

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4021513号
(P4021513)

(45) 発行日 平成19年12月12日(2007.12.12)

(24) 登録日 平成19年10月5日(2007.10.5)

(51) Int. Cl.			F I		
CO1F	7/02	(2006.01)	CO1F	7/02	Z
BO1J	20/08	(2006.01)	BO1J	20/08	C
BO1J	21/04	(2006.01)	BO1J	21/04	Z
BO1J	31/26	(2006.01)	BO1J	31/26	Z
BO1J	32/00	(2006.01)	BO1J	32/00	

請求項の数 19 (全 25 頁) 最終頁に続く

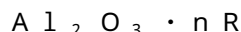
(21) 出願番号	特願平9-52585	(73) 特許権者	000193601
(22) 出願日	平成9年2月21日(1997.2.21)		水澤化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開平10-231119		東京都中央区日本橋室町一丁目13番6号
(43) 公開日	平成10年9月2日(1998.9.2)	(74) 代理人	100075177
審査請求日	平成15年11月19日(2003.11.19)		弁理士 小野 尚純
		(74) 代理人	100113217
			弁理士 奥貫 佐知子
		(72) 発明者	小島 盛次
			東京都中央区日本橋室町四丁目1番21号
			水澤化学工業株式会社内
		(72) 発明者	伊藤 俊男
			東京都中央区日本橋室町四丁目1番21号
			水澤化学工業株式会社内
		審査官	横山 敏志
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 超低嵩密度、高比表面積、高多孔性を有するアルミナ又はアルミナ水和物、その製造方法並びに用途

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式(1)



式中、Rは水及び/またはアルコールを表し、

nは1未満で、0を含む数である、

で表される組成を有し、BET法で $350\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の高い比表面積、 1.0 ml/g 以上の窒素圧入法による細孔容積、鉄シリンダー法で測定して 0.02 g/ml 以上で 0.12 g/ml 未満の範囲の嵩密度及び $0.5\sim 40\text{ }\mu\text{m}$ の平均粒径を有し、且つ電子顕微鏡観察で連通気孔型の多孔質構造を有することを特徴とする非晶質或いはイータ型の結晶構造を有するアルミナ又はアルミナ水和物粒子。

10

【請求項2】

前記多孔質構造が電子顕微鏡観察下に 100 乃至 30000 オングストロームの連通気孔型セル径を有する構造であることを特徴とする請求項1記載のアルミナ又はアルミナ水和物粒子。

【請求項3】

水銀圧入法で測定して、細孔半径 20 乃至 30000 オングストロームの細孔容積が 4 ml/g 以上となる細孔分布を有する請求項1または2に記載のアルミナ又はアルミナ水和物粒子。

【請求項4】

20

BET法で $400\text{ m}^2/\text{g}$ よりも大きい比表面積及び 1.5 ml/g 以上の窒素圧入法による細孔容積を有することを特徴とする請求項1乃至3の何れかに記載のアルミナ粒子。

【請求項5】

前記アルコールがメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール及びブチルアルコールから成る群より選ばれた少なくとも1種である請求項1乃至4の何れかに記載のアルミナ又はアルミナ水和物粒子。

【請求項6】

アルミン酸アルカリ及び/またはアルミニウム塩を原料として中和分解乃至複分解法によりアルミナ水和物を製造する際、反応系中のpHが7乃至10、反応温度が40乃至90の範囲で、更に炭酸塩が共存する条件下にアルミナ水和物を生成させ、得られるアルミナ水和物の水洗濾過ケーキをアルコールと接触させて、ケーキ中の水分をアルコールと置換させ、アルコール置換水和物ケーキを乾燥することを特徴とする多孔質のアルミナまたはアルミナ水和物粒子の製造方法。

10

【請求項7】

前記アルコール置換水和物ケーキを乾燥後、熱処理乃至焼成することを特徴とする請求項6に記載の多孔質のアルミナまたはアルミナ水和物粒子の製造方法。

【請求項8】

炭酸塩を反応系中に存在させて得られるアルミナ水和物の水洗濾過ケーキを、含水ケーキ時の体積と変化せず且つ乾燥による体積収縮が認められないケーキとなるように、アルコール置換させ且つ乾燥することを特徴とする請求項6または7記載の製造方法。

20

【請求項9】

炭酸塩をアルミナ(Al_2O_3)基準で2.5乃至50重量%存在させる請求項6乃至8の何れかに記載の製造方法。

【請求項10】

反応系に存在する炭酸塩が、炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウム、重炭酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、炭酸カリウム、及び炭酸ナトリウムから成る群より選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項6乃至9の何れかに記載の製造方法。

【請求項11】

アルミナ水和物の水洗ケーキが全体当たり3乃至15重量%のアルミナ分(Al_2O_3)を含有するものである請求項10に記載の製造方法。

30

【請求項12】

アルミナ水和物の水洗ケーキにアルミナ分(Al_2O_3)基準で500乃至2500重量%のアルコールを添加する請求項11に記載の製造方法。

【請求項13】

前記アルコールがメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール及びブチルアルコールから成る群より選ばれた少なくとも1種である請求項6乃至12の何れかに記載の製造方法。

【請求項14】

前記複分解を、水性媒体中にアルミン酸アルカリとアルミニウム塩を同時注加して行う請求項6に記載の製造方法。

40

【請求項15】

請求項1乃至5の何れかに記載のアルミナ又はアルミナ水和物粒子を含有して成る触媒担体。

【請求項16】

請求項1乃至5の何れかに記載の非晶質或いはイータ型の結晶構造を有するアルミナ又はアルミナ水和物粒子を含有して成る樹脂乃至合成繊維用配合剤。

【請求項17】

請求項1乃至5の何れかに記載の非晶質或いはイータ型の結晶構造を有するアルミナ又はアルミナ水和物粒子を含有して成るインクジェット記録紙用填剤。

50

【請求項18】

請求項1乃至5の何れかに記載の非晶質或いはイータ型の結晶構造を有するアルミナ又はアルミナ水和物粒子を含有して成る吸着剤。

【請求項19】

請求項1乃至5の何れかに記載の非晶質或いはイータ型の結晶構造を有するアルミナ又はアルミナ水和物粒子を含有して成る製紙用填剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、超低嵩密度、高比表面積、及び高い細孔容積を有し且つ新規な多孔質構造を有するアルミナ又はアルミナ水和物の製造方法に関する。また、本発明は上記アルミナ又はアルミナ水和物の用途にも関する。

10

【0002】

【従来の技術】

従来、アルミン酸アルカリとアルミニウム塩を原料としてアルミナ又は、アルミナ水和物を製造する方法は古くから行われてきており、特に石油化学分野での触媒担体用をはじめとして様々なアルミナ又はアルミナ水和物粉末の製造法が検討され、研究されてきた（一例として、硫酸アルミニウムとアルミン酸ナトリウム水溶液を原料とするアルミナ粉末の生成条件と多孔性構造 工業化学雑誌 1970年73巻5号がある）。

【0003】

一般に、このような原料系でアルミナ水和物を調製する場合、同時注加による中和分解法が採用され、反応条件によって結晶型や粉末物性等の様々な性質の異なったアルミナ又はアルミナ水和物を調製することが可能である。具体的には、溶液の濃度をはじめとして、反応pH、温度、注加速度等の諸条件を変えることによってアルミナ又はアルミナ水和物の粉末性状は大きく変化することが知られている。

20

【0004】

従来の技術で調製した場合のアルミナ水和物を500 で熱処理して得られるアルミナの一般物性は、BET法による比表面積で100～300 m² / g、鉄シリンダー法による嵩密度は0.2～0.8 g / ml、BET法による細孔容積は0.3～0.8 ml / gの範囲で変化せしめることが可能である。

30

【0005】

他方、有機系化合物としてアルコオキシド（有機アルミニウム化合物）の加水分解によってアルミナ、アルミナ水和物を製造する方法も知られているが、得られる粉末物性の性状は原料が変化しても原料の違いによって特徴付けられる性状は以外に乏しく、吸着特性も無機原料を用いて調製されたものとほとんど同様な値を示すのが一般的である。一例を挙げると、高級アルコオキシドを蒸留水で加水分解し、90、13 mmHgで24時間乾燥し、650 で4時間焼成して、比表面積が280 m² / gのイータアルミナが得られたと報告されている（S. E. Tung, E. Mcininch: J. Catalysis, 3, 229, 1964）。

【0006】

また、水に溶けない溶媒（例えば、ベンゼン等）にアルコオキシドを溶かし、不均一系で加水分解を行うと比表面積の大きいアルミナ（約、500 m² / g）を製造することが出来る（M. R. Harris, K. S. W. Sing: J. appl. Chem., 8, 586, 1958）。しかし、ベンゼン等の溶媒の取扱いから工業的に有利な方法とは言えないだろう。

