて凝集体金属酸化物粒子の分散体を粉砕する工程を含み、該ミキサーが以下の式
$$100 \geqq \eta\omega^2R^2/2X^2 \geqq 20\ kW/m^3$$
を満たす半径（Ｒ）、特性ブレード長（Ｘ）及び角速度（ω）を有するブレードを含み、それによって凝集体金属酸化物粒子の平均凝集体粒子直径を低減する、方法。
【請求項２】
前記凝集体金属酸化物粒子が、
（ｉ）凝集体金属酸化物粒子の第１の分量を水に添加して第１の凝集体金属酸化物粒子分散体を提供する工程、
（ｉｉ）該第１の凝集体金属酸化物粒子分散体を粉砕する工程、
（ｉｉｉ）凝集体金属酸化物粒子の第２の分量を前記第１の金属酸化物粒子分散体に添加して第２の凝集体金属酸化物粒子分散体を提供する工程、及び
（ｉｖ）該第２の凝集体金属酸化物粒子分散体を粉砕する工程
を含む方法によって水と組み合わされる、請求項１に記載の方法。
【請求項３】
前記第１の凝集体金属酸化物粒子分散体の粘度が、凝集体金属酸化物粒子の第２の分量を添加する前に５％以上低減される、請求項２に記載の方法。
【請求項４】
前記凝集体金属酸化物粒子の（数）平均凝集体粒子直径が１０％以上低減される、請求項１に記載の方法。
【請求項５】
前記凝集体金属酸化物粒子の（数）平均凝集体粒子直径が２０％以上低減される、請求項４に記載の方法。
【請求項６】
前記凝集体金属酸化物粒子が平均一次粒子直径（d_p）を有し、分散体中の凝集体金属酸化物粒子の量（Ｌ）が、以下の式
$$80[0.11\ln(d_p)(nm)+0.2] < L(wt\%) < 100[0.11\ln$$

（d_p）（ｎｍ）＋０．２］
を満たす、請求項１に記載の方法。
【請求項７】
前記凝集体金属酸化物粒子が、シリカ粒子、アルミナ粒子及びセリア粒子からなる群より選択される、請求項１に記載の方法。
【請求項８】
前記凝集体金属酸化物粒子がシリカ粒子である、請求項７に記載の方法。
【請求項９】
前記凝集体金属酸化物分散体が、凝集体金属酸化物粒子１ｋｇ当たり０．０２～２モルの酸を含む、請求項１に記載の方法。
【請求項１０】
前記凝集体金属酸化物分散体が、凝集体金属酸化物粒子１ｋｇ当たり０．０２～２モルの水酸化第四級アンモニウムを含む、請求項１に記載の方法。
【請求項１１】
前記水酸化第四級アンモニウムが、以下の式
（$NR_1R_2R_3R_4$）ＯＨ
を有し、式中、R_1、R_2、R_3及びR_4のそれぞれが、C_1～C_{10}アルキル、C_1～C_{10}アルコキシ、C_2～C_{10}アルケニル及びアリール基からなる群より独立して選択され、それらのいずれも、非置換であることができるか又はC_1～C_{10}アルキル、ヒドロキシ、C_1～C_{10}アルコキシ又はアリール基で置換することができる、請求項１０に記載の方法。
【請求項１２】
R_1、R_2、R_3及びR_4のそれぞれが独立してC_1～C_3アルキル基である、請求項１１に記載の方法。
【請求項１３】
R_1、R_2、R_3及びR_4のそれぞれが独立してメチル又はエチル基である、請求項１２に記載の方法。
【請求項１４】
前記凝集体金属酸化物粒子がアルミナ粒子である、請求項７に記載の方法。
【請求項１５】
前記分散体が０．１ｗｔ％～１ｗｔ％の酸を含む、請求項１４に記載の方法。
【請求項１６】
前記凝集体金属酸化物分散体を粉砕することにより、金属酸化物粒子の凝集体粒子直径の幾何標準偏差（σ_g（D_{circ}））が２０％以上低減される、請求項１に記載の方法。
【請求項１７】
凝集体シリカ粒子の凝集体粒子直径を低減する方法であって、
（ａ）ある平均凝集体粒子直径と１３５m^2／ｇ以上のＢＥＴ表面積を有する溶融一次粒子を含む凝集体シリカ粒子を提供する工程、
（ｂ）該凝集体シリカ粒子を、３０～５０ｗｔ％の凝集体シリカ粒子を含む分散体を提供するのに十分な量において酸性化又は塩基化された水と組み合わせる工程、及び
（ｃ）高せん断ブレード型ミキサーにおいて凝集体シリカ粒子の分散体を粉砕し、それによって凝集体シリカ粒子の平均凝集体粒子直径を低減する工程
を含む、方法。
【請求項１８】
前記凝集体シリカ粒子が、
（ｉ）凝集体シリカ粒子の第１の分量を酸性化又は塩基化された水に添加して第１の凝集体シリカ粒子分散体を提供する工程、
（ｉｉ）該第１の凝集体シリカ粒子分散体を粉砕する工程、
（ｉｉｉ）凝集体シリカ粒子の第２の分量を前記第１の凝集体シリカ粒子分散体に添加して第２の凝集体シリカ粒子分散体を提供する工程、及び
（ｉｖ）該第２の凝集体シリカ粒子分散体を粉砕する工程

