

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4143751号
(P4143751)

(45) 発行日 平成20年9月3日(2008.9.3)

(24) 登録日 平成20年6月27日(2008.6.27)

(51) Int. Cl.		F I
CO1B 39/14	(2006.01)	CO1B 39/14
CO8K 3/26	(2006.01)	CO8K 3/26
CO8L 75/04	(2006.01)	CO8L 75/04

請求項の数 15 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2002-4650 (P2002-4650)	(73) 特許権者	591054521
(22) 出願日	平成14年1月11日 (2002.1.11)		セカ ソシエテ アノニム
(65) 公開番号	特開2002-284521 (P2002-284521A)		CECA SOCIETE ANONYM
(43) 公開日	平成14年10月3日 (2002.10.3)		E
審査請求日	平成17年1月11日 (2005.1.11)		フランス国 92250 ラ ガレンヌ
(31) 優先権主張番号	0100325		コロンブ ブルヴァード ナショナル 8
(32) 優先日	平成13年1月11日 (2001.1.11)		9
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	(74) 代理人	100092277
			弁理士 越場 隆
		(72) 発明者	サージュ ニコラ
			フランス国 64140 ロン アンパス
			クレール フォンテーヌ 10
		(72) 発明者	ポール-ギローム シュミット
			フランス国 92600 アスニエール
			リュ ガリエニ 15
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 2成分型ポリウレタン樹脂をベースにした調合物で使用されるゼオライトAの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

全てのカチオンサイトがナトリウム、カルシウムおよび/またはマグネシウム、カリウムおよびヒドロニウム・カチオンによって占められ、ナトリウム、カリウム、カルシウムおよび/またはマグネシウムおよびヒドロニウム・カチオン(当量で)の合計を100%にした場合、当量で、

ナトリウム・イオンが10~69%、

カリウム・イオン28~55%、

カルシウムおよび/またはマグネシウム・イオンが2~45%、

ヒドロニウムイオンが1~20%、

である、Si/Al原子の比率が0.95~1.1の間にあるタイプAのゼオライトの製造方法において、

下記(1)~(3)を特徴とする方法:

(1) 下記の水溶液または懸濁液:

a - i: ゼオライト3A (a-1)、4A (a-2)または5A (a-3)の水懸濁液、

b - j: カルシウム塩(b-1)、カリウム塩(b-3)またはカルシウム/カリウム塩(b-2)の水溶液、

c: 酸性溶液

を下記のいずれかの方法で接触させ:

a - i、b - jおよびcを同時に接触させる、

10

20

a - i と b - j とを接触させ、次に c を接触させる、
 a - i と c とを接触させ、次に b - j を接触させる、
 b - j と c とを接触させ、次に a - i を接触させる、
 全ての場合で、i と j は同一であり、
 (2) 得られた固体を濾別し、洗浄し、
 (3) 次いで、(2) で得られた固体を乾燥し、活性化することによって活性化する。

【請求項 2】

上記タイプ A のゼオライトの
ナトリウム・イオンが 20 ~ 55%、
カリウム・イオンが 28 ~ 40%、
カルシウムおよび / またはマグネシウム・イオンが 10 ~ 45%、
ヒドロニウムイオンが 2 ~ 10%、

10

である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

活性化後に非分解性ガスをフラッシングする請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

上記の溶液および懸濁液を (1) で同時に接触し [(a - i)、(b - j) および (c)]、得られた混合物を 1 時間以下の時間攪拌し、得られた固体を (2) で濾過し、水で洗浄し、その後に (3) の熱処理をする、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項 5】

上記の攪拌を 15 ~ 80 温度で行う請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

まず最初にゼオライト懸濁液 (a - i) と酸性溶液 (c) とを数分間、攪拌しながら混合した後に、塩水溶液 (b - j) を導入し、得られた反応混合物を 1 時間以下の時間攪拌し (1)、次いで、得られた固体を濾過し、水で洗浄し (2)、その後に熱処理 (3) をする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