40

【0007】

中和分解方法による水和アルミナをアルコールで処理することにより、多孔質のアルミナを製造することも知られており、例えば、特開昭48-49699号公報には、約260乃至約400 m² / gの比表面積、約1.0乃至約2.75の水銀圧入法による細孔容積及び約120乃至約400 kg / m³の自由嵩密度を有する高表面積、高多孔率及び低嵩

50

密度アルミナが記載され、このアルミナは、水性アルミナとエタノール等のアルコールと接触させることにより得られることが記載されている。

【0008】

また、特開平8-268714号公報には、中和分解法により作成した水性水酸化アルミニウムスラリーまたは中和分解法により作成した水性水酸化アルミニウムスラリーを濾過した水性水酸化アルミニウムケーキに、アルコール溶液を添加し、前記水酸化アルミニウムを分散させ、その後乾燥することによりアルミナを製造することを特徴とする高分散性アルミナの製造方法が記載されている。

【0009】

更に、水和アルミナを炭酸塩で処理してアルミナを製造することも公知であり、例えば特開昭52-77891号公報には、炭酸アンモニウム等でカイ、ロー或いはイータ構造のアルミナ前駆体を処理し、処理したアルミナを約100乃至160の温度で約10乃至24時間圧力処理し、圧力処理したアルミナを約100乃至200の温度で乾燥し、次いで少なくとも500の温度で熱処理することにより、改善された細孔容積分布を有するアルミナ基体触媒支持体前駆体を製造することが記載されている。

10

【0010】

また、特開平8-268715号公報には、アルミニウム塩溶液とアルミン酸アルカリ溶液、またはアルミニウム塩溶液とアルカリ溶液、またはアルミン酸アルカリ溶液と酸性溶液を、混合、熟成、洗浄、乾燥することにより擬ペーマイト粉を合成する方法において、洗浄時に硝酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、界面活性剤、高分子の何れか1つまたは2つ以上を組み合わせて添加することを特徴とする高純度擬ペーマイト粉の製造方法が記載されている。

20

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

前述した従来技術の内、水和アルミナケーキをアルコール類で処理する方法は、比較的高表面積で、多孔質、低嵩密度のアルミナ又はアルミナ水和物を与えるが、未だ嵩密度は0.12乃至0.4g/mlのオーダーであり、また比表面積も高々400m²/gであり、高い吸着活性や吸着容量を有するアルミナ又はアルミナ水和物を得るという目的には未だ不満足である。

【0012】

本発明者らは、アルミン酸アルカリ及び/またはアルミニウム塩を原料として中和分解乃至複分解法によりアルミナ水和物を製造する際、反応系中に炭酸塩が共存する条件下にアルミナ水和物を生成させ、得られるアルミナ水和物の水洗濾過ケーキをアルコールと接触させて、ケーキ中の水分をアルコールと置換させ、アルコール置換水和物ケーキを乾燥し、必要に応じて熱処理乃至焼成するときには、炭酸塩を反応系中に存在させて得られるアルミナ水和物の水洗濾過ケーキを、含水ケーキ時の体積とほとんど変化せず且つ乾燥による体積収縮がほとんど認められないケーキとなるように、アルコール置換せしめ且つ乾燥することが可能となり、新規な多孔質構造を有するアルミナ又はアルミナ水和物が得られることを見出した。

30

【0013】

即ち、本発明の目的は、連通気孔型の多孔質構造を有し、且つ超低嵩密度、高比表面積、及び高い細孔容積を有するアルミナ又はアルミナ水和物及びその製造方法を提供するにある。

40

【0014】

本発明の他の目的は、安価な原料を使用して、高い生産性をもって上記のアルミナ又はアルミナ水和物を製造しうる方法を提供するにある。

【0015】

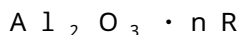
本発明の更に他の目的は、前記アルミナ又はアルミナ水和物の高い吸着活性、吸着容量、吸着速度、超軽量性乃至超低嵩密度等を利用したアルミナ又はアルミナ水和物の用途を提供するにある。

50

【 0 0 1 6 】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、下記式(1)



式中、Rは水及び/またはアルコールを表し、

nは1未満で、0を含む数である、

で表される組成を有し、BET法で $350\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の高い比表面積、 1.0 ml/g 以上の窒素圧入法による細孔容積、鉄シリンダー法で測定して 0.02 g/ml 以上で 0.12 g/ml 未満の範囲の嵩密度及び $0.5\sim 40\text{ }\mu\text{m}$ の平均粒径を有し、且つ電子顕微鏡観察で連通気孔型の多孔質構造を有することを特徴とする非晶質或いはイータ型の結晶構造を有するアルミナ又はアルミナ水和物粒子が提供される。

10

【 0 0 1 7 】

本発明によればまた、アルミン酸アルカリ及び/またはアルミニウム塩を原料として中和分解乃至複分解法によりアルミナ水和物を製造する際、反応系中に炭酸塩が共存する条件下にアルミナ水和物を生成させ、得られるアルミナ水和物の水洗濾過ケーキをアルコールと接触させて、ケーキ中の水分をアルコールと置換させ、アルコール置換水和物ケーキを乾燥し、必要に応じて熱処理乃至焼成することを特徴とする多孔質アルミナまたはアルミナ水和物粒子の製造方法が提供される。

【 0 0 1 8 】

本発明によれば更に、上記のアルミナ又はアルミナ水和物粒子を含有して成る触媒乃至触媒担体、樹脂乃至合成繊維用配合剤、インクジェット記録紙用填剤、吸着剤或いは製紙用填剤が提供される。

20

【 0 0 1 9 】

本発明のアルミナ又はアルミナ水和物は、非晶質或いはイータ型のX線回折像を有するものであるが、その乾燥条件或いは焼成条件によっては、擬ペーライト型のX線回折像を有するものとなる。また、本発明のアルミナ又はアルミナ水和物は、前記式(1)に示すとおり、所謂無水のアルミナ($n=0$)であってもよく、また水和物及び/またはアルコール和物であってもよい。

【 0 0 2 0 】

本発明のアルミナ又はアルミナ水和物は、

1. 電子顕微鏡観察下に 100 乃至 30000 オングストロームの連通気孔型セル径を有すること、
 2. 水銀圧入法で測定して、細孔半径 20 乃至 30000 オングストロームの細孔容積が 4 ml/g 以上、特に 5 乃至 10 ml/g となる細孔分布を有すること、
 3. BET法で $350\text{ m}^2/\text{g}$ よりも大きい比表面積、特に 400 乃至 $600\text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積及び 1.0 ml/g 以上の窒素圧入法による細孔容積、特に 1.5 乃至 2.0 ml/g の細孔容積を有すること、
- が好ましい。

30

【 0 0 2 1 】

本発明のアルミナ又はアルミナ水和物の製造方法では、

1. 炭酸塩を反応系中に存在させて得られるアルミナ水和物の水洗濾過ケーキを、含水ケーキ時の体積とほとんど変化せず且つ乾燥による体積収縮がほとんど認められないケーキとなるように、アルコール置換させ且つ乾燥すること、
2. 反応系中に炭酸塩をアルミナ(Al_2O_3)基準で 2.5 乃至 50 重量%、特に 5 乃至 30 重量%存在させること、
3. 反応系に存在する炭酸塩が、炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウム、重炭酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、炭酸カリウム、及び炭酸ナトリウムから成る群より選ばれた少なくとも1種であること、
4. アルミナ水和物の水洗ケーキが全体当たり 3 乃至 15 重量%、特に 5 乃至 10 重量%のアルミナ分(Al_2O_3)を含有するものであること、

40

50

5. アルミナ水和物の水洗ケーキに、アルミナ分 (Al_2O_3) 基準で、500乃至2500重量%、特に1000乃至2000重量%のアルコールで置換を行うこと、

6. 前記アルコールがメタノール、エタノール、プロパノール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール及びブチルアルコールから成る群より選ばれた少なくとも1種であること、

7. アルミン酸アルカリ及び/またはアルミニウム塩の中和分解乃至複分解を7乃至10のpHで行うこと、

8. アルミン酸アルカリ及び/またはアルミニウム塩の中和分解乃至複分解を40乃至90の温度で行うこと、

9. アルミナ水和物の生成を、アルミン酸アルカリとアルミニウム塩との複分解により行うこと、

10. 前記複分解を、水性媒体中にアルミン酸アルカリとアルミニウム塩を同時注加して行うこと、

が好ましい。

【0022】

【発明の実施の形態】

[アルミナ又はアルミナ水和物]

本発明のアルミナ又はアルミナ水和物は、電子顕微鏡観察下に、連通気孔型の多孔質構造を有することが顕著な特徴である。即ち、このアルミナ又はアルミナ水和物粒子は、コールターカウンター法で測定して、0.5乃至40 μm の平均粒径(体積基準メジアン径)を有するが、この粒子中に明確な連通気孔を有するものである。