を含む方法によって酸性化又は塩基化された水と組み合わされる、請求項１７に記載の方法。
【請求項１９】
前記第１の凝集体シリカ粒子分散体の粘度が、凝集体シリカ粒子の第２の分量を添加する前に５％以上低減される、請求項１８に記載の方法。
【請求項２０】
前記凝集体シリカ粒子の（数）平均凝集体粒子直径が１０％以上低減される、請求項１７に記載の方法。
【請求項２１】
前記凝集体シリカ粒子の（数）平均凝集体粒子直径が２０％以上低減される、請求項２０に記載の方法。
【請求項２２】
前記分散体が０．０１～５ｗｔ％の酸を含む、請求項１７に記載の方法。
【請求項２３】
前記凝集体シリカ粒子が平均一次粒子直径（d_p）を有し、分散体中の凝集体シリカ粒子の量（Ｌ）が、以下の式

$$80[0.1\ln(d_p)(nm)+0.2] < L(wt\%) < 100[0.1\ln(d_p)(nm)+0.2]$$

を満たす、請求項１７に記載の方法。
【請求項２４】
前記凝集体シリカ分散体を粉砕することにより、凝集体シリカ粒子の凝集体粒子直径の幾何標準偏差（$\sigma_g(D_{circ})$）が２０％以上低減される、請求項１７に記載の方法。
【請求項２５】
前記凝集体シリカ分散体が粘度（η）を有し、該凝集体シリカ分散体の粉砕が、以下の式

$$100 \geqq \eta\omega^2R^2/2X^2 \geqq 20\,kW/m^3$$

を満たす半径（Ｒ）、特性ブレード長（Ｘ）及び角速度（ω）を有するブレードを含む高せん断ブレード型ミキサーによって実施される、請求項１７に記載の方法。
【請求項２６】
凝集体シリカ粒子の凝集体粒子直径を低減する方法であって、
（ａ）ある平均凝集体粒子直径と１５m^2／ｇ以上の表面積を有する溶融一次粒子を含む凝集体シリカ粒子を、３０ｗｔ％以上の凝集体シリカ粒子を含む分散体を提供するのに十分な量において水及び水酸化第四級アンモニウムと組み合わせる工程、並びに
（ｂ）高せん断ミキサーを用いて凝集体シリカ粒子を粉砕し、それによって凝集体シリカ粒子の平均凝集体粒子直径を低減する工程
を含む、方法。
【請求項２７】
前記水酸化第四級アンモニウムが、以下の式

$$(NR_1R_2R_3R_4)OH$$

を有し、式中、R_1、R_2、R_3及びR_4のそれぞれが、C_1～C_{10}アルキル、C_1～C_{10}アルコキシ、C_2～C_{10}アルケニル及びアリール基からなる群より独立して選択され、それらのいずれも、非置換であることができるか又はC_1～C_{10}アルキル、ヒドロキシ、C_1～C_{10}アルコキシ又はアリール基で置換することができる、請求項２６に記載の方法。
【請求項２８】
R_1、R_2、R_3及びR_4のそれぞれが独立してC_1～C_3アルキル基である、請求項２７に記載の方法。
【請求項２９】
R_1、R_2、R_3及びR_4のそれぞれが独立してメチル又はエチル基である、請求項２８に記載の方法。
【請求項３０】

