

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3923159号
(P3923159)

(45) 発行日 平成19年5月30日(2007.5.30)

(24) 登録日 平成19年3月2日(2007.3.2)

(51) Int. Cl.

F I

CO1F 7/02 (2006.01)
 BO1F 3/12 (2006.01)
 BO1J 13/00 (2006.01)
 B41M 5/00 (2006.01)
 B41M 5/50 (2006.01)

CO1F 7/02 A
 BO1F 3/12
 BO1J 13/00 C
 B41M 5/00 B

請求項の数 9 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-351509
 (22) 出願日 平成9年12月19日(1997.12.19)
 (65) 公開番号 特開平10-236820
 (43) 公開日 平成10年9月8日(1998.9.8)
 審査請求日 平成15年7月3日(2003.7.3)
 (31) 優先権主張番号 特願平8-348611
 (32) 優先日 平成8年12月26日(1996.12.26)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000005980
 三菱製紙株式会社
 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号
 (72) 発明者 中原 勝正
 千葉県市原市五井海岸10番地 旭硝子株
 式会社内
 (72) 発明者 山田 兼士
 千葉県市原市五井海岸10番地 旭硝子株
 式会社内
 (72) 発明者 平野 八朗
 千葉県市原市五井海岸10番地 旭硝子株
 式会社内
 (72) 発明者 松原 俊哉
 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番
 地 旭硝子株式会社内
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルミナゾル及びアルミナ水和物粉末の製造方法及び記録媒体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

固形分濃度1～40重量%のアルミナ水和物のスラリーを、pH7～12にて実効消費動力0.5kW/m³以上で攪拌することにより凝集化処理し、次いで酸を添加して解膠処理することを特徴とするアルミナゾルの製造方法。

【請求項2】

凝集化処理において、アルカリ金属水酸化物又はアルミン酸アルカリ金属塩をアルミナ水和物のスラリーに添加してpH7～12に調整する請求項1記載のアルミナゾルの製造方法。

【請求項3】

アルミナ水和物が、平均二次粒子径1μm以下である請求項1又は2記載のアルミナゾルの製造方法。

【請求項4】

解膠処理の前に、アルミナ水和物のスラリーに含まれる不純物イオンをアルミニウム原子1モルに対して10ミリ当量以下に除去する請求項1、2又は3記載のアルミナゾルの製造方法。

【請求項5】

固形分濃度1～40重量%のアルミナ水和物のスラリーを、pH7～12にて実効消費動力0.5kW/m³以上で攪拌することにより凝集化処理し、次いで乾燥することを特徴とするアルミナ水和物粉末の製造方法。

10

20

【請求項 6】

凝集化処理において、アルカリ金属水酸化物又はアルミン酸アルカリ金属塩をアルミナ水和物のスラリーに添加して pH 7 ~ 12 に調整する請求項 5 記載のアルミナ水和物粉末の製造方法。

【請求項 7】

請求項 1、2、3 又は 4 記載の製造方法で得られたアルミナゾルを乾燥するアルミナ水和物粉末の製造方法。

【請求項 8】

請求項 1、2、3 又は 4 記載の製造方法で得られたアルミナゾルを用いて基材上にインク受容層を形成してなる記録媒体。

10

【請求項 9】

請求項 5、6 又は 7 記載の製造方法で得られたアルミナ水和物粉末を用いて基材上にインク受容層を形成してなる記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、アルミナゾル及びアルミナ水和物粉末、特に記録媒体用アルミナゾル及びアルミナ水和物粉末の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

20

基材上に擬ベーマイトを含有するインク受容層を形成した記録媒体が知られている（特開平 2 - 276670、特開平 4 - 37576 等）。このインク受容層は、アルミナゾルを基材上に塗布し、ゲル化することにより形成される多孔質層である。このような記録媒体において品質の高い記録をするためには、インク受容層の多孔質粒子の細孔径と細孔容積が大きく、かつ透明性が高いことが要求される。

【0003】

印字後のインクの色濃度を高めるには印字するインク量を多くするが、インク受容層の細孔径と細孔容積が充分に大きくないとインク吸収時間が長く、インクのあふれやにじみ等の問題を生じ、さらには印字ドットの真円度も悪くなり、高品質の記録ができない。