【0023】

図1の走査型電子顕微鏡写真は、本発明の製造方法によって製造されるアルミナ水和物の一例である擬ベーマイト型水和アルミナの粒子構造(倍率30000倍)を示すものであり、また図2の走査型電子顕微鏡写真は、本発明のアルミナの例であるイータ型アルミナの粒子構造(倍率30000倍)を示すものである。これらの粒子構造から、本発明のアルミナ又はアルミナ水和物粒子は、明確な連通気孔を有し且つ極めて多孔質の構造となっていることが明らかである。更に、このアルミナ粒子の多孔質構造では、セル径が一般に100乃至30000オングストロームの範囲にある。

【0024】

この多孔質構造に関連して、本発明のアルミナ又はアルミナ水和物は、極めて低い嵩密度を示し、鉄シリンダー法で測定して、0.02g/ml以上で0.12g/ml未満の範囲の嵩密度を示す。即ち、公知の多孔質アルミナでは、最も軽いものでも0.12g/mlを下回るものはなかったが、本発明のアルミナ又はアルミナ水和物では、この超低嵩密度の達成が可能となったものである。

【0025】

更に、本発明のアルミナ又はアルミナ水和物は、BET法で350 m^2/g 以上、好適には400 m^2/g よりも大きい比表面積を有し、しかも水銀圧入法で測定して細孔半径が20乃至30000オングストロームの細孔容積が4ml/g以上、好適には5乃至10ml/gの細孔容積を有する。BET法による細孔容積が300オングストローム以下のマイクロポアを測定するのに対して、水銀圧入法では17.5乃至2000000オングストロームのマクロポアを測定している、従って、本発明のアルミナは連通気孔を有していることから判る通り、非常に大きなマクロポアを有し、その細孔容積も大きくなっている。

【0026】

吸着剤や触媒乃至触媒担体としての吸着活性は、一般に細孔径300オングストローム以下の所謂マイクロポアの表面積に依存するが、実際の吸着速度や反応速度は、吸着サイトへの物質の移動、即ち拡散が律速となっている。本発明のアルミナ又はアルミナ水和物は、前記電子顕微鏡写真に示すとおり、大きくてしかも均一な連通気孔を有するため、吸着サイトへの物質の移動が容易であり、しかも表面活性も大であるため、吸着速度や反応速度

10

20

30

40

50

が大であり、更に活性も大であるという利点をもたらすものである。

【0027】

更に、このアルミナ又はアルミナ水和物を樹脂の配合剤に使用すると、容積当たりの重量が小さいため、公知のアルミナに比して少ない配合量でアンチプロッキング性等の配合剤としての機能を達成でき、また、その優れた吸着性により、樹脂中の異臭成分や分解成分を捕捉できるという利点を得られる。更に、内部に大きな細孔を有するため、他の物質を保持するという特性を有しており、例えば製紙用填剤としても、優れたインクの保持性やインクの裏抜け防止に役立つという利点がある。

【0028】

本発明のアルミナは無水のアルミナ ($n = 0$) であってもよいし、水和され及び/または

10

【0029】

アルコールとしては、液体でしかも水と混和性のあるアルコールであればよいが、例えば、1価アルコールが好ましく、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール及びブチルアルコールが挙げられる。

【0030】

アルミナ又はアルミナ水和物中に、水及び/またはアルコールが残留するか否かまたその残留量は、後述する乾燥乃至熱処理の条件に依存する。また、水和量とアルコール和量との関係は、アルコールの揮発性とアルコールのアルミナ又はアルミナ水和物に対する親和性とに依存する。メタノールのような軽質のアルコールでは、アルミナ又はアルミナ水和物中にアルコールが残留する可能性は小さく、より重質のアルコールではアルミナ又はアルミナ水和物中にアルコールが残留する可能性が大きい。

20

【0031】

本発明によって製造されるアルミナ又はアルミナ水和物では、熱処理の温度或いは水和及び/またはアルコール和の量に応じて、種々の結晶形態をとりうる。一般式(1)において、 n が1以上、或いは乾燥温度が300以下である場合には、本発明の方法によって得られるアルミナ水和物は、擬ベーマイト(ゲル)型の結晶構造を一般にとる。添付図面の図5はこのタイプのX線回折像を示す。一般式(1)において、 n が1未満、或いは乾燥温度が300乃至600の範囲にある場合には、本発明によって製造されるアルミナは、非晶質或いは非常に弱いイータアルミナ型の結晶構造を一般にとる。添付図面の図6はこのタイプのX線回折像を示すものであり、ほぼ非晶質であるが、非常に弱いイータ型構造のピークが観察される(図6において、 $2\theta = 48$ 度付近がイータ型結晶構造のピークである)。一般式(1)において、 n が0.2未満であり且つ熱処理温度が600乃至1000の範囲にある場合には、本発明によって製造されるアルミナは、イータ型の結晶構造を一般にとる。

30

【0032】

本発明によって製造されるアルミナ又はアルミナ水和物は、その結晶状態によって、比表面積及び細孔容積が変化する。図6及び図8に示す非常に弱いイータ型結晶構造を有する非晶質アルミナでは、比表面積及びBET法による細孔容積が相対的に大きく、BET法で $400\text{ m}^2/\text{g}$ よりも大きい比表面積、特に 400 乃至 $600\text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積及び 1.5 ml/g 以上のBET法による細孔容積、特に 1.5 乃至 2.0 ml/g の細孔容積を有する。図5に示す擬ベーマイト型アルミナ水和物では、比表面積及びBET法による細孔容積が相対的に小さく、BET法で $350\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積、特に 350 乃至 $400\text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積及び 1.0 ml/g 以上のBET法による細孔容積、特に 1.0 乃至 1.5 ml/g の細孔容積を有する。ただし、擬ベーマイト型アルミナ水和物であっても、後述する特定の製法によるものは、 $400\text{ m}^2/\text{g}$ よりも大きい比表面積と 1.5 ml/g 以上のBET法による細孔容積とを有する。

40

50

【 0 0 3 3 】

[アルミナの製造方法]

本発明の製造方法では、アルミン酸アルカリ及び/またはアルミニウム塩を原料として中和分解乃至複分解法によりアルミナ水和物を製造するが、この際、(1)反応系中に炭酸塩が共存する条件下にアルミナ水和物を生成させることと、(2)このアルミナ水和物の水洗濾過ケーキをアルコールと効率よく接触置換せしめると共にアルコールを保持したままのアルコール置換水和物ケーキを乾燥することとの両方が、連通気孔型の多孔質構造のアルミナ又はアルミナ水和物を製造するために重要である。

【 0 0 3 4 】

図3の走査型電子顕微鏡写真は、反応系中に炭酸塩が共存する条件下にアルミナ水和物を生成させることにより得られたアルミナの粒子構造を示すものであって、本発明のような多孔質構造は形成されていないことが明らかである。

10

【 0 0 3 5 】

また、図4の走査型電子顕微鏡写真は、反応系中に炭酸塩を存在させないアルミナ水和物の水洗濾過ケーキをアルコールと接触置換せしめると共にアルコールを保持したままのアルコール置換水和物ケーキを乾燥することにより得られたアルミナの粒子構造を示すものであり、この場合にも、本発明のような多孔質構造は形成されていないことが明らかである。

【 0 0 3 6 】

これに対して、本発明によれば、反応系中に炭酸塩が共存する条件下でアルミナ水和物を形成させると共に、アルミナ水和物含水ケーキ中の水分をアルコールで置換して乾燥或いは更に焼成することにより、連通気孔型の多孔質アルミナ又はアルミナ水和物粒子が生成するのであって、これは、含水ケーキ時の体積とほとんど変化せず且つ乾燥による体積収縮がほとんど認められないケーキとなるように、アルコール置換させ且つ乾燥することが可能となるためである。

20

【 0 0 3 7 】

本発明のアルミナ又はアルミナ水和物の製造方法では、アルコール置換及び乾燥によるケーキの体積収縮は、含水ケーキの体積を基準にして、5%以下、特に2%以下である。一方、炭酸塩を共存させるがアルコール置換を行わないときのケーキの体積収縮は50乃至80%のオーダーであり、アルコール置換を行うが炭酸塩を共存させないときのケーキの体積収縮は5乃至30%のオーダーである。

