(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3574725号
(P3574725)
(45)発行日　平成16年10月6日(2004.10.6)　(24)登録日　平成16年7月9日(2004.7.9)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
C01G 9/00	C01G	9/00	B
C01G 51/00	C01G	51/00	A
C01G 53/00	C01G	53/00	A
C02F 1/28	C02F	1/28	P
C08K 3/00	C02F	1/28	ZABJ

請求項の数 5　(全 18 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平9-44960
(22)出願日　平成9年2月14日(1997.2.14)
(65)公開番号　特開平10-1311
(43)公開日　平成10年1月6日(1998.1.6)
審査請求日　平成12年4月13日(2000.4.13)
(31)優先権主張番号　特願平8-73094
(32)優先日　平成8年3月5日(1996.3.5)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000162489
協和化学工業株式会社
香川県高松市屋島西町３０５番地
(74)代理人　100060782
弁理士　小田島　平吉
(72)発明者　岡田　彰
香川県高松市栗林町３丁目１０－１２
(72)発明者　清水　加奈子
香川県坂出市本町３－５－２６
(72)発明者　小田　一成
香川県木田郡三木町大字鹿庭１９６７

審査官　大工原　大二

最終頁に続く

(54)【発明の名称】合成チヤルコアルマイト化合物およびその製造法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
式（１）
$(Zn^{2+}_{a-x}M^{2+}_{x})Al^{3+}_{4}(OH)_{b}(A^{n-})_{c}\cdot m\,H_2O$　（１）
式中、M^{2+}はＣｕ、Ｎｉ、ＣｏおよびＭｇの少なくとも一種を示し、
ａ　は０．３＜ａ＜２．０を示し、
ｘ　は０≦ｘ＜１．０を示し、
ｂ　は１０＜ｂ＜１４を示し、
A^{n-}はSO_4^{2-}、HPO_4^{2-}、CO_3^{2-}、CrO_4^{2-}、SiO_3^{2-}、SO_3^{2-}、NO_3^{-}、OH^{-}、Cl^{-}より選ばれた１種又は２種を示し、
ｃ　は０．４＜ｃ＜２．０を示し、
ｍ　は１～４の数を示す、
で表わされる合成チヤルコアルマイト化合物であって、
（ｉ）　そのＸＲＤにおいて少なくとも、ｄ（Å）値で８．５０～８．５８、７．９１～７．９６、６．７０～６．７４、６．３８～６．４３、６．１０～６．１４、５．４５～５．４８、５．１０～５．１５、４．７８～４．８２、４．２５～４．２８、４．１８～４．１９、３．０６、２．５２、１．４８６および１．４６３に回折線を有し、そして
（ｉｉ）　層状構造をもつ水酸化アルミニウムの空席を部分的に２価陽イオンが占有し、正電荷を帯びた$[(Zn^{2+}_{a-x},M^{2+}_{x})Al^{3+}_{4}(OH)_{b}]^{n+}$の層間に陰

イオンと水分子を含んだ結晶構造を有する、
合成チヤルコアルマイト化合物。
【請求項２】
請求項１記載の式（１）の合成チヤルコアルマイト化合物が、高級脂肪酸類、アニオン系界面活性剤、リン酸エステル、シラン、チタネートおよびアルミニウム系カツプリング剤、からなる群から選ばれた表面処理剤の少なくとも一種で表面処理された請求項１記載の合成チヤルコアルマイト化合物。
【請求項３】
水可溶性アルミニウム塩およびｐＨ４～７の範囲で水可溶性である亜鉛化合物と必要によりＮｉ、Ｃｕ、ＣｏおよびＭｇから選ばれる１種以上の元素のｐＨ４～７の範囲で水可溶性である化合物を反応ｐＨ４～７、温度１０～５０℃で共沈反応させ、次いで共沈物を前記範囲の反応ｐＨおよび温度８０～１７０℃で水熱反応させることから成る請求項１記載の合成チヤルコアルマイト化合物の製造法。
【請求項４】
請求項１の式（Ｉ）のA^{n-}がSO_4^{2-}であるチヤルコアルマイト化合物を製造し、次いで該化合物のSO_4^{2-}の１部をHPO_4^{2-}、CO_3^{2-}、CrO_4^{2-}、SiO_3^{2-}、SO_3^{2-}、NO_3^-、OH^-、Cl^-より選ばれた１種の陰イオンで置換することから成る請求項１記載の合成チヤルコアルマイト化合物の製造法。
【請求項５】
Ｚｎ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｃｏ、ＭｇおよびＡｌから選ばれる１種以上の元素の硫酸塩、硝酸塩又は塩化物の水溶液とアンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、アルミン酸ナトリウムおよび酸化亜鉛から選ばれる１種以上の化合物とを反応ｐＨ４～７、温度８０℃～１７０℃で１時間～２４時間反応させることから成る請求項１記載の合成チヤルコアルマイト化合物の製造法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は新規な合成チヤルコアルマイト（Ｃｈａｌｃｏａｌｕｍｉｔｅ）化合物およびその製造法に関する。さらに詳しくは、樹脂やゴム中に残存する酸性物質の中和及び不活性化剤、農業用フイルムの赤外線吸収剤、抗菌剤、消臭剤、ＰＶＣの熱安定剤、産業排水に含まれるリン酸イオンやクロム酸イオンの除去用として、又インクジエツト用記録媒体などに適した下記の式（Ｉ）で表わされる新規な合成チヤルコアルマイト化合物およびその製造法に関する。
【０００２】
$(Zn_{a-x}^{2+}\ M_x^{2+})Al_4^{3+}(OH)_b(A^{n-})_c \cdot m\ H_2O$　（１）
式中、M^{2+}はＣｕ、Ｎｉ、ＣｏおよびＭｇの少なくとも一種を示し、
ａ　は０．３＜ａ＜２．０を示し、
ｘ　は０≦ｘ＜１．０を示し、
ｂ　は１０＜ｂ＜１４を示し、
A^{n-}はSO_4^{2-}、HPO_4^{2-}、CO_3^{2-}、CrO_4^{2-}、SiO_3^{2-}、SO_3^{2-}、NO_3^-、OH^-、Cl^-より選ばれた１種又は２種を示し、
ｃ　は０．４＜ｃ＜２．０を示し、
ｍ　は１～４の数を示す、
但し上記式（１）の合成チヤルコアルマイト化合物は、
（ｉ）　そのＸＲＤにおいて少なくとも、ｄ（Å）値で８．５０～８．５８、７．９１～７．９６、６．７０～６．７４、６．３８～６．４３、６．１０～６．１４、５．４５～５．４８、５．１０～５．１５、４．７８～４．８２、４．２５～４．２８、４．１８～４．１９、３．０６、２．５２、１．４８６および１．４６３に回折線を有し、そして
（ｉｉ）　層状構造をもつ水酸化アルミニウムの空席を部分的に２価陽イオンが占有し、

