

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010年5月6日(06.05.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/050225 A1

(51) 国際特許分類:
C01F 7/36 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2009/005761

(22) 国際出願日: 2009年10月29日(29.10.2009)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2008-278951 2008年10月29日(29.10.2008) JP
特願 2008-312762 2008年12月8日(08.12.2008) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 川研ファインケミカル株式会社(KAWAKEN FINE CHEMICALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1030012 東京都中央区日本橋堀留町二丁目3番3号 Tokyo (JP). 独立行政法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関一丁目3番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 永井直文(NAGAI, Naofumi) [JP/JP]; 〒3501151 埼玉県川越市今福2835 川研ファインケミカル株式会社内 Saitama (JP). 水上富士夫(MIZUKAMI, Fujio) [JP/JP]; 〒9838551 宮城県仙台市宮城野区苦

竹四丁目2番1号 独立行政法人産業技術総合研究所東北センター内 Miyagi (JP).

(74) 代理人: 須藤政彦(SUDO, Masahiko); 〒1030022 東京都中央区日本橋室町1丁目6番1号 真洋ビル 6階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

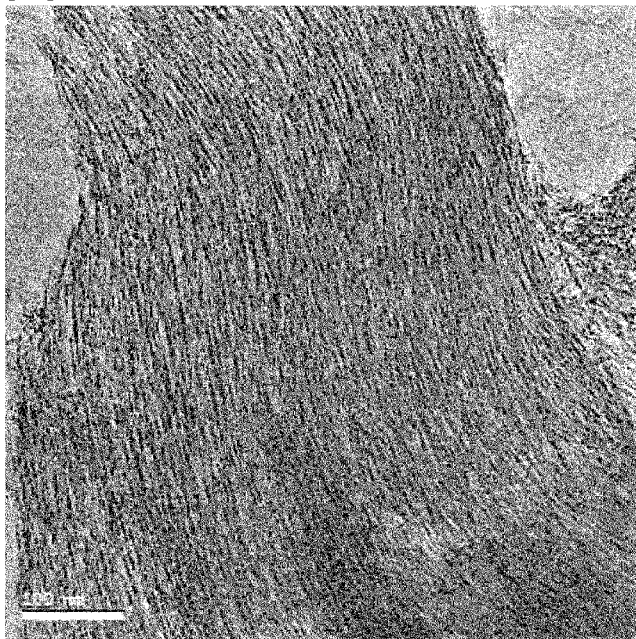
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: POROUS ALUMINA FREE-STANDING FILM, ALUMINA SOL AND METHODS FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: アルミナ多孔質自立膜、アルミナゾル及びそれらの製造方法

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is a porous alumina free-standing film which has sufficient strength for use as a free-standing film as well as flexibility and high transparency. Also disclosed are an alumina sol obtained by dispersing fibrous or needle-like boehmite particles in a solution and having high storage stability, and a method for producing the alumina sol. The porous alumina free-standing film is an assembly of fibrous or needle-like alumina hydrate or alumina particles having an average breadth of 1-10 nm, an average aspect ratio (length/breadth) of 30-5,000 and an average length of 100-10,000 nm. The porous alumina free-standing film has orientation, a pore distribution with a pore diameter (d_{peak}) of 0.5-20 nm, flexibility, high transparency, and an ability of emitting light when excited by ultraviolet light. The alumina sol has Na, K and SO_4 contents of 0-1 ppm and orientation upon particle assembly, and emits light when fired at 250-900°C and then excited by ultraviolet light. Also disclosed are a method for producing the porous alumina free-standing film and a method for producing the alumina sol.

(57) 要約:

[続葉有]



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明は、自立膜として利用可能な十分な強度を有し、可撓性があり、かつ高い透明性を有するアルミナ多孔質自立膜、及び保存安定性が高く、繊維状もしくは針状ペーマイト粒子が溶液に分散したアルミナゾル及びその製法を提供するものであり、本発明は、平均短径が $1 \sim 10 \text{ nm}$ 、平均アスペクト比(長径/短径)が $30 \sim 5000$ 、かつ平均長径が $100 \sim 10000 \text{ nm}$ である繊維状もしくは針状のアルミナ水和物粒子又はアルミナ粒子の集積からなり、配向性を有し、細孔直径 $d_{\text{pore}} = 0.5 \sim 20 \text{ nm}$ の細孔分布を有し、可撓性があり、高い透明性を有し、紫外線励起による発光能を有するアルミナ多孔質自立膜、以下の特性; Na 、 K 、 SO_4 の含量が $0 \sim 1 \text{ ppm}$ 、粒子集積時に配向性を有し、 $250 \sim 900^\circ\text{C}$ の焼成処理で、紫外線励起による発光: 有り、を有するアルミナゾル、及びそれらの製造方法、である。

明 細 書

発明の名称：

アルミナ多孔質自立膜、アルミナゾル及びそれらの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、アルミナ多孔質自立膜及びその製造方法に関するものであり、更に詳しくは、大きなアスペクト比を有する繊維状もしくは針状の形状を有するアルミナ水和物粒子又はアルミナ粒子の集積からなるアルミナ多孔質自立膜及びその製造方法に関するものである。本発明は、配向性が有り、細孔分布が狭いマイクロ孔を有し、高い透明性と熱安定性を保持し、かつ紫外線励起による発光能を併せ持つことができる、例えば、光学材料、センサー素子、分離膜、光電気化学膜、イオン伝導膜、触媒担体などの材料として利用可能な新しいアルミナ多孔質自立膜を提供するものである。

[0002] また、本発明は、アルミナゾル及びその製造方法に関するものであり、更に詳しくは、高アスペクト比を有する、繊維状もしくは針状のアルミナ粒子が溶液に分散した、粒子集積時の配向性が有り、保存安定性の高い高純度のアルミナ多孔質自立膜を作製することが可能なアルミナゾル及びその製造方法に関するものである。本発明は、アルミナゾルが、乾燥ゲル移行時に、高い粒子配向性を有し、細孔を有する高純度のアルミナ多孔質自立膜を作製することを可能とするアルミナゾルであって、例えば、光学材料、センサー素子、分離膜、光電気化学膜、イオン伝導膜、触媒担体などの材料として利用可能な新しいアルミナゾルを提供するものである。

背景技術

[0003] 近年、液晶、有機ELなどのディスプレイや、電子機器配線基盤のフレキシブル化により、柔軟性、透明性、高耐熱性、可撓性を有する独立したフィルムやシートなどの高性能の自立膜が求められている。プラスチックなどの有機フィルムは、柔軟性や透明性に優れている反面、例えば、耐熱性が低い、という欠点を有している。また、薄板のガラスなどは、耐熱性、透明性が

優れているものの、厚さ0.4 mm程度までの薄板しかできないため、軽量化、柔軟性の面で限界がある、という問題を有している。

[0004] 一方、アルミナは、優れた電気絶縁性と、熱伝導性を兼ね揃えていることから、高耐熱性、柔軟性を有する独立したフィルムや、シート用の素材の一つとして、その将来性が高く期待されている。擬ベーマイト多孔質自立膜を、適当な条件で焼成することにより、各種のアルミナ多孔質自立膜を得ることができる。

[0005] 擬ベーマイト自立膜については、先行技術として、例えば、径が10 nm以下で、長さが200 nm以下の擬ベーマイト結晶からなる透明性が高いアルミナゾル、及び当該アルミナゾルから得られる擬ベーマイト膜、が提案されている（特許文献1）。

[0006] また、他の先行技術として、水溶性無機アルミニウム塩又は有機アルミニウム化合物を加水分解し、酸性溶液中で加温して得られるゲル状のベーマイトに、水溶性バインダーを添加してシート化し、乾燥、焼成することにより得られる透明なアルミナ薄膜、が提案されている（特許文献2）。

[0007] また、他の先行技術として、酸化アルミニウム超微粒子ゾルと、分子の両端に分子の両端に極性基及び疎水基がそれぞれ付加された両親媒性化合物を含有する展開液を支持体上に展開した後、形成された液膜から溶媒を除去することにより得られる結晶配向性を有している酸化アルミニウム複合薄膜、が提案されている（特許文献3）。

[0008] また、他の先行技術として、アルミニウム板をオートクレーブ中で水酸化ナトリウム水溶液と水熱反応させてアルミニウム板上に膜を生成させ、自然剥離させることにより得られる1辺の長さが少なくともmm単位の長さを有する、ベーマイト自立膜、が提案されている（特許文献4）。

[0009] これらの先行技術のうち、上記特許文献1では、短径が約10 nm、長径が約100 nmである針状の擬ベーマイト粒子を含有するゾルを合成し、また、バインダーとしてポリビニルアルコールの混合液を使用して、フィルムを作製し、また、反りの有無を観察している。しかし、合成した擬ベーマイ

トゾルのみから作製したフィルムについては、反りの有無などは、観察していない。

[0010] また、上記方法で作製された、短径が約10nm、長径が約100nmである針状の擬ベーマイト粒子からなるフィルムは、可撓性が十分なものではなく、また、この文献には、ポリビニルアルコールなど、バインダーとして使用される水溶性高分子を含まないアルミナゾルのみから作製した擬ベーマイトフィルムの可撓性については、何も記載されていない。

[0011] 上記特許文献2に開示されているベーマイトからなる薄膜は、水溶性バインダーを必須の構成要素としている。そのため、この種の薄膜は、水溶性バインダーの混入を嫌う用途には、使用し難く、水溶性バインダーとして例示されている有機化合物を使用した場合、得られる膜の耐熱性が低く、焼成により有機物を除去すると、平坦な膜が得られない、などの問題を有している。

[0012] この文献には、水溶性無機アルミニウム塩又は有機アルミニウム化合物を加水分解し、酸性溶液中で加温して得られるゲル状のベーマイトのみから得られる薄膜、及び焼成したアルミナ薄膜の透明性、可撓性などについては、何も記載されていない。

[0013] また、水溶性無機アルミニウム塩又は有機アルミニウム化合物を加水分解し、酸性溶液中で加温して得られるゲル状のベーマイトから作製された膜であっても、ベーマイト粒子の諸特性によっては、透明で、可撓性を有する薄膜が得られないことがある。

[0014] 上記特許文献3に開示されている酸化アルミニウム複合薄膜は、分子の両端に極性基及び疎水基がそれぞれ付加された両親媒性化合物を必須の構成要素としている。しかし、この両親媒性化合物は、特殊な構造を有しており、容易に入手できる物ではないので、工業的なアルミナ薄膜製造方法としては十分ではない。

[0015] また、この種の複合薄膜は、有機化合物を使用しているため、得られる膜の耐熱性が低く、焼成により有機物を除去すると、平坦な膜が得られない、

などの問題も有している。また、酸化アルミニウム微粒子の諸特性によっては、透明で、可撓性を有する薄膜が得られないことがある。更に、得られる酸化アルミニウム複合薄膜は、白色不透明であり、可撓性も十分なものではない。

[0016] 上記特許文献4には、ベーマイト自立膜の製造方法が開示されているが、この種の方法は、膜厚の調整が困難であり、アルミニウム基板からの膜の剥離が困難であり、特殊な装置内で膜合成を行う必要があり、縦、横が5 cm以上などの広い面積を有する自立膜を製造し難い、などの問題点を有している。また、この種の方法で得られるベーマイト粒子の諸特性によっては、透明で、可撓性を有するベーマイト自立膜が得られないことがある。

[0017] 一方、この種の膜の原料として期待されるアルミナ粒子には、板状、柱状、針状、繊維状など、様々な形状の粒子が知られており、板状、柱状のような低アスペクト比の粒子ゾルを使用して自立膜を作製する試みがなされているが、自立膜として利用できる十分な大きさ、強度の膜は、得られなかった。

[0018] また、粒子のアスペクト比が高いものでは、比較的大きな面積を有する自立膜が得られやすく、細孔径も低下する傾向になるといえるが、実際に、十分利用できる大きさ、強度、可撓性を有する自立膜は未だ作製可能となっておらず、更に実用的に十分な強度を有する自立膜を作製することを可能とするアルミナゾルが望まれていた。

[0019] 比較的、高アスペクトを示すアルミナゾルは、従来、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、もしくは Na_2O などの不純物を含む水酸化アルミニウムなどを用いて製造されるため、得られたアルミナゾルを焼成する際に、有毒なガスが発生し、焼成後も、アルミナ内に、 Na 、 K 、 Cl 、 NO_3 、 SO_4 が残存する欠点があり、高品質のアルミナ製品が得られない、という問題を有していた。

[0020] 繊維状もしくは針状のアルミナゾルについては、先行技術として、例えば、短径が10 nm以下で、長径が200 nm以下の擬ベーマイト結晶からな

る透明性の高いアルミナゾル、が提案されている（特許文献1）。

[0021] また、他の先行技術として、水酸化アルミニウムを原料に用いて、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} のような金属イオン及びカルボン酸イオン、硝酸イオン、硫酸イオンのような陰イオンの存在下で、粒子成長を行うことにより製造される針状ベーマイト粒子、が開示されている（特許文献5）。