30

【 0 0 3 8 】

本発明において、炭酸塩を共存させ且つアルコール置換を行うことにより、ケーキの体積減少を実質上生じることなしに乾燥が可能となり、連通気孔型の多孔質体の形成が可能となるという事実は、多数の実験の結果現象として見い出されたものであり、その理由は未だ正確には不明であるが、次のようなものと考えられる。即ち、反応系中に存在する炭酸塩は、中和分解乃至複分解により生成するアルミナ水和物1次粒子を連通気孔型の多孔質セル構造のネットワークを形成するように析出させ、一方アルコールは、この多孔質構造中に包蔵されている水分と置換して、水分の蒸発による構造の収縮を防止するように作用するものと認められる。事実、本発明によるアルミナの分析結果では、アルミナ中に炭酸根は殆ど含有されていないか、或いは含有されているとしてもごく少量であり、このことは、水洗前の段階において、多孔質セル構造のネットワークが既に形成されていたことを物語っている。

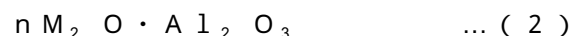
40

【 0 0 3 9 】

本発明の製造方法では、アルミニウム原料として、アルミン酸アルカリ及び/またはアルミニウム塩を使用する。これらのアルミニウム原料は水溶性のものであれば何れをも使用することができる。

【 0 0 4 0 】

アルミン酸アルカリとしては、一般式(2)

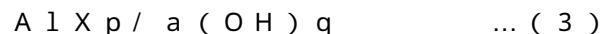


50

式中、Mはアルカリ金属を表し、nは1.20乃至1.80の数である、
で表されるアルミン酸アルカリ、アルミン酸ナトリウムやアルミン酸カリウムが使用され、アルミン酸ナトリウムが好適である。アルミン酸アルカリは、一般に Al_2O_3 としての濃度が2乃至10重量%の範囲にある水性溶液として用いるのがよい。

【0041】

アルミニウム塩としては、一般式(3)



式中、Xは酸アニオンを表し、pは1乃至3.2の数であり、aは酸アニオンの価数であり、qは3-pに等しい数である、

で表されるアルミニウム塩、例えば塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム或いは硫酸アルミニウム等を用いることができる。酸根の一部を中和した塩基性塩化アルミニウム、塩基性硫酸アルミニウム等を使用できることが留意されるべきである。アルミニウム塩は、一般に Al_2O_3 としての濃度が1乃至5重量%の範囲にある水性溶液として用いるのがよい。

10

【0042】

アルミナ水和物の生成は、アルミン酸アルカリと鉱酸類、例えば硫酸、塩酸、硝酸との反応によっても行うことができるし、また、アルミニウム塩とアルカリ、例えば水酸化ナトリウムとの反応によっても行うことができる。しかしながら、アルミナ水和物の生成を、アルミン酸アルカリとアルミニウム塩との複分解により行うことが、本発明の諸特性を満足するアルミナ又はアルミナ水和物を能率よく製造する上で最も好適である。特に前記複分解を、水性媒体中にアルミン酸アルカリとアルミニウム塩を同時注加して行うのが最もよい。

20

【0043】

中和分解乃至複分解に際して、反応系中に炭酸塩を存在させることが重要であることは既に指摘したが、本発明では、炭酸塩をアルミナ(Al_2O_3)基準で2.5乃至50重量%、特に5乃至30重量%存在させることが望ましい。炭酸塩の量が上記範囲よりも少ないときには、連通気孔型の多孔質体を形成させることが困難となる傾向があり、一方上記範囲よりも多い量で用いても格別の利点はなく、経済的にはかえって不利となる。

【0044】

反応系に存在させる炭酸塩は、炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウム、重炭酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、炭酸カリウム、及び炭酸ナトリウムから成る群より選ばれた少なくとも1種であるのがよく、これらは単独で使用しても或いは2種以上の混合物で使用してもよい。

30

【0045】

本発明においては、アルミナ水和物が生成する系中に上記炭酸塩が比較的安定な状態で存在すればよく、特に制限されない、好ましくは同時注加する反応場にあらかじめ水溶液として溶解させておくのが良い。

【0046】

アルミナ水和物を生成するための反応条件は、擬ペーナイトが生成するような条件であり、一般に、アルミン酸アルカリ及び/またはアルミニウム塩の中和分解乃至複分解を、7乃至10のpH好ましくは8乃至9のpHで且つ40乃至90の温度、特に50乃至80の温度で行うことが好ましい。

40

【0047】

アルミン酸ナトリウムとアルミニウム塩の反応で生成するゲルは粉末X線的に大部分は無定形ゲルである場合が多く、特に、pHが7以下では、水洗が困難で陰イオンが大量に残りやすいという欠点がある。一方、上記pH及び温度範囲では、非晶質または擬ペーナイトゲルが生成し、この場合、陰イオンは水洗によって、数%レベル以下にまで抑えることが可能となる。また、pHが10よりも高いアルカリサイドではバイヤライト等の3水和物が生成しやすくなる。

【0048】

50

また、反応温度が室温レベルにある場合には、透明感のあるゲル状の沈殿物が生成しやすく、その乾燥品は非常に硬いゲル状塊状物となる傾向があるが、40 以上、特に50乃至80 の温度での反応では、不透明感のある沈殿物となり、このものは乾燥収縮が少なく、乾燥品は多孔質構造の擬ペーライトゲル粉末となりうる。一方、常圧下沸点付近の温度での反応ではギブサイトの生成が認められるようになるので、上記の反応温度が好適である。

【0049】

本発明の製造法では、中和分解乃至複分解により生成するアルミナ水和物1次粒子を連通気孔型の多孔質セル構造のネットワークを形成するように析出させさせるが、そのためには、上記のネットワークが確実に形成されると共に、一旦形成されたネットワークが破壊されないようにする必要があり、そのためには徐々に中和分解乃至複分解を行うのが有利である。一般に0.5乃至6時間で反応が完結するようにすることが好ましい。勿論、反応は、バッチ式に行っても連続式に行ってもよい。

10

【0050】

このようにして生成させたアルミナ水和物を、濾過等の固液分離操作に付して、母液から分離し、水洗して、中和分解乃至複分解により生成した副生塩類を除去する。この際、反応系に共存させた炭酸塩も同時に除去される。

【0051】

アルミナ水和物の水洗ケーキは、全体当たり3乃至15重量%、特に5乃至10重量%のアルミナ分(Al_2O_3)を含有しており、残余が実質上水分からなっている。

20

【0052】

本発明によれば、アルミナ水和物の水洗ケーキに、アルミナ分(Al_2O_3)基準で、500乃至2500重量%、特に1000乃至2000重量%のアルコールを添加して、アルミナ水和物中に包蔵される水分をアルコールで十分に置換させる。アルコールとしては、前に例示したものが何れも使用され、アルコールとしては、濃度80%以上のアルコールが適当である。

【0053】

アルミナ水和物ケーキ包蔵水のアルコール置換は、アルミナ水和物の水洗ケーキ上に、前述した量のアルコールを注加し或いは散布することにより容易に行われる。アルコールの注加乃至散布処理は、濾過機の濾材上のケーキに対して直接行ってもよいし、或いは濾過機とは別の容器内で濾過ケーキに対して行ってもよい。勿論、アルミナ水和物ケーキから吐き出される水分は、引き続き濾過機で脱水するようにすることもできる。

30

【0054】

次いで、アルコール置換されたアルミナ水和物のケーキを乾燥する。乾燥の程度は、前記式(1)の組成となるようなものであり、本発明によれば、乾燥による体積収縮がほとんど認められないケーキとなるような乾燥が可能であり、水洗濾過ケーキ基準の乾燥ケーキの体積減少率は、一般に5%以下、特に2%以下である。乾燥温度は、60乃至200、特に80乃至150 の範囲にあるのがよく、乾燥機としては、固定床式、移動床式、流動床式の乾燥装置が使用でき、熱源としては、ガス、LPG、石油等の燃焼ガスや、赤外線等が使用される。

40

【0055】

勿論、乾燥に続いて焼成を行うこともでき、この焼成は、一般に300乃至1000、特に350乃至850 の温度で行うことができる。上記温度範囲よりも高い温度での焼成は、比表面積やBET法による細孔容積の減少、多孔質構造の崩壊等をもたらすので、好ましくない。

【0056】

本発明のアルミナ水和物の合成方法において、母液中に残留する炭酸塩は、その少なくとも一部を反応水性媒体として循環し、多孔質アルミナ又はアルミナ水和物の合成に有効に再利用することができ、また、乾燥に際してアルミナ又はアルミナ水和物から回収されるアルコールは、必要により蒸留した後、アルミナ水和物の包蔵水の置換に再利用することが

50

できる。

【0057】

本発明によるアルミナ又はアルミナ水和物は、種々の後処理、例えば粒度調整、分散性向上、被覆処理等の種々の後処理を行うことができる。例えば、乾燥乃至焼成後のアルミナに軽度の解砕処理或いは更に分級操作を行うことにより、平均粒径や粒度分布を所望の範囲に調整することができる。