正電荷を帯びた［（Zn^{2+}_{a-x}，M^{2+}_{x}）Al^{3+}_{4}（OH）$_{b}$］$^{n+}$の層間に陰イオンと水分子を含んだ結晶構造を有するものである。

【０００３】

【従来の技術】

チヤルコアルマイト化合物としては次の物質が天然に存在している［ＪＣＰＤＳ（Ｊｏｉｎｔ Ｃｏｍｍｉｔｔｅｅ ＯＮ Ｐｏｗｄｅｒ Ｄｉｆｆｒａｃｔｉｏｎ Ｓｔａｎｄａｒｄｓ）カードより］ことが知られている。

【０００４】

チヤルコアルマイト（Ｃｈａｌｃｏａｌｕｍｉｔｅ）：$CuAl_4SO_4(OH)_{12}\cdot 3H_2O$

ムボボミキユライト（Ｍｂｏｂｏｍｋｕｌｉｔｅ）：$(Ni,Cu)Al_4[(NO_3)_2(SO_4)](OH)_{12}\cdot 3H_2O$

ニツケルアルマイト（Ｎｉｃｋｅｌａｌｕｍｉｔｅ）：$(Ni,Cu)Al_4[(SO_4)(NO_3)](OH)_{12}\cdot 3H_2O$

【０００５】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは前述したチヤルコアルマイト化合物の物理化学的特性を検討し、いくつかの興味ある性質を見い出した。すなわちチヤルコアルマイト化合物は層状構造をもつ水酸化アルミニウム［Ａｌ（ＯＨ）$_3$：ギブサイト（ｇｉｂｂｓｉｔｅ）］の空席を部分的に２価陽イオンが占有し、正電荷を帯びた［$M^{2+}Al_4(OH)_{12}]^{2+}$の層間に硫酸イオンと水分子を含んだ結晶構造を有しており、固体表面が正電荷を帯びていることは図２に示したように陰イオン染料が吸着されることから確認できる。

【０００６】

天然鉱物中ではチヤルコアルマイト構造を構成する２価金属元素としてＣｕおよびＮｉが見い出されているが、本発明の合成チヤルコアルマイト化合物は構成する２価金属元素としてＺｎ単独またはＺｎとＣｕ、Ｎｉ、ＣｏまたはＭｇが存在する。

【０００７】

このようにチヤルコアルマイト構造を構成する２価金属元素としてはＺｎ、Ｃｕ、Ｎｉ、ＣｏおよびＭｇが認められるがＺｎおよびＣｕは各々単独でチヤルコアルマイト構造となることができ、又相互に置換固溶する。そして
Ｎｉ、Ｃｏおよび少量ながらＭｇに於いては、ＺｎまたはＣｕを中心金属にして相互に置換固溶し、チヤルコアルマイト構造となることができる。

【０００８】

また本発明の合成チヤルコアルマイト化合物を示す前記式（Ｉ）の組成において、陰イオン（A^{n-}）の１部分はイオン交換能を有し、陰イオンの形と大きさがSO_4^{2-}およびNO_3^-と近似する陰イオンはSO_4^{2-}またはNO_3^-と同形置換することができる。同形置換する陰イオンとしては、四面体構造を形成する陰イオン（HPO_4^{2-}、CrO_4^{2-}）、平面三角形構造を形成する陰イオン（CO_3^{2-}、NO_3^-）または正三方錐構造を形成する陰イオン（SO_3^{2-}）を挙げることができる。

【０００９】

前記式（Ｉ）で表わされる組成を有する本発明の合成チヤルコアルマイト化合物において、式（Ｉ）中の陰イオン（A^{n-}）がSO_4^{2-}、NO_3^-またはCl^-などのものは溶解度が大であるが、これらの陰イオンを他の陰イオン、代表的にはCO_3^{2-}、CiO_3^{2-}、OH^-などと置換することによって合成チヤルコアルマイト化合物の水系における溶解度を抑制することができる。

【００１０】

２価金属元素としてＣｕおよび／またはＮｉから成る天然のチヤルコアルマイト化合物は元素特有の色を呈するので利用価値は低いが、抗菌剤、消臭剤、樹脂用難燃剤などの用途に利用できる。

【００１１】

一方、２価金属元素がＺｎ単独および亜鉛金属を中心とした本発明の合成チヤルコアルマイト化合物は従来全く知られておらず無色で毒性は低く、比較的安価であることから、利用価値は高く、多様な用途、例えば農業用フイルムの赤外線吸収剤、ＰＶＣの熱安定剤、インクジエツト記録媒体（水溶性アニオン染料の固定）、樹脂やゴム中に残存する酸性物質の中和および不活性化剤として、又産業排水に含まれるリン酸イオンやクロム酸イオンの除去のほか顔料や抗菌物質の担持用等に適している。

【００１２】

この様に本発明のＺｎ単独および亜鉛金属を中心とした、無色系の合成チヤルコアルマイト化合物は天然に産する従来の天然のチヤルコアルマイト化合物と比べて幅広い用途に利用することができる。

【００１３】

天然に存在する$CuAl_4$型または（Ｃｕ、Ｎｉ）Al_4型のチヤルコアルマイト化合物に対してチヤルコアルマイト構造を構成する２価金属元素の１部または全部をＺｎに置換した本発明の合成チヤルコアルマイト化合物の特徴をまとめると次のとおりである。

【００１４】

（ｉ）　色が天然のものと比べて淡色乃至白色（無色系）である。

【００１５】

（ｉｉ）　Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕは触媒活性の高い元素であり、接触する有機化合物およびポリマーの分解または劣化を促進する作用が強い。Ｚｎに置換することによって、より安定かつ安全な化合物となり各種の樹脂に応用することが可能となる。

