(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5366277号
(P5366277)

(45)発行日　平成25年12月11日(2013.12.11)　(24)登録日　平成25年9月20日(2013.9.20)

(51)Int.Cl.		F I		
B01J 20/18	(2006.01)	B01J	20/18	A
B01J 20/30	(2006.01)	B01J	20/18	E
B01J 20/28	(2006.01)	B01J	20/30	
C01B 39/02	(2006.01)	B01J	20/28	Z
		C01B	39/02	

請求項の数 6　(全 11 頁)

(21)出願番号　特願2012-130546(P2012-130546)
(22)出願日　平成24年6月8日(2012.6.8)
(62)分割の表示　特願2007-275272(P2007-275272)の分割
原出願日　平成19年10月23日(2007.10.23)
(65)公開番号　特開2012-196675(P2012-196675A)
(43)公開日　平成24年10月18日(2012.10.18)
審査請求日　平成24年6月8日(2012.6.8)

(73)特許権者　000162113
共同印刷株式会社
東京都文京区小石川４丁目１４番１２号
(74)代理人　100130029
弁理士　永井　道雄
(72)発明者　森中　祐理子
東京都文京区小石川四丁目１４番１２号
共同印刷株式会社内
(72)発明者　小川　達也
東京都文京区小石川四丁目１４番１２号
共同印刷株式会社内
(72)発明者　坂本　奈月
東京都文京区小石川四丁目１４番１２号
共同印刷株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】吸着剤含有成形体

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
ゼオライト含有率が９５重量％以上である５ｍｍ×５ｍｍ×２ｍｍの吸着剤含有成形体であって、硬度が１８．０Ｎ以上であることを特徴とする吸着剤含有成形体。
【請求項２】
更に粘土鉱物を含有する請求項１に記載の吸着剤含有成形体。
【請求項３】
前記粘土鉱物がセピオライトである請求項２に記載の吸着剤含有成形体。
【請求項４】
ゼオライト粉末及びセルロース系バインダーを混合する工程と、
該混合物に水を添加し、粘土状に混練する工程と、
該混練した粘土体を切断する工程と、
該切断した粘土体中の水分を揮発させる乾燥工程及び該水分を揮発させた粘土体中のセルロース系バインダーを加熱により消失させる工程からなる粘土体の加熱処理工程とを有する吸着剤含有成形体の製造方法であって、
該ゼオライト粉末１００重量部に対して該セルロース系バインダーが１５～３０重量部であり、
最終成形品のゼオライト含有率が９５重量％以上である吸着剤含有成形体の製造方法によって得られる請求項１に記載の吸着剤含有成形体。
【請求項５】