【0058】

例えば、このアルミナ粒子の粉体としての流動性を向上させる目的で、粒径が50 μm以下の微細な気相法非晶質シリカ、気相法非晶質アルミナ、気相法チタニア等をブレンドして配合することができる。これらの微粒子流動性向上剤は、アルミナ当たり0.1乃至20重量%程度の少量の配合で満足すべき効果をもたらす。

【0059】

また、アルミナ粒子の分散性、流動性、粒子強度、粒子の形態保持性等を改善する目的で、粒子の表面に、種々の有機物、例えばワックス類乃至低融点樹脂、或いは他の樹脂類等を被覆することができる。これらの有機被覆材は、アルミナ当たり0.1乃至10重量%の量で用いるのがよい。

【0060】

[用途]

本発明の多孔質アルミナ又はアルミナ水和物粒子は、大きくてしかも均一な連通気孔を有するため、吸着サイトへの物質の移動が容易であり、しかも表面活性も大であるため、吸着速度や反応速度が大であると共に活性も大であるという利点を有する。更に、この多孔質アルミナ又はアルミナ水和物粒子は、内部に大きな連通型の空孔を有するため、種々の物体を担持させるための担体、充填剤、填料等として有用であり、吸収物体の保持性に優れていると共に、保持している物体を徐々に放出するという徐放性にも優れている。更に、容積当たりの重量が小さいため、公知のアルミナ又はアルミナ水和物に比して少ない配合量でアンチブロッキング性等の配合剤としての機能を達成できる。また、このアルミナ又はアルミナ水和物粒子、特に被覆したアルミナ又はアルミナ水和物粒子は、種々の溶液或いは分散液等に配合したとき、沈降分離する傾向も少ないという利点をも与える。

【0061】

かくして、本発明のアルミナ又はアルミナ水和物は、吸着剤、触媒乃至触媒担体として有用であると共に、樹脂、各種塗料、インク用体質顔料、接着剤、コーティング樹脂組成物に配合して種々の用途に使用することができる。また医薬品、食品、農薬、殺虫剤等に対して担体や充填剤として配合することができ、具体的には、高級研磨剤、艶消しフィラー、クロマト用担体、香料担体、パテ用充填剤、離型剤、固結防止剤、ゴム用充填剤、セラミックス基剤、パウダーファンデーション、ペースト状ファンデーション、ベビーパウダー、クリーム等の化粧品基剤、制汗剤、歯練剤等に使用できる。これらの用途について更に具体的に説明する。

【0062】

(1) 吸着剤：

本発明のアルミナ又はアルミナ水和物の内、300乃至850 で脱水したものは、水分、各種ガス、イオン等に対する吸着力が大きく、しかもこの活性アルミナは吸着サイトへの拡散速度が大きいため、乾燥剤、各種ガス或いはイオンに対する吸着剤、脱臭剤等の用途に有用である。

【0063】

(2) 触媒あるいは触媒担体：

本発明のアルミナ又はアルミナ水和物では、上記性能に加えて、金属成分を効率よく分散せしめることが可能であると共に、反応体の拡散速度を大きくし、反応性を飛躍的に向上させることが可能である。また、BET法による細孔容積が大きいため、触媒活性の寿命を延長させること、触媒の使用量を減じること、最終的には生成物の生成速度、収率を改善することが可能である。従来触媒として利用されているアルミナ担体は、一般的な性状

10

20

30

40

50

として、比表面積が $100 \sim 300 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、BET法による細孔容積は $0.2 \sim 0.8 \text{ ml/g}$ の範囲にある。それに比較して、本発明によるアルミナでは、 $400 \text{ m}^2 / \text{g}$ を確保でき、しかも、BET法による細孔容積は 1.5 ml/g 以上の値を保持することができる。

【0064】

(3) 樹脂用添加剤：

アルミナ又はアルミナ水和物粉末粒子の嵩密度が小さいため、例えば、各種プラスチックフィルム用AB剤として応用した場合、少ない添加量で効果的なブロッキング性を付与することが出来る。また、比表面積が大きいため、樹脂中の異臭成分、或いは目やに等の分解成分の吸着によって、表面が平滑かつ光沢の優れたプラスチックフィルムが得られる。また、樹脂の屈折率の関係から、特にポリエステル、アクリル、塩ビ樹脂をはじめ、各種エンジニアリングプラスチック等に有用で、例えば、結晶性ポリエステルフィルムではアルミナ水和物の屈折率とほとんど一致するため透明性に優れたフィルムを製造することが可能である。

10

【0065】

(4) インクジェット記録紙用填剤：

インクジェット記録紙では、紙面に付着したインク滴が速やかに紙表層内に吸収されること、紙面上でのインク滴の広がりや滲みが抑制されること、濃度のある鮮明な画像が形成されること、及びその画像が諸堅口ウ性に優れていることが要求されるが、本発明によるアルミナ又はアルミナ水和物は比表面積が大きく、しかも高いBET法による細孔容積を保持することから、記録紙表面に塗工層を設けあるいは記録紙に内添せしめることによって、紙面上でのインキドットの広がりを抑え、記録濃度を高く保つことが出来る。また、屈折率が高いため(水和物...擬ペーナイトゲル：1.65、アルミナ... - アルミナ1.70)記録紙自身の隠蔽性を向上せしめインクの裏抜け防止を図ることが出来る。

20

【0066】

(5) 各種製紙用添加剤：

また、各種の紙においても、濃度のある鮮明な画像が形成されること及びその画像が諸堅口ウ性に優れていることが要求される。本発明のアルミナ又はアルミナ水和物粒子を製紙表面に塗工層を設けあるいは内添せしめることによって、印刷特性の優れた印刷紙を製造することが可能となる。また、ピッチコントロール剤、プリンター印字ヘッドのカス付着防止添料、抄造時の歩留まり向上剤としても使用できる。

30

【0067】

(6) 繊維用添加剤：

近年、ポリエステル繊維のコーティング加工が盛んに行われるようになったが、ポリエステル繊維をはじめとする各種繊維へのコーティング加工布はコーティング膜へ染料が移行しやすく、致命的な問題を有していた。これらを解決するため、従来から無機添加剤が充填されてきたが、移行してくる染料を完全に補収出来るものはなかった。本発明によるアルミナ又はアルミナ水和物を添加することにより、アルミナ又はアルミナ水和物粒子の細孔内に染料を補収することが出来る。また、屈折率がポリエステル繊維のそれとほぼ一致しているため、透明性や工学的にクリアーな繊維が要求される場合、満足出来る品質を確保することが可能である。また、繊維との親和性により、強度を向上せしめることが出来る。ポリエステル繊維は元来染色物の色彩が悪く、その改質のために様々な提案(特定のシリカや二酸化チタンの添加)がなされてきたが、本発明によるアルミナ又はアルミナ水和物を添加することにより、発色性や深色性にも優れたポリエステル繊維を製造することが出来る。更に脱臭、抗菌、保温等の各性能薬品を担持する事によりキャリアーとして繊維に機能を付与する事も可能である。

40

【0068】

【実施例】

本発明を次の例でより具体的に説明する。本発明における物性測定は以下の方法によって行った。

50

(1) 粉末 X 線回折

理学電機(株)製、ゴニオメーター P M G - 2 レートメーター E C P - D 2、X 線回折装置により測定した。

(2) 粒度及び、粒度分布

コールターエレクトロニクス社製、コールターカウンター T A - II 型、アパチャーチューブ

50 μ m を用いて測定した。

(3) B E T 比表面積、窒素圧入法による細孔容積

カルロエルバ社製、S o r p t o m a t i c S e r i e s 1 9 0 0 により測定した。

10

(4) 見掛け比重(嵩密度)

J I S . K - 6 2 2 0 . 6 . 8 . (鉄シリンダー法)に準拠して測定した。

(5) 化学分析 J I S . M . 8 8 5 5 . に準拠して行った。

(6) 水銀圧入法によるマクロポアの測定

マイクロメリテックス社製、オートポア 9 2 2 0 を用いて測定した。

【0069】

(7) 印刷試験

試料粉末 10 g に結着剤としてポリビニルアルコール 15% 水溶液 25 g を加え、充分水に攪拌後、坪量 45 g / m² 原紙 (P P C 紙) に塗被量が約 10 g / m² になるよう塗布し試験紙を得た。

20

インクジェットプリンター (キヤノン B J - 2 1 0) で試験紙に印刷された印字を光学顕微鏡 (20 倍) で観察し、その画像総合評価を目視にて行った。

下記の評価基準で評価した。

A : 彩度、濃度がかなり高く、インクのにじみも全くなく、極めて鮮明なドットの画像が得られる。

B : 彩度、濃度も高く、インクのにじみも少なく、鮮明なドットの画像が得られる。

C : 彩度、濃度が低いが、インクのにじみがあり、あまり鮮明な画像が得られない。

D : 彩度、濃度が低く、インクのにじみもあって、鮮明な画像が得られない。

【0070】

(8) 退色試験

30

試料粉末 10 g に結着剤としてポリビニルアルコール 15% 水溶液 25 g を加え、充分水に攪拌後、坪量 45 g / m² 原紙 (P P C 紙) に塗被量が約 10 g / m² になるよう塗布し試験紙を得た。