前記凝集体シリカ粒子が、
（ｉ）凝集体シリカ粒子の第１の分量を水及び水酸化第四級アンモニウムに添加して第１の凝集体シリカ粒子分散体を提供する工程、
（ｉｉ）該第１の凝集体シリカ粒子分散体を粉砕する工程、
（ｉｉｉ）凝集体シリカ粒子の第２の分量を前記第１の凝集体シリカ粒子分散体に添加して第２の凝集体シリカ粒子分散体を提供する工程、及び
（ｉｖ）該第２の凝集体シリカ粒子分散体を粉砕する工程
を含む方法によって水及び水酸化第四級アンモニウムと組み合わされる、請求項２６に記載の方法。
【請求項３１】
前記第１の凝集体シリカ分散体の粘度が、凝集体シリカ粒子の第２の分量を添加する前に５％以上低減される、請求項３０に記載の方法。
【請求項３２】
前記凝集体シリカ粒子の（数）平均凝集体粒子直径が１０％以上低減される、請求項２６に記載の方法。
【請求項３３】
前記凝集体シリカ粒子の（数）平均凝集体粒子直径が２０％以上低減される、請求項３２に記載の方法。
【請求項３４】
前記凝集体シリカ粒子が平均一次粒子直径（d_p）を有し、分散体中の凝集体シリカ粒子の量（Ｌ）が、以下の式
８０［０．１ｌｎ（d_p）（ｎｍ）＋０．２］＜Ｌ（ｗｔ％）＜１００［０．１ｌｎ（d_p）（ｎｍ）＋０．２］
を満たす、請求項２６に記載の方法。
【請求項３５】
前記分散体が、凝集体シリカ粒子１ｋｇ当たり０．０２～２モルの水酸化第四級アンモニウムを含む、請求項２６に記載の方法。
【請求項３６】
前記凝集体シリカ分散体を粉砕することにより、凝集体シリカ粒子の凝集体粒子直径の幾何標準偏差（$\sigma_g(D_{circ})$）が２０％以上低減される、請求項２６に記載の方法。
【請求項３７】
前記凝集体シリカ分散体が粘度（η）を有し、該凝集体シリカ分散体の粉砕が、以下の式
$100 \geqq \eta\omega^2R^2/2X^2 \geqq 20\ kW/m^3$
を満たす半径（Ｒ）、特性ブレード長（Ｘ）及び角速度（ω）を有するブレードを含む高せん断ブレード型ミキサーによって実施される、請求項２６に記載の方法。
【請求項３８】
凝集体アルミナ粒子の凝集体粒子直径を低減する方法であって、
（ａ）溶融一次粒子を含む凝集体アルミナ粒子を、凝集体アルミナ粒子１ｋｇ当たり０．０２～０．４モルの酸及び水と組み合わせ、３０ｗｔ％以上の凝集体アルミナ粒子を含む分散体を提供する工程、並びに
（ｂ）高せん断ミキサーを用いて分散体を粉砕し、それによって凝集体アルミナ粒子の凝集体粒子直径を低減する工程
を含む、方法。
【請求項３９】
前記凝集体アルミナ粒子が、
（ｉ）凝集体アルミナ粒子の第１の分量を酸性化された水に添加して第１の凝集体アルミナ粒子分散体を提供する工程、
（ｉｉ）該第１の凝集体アルミナ粒子分散体を粉砕する工程、
（ｉｉｉ）凝集体アルミナ粒子の第２の分量を前記第１の凝集体アルミナ粒子分散体に

