(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2005-179086
(P2005-179086A)
(43)公開日　平成17年7月7日(2005.7.7)

(51)Int.Cl.[7]	F I		テーマコード（参考）
C01B 37/02	C01B 37/02		4C080
A61L 9/01	A61L 9/01	B	4C083
A61L 9/16	A61L 9/16	D	4G066
B01J 20/10	B01J 20/10	A	4G073
B01J 20/28	B01J 20/28	Z	

審査請求 未請求　請求項の数 12　ＯＬ　（全 13 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2003-418740 (P2003-418740)
(22)出願日　平成15年12月16日 (2003.12.16)

(71)出願人　301021533
独立行政法人産業技術総合研究所
東京都千代田区霞が関１－３－１
(74)代理人　100071825
弁理士　阿形　明
(72)発明者　恒松　修二
佐賀県鳥栖市宿町字野々下８０７番地１
独立行政法人産業技術総合研究所九州センター内
(72)発明者　井上　耕三
佐賀県鳥栖市宿町字野々下８０７番地１
独立行政法人産業技術総合研究所九州センター内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】薄板状及び繊維状シリカ多孔体及びその製造方法

(57)【要約】
【課題】　吸着性能が優れ、しかも使用後の固液分離工程において濾材の目詰りを生じることのない、吸着材として好適な薄板状又は繊維状シリカ多孔体を提供する。
【解決手段】　薄板状シリカ多孔体として、長さ５～５０μｍ、幅１～２０μｍ、厚さ０．０５～０．５μｍ、長さと厚さのアスペクト比１００～３００、平均細孔径１～２０ｎｍ、全細孔体積０．１～１．５ｍｌ／ｇ、ＢＥＴ比表面積２００～５００m^2／ｇを有し、繊維状シリカ多孔体として、繊維長５～５０μｍ、繊維径０．０５～０．５μｍ、繊維長と繊維径とのアスペクト比１００～３００、平均細孔径１～２０ｎｍ、全細孔体積０．１～１．５ｍｌ／ｇ、ＢＥＴ比表面積３００～８００m^2／ｇを有する、Ｘ線回折スペクトルにおいて、２１°付近及び２６．５°付近に２θのピークが存在しないものとする。
【選択図】　なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
長さ５～５０μｍ、幅１～２０μｍ、厚さ０．０５～０．５μｍ、長さと厚さのアスペクト比１００～３００、平均細孔径１～２０ｎｍ、全細孔体積０．１～１．５ｍｌ／ｇ、ＢＥＴ比表面積２００～５００m^2／ｇを有し、かつＸ線回折スペクトルにおいて、２１°付近及び２６．５°付近に２θのピークが存在しないことを特徴とする薄板状シリカ多孔体。
【請求項２】
繊維長５～５０μｍ、繊維径０．０５～０．５μｍ、繊維長と繊維径とのアスペクト比１００～３００、平均細孔径１～２０ｎｍ、全細孔体積０．１～１．５ｍｌ／ｇ、ＢＥＴ比表面積３００～８００m^2／ｇを有し、かつＸ線回折スペクトルにおいて、２１°付近及び２６．５°付近に２θのピークが存在しないことを特徴とする繊維状シリカ多孔体。
【請求項３】
粒子径が１０μｍ未満の粒子を３０質量％以上含むケイ酸原料と石灰原料とを、それぞれSiO_2及びＣａＯに換算したときのモル比ＣａＯ／SiO_2が０．６～５．０になる割合で混合し、水又は水酸化アルカリ水溶液の存在下で水熱反応を行わせて、薄板状ケイ酸カルシウム含有水性スラリーを調製したのち、これに酸性物質を導入し、この中の酸化カルシウムを徐々に溶解除去し、薄板状シリカ多孔体を形成させることを特徴とする薄板状シリカ多孔体の製造方法。
【請求項４】
粒子径が１０μｍ未満の粒子を３０質量％以上含むケイ酸原料と石灰原料とを、それぞれSiO_2及びＣａＯに換算したときのモル比ＣａＯ／SiO_2が０．６～５．０になる割合で混合し、水又は水酸化アルカリ水溶液の存在下で水熱反応を行わせて、まず薄板状ケイ酸カルシウム含有水性スラリーを生成させ、さらに水熱反応を継続して繊維状ケイ酸カルシウム含有水性スラリーへと転移させたのち、これに酸性物質を導入し、この中の酸化カルシウムを徐々に除去して、繊維状シリカ多孔体を形成させることを特徴とする繊維状シリカ多孔体の製造方法。
【請求項５】
反応混合物からシリカ多孔体を分離、回収し、乾燥後さらに３００～１４００℃で加熱処理する請求項３又は４記載の薄板状又は繊維状シリカ多孔体の製造方法。
【請求項６】
粒子径が１０μｍ未満の粒子を３０質量％よりも多く含むケイ酸原料が、石英、ケイ砂、非晶質ケイ酸、ホワイトカーボン、長石、陶石、ガラス、シラス、フライアッシュ、スラグ及びパーライトの中から選ばれたSiO_2含有物質の少なくとも１種である請求項３、４又は５記載の薄板状及び繊維状シリカ多孔体の製造方法。
【請求項７】
石灰原料が生石灰又は消石灰あるいはそれらの混合物である請求項３ないし６のいずれかに記載の薄板状又は繊維状シリカ多孔体の製造方法。
【請求項８】
酸性物質が無機酸の希釈水溶液である請求項３ないし７のいずれかに記載の薄板状又は繊維状シリカ多孔体の製造方法。
【請求項９】
無機酸が塩酸、硫酸、硝酸、炭酸又はリン酸である請求項８記載の薄板状又は繊維状シリカ多孔体の製造方法。
【請求項１０】
酸性物質が有機酸水溶液である請求項３ないし７のいずれかに記載の薄板状又は繊維状シリカ多孔体の製造方法。
【請求項１１】
有機酸が、ギ酸、酢酸、シュウ酸、プロピオン酸、マレイン酸、乳酸又は酸性陽イオン交換剤である請求項１０記載の薄板状又は繊維状シリカ多孔体の製造方法。