インクジェットプリンター (キヤノン B J - 2 1 0) で試験紙の Black (I N - 0 0 1 1)、マゼンタ (I N - 0 0 1 2)、シアン (I N - 0 0 1 3) イエロー (I N - 0 0 1 4) の 4 つの色相を印刷し、画像面を紫外線ランプ (2 5 3 . 7 n m、東京芝浦電機・製 G L - 1 5) を使用し、ランプとテストピースの距離を 10 c m とし、14 時間照射し、テストピースの退色度を肉眼で比較し、次のような評価基準で評価した。

照射前に比べても退色がほとんど無く画像の鮮明さが保たれている。

照射前に比べて、やや退色が見られるが画像の鮮明さは、まだ保たれている。

40

照射前に比べて退色が見られ、画像の鮮明さが失なわれている。

× 照射前に比べて退色の度合いがきわめて大きい。

【0071】

(実施例 1)

アルミン酸ナトリウム水溶液 (A l ₂ O ₃ 24.2%) 292 g とイオン交換水 808 g を秤取り、全体の体積を 1 L となるように希釈調製し、同様に、硫酸アルミニウム水溶液 (A l ₂ O ₃ : 7.8%) 378 g とイオン交換水 711 g を秤取り、全体の体積を 1 L となるように希釈調製しておく。次に、イオン交換水を約、1.8 L 秤取り、さらに、炭酸アンモニウム (和光純薬工業製 : 試薬一級) を 20 g 添加し、攪拌溶解して、反応温度が 60 となるように制御しておき、各希釈溶液を同時に注加した。反応 p H は常に 8

50

- 9の範囲となるように制御した。その後、反応液を磁製ヌッチェにて常法により、吸引濾過して固液分離し、温水で水洗して含水ケーキ約、1.2kgを得た。次に、得られた含水ケーキより、100g (Al_2O_3 : 8.2%)をイオン交換水で再分散し、磁製ヌッチェで吸引脱水し、ヌッチェ内に形成された含水ケーキに、エタノール(和光純薬工業製: 試薬一級)100mlを注ぎ、効率よくケーキ内の水分と置換していく、置換終了した含水ケーキは常法に従い乾燥し、体積収縮の認められない多孔質な乾燥物を得た(試料1-1)。更にこの試料1-1を550で熱処理し焼成物(試料1-2)を得た。この試料1-1の性状を表1に示した。

図5には、試料1-1(乾燥物)の粉末X線回折を示し、図6には、試料1-2(550焼成分)の粉末X線回折像を示した。また、図7及び8には、乾燥物(試料1-1)、焼成物(試料1-2)の形態観察写真を、図1、2には、乾燥物と焼成物のSEM像を示し、図9は得られた乾燥品(試料1-1)をサンプルミル粉砕して得た試料の粒度分布である。

【0072】

(実施例2~6)

実施例1で用いた炭酸アンモニウムの代わりに和光純薬工業製、試薬一級の炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウム、重炭酸アンモニウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウムを各20g添加し、その他は同様に操作して体積収縮の認められない多孔質な乾燥物(試料2, 3, 4, 5, 6)を得た。これらの粉末の性状を表1に示す。

【0073】

(実施例7)

実施例1で用いた炭酸アンモニウムの添加量を10gとし、その他は同様に操作して体積収縮の認められない多孔質な乾燥物(試料7)を得た。この粉末の性状を表1に示す。

【0074】

(実施例8)

実施例1で用いた炭酸アンモニウムの添加量を40gとし、その他は同様に操作して体積収縮の認められない多孔質な乾燥物(試料8)を得た。この粉末の性状を表1に示す。

【0075】

(実施例9~13) 実施例1で用いたエタノールの代わりに和光純薬工業製のメタノール、プロパノール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブタノールを用い、その他は同様に操作して体積収縮の認められない多孔質な乾燥物(試料9, 10, 11, 12, 13)を得た。この粉末の性状を表1に示す。

【0076】

【表1】

10

20

30

実施例 試料番号	1	2	3	4	5	6
使用炭酸塩 置換 アルコール	炭酸アンモニウム エタノール	炭酸水素カリウム エタノール	炭酸水素ナトリウム エタノール	重炭酸アンモニウム エタノール	炭酸カリウム エタノール	炭酸ナトリウム エタノール
乾燥品	X線回折	Bh	Bh	Bh	Bh	Bh
	SA(m ² /g)	406	378	394	402	364
	PV(ml/g)	1.378	1.239	1.174	1.211	1.021
	嵩比重 (g/cm ³)	0.081	0.112	0.097	0.105	0.104
	粒度 (μm)	3.16	3.09	3.34	3.01	3.78
熱処理品	X線回折	η	η	η	η	η
	SA(m ² /g)	460	451	447	454	413
	PV(ml/g)	1.700	1.642	1.551	1.633	1.509
	嵩比重 (g/cm ³)	0.063	0.074	0.078	0.071	0.082
	粒度 (μm)	2.75	3.08	3.21	3.03	3.43

Bh: 擬ペーサイトゲル η: イータアルミナ

10

実施例 試料番号	7	8	9	10	11	12	13
使用炭酸塩 置換 アルコール	炭酸アンモニウム エタノール	炭酸アンモニウム エタノール	炭酸アンモニウム メタノール	炭酸アンモニウム プロパノール	炭酸アンモニウム プロピルアルコール	炭酸アンモニウム イソプロピルアルコール	炭酸アンモニウム ブタノール
乾燥品	X線回折	Bh	Bh	Bh	Bh	Bh	Bh
	SA(m ² /g)	411	398	394	372	380	377
	PV(ml/g)	1.277	1.230	1.178	1.219	1.020	1.141
	嵩比重 (g/cm ³)	0.116	0.104	0.112	0.109	0.098	0.095
	粒度 (μm)	3.35	3.12	3.46	3.21	3.48	3.38
熱処理	X線回折	η	η	η	η	η	η
	SA(m ² /g)	446	441	426	420	433	442
	PV(ml/g)	1.637	1.648	1.545	1.613	1.572	1.559
	嵩比重 (g/cm ³)	0.073	0.077	0.088	0.078	0.082	0.087
	粒度 (μm)						

Bh: 擬ペーサイトゲル η: イータアルミナ

20

【0077】

(実施例14)

実施例1で用いた硫酸アルミニウム水溶液の代わりに塩化アルミニウム6水塩(和光純薬工業製:試薬一級)より調製した塩化アルミニウム水溶液を使用した。その他は同様に操作して、体積収縮の認められない多孔質なアルミナ水和物の乾燥物(試料14)を得た。この性状を表2に示す。

【0078】

(実施例15)

実施例1で硫酸アルミニウム水溶液の代わりに硝酸アルミニウム9水塩(和光純薬工業製:試薬一級)より調製した硝酸アルミニウム水溶液を使用した。その他は同様に操作して体積収縮の認められない多孔質なアルミナ水和物の乾燥物(試料15)を得た。粉末の性状を表2に示す。

【0079】

(実施例16)

実施例1で用いた硫酸アルミニウム水溶液に工業用苛性ソーダ溶液を加えて中和を行い、これに炭酸アンモニウムを添加した以外は実施例1と同様に操作して体積収縮の認められない多孔質なアルミナ水和物(試料16)の乾燥物を得た。粉末の性状を表2に示す。

【0080】

(実施例17)

実施例1で用いたアルミン酸ナトリウム水溶液に工業用硫酸を加えて中和を行い、これに炭酸アンモニウムを添加した以外は同様に操作して体積収縮の認められない多孔質なア

30

40

50

ルミナ水和物の乾燥物（試料 17）を得た。粉末の性状を表 2 に示す。

【0081】

（比較例 1）

実施例 1 で行ったアルコール置換を省略し、他の条件は実施例 1 と同様に操作して得られた乾燥粉末（試料 18）の性状を表 2 に示す。図 10 に乾燥物の形態観察写真を示し、図 3 には乾燥粉末の走査型電子顕微鏡写真を示す。

【0082】

（比較例 2）

実施例 1 で用いた炭酸塩を全く使用せず、他は同様に操作して得られた乾燥粉末（試料 19）の性状を表 2 に示す、図 11 に乾燥物の形態観察写真を示し、図 4 には乾燥粉末の走査型電子顕微鏡写真を示す。

