

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02010/026975

発行日 平成24年2月2日 (2012.2.2)

(43) 国際公開日 平成22年3月11日 (2010.3.11)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C O 1 B 33/26 (2006.01)</b>	C O 1 B 33/26	4 D O 5 2
<b>B O 1 J 20/16 (2006.01)</b>	B O 1 J 20/16	4 G O 6 6
<b>B O 1 J 20/30 (2006.01)</b>	B O 1 J 20/30	4 G O 7 3
<b>B O 1 D 53/28 (2006.01)</b>	B O 1 D 53/28	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 15 頁)

出願番号 特願2010-527787 (P2010-527787)	(71) 出願人 301021533 独立行政法人産業技術総合研究所 東京都千代田区霞が関1-3-1
(21) 国際出願番号 PCT/JP2009/065294	(72) 発明者 鈴木 正哉 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内
(22) 国際出願日 平成21年9月2日 (2009.9.2)	(72) 発明者 月村 勝宏 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内
(11) 特許番号 特許第4714931号 (P4714931)	(72) 発明者 犬飼 恵一 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞2266番地の98独立行政法人産業技術総合研究所中部センター内
(45) 特許公報発行日 平成23年7月6日 (2011.7.6)	
(31) 優先権主張番号 特願2008-224574 (P2008-224574)	
(32) 優先日 平成20年9月2日 (2008.9.2)	
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	

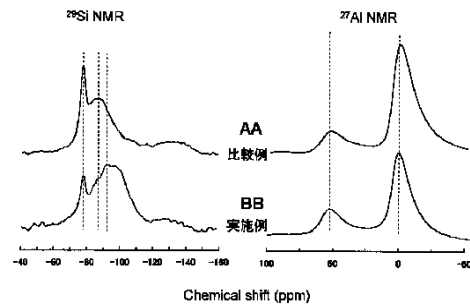
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非晶質アルミニウムケイ酸塩の製造方法、及びその方法により得られた非晶質アルミニウムケイ酸塩、並びにそれを用いた吸着剤

(57) 【要約】

本発明は、原料に低コストな試薬を用い、湿度5~60wt%の領域において20wt%以上の優れた吸着性能を有する吸着剤を提供することを目的とするものであって、Al源に硫酸アルミニウムを用い、混合溶液におけるSi/Alモル比が0.70~1.0となるように、それぞれの水溶液を混合し、これを酸又はアルカリにてpH6~9に調製した後、90~110にて加熱し、次いで脱塩処理を行なうことにより、非晶質アルミニウムケイ酸塩を合成する。得られた非晶質アルミニウムケイ酸塩は、相対湿度60%において20wt%以上の優れた水蒸気吸着性能を有しており、デシカント空調用吸着剤を始めとした吸着剤として用いることができる。

【図4】



AA Comparative example  
BB Application example

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

水ガラスと硫酸アルミニウム水溶液を Si / Al モル比が 0.70 ~ 1.0 となるように混合し、これに酸又はアルカリを添加して pH 6 ~ 9 に調製した後、110 以下で加熱し、次いで脱塩処理することを特徴とする非晶質アルミニウムケイ酸塩の製造方法。

**【請求項 2】**

請求項 1 に記載の方法により製造された非晶質アルミニウムケイ酸塩であって、<sup>29</sup>Si 固体 NMR スペクトルにおいて、-78 ppm、-87 ppm、及び -92 ppm 付近にピークを有することを特徴とする非晶質アルミニウムケイ酸塩。

**【請求項 3】**

請求項 1 に記載の方法により製造された非晶質アルミニウムケイ酸塩であって、細孔径分布曲線において 2 ~ 4 nm と 30 ~ 80 nm の二つの領域にピークを有することを特徴とする非晶質アルミニウムケイ酸塩。