【請求項１２】
酸性物質がガス状二酸化炭素である請求項３ないし７のいずれかに記載の薄板状又は繊維状シリカ多孔体の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、触媒担体、吸着剤、脱臭剤、濾過助剤、光拡散シート、インクジェット記録用シート、化粧品、トナー、感光材料、顔料、太陽電池用基板、液晶表示装置、染料熱転写シート、耐熱樹脂、紫外線遮蔽剤、ガス検出素子、各種フィラーなどとして広い範囲の用途をもつ薄板状又は繊維状シリカ多孔体とその製造方法に関するものである。
【背景技術】
【０００２】
ケイ酸塩系板状結晶としてはマイカがあり、種々のフィラーや化粧品として利用されている（特許文献１、特許文献２参照）。このマイカは、アルミニウムを多量に含み、比表面積が小さく、しかも結晶構造が強固なために、疎水化又は親水化に必要な官能基を導入することが困難であり、吸油量も小さいことから、用途が限定されるのを免れない。
【０００３】
他方、水ガラスを水で希釈して電気透析を行い、得られたシリカゾルを水熱処理して鱗片状の低結晶性シリカを製造する方法が知られている（特許文献３参照）。この方法は、原料として水ガラスを使用し、しかもシリカゾルを得るには電気透析を行わなければならないので、経済的に不利である上に、シリカゾルを水熱処理して鱗片状シリカを得る過程で析出してくる結晶性シリカがケイ肺病の原因となるため使用範囲が著しく制限されざるを得ない。また、この鱗片状シリカは鱗状の薄片が積層したものであるため、曲がりや捩れを生じ、歪んだ形になっている上、比表面積が小さく、利用範囲が制限される。
【０００４】
そのほか、シリカゲルの調製時に、あらかじめ二酸化チタンを分散させ、シリカゲルの吸着力を利用して、光触媒の性質を向上させる方法が提案されている（特許文献４参照）。しかしながら、このようにして得られるシリカゲルをガス吸着に使用すると、細孔が小さいため粒子内部での吸着は起こらず、表層のみが吸着するだけなので、二酸化チタンによる分解効果も表層のみに限定され効率的に劣ったものとなるのを免れない。また粉末状シリカゲルも知られているが、これは空気抵抗が大きいため、ガス吸着に使用しにくいし、またこれを水処理に使用した場合は処理後の固液分離が困難になるという欠点がある。
さらに、球状シリカゲルを水処理に利用することが知られているが、細孔が小さいために粒子内部は吸着に寄与しないため効率が低い上に、水中で崩壊しやすいという欠点がある。
【０００５】
ところで、一般にケイ酸カルシウムは、シリカ原料と石灰原料とを所定の割合で混合し、水の存在下で水熱反応させることによって、薄板状又は繊維状の一次粒子が三次元的に絡み合って二次粒子となった凝集体として得られるが(特許文献５、特許文献６、特許文献７、特許文献８参照)、この凝集体を酸処理又は炭酸化処理しても薄板状又は繊維状のケイ酸カルシウムを得ることはできない。
【０００６】
他方、一般にケイ酸ナトリウムを硫酸で処理してナトリウムを除去することにより、ビール懸濁液中のタンパク質やポリフェノールを吸着除去するためのシリカゲルを製造することは知られている（特許文献９、特許文献１０、特許文献１１、特許文献１２、特許文献１３参照）。
【０００７】
しかしながら、このようなシリカゲルは濾過助剤としての機能がない上に、ミクロ細孔を有するものであるため、粒子表面は優れた吸着性を示すが、粒子内部の吸着性は低い。したがって、吸着能力を向上させるには微粉砕したものは、ビール懸濁液からタンパク質

やポリフェノールを吸着除去した後で固液分離する際、濾材の目詰りを生じるので、これを防止するために濾過圧力を上昇したり、濾過助剤の添加量を増加しなければならず、それによってコスト高になったり、また処理後の廃棄物処分について考慮しなければならないという問題を生じた。