【0004】

30

また、インク受容層の透明性が低いと、透明な基材を使用してもオーバーヘッドプロジェクタ（以下、OHP という）用のシートに使用できる透明性の良好な記録媒体は得られない。そして、基材の透明性にかかわらず、インク受容層の透明性が低いと印字後のインクの色濃度が低下し、高品質の記録ができない。

【0005】

アルミナゾルの製造方法としては、アルミニウムイソプロポキシドを加水分解した後、酸を添加して解膠する方法が知られている（B. E. Yoldas, Amer. Ceram. Soc. Bull., 54, 289 (1975) 等）。この方法により得られるアルミナゾルは透明なゾルであって、種々の用途に好ましく使用できる。

【0006】

40

また、アルミン酸アルカリ金属塩に必要な応じてアルカリ金属水酸化物を添加し、酸又は塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム等と混合したり、アルミン酸アルカリ金属塩又はアルミニウム塩を、イオン交換樹脂でイオン交換して得られるアルミナの水和ゲルを熟成した後、解膠して製造する方法も知られている。

【0007】

また、アルミニウムドデキシドを加水分解して得たアルミナスラリーを熟成してゾル化する方法も知られている（特開平 7 - 232473 等）。

【0008】

しかし、前記の 3 つの方法で得られるアルミナゾルを乾燥した固形物は、平均細孔半径や細孔容積が小さく、インク吸収性が不十分であった。

50

【0009】

細孔容積の大きいアルミナの製造方法としては、水酸化アルミニウムのスラリーにアルミニウム塩とpH制御剤とを連続的に添加してpH6～11に保ちつつ得たアルミナゲルを焼成したり（特開昭58-190823）、水酸化アルミニウムのスラリーにアルミニウムを含有する中和剤を加えてpH6～11に調節する操作を複数回繰り返して得たアルミナゲルを焼成する方法（特開昭58-213632）が知られている。しかし、いずれも500で焼成した無水アルミナ粒子であり、これらのアルミナ粒子で形成したインク受容層は透明性が悪かった。

【0010】

アルミニウム塩、アルミン酸アルカリ金属塩の中和又はイオン交換で得たアルミナゲルを乾燥、粉碎して細孔容積の大きいキセロゲルとし、適宜バインダと混合してインク受容層を形成する方法も知られているが（特公平3-24906）、前記キセロゲルはアルミナ水和物の二次粒子径が大きく、バインダと混合した分散液においてもキセロゲルが解膠されず、インク受容層を形成しても透明性が悪いという欠点があった。

【0011】

すなわち、細孔径と細孔容積が大きく、かつ透明性の高いアルミナ水和物粉末、及びそのようなアルミナ水和物粉末が得られるアルミナゾルは得られていなかった。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、インクの吸収性が高く透明性が良好な記録媒体用のインク受容層を得るために、細孔径と細孔容積が大きいアルミナ水和物粉末をゾル粒子とし、かつ透明性の高いアルミナゾル、及び細孔径と細孔容積の大きいアルミナ水和物粉末を容易に製造する方法を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明は、固形分濃度1～40重量%のアルミナ水和物のスラリーを、pH7～12にて実効消費動力0.5kW/m³以上で撹拌することにより凝集化処理し、次いで酸を添加して解膠処理することを特徴とするアルミナゾルの製造方法を提供する。

また、本発明は、固形分濃度1～40重量%のアルミナ水和物のスラリーを、pH7～12にて実効消費動力0.5kW/m³以上で撹拌することにより凝集化処理し、次いで乾燥することを特徴とするアルミナ水和物粉末の製造方法を提供する。

【0014】

本発明において、固形分濃度1～40重量%のアルミナ水和物のスラリーをpH7～12にて実効消費動力0.5kW/m³以上で強力に撹拌する凝集化処理を行うことが重要である。従来より、アルミナ水和物の製造において、pH7～12で熟成することは知られている。本発明者らは、研究を重ねた結果、熟成時に強力な撹拌を行うと、アルミナ水和物粒子の結晶成長と凝集化が効率的に起こり、細孔径と細孔容積が著しく増大することを見出した。