**【請求項 4】**

請求項 2 又は 3 に記載の非晶質アルミニウムケイ酸塩を有効成分とする吸着剤。

**【請求項 5】**

請求項 2 又は 3 に記載の非晶質アルミニウムケイ酸塩を有効成分とするデシカント空調用吸着剤。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、次世代の産業を支える重要な基盤技術として、実用化が強く期待されているナノテクノロジーの技術分野において、その特異な形状に起因する微細構造により、高比表面積、高細孔容積、イオン交換能、及び吸着能等に優れた物理化学的な特性を示し、革新的な機能性材料としての応用が期待されている物質に関するものであり、特に、中湿度領域において優れた水蒸気吸放湿特性を有する非晶質アルミニウムケイ酸塩の製造方法、及びその方法により得られた非晶質アルミニウムケイ酸塩、並びにそれを用いた吸着剤に関するものである。

**【背景技術】****【0002】**

ナノサイズのチューブ状アルミニウムケイ酸塩は、例えば、天然において、イモゴライトとして産出するが、このイモゴライトは、土壤中に存在し、主に火山灰由来の土壤に産する。また、天然のイモゴライトは、類縁鉱物であるアロフェンと並んで、土壤における養分や水分の移動及び植物への供給、更に、有害な汚染物質の集積や残留等に対して影響を与えるものである。このチューブ状アルミニウムケイ酸塩は、主な構成元素をケイ素 (Si)、アルミニウム (Al)、酸素 (O) 及び水素 (H) とし、多数の Si-O-Al 結合で組み立てられた水和珪酸アルミニウムであって、外径が 2.2 ~ 2.8 nm、内径が 0.5 ~ 1.2 nm、長さが 10 nm ~ 数 μm のチューブ状の形態を有し、天然には、火山灰及び軽石等の降下火山噴出物を母材とする土壤に分布している粘土成分である。

**【0003】**

プロトイモゴライトは、イモゴライトの前駆体物質であり、水溶液中に分散したこの前駆体を 100 程度で加熱することによりイモゴライトとなる。それゆえイモゴライト形成過程途中の加熱前の前駆体物質をプロトイモゴライトと呼ぶ。プロトイモゴライトは、イモゴライトの構造に由来する性質を有しているため、<sup>29</sup>Si 固体 NMR では、イモゴライトと同じ -78 ppm にピークを示し、ケイ素は OH-Si-(OAl)<sub>3</sub> の配位を有している。そのため水蒸気吸着特性においてもイモゴライトとプロトイモゴライトとは相対湿度 20% 以下における吸着挙動がほぼ同じであり、プロトイモゴライトは結晶性のイモゴライトのように比較的長いチューブ状の形態にまでは成長していないが、イモゴライトの構造をそれなりに有していると考えられている。それゆえプロトイモゴライトにおいても、低湿度領域においてはイモゴライトと同様な吸着剤の性質を有している。イモゴライトお

10

20

30

40

50

よびプロトイモゴライトともに、合成時の Si / Al モル比は 0.35 ~ 0.55 である。

【0004】

さらに合成時の Si / Al 比を 0.7 ~ 1.0 にし、脱塩処理後 150 で 2 日加熱を  
 すると、非晶質物質と低結晶性粘土との複合体が形成される。この複合体は、非晶質含水  
 アルミニウムケイ酸塩と粘土の複合体からなることから、HAS (Hydroxyl-Aluminum Silic  
 ate) と粘土 (Clay) からちなんで以下ハスクレイとして示す。また合成時の Si / Al  
 モル比を 0.7 ~ 1.0 にし、脱塩処理後 100 で 2 日加熱をすると、この物質につい  
 ても水蒸気および二酸化炭素の吸着性能に非常に優れている。この物質については 100  
 で 30 日以上加熱すると非晶質含水アルミニウムケイ酸塩と粘土の複合体となることか  
 ら、ハスクレイ前駆体とする (特許文献 1、2 参照)。

10

【0005】

このような、ナノサイズのチューブ状アルミニウムケイ酸塩であるイモゴライトおよび  
 その前駆体であるプロトイモゴライト、さらにはハスクレイおよびハスクレイ前駆体の特  
 異な形状及び物性は、工業的にも有用であると考えられる。すなわち、イモゴライトおよ  
 びその前駆体であるプロトイモゴライト、さらにはハスクレイおよびハスクレイ前駆体は  
 、その特異な微細構造に基づいて、各種物質を吸着することができる特性を有することか  
 ら、例えば、有害汚染物質吸着剤、脱臭剤、さらには二酸化炭素やメタンなどのガス貯蔵  
 剤等としての利用可能性については、従来から言及されている。また、優れた水蒸気吸着  
 性能を有することから、ヒートポンプ熱交換材、結露防止剤、自律的調湿材料などの応用  
 として期待されている。