[0022] また、他の先行技術として、アルミニウム金属塩水溶液中にアルカリ水溶液を添加し、ゲル状の水酸化アルミニウムを生成後、4段階の水熱処理工程を施すことからなる針状のベーマイト粒子の製法、が開示されている（特許文献6）。

[0023] 上記特許文献5に開示されている針状ベーマイトの製法は、針状の水酸化アルミニウムを使用し、また、金属イオン、硫酸イオンが、アルミナゾル中に混入してしまい、これらが、アルミナの物性に大きく影響するなどの問題を有している。

[0024] 更に、この製法で得られる粒子は、短軸長が $30\text{ nm} \sim 300\text{ nm}$ 、長軸長が $1000\text{ nm} \sim 10000\text{ nm}$ 、アスペクト比が $5 \sim 50$ であり、短軸長が 10 nm 以上では、得られる自立膜の可撓性は低く、更に、この製法では、これ以上のアスペクト比の向上は容易ではなく、要望される高アスペクト比を有する粒子を合成することができない。

[0025] 上記文献6に開示されている針状ベーマイトの製法では、短軸径 $5.5 \pm 0.5\text{ nm}$ 、長軸径が $350 \pm 37\text{ nm}$ 、アスペクト比が $45 \sim 80$ の針状ベーマイトが得られている。しかし、この製法では、粒子成長過程における急激な温度変化を必要とし、温度制御が複雑であり、工業化の面で問題を有している。

先行技術文献

特許文献

[0026] 特許文献1：特開昭59-78925号公報

特許文献2：特開昭60-235719号公報

特許文献3：特開平5-238728号公報

特許文献4：特開2005-89260号公報

特許文献5：特開2008-37741号公報

特許文献6：特開2006-56739号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0027] このような状況の中で、本発明者らは、上記従来技術に鑑みて、自立膜として利用可能な十分な強度を有し、可撓性があり、高い透明性を有し、かつクラックの発生がないアルミナ自立膜を開発すること、及び自立膜として利用できる十分な面積及び強度を有する、高純度のアルミナ多孔質自立膜を形成するための、高アスペクト比を有する繊維状もしくは針状のアルミナゾルを開発すること、を目標として鋭意研究を重ねた結果、特定の性状及び構造を有するアルミナ水和物粒子又はアルミナ粒子の集積から膜を構成することにより、配向性があり、細孔分布が狭いマイクロ孔ないしメソ孔を有し、高い透明性と熱安定性を保持し、かつ紫外線励起による発光能を併せ持つことができる新規なアルミナ多孔質自立膜となることを見出し、また、原料として、アルミニウムアルコキサイドを利用し、特定の製法及び条件で反応を行うことにより、高アスペクトを有し、粒子配向性を有し、高い保存安定性を保持した自立膜の作製に極めて好適な、高純度の繊維状又は針状アルミナゾルを開発することに成功し、これらの知見に基づいて、本発明を完成するに至った。

[0028] 本発明は、自立膜として利用可能な十分な強度を有し、可撓性があり、配向性、耐熱性があり、高い透明性を有し、かつ紫外線励起による発光能を併せ持つことができるアルミナ多孔質自立膜を提供することを目的するものである。また、本発明は、短径が2～5 nm、長径が100～10000 nmであり、かつアスペクト比が30～5000である繊維状もしくは針状のアルミナ水和物粒子が分散しているアルミナゾルを用いて、特殊な装置や過酷な条件を必要とせずに、100 cm×100 cm程度の大面积のアルミナ多孔質自立膜を製造することを可能とするアルミナ多孔質自立膜の製造方法を

提供することを目的とするものである。更に、本発明は、自立膜として利用できる十分な面積及び強度を有する、高純度のアルミナ多孔質自立膜を形成するための、高アスペクト比を有する繊維状もしくは針状のアルミナゾルを提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0029] 次に、本発明の第1の態様について詳細に説明する。

本発明は、アスペクト比（長径／短径）が30～5000である繊維状もしくは針状の形状を有するアルミナ水和物粒子又はアルミナ粒子の集積からなるアルミナ多孔質自立膜であって、次のような特性；配向性：有り、細孔分布：マイクロ孔ないしメソ孔を有し、液体窒素温度で測定した窒素吸着等温線をMP法ないしBJH法により解析して得られた細孔分布曲線において、ピークトップを示す細孔直径 d_{peak} が0.5～20nm、透光度：全光線透過率>20%（膜厚0.1～100 μ m）、耐熱性：～1000℃焼成で膜構造を維持する、を有することを特徴とするものである。

[0030] また、本発明は、前記のアルミナ多孔質自立膜を作製する方法であって、短径が2～5nm、長径が100～10000nmであり、かつアスペクト比が30～5000である繊維状もしくは針状のアルミナ水和物粒子が分散しているアルミナゾルを、支持体に塗布し、乾燥後、支持体を除去し、必要に応じて、更に、加熱、焼成することを特徴とするものである。

[0031] 本発明のアルミナ多孔質自立膜について説明すると、本発明のアルミナ多孔質自立膜は、アスペクト比が30～5000である繊維状もしくは針状の特定の形状を有するアルミナ水和物粒子又はアルミナ粒子の集積から構成される。本発明において、アルミナ水和物粒子又はアルミナ粒子の集積とは、アルミナ水和物粒子又はアルミナ粒子が、膜の平面方向にその長軸方向の全部ないし一部を揃えて積み重なって形成される集積であることを意味する。この場合、膜の作製条件により、粒子の長軸方向をほぼ揃えて積み重なって形成される集積と、長軸方向がランダムな形態に積み重なって形成される集積が得られる。また、本発明において、アルミナ多孔質自立膜の多孔質とは

、繊維状もしくは針状の粒子と粒子とで形成される空隙により多孔質構造を有していることを意味する。

[0032] 本発明のアルミナ多孔質自立膜を構成するアルミナ水和物粒子は、好適には、無定形、ベーマイト、又は擬ベーマイトから選ばれる少なくとも1種であり、更に好適には、ベーマイト、又は擬ベーマイトから選ばれる少なくとも1種である。ベーマイトは、組成式 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=1\sim 1.5$) で表されるアルミナ水和物の結晶である。また、擬ベーマイトは、ベーマイトのコロイド状凝集体を指している。

[0033] 本発明のアルミナ多孔質自立膜を構成するアルミナ水和物粒子は、無定形、ベーマイト、又は擬ベーマイトから選ばれる少なくとも1種である。この場合、これらの中から選ばれる無定形、ベーマイト、又は擬ベーマイトの1種、あるいは2種以上である場合があり得る。本発明では、上記アルミナ水和物粒子を、 350°C 以下、特に、 $100^\circ\text{C}\sim 300^\circ\text{C}$ 、すなわち、 $100^\circ\text{C}\sim 300^\circ\text{C}$ の範囲内の特定温度で加熱処理することにより、ベーマイト又は擬ベーマイトのアルミナ水和物粒子の集積からなるアルミナ多孔質自立膜が得られる。 $100^\circ\text{C}\sim 300^\circ\text{C}$ の範囲の温度で、焼成処理後に、 $0.4\text{ nm}\sim 20\text{ nm}$ の間に細孔分布極大を示すアルミナ多孔質自立膜が得られる。

[0034] 本発明のアルミナ多孔質自立膜を構成するアルミナ粒子の結晶系は、好適には、 γ 、 θ 、又は α から選ばれる少なくとも1種であり、更に好適には、 γ 、 θ から選ばれる少なくとも1種である。この場合、これらの中から選ばれる γ 、 θ 、又は α の1種、あるいは2種以上である場合があり得る。本発明のアルミナ粒子の集積からなるアルミナ多孔質自立膜は、アルミナ水和物粒子の集積からなるアルミナ多孔質自立膜を、加熱焼成することにより得られる。

[0035] 本発明では、アルミナ水和物粒子を $250^\circ\text{C}\sim 750^\circ\text{C}$ の範囲の温度で焼成処理することで、発光現象を示すアルミナ多孔質自立膜が得られ、 356 nm の紫外線を照射した場合、波長 $400\text{ nm}\sim 700\text{ nm}$ の範囲で発光する。また、アルミナ水和物粒子を $400\sim 900^\circ\text{C}$ の範囲の温度で焼成処理

することにより、主として γ -アルミナ粒子が集積したアルミナ多孔質自立膜が得られ、また、アルミナ水和物粒子を $900 \sim 1100^{\circ}\text{C}$ の範囲の温度で焼成処理することにより、主として θ -アルミナ粒子が集積したアルミナ多孔質自立膜が得られる。

[0036] 本発明のアルミナ多孔質自立膜は、長径／短径のアスペクト比が $30 \sim 5000$ である繊維状もしくは針状の形状を有するアルミナ水和物粒子又はアルミナ粒子の集積からなり、好適には、該アスペクト比が $100 \sim 3000$ である繊維状もしくは針状の形状を有するアルミナ水和物粒子又はアルミナ粒子の集積からなる。アスペクト比が 30 未満の柱状、板状などの粒子形状の場合は、乾燥途中で、微細化し、アルミナ多孔質自立膜を得ることが困難となり、また、自立膜が得られたとしても、可撓性を有する膜が得られない。アルミナ水和物粒子又はアルミナ粒子のアスペクト比が 5000 を超える場合は、多大な製造時間を要することから、好ましくない。

[0037] 塗付加工に好適で、かつ高い透明性を有するアルミナ多孔質自立膜を得るためには、アルミナ水和物粒子又はアルミナ粒子は、その短径が 1 nm 以上で 10 nm 以下であることが好ましい。アルミナ水和物粒子又はアルミナ粒子の短径が 1 nm 未満である場合は、アルミナ水和物粒子又はアルミナ粒子は、凝集し易くなり、それにより、粘度が増大するため、塗付加工が難しくなるので、好ましくない。

[0038] 十分な可撓性や強度を有するアルミナ多孔質自立膜を得るためには、アルミナ水和物粒子又はアルミナ粒子の長径が、 100 nm 以上で 10000 nm 以下の範囲であることが好ましく、 700 nm で 7000 nm 以下の範囲であることが更に好ましい。この場合、長径は、これらの範囲のいずれか1種の特定の値をとることができる。アルミナ水和物粒子又はアルミナ粒子の長径が、 10000 nm を超える場合は、多大な製造時間を要することになるので、好ましくない。

[0039] 本発明のアルミナ多孔質自立膜は、配向性を有している。アルミナの熱伝導性、電気伝導性などの諸物性に適合する膜の異方性を利用する場合には、

アルミナ多孔質自立膜としては、アルミナ水和物粒子を $100\sim 300^{\circ}\text{C}$ の範囲の温度で焼成して得られるベーマイト又は擬ベーマイト粒子が集積しているアルミナ多孔質自立膜において、X線回折による $d(020)/d(120)$ 回折強度比が5以上である、結晶配向性を有するものであることが好ましい。

[0040] 本発明のアルミナ多孔質自立膜は、細孔を有し、液体窒素温度で測定した窒素吸着等温線から、マイクロ孔ないしメソ孔依存のヒステリシスとして、MP法ないしBJH法により解析して得られた細孔分布曲線において、ピークトップを示す細孔直径 d_{peak} が、 $0.5\sim 20\text{ nm}$ である細孔分布を有する。MP法とは、吸着等温線からマイクロ孔容積、マイクロ孔面積及びマイクロ孔の分布などを求める方法である（文献：R. S. Mikhail, S. Brunauer, E. E. Bodor, J. Colloid Interface Sci., 26, 45 (1968)）。また、BJH法とは、吸着等温線からメソ孔容積、メソ孔表面積及びメソ孔の分布などを求める方法である（文献：E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, J. Am. Chem. Soc., 73, 373 (1951)）。

[0041] ここで、マイクロ孔とは、直径が 2 nm 未満の細孔を、また、メソ孔とは、直径が 2 nm 以上 50 nm 未満の細孔を意味している。細孔分布曲線とは、固体粉末などの細孔径の分布割合を示す曲線をいい、その細孔径と細孔容積の関係を示すものである。

[0042] 本発明におけるアルミナ多孔質自立膜の細孔分布曲線は、細孔直径を d_p 、細孔容積を V_p とした場合に、横軸が d_p の値であり、縦軸が $dV_p/d d_p$ 、すなわち、細孔容積 V_p を細孔直径 d_p で微分した値であるグラフにおいて、複数のプロット又はそれらのプロット間を補完して作成された曲線を示し、アルミナ多孔質自立膜において、それぞれの細孔直径を有する細孔がどのように分布しているかを示すものである。

[0043] 細孔分布曲線のピークトップとは、 $dV_p/d d_p$ の極大値をいう。本発

明のアルミナ多孔質自立膜は、細孔分布が狭いマイクロ孔ないしメソ孔から構成されているので、物質透過性や吸着特性に高い選択性を示し、ガスなどの分離膜や触媒担体として有用である。