前記ゼオライト粉末及びセルロース系バインダーを混合する工程において、更に粘土鉱物を混合する請求項４に記載の吸着剤含有成形体。
【請求項６】
前記粘土鉱物はセピオライトである請求項５に記載の吸着剤含有成形体。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、吸着剤含有成形体の製造方法及び吸着剤含有成形体に関し、詳しくは、ゼオライト高含有の吸着剤含有成形体の製造方法及び該製造方法により得られた吸着剤含有成形体に関する。
【背景技術】
【０００２】
従来、水分を含む気体成分を吸着させるためにゼオライトが使用されていたが、高湿度環境下では気体成分よりも水分を多く吸着する傾向にあるが、ゼオライトのマクロポアのサイズを特定の範囲にすることにより選択的にガスを分離したり、電子部品や電子製品内部で発生するアウトガスを吸着したり、冷蔵庫フロン冷媒の吸着、有機溶媒中の水分の除去、近年環境保護の観点からは発電所等の燃焼排気ガスからの二酸化炭素吸着分離の用途に広く用いられている。
【０００３】
ゼオライト粉末と同等の吸着力を維持したままの成形体を作るにはゼオライト含有量を９５重量％以上にする必要がある。しかしながら、ゼオライト粉末自身は集結性が無いため高含有させることが困難であった。また、ゼオライト９０重量％ビーズが製造されているが（例えば、特許文献１参照）、粘土系材料をバインダーとして混練し造粒機で製造しているのでビーズ形状のみであった。そのビーズ形状は、電子部品に組み込む微細形状からするとサイズ精度は劣るものであった。
【０００４】
また、引用文献２には、無機材料からなるミクロ多孔体と有機結合剤を混合し、加熱結晶化させゼオライト化させつつ、有機結合剤を焼失させて１００％ゼオライト成形体を得ている。しかしながら、引用文献２は１００ｔ万能試験機のような大型の装置を用いて成形品を高圧に押し出しているため、そのような大型の装置の使用はコストアップの要因ともなり、また電子部品に組み込む微細形状の成形は困難である。また、本発明者らが大型の装置を用いず同様にして追試したところ、高圧で押し出していないためか成形品の硬度が低い、又は成形品に固めることができなかった。
【０００５】
そこで大型な装置を使用せず、ゼオライト含有量が９５重量％以上の成形体を電子部品に組み込むことができるような微細形状を作れる製造方法が望まれていた。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００６】
【特許文献１】特開平１－１７１５５４号公報
【特許文献２】特開２０００－３２７３２７号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００７】
本発明の目的は、吸着力を維持することができるようにゼオライトを９５重量％以上に高含有したゼオライト高含有成形体の吸着剤含有成形体の製造方法及び該製造方法により得られた吸着剤含有成形体を提供することである。
【０００８】
本発明の別の目的は、大型な装置を使用しなくても硬度が高く、微細形状を成形できる吸着剤含有成形体の製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】
【０００９】
本発明に従って、ゼオライト粉末及びセルロース系バインダーを混合する工程と、
該混合物に水を添加し、粘土状に混練する工程と、
該混練した粘土体を切断する工程と、
該切断した粘土体中の水分を揮発させる乾燥工程及び該水分を揮発させた粘土体中のセルロース系バインダーを加熱により消失させる工程からなる粘土体の加熱処理工程と、
を有する吸着剤含有成形体の製造方法であって、
該ゼオライト粉末１００重量部に対してセルロース系バインダーが１５～３０重量部であり、
最終成形品のゼオライト含有率が９５重量％以上である、
ことを特徴とする吸着剤含有成形体の製造方法が提供される。
【００１０】
また、本発明に従って、上記吸着剤含有成形体の製造方法により得られた吸着剤含有成形体が提供される。
【発明の効果】
【００１１】
上述したように、本発明により、大型な装置を使用しなくてもゼオライトを９５重量％以上に高含有した成形体は硬度が高く、微細形状を成形できる吸着剤含有成形体の製造方法及び該製造方法により得られた吸着剤含有成形体を提供することが可能となった。
【００１２】
また、本発明ではゼオライトを使用しているので、得られた成形体は水分以外の有機ガスや臭気を高効率で吸着でき、様々な用途に応用可能である。
【図面の簡単な説明】
【００１３】
【図１】本発明で特定した範囲における吸着剤含有成形体の硬度を示す図である。
【発明を実施するための形態】
【００１４】
以下に、本発明の実施の形態について詳細に説明する。
【００１５】
本発明で用いるゼオライト粉末は、親水性ゼオライト、疎水性ゼオライトのどちらでも構わず、天然ゼオライト又は合成ゼオライトを出発原料として鉱酸等を用いた脱アルミニウム処理等によって調製する方法、或はシリカ源、アルミナ源、アルカリ源及び有機鉱化剤を混合し結晶化する直接合成法等により得られる。ゼオライトは、分子の大きさの違いによって物質を分離するのに用いられる多孔質の粒状物質であり、均一な細孔を有する構造であって、細孔の空洞に入る小さな分子を吸着して一種のふるいの作用を示すため、吸着可能な分子の種類はゼオライト種類によって決まる。有機成分等の気体成分を吸着する場合は、ゼオライトの細孔入口径が吸着される分子径よりも大きければよい。通常は、細孔入口が酸素８、１０又は１２員環のゼオライトであればよい。本発明では、特に水分より有機ガスや臭気成分を優先的に吸着するものが好ましい。
【００１６】
本発明においては、添加するゼオライト粉末として疎水性ゼオライトを使用することが好ましい。通常、ゼオライトとして広く用いられている親水性ゼオライトを添加すると溶媒の水分を吸着することにより添加直後に２００℃付近まで発熱することがあり作業性や安全性等のハンドリングから、発熱しない疎水性ゼオライトが使用し易い。
【００１７】
本発明によって得られる成形体は、ゼオライト粉末と同等の吸着能力を維持したままの成形体を作るためゼオライトの含有量が９５重量％以上であることが必要で、好ましくは１００重量％である。本発明によるゼオライト含有率が高い、つまりバインダーが少ない又はバインダーを含有しないので硬さを保持した成形体を作るのは難しく、微細形状を作