上記の混合を攪拌しながら行い、得られた反応混合物の攪拌を 15 ~ 80 間の温度で行う請求項 6 に記載の方法。

30

【請求項 8】

まず最初に塩の溶液 (b - j) と酸性溶液 (c) とを数分間混合した後に、ゼオライト懸濁液 (a - i) を導入し、得られた反応混合物を 1 時間以下の時間攪拌し、(1)、次いで、得られた固体を濾過し、水で洗浄し (2)、その後に熱処理 (3) をする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

上記の混合を攪拌しながら行い、得られた反応混合物を 15 ~ 80 温度で攪拌する請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

まず最初にゼオライト懸濁液 (a - i) と塩の溶液 (b - j) とを 15 ~ 80 温度で攪拌しながら混合した後に、得られた懸濁固体を濾過し、水で洗浄し、次いで酸性溶液 (c) を導入し (1)、得られた固体を濾過し、酸性溶液と水との洗浄混合物で洗浄する (2)、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

40

【請求項 11】

上記の混合を 15 ~ 80 温度で行う請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

(3) の段階での熱処理を、まず最初に 30 分 ~ 2 時間乾燥させ、次いで、300 ~ 600 で活性化する請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

上記の乾燥を 60 ~ 110 で行い、上記の活性化を 300 ~ 600 で行う請求項 12 に記載の方法。

50

【請求項14】

活性化を非分解性ガスによるガスフラッシングで行う請求項12または13に記載の方法。

【請求項15】

非分解性ガスが空気または N_2 である請求項14に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】

本発明は、交換可能なカチオンサイトがナトリウム、カリウム、カルシウムおよび/またはマグネシウムおよびヒドロニウムイオンで占められたタイプAのゼオライト、特にポリウレタン(PU)樹脂をベースにした調合物で使用した時にガス混在物が少なく且つポットライフに影響を与えないゼオライトの製造方法に関するものである。

10

【0002】

【従来の技術】

2成分式非細胞型ポリウレタン(PU)はワニス、接着剤、フィルム、コーティングの分野で広く使われている樹脂である。これらの用途では表面外観は非常に重要なファクターである。このポリウレタンはジまたはポリイソシアネートにジまたはポリヒドロキシル化物を付加して作られる。しかし、実際にはウレタン結合の形成と同時に反応媒体中でイソシアネートが存在する水と化学反応し、加水分解されたイソシアネートが生じる。このイソシアネートはPUの重合に利用できず、二酸化炭素を生じる。この二酸化炭素が放出されるとPUが発泡し、PUの最終表面状態が大きく変化し、醜くなる。

20

【0003】

工業的に利用可能なヒドロキシル化物の水の量は、原料および品質に依存するが最高5%になる。従って、適切な乾燥剤を用いてヒドロキシル化物中に存在する水を吸着して水とイソシアネートとの反応を防ぐ必要がある。

フランス特許第1 321 178号または米国特許第3 326 844号にはPU樹脂を乾燥させるために、ゼオライト4A(基本的に交換可能な全てのカチオンサイトが Na^+ によって占められているタイプAのゼオライト)、ゼオライト5A(カチオンサイトの一部が Ca^{2+} によって占められ、余りサイトが少なくとも主として Na^+ によって占められている)、およびゼオライト13X(NaX)を用いることが開示されている。しかし、これらのゼオライトは水を吸着する効果があるが、窒素も吸着し、この窒素は時間が経つと脱着され、PU樹脂が発泡し、PU樹脂中にガス混在物が残るといった欠点がある。

30

【0004】

フランス特許第2 049 873またはドイツ特許第1 928 219号には非細胞型PU発泡体の製造方法が開示されている。この特許では乾燥剤としてカチオンサイトの5~40%がナトリウム・イオンで占められ、95~60%がカリウム・イオンで占められたゼオライト3Aが用いられる。しかし、実際にはゼオライト3Aは重合系に対して真に不活発充填材とはならないということが分かっている。すなわち、ゼオライト3Aを含むヒドロキシル化物を長期間保存すると、ヒドロキシル化物/イソシアネート化合物のポットライフが大巾に短くなり、PUの使用期間が極めて短くなるということが分かっている。