20

【0006】

特に、デシカント空調では外気から導入される空気中の湿分を取り除くことが目的であ  
 るため、夏場の高湿度の空気からでも効率的に湿分を取り除けることが必要とされており  
 、そのためデシカント空調において求められる吸着剤は、一般的に相対湿度が 5 % 程度か  
 ら 60 % における吸着量が多いことであるとされている。

そのような中で、チューブ状アルミニウムケイ酸塩およびハスクレイの上記特性を失わ  
 ずに、工業的に安価で大量に合成することが求められており、イモゴライト、非晶質イモ  
 ゴライトおよびプロトイモゴライト、さらにはハスクレイおよびハスクレイ前駆体の特異  
 な細孔を利用した吸着剤の開発が行なわれてきた。

30

【0007】

しかしながら、従来の製造方法によれば、イモゴライトおよび非晶質イモゴライトを大  
 量に製造するには、イモゴライトが Si 同士の重合を含まないことからモノケイ酸塩水溶  
 液を出発物質として用いる必要性があった。またアルミニウム源についても、アルミニウ  
 ムの 13 量体からなるケギンポリマーがイモゴライトの生成を阻害するため硫酸アルミニ  
 ウムを出発物質として用いることはなかった (特許文献 3、4、5 参照)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献 1】特願 2007 - 336403 号公報

40

【特許文献 2】特開 2008 - 103658 号公報

【特許文献 3】特開 2001 - 064010 号公報

【特許文献 4】特開 2004 - 059330 号公報

【特許文献 5】特開 2008 - 179533 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、以上のような事情に鑑みてなされたものであって、従来よりも低コストでの  
 合成が可能であり、かつ中湿度領域において優れた水蒸気吸着性能及び優れた二酸化炭素  
 吸着性能を有する非晶質アルミニウムケイ酸塩の製造方法、及び優れた吸着特性を有する

50

吸着剤、特にデシカント空調用吸着剤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】

【0010】

本発明者らは、上記目的を達成すべく検討を重ねた結果、従来のイモゴライトあるいは非晶質イモゴライト、さらにはハスクレイおよびハスクレイ前駆体の高濃度合成時においては、合成できないとされていた水ガラスと硫酸アルミニウムから高性能な水蒸気吸着剤を開発することに成功し、本発明を完成するに至った。

【0011】

すなわち、上記課題を解決するための本発明は、以下のとおりである。

[1] 水ガラスと硫酸アルミニウム水溶液を Si / Al モル比が 0.70 ~ 1.0 となるように混合し、これに酸又はアルカリを添加して pH 6 ~ 9 に調製した後、110 以下で加熱し、次いで脱塩処理することを特徴とする非晶質アルミニウムケイ酸塩の製造方法

10

[2] 前記 [1] の方法により製造された非晶質アルミニウムケイ酸塩であって、<sup>29</sup>Si 固体 NMR スペクトルにおいて、-78 ppm、-87 ppm、及び -92 ppm 付近にピークを有することを特徴とする非晶質アルミニウムケイ酸塩。

[3] 前記 [1] の方法により製造された非晶質アルミニウムケイ酸塩であって、細孔径分布曲線において 2 ~ 4 nm と 30 ~ 80 nm の二つの領域にピークを有することを特徴とする非晶質アルミニウムケイ酸塩。

[4] 前記 [2] あるいは [3] の非晶質アルミニウムケイ酸塩を有効成分とする吸着剤

20

[5] 前記 [2] あるいは [3] の非晶質アルミニウムケイ酸塩を有効成分とするデシカント空調用吸着剤。

【発明の効果】

【0012】

本発明においては、水ガラスと硫酸アルミニウムを試薬として用いることにより、中湿度領域において優れた吸着挙動を有する非晶質アルミニウムケイ酸塩を安価に提供することができるとともに、試薬に水ガラスを用いることにより、従来の製造方法に比べて高濃度での、非晶質アルミニウムケイ酸塩の製造を可能にするものである。そして、本発明の方法により得られた非晶質ケイ酸アルミニウム塩は、高性能な水蒸気吸着性能を有し、特に、優れた性能を有するデシカント空調用吸着剤を提供することができる。