【0015】

本発明で撹拌の実効消費動力とは、撹拌の全消費動力から無負荷状態の空転時の消費動力を差し引いた消費動力を意味し、本発明ではかかる実効消費動力として、アルミナ水和物のスラリーの単位体積あたり0.5kW/m³以上の強力な撹拌を行う。0.5kW/m³未満であると、アルミナ水和物粒子の結晶成長と凝集化が充分進行せず、細孔径と細孔容積が大きくならないので不適當である。より好ましくは1.5kW/m³以上である。

【0016】

撹拌の実効消費動力は、大きいほどより短時間でアルミナ水和物粒子の結晶成長と凝集化が充分進行し、細孔径と細孔容積の大きなアルミナキセロゲルを形成できるアルミナゾル及び細孔径と細孔容積の大きなアルミナ水和物粉末が得られるので、工業生産上きわめて有利である。しかし、撹拌が強力すぎる場合は設備の振動が激しくなり、操作が困難となるので、好ましくは10kW/m³以下で行う。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 7 】

該スラリーにこのような強力な攪拌力を与えるためには、攪拌翼の構造は多段パドル翼、多段タービン翼、アンカー翼等が好ましく、かつこれらの形状の攪拌翼を高速で回転させることによって実現できる。ファウドラ翼等も使用できる。また、邪魔板等を設置することも有効である。

【 0 0 1 8 】

凝集化処理における pH は 7 ~ 12 である。pH が 7 未満の場合は、アルミナ水和物粒子の結晶成長と凝集化が充分進行せず、細孔径と細孔容積が大きくなる。pH が 12 超であると、アルミナ水和物が溶解する。より好ましい pH は 8 ~ 11 である。

【 0 0 1 9 】

アルミナ水和物のスラリーを上記の pH に調整するには、アルカリを添加することが好ましい。添加するアルカリは特に限定されないが、アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物、アンモニア、アミン、第 4 級アンモニウムヒドロキシド等が使用できる。また、アルミン酸アルカリ金属塩のようにアルミニウムを含有するアルカリでもよい。具体的には、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、アンモニア、トリエチルアミン、水酸化テトラメチルアンモニウム、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カリウム等を単独又は適宜混合して使用することが好ましい。なかでも水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カリウムが好ましい。

【 0 0 2 0 】

凝集化処理を行う温度は 50 ~ 150 が好ましい。高温であるほどより短時間にアルミナ水和物粒子の結晶成長と凝集化が充分進行し、細孔径と細孔容積は大きくなるが、150 超では操作が困難となる。より好ましくは、70 ~ 110 である。

【 0 0 2 1 】

凝集化処理に要する時間は、他の要因によっても異なるが、1 時間以上であることが好ましい。1 時間未満の場合はアルミナ水和物粒子の結晶成長と凝集化が充分進行せず、細孔径と細孔容積が充分大きくなる。

【 0 0 2 2 】

凝集化処理において、アルミナ水和物のスラリーの溶媒としては水が好適に使用される。溶媒中には水と相溶性のある有機溶媒、例えばエタノール、イソプロパノール等が 50 モル % 以下含まれていてもよい。

【 0 0 2 3 】

凝集化処理におけるアルミナ水和物のスラリーの固形分濃度は 1 ~ 40 重量 % である。1 重量 % 未満であると、アルミナ水和物粒子の結晶成長と凝集化が充分進行せず、細孔径と細孔容積が大きくなる。40 重量 % 超であるとスラリーがきわめて高粘度となり攪拌が難しくなる。より好ましくは 3 ~ 20 重量 % である。ここでの固形分濃度としては、アルミナ水和物のスラリーを 140 で乾燥し、恒量となった固形物を基に算出した濃度をいう。

【 0 0 2 4 】

本発明では、原料となるアルミナ水和物としては市販のアルミナ水和物粉末、アルミニウムアルコキシドやアルミニウムの無機塩の加水分解によって得られるアルミナ水和物等が使用できる。アルミニウムアルコキシドとしては、例えばアルミニウムイソプロポキシドが好ましく、これを加水分解してアルミナ水和物を得る。アルミニウムの無機塩としては、アルミン酸アルカリ金属塩などが挙げられる。