40

【0005】

米国特許第6 051 647号に記載の交換可能なカチオンサイトが K^+ 、 Na^+ および H^+ カチオンによって占められるタイプA型ゼオライトの製造方法では、ゼオライト3A(すなわち交換可能なカチオンサイトがカリウム・イオンまたはナトリウム・イオンによって占められる)を酸性溶液で処理して、ゼオライトのpHを9.6~11にしている。このゼオライトはゼオライト3Aから成るPU調合物に比べてPU調合物のポットライフを長くすることができる。欧州特許第346 604号には、酸性溶液で処理してゼオライトのpHを7.5~9.5にして、PU樹脂のポットライフを長くしたゼオライト3Aが開示されている。しかし、これらの米国特許第6 051 647号および欧州特許第346 604号はこれらのゼオライトが窒素を吸着するという点については記載がない。

50

【 0 0 0 6 】

欧州特許第 239 706号または米国特許第4 857 584号にはカチオンサイトがCa²⁺、K⁺およびNa⁺またはMg²⁺、K⁺およびNa⁺によって占められたP U用乾燥剤としてのタイプAのゼオライトが開示されている。このゼオライトはゼオライト4A、3Aおよび13Xより優れ、CO₂の発生だけでなく、窒素の発生も防ぐことができる。この添加物を加えたP Uのポットライフはそれ以前の従来法よりは良くなるが、P U樹脂の調合物に要求される条件に対してはまだ不十分である。

【 0 0 0 7 】

【 発明が解決しようとする課題 】

本発明の目的は、水吸収能が 23%で、窒素を吸着せず、従って、窒素の脱着がなく、P U樹脂に入れた時にP U調合物のポットライフを延ばすことができ、欧州特許第239 706号に記載のゼオライト乾燥剤よりもはるかに多量に添加でき、しかもヒドロキシル化物の劣化に対して敏感でない、全てのカチオンサイトがナトリウム、カルシウムおよび/またはマグネシウム、カリウムおよびヒドロニウム・カチオンによって占められ、ナトリウム、カリウム、カルシウムおよび/またはマグネシウムおよびヒドロニウム・カチオンの合計を100% (当量で) にした場合、当量で、
 ナトリウム・イオンが10~69%、好ましくは20~55%、
 カリウム・イオン28~55%、好ましくは28~40%、
 カルシウムおよび/またはマグネシウム・イオンが2~45%、好ましくは10~45%、さらに好ましくは15~45%、
 ヒドロニウムイオンが1~20%、好ましくは2~10%、さらに好ましくは3~6%
 で、Si/Al原子の比率が0.95~1.1であるタイプAのゼオライトの製造方法を提供することにある。

【 0 0 0 8 】

【 課題を解決するための手段 】

本発明の対象は、下記(1)~(3)を特徴とする方法にある：

(1) 下記の水溶液または懸濁液：

a - i : ゼオライト3A (a-1)、4A (a-2) または5A (a-3) の水懸濁液、

b - j : カルシウム塩 (b-1)、カリウム塩 (b-3) またはカルシウム / カリウム塩 (b-2) の水溶液、

c : 酸性溶液

を下記のいずれかの方法：

a - i、b - j および c を同時に接触させる、

a - i と b - j とを接触させ、次に c を接触させる、

a - i と c とを接触させ、次に b - j を接触させる、

b - j と c とを接触させ、次に a - i を接触させる、

で互いに接触させ、全ての場合で、i と j は同一であり (以下、a - i および b - i 表す) 、

(2) 得られた固体を濾別し、洗浄し、

(3) 次いで、(2) で得られた固体を乾燥し、活性化し、好ましくは非分解性ガスをフラッシングすることによって活性化する。

【 0 0 0 9 】

【 発明の実施の形態 】

ゼオライト構造中に存在する各種カチオンの比率は一般に蛍光 X 線分析により測定される。その測定値精度は1%のオーダーである。

「ゼオライト4A」とは交換可能な全てのカチオンサイトが本質的にNa⁺で占められたタイプAのゼオライトを意味する。

「ゼオライト3A」とは交換可能なカチオンサイトの28~60% (当量で) がカリウム・イオンによって占められ、余りのサイトがNa⁺によって占められているタイプAのゼオライトを意味する。

【0010】

「ゼオライト5A」とはカチオンサイトの少なくとも40%（当量で）がCa²⁺によって占められ、余りのサイトがNa⁺によって占められているタイプAのゼオライトを意味する。