30

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】実施例1の粉末X線回折図形を示す図。

【図2】実施例1の透過型電子顕微鏡観察結果を示す写真。

【図3】実施例1の小角散乱による粒径解析結果を示す図。

【図4】実施例1および比較例のNMRスペクトルを示す図。

【図5】実施例1の窒素吸着による細孔直径分布曲線を示す図。

【図6】実施例2における、Si / Al モル比と水蒸気吸着性能の関係を示す図。

【図7】実施例3における、水酸化ナトリウム水溶液滴下後の pH と水蒸気吸着性能の関係を示す図。

40

【発明を実施するための形態】

【0014】

次に、本発明について更に詳細に説明する。

非晶質アルミニウムケイ酸塩は、主な構成元素をケイ素 (Si)、アルミニウム (Al)、酸素 (O) 及び水素 (H) とし、多数の Si - O - Al 結合で組み立てられた水和ケイ酸アルミニウムである。

本発明では、この非晶質アルミニウムケイ酸塩を、水ガラスと硫酸アルミニウム水溶液からなる溶液を混合し、ケイ素とアルミニウムの重合化そして加熱熟成後に脱塩処理を施すことにより製造することを特徴とするものである。

50

## 【0015】

本発明では、合成により得られる非晶質アルミニウムケイ酸塩が、相対湿度5～60%において20wt%以上の水蒸気を吸着する性能を有することが必要であるばかりでなく、従来公知のチューブ状アルミニウムケイ酸塩であるイモゴライトや非晶質イモゴライト、さらにはハスクレイやハスクレイ前駆体とは異なり、さらに安価な試薬から合成されることが必要である。

すなわち、本発明者らが鋭意検討を重ねた結果、従来のイモゴライトあるいはプロトイモゴライトさらにはハスクレイ及びハスクレイ前駆体合成時におけるSi源及びAl源となる試薬を、Si源についてはモノケイ酸であるオルトケイ酸ナトリウムから水ガラスに、Al源については塩化アルミニウムから硫酸アルミニウムに換えることにより、安価で且つ高濃度での製造が可能となることが判明したものであり、両試薬からなる出発溶液を混合し、この混合溶液を酸又はアルカリによりpH6～9に調製した後、加熱し、次いで脱塩処理することにより、相対湿度5～60%において優れた吸湿挙動を有する物質を提供しうる非晶質アルミニウムケイ酸塩が得られる。

## 【0016】

水ガラスと硫酸アルミニウム水溶液を上記の所定の範囲になるように混合するために、ガラスを純水にて希釈させ、硫酸アルミニウムについては純水に溶解させることにより、それぞれ所定の濃度の溶液を調製する。相対湿度が60%において優れた吸着挙動を示すには、ケイ素/アルミニウムモル比は0.70～1.0となるように混合することが必要である。水ガラス中のケイ素の濃度は1～2000mmol/Lで、硫酸アルミニウム水溶液中のアルミニウムの濃度は1～2000mmol/Lであるが、好適な濃度としては1～700mmol/Lのケイ素化合物溶液と、1～1000mmol/Lのアルミニウム化合物溶液を混合することが好ましい。これらの比率及び濃度に基づいて、水ガラス溶液中に硫酸アルミニウム水溶液を混合し、酸又はアルカリにてpH6～9に調製して、90～110℃にて加熱した後、生成物を脱塩処理(洗浄)により、溶液中の共存イオンを取り除き、乾燥させた固形分が本目的の非晶質アルミニウムケイ酸塩である。