【００１６】

（ｉｉｉ）　本発明の合成チヤルコアルマイト化合物（$ZnAl_4$型）は、より安定な化合物である。すなわち天然鉱物にも存在しているＣｕまたはＣｕとＮｉを成分とするチヤルコアルマイト化合物は不安定であり、例えば該化合物を炭酸ナトリウム水溶液で陰イオン交換処理を行うと結晶構造が破壊されることが確認されている（参考例１参照）。

【００１７】

【課題を解決するための手段】

本発明のＺｎ単独および亜鉛金属を中心とした無色系の合成チヤルコアルマイト化合物は、式（１）

$$(Zn_{a-x}^{2+}\ M_x^{2+})Al_4^{3+}(OH)_b(A^{n-})_c\cdot m\ H_2O \quad (1)$$

（但し式中、M^{2+}はＣｕ、Ｎｉ、ＣｏおよびＭｇの少なくとも一種を示し、

ａ　　は０．３＜ａ＜２．０を示し、

ｘ　　は０≦ｘ＜１．０を示し、

ｂ　　は１０＜ｂ＜１４を示し、

A^{n-}はSO_4^{2-}、HPO_4^{2-}、CO_3^{2-}、CrO_4^{2-}、SiO_3^{2-}、SO_3^{2-}、NO_3^-、OH^-、Cl^-より選ばれた１種又は２種を示し、

ｃ　　は０．４＜ｃ＜２．０を示し、

ｍ　　は１～４の数を示す）

で表わされる化合物である。

【００１８】

前記式（Ｉ）の組成を有する本発明の合成チヤルコアルマイト化合物は組成分析および粉末Ｘ線回折（ＸＲＤ）法によって同定することができる。ＪＣＰＤＳ（Ｊｏｉｎｔ　Ｃｏｍｍｉｔｔｅｅ　ＯＮ　Ｐｏｗｄｅｒ　Ｄｉｆｆｒａｃｔｉｏｎ　Ｓｔａｎｄａｒｄｓ）カードより主な４つの格子面間隔（ｄÅ）を次表に示す。

【００１９】

本発明の合成チヤルコアルマイト化合物は、$Al(OH)_3$（ｇｉｂｂｓｉｔｅ）構造に基づく超格子構造を形成しており、ＸＲＤ法で該化合物の格子面（３００）に相当する回折線が２θ（Ｃｕ　Ｋα線）６２．４～６２．６度付近に検出され、これは上記ｇｉｂｂｓｉｔｅ構造のＡｌ原子の規則的な配置に基づく回折線である。

【００２０】
【表１】

チヤルコアルマイト類化合物	JCPDS番号	格子面間隔(dÅ)	化　学　式
チヤルコアルマイト (Chalcoalumite)	25-1430	8.50x 4.25$_9$ 4.18$_3$ 7.90$_2$	$CuAl_4SO_4(OH)_{12}\cdot 3H_2O$
チヤルコアルマイト (Chalcoalumite)	8-142	8.92x 8.29x 4.24x 4.36$_9$	$CuAl_4SO_4(OH)_{12}\cdot 3H_2O$
ムボボミキユライト (Mbobomkulite)	35-696	8.55x 4.27$_4$ 7.87$_2$ 4.55$_2$	$(Ni,Cu)Al_4[(NO_3)_2(SO_4)](OH)_{12}\cdot 3H_2O$
ニツケルアルマイト (Nickelalumite)	35-698	8.54x 4.27$_6$ 7.88$_2$ 2.00$_2$	$(Ni,Cu)Al_4[(NO_3)(SO_4)](OH)_{12}\cdot 3H_2O$

【００２１】
本発明の合成チヤルコアルマイト化合物は以下の方法で製造することができる。すなわち、水可溶性アルミニウム塩およびｐＨ約４～７の範囲で水可溶性である亜鉛化合物と必要によりＮｉ、Ｃｏ、ＣｕおよびＭｇから選ばれる１種以上の元素のｐＨ約４～７の範囲で

水可溶性である化合物を反応ｐＨ約４～７、温度約１０～５０℃、好ましくは約２０～４０℃で共沈反応させ、次いで得られた共沈物を前記範囲の反応ｐＨで温度約８０～１７０℃、好ましくは約１００～１５０℃で水熱反応させることにより製造される。

【００２２】

本発明の合成チヤルコアルマイト化合物の製造に用いられるＺｎ、Ｎｉ、Ｃｕ、ＣｏおよびＭｇのｐＨ約４～７の範囲で水可溶性の化合物または水可溶性アルミニウム塩としては例えば、

塩化亜鉛、硝酸亜鉛、硫酸亜鉛、酢酸亜鉛および酸化亜鉛のように反応ｐＨ約４～７の範囲で水可溶性である亜鉛化合物、

塩化ニッケル、硫酸ニッケル、硝酸ニッケル、酢酸ニッケルなどのニッケル化合物、

塩化銅、硝酸銅、硫酸銅、酢酸銅などの銅化合物、

塩化コバルト、硝酸コバルト、硫酸コバルトなどのコバルト化合物、

塩化マグネシウム、硝酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、酢酸マグネシウム、

更には酸化マグネシウム、水酸化マグネシウムのごとき反応ｐＨ約４～７の範囲で水可溶性であるマグネシウム化合物、

塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、アルミン酸ナトリウムなどのアルミニウム化合物などを例示することができる。

【００２３】

次に反応ｐＨを約４～７の範囲に調整するために用いられるアルカリ化合物の例としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ソーダ、炭酸カリ、アンモニア水、アンモニアガス、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、水酸化カルシウムなどを例示することができ、これらのアルカリ化合物は通常２価金属イオンとＡｌイオンとの合計に対して０．９７～１．１当量が使用される。

【００２４】

本発明の合計にチヤルコアルマイト化合物を製造する場合、反応ｐＨは約４～７で反応させることが必要である。反応ｐＨが約４以下では共沈物の溶解性が増加し収量の低下を伴い、また反応ｐＨが約７以上では２価金属水酸化物の生成による２価金属水酸化物の陽イオンの１部分を３価の陽イオンで置換したハイドロタルサイト型層状複水酸化物とアルミニウムの水酸化物との混合物を生成する。