【 0 0 2 5 】

無機塩を用いる場合は、例えば、アルミン酸アルカリ金属塩に必要な応じてアルカリ金属水酸化物を添加し、酸又は塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム等の水に溶解したときに液性が酸性を示すアルミニウム塩を混合して加水分解してアルミナ水和物を得る。このとき、液性が酸性を示すアルミニウム塩としてポリ塩化アルミニウムなども好適に使用できる。ポリ塩化アルミニウムとは、組成式 $[Al_2(OH)_nCl_{6-n}]_m$ ($1 < n < 5$, $m < 10$) で示される化合物である。ポリ塩化アルミニウムとしては

10

20

30

40

50

、J I S - K 4 1 7 5 に規定される塩基度が 5 ~ 9 5 % であるものが好ましい。

【 0 0 2 6 】

また、アルミン酸アルカリ金属塩の陽イオン交換樹脂によるイオン交換や、アルミニウム塩の陰イオン交換樹脂によるイオン交換によって得られるアルミナ水和物も使用できる。

【 0 0 2 7 】

本発明において、上記アルミナ水和物のスラリーとしては、既に一部が解膠し、ゾル化したアルミナゾルも使用でき、例えば市販のアルミナゾルも使用できる。

【 0 0 2 8 】

平均粒子径が大きいアルミナ水和物を原料とする場合は、凝集化処理の前に媒体攪拌ミル等によって粉碎して使用することが好ましい。媒体攪拌ミルによる粉碎によって平均二次粒子径を 1 μ m 以下、好ましくは 0 . 7 μ m 以下とすると、より効果的にアルミナ水和物の結晶成長と凝集化が起こり、細孔径と細孔容積が大きく、かつ透明性の高いアルミナゾルが得られる。

このときの媒体攪拌ミルのビーズ等の材質としては、耐摩耗性と不純物の混入防止の点から、アルミナ及び / 又はジルコニアが好ましい。

【 0 0 2 9 】

本発明において凝集化処理が終了した段階では、アルミナ水和物はスラリー状であればよく、十分に解膠されたアルミナゾルである必要はない。本発明ではこの凝集化処理後のスラリーを適宜洗浄、乾燥することにより、細孔径と細孔容積の大きいアルミナ水和物粉末が容易に得られる。しかし、このアルミナ水和物粉末は平均二次粒子径が 1 μ m 以上であり、また酸等の解膠剤を含有していないので、溶媒に分散させても十分に均一な分散液は得られず、透明性が不十分である。

【 0 0 3 0 】

そこで、細孔径と細孔容積が大きいだけでなく、透明性の良いアルミナゾル及びアルミナ水和物粉末を得るためには、凝集化処理後のスラリーに酸等の解膠剤を添加し、解膠処理を行う。

【 0 0 3 1 】

凝集化処理後のスラリーが、アルカリ金属イオン等の多量の不純物イオンを含有している場合には、解膠処理に先立って、この不純物イオンを除去し精製することが好ましい。不純物の除去の方法としては、限外濾過膜を用いると効率が良く好ましい。

【 0 0 3 2 】

本発明では精製により不純物イオンの総量がアルミニウム原子 1 モルに対して 1 0 ミリ当量以下とすることが好ましい。簡易的には濾液の電気伝導度が好ましくは 1 0 0 μ S / c m 以下となるまで行えばよい。不純物イオン量が 1 0 ミリ当量より多いと、乾燥して得られるアルミナ水和物の細孔径と細孔容積が小さくなり、また解膠処理をしても分散性の良いアルミナゾルが得られないので好ましくない。

【 0 0 3 3 】

解膠処理で添加する酸としては特に限定されず、塩酸、硝酸、硫酸、アミド硫酸等の無機酸、又は酢酸等の有機酸等いずれも使用できる。このうち、特に酢酸又はアミド硫酸を使用するのが好ましい。

【 0 0 3 4 】

解膠処理での酸の添加量としては、アルミナゾル中のアルミニウム原子 1 モルに対して 0 . 0 0 5 ~ 0 . 2 当量が好ましい。0 . 0 0 5 当量未満の場合には、解膠に長時間を要するだけでなく、アルミナゾルの濃度が高い場合にゲル化しやすいので好ましくない。0 . 2 当量超であると、アルミナ水和物が溶解する可能性があるので好ましくない。より好ましくは 0 . 0 1 ~ 0 . 1 当量である。