「溶液（b-2）」とはカルシウム塩とカリウム塩とから成る溶液だけでなく、カルシウム塩の溶液（b-1）とカリウムの溶液（b-3）との組み合わせも意味し、これに反応物（a-2）および（c）が接触させられる。すなわち、先ず（b-1）と接触させ、次いで（b-3）と接触させるか、先ず（b-3）と接触し、次いで（b-1）と接触させるものも意味し、換言すれば、本発明方法では（b-2）は（b-1）の次に（b-3）と接触させるものと、（b-3）の次に（b-1）と接触させるものと理解しなければならない。

「酸性溶液（c）」は弱酸および/または強酸の水溶液を意味し、好ましくは強酸、一般には0.1N~36N、好ましくは0.5~10Nの強酸（例えば硫酸、塩酸および/または硝酸）を意味する。

10

【0011】

溶液および懸濁液を同時に接触させる場合[(a-i)、(b-i)および(c)]には、混合は一般に15~80の温度で1時間未満の時間で行う。

最初の段階でゼオライト懸濁液(a-i)および酸性溶液(c)を混合する場合には、混合は数分間、好ましくは攪拌下に行い、その後に、塩水(b-i)を導入し、反応混合を一般に15~80で1時間未満の時間、攪拌して行う。

最初の段階で塩の溶液(b-i)と酸性溶液(c)とを混合する場合には、混合を好ましくは攪拌下に数分間行い、その後にゼオライト懸濁液(a-i)を導入し、反応混合を一般に15~80の温度で1時間未満攪拌する。

20

上記3つの場合に得られる固体の懸濁液から固体を濾過し、水で洗浄する。

【0012】

最初の段階でゼオライト懸濁液(a-i)と塩の溶液(b-i)とを混合する場合には、混合は一般に15~80の温度で1時間未満の時間、好ましくは攪拌下に行う。得られた固体懸濁液から固体を濾過し、水で洗浄し、酸性溶液(c)を導入し、生成物を濾過し、酸性溶液と水との混合物で洗浄する。

塩の溶液および酸の濃度および組成は、最終ゼオライトが上記の式に対応するように容易に調整することができる。

【0013】

本発明者は、合成実験から、酸性溶液(c)の少なくとも50%のヒドロニウムイオンがゼオライト中に存在する他のカチオンと交換するという事を見出した。

濾過、洗浄後に得られた固体を熱処理する。この熱処理の最初の段階は乾燥であり、一般に60~110で約30分~約2時間乾燥し、その後に、一般に300~600、好ましくは350~500で活性化する。この温度は本発明方法で得られるゼオライトの最終品質にとって重要である。驚いたことに、活性化温度を上げると得られたゼオライトのpHが上昇するという事、また、温度を上昇させるとゼオライトの結晶化度の分解も増加するという事を見出した。この活性化段階は非分解性ガス（空気、N₂等）を用いたガスのフラッシングで行って、ゼオライト中に存在する水を迅速に放出し、それによって熱水分解を防止、過度に高い活性化温度に起因する上記の負の効果を制限するのが好ましい。

30

40

【0014】

酸の量は、300~600、好ましくは350~500でのガスのフラッシングによる活性化によって、ポリウレタンを乾燥するという用途で用いられる最終生成物が高品質（水吸収容量23%）を示すように最適化する。水吸収容量は水で飽和させた1gの活性化ゼオライトを温度が23±2で相対湿度が50%である閉じたチャンバー内に24時間放置した後の基準活性化ゼオライト量に対する増加率（この場合には1g*100）を9.5~10.5のpHで規格NF EN ISO 787-9:1995に従って測定して求める。懸濁液(a-i)中に存在する出発材料のゼオライトに対して酸（溶液c）の量を多くすると最終ゼオライトのpHが低下し、また、最終ゼオライトの結晶性が低下するという事を見出した。

【0015】

50

【実施例】

実施例1

4A粉末からのゼオライトNa-K-Ca-Hの一段合成 [(a+2)+(b-2)+c]

ゼオライト4Aの懸濁液(a-2)は28gの4Aの無水粉末(交換可能なカチオンサイトの100%がナトリウム・イオンで占められる)と、56mlのタップ水とからなる。塩の溶液(b-2)は8.2.6gのKClと、30.5gのCaCl₂と、326.5mlのタップ水とからなる。酸性溶液(c)は16mlの1N HClからなる。