２価金属イオン［式（１）の（Zn_{a-x}^{2+} M_x^{2+}）］とAl^{3+}イオンとの原子比すなわち（Zn_{a-x}^{2+} M_x^{2+}）／Al^{3+}を０．０７５～０．５０で反応させると、結晶性のチヤルコアルマイト化合物が生成する。又より好ましくは０．１５～０．３７の範囲の原子比で反応せしめると結晶成長の極めて良好なチヤルコアルマイト化合物が生成する。そしてZn^{2+}とM^{2+}（Ｃｕ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｍｇ）との原子比は$0 \leqq M^{2+}/Zn^{2+} < 0.5$が好ましい。

【００２５】

本発明の合成チヤルコアルマイト化合物の製造において、共沈反応の際の温度は特に制約はないが温度約１０～５０℃が経済的であり、好ましくは約２０～４０℃で約１０分～約２時間反応させることにより実施される。

【００２６】

また水熱反応においては

反応温度が約８０℃以下ではチヤルコアルマイト構造の生成が不十分となり又約１７０℃以上ではベーマイトおよび$3Al_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 10-15\ H_2O$が生成するので好ましくない。反応時間は通常約１時間～約２４時間、好ましくは約３時間～約１２時間で行うのがよい。

【００２７】

また最初に式（Ｉ）の陰イオン（A^{n-}）がSO_4^{2-}であるチヤルコアルマイト化合物を製造し、次いで該SO_4^{2-}の１部をHPO_4^{2-}、CrO_4^{2-}、CO_3^{2-}、SiO_3^{2-}、SO_3^{2-}、NO_3^-、OH^-、Cl^-より選ばれた１種の陰イオンで置換することによって容易にこれらの陰イオンを含むチヤルコアルマイト化合物を製造すること

ができる。

【００２８】

置換反応はこれらの陰イオンの塩あるいはアルカリ金属水酸化物などの水溶液に温度約２０～８０℃で式（Ｉ）の（A^{n-}）がSO_4^{2-}であるチヤルコアルマイト化合物を加えて数分～約１時間撹拌することにより行われる。この場合、該陰イオンの塩あるいはアルカリ金属水酸化物の使用量は式（Ｉ）のＡｌ原子に対する該陰イオンの当量数が０．５～１．０で用いられる。

【００２９】

なお、本発明の合成チヤルコアルマイト化合物は好ましくは以下の方法で製造することができる。Ｚｎ、Ｃｕ、Ｎｉ、Ｃｏ、ＭｇおよびＡｌから選ばれる１種以上の元素の硫酸塩、硝酸塩又は塩化物の水溶液とアンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、アルミン酸ナトリウムおよび酸化亜鉛から選ばれる１種以上の化合物とを反応ｐＨ約４～約７、温度約１０～５０℃で共沈反応させた後、共沈物を前記の反応ｐＨおよび反応温度約８０℃～約１７０℃で好ましくは約１００℃～約１５０℃で水熱反応させることにより製造される。

【００３０】

本発明の合成チヤルコアルマイト化合物はプラスチック用添加剤として利用する際、樹脂との相溶性、加工性等を良好にするために、高級脂肪酸類、アニオン系界面活性剤、リン酸エステル、シラン、チタネートおよびアルミニウム系カツプリング剤および多価アルコールの脂肪酸エステル類からなる群から選ばれた表面処理剤の少なくとも１種で表面処理してもよい。

【００３１】

表面処理剤として好ましく用いられるものとして具体的にはステアリン酸、オレイン酸、エルカ酸、パルミチン酸、ラウリン酸等の高級脂肪酸類およびこれら高級脂肪酸のアルカリ金属塩、ステアリルアルコール、オレイルアルコール等の高級アルコールの硫酸エステル塩、ポリエチレングリコールエーテルの硫酸エステル塩、アミド結合硫酸エステル塩、エーテル結合スルホン酸塩、エステル結合スルホネート、アミド結合アルキルアリルスルホン酸塩、エーテル結合アルキルアリルスルホン酸塩等のアニオン系界面活性剤類、オルトリン酸とオレイルアルコール、ステアリルアルコール等のモノまたはジエステルまたは両者の混合物であつて、それらの酸型またはアルカリ金属塩またはアミン塩等のリン酸エステル類、ビニルエトキシシラン、ビニル－トリス（２－メトキシ－エトキシ）シラン、ガンマ－アミノプロピルトリメトキシシラン等のシランカツプリング剤類、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリス（ジオクチルパイロフオスフエート）チタネート、イソプロピルトリデシルベンゼンスルホニルチタネート等のチタネート系カツプリング剤類、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート等のアルミニウム系カツプリング剤類などを挙げることができる。表面処理の方法としては、湿式法と乾式法がある。湿式法では合成チヤルコアルマイト化合物のスラリーに前記表面処理剤を液状又はエマルジヨン状で加え、撹拌下で約１００℃までの温度で十分に混合する。又乾式法では合成チヤルコアルマイト化合物の粉末をヘンシエルミキサーなどの混合機を用いて表面処理剤を液状、エマルジヨン状又は固形状で加え、加熱又は非加熱下に十分混合すればよい。なお表面処理剤の使用量は合成チヤルコアルマイト化合物の重量に対して約０．１～約１５重量％で使用するのが好ましい。

【００３２】

【実施例】

以下本発明を実施例に基づきさらに詳しく説明する。

【００３３】

実施例１

０．１６１モル／ｌの試薬一級の硫酸アルミニウム水溶液６００ｍｌを容量１リツトルビーカーに入れ、室温下、ホモミキサーではげしく撹拌しながら、酸化亜鉛（市販品）４．７３ｇ及び水酸化マグネシウム（市販品）１４．１１ｇを添加し、約３０分間撹拌後、共

沈物懸濁液のｐＨは６．６７（２７．１℃）であった。次に容量０．９８リツトルのオートクレーブ装置に移し、１２０℃で４時間水熱反応させた。冷後懸濁液のｐＨは６．１７（１３．７℃）であつた。次いで減圧濾過、水洗後、アセトン洗滌を行い、７５℃で１５時間乾燥を行う。乾燥後、粉砕し、１００メツシユで篩過した。