【０００８】

【特許文献１】特開平５－２６２５１４号公報（特許請求の範囲その他）
【特許文献２】特開２０００－２４７６３０号公報（特許請求の範囲その他）
【特許文献３】特開平１１－２９３１７号公報（特許請求の範囲その他）
【特許文献４】特開平１１－１３８０１７号公報（特許請求の範囲その他）
【特許文献５】特開平８－２４５２１５号公報（特許請求の範囲その他）
【特許文献６】特開平１０－１９２７００号公報（特許請求の範囲その他）
【特許文献７】特開平１０－３２３５５９号公報（特許請求の範囲その他）
【特許文献８】特開平７－２４２４０９号公報（特許請求の範囲その他）
【特許文献９】特開平５－９７４２１号公報（特許請求の範囲その他）
【特許文献１０】特開平７－１３８０１３号公報（特許請求の範囲その他）
【特許文献１１】特開平８－１７３１３７号公報（特許請求の範囲その他）
【特許文献１２】特開平８－１９８６１６号公報（特許請求の範囲その他）
【特許文献１３】特開平９－１７３０４５号公報（特許請求の範囲その他）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００９】

本発明は、このような事情のもとで、吸着性能が優れ、しかも使用後の固液分離工程において濾材の目詰りを生じることのない、吸着材として好適な薄板状又は繊維状シリカ多孔体を提供することを目的としてなされたものである。

【課題を解決するための手段】

【００１０】

本発明者らは、先に比較的大きい粒子のケイ酸原料と石灰原料とを混合し、水の存在下で水熱反応させることにより、優れた吸着性能を示し、使用後濾材に対する目詰りなしに容易に固体分離しうる薄板状シリカ多孔体を得る方法を提案した（特願２００３－１１４７７９号）。

【００１１】

しかしながら、さらに研究を重ねた結果、石灰原料として上記の方法では好ましくないとされていた比較的小さい粒子のもの、すなわち粒径１０μｍ未満の粒子を３０質量％よりも多く含むケイ酸原料を用いても優れた吸着能、例えばチトクロームＣに対する高い吸着能力をもつ新規な薄板状又は繊維状のシリカ多孔体が得られること、このシリカ多孔体は、前記の比較的大きい粒子のケイ酸原料を用いた場合に比べ未反応原料の含有量が著しく低いため、比較的大きい粒子のケイ酸原料を用いた場合に必要とされている未反応原料除去のための工程を省略しうることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

【００１２】

すなわち、本発明は、長さ５～５０μｍ、幅１～２０μｍ、厚さ０．０５～０．５μｍ、長さと厚さのアスペクト比１００～３００、平均細孔径１～２０ｎｍ、全細孔体積０．１～１．５ｍｌ／ｇ、ＢＥＴ比表面積２００～５００m^2／ｇを有し、かつＸ線回折スペクトルにおいて、２１°付近及び２６．５°付近に２θのピークが存在しないことを特徴とする薄板状シリカ多孔体、繊維長５～５０μｍ、繊維径０．０５～０．５μｍ、繊維長と繊維径とのアスペクト比１００～３００、平均細孔径１～２０ｎｍ、全細孔体積０．１～１．５ｍｌ／ｇ、ＢＥＴ比表面積３００～８００m^2／ｇを有し、かつＸ線回折スペクトルにおいて、２１°付近及び２６．５°付近に２θのピークが存在しないことを特徴とする繊維状シリカ多孔体、粒子径が１０μｍ未満の粒子を３０質量％以上含むケイ酸原料と石灰原料とを、それぞれSiO_2及びＣａＯに換算したときのモル比ＣａＯ／SiO_2が

０．６～５．０になる割合で混合し、水又は水酸化アルカリ水溶液の存在下で水熱反応を行わせて、薄板状ケイ酸カルシウム含有水性スラリーを調製したのち、これに酸性物質を導入し、この中の酸化カルシウムを徐々に溶解除去し、薄板状シリカ多孔体を形成させることを特徴とする薄板状シリカ多孔体の製造方法、及び粒子径が１０μｍ未満の粒子を３０質量％以上含むケイ酸原料と石灰原料とを、それぞれSiO_2及びＣａＯに換算したときのモル比ＣａＯ／SiO_2が０．６～５．０になる割合で混合し、水又は水酸化アルカリ水溶液の存在下で水熱反応を行わせて、まず薄板状ケイ酸カルシウム含有水性スラリーを生成させ、さらに水熱反応を継続して繊維状ケイ酸カルシウム含有水性スラリーへと転移させたのち、これに酸性物質を導入し、この中の酸化カルシウムを徐々に除去して、繊維状シリカ多孔体を形成させることを特徴とする繊維状シリカ多孔体の製造方法を提供するものである。

【００１３】

本発明の薄板状又は繊維状シリカ多孔体は、文献未載の新規物質であって、前記の比較的大きい粒径の粒子からなるケイ酸原料を用いて得られる薄板状シリカ多孔体がＣｕＫα線を用いて測定したＸ線回折スペクトルにおいて２１°付近及び２６．５°付近に顕著なピークを示すのに対し、このものはこのようなピークを全く示さないことで特徴付けられる。