製する際にもろさがないようにする必要がある。

【００１８】

有機系バインダーの量は、ゼオライト粉末１００重量部に対して、１５～３０重量部であり、好ましくは１５～２５重量部である。ゼオライト粉末１００重量部に対して、１５重量部未満であると、ゼオライト粉末を成形体に固めるのに結着力が不足して成形することができない。一方、３０重量部を超えて添加されていると成形体の乾燥時の焼結で有機系バインダーが焼き飛ぶため、成型品に隙間が多くポーラスになり硬度が低下してしまう。

【００１９】

成形品には、助剤として粘土鉱物を含有させることができ、ゼオライト粉末＋有機系バインダー＋粘土鉱物を添加した成形体は、有機系バインダー＋粘土鉱物と同量の有機系バインダーのみを添加した成形体に比べ硬度が高くなる傾向がある。上記組成の場合、焼結させる高温でも消失しない粘土鉱物の含有量は、ゼオライト１００重量部に対して、５重量部程度で十分な硬度が得られる。

【００２０】

粘土鉱物＋有機系バインダーはゼオライト粉末１００重量部に対して、２０～３５重量部であることが好ましく、より好ましくは２０～２５重量部である。２０重量部未満であると成形品を固めることが困難である。一方、３５重量部を超えて添加されていると、有機バインダーの含有が多くなり焼結後の成型品に隙間が多くポーラスになり硬度が低下してしまう。

【００２１】

ゼオライト粉末に添加する水の量は、ゼオライト粉末１００重量部に対して７０重量部以上でないとゼオライト粉末を粘土状に混合混練することは難しく、好ましくは８０～２００重量部である。ゼオライト粉末に親水性ゼオライトを用いるときは疎水性ゼオライトを用いる時に比べ多めに添加する必要がある。

【００２２】

有機系バインダーとしては、セルロース系が好ましく、例えばメチルセルロースが挙げられる。

【００２３】

粘土鉱物としては、セピオライト系（セピオライト等）、カオリン系（カオリナイト、ナクライト、ディッカイト、ハロイサイト等）、アンティゴライト系（アンティゴライト、アメサイト、クロンステダイト等）、バイロフィライト系（バイロフィライト、滑石等）、雲母型系（イライト、海緑石、セラドナイト、セリサイト、白雲母等）、スメクタイト系（モンモリロナイト（ベントナイド）、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトナイト等）、バームキュライト系（バームキュライト）、緑泥石系（緑泥石（クロライト）等）が挙げられる。

【００２４】

中でも、セピオライトが吸着能力から好ましい。セピオライトの吸着能力は、比表面積が２３０～３２０m^2／ｇあり、ゼオライト（天然）の１３９～１６９m^2／ｇに比べ大きい。水や湿気に対する吸水性能はセピオライトのほうが良好で、セピオライトはかなりの速さで吸水した水を放湿し始める傾向があり、一方ゼオライトは保水力がかなり強いので放湿性は劣る。本発明の用途において、電子部品内部に設置するには保水力の方が重視される傾向がある。

【００２５】

本発明において、ゼオライト粉末及び有機系バインダーを混合後に水を添加させ、粘土状に混練し、粘土状になったものを３本ロール等の混練機で更に混練させ、その後該混練物を馴染ませるために冷蔵庫（０～５℃）で８～２４時間養成する。次に、粘土状の混練物を所望する厚さに押出し、シート状の粘土体を得る。該シート状の粘土体をこの状態で切断又は型抜き成形すると刃物に張り付き微細形状に切断し難いので、含水率を低下させるために５０～７０℃で予備乾燥を１～１０分させることが好ましい。予備乾燥後、粘土

体を所望する形状に切断又は型抜き成形させ、成形体の有機系バインダーを消失させるために加熱処理をする。加熱処理は、一次乾燥と二次乾燥の段階的に別けて処理を行っている。一次乾燥においては、主に粘土体の水分を揮発させるため２００℃～４００℃が好ましく、より好ましくは２５０℃～３５０℃である。二次乾燥において、有機系バインダーを消失させるために好ましくは５００℃～８００℃であり、更に好ましくは５００℃～７００℃である。８００℃を超えて加熱するとゼオライトの細孔構造が変化し、吸着性能が低下することがあるので注意すべきである。乾燥時間としてはそれぞれ１時間～３時間が好ましい。

【実施例】

【００２６】

以下に、具体的な実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【００２７】

（実施例１）

疎水性ゼオライト粉末　１００ｇ
（商品名：ＨｉＳｉＶ３０００、ユニオン昭和社製）
セルロース系バインダー　２５ｇ
（商品名：セランダー、主成分メチルセルロース、ユケン工業株式会社製）