【００３４】

生成物は粉末Ｘ線回折（ＸＲＤ）測定および化学分析によりチヤルコアルマイト化合物であることが認められた。

【００３５】

次に主な格子面間隔（ｄÅ）値を示す。

【００３６】

８．５３Å	６．１２	１．４８６
４．２６	５．４５	１．４６３
４．１８	５．１２	
７．９２	４．８０	
６．７３	３．０６	
６．４０	２．５２	

化学分析により求めた化学式は次のとおりであつた。

【００３７】

$Zn_{1.02}Al_4(OH)_{12.4}(SO_4)_{0.82}\cdot 3.5H_2O$

実施例２

試薬一級のリン酸水素二ナトリウム（$Na_2HPO_4\cdot 12H_2O$）２０ｇを脱イオン水に溶解し、全量を６００ｍｌに調製後、１リツトルのビーカーに入れ、３５℃に温度を維持させた。ホモミキサーで撹拌しつつ、実施例１で得られた合成チヤルコアルマイト化合物２３ｇを入れ、３５℃で３０分間反応させた。減圧濾過、水洗後アセトン洗滌を行い、７５℃で１５時間乾燥を行つた。乾燥後粉砕し、１００メツシユで篩過した。

【００３８】

生成物はＸＲＤ測定および化学分析によりチヤルコアルマイト化合物であることが認められた。

【００３９】

ＸＲＤ測定による主なｄÅ値

８．５１Å	６．１３	
４．２６	５．４６	１．４８６
４．１８	５．１２	１．４６３
７．９１	４．８０	
６．７２	３．０６	
６．４０	２．５２	

化学分析により求めた化学式は次のとおりであつた。

【００４０】

$Zn_{0.88}Al_4(OH)_{12.24}(SO_4)_{0.48}(HPO_4)_{0.28}\cdot 2.6H_2O$

実施例３

試薬一級のクロム酸カリウム（K_2CrO_4）１１．３ｇを脱イオン水に溶解し、全量を６００ｍｌにして１リツトルビーカーに入れ、３５℃に温度を維持させた。ホモミキサーで撹拌しつつ、実施例１で得られた合成チヤルコアルマイト化合物２３ｇを入れ３５℃で３０分間反応させた。減圧濾過、水洗後、アセトン洗滌を行い、７５℃で１５時間乾燥させた。乾燥後、粉砕し、１００メツシユで篩過した。

【００４１】

生成物はＸＲＤ測定および化学分析により、チヤルコアルマイト化合物であることが認められた。

【００４２】

ＸＲＤ測定による主なｄÅ値

８．５４Å	６．１４	１．４８６
４．２７	５．４６	１．４６３
４．１９	５．１３	
７．９２	４．８０	
６．７４	３．０６	
６．４０	２．５２	

化学分析により求めた化学式は次のとおりであつた。

【００４３】

$Zn_{0.94}Al_4(OH)_{12.12}(SO_4)_{0.66}(CrO_4)_{0.20}(CO_3)_{0.02}\cdot 2.2H_2O$

実施例４

試薬一級の硫酸亜鉛（$ZnSO_4\cdot 7H_2O$）１４．４ｇ及び試薬一級の硫酸アルミニウム（$Al_2(SO_4)_3$）３４．２ｇを脱イオン水に溶解し、全量を５００ｍｌに調製する。１リツトルのビーカーに入れ、ホモミキサーで強く撹拌しながら、室温下で試薬一級の３．４ＮのＮａＯＨ溶液１７７ｍｌを注加し、約３０分間撹拌した。共沈物懸濁液のｐＨは６．５４（２８℃）であった。次に容量０．９８リツトルのオートクレーブ装置に移して、１３０℃で４時間水熱反応させた。冷後懸濁液のｐＨは４．４９（２５．３℃）であつた。減圧濾過、水洗後、アセトン洗滌を行い、７５℃で１５時間乾燥させた。乾燥後、粉砕し、１００メツシユで篩過した。

【００４４】

生成物はＸＲＤ測定および化学分析によりチヤルコアルマイト化合物であることが認められた。

【００４５】

ＸＲＤ測定による主なｄÅ値

８．５６Å	６．１４	１．４８６
４．２７	５．４７	１．４６３
４．１９	５．１３	
７．９２	４．８１	
６．７３	３．０６	
６．４０	２．５２	

化学分析により求めた化学式は次のとおりであつた。

【００４６】

$Zn_{0.88}Al_4(OH)_{12}(SO_4)_{0.88}\cdot 3.1H_2O$

実施例５

試薬一級の炭酸ナトリウム（Na_2CO_3）５．３ｇを脱イオン水に溶解し、全量を６００ｍｌにして１リツトルビーカーに入れ、３５℃に温度を維持させた。ホモミキサーで撹拌しつつ、実施例４で得られた合成チヤルコアルマイト化合物２２．６ｇを入れ、３５℃で３０分間反応させた。次いで減圧濾過、水洗後、アセトン洗滌を行い、７５℃で１５時間乾燥させた。乾燥後、粉砕し、１００メツシユで篩過した。

【００４７】

生成物はＸＲＤ測定および化学分析によりチヤルコアルマイト化合物であることが認められた。ＸＲＤ測定結果を図１に示した。

【００４８】

ＸＲＤ測定による主なｄÅ値

８．５３Å	６．１３	１．４８６
４．２６	５．４６	１．４６３
４．１８	５．１２	
７．９１	４．７９	
６．７２	３．０６	

６．４０　　２．５２
化学分析により求めた化学式は次のとおりであつた。
【００４９】
$Zn_{0.82}Al_4(OH)_{12.68}(SO_4)_{0.32}(CO_3)_{0.16}\cdot 1.8H_2O$
実施例６
試薬一級の硫酸銅（$CuSO_4\cdot 5H_2O$）３．７５ｇ、試薬一級の硫酸亜鉛（$ZnSO_4\cdot 7H_2O$）１０．１ｇ及び試薬一級の硫酸アルミニウム３４．２ｇを脱イオン水に溶解して全量を５００ｍｌに調製する。１リツトルのビーカーに入れ、ホモミキサーで強く撹拌しながら、室温下で試薬一級の３．４ＮのＮａＯＨ溶液１７７ｍｌを注加し、約３０分間撹拌した。共沈物懸濁液のｐＨは６．４３（２６℃）であった。次に容量０．９８リツトルのオートクレーブ装置に移して１３０℃で６時間水熱反応させた。冷後、懸濁液のｐＨは４．５１（２７．４℃）であつた。減圧濾過水洗後、アセトン洗滌を行い７５℃で１５時間乾燥させた。乾燥後、粉砕し１００メツシユで篩過した。
【００５０】
生成物はＸＲＤ測定および化学分析によりチヤルコアルマイト化合物であることが認められた。
【００５１】
ＸＲＤ測定による主なｄÅ値