【００１４】

本発明の薄板状シリカ多孔体は、長さが５～５０μｍ、好ましくは１０～３０μｍ、幅が１～２０μｍ、好ましくは５～１０μｍ、厚さが０．０５～０．５μｍ、好ましくは０．１～０．３μｍのサイズであり、長さと厚さのアスペクト比が１００～３００、好ましくは７０～２５０の範囲にある。また、このものは平均細孔径１～２０ｎｍ、好ましくは３～１０ｎｍの細孔を有し、全細孔体積は０．１～１．５ｍｌ／ｇ、好ましくは０．３～１．０ｍｌ／ｇであり、かつＢＥＴ比表面積２００～５００m^2／ｇ、好ましくは３００～４５０m^2／ｇを有している。

【００１５】

一方、繊維状シリカ多孔体は、繊維長が５～５０μｍ、好ましくは１０～３０μｍ、繊維径が０．０５～０．５μｍ、好ましくは０．１～０．３μｍのサイズであり、繊維長と繊維径のアスペクト比が１００～３００、好ましくは７０～２５０の範囲にある。また、このものは平均細孔径１～２０ｎｍ、好ましくは３～１０ｎｍの細孔を有し、全細孔体積は０．１～１．５ｍｌ／ｇ、好ましくは０．３～１．０ｍｌ／ｇであり、かつＢＥＴ比表面積３００～８００m^2／ｇ、好ましくは４５０～５５０m^2／ｇを有している。

【００１６】

本発明の薄板状又は繊維状シリカ多孔体は、従来のシリカゲルに匹敵する優れた吸着性能を有し、例えばチトクロームＣの吸着率は、試料０．３ｇ当り２０～６０％、吸油量は試料１００ｇ当り２００～４００ｍｌである。

【００１７】

このような、薄板状又は繊維状シリカ多孔体は、本発明方法によれば、以下のようにして製造することができる。

すなわち、薄板状シリカの場合は、粒子径が１０μｍ未満の粒子を３０質量％以上含むケイ酸原料と石灰原料とを、それぞれSiO_2及びＣａＯに換算したときのモル比ＣａＯ／SiO_2が０．６～５．０になる割合で混合し、水又は水酸化アルカリ水溶液の存在下で水熱反応を行わせて、薄板状ケイ酸カルシウム含有水性スラリーを調製したのち、これに酸性物質を導入し、この中の酸化カルシウムを徐々に溶解除去し、薄板状シリカ多孔体を形成させることによって製造することができるし、また繊維状シリカ多孔体の場合は、粒子径が１０μｍ未満の粒子を３０質量％以上含むケイ酸原料と石灰原料とを、それぞれSiO_2及びＣａＯに換算したときのモル比ＣａＯ／SiO_2が０．６～５．０になる割合で混合し、水又は水酸化アルカリ水溶液の存在下で水熱反応を行わせると、まず薄板状ケイ酸カルシウム含有水性スラリーが生成するが、さらに水熱反応を継続することで、繊維状ケイ酸カルシウム含有水性スラリーへと転移させたのち、これに酸性物質を導入し、こ

の中の酸化カルシウムを徐々に除去して、繊維状シリカ多孔体を形成させることによって製造することができる。

【００１８】

このように、本発明方法においては、先ず薄板状シリカ多孔体を生成するが、さらにこれを水の存在下で加熱すると、この薄板状シリカ多孔体が次第に分割して繊維状シリカ多孔体が形成される。

【００１９】

本発明方法において用いられるケイ酸原料としては、通常ケイ酸原料として用いられているものであればよく、特に制限はない。このようなケイ酸原料としては、例えば石英、ケイ砂、非晶質ケイ酸、ホワイトカーボン、ナトリウム長石、カリ長石、ガラス、陶石、シラス、フライアッシュ、スラグ、パーライトなどのケイ酸含有物質を挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、２種類以上を組み合わせて用いてもよい。

【００２０】

これらのケイ酸原料は、粒径１０μｍ以下のものを３０質量％以上含むものであることが必要であるが、スラリー中の分散性、水熱反応性、経済性など、特に分散したケイ酸カルシウムの板状化及び繊維状化の面から、通常平均粒子径０．０１～５０μｍ、好ましくは０．１～２０μｍの範囲のものが選ばれる。

【００２１】

次に、このケイ酸原料と併用される石灰原料としては、通常の石灰原料として用いられるもの、例えば生石灰（酸化カルシウム）、消石灰（水酸化カルシウム）などの粉末を用いることができる。これらは単独で用いてもよいし、２種類以上を組み合わせて用いてもよい。

【００２２】

本発明方法において、前記シリカ原料と石灰原料は、ＣａＯ／ＳｉＯ$_2$モル比が０．６～５．０、好ましくは１．０～４．０の範囲になるような割合で用いることが望ましい。ＣａＯ／ＳｉＯ$_2$モル比０．６以下、又は５．０以上でもケイ酸カルシウムは得られるが、未反応シリカが多量に残り、これを除去しなければならないため、経済的でない。