[0044] 本発明のアルミナ多孔質自立膜は、 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲の膜厚において、全光線透過率が20%以上である透明性を有し、好適には、全光線透過率が50%以上である。この全光線透過率は、膜厚によって相違することから、本発明では、 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ の膜厚を基準として規定した。また、本発明のアルミナ多孔質自立膜の厚さは、 $0 \text{ 超} \sim 1000 \mu\text{m}$ の範囲である。ここで、 $0 \text{ 超} \sim 1000 \mu\text{m}$ とは、厚さが0を上回る値で、かつ $1000 \mu\text{m}$ 以下の範囲の特定の値であることを意味している。

[0045] 本発明の無定形、ベーマイト、又は擬ベーマイトから選ばれる少なくとも1種のアルミナ水和物粒子が集積したアルミナ多孔質自立膜は、自立膜として十分な強度と可撓性を有するために、支持体から剥離直後の状態で、 $100 \mu\text{m}$ 以下の膜厚において、JIS K5600-5-1にもとづいた耐屈曲性試験を行った場合、円筒形マンドレルの直径が2mm以上でクラックの発生がないものであることが好ましい。

[0046] 本発明のアルミナ多孔質自立膜は、例えば、 $250 \sim 750^\circ\text{C}$ の範囲の温度で焼成して作製した場合、紫外線照射により発光し、特に、波長 365 nm の紫外線を照射した場合、波長 $400 \text{ nm} \sim 700 \text{ nm}$ の範囲で発光する。本発明のアルミナ多孔質自立膜は、 $\sim 1000^\circ\text{C}$ 焼成、すなわち、 1000°C まで加熱焼成して作製しても膜構造を維持している。 $\sim 1000^\circ\text{C}$ 焼成、すなわち、 1000°C まで加熱焼成して得られるアルミナ多孔質自立膜は、主として θ -アルミナ粒子が集積したものである。また、本発明のアルミナ多孔質自立膜によれば、水溶性高分子又は界面活性剤を含まなくても、前記した可撓性、透明性を有する膜とすることが可能である。

[0047] 次に、本発明のアルミナ多孔質自立膜の製造方法について説明する。本発明のアルミナ多孔質自立膜は、短径が $2 \sim 5 \text{ nm}$ 、アスペクト比が $30 \sim 5000$ 、かつ長径が $100 \sim 10000 \text{ nm}$ である繊維状もしくは針状の形

状を有するアルミナ水和物粒子が分散している水性アルミナゾルを、撥水性の支持体に塗布し、乾燥後、支持体から剥離させること、あるいは支持体から剥離させ、加熱、焼成することにより作製することができる。前記の水性アルミナゾルは、加水分解性アルミニウム化合物を、加水分解し、酸性下で解膠することにより製造することができる。

[0048] 加水分解性アルミニウム化合物の種類、及び加水分解や解膠の条件を、適宜選択することにより、無定形、ベーマイト、又は擬ベーマイトであるアルミナ水和物粒子からなる水性アルミナゾルを製造することができる。アルミナ水和物粒子の結晶系としては、ベーマイト又は擬ベーマイトが好ましいものとして挙げられる。

[0049] 加水分解性アルミニウム化合物には、各種の無機アルミニウム化合物、及び有機性の基を有するアルミニウム化合物が包含される。無機アルミニウム化合物としては、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウムなどの無機酸の塩、アルミン酸ナトリウムなどのアルミン酸塩、水酸化アルミニウムなどが例示される。

[0050] 有機性の基を有するアルミニウム化合物としては、酢酸アルミニウムなどのカルボン酸塩、アルミニウムエトキシド、アルミニウムイソプロポキシド、アルミニウム*n*-ブトキシド、アルミニウム*sec*-ブトキシドなどのアルミニウムアルコキシド、環状アルミニウムオリゴマー、ジイソプロポキシ（エチルアセトアセタト）アルミニウム、トリス（エチルアセトアセタト）アルミニウムなどのアルミニウムキレート、アルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物などが例示される。

[0051] これらの化合物のうち、適度な加水分解性を有し、副生成物の除去が容易であることなどから、アルミニウムアルコキシドが好ましく、炭素数2～5のアルコキシル基を有するものが特に好ましい。水の量は、水性ベーマイトゾル中の繊維状のベーマイト又は擬ベーマイト粒子の濃度が、0.1～20質量%になるように調整することが好ましく、更に好ましくは、0.5～10質量%になるように調整する。

- [0052] 水性ベーマイトゾル中の繊維状のベーマイト又は擬ベーマイト粒子の濃度が、0.1質量%以下の場合には、乾燥に多大な時間を要し、20質量%以上の場合には、分散液の粘度が高くなり、均一な膜が得られ難い面があるので、好ましくない。前記の水性アルミナゾルには、目的とするアルミナ多孔質自立膜の性状に悪影響を及ぼさない範囲で、アルコール、ケトン、エーテル、水溶性高分子などを添加することが可能である。
- [0053] 所定量の水と、これに加水分解性アルミニウム化合物を添加後、80～170℃の範囲の温度で、0.5～10時間加熱し、好ましくは100～150℃の範囲の温度で、1～5時間加熱し、水熱処理する。85℃未満の場合には、加水分解に長時間を必要とし、また、170℃を超える温度で実施しても、加水分解速度の増大は僅かであり、高耐圧容器などを必要とし、経済的に不利であるので、好ましくない。0.5時間未満の場合には、温度調節が難しく、また、10時間を超えて加熱しても、工程時間が長くなるだけであるので、好ましくない。
- [0054] 次に、加水分解により得られたアルミナスラリーを、特定量の酸の存在下で加熱することにより解膠する。共存させる酸としては、塩酸、硝酸、蟻酸、酢酸などの一価の酸が好ましく、酢酸が特に好ましい。酢酸の共存量は、加水分解性アルミニウム化合物に対して、0.1～2モル倍であり、好ましくは0.3～1.5モル倍である。
- [0055] 酸の共存量が0.1モル倍未満の場合には、解膠が十分進行せず、目的とする平均短径が1～10nm、平均長径が100～10000nm、かつ平均アスペクト比が30～5000である繊維状もしくは針状の形状を有するアルミナ水和物粒子が分散している水性アルミナゾルを得ることができない。酸の共存量が2モル倍を超える場合は、経時安定性が低下するので、好ましくない。
- [0056] 本発明のアルミナ多孔質自立膜の製造において、使用する繊維状アルミナ分散液のpHは、2.5～4であることが好適であるが、分散液のpHを、中性もしくはアルカリ性にしても、アルミナ多孔質自立膜を得ることができ

る。この場合、pH調整試薬として、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、又はアンモニア、又はエチルアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、尿素などの有機アミン類など、が使用可能である。無機水酸化物、炭酸塩などは、焼成後も元素が残存してしまうことから好ましくなく、好ましくは有機アミン類である。更に、アルミナ多孔質膜が形成される過程で、アンモニア、有機アミンなど、塩基性物質が発生する場合は、この種の調整剤の添加は特に必要としないので、pH調整用添加物は、特にとらわれるものではなく、特に規定されるものではない。

[0057] また、水性アルミナゾルの粘度が高い場合、液中に気泡を含むため、脱気処理が必要となる。脱気方法として、減圧処理、遠心処理などを利用することにより、気泡を取り除くことができる。脱気処理した水性擬アルミナゾルを、支持体に塗布し、分散媒を除去し、乾燥する。

[0058] 支持体としては、各種のプラスチックを使用することができ、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエステルジアセテートなどのポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素樹脂、ポリプロピレンなどが例示される。撥水性を有する支持体の場合、室温で、容易に剥離して、自立膜を得ることができることから、支持体としては、撥水性の材料、例えば、ポリテトラフルオロエチレン材料などの撥水性を有する支持体を用いることが好ましい。

[0059] 水性擬アルミナゾルの粘度、所望する膜の形状、大きさにより、各種の一般的な塗布方法を採用することができる。塗布方法としては、例えば、流涎法、ドクターブレードコート法、ナイフコート法、バーコート法などが挙げられる。分散媒を除去する方法として、蒸発法が好ましい。10～100℃の範囲の温度の恒温室内で、10分～5時間程度乾燥することにより、本発明のアルミナ多孔質自立膜が得られる。

[0060] 本発明のアルミナ多孔質自立膜の膜の厚さは、分散媒中のアルミナ粒子量により容易に調節が可能である。得られる膜の厚さが、0.1～100 μm

の範囲のアルミナ多孔質自立膜を作製可能であり、膜の面積は、 $100\text{ cm} \times 100\text{ cm}$ のような大面積の膜も作製することが可能である。また、これを切断して、膜の形状を変えることも適宜可能である。

[0061] 本発明のアルミナ多孔質自立膜を構成する繊維状もしくは針状のアルミナ粒子について、透過型電子顕微鏡（TEM）で観察した結果、内部に空隙が認められた。膜を作製した後、この空隙に、溶媒に溶解させた樹脂もしくは樹脂前駆体を挿入し、溶媒を除去もしくは硬化させることにより、樹脂含有の繊維状もしくは針状のアルミナ粒子の集積からなるアルミナ多孔質自立膜を作製することができる。

[0062] 本発明のアルミナ水和物粒子からなる自立膜を、電気炉などで、 $100 \sim 1500^\circ\text{C}$ の範囲の温度で加熱、焼成することにより、繊維状もしくは針状の形状を有する γ 、 θ 、又は α -アルミナからなるアルミナ多孔質自立膜を得ることができる。

[0063] 本発明のアルミナ多孔質自立膜は、膜特性として、アスペクト比： $100 \sim 3000$ 、マイクロ孔ないしメソ孔を有し、細孔分布： $d_{\text{peak}} = 0.5 \sim 20\text{ nm}$ 、透光度が全光線率 $> 20\%$ 、結晶配向性：有り（特に、ベーマイト又は擬ベーマイトから選ばれる少なくとも1種からなる自立膜では、X線回折による $d(020)/d(120)$ 回折強度比が5以上）、可撓性（無定形、ベーマイト、又は擬ベーマイトから選ばれる少なくとも1種からなる自立膜で、支持体から剥離直後のもの）： $R = 2\text{ mm}$ （JIS K5600-5-1に基づく耐屈曲性試験）でクラックの発生がない、耐熱性： $\sim 1000^\circ\text{C}$ 焼成で膜構造を維持する（主として θ -アルミナからなる自立膜）、紫外線励起による発光：有り（ $250^\circ\text{C} \sim 750^\circ\text{C}$ の範囲の温度で焼成した場合）、を有していることで特徴付けられる。

[0064] 次に、本発明の第2の態様について詳細に説明する。

本発明は、アルミニウムアルコキシドの加水分解で得られるアルミナゾルであって、短径が $1 \sim 10\text{ nm}$ 、長径が $100 \sim 10000\text{ nm}$ で、アスペクト比（長径／短径）が $30 \sim 5000$ であり、繊維状もしくは針状の形状

を有するアルミナ水和物粒子又はアルミナ粒子が溶液中に分散したものであり、Na、K、SO₄の含量が0～1ppmで、粒子集積時に配向性を有し、250～900℃で焼成処理し、紫外線で励起すると発光する特性を有することを特徴とするものである。

[0065] すなわち、本発明は、短径が1～10nm、長径が100～10000nmで、アスペクト比（長径／短径）が30～5000であり、繊維状もしくは針状の形状を有するアルミナ水和物粒子又はアルミナ粒子が溶液中に分散したアルミナゾルであって、次の特性Na、K、SO₄の含量：0～1ppm、粒子集積時の配向性：有り、250～900℃の焼成処理後の紫外線励起による発光：有り、を有するものである。

[0066] 本発明のアルミナゾルについて説明すると、本発明のアルミナゾルは、アルミニウムアルコキサイドを原料として、ゾルゲル法で合成された繊維状もしくは針状粒子からなるアルミナゾルであり、組成式Al₂O₃・nH₂O（n＝1～1.5）で表されるアルミナ水和物の結晶であり、結晶系は、ベーマイトもしくは、擬ベーマイトである。

[0067] 本発明のアルミナゾルは、平均アスペクト比（長径／短径）が30～5000、平均短径が1～10nm、かつ平均長径が100～10000nmである、繊維状もしくは針状のアルミナ粒子からなるアルミナゾルであり、アスペクト比が100～3000で、平均短径が2～5nmで、平均長径が500～7000nmであることが好ましい。

[0068] アスペクト比が5000を超える場合は、多大な製造時間を要するため、実用的でない上に、この種の巨大分子からなる膜は、透明性、可撓性に乏しくなるので、好ましくない。粒子の平均短径が1nm未満である場合は、粒子が微小であるため、凝集し易くなり、それにより、粘度が増大し、保存安定性が低下するため、好ましくない。