【 0 0 3 5 】

本発明では、解膠処理は好ましくは 7 0 以上、特に 8 0 以上で攪拌下で 1 時間以上行うことが好ましい。7 0 未満の場合は解膠に長時間を要したり、解膠が不十分になるおそれがあるので好ましくない。また、温度が高いと溶媒の蒸気圧が高くなり、沸騰する

10

20

30

40

50

等して操作が困難になるので、120 以下の温度が好ましい。解膠に要する時間は、解膠剤としての酸の含有量が多いほど短縮できる傾向があるが、通常1～72時間程度が適当である。

【0036】

本発明では、解膠の方法として上記の加熱処理に加えて、又はこれに代えて、アルミナ水和物のスラリーの超音波処理も使用できる。超音波処理は、加熱処理した後に行うと特に好ましい。

【0037】

上記の解膠処理により、アルミナゾル粒子の二次粒子径は容易に調節できる。平均二次粒子径を50～1000nmとすると、ゾルを乾燥して得られるアルミナ水和物粉末の細孔径と細孔容積が大きく、かつ透明性の高いアルミナゾルを製造できるので好ましい。また、アルミナゾルを乾燥して得られるアルミナ水和物粉末は、解膠剤である酸を含有しているためバインダと混合すると容易に再解膠されるので、このアルミナ水和物粉末を用いても透明性の高いインク受容層を形成できる塗工液を提供できる。このときのアルミナゾルの乾燥温度としては、低すぎると長時間を要するので、50 以上であることが好ましい。

10

【0038】

本発明の方法によれば、細孔径と細孔容積の大きいアルミナ水和物粉末、及びゾルを乾燥して得られるアルミナ水和物粉末の細孔径と細孔容積が大きく、かつ透明性の高いアルミナゾルが容易に製造できる。そして、本発明の方法により得られたアルミナゾル及びアルミナ水和物粉末をバインダと適宜混合して基材上に塗布、乾燥してインク受容層を形成すると、インク吸収性の良好な記録媒体が得られる。また、透明な基材を用いれば透明な記録媒体を得ることもできる。

20

【0039】

具体的に本発明により得られるアルミナゾルの特性を挙げると、ゾル濃度0.5重量%に調整したアルミナゾルの波長530nmの光の透過率が光路長10mmで測定したときに5～70%であり、かつアルミナ水和物粉末の平均細孔半径が5nm以上で細孔半径1～100nmの全細孔容積が0.50～2.00cc/gである。ここにおけるアルミナ水和物粉末は、アルミナゾルを140 で恒量になるまで乾燥して得られたキセロゲルをいい、ゾル濃度とは、アルミナゾル中の前記キセロゲルを基に算出した固形分濃度をいう。

30

【0040】

本発明によるアルミナゾル中のゾル粒子及びアルミナ水和物粉末は、組成式 $\text{AlO(OH)} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 2$) で表されるベーマイト構造を有するアルミナ水和物であることが好ましい。本発明のアルミナゾル及びアルミナ水和物粉末中のベーマイト構造を有する結晶は、(010)面に垂直な方向の結晶の厚さ(以下、結晶サイズという)が6nm以上であることが好ましい。結晶サイズが6nm未満であると、吸収性に優れるインク受容層を形成できない。

【0041】

この結晶サイズは、アルミナゾルを140 で恒量になるまで乾燥して得られたアルミナ水和物粉末のX線回折分析から、(020)面のピークの回折角度 2θ (°)と半値幅 B (rad)から、シェラーの式($t = 0.9 / B \cos$) を使って求めた値をいう。この式において、 t は結晶サイズ(nm)、 λ はX線の波長(nm)である。

40

【0042】

【実施例】

以下、実施例(例1～8、12)及び比較例(例9～11)によって本発明の製造方法を詳しく説明する。諸物性の評価は、以下の(1)～(4)によって行った。測定結果はまとめて表1に示す。なお、以下の例においてアルミナ水和物粉末とは、アルミナゾルを140 で恒量になるまで乾燥して得られたキセロゲルをいい、ゾル濃度とは、前記キセロゲルを基に算出した、アルミナゾルの固形分濃度をいう。