上記の材料を室温（２３℃）で混合した。次に、純水１００ｇを添加し、混練する。粘土状になったものを３本ロールで混練し、混練物を冷蔵庫（３℃）で１２時間養成する。

【００２８】

粘土体の混練物を押出機で押出し、厚さ２ｍｍのシート状の粘土体を得た。その後、６０℃で５分間予備乾燥させた。その後、粘土体を、直線状の長さ１００ｍｍの一枚の刃からなるカッターを用いてシート状の粘土体の端部から順に５ｍｍ×５ｍｍに切断した。

【００２９】

次に、粘土体を電気炉により３００℃で２時間一次乾燥、６００℃で２時間二次乾燥させてセルロース系バインダーを消失させることにより、ゼオライト含有率１００重量％の成形体が得られた。

【００３０】

得られたゼオライト成形体を下記の評価方法に従って評価を行った。結果を表１に示す。

【００３１】

＜評価＞

「押出成形性」

上記の材料を押出機でシート状に押出すまでの成形性を観察した。

【００３２】

「硬度」

５ｍｍ×５ｍｍ×２ｍｍに得られた成形体を上部からデジタルフォースゲージ（商品名：ＦＧＣ－５０、ＳＨＩＭＰＯ社製）を用いて荷重をかけヒビ割れた時点での値を測定し、５点測定した平均値を示す。実使用においては、電子部品内部に設置する際の取り扱いにあたり、成形品は１０Ｎ以上の硬度があれば支障は生じなかった。

【００３３】

（実施例２～４）

実施例１において、セルロース系バインダーの量を表１に示すように変更した以外は、同様にして乾燥させ成形体を作製し、評価を行った。結果を表１に示す。

【００３４】

（実施例５）

疎水性ゼオライト粉末　１００ｇ
セピオライト粉末　５ｇ
（商品名：ＰＡＮＧＥＬ、ＧＲＯＰＯ　ＴＯＬＳＡ（スペイン）社製）

セルロース系バインダー　２０ｇ
上記の材料を用いて実施例１と同様にして粘土体を作製した。その後、実施例１と同様にして乾燥させ成形体を作製し、評価を行った。結果を表１に示す。
【００３５】
（実施例６～８）
実施例５において、セルロース系バインダーの量を表１に示すように変更した以外は、同様にして乾燥させ成形体を作製し、評価を行った。結果を表１に示す。
【００３６】
（実施例９）
親水性ゼオライト粉末（３Ａ）　１００ｇ
セピオライト粉末　３ｇ
セルロース系バインダー　１８ｇ
上記の材料を用い、純水１５０ｇとした以外は実施例１と同様にして粘土体を作製した。その後、実施例１と同様にして乾燥させ成形体を作製し、評価を行った。結果を表１に示す。
【００３７】
（比較例１）
疎水性ゼオライト粉末　１００ｇ
セルロース系バインダー　３５ｇ
上記の材料を用いて実施例１と同様にして粘土体を作製した。その後、実施例１と同様にして乾燥させ成形体を作製し、評価を行った。結果を表２に示す。
【００３８】
（比較例２～３）
比較例１において、セルロース系バインダーの量を表２に示すように変更した以外は、同様にして乾燥させ成形体を作製し、評価を行った。結果を表２に示す。
【００３９】
（比較例４）
疎水性ゼオライト粉末　１００ｇ
セピオライト粉末　５ｇ
セルロース系バインダー　３５ｇ
上記の材料を用いて実施例１と同様にして粘土体を作製した。その後、実施例１と同様にして乾燥させ成形体を作製し、評価を行った。結果を表２に示す。
【００４０】
（比較例５～６）
比較例４において、セルロース系バインダーの量を表２に示すように変更した以外は、同様にして乾燥させ成形体を作製し、評価を行った。結果を表２に示す。
【００４１】
（比較例７）
疎水性ゼオライト粉末　１００ｇ
セピオライト粉末　５ｇ
セルロース系バインダー　１０ｇ
上記の材料を用いて実施例１と同様にして粘土体を作製した。その後、実施例１と同様にして乾燥させ成形体を作製し、評価を行った。結果を表２に示す。
【００４２】
（比較例８）
疎水性ゼオライト粉末　１００ｇ
セピオライト粉末　５ｇ
上記の材料を用いて実施例１と同様にして粘土体を作製した。その後、実施例１と同様にして乾燥させ成形体を作製し、評価を行った。結果を表２に示す。
【００４３】