10

【0083】

（比較例 3）

実施例 1 で用いた炭酸塩を全く使用せず、しかも、アルコール置換も省略し、他は同様に操作して得られた乾燥粉末（試料 20）の性状を表 2 に示す

【0084】

（比較例 4）

実施例 1 で行われた反応時の pH を約 12 となるように変更し、他は同様に操作して得られた乾燥粉末（試料 21）の性状を表 2 に示す。

【0085】

（比較例 5）

実施例 1 で行われた反応の温度を 15 で行い、他は同様に操作して得られた乾燥粉末（試料 22）の性状を表 2 に示す。

【0086】

（比較例 6）

実施例 1 で行われた反応の温度を 95 で行い、他は同様に操作して得られた乾燥粉末（試料 23）の性状を表 2 に示す。

【0087】

【表 2】

20

実施例 試料番号	14	15	16	17	
使用炭酸塩 置換 アルコール	炭酸アンモニウム エタノール	炭酸アンモニウム エタノール	炭酸アンモニウム エタノール	炭酸アンモニウム エタノール	
乾燥品	X線回折	Bh	Bh	Bh	Bh
	SA(m ² /g)	383	377	352	372
	PV(ml/g)	1.327	1.240	1.185	1.289
	嵩比重 (g/cm ³)	0.080	0.102	0.112	0.102
	粒度 (μm)	3.56	3.01	3.67	3.51
熱処理品	X線回折	η	η	η	η
	SA(m ² /g)	426	415	405	433
	PV(ml/g)	1.647	1.549	1.576	1.620
	嵩比重 (g/cm ³)	0.078	0.084	0.091	0.081
	粒度 (μm)	2.99	3.09	3.97	3.81

Bh: 擬ペーライトゲル η: イータルミナ

10

比較例 試料番号	1 18	2 19	3 20	4 21	5 22	6 23	
使用炭酸塩 置換 アルコール	炭酸アンモニウム —	—	— エタノール	炭酸アンモニウム エタノール	炭酸アンモニウム エタノール	炭酸アンモニウム エタノール	
乾燥品	X線回折	Bh	Bh	Bh	By	Bh	By, Gib
	SA(m ² /g)	272	255	279	192	167	175
	PV(ml/g)	0.314	0.584	0.601	0.363	0.278	0.394
	嵩比重 (g/cm ³)	0.560	0.190	0.184	0.393	0.820	0.325
	粒度 (μm)	測定不可	14.8	17.1	15.7	測定不可	17.9
熱処理品	X線回折	η	η	η	γ	η	γ
	SA(m ² /g)	212	159	235	183	165	171
	PV(ml/g)	0.433	0.759	0.641	0.345	0.243	0.389
	嵩比重 (g/cm ³)	0.49	0.17	0.181	0.381	0.291	0.330
	粒度 (μm)	測定不可	13.9	16.7	15.6	測定不可	18.9

Bh: 擬ペーライトゲル By: ハイライト Gib: ギブサイト η: イータルミナ γ: ガンマアルミナ

20

30

【0088】

(応用例1)

試料1-1、2、9(実施例1、2、9)と試料18、19、20(比較例1、2、3)を用いて印刷試験、退色試験を行ったその結果を表3に示す。

【0089】

【表3】

印刷試験(画像総合評価)

試料NO	赤	青	黄	橙	紫	緑	黒
1-1 (実施例1)	A	A	A	A	A	A	A
2 (実施例2)	A	A	A	A	A	A	A
9 (実施例9)	A	A	A	A	A	A	A
18 (比較例1)	B	C	C	B	B	C	B
19 (比較例2)	C	C	C	D	D	D	C
20 (比較例3)	C	D	D	D	D	D	C

10

退色試験

試料NO	ブラック	マゼンダ	シアン	イエロー
1-1 (実施例1)	◎	◎	◎	◎
2 (実施例2)	◎	○	◎	◎
9 (実施例9)	◎	○	◎	◎
18 (比較例1)	△	×	△	△
19 (比較例2)	△	×	△	△
20 (比較例3)	×	×	×	△

20

30

【0090】

(応用例2)

密度が0.920g/ccのポリエステル100重量部に、試料1-1、2、9(実施例1、2、9)と試料18、19、20(比較例1、2、3)の550℃焼成品の各試料を添加し、押出機で270℃の温度で熔融混練後ペレダイスした。このペレットを押出機に供給し、熔融部265℃、ダイ270℃の条件下で厚さ50μmのフィルムにTダイ製膜した。

得られたフィルムについて次の物性を測定した。その結果を表4に示した。

震 度 ; ASTM D1003 に準拠して測定した。

ブロッキング性 ; 2枚のフィルムを重ね、 200 g/cm^2 の荷重をかけ 40°C で 24 時間放置後、フィルムのはがれ易さにより評価した。

◎ 抵抗なくはがれるもの

○ ややはがれにくいもの

△ はがれにくいもの

× 極めてはがれにくいもの

10

防 曇 性 ; 500ml のビーカーに 50°C の温水 300ml 入れてフィルムで覆い、 50°C の恒温層に入れ、温度を一定化した後 20°C の恒温層に移し 6 時間後のフィルム状態を観察し、防曇性として評価した。

◎ 透明で曇りがない。

○ わずかに水滴がつく

△ 大きい水滴が付着し不透明である

× 細かい水滴が全面に付着し不透明である

20

スクラッチ性^{..} ; 断面 $10 \times 10\text{ cm}$ のフィルムに 10 kg の荷重をかけ 3 回擦り合わせた後のヘーズを測定し、擦り合わせ前後のヘーズの差から求めた。

表面抵抗の測定 ; JISK-6723 に準じてヒューレッド・パッカー社製 Resistance Meter を用い、RH50%、温度 25°C で 3 日後、体積固有抵抗を測定した。

尚、テストピースは T ダイで厚さ $0.7 \sim 0.8\text{ mm}$ に成形したものを使用した。

30

【 0 0 9 1 】

【 表 4 】

試料NO	フィルム評価				
	配合量 %	霞度 %	ブロッキング性	防曇性	スクラッチ性
1-1 (実施例1)	0.5	3.2	◎	◎	良好
2 (実施例2)	0.5	3.6	◎	◎	良好
9 (実施例9)	0.5	3.8	◎	◎	良好
18 (比較例1)	0.5	6.5	○	○	良好
19 (比較例2)	0.5	7.2	△	○	良好
20 (比較例3)	0.5	7.9	△	△	やや良好

10

20

【0092】

【発明の効果】

本発明によれば、電子顕微鏡観察で連通気孔型の多孔質構造を有し、BET法で $350\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の高い比表面積、 1.0 ml/g 以上のBET法による細孔容積、鉄シリンダ法で測定して 0.02 g/ml 以上で 0.12 g/ml 未満の範囲の嵩密度及び $0.5\sim 40\text{ }\mu\text{m}$ の平均粒径を有する新規アルミナ及びアルミナ水和物粒子が提供される。

【0093】

本発明のアルミナ又はアルミナ水和物は、大きくてしかも均一な連通気孔を有するため、吸着サイトへの物質の移動が容易であり、しかも表面活性も大であるため、吸着速度や反応速度が大であり、更に吸着剤や触媒乃至触媒担体として、活性も大であるという利点をもたらすものである。

30

【0094】

更に、このアルミナ又はアルミナ水和物を樹脂の配合剤に使用すると、容積当たりの重量が小さいため、公知のアルミナに比して少ない配合量でアンチブロッキング性等の配合剤としての機能を達成でき、また、その優れた吸着性により、樹脂中の異臭成分や分解成分を捕捉できるという利点を得られる。更に、内部に大きな細孔を有するため、他の物質を保持するという特性を有しており、例えば製紙用填剤としても、優れたインクの保持性、発色性やインクの裏抜け防止に役立つという利点がある。

40

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で用いられた擬ベーマイト型アルミナ水和物(110 乾燥品)の走査型電子顕微鏡写真である。

【図2】実施例1で用いられたイータ型アルミナ(550 焼成品)の走査型電子顕微鏡写真である。

【図3】比較例1で用いられたアルミナ水和物の走査型電子顕微鏡写真である。

【図4】比較例2で用いられたアルミナ水和物の走査型電子顕微鏡写真である。

【図5】実施例1で用いられた擬ベーマイト型アルミナ水和物(110 乾燥品)のX線回折パターンを示す図である。

【図6】実施例1で用いられた非晶質型アルミナ(550 焼成品)のX線回折パターン

50

を示す図である。

【図 7】実施例 1 で用いられたアルミナ水和物 (1 1 0 乾燥品) の形態観察写真である。

。

【図 8】実施例 1 で用いられたアルミナ (5 5 0 焼成品) の形態観察写真である。

【図 9】実施例 1 で用いられたアルミナの サンプルミル 粉碎品の粒度分布を示す図である。

。

【図 1 0】比較例 1 で用いられたアルミナ水和物の形態観察写真である。

【図 1 1】比較例 2 で用いられたアルミナ水和物の形態観察写真である。

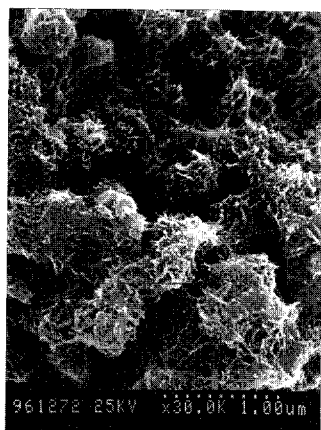
【図 1 2】実施例 1 及び比較例 1 で用いられたアルミナの水銀圧入法による累積細孔分布を示すグラフである。