【0043】

50

(1) 粒子径 (単位は nm) : 大塚電子製レーザー散乱粒子径測定装置 L P A - 3 0 0 0 / 3 1 0 0 型によりアルミナゾルのゾル粒子の平均二次粒子径を測定した。

(2) 光透過率 (単位は %) : アルミナゾルのゾル濃度を 0 . 5 重量 % に希釈して、島津製作所製の分光光度計 U V - 1 2 0 0 型を用いて、光路長 1 0 mm で、波長 5 3 0 nm の光の透過率を測定した。

【 0 0 4 4 】

(3) 結晶サイズ (単位は nm) : アルミナ水和物粉末について、X 線回折により求めた。

(4) 細孔容積 (単位は cc / g)、細孔半径 (単位は nm)、比表面積 (単位は m^2 / g) : アルミナ水和物粉末を 1 2 0 で 1×10^{-2} Torr で 2 時間真空脱気した後、コールター製の窒素吸脱着装置オムニソープ 1 0 0 型を用いて測定した。この実施例及び比較例では、細孔容積は細孔半径 1 ~ 1 0 0 nm の全細孔容積を表し、細孔半径は平均細孔半径とする。 10

【 0 0 4 5 】

[例 1]

容量 2 0 0 0 cc のガラス製反応容器に、 Al_2O_3 換算で濃度 5 重量 % の硝酸アルミニウム水溶液 1 4 0 cc と 1 5 0 0 cc のイオン交換水を仕込み、95 まで加温した。この溶液を 95 に保ちつつ、攪拌しながら、 Al_2O_3 換算で濃度 2 0 重量 % のアルミン酸ナトリウム水溶液を、溶液の pH が 9 . 5 になるまで添加した。pH が 9 . 5 の状態で 5 分間保持した後、濃度 5 重量 % の硝酸アルミニウム水溶液を、溶液の pH が 3 . 5 になるまで添加した。pH が 3 . 5 の状態で 5 分間保持した後、再度濃度 2 0 重量 % のアルミン酸ナトリウム水溶液を、溶液の pH が 9 . 5 になるまで添加し、pH が 9 . 5 の状態で 5 分間保持した。以下同様にして pH が 3 . 5 と pH 9 . 5 との間を 8 回繰り返した後、室温まで冷却してアルミナの微細粒子が懸濁した液を得た。 20

【 0 0 4 6 】

この液を、限外濾過装置を用い、イオン交換水を添加しながら溶液の容量を一定に保ちつつ、濾液の電気伝導度が $10 \mu S / cm$ 以下に低下するまで限外濾過した。この後、水酸化ナトリウム水溶液を、溶液の pH が 1 0 . 0 になるまで添加し、再度溶液を 95 に加温し、強力に攪拌しながら 95 ~ 97 に保って 4 8 時間凝集化处理した。反応容器には 4 枚の邪魔板付きの容量 2 0 0 0 cc の反応容器を使用し、攪拌翼としてアンカー翼を用いて 6 0 0 rpm で攪拌した。このときの攪拌の実効消費動力は、 $1.5 kW / m^3$ であった。 30

【 0 0 4 7 】

この後、酢酸をアルミニウム原子 1 モルに対して 0 . 0 2 5 当量添加し、2 4 時間、95 ~ 97 に保持して解膠した後、ゾル濃度が 1 0 重量 % になるまで濃縮し、超音波処理してアルミナゾルを得た。

【 0 0 4 8 】

[例 2]

限外濾過の後、攪拌の回転数を 7 0 0 rpm とし、攪拌の実効消費動力を $2.0 kW / m^3$ として 3 4 時間凝集化处理した以外は例 1 と同様にしてアルミナゾルを製造した。 40

【 0 0 4 9 】

[例 9]

限外濾過の後、凝集化处理をせず、昇温後直ちに酢酸を添加して解膠した以外は例 1 と同様にしてアルミナゾルを製造した。

【 0 0 5 0 】

[例 3]

容量 $3.0 m^3$ のガラス製反応容器に、 Al_2O_3 換算 1 1 . 5 重量 % の塩化アルミニウム水溶液 4 5 1 kg と 2 0 5 3 kg のイオン交換水を仕込み、攪拌しながら、 Al_2O_3 換算で 2 0 . 0 重量 % のアルミン酸ナトリウム水溶液を 3 3 9 kg 添加して pH を 5 . 0 に調整し、アルミナ水和物のスラリーを得た。このスラリーに 4 8 重量 % の水酸化ナトリウム 50