（比較例９）

疎水性ゼオライト粉末	１００ｇ
セピオライト粉末	４０ｇ

上記の材料を用いて実施例１と同様にして粘土体を作製した。その後、実施例１と同様にして乾燥させ成形体を作製し、評価を行った。結果を表２に示す。

【００４４】

【表１】

表１

		実施例１	実施例２	実施例３	実施例４	実施例５	実施例６	実施例７	実施例８	実施例９
組成	ゼオライト	(HiSiv3000) 100	(HiSiv3000) 100	(HiSiv3000) 100	(HiSiv3000) 100	(HiSiv3000) 100	(HiSiv3000) 100	(HiSiv3000) 100	(HiSiv3000) 100	(3A) 100
	セピオライト	—	—	—	—	5	5	5	5	3
	セルロース系バインダー	25	20	30	15	20	15	25	30	18
押出成形性		良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
最終品ゼオライト含有率(%)		100	100	100	100	95	95	95	95	97
硬度(N)		24.0	26.0	28.0	18.0	31.0	35.0	30.0	28.0	27.0

【００４５】

【表２】

表２

		比較例１	比較例２	比較例３	比較例４	比較例５	比較例６	比較例７	比較例８	比較例９
組成	ゼオライト	(HiSiv3000) 100	(HiSiv3000) 100	(HiSiv3000) 100	(HiSiv3000) 100	(HiSiv3000) 100	(HiSiv3000) 100	(HiSiv3000) 100	(HiSiv3000) 100	(HiSiv3000) 100
	セピオライト	—	—	—	5	5	5	5	5	40
	セルロース系バインダー	35	40	50	35	40	50	10	—	—
押出成形性		良好	良好	良好	良好	良好	良好	押出成形できず不良	固まらず不良	シート状にならず不良
最終品ゼオライト含有率(%)		100	100	100	95	95	95	95	95	71
硬度(N)		8.0	7.0	2.0	9.5	8.0	3.0	—	—	57.0

【００４６】

実施例１～９は、本発明の範囲内であるので高硬度な成形体が得られた。実施例５～８は、セルロース系バインダーを減量させた分セピオライトを増量させたところセルロース系バインダーのみに比べ硬度が向上した成形体が得られた。実施例９は、ゼオライト粉末として親水性ゼオライトを用いたもので疎水性ゼオライトと同様に高硬度な成形体が得られたが、水の添加時に発熱するので冷却時間が追加されるため生産性の若干の低下が見られた。

【００４７】

比較例１～６は有機系バインダーが多過ぎたため、焼結後の成形体に隙間が多く硬度が低かった。比較例４～６はセピオライトを含有しているため比較例１～３に比べ硬度が上がっているが実使用するには硬度が不足している。比較例７は有機系バインダーが少ないためゼオライト粉末を成形体として固めることが不可能であった。比較例８は有機系バインダーを含有していないため、水を添加してもボソボソ・パサパサの粉末状からは変化せず、成形体として固めることが不可能であった。比較例９は粘土鉱物のセピオライトが多い分硬度が高いため、シート状にならず、割れ等が発生し成形性に劣るものであり、ゼオライト含有量が少なく吸着能力が低いものであった。

【００４８】

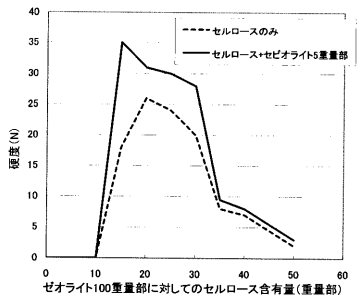
実施例１～８及び比較例１～７における、硬度を縦軸、ゼオライト１００重量部に対してセルロース含有量を横軸にとったグラフを図１に示す。図１からも判るように、本発明の範囲において高硬度な吸着剤含有成形体を得ることができる。

【産業上の利用可能性】

【００４９】

本発明の製造方法によって、大型な装置を使用しなくてもゼオライトを９５重量％以上に高含有した成形体は硬度が高く、微細形状を成形でき、吸着分野に広く用いることが可能である。

【図１】



フロントページの続き

審査官　齊藤　光子

(56)参考文献　特開２００２－０６８７３２（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－２３８２０９（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－３２７３２７（ＪＰ，Ａ）
特開平７－１４４１２７（ＪＰ，Ａ）
特開２００７－６３０８３（ＪＰ，Ａ）
特開２００６－１９８６１２（ＪＰ，Ａ）
特開昭５９－０２６９２３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｂ０１Ｊ２０／００－３４
Ｃ０４Ｂ３８／００－１０
Ｃ０１Ｂ３９／０２