８．５６Å	６．１３	１．４８６
４．２７	５．４８	１．４６３
４．１９	５．１５	
７．９６	４．８０	
６．７４	３．０６	
６．４３	２．５２	

化学分析により求めた化学式は次のとおりであつた。
【００５２】
$(Zn_{0.68}Cu_{0.30})Al_4(OH)_{12.44}(SO_4)_{0.72}(CO_3)_{0.04}\cdot 3.2H_2O$実施例７
試薬一級の硫酸亜鉛（$ZnSO_4\cdot 7H_2O$）９．２ｇ、試薬一級の塩化ニツケル（$NiCl_2\cdot 6H_2O$）６．７ｇ及び試薬一級の硫酸アルミニウム（$Al_2(SO_4)_3$）３４．２ｇを脱イオン水に溶解して全量を５００ｍｌに調製する。１リツトルビーカーに入れホモミキサーで強く撹拌しながら、室温下で試薬一級の３．４ＮのＮａＯＨ液１８２ｍｌを注加し、約３０分間撹拌した。共沈物懸濁液のｐＨは６．５７（２６．５℃）であった。次に容量０．９８リツトルのオートクレーブ装置に移して、１３０℃で１２時間水熱反応させた。冷後懸濁液のｐＨは４．１０（２５．７℃）であつた。減圧、濾過水洗後、アセトン洗滌を行い、７５℃で１５時間乾燥させた。乾燥後、粉砕し、１００メツシユで篩過した。
【００５３】
生成物はＸＲＤ測定および化学分析によりチヤルコアルマイト化合物であることが認められた。
【００５４】
ＸＲＤ測定による主なｄÅ値

８．５８Å	６．１４	１．４８６
４．２８	５．４７	１．４６３
４．１９	５．１１	
７．９４	４．８２	
６．７１	３．０６	
６．３８	２．５２	

化学分析により求めた化学式は次のとおりであつた。

【００５５】
（$Zn_{0.62}Ni_{0.52}$）Al_4（OH）$_{12.36}$（SO_4）$_{0.96}$・２．９H_2O
実施例８
試薬一級の硫酸亜鉛（$ZnSO_4$・$7H_2O$）１０．１ｇ、試薬一級の塩化コバルト（$CoCl_2$・$6H_2O$）３．６ｇ及び試薬一級の硫酸アルミニウム（Al_2（SO_4）$_3$）３４．２ｇを脱イオン水に溶解して全量を５００ｍｌに調製する。１リツトルビーカーに入れホモミキサーで強く撹拌しながら、室温下で試薬一級の３．４ＮのＮａＯＨ液１７７ｍｌを注加し、約３０分間撹拌した。共沈物懸濁液のｐＨは６．６９（２７．３℃）であった。次に容量０．９８リツトルのオートクレーブ装置に移して、１３０℃で４時間水熱反応させた。冷後懸濁液のｐＨは４．４７（３０℃）であつた。減圧、濾過水洗後アセトン洗滌を行い、７５℃で１５時間乾燥させた。乾燥後粉砕し、１００メツシユで篩過した。
【００５６】
生成物はＸＲＤ測定および化学分析によりチヤルコアルマイト化合物であることが認められた。
【００５７】
ＸＲＤ測定による主なｄÅ値

８．５５Å	６．１４	１．４８６
４．２７	５．４７	１．４６３
４．１９	５．１３	
７．９２	４．８０	
６．７３	３．０６	
６．４１	２．５２	

化学分析により求めた化学式は次のとおりであつた。
【００５８】
（$Zn_{0.68}Co_{0.28}$）Al_4（OH）$_{12.2}$（SO_4）$_{0.86}$・２．８H_2O
実施例９
試薬一級の０．１６６モル／ｌの硫酸アルミニウム水溶液７００ｍｌを１リツトルビーカーに入れ、ホモミキサーではげしく撹拌しながら、室温下で市販品の酸化亜鉛４．７３ｇおよび水酸化マグネシウム１８ｇを添加し約３０分間撹拌後共沈物懸濁液のｐＨは６．９８（２８．８℃）であった。次に容量０．９８リツトルのオートクレーブ装置に移し、１２０℃で６時間水熱反応させた。冷後、懸濁液のｐＨは６．３０であつた。次いで減圧濾過、水洗後アセトン洗滌を行い、７５℃で１５時間乾燥させた。乾燥後粉砕し、１００メツシユで篩過した。
【００５９】
生成物はＸＲＤ測定および化学分析によりチヤルコアルマイト化合物であることが認められた。
【００６０】
ＸＲＤ測定による主なｄÅ値

８．５０Å	６．１３	１．４８６
４．２６	５．４７	１．４６３
４．１８	５．１４	
７．９２	４．７９	
６．７４	３．０６	
６．３８	２．５２	

化学分析により求めた化学式は次のとおりであつた。
【００６１】
（$ZnMg_{0.02}$）Al_4（OH）$_{12.88}$（SO_4）$_{0.58}$・２．１H_2O

実施例１０

０．２０モル／ｌの試薬一級の硫酸アルミニウム水溶液６００ｍｌを１リツトルのビーカーに入れ、ホモミキサーで強く撹拌しながら、室温下で酸化亜鉛（市販品）２４．４１ｇを添加する。約３０分間撹拌後共沈物懸濁液のｐＨは６．０３（２５．１℃）であった。次に容量０．９８リツトルのオートクレーブ装置に移し、１２０℃で４時間水熱反応させた。冷後、懸濁液のｐＨは４．２３（２５．４℃）であつた。減圧濾過、水洗後アセトン洗滌を行い、７５℃で１５時間乾燥させた。乾燥後粉砕し、１００メツシユで篩過した。