上記懸濁液(a-2)と、56.4gの溶液(b-2)と、溶液(c)とを同時にビーカーに導入し、1時間攪拌して接触させ。その後、濾過し、420mlのタップ水で洗浄する。得られたケーキを80℃では1時間乾燥し、非分解性条件下で活性化させる(約450℃での空気でガスフッシング)。得られた生成物は下記特性を有する：

【0016】

【表1】

実施例1で製造したゼオライトのカチオン (交換可能なサイトの%)	水吸収容能 (%)	pH
Na ⁺ : 35/K ⁺ : 29/Ca ²⁺ : 32/H ⁺ : 4	24.0	10.0

【0017】

比較例として、上記懸濁液(a-2)を56.4gの溶液(b-2)と接触し、得られた混合物を1時間攪拌下に放置し、得られたケーキを濾過し、洗浄し、乾燥し、一回だけ活性化した。下記特性が得られた：

【0018】

【表2】

欧州特許第239706号に従って製造したゼオライトAのカチオン(交換可能なサイトの%)	水吸収容能 (%)	pH
Na ⁺ : 36/K ⁺ : 31/Ca ²⁺ : 33/H ⁺ : 0	25.3	10.7

【0019】

実施例2および3

CaCl₂溶液の導入前にゼオライト懸濁液へ酸性溶液を導入する4A粉末からの合成 [(a-2)+c、次いで(b-2)]

ゼオライト4Aの懸濁液((a-2)+c)は28gの無水の4A粉末と、46gのタップ水と、26mlの1N H₂SO₄(実施例2)および13mlの1N H₂SO₄(実施例3)とからなる。この溶液を15分間混合し、56.4gの実施例1の塩の溶液(b-2)を導入し、1時間混合しする。実施例1に記載の方法でケーキを回収する。活性化後に得られたゼオライトAは下記の表にまとめて示す特性を示す：

【0020】

【表3】

実施例2で製造したゼオライトAのカチオン (交換可能なサイトの%)	水吸収容能 (%)	pH
Na ⁺ : 33/K ⁺ : 28/Ca ²⁺ : 30/H ⁺ : 9	22.2	10.0

【0021】

【表4】

実施例3で製造したゼオライトAのカチオン (交換可能なサイトの%)	水吸収容能 (%)	pH
Na ⁺ : 36/K ⁺ : 29/Ca ²⁺ : 32/H ⁺ : 3	24.0	10.2

【0022】

実施例4

酸をCaCl₂塩の溶液へ導入した後に、ゼオライト懸濁液へ導入する4A粉末からの合成 [(b-2)+c 次いで(a-2)]

ゼオライト4Aの懸濁液 (a-2) は28gの無水の4A粉末と、46gのタップ水とから作られる。溶液 ((b-2) + (c)) は56.4gの実施例1の溶液 (b-2) と、20mlの1N H₂SO₄の溶液とからなる。懸濁液 (a-2) と上記溶液 ((b-2) + (c)) を別々に数分間攪拌した後、混合して一緒にし、1時間攪拌する。実施例1に記載の方法でケーキを回収する。活性化後に得られたゼオライトAは下記の表に示す特徴を有する。

【0023】

【表5】

実施例4で製造したゼオライトAのカチオン (交換可能なサイトの%)	水吸収容能 (%)	pH
Na ⁺ : 35/K ⁺ : 29/Ca ²⁺ : 32/H ⁺ : 4	24.1	10.0

【0024】

実施例5

洗浄中に酸を導入する4A粉末からの合成 [((a-2)+(b-2))、次いで(c)]

ゼオライト4Aの懸濁液 (a-2) は28gの無水の4A粉末と、72mlのタップ水とからなる。懸濁液 (a-2) と、56.4gの実施例1の溶液 (b-2) とを1時間混合する。ケーキを濾過し、420mlのタップ水と20mlの1N HClから成る溶液 (c) で洗浄する。その後、ケーキを乾燥し、実施例1に記載の方法で活性化する。得られた粉末は下記の特性を有する。