【００２３】

本発明における水熱反応は、上記のケイ酸原料と石灰原料とを所定の割合で水又は水酸化アルカリ水溶液中に分散させて行う。この際の水酸化アルカリ水溶液としては、例えば水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムのようなアルカリ金属水酸化物を水に溶解して調製したものが用いられる。これらのアルカリ水酸化物は、単独で用いてもよいし、また２種類以上の混合物として用いてもよい。

【００２４】

この場合のアルカリ水溶液の濃度としては、０．０１～１．０モルが好ましい。アルカリ水溶液の濃度が０．０１モル未満では、生成するケイ酸カルシウムの結晶形態を変化させたり、水熱反応を促進させるアルカリ添加効果が十分に発揮されない。また、１．０モルより高くしても、アルカリ添加効果の向上は認められない。

【００２５】

一方、シリカ原料と石灰原料を含む水又は水酸化アルカリ水溶液スラリーの濃度については特に制限はないが、水熱反応性及び体積効率などを考慮すると、ケイ酸原料と石灰原料との合計量に対し、水性溶媒を２～３０倍質量の割合で含むスラリーが好ましい。

【００２６】

薄板状シリカ多孔体を目的とする場合は、前記したＣａＯ／ＳｉＯ$_2$モル比を１．８以上、特に２．０付近に選ぶことが好ましく、また繊維状シリカ多孔体を目的とする場合には、ＣａＯ／ＳｉＯ$_2$モル比を１．６以下、特に１．５付近に選ぶのが好ましい。

【００２７】

しかしながら、ＣａＯ／ＳｉＯ$_2$モル比を１．６よりも大きくしても、スラリー濃度を小さくすることにより、繊維状シリカ多孔体が生成しやすくなるし、またＣａＯ／ＳｉＯ$_2$モル比を１．８よりも小さくしてもスラリー濃度を大きくすることにより薄板状シリカ

多孔体が生成しやすくなるので、これらの条件を適宜調整することにより薄板状シリカ多孔体と繊維状シリカ多孔体の生成条件を制御することができる。

【００２８】

次に、本発明方法における水熱反応は、例えばオートクレーブ中において、１００～２５０℃の温度の範囲で実施される。この水熱反応は自生圧力下で進行するが、必要に応じ適当に加圧して反応を行ってもよい。また、反応中は反応速度を促進させるために、必要に応じて撹拌を行ってもよい。

【００２９】

水熱反応温度が１００℃未満では反応速度が遅すぎて長時間を要し、実用的でなく、また２５０℃を超えると自生圧力が高くなりすぎ、装置面などにおいて経済的に不利になる。反応時間は、スラリー濃度、原料の種類や粒度、反応温度などに左右され、一概に定めることはできないが、通常は０．５～２４時間程度で十分である。

【００３０】

水熱反応に続く酸処理は、水熱反応で得られたケイ酸カルシウムスラリーに酸性物質、例えば塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、炭酸のような無機酸やギ酸、シュウ酸、酢酸、プロピオン酸、マレイン酸、乳酸、酸性陽イオン交換剤のような有機酸を導入することによって行われる。なお、この無機酸は硝酸アンモニウムのような塩の形でもよい。

【００３１】

この場合、塩酸、硝酸などの無機酸は、電離度が大きく、急激にｐＨを降下させるので、塩酸、硝酸などでケイ酸カルシウムを処理する場合、ｐＨが急激に降下しないように希釈した酸を徐々に添加する。このようにすれば、ケイ酸カルシウムの形態を変化させることなく、酸化カルシウムが除去される。なお、ケイ酸カルシウムの結晶性に応じては、ケイ酸カルシウムスラリーを室温ないし１００℃の範囲で加熱することによって、より効率的に酸化カルシウムを除去することができる。

【００３２】

これに対し、電離度が小さい酢酸、炭酸などの場合、高濃度の酸で直接ケイ酸カルシウムを処理しても、酸化カルシウムの除去も徐々に進行し、ケイ酸カルシウムの形態が維持された薄板状及び繊維状シリカ多孔体となる。また、ケイ酸カルシウムスラリーを室温ないし１００℃の範囲で加熱すると電離度が大きくなり、酸化カルシウムの除去が促進される。

【００３３】

なお、炭酸で処理したケイ酸カルシウムは、薄板状及び繊維状シリカ多孔体と水に難溶性の炭酸カルシウムが得られるため、炭酸カルシウムを塩酸などで溶解除去する必要がある。この酸処理に必要な時間は、ケイ酸カルシウムの結晶化度、使用する酸の種類、濃度、処理条件などにより左右されるが、通常は１～１２０分間の範囲である。

【００３４】

ケイ酸カルシウムから酸化カルシウムを除去するために用いる酸としては、例えば塩酸、硝酸などの無機酸、酢酸、炭酸などの有機酸を挙げることができるが、酸性陽イオン交換剤も用いることができる。