[0069] 本発明において、繊維状もしくは針状のアルミナ粒子の集積とは、繊維状もしくは針状のアルミナ粒子が平面方向及び垂直方向に積み重なったことを意味するものとして定義される。本発明のアルミナゾルを使用して成膜する

ことにより、アルミナ多孔質自立膜を作製することが可能である。本発明のアルミナゾルは、粒子集積時に配向性を有する。本発明において、多孔質とは、繊維状もしくは針状の粒子と粒子とで形成される空隙を有することを意味するものとして定義される。粒子の平均長径は、好適には700～7000nmである。平均長径が100nm未満の場合は、成膜して得られる膜の可撓性や、強度が不十分となるので、好ましくない。平均長径が10000nmを超える場合は、多大な製造時間を要することになるので、好ましくない。

[0070] 本発明のアルミナゾルは、溶媒を除去して得られる乾燥アルミナゲル中のアルミナ粒子の結晶系が、ベーマイト又は擬ベーマイトであることが好ましい。また、本発明のアルミナゾルは、好適には、前記アルミナゾル溶液中のNa、K、Cl、SO₄の濃度が0～1ppmの1ppm以下であり、前記アルミナゾルから、溶媒を除去して得られる乾燥アルミナゲルを、150℃で焼成処理したときのアルミナゲルが、0.4nm～20nmの間に、細孔分布極大を示す。

[0071] また、本発明のアルミナゾルは、前記アルミナゾルから、溶媒を除去して得られる乾燥アルミナゲルを、250℃～900℃で焼成処理し、365nmの波長の光を照射すると、発光現象を示し、前記アルミナゾルから、溶媒を除去して得られる乾燥アルミナゲルを、250℃～900℃で焼成処理し、365nmの波長の光を照射すると、波長390nm～700nmの範囲で発光し、前記アルミナゾルの粘度が、室温で、2ヶ月間の放置後においても、経時変化を起さないものである。

[0072] 本発明の繊維状及び針状のアルミナゾルを使用することにより、水溶性高分子もしくは界面活性剤を含まなくとも、アルミナ多孔質膜自立膜を作製することが可能である。自立膜の作製方法について説明すると、必ずしも、この方法に限定されるものではないが、本発明では、繊維状もしくは針状のアルミナ粒子分散液を、テフロン（登録商標）コートした容器（80mm×80mm×2mm）に流し込み、送風式オーブン内で、40℃、3時間乾燥し

て成膜し、これを支持体より剥離することにより、アルミナ多孔質自立膜が得られる。

[0073] 本発明の繊維状及び針状のアルミナゾルのpHは、2.5～4の酸性を示すことから、コーティング、フィルムなどに使用した際は、基板に腐食などの影響を与えることがある。その場合、pH調整試薬を添加し、アルミナゾルのpHを、中性又はアルカリ性に調整することにより、基板への影響を抑え、塗膜を作製することができる。

[0074] この場合、pH調整試薬として、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム又はアンモニア、及び、エチルアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、尿素などの有機アミン類などが使用可能である。無機水酸化物、炭酸塩などは、焼成後も、元素が残存してしまうことから、好ましくなく、好適には、アンモニア、有機アミン類である。

[0075] また、アルミナ多孔質膜が形成される過程で、アンモニア、有機アミンなどの塩基性物質が発生する場合は、この種の調整剤の添加は、特に必要としないので、この場合は、pH調整用添加物に特にとられるものではなく、それに規制されるものではない。

[0076] 次に、本発明のアルミナゾルの製造方法について説明する。本発明では、アルミニウムアルコキサイドを、酸水溶液中で加水分解してアルミナ水和物とし、生成したアルコールを留去した後、解膠すること、その際に、加水分解の反応条件、及び解膠の処理条件を、後記する特定条件とすること、により、平均短径が1～10nm、平均アスペクト比が30～5000、かつ平均長径が100～10000nmである、繊維状もしくは針状のアルミナ水和物粒子が分散している水性アルミナゾルを作製することができる。

[0077] アルミニウムアルコキサイドとしては、アルミニウムエトキシド、アルミニウムイソプロポキシド、アルミニウムn-ブトキシド、アルミニウムsec-ブトキシドなどのアルミニウムアルコキシド、環状アルミニウムオリゴマー、ジイソプロポキシ（エチルアセトアセタト）アルミニウム、トリス（

エチルアセトアセタト) アルミニウムなどのアルミニウムキレートなどが例示される。

[0078] これらの化合物のうち、適度な加水分解性を有し、副生成物の除去が容易であることなどから、炭素数2～5のアルコキシル基を有するものが特に好ましい。また、これらのアルコキサイドの性状は、液体でも、粉末ないし顆粒状でもよく、純度は、99%以上であることが好ましい。

[0079] 加水分解に使用する酸としては、塩酸、硝酸、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸などの一価の酸が好ましく、無機酸は、焼成後もアルミナ中に残存してしまうため、好ましくない。有機酸として、操作性、経済性の面で、酢酸が特に好ましい。酸の使用量は、アルミニウムアルコキサイドに対し、0.2～2.0モル倍であり、好ましくは0.3～1.8モル倍である。0.2モル未満の場合は、得られる粒子のアスペクト比が小さく、好ましくない。2.0モル以上の場合、経時安定性が低下し、更に経済性の面で好ましくない。

[0080] 加水分解の条件は、100℃以下で、0.1及至3時間が好ましい。100℃を超える場合は、突沸の恐れがあるため、好ましくない。加水分解の時間が0.1時間未満では、温度コントロールが困難であり、3時間を超えると、工程時間が長くなるため、好ましくない。

[0081] 加水分解するアルミニウムアルコキサイドの酸水溶液の固形分濃度は、2～15wt%が好ましく、好ましくは3～10wt%である。固形分濃度が2wt%以下の場合、得られる粒子のアスペクト比が小さくなり、好ましくなく、15wt%以上の場合、解膠中に反応液の攪拌性が低下するため、好ましくない。

[0082] 加水分解で生成したアルコールを留去後、解膠処理を行う。解膠処理は、100℃～200℃で、0.1～10時間加熱し、更に好ましくは110～180℃で、0.5～5時間処理する。加熱温度が100℃未満の場合は、反応に長時間必要とし、200℃を超えるときは、高圧の容器などを必要とし、経済的に不利であるため、好ましくない。加熱時間が0.1時間未満の

場合、粒子サイズが小さく、保存安定性が低く、10時間を超える場合は、工程時間が長くなるだけで、好ましくない。

[0083] 本発明では、これらの条件を満たすことにより、短径が1～10nm、長径が100～10000nmで、アスペクト比（長径／短径）が30～5000である、繊維状もしくは針状の形状を有するアルミナ水和物粒子又はアルミナ粒子が溶液中に分散したアルミナゾルであって、以下の特性；Na、K、SO₄の含量が0～1ppm、粒子集積時に配向性を有し、250～900℃の焼成処理で、紫外線励起による発光：有り、を有することを特徴とするアルミナゾルを製造し、提供することが可能となる。

発明の効果

[0084] 本発明により、次のような効果が奏される。

（1）本発明により、自立膜として利用可能な十分な強度を有し、可撓性があり、マイクロ孔ないしメソ孔を有し、クラックの発生がなく、かつ高い透明性を有することができるアルミナ多孔質自立膜を提供することができる。

（2）本発明のアルミナ多孔質自立膜は、可撓性があるので、加工し易く、フレキシブル性を要求されるアルミナ薄膜材料の前駆体及び高結晶性アルミナ多孔質自立膜として有用である。

（3）本発明のアルミナ多孔質自立膜は、高度に配向したベーマイト又は擬ベーマイトなどの繊維状もしくは針状のアルミナ粒子から構成されているので、本発明のアルミナ多孔質自立膜は、水溶性バインダーや界面活性剤を含有しなくても、高い可撓性、透明性、配向性などを有する。

（4）本発明は、アルミナ自立膜の前駆体として利用可能な、あるいは、優れた熱安定性、熱伝導性、電気絶縁性などを併せ持つ、光学材料、センサー素子、分離膜、光電気化学膜、イオン伝導膜、触媒担体などの材料として利用可能な新しいアルミナ多孔質自立膜を提供するものとして有用である。

（5）本発明により、高アスペクト比を有する、保存安定性の高い、繊維状もしくは針状のアルミナ粒子が溶液に分散した、高純度アルミナ多孔質自立膜を作製することを可能とするアルミナゾルを提供することができる。

(6) 短径が $1 \sim 10 \text{ nm}$ 、長径が $100 \sim 10000 \text{ nm}$ で、アスペクト比（長径／短径）が $30 \sim 5000$ であり、繊維状もしくは針状の形状を有するアルミナ水和物粒子又はアルミナ粒子が溶液中に分散し、 Na 、 K 、 SO_4 の含量が $0 \sim 1 \text{ ppm}$ で、粒子集積時に配向性を有し、 $250 \sim 900^\circ\text{C}$ の焼成処理で、紫外線励起による発光を有する、アルミナゾルを提供することができる。

(7) 本発明のアルミナゾルから、溶媒を除去して得られる乾燥アルミナゲルを、 $250 \sim 900^\circ\text{C}$ で焼成処理し、 365 nm の波長の光を照射すると、発光現象を示す高純度アルミナ多孔質自立膜を作製することができる。

(8) アルミナ多孔質自立膜、及び、コーティング処理などで得られる支持体付の膜などの前駆体、具体的には、例えば、優れた熱安定性、熱伝導性、電気絶縁性などを併せ持つ、光学材料、センサー素子、分離膜、光電気化学膜、イオン伝導膜、触媒担体などの原料として利用可能な新規アルミナゾルを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0085] [図1]実施例1で作製したアルミナ多孔質自立膜としての擬ベーマイト自立膜の透過型電子顕微鏡（TEM）画像を示す。

[図2]実施例1で作製したアルミナ多孔質自立膜としての擬ベーマイト自立膜のX線回折図を示す。

[図3]実施例3で作製したアルミナ多孔質自立膜の写真を示す。左から、 300°C 、 600°C 、 1000°C で各5時間焼成することにより作製した自立膜である。

[図4]アルミナ多孔質自立膜の細孔分布曲線（ d_p ：細孔直径、 V_p ：細孔容積）である。

[図5]本発明のアルミナ多孔質自立膜に、波長 365 nm の紫外線を照射した場合の発光の様子を示す。

[図6]実施例6で合成したアルミナゾルの透過型電子顕微鏡画像を示す。

[図7]実施例6で作製した乾燥アルミナゲルの細孔分布曲線を示す。

[図8]実施例6で作製した乾燥アルミナゲルのX回折図を示す。

[図9]実施例6で作製した乾燥アルミナゲルの波長365nmの紫外線で励起した場合の発光スペクトルを示す。

発明を実施するための形態

[0086] 次に、実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例によって何ら限定されるものではない。

[0087] 以下の実施例において、自立膜を構成する粒子の同定は、X線回折測定で行った。X線回折測定は、回折角 2θ が $10\sim 90^\circ$ で測定した。繊維状擬ベーマイト粒子の平均長径及び平均短径、及び、アスペクト比は、電子顕微鏡写真から測定した数値の平均値で示した。

[0088] 繊維状擬ベーマイト粒子などの特定結晶面の強度比は、X線回折装置を使用し、擬ベーマイト粒子の(020)結晶面と(120)結晶面の回折ピークの強度比として示した。自立膜の全光線透過率は、濁度計により測定した。

[0089] 自立膜の可撓性は、乾燥直後の膜を、JIS K5600-5-1にしたがって、円筒形マンドレル屈曲試験器により評価した。

[0090] 測定装置については、以下の装置を使用した。

- ・ X線回折装置 (Mac. Sci. MXP-18、管球：Cu、管電圧：40kV、管電流：250mA、ゴニオメーター：広角ゴニオメーター、サンプリング幅： 0.020° 、走査速度： $10^\circ/\text{min}$ 、発散スリット： 0.5° 、散乱スリット： 0.5° 、受光スリット： 0.30mm)
- ・ 透過型電子顕微鏡 (FEI-TECNAI-G20)
- ・ 濁度計 (日本電色工業 (株) 製、NDH5000)
- ・ 円筒形マンドレル屈曲試験器BD-2000 (コーテック (株) 製)

実施例 1

[0091] 500mlの四つ口フラスコに、イオン交換水300g取り、攪拌しながら、液温を 75°C に上昇させた。これに、アルミニウムイソプロポキシド34g (0.17mol)を滴下し、発生するイソプロピルアルコールを留出

させながら、液温を95℃まで上昇させた。反応液を、電磁攪拌式のオートクレーブに移し、これに、酢酸3.1g(0.051mol)加え、攪拌しながら、150℃で、6時間反応を行った。

[0092] 反応液を、40℃以下に冷却し、反応を終了した。反応液中の固形分濃度は、2.8質量%であった。得られたアルミナ粒子を、透過型電子顕微鏡(TEM)で観察した結果、平均短径が4nm、平均長径が3000nm、平均アスペクト比が750の繊維状アルミナ粒子であった。図1に、本実施例で作製した、アルミナ多孔質自立膜としてのベーマイト自立膜の透過型電子顕微鏡(TEM)画像を示す。