水溶液を添加し、スラリのpHを11.0とし、95℃に加熱し、強力に攪拌しながら95℃に保ちつつ27時間凝集化処理した。このとき、攪拌翼としてはファウドラ－翼を用い、攪拌の実効消費動力は0.7kW/m³であった。

【0051】

凝集化処理後のスラリを限外濾過装置を用い、イオン交換水を添加しながら溶液の量を一定に保ちつつ、濾液の電気伝導度が15μS/cm以下に低下するまで限外濾過した。このスラリに、酢酸をアルミニウム原子1モルに対して0.05当量添加して、24時間、95～97℃に保持して解膠した後、ゾル濃度が10重量%になるまで濃縮し、超音波処理してアルミナゾルを製造した。

【0052】

10

[例4]

例3と同様にして得たpH5.0のアルミナの水和物のスラリ1930gを容量2000ccで4枚の邪魔板付きのガラス製反応容器に入れ、48重量%の水酸化ナトリウム水溶液を添加してスラリのpHを11.0とし、95℃に加熱して強力に攪拌しながら、95℃に保ちつつ20時間凝集化処理した。攪拌翼としてはアンカー翼を用い、600rpmで攪拌した。攪拌の実効消費動力は1.5kW/m³であった。次いで、例3と同様に精製と解膠を行い、アルミナゾルを製造した。

【0053】

[例5]

凝集化処理を行う時間を96時間にすると以外は例4と同様にしてアルミナゾルを製造した。

20

【0054】

[例6]

容量3.0m³で4枚の邪魔板付きのガラス製反応容器を使用した以外は例3と同様にして、pH5.0のアルミナの水和物のスラリを得た。このスラリに48重量%の水酸化ナトリウム水溶液を添加し、スラリのpHを11.0とし、95℃に加熱して強力に攪拌しながら、95℃に保ちつつ11時間凝集化処理した。このとき、攪拌翼としては5段パドル翼を使用し84rpmで攪拌した。このときの攪拌の実効消費動力は3.6kW/m³であった。次いで、例3と同様に精製と解膠を行い、アルミナゾルを製造した。

【0055】

30

[例10]

例3と同様にして得たpH5.0のアルミナ水和水和物のスラリを凝集化処理しなかった以外は例3と同様にしてアルミナゾルを製造した。

【0056】

[例7]

市販のベーマイト粒子75g(平均二次粒子径:60μm)にイオン交換水600ccを加えたスラリを、直径0.3mmのジルコニア製ビーズを使用し媒体攪拌ミルによって粉碎し、平均二次粒子径を285nmとした。次いで、このスラリを容量2000ccで4枚の邪魔板付きのガラス製反応容器に入れ、イオン交換水825ccを加え、さらにアルミニウム原子1モルに対して1ミリ当量の水酸化ナトリウム水溶液を添加してpHを9.4とし、90℃に昇温して9時間の凝集化処理を行った。このとき、攪拌翼としてはアンカー翼を使用し、570rpmで攪拌した。攪拌の実効消費動力は1.7kW/m³であった。

40

【0057】

このスラリを精製せずに、アルミニウム原子1モルに対して0.025当量の酢酸を添加し、14時間、90℃に保持して解膠した後、ゾル濃度が10重量%になるまで濃縮し、超音波処理してアルミナゾルを製造した。

【0058】

[例11]

例7で用いた市販のベーマイト粒子を粉碎せずに、アルミナの濃度が10重量%となるよ

50

うにイオン交換水を添加してスラリーとし、アルミニウム原子1モルに対して0.2当量の酢酸を添加して、95℃で72時間保持し、さらに超音波処理したが、二次粒子径は1μm以下にできなかった。

【0059】

[例8]

例4と同様にして凝集化处理、精製を行った後、解膠処理は行わずに、光透過率を測定した後、140℃で乾燥し、アルミナ水和物粉末を得た。

【0060】

[例12]