【００３５】

この酸処理としては、水熱反応により得られるケイ酸カルシウムスラリーに、二酸化炭素ガスを吹き込む方法が、酸化カルシウムを徐々に溶解除去しうる点で有利である。

【００３６】

次に本発明方法においては、前記の水熱合成したケイ酸カルシウムから酸化カルシウムを除去した薄板状及び繊維状シリカ多孔体を固液分離後、乾燥処理した固形分を、所望により３００～１４００℃の範囲の温度で加熱処理することにより、結晶形態、含水率、比表面積、細孔容積、細孔径を任意に調整でき、物理的及び化学的安定性が増大すると同時に、濾過特性も改善され、シリカゲルより優れたタンパク質の吸着能や吸油能を有する薄板状及び繊維状シリカ多孔体が得られる。

この温度が３００℃未満では、上記の特性を十分に変化させることができず、１４００

℃を超えると固形分が溶融して特性が損なわれる。

【発明の効果】

【００３７】

本発明によれば、単にケイ酸原料の粒度を選ぶだけで、安定供給の可能なケイ酸原料及び石灰原料から、シリカゲルに匹敵あるいはそれよりも優れた物性をもち、かつ濾過性のよい濾過助剤として好適な、新規物質である薄板状又は繊維状シリカ多孔体が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【００３８】

以上本発明の課題を解決するための手段について一般的な説明を記述したが、次に実施例により本発明を実施するための最良の形態を説明する。なお、各例中の物性は以下の方法によって求めたものである。

【００３９】

（１）シリカ原料の平均粒子径と粒度分布

レーザー回析・散乱式粒度分布測定装置を用い、粒子径は体積基準で、平均粒子径（メジアン径）及び粒度分布を求めた。

【００４０】

（２）寸法測定

走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）を用い、約３０個の寸法測定を行い、平均寸法とした。

【００４１】

（３）ＢＥＴ比表面積、全細孔体積及び平均細孔径

ＢＥＴ比表面積測定装置を用い、２５０℃で十分に加熱脱気した試料について、窒素ガスを吸着させる多点法による比表面積、全細孔体積及び平均細孔径を求めた。

【００４２】

（４）ケイ酸含有率

ケイ酸含有率は、蛍光Ｘ線を用いて測定した。

【００４３】

（５）透過率（Ｄａｒｃｙ）

濾過面積９．６ｃｍ^{2}の円柱状加圧濾過器を用い、濾過板の上に約３ｃｍのケーク層を形成させ、次にケーク層を崩さないように２００ｍｌの水を注ぎ込み、０．５ｋｇ／ｃｍ^{2}で加圧し、濾液の採取量から透過率（Ｄａｒｃｙ）を求めた。

【００４４】

（６）チトクロームＣの吸着率

ｐＨ４に調整した５００μｇ／ｍｌのチトクロームＣ水溶液を１００ｍｌ採取し、これに試料０．３ｇを投入して３０℃の恒温インキュベーターで１時間浸透午後、５Ｃの濾紙を用いて濾過した。この濾液中のチトクロームＣの残量を分光光度計を用いて吸光度（波長４１０ｎｍ）を測定し、初期濃度との差から吸着率を求めた。

【００４５】

（７）吸油量

ＪＩＳ　Ｋ５１０１に従い、試料１ｇを使用して行った。

【実施例１】

【００４６】

非晶質のケイ酸原料（平均粒子径１７．２μｍ、１０μｍ未満を３３質量％含有）と生石灰原料とを、ＣａＯ／ＳｉＯ$_2$モル比が２．０になるように混合し、原料全量に対して、質量比で１０倍の０．２モルのＮａＯＨ水溶液を加えてかきまぜ、スラリーを調製した。次いで、このスラリーをオートクレーブ中に入れ、撹拌しながら２００℃で８時間水熱反応を行い、ケイ酸カルシウムスラリーを得た。このスラリーを７０℃まで冷却して、０．２モルのＮａＯＨ水溶液の中和及びケイ酸カルシウム中の酸化カルシウムを除去するのに必要な高濃度の酢酸（濃度９９．７％）を添加し、６０分間撹拌しながら保持した後、洗浄濾過して１２０℃で乾燥処理することにより、薄板状シリカ多孔体を得た。このもの

の平均寸法、ＢＥＴ比表面積、全細孔体積及び平均細孔径を表１に、ケイ酸含有率、透過率、チトクロームＣの吸着率及び吸油量を表２に示す。また、このもののＸ線回折パターンを図１にＡとして示す。なお、比較のために、ケイ酸原料として平均粒子径７０μｍで、１０μｍ以上の粒子９７質量％を含むものを用いて調製した薄板状シリカ多孔体のＸ線回折パターンをＢとして示した。

【実施例２】

【００４７】

実施例１で得られた試料を、電気炉中で１０００℃で１時間加熱処理し、薄板状シリカ多孔体を得た。このものの平均寸法、ＢＥＴ比表面積、全細孔体積及び平均細孔径を表１に、ケイ酸含有率、透過率、チトクロームＣの吸着率及び吸油量を表２に示す。