[0093] 得られた繊維状アルミナ粒子分散液(固形分:2.8質量%)92g、及びイオン交換水64gを、プラスチック製容器に入れ、20分間激しく振とうした。この分散液を、遠心機で脱気することにより、均一な分散液を得た。この分散液を、テフロン(登録商標)コートした容器(300mm×280mm×10mm)に流し込み、送風式オーブン内で、40℃、3時間乾燥した。これにより、縦300mm、横280mm、厚さ10μmの均一な自立膜を得た。この膜の全光線透過率は、69%であった。

[0094] このベーマイト自立膜のX線回折図を、図2に示す。結晶系は、ベーマイトであり、14.5°付近の(020)面ピーク及び28.5°付近の(120)面ピーク強度比は、(020)/(120)=2.5であった。この自立膜の可撓性を測定した結果、マンドレル径2~32mmでも、膜には、クラックは認められなかった。

実施例 2

[0095] 500mlの四つ口フラスコに、イオン交換水300g取り、攪拌しながら、液温を75℃に上昇させた。これに、アルミニウムイソプロポキシド64g(0.34mol)を滴下し、発生するイソプロピルアルコールを留出させながら、液温を98℃まで上昇させた。反応液を、電磁攪拌式のオートクレーブに移し、酢酸10.2g(0.17mol)加え、攪拌しながら、160℃で、3時間反応を行った。

- [0096] 反応液を、40℃以下に冷却し、反応を終了した。反応液中の固形分濃度は、4.8質量%であった。得られたアルミナ粒子を、透過型電子顕微鏡（TEM）で観察した結果、平均短径が2nm、平均長径が2000nm、平均アスペクト比が1000の繊維状アルミナ粒子であった。
- [0097] この繊維状アルミナ粒子分散液（固形分：5質量%）11g、及びイオン交換水9gを、プラスチック製容器に入れ、20分間激しく振とうした。この分散液を、遠心機で脱気することにより、均一な分散液を得た。この分散液を、テフロン（登録商標）コートした容器（80mm×80mm×10mm）に流し込み、送風式オーブン内で、40℃、3時間乾燥することにより、縦80mm、横80mm、厚さ50μmの均一な自立膜を得た。この自立膜の全光線透過率を測定した結果、91%であった。
- [0098] 結晶系は、ベーマイトであり、14.5°付近のピーク（020）面及び28.5°付近の（120）面ピーク強度比は、（020）／（120）＝1.5であった。この自立膜の可撓性を測定した結果、マンドレル径2～32mmでも、膜には、クラックは認められなかった。

実施例 3

- [0099] 実施例2と同様な操作で調製したベーマイト自立膜を、電気炉で、300℃、600℃、1000℃で、5時間焼成した。得られた自立膜は、粉化することなく、膜構造を維持しており、各温度処理後の結晶系は、ベーマイト（300℃）、 γ （600℃）、 θ （1000℃）であった。図3に、各温度で焼成して作製したアルミナ多孔質自立膜の写真を示す。左から、300℃、600℃、1000℃で、各々、5時間焼成して作製した自立膜である。図4に、アルミナ多孔質自立膜の細孔分布曲線を示す。図5に、本発明のアルミナ多孔質自立膜に、波長365nmの紫外線を照射した場合の発光の様子を示す。

実施例 4

- [0100] 実施例1で調製した繊維状アルミナゾル8g（pH3.5）を、アンモニア水でpH7に調整した。得られた分散液を、遠心機で脱気することにより

、均一な分散液を得た。この分散液を、テフロン（登録商標）コートした容器（80 mm×80 mm×10 mm）に流し込み、送風機式オーブン内で、40℃、3時間乾燥した。これにより、縦80 mm、横80 mm、厚さ20 μmの均一な自立膜を得ることができた。この膜の全光線透過率は、60%であった。

[0101] 得られた膜の結晶系は、ベーマイトであり、14.5°付近の(020)面ピーク及び28.5°付近のピーク(120)面ピーク強度比は、(020)/(120)=23であった。

実施例 5

[0102] 実施例1で調製した繊維状アルミナゾル15 gを、アンモニア水でpH10に調整した。得られた分散液を、遠心機で脱気することにより、均一な分散液を得た。この分散液を、テフロン（登録商標）コートした容器（80 mm×80 mm×10 mm）に流し込み、送風機式オーブン内で、40℃、3時間乾燥した。これにより、縦80 mm、横80 mm、厚さ30 μmの均一な自立膜を得ることができた。この膜の全光線透過率は、40%であった。

[0103] 得られた膜の結晶系は、ベーマイトであり、14.5°付近の(020)面ピーク及び28.5°付近のピーク(120)面ピーク強度比は、(020)/(120)=26であった。

[0104] 比較例 1

（アスペクト比が10未満の柱状ベーマイトからなる膜）

500 mlの四つ口フラスコに、イオン交換水300 g取り、攪拌しながら、液温を75℃に上昇させた。これに、アルミニウムイソプロポキシド64 g（0.34 mol）を滴下し、発生するイソプロピルアルコールを留出させながら、液温を98℃まで上昇させた。反応液を、電磁攪拌式のオートクレーブに移し、酢酸9.38 g（0.156 mol）加え、攪拌しながら、180℃で、5時間反応を行った。

[0105] 反応液を、40℃以下に冷却し、反応を終了した。反応液中の固形分濃度は、4.8質量%であった。得られたアルミナ粒子を、透過型電子顕微鏡（

TEM)で観察した結果、平均短径が10 nm、平均長径が50 nm、平均アスペクト比が5の柱状アルミナ粒子であった。

[0106] この柱状アルミナ粒子分散液（固形分：4.8質量%）12 g及びイオン交換水8 gを、プラスチック製容器に入れ、20分間激しく振とうした。この分散液を、遠心機で脱気することにより、均一な分散液を得た。この分散液を、テフロン（登録商標）コートした容器（80 mm×80 mm×10 mm）に流し込み、送風式オーブン内で、40℃、3時間乾燥した。しかし、得られた膜は、クラックが入るため、膜の大きさは、大きいもので5 mm×5 mm程度であり、十分利用できる大きさの自立膜を得ることができなかった。

[0107] 比較例 2

（水溶性バインダーPVA添加；ゾル中のアルミナ固形分：PVA＝1：1質量比）

比較例1と同様な条件で得られた柱状アルミナ粒子分散液（固形分：4.8質量%）12 g、及び10%ポリビニルアルコール（平均重合度900～1100、完全けん化型：和光純薬工業（株））水溶液5.7 gを、プラスチック製容器に入れ、20分間激しく振とうした。この分散液を、遠心機で脱気することにより、均一な分散液を得た。

[0108] この分散液を、テフロン（登録商標）コートした容器（80 mm×80 mm×10 mm）に流し込み、送風式オーブン内で、40℃、3時間乾燥した。しかし、得られた膜は、乾燥中にクラックが入り、十分利用できる大きさの自立膜を得ることができなかった。

[0109] 比較例 3

（無定形アルミナゾルを使用した場合）

市販の無定形アルミナゾル（日産化学工業品：AS-200）（固形分：10質量%）6 g、及びイオン交換水8 gを、プラスチック製容器に入れ、20分間激しく振とうした。この分散液を、遠心機で脱気することにより、均一な分散液を得た。この分散液を、テフロン（登録商標）コートした容器

(80 mm × 80 mm × 10 mm) に流し込み、送風式オーブン内で、40℃、3時間乾燥した。しかし、得られた膜は、クラックが入るため、十分利用できる大きさの自立膜を得ることができなかった。

実施例 6

- [0110] 500 ml の四つ口フラスコに、イオン交換水 300 g、酢酸 3.1 g (0.051 mol) を取り、攪拌しながら、液温を 75℃ に上昇させた。これに、アルミニウムイソプロポキシド 34 g (0.17 mol) を、0.6 時間かけて滴下し、発生するイソプロピルアルコールを留出させながら、液温を、95℃ まで上昇させた。反応液を、電磁攪拌式のオートクレーブに移し、攪拌しながら、150℃ で、6 時間反応を行った。
- [0111] 反応液を、40℃ 以下に冷却し、反応を終了した。反応液中の固形分濃度は、2.8 質量% であった。得られたアルミナゾルのアルミナ粒子を、透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察した結果、平均短径が 4 nm、平均長径が 2000 nm、平均アスペクト比が 500 の繊維状アルミナ粒子であった。図 6 に、本実施例で作製した、アルミナゾルの透過型電子顕微鏡画像を示す。
- [0112] 実施例 6 で作製したアルミナゾル 10 g を、テフロン (登録商標) コートした容器 (80 mm × 80 mm × 2 mm) に流し込んで膜を形成し、これを、送風式オーブン内で、40℃、3 時間乾燥し、形成された膜を剥離させることにより、80 mm × 80 mm × 厚さ 40 μm の擬ベーマイト自立膜を得た。擬ベーマイト自立膜の細孔分布曲線 (MP 法) 及び X 線回折図を、図 7 及び図 8 に示す。細孔分布曲線の d_{peak} は、0.8 nm 付近であった。
- [0113] また、上記自立膜の結晶系は、ベーマイトであり、14.5° 付近の (020) 面ピーク及び 28.5° 付近の (120) 面ピーク強度比は、(020) / (120) = 2.5 で、高い異方性を示した。また、この自立膜を、500℃ で 5 時間焼成し、365 nm の波長の光で励起した場合、390 nm ~ 700 nm 範囲の発光スペクトルを示した。そのスペクトルを、図 9 に示した。また、アルミナゾルの 2 ヶ月後の保存安定性を調べた結果、粘度変化は、ほとんど認められず、保存安定性は高いことが確認された。

実施例 7

- [0114] 500mlの四つ口フラスコに、イオン交換水300g、酢酸10.2g (0.17mol)を取り、攪拌しながら、液温を75℃に上昇させた。これに、アルミニウムイソプロポキシド64g (0.34mol)を、0.5時間かけて滴下し、発生するイソプロピルアルコールを留出させながら、液温を98℃まで上昇させた。反応液を、電磁攪拌式のオートクレーブに移し、攪拌しながら、160℃で、3時間反応を行った。
- [0115] 反応液を、40℃以下に冷却し、反応を終了した。反応液中の固形分濃度は、4.8質量%であった。得られたアルミナゾルのアルミナ粒子を、透過型電子顕微鏡(TEM)で観察した結果、平均短径が2nm、平均長径が2000nm、平均アスペクト比が1000の繊維状アルミナ粒子であった。
- [0116] 実施例7で調製したアルミナゾル10gを使用し、実施例6で作製した自立膜の場合と同様な操作で、アルミナ自立膜を作製した結果、80mm×80mm×厚さ70μmの自立膜を得た。擬ベーマイト自立膜の細孔分布を測定した結果(MP法)、d peakは、0.9nm付近であった。
- [0117] また、上記アルミナ自立膜の結晶系は、ベーマイトであり、14.5°付近の(020)面ピーク及び28.5°付近の(120)面ピーク強度比は、(020)/(120)=20で、高い異方性を示した。また、この自立膜を、500℃で5時間焼成し、365nmの波長の光で励起した場合、390nm~700nm範囲の発光スペクトルを示した。また、アルミナゾルの2ヶ月後の保存安定性を調べた結果、粘度変化は、ほとんど認められず、保存安定性は高いことが確認された。

実施例 8

- [0118] 500mlの四つ口フラスコに、イオン交換水300g、酢酸25.3g (0.421mol)を取り、攪拌しながら、液温を75℃に上昇させた。これに、アルミニウムイソプロポキシド115g (0.56mol)を0.8時間かけて滴下し、発生したイソプロピルアルコールを留出させながら、液温を95℃まで上昇させた。反応液を、電磁攪拌式のオートクレーブに移

し、攪拌しながら、 160°C で、5時間反応を行った。

[0119] 反応液を、 40°C 以下に冷却し、反応を終了した。反応液中の固形分濃度は、 10% であった。得られたアルミナゾルのアルミナ粒子を、透過型電子顕微鏡（TEM）で観察した結果、平均短径が 2 nm 、平均長径が 3000 nm 、平均アスペクト比が 1500 の繊維状アルミナ粒子であった。

[0120] 実施例8で調製したアルミナゾル 5 g を使用し、実施例6で作製した自立膜の場合と同様な操作で、アルミナ自立膜を作製した結果、 $80\text{ mm}\times 80\text{ mm}\times$ 厚さ $60\text{ }\mu\text{ m}$ の自立膜を得た。擬ベーマイト自立膜の細孔分布を測定した結果（MP法）、 d_{peak} は、 0.9 nm 付近であった。