添加して第２の凝集体アルミナ粒子分散体を提供する工程、及び
（ｉｖ）該第２の凝集体アルミナ粒子分散体を粉砕する工程
を含む方法によって酸性化された水と組み合わされる、請求項３８に記載の方法。
【請求項４０】
前記第１の凝集体アルミナ分散体の粘度が、凝集体アルミナ粒子の第２の分量を添加する前に５％以上低減される、請求項３９に記載の方法。
【請求項４１】
前記凝集体アルミナ粒子の（数）平均凝集体粒子直径が１０％以上低減される、請求項３８に記載の方法。
【請求項４２】
前記凝集体アルミナ粒子の（数）平均凝集体粒子直径が２０％以上低減される、請求項４１に記載の方法。
【請求項４３】
前記凝集体アルミナ粒子が平均一次粒子直径（d_p）を有し、分散体中の凝集体アルミナ粒子の量（Ｌ）が、以下の式
８０［０．１１ｎ（d_p）（ｎｍ）＋０．２］＜Ｌ（ｗｔ％）＜１００［０．１１ｎ（d_p）（ｎｍ）＋０．２］
を満たす、請求項３８に記載の方法。
【請求項４４】
前記凝集体アルミナ粒子が１０m^2／ｇ以下の表面積を有する、請求項３８に記載の方法。
【請求項４５】
前記凝集体アルミナ分散体を粉砕することにより、凝集体アルミナ粒子の凝集体粒子直径の幾何標準偏差（σ_g（D_{circ}））が３０％以上低減される、請求項３８に記載の方法。
【請求項４６】
前記凝集体アルミナ分散体が粘度ηを有し、該凝集体アルミナ分散体の粉砕が、以下の式
１００≧ηω^{2}Ｒ^2／２Ｘ^2≧２０ｋＷ／ｍ^3
を満たす半径（Ｒ）、特性ブレード長（Ｘ）及び角速度（ω）を有するブレードを含む高せん断ブレード型ミキサーによって実施される、請求項３８に記載の方法。
【請求項４７】
溶融一次粒子から構成される凝集体構造を有する凝集体シリカ粒子を含む凝集体シリカ粒子の水性分散体であって、該凝集体シリカ粒子が、ある一次粒子直径とある凝集体粒子直径を有し、該一次粒子直径の平均（d_p）、該凝集体粒子直径の（数）平均（$D_{circ\ ave}$）及び該凝集体粒子直径の幾何標準偏差（σ_g（D_{circ}））が以下の２つの式
（１）　$D_{circ\ ave}$（ｎｍ）＜５２＋２d_p（ｎｍ）、及び
（２）　σ_g（D_{circ}）＜１．４４＋０．０１１d_p（ｎｍ）
の少なくとも一方を満たす、水性分散体。
【請求項４８】
前記式（１）を満たす、請求項４７に記載の分散体。
【請求項４９】
前記式（２）を満たす、請求項４７に記載の分散体。
【請求項５０】
前記式（１）と（２）の両方を満たす、請求項４７に記載の分散体。
【請求項５１】
前記凝集体粒子直径の幾何標準偏差σ_g（D_{circ}）が、以下の式
１．４４＋０．０１１d_p（ｎｍ）＞σ_g（D_{circ}）＞１．３＋０．０１１d_p（ｎｍ）
を満たす、請求項４７に記載の分散体。
【請求項５２】

溶融一次粒子から構成される凝集体構造を有する凝集体アルミナ粒子を含む凝集体アルミナ粒子の水性分散体であって、該凝集体アルミナ粒子がある一次粒子直径とある凝集体粒子直径を有し、該一次粒子直径の平均（d_p）、該凝集体粒子直径の（数）平均（$D_{circ\ ave}$）及び該凝集体粒子直径の幾何標準偏差（$\sigma_g(D_{circ})$）が以下の２つの式

（１）　$D_{circ\ ave}$（ｎｍ）＜３５＋１．８d_p（ｎｍ）、及び

（２）　$\sigma_g(D_{circ})$＜１．３９＋０．０１１d_p（ｎｍ）

の少なくとも一方を満たす、水性分散体。

【請求項５３】

前記式（１）を満たす、請求項５２に記載の分散体。

【請求項５４】

前記式（２）を満たす、請求項５２に記載の分散体。

【請求項５５】

前記式（１）と（２）の両方を満たす、請求項５２に記載の分散体。

【請求項５６】

前記凝集体粒子直径の幾何標準偏差$\sigma_g(D_{circ})$が、以下の式

１．３９＋０．０１１d_p（ｎｍ）＞$\sigma_g(D_{circ})$＞１．３＋０．０１１d_p（ｎｍ）

を満たす、請求項５２に記載の分散体。

フロントページの続き

(74)代理人 100102990
弁理士 小林 良博
(74)代理人 100128495
弁理士 出野 知
(72)発明者 リュー, ジョアンヌ
アメリカ合衆国, マサチューセッツ ０１８６７, リーディング, ガゼボ サークル １００９
(72)発明者 クツォフスキ, ヤコフ イェー.
アメリカ合衆国, マサチューセッツ ０２４７４, アーリントン, ソレンソン コート ９

Ｆターム(参考) 4G035 AB46
4G042 DB26 DD04
4G072 AA28 BB05 BB12 BB20 CC16 DD06 EE01 EE02 EE03 GG01
GG03 JJ11 JJ14 JJ33 MM26 TT01 UU03 UU07 UU08 UU21
UU22 UU25
4G076 AA02 BA01 BA46 BB08 BF10 CA04 CA05 CA15 DA02 DA14

【外国語明細書】
2012148973000001.pdf