【実施例３】

【００４８】

非晶質のケイ酸原料（平均粒子径３．９μｍ、１０μｍ未満を７１質量％含有）と生石灰原料とを、ＣａＯ／SiO_2モル比が２になるように混合し、原料全量に対して、質量比で１２倍の０．２モルのＮａＯＨ水溶液を加えてかきまぜ、スラリーを調製した。次いで、このスラリーをオートクレーブ中に入れ、撹拌しながら２００℃で８時間水熱反応を行い、ケイ酸カルシウムスラリーを得た。このスラリーを５０℃まで冷却し、０．２モルの塩酸水溶液を用い、徐々にｐＨ４に調整して１０分間保持し、さらにｐＨ２に１時間保持した後、洗浄濾過して１２０℃で乾燥処理することにより、薄板状シリカ多孔体を得た。このものの平均寸法、ＢＥＴ比表面積、全細孔体積及び平均細孔径を表１に、ケイ酸含有率、透過率、チトクロームＣの吸着率及び吸油量を表２に示す。

【実施例４】

【００４９】

結晶質のケイ酸原料（平均粒子径２．３μｍ、１０μｍ未満を８３質量％含有）と生石灰原料をＣａＯ／SiO_2モル比が２．０になるように混合し、原料全量に対して、質量比で１２倍の０．２モルのＮａＯＨ水溶液を加えてかきまぜ、スラリーを調製した。次いで、このスラリーをオートクレーブ中に入れ、撹拌しながら２００℃で８時間水熱反応を行い、ケイ酸カルシウムスラリーを得た。このスラリーを７０℃まで冷却して、０．２モルのＮａＯＨ水溶液の中和及びケイ酸カルシウム中の酸化カルシウムを除去するのに必要な高濃度の酢酸（濃度９９．７％）を添加し、６０分間撹拌しながら保持した後、洗浄濾過して１２０℃で乾燥処理することにより、薄板状シリカ多孔体を得た。このものの平均寸法、ＢＥＴ比表面積、全細孔体積及び平均細孔径を表１に、ケイ酸含有率、透過率、チトクロームＣの吸着率及び吸油量を表２に示す。また、このもののＸ線回折パターンを図２にＡとして示す。なお、比較のために、ケイ酸原料として平均粒子径１５０μｍで、１０μｍの粒子を９８質量％含む結晶質シリカ原料を含むものを用いて調製した薄板状シリカ多孔質体のＸ線回折パターンをＢとして示した。

【実施例５】

【００５０】

非晶質のケイ酸原料（平均粒子径３．９μｍ、１０μｍ未満を７１質量％含有）と生石灰原料をＣａＯ／SiO_2モル比が２．０になるように混合し、原料全量に対して、質量比で１２倍の０．２モルのＮａＯＨ水溶液を加えてかきまぜ、スラリーを調製した。次いで、このスラリーをオートクレーブ中に入れ、撹拌しながら２００℃で４時間水熱反応を行い、ケイ酸カルシウムスラリーを得た。このスラリーを５０℃まで冷却し、０．２モルの塩酸水溶液を用い、徐々にｐＨ４に調整して１０分間保持し、さらにｐＨ２に１時間保持した後、洗浄濾過して１２０℃で乾燥処理することにより、薄板状シリカ多孔体を得た。このものの平均寸法、ＢＥＴ比表面積、全細孔体積及び平均細孔径を表１に、ケイ酸含有率、透過率、チトクロームＣの吸着率及び吸油量を表２に示す。

【実施例６】

【００５１】

結晶質のケイ酸原料（平均粒子径４．０μｍ、１０μｍ未満を７１質量％含有）と生石

灰原料とを、ＣａＯ／ＳｉＯ$_2$モル比が１．５になるように混合し、原料全量に対して、質量比で２０倍の水を加えてかきまぜ、スラリーを調製した。次いで、このスラリーをオートクレーブ中に入れ、撹拌しながら２００℃で４時間水熱反応を行い、ケイ酸カルシウムスラリーを得た。このスラリーを７０℃まで冷却して、０．２モルのＮａＯＨ水溶液の中和及びケイ酸カルシウム中の酸化カルシウムを除去するのに必要な高濃度の酢酸（濃度９９．７％）を添加し、６０分間撹拌しながら保持した後、洗浄濾過して１２０℃で乾燥処理することにより、繊維状シリカ多孔体を得た。このものの平均寸法、ＢＥＴ比表面積、全細孔体積及び平均細孔径を表１に、ケイ酸含有率、透過率、チトクロームＣの吸着率及び吸油量を表２に示す。