[0121] また、上記アルミナ自立膜の結晶系は、ベーマイトであり、 14.5° 付近の（ 020 ）面ピーク及び 28.5° 付近の（ 120 ）面ピーク強度比は、（ 020 ）／（ 120 ）＝ 27 で、高い異方性を示した。また、この自立膜を、 500°C で5時間焼成し、 365 nm の波長の光で励起した場合、 $390\text{ nm}\sim 700\text{ nm}$ 範囲の発光スペクトルを示した。また、アルミナゾルの2ヶ月後の保存安定性を調べた結果、粘度変化は、ほとんど認められず、保存安定性は高いことが確認された。

[0122] 比較例4

（アスペクト比が 10 未満の柱状ベーマイト1）

500 ml の四つ口フラスコに、イオン交換水 300 g 、酢酸 4.08 g （ 0.068 mol ）を取り、攪拌しながら、液温を 75°C に上昇させた。これに、アルミニウムイソプロポキシド 64 g （ 0.34 mol ）を滴下し、発生するイソプロピルアルコールを留出させながら、液温を 98°C まで上昇させた。

[0123] 反応液を、電磁攪拌式のオートクレーブに移し、攪拌しながら、 180°C で、5時間反応を行った。反応液を、 40°C 以下に冷却し、反応を終了した。反応液中の固形分濃度は、 4.8% であった。得られたアルミナゾルのアルミナ粒子を、透過型電子顕微鏡（TEM）で観察した結果、平均短径が 10 nm 、平均長径が 100 nm 、平均アスペクト比が 10 の柱状アルミ

ナ粒子であった。

[0124] 比較例 4 で調製したアルミナゾル 10 g を使用し、実施例 6 で作製した自立膜の場合と同様な操作で、アルミナ自立膜を作製した。その結果、膜の乾燥途中でクラックが入り、10 mm × 10 mm 程度の膜しか得られず、成膜性は良くなかった。擬ベーマイト自立膜の細孔分布を測定した結果（BJH 法）、 d_{peak} は 2.1 nm 付近であった。

[0125] また、上記自立膜の結晶系は、ベーマイトであり、 14.5° 付近の（020）面ピーク及び 28.5° 付近の（120）面ピーク強度比は、 $(020)/(120) = 2.1$ で、低い異方性を示した。また、2 ヶ月後の保存安定性を調べた結果、粘度変化は、ほとんど認められず、保存安定性は高いことが確認された。

[0126] 比較例 5

（アスペクト比が 10 未満の柱状ベーマイト 2）

500 ml の四つ口フラスコに、イオン交換水 300 g、酢酸 2.34 g（0.039 mol）を取り、攪拌しながら、液温を 75°C に上昇させた。これに、アルミニウムイソプロポキシド 16 g（0.078 mol）を滴下し、発生するイソプロピルアルコールを留出させながら、液温を 98°C まで上昇させた。

[0127] 反応液を、電磁攪拌式のオートクレーブに移し、攪拌しながら、 150°C で、5 時間反応を行った。反応液を、 40°C 以下に冷却し、反応を終了した。反応液中の固形分濃度は、1.2 質量% であった。得られたアルミナゾルのアルミナ粒子を、透過型電子顕微鏡（TEM）で観察した結果、平均短径が 10 nm、平均長径が 50 nm、平均アスペクト比が 5 の柱状アルミナ粒子であった。

[0128] 比較例 5 で調製したアルミナゾル 20 g を使用し、実施例 6 で作製した自立膜の場合と同様な操作で、アルミナ自立膜を作製した。その結果、膜の乾燥途中でクラックが入り、数 mm × 数 mm 程度の膜しか得られず、成膜性は良くなかった。擬ベーマイト自立膜の細孔分布を測定した結果（BJH 法）

、 $d\ peak$ は、 $2.3\ nm$ 付近であった。

[0129] また、上記自立膜の結晶系は、ベーナイトであり、 14.5° 付近の (020) 面ピーク及び 28.5° 付近の (120) 面ピーク強度比は、 $(020) / (120) = 1.3$ で、低い異方性を示した。また、アルミナゾルの2ヶ月後の保存安定性を調べた結果、粘度変化は、ほとんど認められず、保存安定性は高いことが確認された。

[0130] 比較例 6

$500\ ml$ の四つ口フラスコに、イオン交換水 $300\ g$ 、酢酸 $15.3\ g$ ($0.255\ mol$) を取り、攪拌しながら、液温を $75^\circ C$ に上昇させた。これに、アルミニウムイソプロポキシド $64\ g$ ($0.34\ mol$) を 0.6 時間かけて滴下し、発生したイソプロピルアルコールを留出させながら、液温を $95^\circ C$ まで上昇させた。

[0131] 反応液を、電磁攪拌式のオートクレーブに移し、攪拌しながら、 $100^\circ C$ で、1時間反応を行った。反応液を、 $40^\circ C$ 以下に冷却し、反応を終了した。反応液中の固形分濃度は、 4.8 質量%であった。得られたアルミナゾルのアルミナ粒子を、透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察した結果、平均短径が $0.8\ nm$ 、平均長径が $100\ nm$ 、平均アスペクト比が 125 の繊維状アルミナ粒子であった。

[0132] 比較例 6 で調製したアルミナゾル $10\ g$ を使用し、実施例 6 で作製した自立膜の場合と同様な操作で、アルミナ自立膜を作製した。その結果、膜の乾燥途中でクラックが入り、 $10\ mm \times 10\ mm$ 程度の膜しか得られず、成膜性は良くなかった。擬ベーナイト自立膜の細孔分布を測定した結果 (BJH 法)、 $d\ peak$ は、 $0.8\ nm$ 付近であった。

[0133] また、上記自立膜の結晶系は、ベーナイトであり、 14.5° 付近の (020) 面ピーク及び 28.5° 付近の (120) 面ピーク強度比は、 $(020) / (120) = 1.2$ で、異方性を示した。しかし、アルミナゾルの保存安定性を調べた結果、1週間後、ゲル化し、保存安定性は低いことが確認された。実施例及び比較例で試作したアルミナゾルの評価結果を表 1 に示す。

[0134] [表1]

	固形分濃度 w t %	酢酸／A l	平均短径 n m	平均長径 n m	アスペクト比	成膜性	細孔 d _{peak}	保存安定性
実施例 1	2. 8	0. 3	4	2 0 0 0	5 0 0	○	0. 8	○
実施例 2	4. 8	0. 5	2	2 0 0 0	1 0 0 0	○	0. 9	○
実施例 3	1 0	0. 7 5	2	3 0 0 0	1 5 0 0	○	0. 9	○
比較例 1	4. 8	0. 2	1 0	1 0 0	1 0	×	2. 1	○
比較例 2	1. 2	0. 5	1 0	5 0	5	×	2. 3	○
比較例 3	4. 8	0. 7 5	0. 8	1 0 0	1 2 5	×	0. 8	×

産業上の利用可能性

[0135] 以上詳述したように、本発明は、アルミナ多孔質自立膜及びその製造方法に係るものであり、本発明により、可撓性及び透明性を有し、加工し易く、フレキシブル性を要求されるアルミナ薄膜材料又はその前駆体として有用であるアルミナ多孔質自立膜を提供することができる。本発明のアルミナ多孔質自立膜は、高度に配向したペーマイト又は擬ペーマイトなどのアルミナ結晶などから構成されているので、本発明のアルミナ多孔質自立膜は、水溶性バインダーや界面活性剤を含有しなくても、高い可撓性、透明性、結晶配向性を有する。本発明は、アルミナ自立膜の前駆体として利用可能な、あるいは、優れた熱安定性、熱伝導性、電気絶縁性などを併せ持つ、光学材料、センサー素子、分離膜、光電気化学膜、イオン伝導膜、触媒担体などの材料として利用可能な新しいアルミナ多孔質自立膜を提供するものとして有用である。

[0136] また、本発明は、アルミナゾル及びその製造方法に係るものであり、本発明により、高アスペクト比を有する、保存安定性の高い、繊維状もしくは針状のアルミナ粒子が溶液に分散した、アルミナゾルを提供することができる。本発明のアルミナゾルから、溶媒を除去して得られる乾燥アルミナゲルを、250～900℃で焼成処理し、365nmの波長の光を照射すると、発

光現象を示すアルミナ多孔質自立膜を作製することができる。

請求の範囲

- [請求項1] アスペクト比（長径／短径）が30～5000である繊維状もしくは針状の形状を有するアルミナ水和物粒子又はアルミナ粒子の集積からなるアルミナ多孔質自立膜であって、
- 以下の特性；配向性：有り、細孔分布：細孔を有し、液体窒素温度で測定した窒素吸着等温線をMP法ないしBJH法により解析して得られた細孔分布曲線において、ピークトップを示す細孔直径 $d_{p\text{max}}$
 $d_{p\text{max}}=0.5\sim20\text{nm}$ 、透光度：全光線透過率 $>20\%$ （膜厚 $0.1\sim100\mu\text{m}$ ）、耐熱性： $\sim1000^\circ\text{C}$ 焼成で膜構造を維持する、を有することを特徴とするアルミナ多孔質自立膜。
- [請求項2] アルミナ水和物粒子が、無定形、ベーマイト、又は擬ベーマイトから選ばれる少なくとも1種である、請求項1に記載のアルミナ多孔質自立膜。
- [請求項3] アルミナ粒子の結晶系が、 γ 、 θ 、又は α から選ばれる少なくとも1種である、請求項1に記載のアルミナ多孔質自立膜。
- [請求項4] アルミナ多孔質自立膜の厚さが、0超 $\sim1000\mu\text{m}$ である、請求項1に記載のアルミナ多孔質自立膜。
- [請求項5] アルミナ水和物粒子又はアルミナ粒子の短径が、 $1\sim10\text{nm}$ で、長径が、 $100\sim10000\text{nm}$ である、請求項1に記載のアルミナ多孔質自立膜。
- [請求項6] アルミナ水和物粒子又はアルミナ粒子のアスペクト比が、 $100\sim3000$ である、請求項1に記載のアルミナ多孔質自立膜。
- [請求項7] アルミナ水和物粒子又はアルミナ粒子の長径が、 $700\sim7000\text{nm}$ である、請求項1に記載のアルミナ多孔質自立膜。
- [請求項8] ベーマイト、又は擬ベーマイトから選ばれる少なくとも1種のアルミナ水和物粒子が集積したアルミナ多孔質自立膜であって、X線回折において、結晶子面（020）と結晶子面（120）の回折強度比 $d(020)/d(120)$ が5以上であることを特徴とする結晶配向

性を有する、請求項 1 に記載のアルミナ多孔質自立膜。

[請求項9] 無定形、ベーマイト、又は擬ベーマイトから選ばれる少なくとも 1 種のアルミナ水和物粒子が集積したアルミナ多孔質自立膜であって、支持体から剥離直後の状態で、 $100\mu\text{m}$ 以下の膜厚において、JIS K5600-5-1にもとづいた耐屈曲性試験を行った場合、円筒形マンドレルの直径が 2mm 以上でクラックの発生がない、請求項 1 に記載のアルミナ多孔質自立膜。

[請求項10] 無定形、ベーマイト、擬ベーマイト、 γ -アルミナ、又は θ -アルミナから選ばれる少なくとも 1 種のアルミナ多孔質自立膜であって、紫外線照射により発光する、請求項 1 に記載のアルミナ多孔質自立膜。

[請求項11] 波長 365nm の紫外線を照射した場合、波長 $400\text{nm}\sim 700\text{nm}$ の範囲で発光する、請求項 10 に記載のアルミナ多孔質自立膜。

[請求項12] 主として θ -アルミナからなるアルミナ多孔質自立膜であって、 $\sim 1000^\circ\text{C}$ 焼成でも膜構造を維持している、請求項 1 に記載のアルミナ多孔質自立膜。

[請求項13] 請求項 1 から 7 のいずれかに記載のアルミナ多孔質自立膜を製造する方法であって、短径が $2\sim 5\text{nm}$ 、長径が $100\sim 10000\text{nm}$ であり、かつアスペクト比が $30\sim 5000$ である繊維状もしくは針状のアルミナ水和物粒子が分散している水性アルミナゾルを支持体に塗布し、乾燥後、支持体を除去すること、あるいは、支持体を除去し、加熱、焼成することを特徴とするアルミナ多孔質自立膜の製造方法。

[請求項14] アルミナ水和物粒子が、ベーマイト、又は擬ベーマイトから選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 13 に記載のアルミナ多孔質自立膜の製造方法。