【００６２】

生成物はＸＲＤ測定および化学分析によりチヤルコアルマイト化合物であることが認められた。

【００６３】

ＸＲＤ測定による主なｄÅ値

８．５６Å	６．１１	１．４８６
４．２７	５．４８	１．４６３
４．１８	５．１２	
７．９５	４．７８	
６．７１	３．０６	
６．４０	２．５２	

化学分析により求めた化学式は次のとおりであつた。

【００６４】

$Zn_{0.34}Al_4(OH)_{10.56}(SO_4)_{1.06}\cdot 3.6H_2O$

実施例１１

０．１５８モル／ｌの試薬一級の硫酸アルミニウム水溶液６００ｍｌを１リツトルのビーカーに入れホモミキサーで強く撹拌しながら、室温下で酸化亜鉛（市販品）２４．４１ｇを添加する、約３０分間撹拌後共沈物懸濁液のｐＨは６．７６（２７．５℃）であった。次に容量０．９８リツトルのオートクレーブ装置に移し１２０℃で６時間水熱反応させた。冷後、懸濁液のｐＨは４．８６（２２．４℃）であつた。減圧濾過、水洗後アセトン洗滌を行い、７５℃で１５時間乾燥させた。乾燥後粉砕し、１００メツシユで篩過した。

【００６５】

生成物はＸＲＤ測定および化学分析によりチヤルコアルマイト化合物であることが認められた。

【００６６】

ＸＲＤ測定による主なｄÅ値

８．５０Å	６．１０	１．４８６
４．２５	５．４６	１．４６３
４．１８	５．１０	
７．９１	４．７９	
６．７０	３．０６	
６．４０	２．５２	

化学分析により求めた化学式は次のとおりであつた。

【００６７】

$Zn_{1.5}Al_4(OH)_{12.92}(SO_4)_{1.04}\cdot 3H_2O$

実施例１２

チヤルコアルマイト化合物の生成ｐＨは酸性側で平衡状態にあるため水に対する溶解度が高い。従つて用途により水に対する溶解度を抑制する必要がある。そのためにはチヤルコアルマイト化合物中のSO_4^{2-}などの陰イオンの１部を例えばCO_3^{2-}などでイオン交換することで抑制できる。このことを具体的に示すために実施例４、５で得られた本発明の合成チヤルコアルマイト化合物の水に対する溶解度を比較した。

【００６８】

（試験法）

容量３００ｍｌの共栓付三角フラスコに脱イオン水１００ｍｌおよび試料（合成チヤルコアルマイト化合物）１．００ｇを入れ、密栓して３０℃で１時間振盪させる。次に遠心分離機で固－液を分離して上澄液を採取する。上澄液中の溶出イオンの量（ＰＰＭ）を高周波誘導結合型プラズマ分析法により定量した。

【００６９】

（結果）

結果を次表に示した。これから合成チヤルコアルマイト化合物中のSO_4^{2-}の一部をCO_3^{2-}で置換することで水に対する溶解度がかなり減少することが認められる。

【００７０】

【表２】

試料	溶出量(PPM) Znイオン	Cuイオン	Alイオン	SO_4イオン	pH値(25℃)
$Zn_{0.88}Al_4(OH)_{12}(SO_4)_{0.88}\cdot 3.1\ H_2O$（実施例４）	28.0		0.05以下	40.3	5.70
$Zn_{0.82}Al_4(OH)_{12.68}(SO_4)_{0.32}(CO_3)_{0.16}\cdot 1.8\ H_2O$（実施例５）	0.9		0.05以下	7.1	7.62
$CuAl_4(OH)_{12.36}(SO_4)_{0.82}\cdot 2.5\ H_2O$（参考例１）		22.5	0.09	26.9	5.37

【００７１】

実施例１３　（表面処理剤使用例）

試薬一級の硫酸亜鉛（$ZnSO_4\cdot 7H_2O$）と硫酸アルミニウムを脱イオン水に溶解してそれぞれ０．１６モル／リットル、０．３２モル／リットルの混合溶液および試薬一級の３．４Ｎのカ性ソーダ水溶液を適量用意する。反応懸濁液が連続して取り出せる反応槽（容量約１リットル）に脱イオン水５００ミリリツトルを入れ、撹拌しつつ硫酸亜鉛と硫酸アルミニウムの混合液とカ性ソーダ液を定量ポンプを用いて同時注加して、反応懸濁液のｐＨは６．０±０．２（液温３２℃±１℃）に維持しながら反応を３時間継続する。

【００７２】

反応懸濁液７００ミリリットルを濾別、水洗後、共沈物を脱イオン水で全量７００ミリリットルにする。これを０．９８リットルのオートクレーブ装置に移して、１３０℃で４時間水熱反応させた。冷後、懸濁液のｐＨは４．２０（２８℃）であつた。懸濁液を濾過、水洗後１リットルビーカに固形物と脱イオン水６００ミリリットルを入れ撹拌機で懸濁させて８０℃に加熱する。２００ミリリットルビーカにステアリン酸ナトリウム（純度８６％）２．４ｇと脱イオン水１５０ミリリットルを入れ約８０℃に加熱して溶解した液を懸濁液に注加して８０℃で３０分間維持した。

【００７３】

濾過、水洗後７５℃で２４時間乾燥し、乾燥物は粉砕後１００メッシュのステンレス製網で篩過した。得られた乾燥物粉末は強い疎水性を持ち、水中に投入し、撹拌しても水になじまず水面上に浮かんでいた。

【００７４】

生成物はＸＲＤ測定および化学分析によりチヤルコアルマイト化合物であることが認められた。

【００７５】

ＸＲＤ測定による主なｄÅ値

８．５４Å	５．４６
４．２７	５．１１
４．１９	４．８０
７．９０	３．０６
６．７２	２．５２
６．４０	１．４８６
６．１２	１．４６３

化学分析により求めた化学式は次のとおりであつた。

【００７６】

$Zn_{0.92}Al_4(OH)_{12.1}(SO_4)_{0.87}\cdot 3.1H_2O$

（ステアリン酸５．３％含む）

参考例１

試薬一級の硫酸銅（$CuSO_4\cdot 5H_2O$）１２．５ｇ及び試薬一級の硫酸アルミニウム（$Al_2(SO_4)_3$）３４．２ｇを脱イオン水に溶解して全量５００ｍｌに調製する。１リツトルのビーカーに入れ、ホモミキサーで強く撹拌しながら室温下で試薬一級の３．３１ＮのＮａＯＨ溶液１８２ｍｌを注加し、約２０分間撹拌した。共沈物懸濁液のｐＨは６．５３（２７．８℃）であった。次に容量０．９８リツトルのオートクレーブ装置に移して、１３０℃で４時間水熱反応させた。冷後懸濁液のｐＨは５．１６（２２．９℃）であつた。減圧濾過水洗後、アセトン洗滌を行い、７５℃で１５時間乾燥させた。乾燥後粉砕し、１００メツシユで篩過した。