【実施例７】

【００５２】

結晶質のケイ酸原料（平均粒子径４．０μｍ、１０μｍ未満を７１質量％含有）と生石灰原料とを、ＣａＯ／ＳｉＯ$_2$モル比が２．０になるように混合し、原料全量に対して、質量比で１２倍の水を加えてかきまぜ、スラリーを調製した。次いで、このスラリーをオートクレーブ中に入れ、撹拌しながら２００℃で４時間水熱反応を行い、ケイ酸カルシウムスラリーを得た。このスラリーを３０℃まで冷却し、このスラリーに、二酸化炭素ガスをオートクレーブの内圧が２ｋｇ／ｃｍ^{2}になるように調整して２時間吹き込んだ後、２モル濃度の塩酸で処理し、洗浄濾過して１２０℃で乾燥処理することにより、薄板状シリカ多孔体を得た。このものの平均寸法、ＢＥＴ比表面積、全細孔体積及び平均細孔径を表１に、ケイ酸含有率、透過率、チトクロームＣの吸着率及び吸油量を表２に示す。

【００５３】

比較例１、２

市販の加熱処理されたケイソウ土系濾過助剤（比較例１）及び市販の加熱処理されたビールの安定化処理用シリカゲル（比較例２）の性能を表１及び表２に示す。なお、表１の平均寸法（長さ）の項にケイソウ土及びシリカゲルの平均粒子径を表示する。また、実施例６の繊維状シリカ多孔体の繊維径は、幅の項に表示する。

【００５４】

【表１】

	平均寸法（μｍ）			ＢＥＴ比表積（ｍ^2／ｇ）	全細孔体積（ｍｌ／ｇ）	平均細孔径（ｎｍ）
	長さ	幅	厚さ			
実施例１	１５	７	０．２	４０２	０．５０	５
実施例２	２２	８	０．１	３６５	０．４５	７
実施例３	２１	８	０．１	３５４	０．９２	７
実施例４	１２	６	０．１	３７９	０．７０	８
実施例５	２５	８	０．１	４０６	０．６２	６
実施例６	２３	径０．１		５３９	０．９２	７
実施例７	２０	７	０．１	３４４	０．８０	７
比較例１	１２．７	－	－	－	－	－
比較例２	１５．４	－	－	６４８	１．１８	７

【００５５】

【表２】

	ケイ酸含有率（ｗｔ％）	透過率（Ｄａｒｃｙ）	チトクロームＣの吸着率（％／０．３ｇ）	吸油量（ｍｌ／１００ｇ）
実施例１	９８．２	０．７４	２８．０	３２０
実施例２	９８．８	１．１２	４８．４	２６０
実施例３	９７．４	０．４７	３３．８	２７０
実施例４	９８．４	１．０４	５３．６	２４０
実施例５	９８．７	０．４４	２２．０	３００
実施例６	９８．４	０．２７	３９．４	３７０
実施例７	９８．５	０．５３	２９．６	２３０
比較例１	－	０．２９	－	１８０
比較例２	－	０．２１	１１．８	２００

【産業上の利用可能性】

【００５６】

本発明により得られる薄板状及び繊維状シリカ多孔体は、従来の濾過助剤に匹敵する濾過特性と、シリカゲルに匹敵するタンパク吸着能を有し、さらにマイカ以上の吸油量を有するもので、特にビール製造用の濾過助剤や化粧品として好適である。また、そのほか光触媒担持体としても用いることができる。

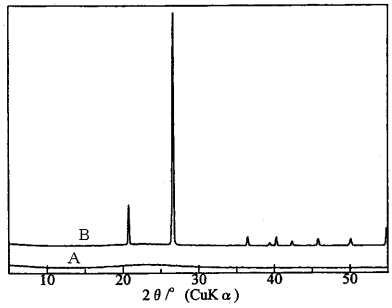
【図面の簡単な説明】

【００５７】

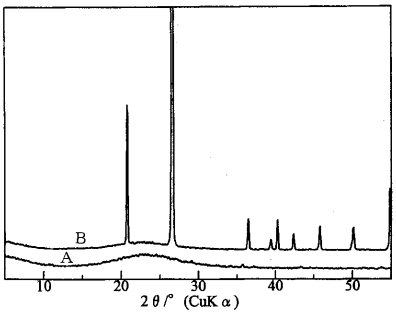
【図１】実施例１で得られた薄板状シリカ多孔体と比較のための薄板状シリカ多孔体のＸ線回折パターン図。

【図２】実施例４で得られた薄板状シリカ多孔体と比較のための薄板状シリカ多孔体のＸ線回折パターン図。

【図１】



【図２】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]	FI	テーマコード（参考）
// Ａ６１Ｋ 7/00	Ａ６１Ｋ 7/00 Ｂ	

(72)発明者 恒松 絹江
佐賀県鳥栖市宿町字野々下８０７番地１ 独立行政法人産業技術総合研究所九州センター内

Ｆターム(参考) 4C080 AA05 BB02 CC01 HH05 JJ04 JJ05 KK08 LL02 MM06 QQ03
4C083 AB172 AB212 CC01 FF01
4G066 AA22B BA02 BA16 BA20 BA23 BA25 BA26 BA31 BA36 BA38
CA54 DA07 EA11 FA01 FA11 FA14 FA21 FA34 FA37 FA38
4G073 BA11 BA63 BD01 BD11 BD19 BD21 BD30 FB11 FC03 FC13
FE01 FE04 GA03 GA11 GA12 GA13 GA14 GA40 UA06