[請求項15] アルミナゾルが、アルミニウムアルコキシドを加水分解、解膠することにより得られたものである、請求項 13 に記載のアルミナ多孔質

自立膜の製造方法。

- [請求項16] アルミニウムアルコキシドの加水分解で得られるアルミナゾルであって、短径が $1 \sim 10 \text{ nm}$ 、長径が $100 \sim 10000 \text{ nm}$ で、アスペクト比（長径／短径）が $30 \sim 5000$ であり、繊維状もしくは針状の形状を有するアルミナ水和物粒子又はアルミナ粒子が溶液中に分散したものであり、以下の特性；Na、K、 SO_4 の含量： $0 \sim 1 \text{ ppm}$ 、粒子集積時の配向性：有り、 $250 \sim 900^\circ\text{C}$ の焼成処理後の紫外線励起による発光：有り、を有することを特徴とするアルミナゾル。
- [請求項17] 前記アルミナゾルにおいて、アルミナ粒子の短径が、 $1 \sim 10 \text{ nm}$ の長さで、長径が、 $100 \sim 10000 \text{ nm}$ の長さである、請求項16に記載のアルミナゾル。
- [請求項18] 前記アルミナゾル中のアルミナ粒子のアスペクト比が、 $100 \sim 3000$ である、請求項16に記載のアルミナゾル。
- [請求項19] 前記アルミナゾル中のアルミナ粒子の短径が、 $2 \sim 5 \text{ nm}$ の長さで、長径が、 $500 \sim 7000 \text{ nm}$ の長さである、請求項16に記載のアルミナゾル。
- [請求項20] 前記アルミナゾルから、溶媒を除去して得られる乾燥アルミナゲル中のアルミナ粒子が、ベーマイト又は擬ベーマイトである、請求項16に記載のアルミナゾル。
- [請求項21] 前記アルミナゾル溶液中のNa、K、Cl、 SO_4 の濃度が、 1 ppm 以下である、請求項16に記載のアルミナゾル。
- [請求項22] 前記アルミナゾルから、溶媒を除去して得られる乾燥アルミナゲルを、 150°C で焼成処理したときのアルミナゲルが、 $0.4 \text{ nm} \sim 20 \text{ nm}$ の間に、細孔分布極大を示す、請求項16に記載のアルミナゾル。
- [請求項23] 前記アルミナゾルから、溶媒を除去して得られる乾燥アルミナゲルを、 $250^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ で焼成処理し、 365 nm の波長の光を照射

すると、発光現象を示す、請求項 16 に記載のアルミナゾル。

[請求項24] 前記アルミナゾルから、溶媒を除去して得られる乾燥アルミナゲルを、 250°C ～ 900°C で焼成処理し、 365 nm の波長の光を照射すると、波長 390 nm ～ 700 nm の範囲で発光する、請求項 16 に記載のアルミナゾル。

[請求項25] 前記アルミナゾルの粘度が、室温で、2ヶ月間の放置後においても、経時変化を起さないものである、請求項 16 に記載のアルミナゾル。

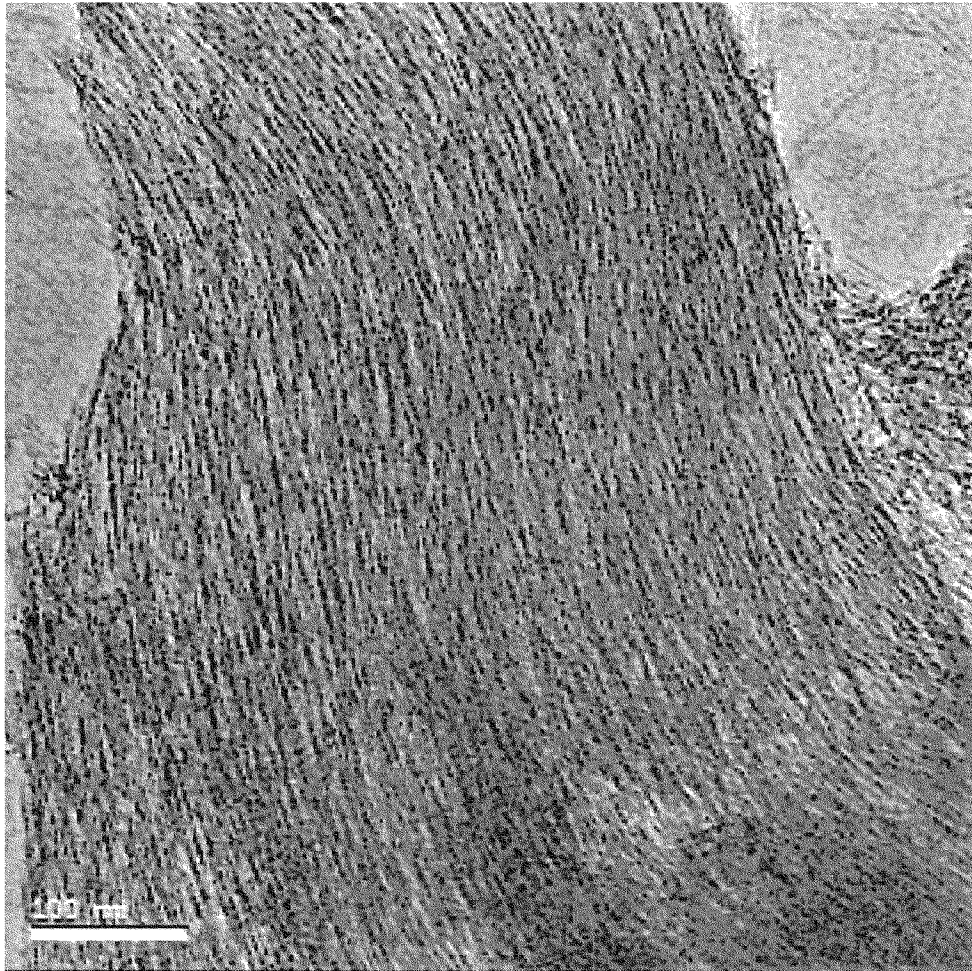
[請求項26] アルミニウムアルコキサイドを、酸水溶液中で加水分解してアルミナ水和物とし、生成したアルコールを留去した後、解膠することにより、ゾル中のアルミナ粒子の形状が、繊維状もしくは針状で、アスペクト比が $30\sim5000$ のアルミナ粒子が分散した溶液からなり、アルミナゾル溶液中の Na 、 K 、 SO_4 濃度が $0\sim1\text{ ppm}$ の範囲であるアルミナゾルを製造する方法であって、

酸の使用量が、アルミニウムアルコキサイドに対し、 $0.2\sim2.0$ モル倍であり、加水分解反応を、固形分濃度 $2\sim15\text{ wt}\%$ で、 100°C を超えない温度で、 $0.1\sim3$ 時間行い、解膠処理を $100\sim200^{\circ}\text{C}$ で、 $0.1\sim10$ 時間の加熱で行うことを特徴とするアルミナゾルの製造方法。

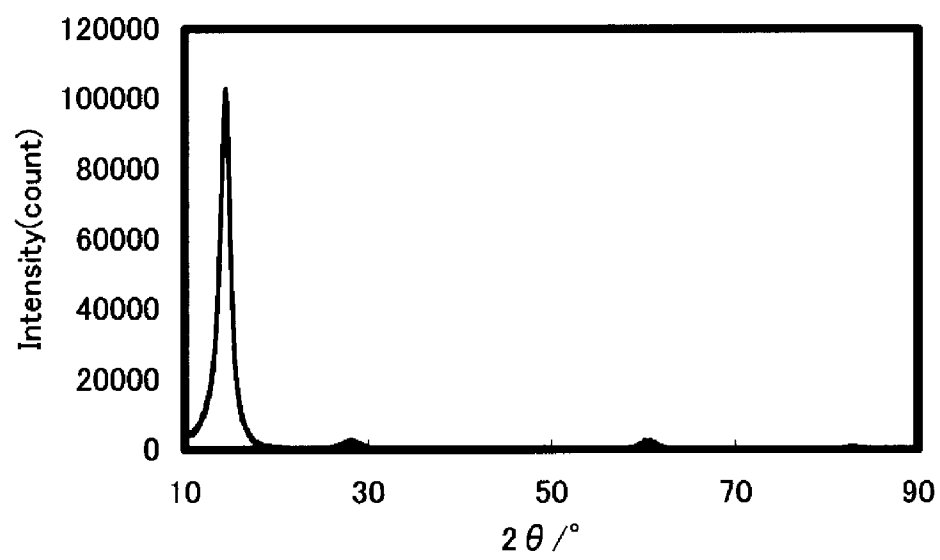
[請求項27] 酸が、酢酸である、請求項 26 に記載のアルミナゾルの製造方法。

[請求項28] 前記アルミナゾル中のアルミナを、加水分解終了時に、 $2\sim15\text{ wt}\%$ となるようにする、請求項 26 に記載のアルミナゾルの製造方法。

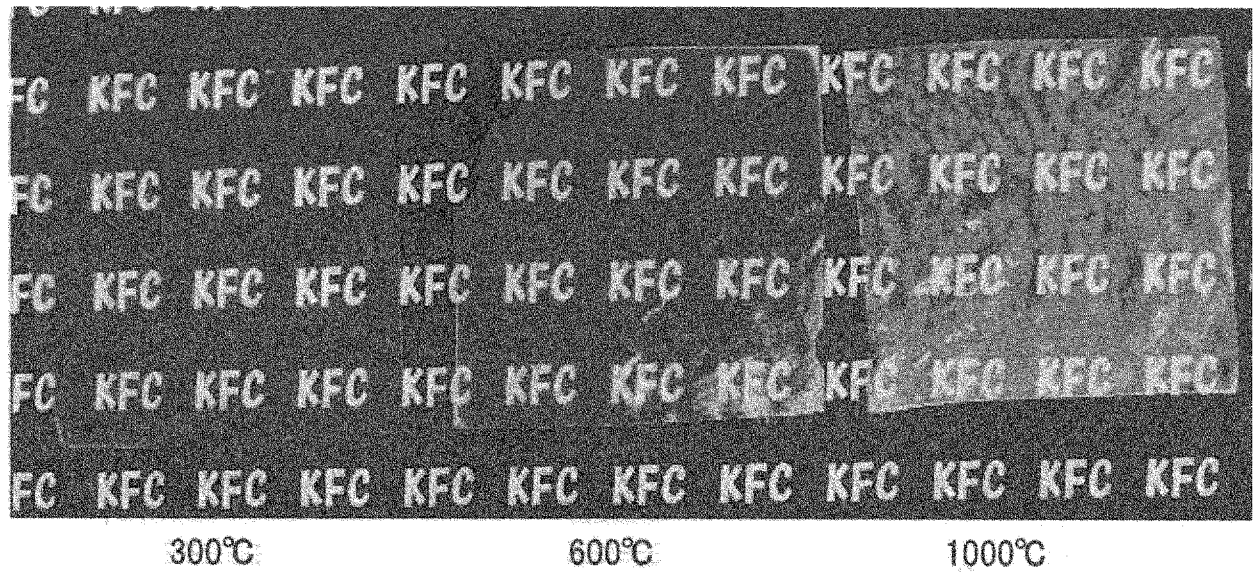
[図1]



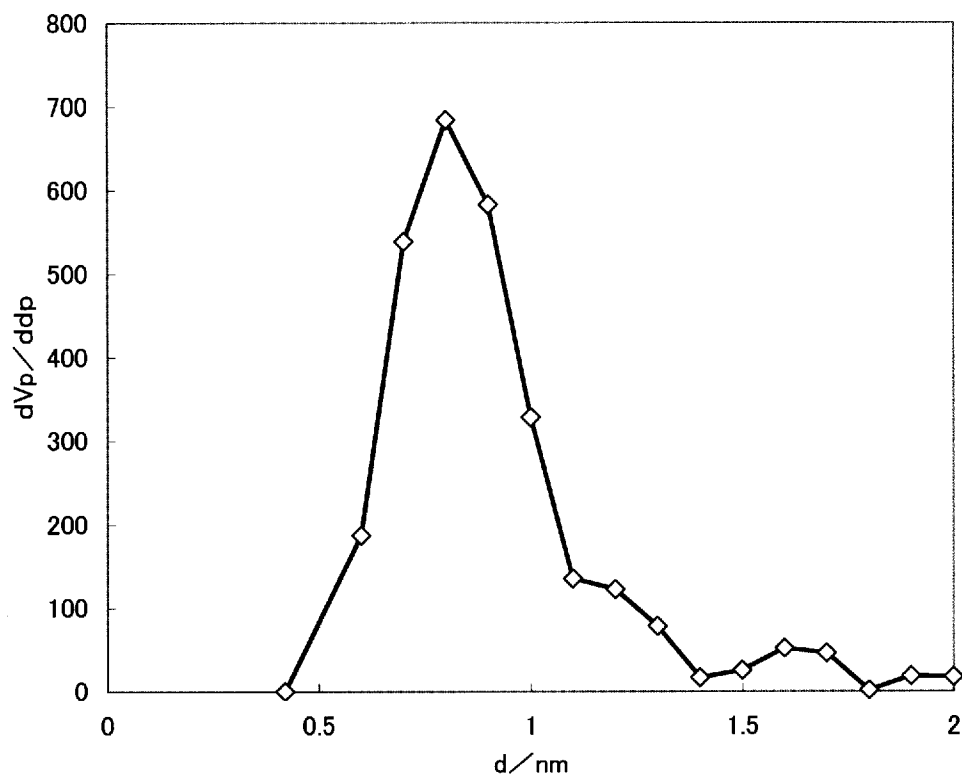
[図2]