容量3.0m³のガラス製反応容器に、塩基度84%、Al₂O₃換算で24重量%のポリ塩化アルミニウム水溶液(多木化学製、商品名:タキバイン#1500)491kgと2053kgのイオン交換水を仕込み、マントルヒーターにより液温を95℃に加熱した。次いで、95℃に保持したまま、Al₂O₃換算で20.0重量%のアルミン酸ナトリウム水溶液を添加して、pHを8.7に調整し、アルミナ水和物のスラリーを得た。

【0061】

このスラリーに48重量%の水酸化ナトリウム水溶液を添加し、スラリーのpHを11.0とし、95℃に加熱し、強力に攪拌しながら95℃に保ちつつ18時間凝集化处理した。このとき、攪拌翼としては5段パドル翼を用い90rpmで攪拌した。このときの、攪拌の実効消費動力は4.2kW/m³であった。さらに、例3と同様にして濾過及び解膠してアルミナゾルを製造した。

【0062】

【表1】

	粒子径	光透過率	結晶サイズ	細孔容積	細孔半径	比表面積
例1	195	16.5	9.5	1.05	10.5	187
例2	200	15.8	9.7	1.12	11.0	180
例3	142	43.8	7.8	0.82	7.2	194
例4	145	40.5	8.5	0.85	7.9	191
例5	163	21.3	12.0	0.91	11.1	142
例6	143	41.7	8.7	0.83	7.5	192
例7	149	45.7	7.8	0.87	8.4	177
例8	—	0.1	8.5	1.15	11.5	185
例9	190	—	5.0	0.37	4.1	240
例10	151	—	2.5	0.20	2.3	288
例11	—	—	3.7	0.45	3.9	162
例12	195	15.5	9.8	1.04	9.5	175

【0063】

例1~6と例9~10を比較すると、凝集化处理によってアルミナ水和物粒子の結晶成長と凝集化が充分進行し、細孔容積と細孔半径が大きくなることわかる。

【0064】

例 1 と例 2、及び例 3、4、6 をそれぞれ比較すると、凝集化処理における攪拌の実効消費動力が大きいと短時間でアルミナ水和物粒子の結晶成長と凝集化が充分進行することがわかる。さらに、例 4 と例 5 を比較すると、凝集化処理の時間が長いほど、アルミナ水和物粉末の細孔容積と細孔半径が大きくなることがわかる。

【 0 0 6 5 】

例 7 と例 1 1 を比較すると、細孔容積と細孔半径が小さく、かつ解膠し難いペーマイト粒子を原料としても、媒体攪拌ミル等による粉碎をし、かつ凝集化処理をすると、アルミナ水和物粉末の細孔容積と細孔半径が大きく、かつ透明性の高いアルミナゾルが得られることがわかる。

【 0 0 6 6 】

また、例 8 と例 4 を比較すると、解膠処理を行わずに乾燥して得たアルミナ水和物粉末は、透明性は低いものの、細孔容積と細孔半径がきわめて大きいことがわかる。

【 0 0 6 7 】

【発明の効果】

本発明の方法により、細孔径及び細孔容積が大きいアルミナ水和物粉末、及びゾルから溶媒を除去して得られるアルミナ水和物の細孔径と細孔容積が大きく、かつ透明性の高いアルミナゾルが容易に製造できる。前記アルミナ水和物粉末を適宜バインダと混合して塗工液とし、これを基材上に塗布、乾燥してインク受容層を形成すると、インク吸収性が良好な記録媒体が形成できる。

【 0 0 6 8 】

また、前記アルミナゾル、及び前記アルミナゾルから媒体を除去して得られるアルミナ水和物粉末を適宜バインダと混合し、必要に応じてさらに分散媒を加えて塗工液とし、これを基材上に塗布、乾燥してインク受容層を形成すると、透明性が良好なインク受容層を有する、インクの吸収性が良好な記録媒体となる。特に透明な基材上にインク受容層を形成すると、OHPシートとして好適な記録媒体が得られる。また不透明な基材上にインク受容層を形成しても、色濃度の高い鮮明な記録が可能である。

10

20

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
B 4 1 M 5/52 (2006.01)

審査官 永田 史泰

(56) 参考文献 特開平 0 5 - 0 3 2 4 1 4 (J P , A)

(58) 調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C01F 1/00-17/00