【００７７】

生成物はＸＲＤ測定および化学分析によりチヤルコアルマイト化合物であることが認められた。

【００７８】

ＸＲＤ測定による主なｄÅ値

８．５１Å	６．１１	１．４８６
４．２５	５．４５	１．４６３
４．１８	５．１１	
７．９２	４．８０	
６．７２	３．０６	
６．４０	２．５２	

化学分析により求めた化学式は次のとおりであつた。

【００７９】

$CuAl_4(OH)_{12.36}(SO_4)_{0.82}\cdot 2.5H_2O$

上記チヤルコアルマイト化合物を実施例５と同様に処理して得られた生成物のＸＲＤチャート（回折Ｘ線チャート）を図３に示した。

【００８０】

図３から明らかなように参考例１のチヤルコアルマイト化合物は実施例５と同様に処理すると結晶構造が破壊されることがわかる。これに対し本発明のチヤルコアルマイト化合物は図１に示したように炭酸ナトリウム処理によっても結晶構造は維持されており、参考例１のチヤルコアルマイト化合物と比べて極めて安定であることが明白である。

【００８１】

【発明の効果】

本発明は固体表面が正電荷を帯び特定の陰イオン交換能を持ち、水に対する溶解度を抑制することのできる無色系の新規な合成チヤルコアルマイト化合物を提供するものであり、従来公知の天然のチヤルコアルマイト化合物と比較して、改良された本発明の合成チヤルコアルマイト化合物は利用価値が高まり、多様な分野に用途が期待できるものである。

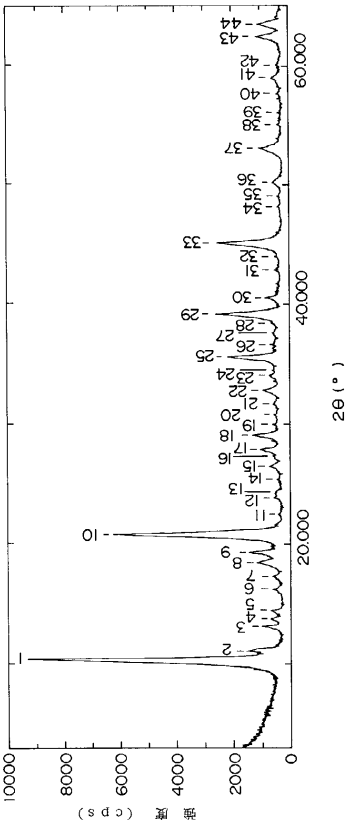
【図面の簡単な説明】

【図１】実施例５の合成チヤルコアルマイト化合物のＸＲＤ測定図である。

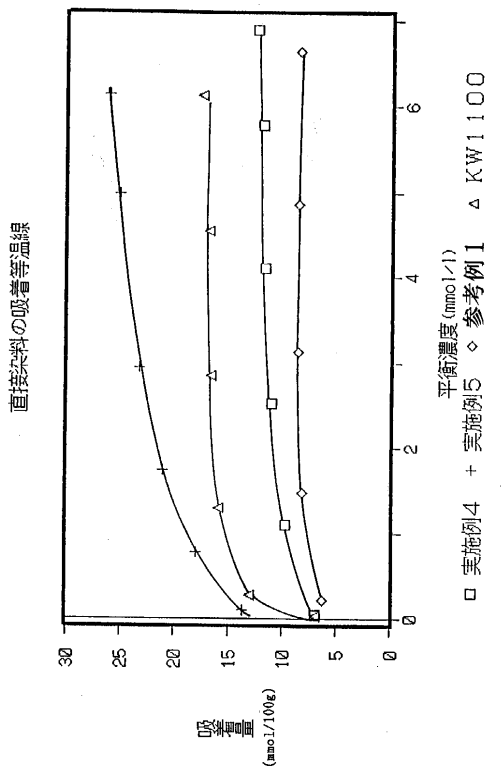
【図２】実施例４、実施例５、参考例１の各合成チヤルコアルマイト化合物およびＫＷ－１１００（陰イオン交換能を有するハイドロタルサイト、$Mg_{4.5}Al_2(OH)_{13}CO_3 \cdot 3.5H_2O$　協和化学工業（株）市販品）の直接染料（クロラゾールブラックＬＦ、$C_{35}H_{27}N_9Na_2O_7S_2$）の吸着等温線を示す（吸着条件：３０℃６時間処理）。

【図３】参考例１のチヤルコアルマイト化合物を実施例５と同様に処理して得られた生成物のＸＲＤ測定図である。

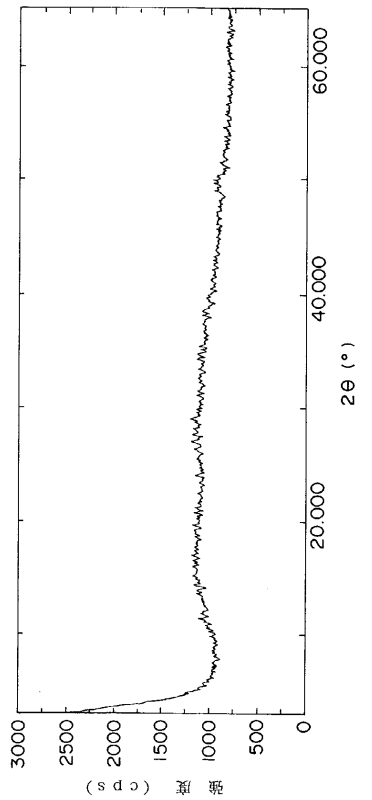
【図１】



【図２】



【図３】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]		FI	
C08K	9/04	C08K	3/00
C09C	1/40	C08K	9/04
		C09C	1/40

(56)参考文献 特開昭５８－２１３６３４（ＪＰ，Ａ）
特開平３－２２７３４７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C01G1/00-57/00