10

【図 1 3】実施例 1 及び比較例 1 で用いられたアルミナの B E T 法による累積細孔分布を示すグラフである。

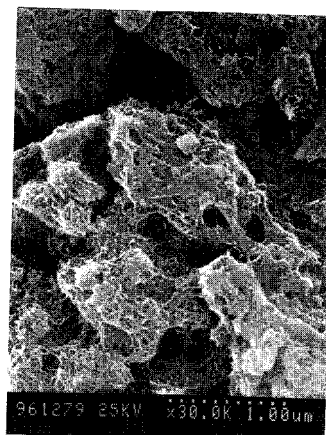
【 図 1 】

図面代用写真



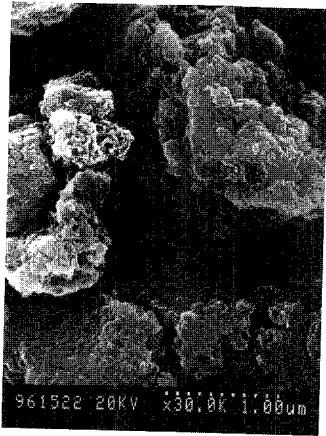
【 図 2 】

図面代用写真



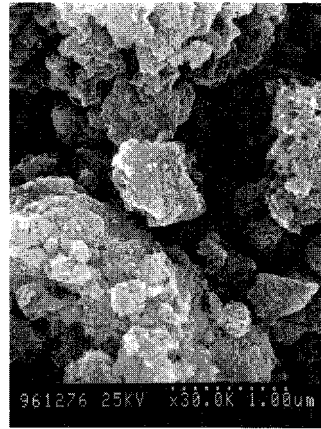
【 図 3 】

図面代用写真

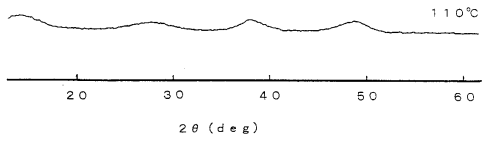


【 図 4 】

図面代用写真

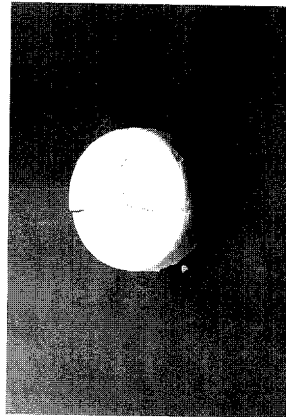


【 図 5 】

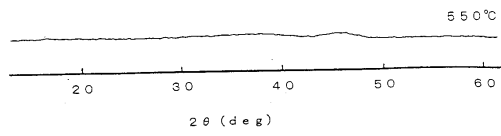


【 図 7 】

図面代用写真

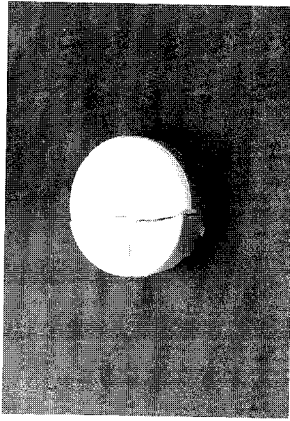


【 図 6 】

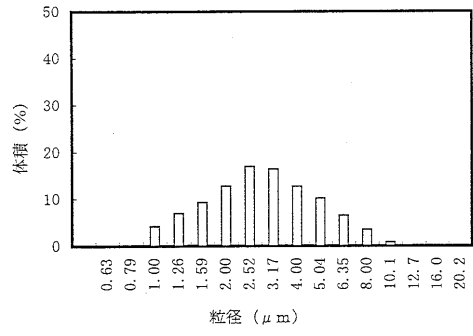


【 図 8 】

圖面代用写真

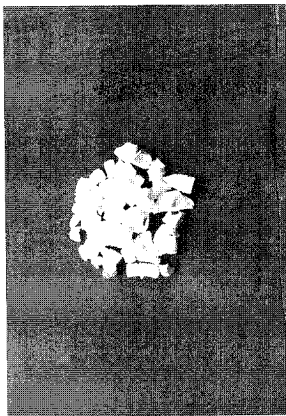


【 図 9 】



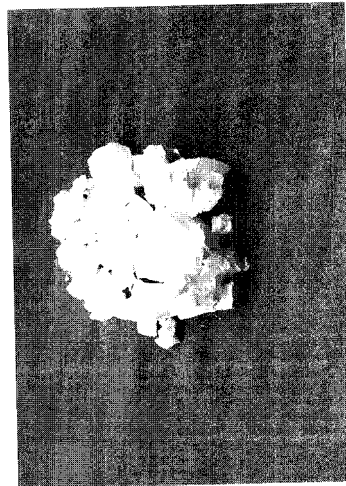
【 図 1 0 】

圖面代用写真

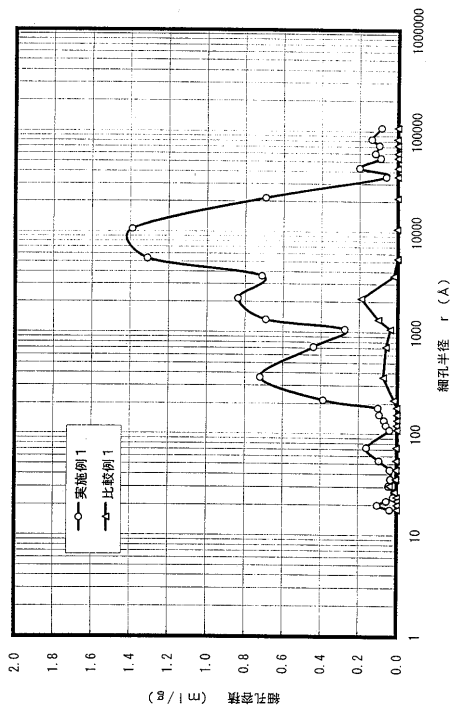


【 図 1 1 】

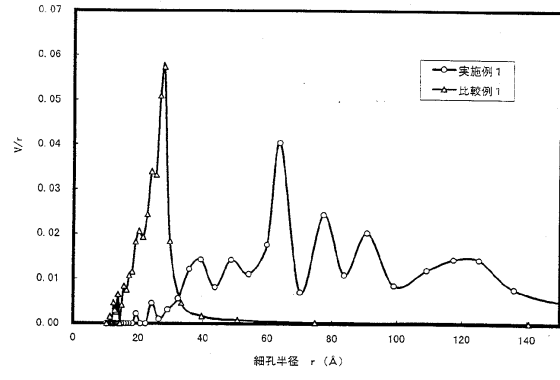
圖面代用写真



【 図 1 2 】



【 図 1 3 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.

F I

B 0 1 J	35/10	(2006.01)	B 0 1 J	35/10	3 0 1 J
C 0 1 F	7/14	(2006.01)	C 0 1 F	7/14	Z
C 0 7 F	5/06	(2006.01)	C 0 7 F	5/06	D
C 0 8 K	3/22	(2006.01)	C 0 8 K	3/22	
D 0 1 F	1/04	(2006.01)	D 0 1 F	1/04	
D 2 1 H	17/67	(2006.01)	D 2 1 H	17/67	
B 4 1 M	5/00	(2006.01)	B 4 1 M	5/00	B
B 4 1 M	5/50	(2006.01)			
B 4 1 M	5/52	(2006.01)			

(56) 参考文献 特開昭 4 9 - 1 2 5 2 9 8 (J P , A)
 特開平 0 8 - 2 4 4 3 3 5 (J P , A)
 特開平 0 3 - 2 8 1 3 8 3 (J P , A)
 特開平 0 6 - 3 2 9 4 1 1 (J P , A)
 特開平 0 7 - 1 9 4 9 7 4 (J P , A)
 特開平 0 6 - 0 6 4 9 1 8 (J P , A)
 特開昭 5 9 - 0 6 9 4 2 4 (J P , A)
 特開昭 5 0 - 0 8 7 9 9 5 (J P , A)

(58) 調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C01F 1/00- 17/00

B01J 20/00- 38/74