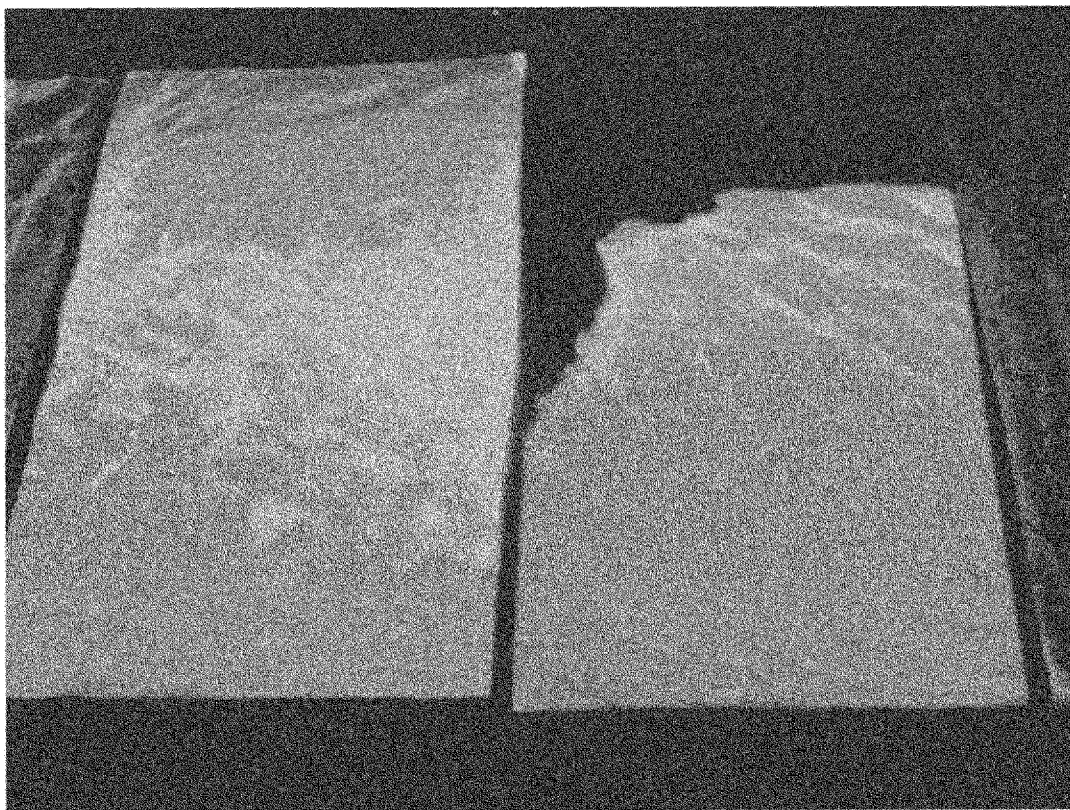
[図3]



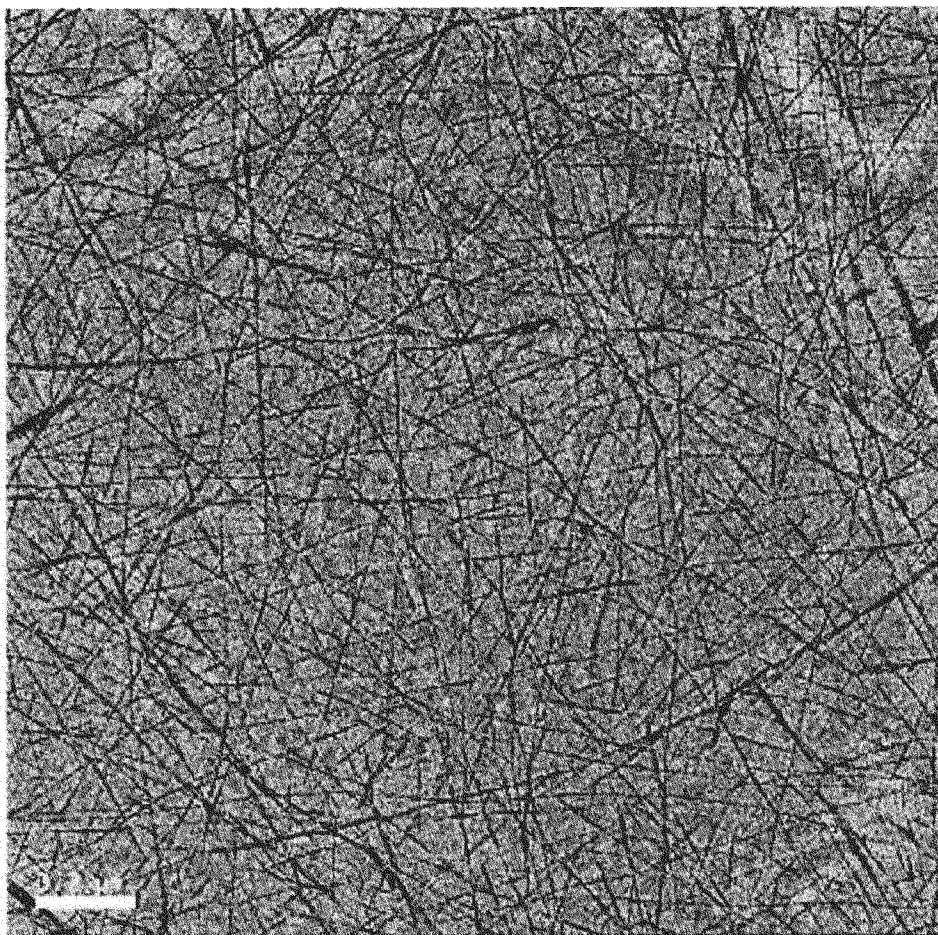
[図4]



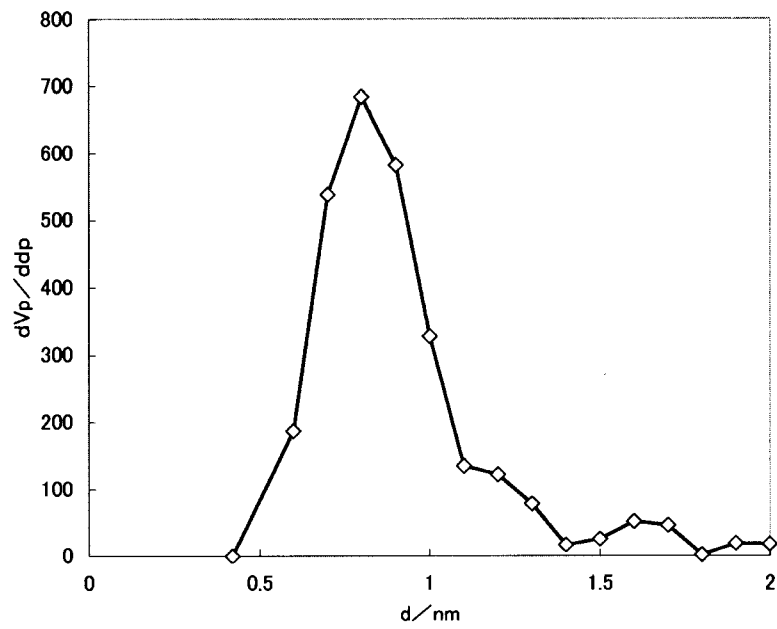
[図5]



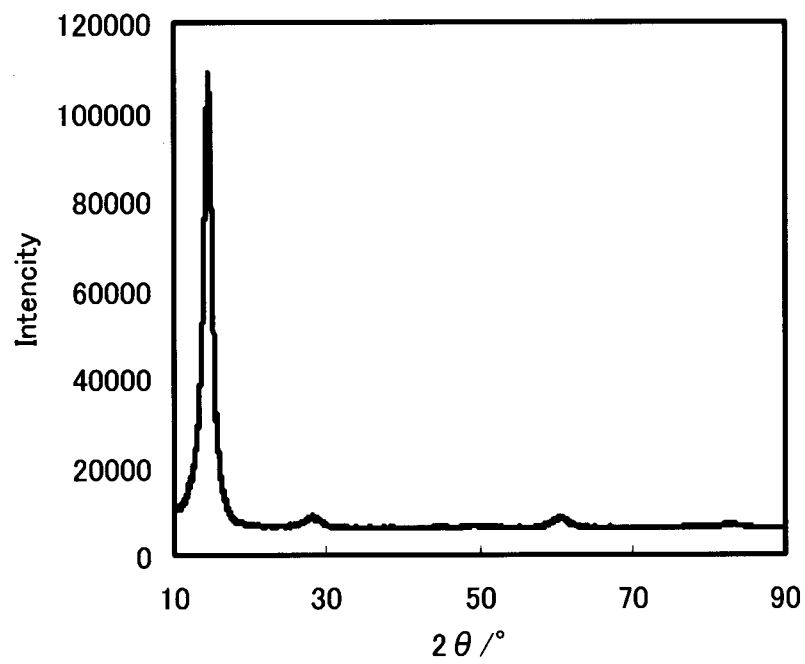
[図6]



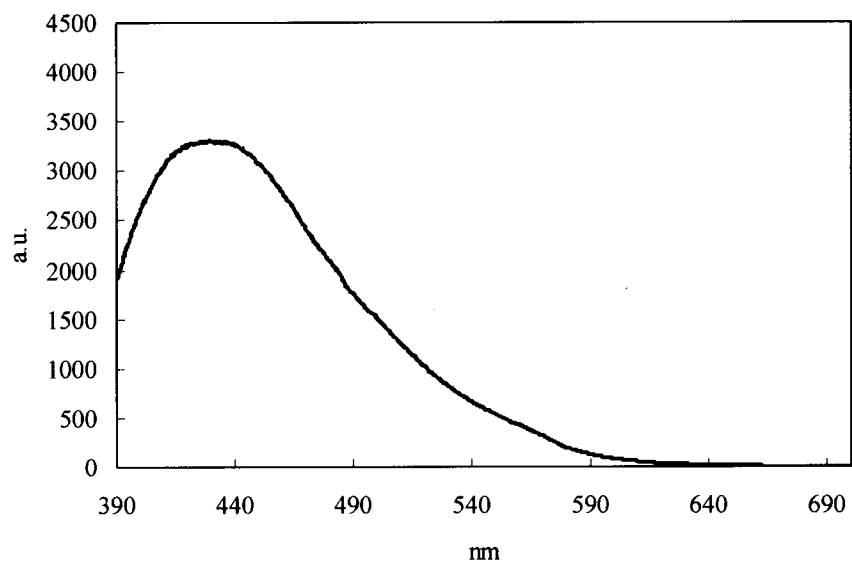
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/005761

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01F7/36(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01F7/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2010

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	F. SUZUKI et al., Gas permeability of a porous alumina membrane prepared by the sol-gel process, Journal of Non-Crystalline Solids, 1987, Vol.94, p.160-162	1-28
A	B. E. YOLDAS, Alumina gels that form porous transparent Al ₂ O ₃ , Journal of Materials Science, 1975, Vol.10, p.1856-1860	1-28
A	JP 61-016809 A (Research Development Corp. of Japan), 24 January 1986 (24.01.1986), entire text (Family: none)	1-28

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 January, 2010 (14.01.10)Date of mailing of the international search report
26 January, 2010 (26.01.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/005761

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 62-056321 A (Takefu Fuain Kemikaru Kabushiki Kaisha), 12 March 1987 (12.03.1987), entire text (Family: none)	1-28
A	JP 3-275510 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 06 December 1991 (06.12.1991), entire text (Family: none)	1-28
A	JP 7-010535 A (Takefu Fain Kemikaru Kabushiki Kaisha), 13 January 1995 (13.01.1995), entire text (Family: none)	1-28

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C01F7/36(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C01F7/36

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	F. SUZUKI et al., Gas permeability of a porous alumina membrane prepared by the sol-gel process, Journal of Non-Crystalline Solids, 1987, Vol.94, p.160-162	1-28
A	B. E. YOLDAS, Alumina gels that form porous transparent Al ₂ O ₃ , Journal of Materials Science, 1975, Vol.10, p.1856-1860	1-28
A	JP 61-016809 A (新技術開発事業団) 1986.01.24, 全文 (ファミリーなし)	1-28

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 4 . 0 1 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 6 . 0 1 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鮎沢 輝万

4 G

3 5 5 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 62-056321 A (武生ファインケミカル株式会社) 1987.03.12, 全文 (ファミリーなし)	1-28
A	JP 3-275510 A (旭硝子株式会社) 1991.12.06, 全文 (ファミリーなし)	1-28
A	JP 7-010535 A (武生ファインケミカル株式会社) 1995.01.13, 全文 (ファミリーなし)	1-28