【0025】

【表6】

実施例5で製造したゼオライトAのカチオン (交換可能なサイトの%)	水吸収容能 (%)	pH
Na ⁺ : 35/K ⁺ : 29/Ca ²⁺ : 31/H ⁺ : 5	23.6	9.9

【0026】

実施例6

酸をCaCl₂塩の溶液へ導入した後に、ゼオライト懸濁液へ導入する3A粉末からの合成 [((a-1)+c)、次いで(b-1)]

ゼオライト3Aの懸濁液 (a-1) は28gのゼオライト3A粉末 (交換可能なサイトの43%がカリウム・イオンで占められ、57%がナトリウム・イオンで占められている) と、82gのタップとからなる。塩の溶液 ((b-1) + c) は2.72gのCaCl₂と、48mlのタップ水と、16mlの1N HClとからなる。

上記懸濁液 (a-1) と溶液 ((b-1) + c) を攪拌下に15分間接触させる。得られたケーキを濾過し、420mlのタップ水で洗浄し、乾燥し、450 で活性化する。得られた粉末は下記の特性を有する。

10

20

30

40

50

【0027】

【表7】

実施例6で製造したゼオライトAのカチオン (交換可能なサイトの%)	水吸収容能 (%)	pH
Na ⁺ : 36/K ⁺ : 32/Ca ²⁺ : 28/H ⁺ : 4	24.2	10.0

【0028】

10

実施例7

活性化の影響

実施例6で得られた乾燥粉末に対して下記の表に示す各種の熱処理をする。

【0029】

【表8】

温度 (°C)	オープンの換気	pH	水吸収容量 (%)
400	なし	9.95	22.6
450	なし	10	21.5
550	なし	10.15	21.4
400	有り	9.95	24.5
450	有り	10	24.1
550	有り	10.15	22.8

20

ゼオライト構造中に存在する各種カチオンの比率は同一である（活性化温度およびオープンの換気の影響はない）。

【0030】

実施例8

30

MgCl₂ 塩の溶液へ酸を導入し、次いでゼオライト懸濁液へ導入する3A粉末からの合成 [(b-1)+c)、次いで(a-1)]

実施例6に記載の運転条件を繰り返したが、CaCl₂ 溶液を、48mlの水と2.72gのMgCl₂ とからなるMgCl₂ の水溶液に置換し、その後、0.16 mlおよび20mlの1N HCl 溶液を導入した。得られた生成物は下記の特性を有する。

【0031】

【表9】

導入した酸の量 (1N HCl の ml) /ゼオライトのカチオン	水吸収容量 (%)	pH
0 Na ⁺ : 41%/K ⁺ : 34%/Mg ²⁺ : 25%/H ⁺ : 0%	27.6	11.0
16 Na ⁺ : 34%/K ⁺ : 33%/Mg ²⁺ : 25%/H ⁺ : 8%	24.9	10.3
20 Na ⁺ : 33%/K ⁺ : 32%/Mg ²⁺ : 25%/H ⁺ : 10%	24.1	10.1

40

【0032】

実施例9

50

酸の濃度の影響

多様な粉末は、実施例6に記載されている手順に従って総合される12、16、20および26mlの、それぞれ導入される1N HCl酸の量以外を有する。結果は、以下の表において、結合される：

導入される酸の量 (1N HClのml) /ゼオライトのカチオン水吸収容量 (%) pH

【 0 0 3 3 】

【表 1 0】

導入した酸の量 (1N HCl の ml) /ゼオライトの カチオン	水吸収容量 (%)	pH
12 Na ⁺ : 37%/K ⁺ : 33%/Mg ²⁺ : 28%/H ⁺ : 2%	24.6	10.15
16 Na ⁺ : 36%/K ⁺ : 32%/Mg ²⁺ : 28%/H ⁺ : 4%	24.2	10.0
20 Na ⁺ : 35%/K ⁺ : 33%/Mg ²⁺ : 28%/H ⁺ : 5%	23.7	9.9
26 Na ⁺ : 34%/K ⁺ : 31%/Mg ²⁺ : 27%/H ⁺ : 8%	21.4	9.85

10

20

フロントページの続き

審査官 廣野 知子

(56)参考文献 特開平10-033980(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

C01B 33/20-39/54