## 【実施例】

## 【0017】

次に、本発明を実施例及び比較例に基づいて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。

## (実施例1)

Si濃度が、0.8mol/Lになるように、純水で希釈した水ガラス溶液2000mLを調製した。また、これとは別に、硫酸アルミニウムを純水に溶解させ、Al濃度が0.94mol/Lの硫酸アルミニウム水溶液2000mLを調製した。次に、水ガラス溶液に硫酸アルミニウム水溶液を混合し、攪拌機にて攪拌した。このときのケイ素/アルミニウムモル比は0.85であった。更に、この混合溶液に、5N水酸化ナトリウム水溶液600mLを添加しpHを7とした。この溶液を室温下で30分攪拌した後、5Lの密閉容器に移し替え、恒温槽にて95℃で1日間加熱を行った。こうして非晶質アルミニウムケイ酸塩を含む水溶液を得た。冷却後、遠心分離により4回洗浄後、60℃で乾燥を行った。

## 【0018】

## (比較例)

比較例としては、上記特許文献5(特開2008-179533号公報)にて示された物質について、以下のように、本発明の製造方法に準拠して合成を行った。

Si濃度が、0.4mol/Lになるように、純水で希釈したオルトケイ酸ナトリウム水溶液2000mLを調製した。また、これとは別に、塩化アルミニウムを純水に溶解させ、Al濃度が0.47mol/Lの硫酸アルミニウム水溶液2000mLを調製した。次に、塩化アルミニウム水溶液にオルトケイ酸ナトリウム水溶液を混合し、攪拌機にて攪拌した。このときのケイ素/アルミニウムモル比は0.85であった。更に、この混合溶液に、5N水酸化ナトリウム水溶液20mLを添加しpHを7とした。この溶液を室温下で30分攪拌した後、5Lの密閉容器に移し替え、恒温槽にて95℃で1日間加熱を行った。

こうして非晶質アルミニウムケイ酸塩を含む水溶液を得た。冷却後、遠心分離により4回洗浄後、60℃で乾燥を行った。

#### 【0019】

実施例1において加熱後に得られた非晶質アルミニウムケイ酸塩を含む水溶液をろ過し、SiとAlについてICP発光分光分析を行った。その結果、ろ過後のろ液におけるケイ素/アルミニウムモル比は0.85であった。この結果から固相側のケイ素/アルミニウムモル比は0.85であると推測された。

さらに実施例1において生成物について、蛍光X線分析を行ったところ、ケイ素およびアルミニウム以外に、ナトリウムが2.0wt%、硫酸が1.9wt%含まれていた。

#### 【0020】

実施例1で得られた生成物については、粉末X線回折による物質の同定およびX線小角散乱による粒子径に関する測定を行った。

図1に、実施例1で得られた生成物の粉末X線回折図形を示す。図1に見られるように、 $2\theta = 27^\circ$ と $40^\circ$ 付近にブロードなピークが見られ、非晶質アルミニウムケイ酸塩に特徴的なピークが観察された。

この結果から実施例の物質は非晶質物質であることが確認された。

#### 【0021】

図2に、実施例1で得られた生成物について、透過型電子顕微鏡により観察した写真を示す。図2に示されるように、2~3nmのサイズを有するリング状の粒子と、不規則な形を有する2~10nmのサイズの粒子の2種類が観察された。

#### 【0022】

図3に、実施例1で得られた生成物からX線小角散乱によって得られたピークデータを、株式会社リガク社製解析ソフトNano-Solverを用いて解析した結果を示す。その結果、実施例1で得られた物質は、粒径分布が2.5nmと15nm付近にピークを有する物質であることが確認された。

透過型電子顕微鏡によって観察された2~3nmのサイズを有するリング状の粒子は、X線小角散乱によって得られた2.5nmの粒子サイズに対応する。その一方、電子顕微鏡で観察された不規則な形を有する2~10nmのサイズの粒子については、形状の不規則さとサイズが揃っていないことからX線小角散乱では明確なピークが現れなかったと推測される。またX線小角散乱において得られた15nm付近の粒径分布ピークは、2~3nmのサイズを有するリング状の粒子と、不規則な形を有する2~10nmのサイズの粒子の凝集による2次粒子のサイズであると推測される。

#### 【0023】

実施例1において得られた生成物、および比較例において得られた生成物の $^{29}\text{Si}$ 固体NMRおよび $^{27}\text{Al}$ 固体NMRによるスペクトルを図4に示す。

$^{29}\text{Si}$ 固体NMRでは、比較例で得られた物質においては、ピークは、-78ppm及び-87ppm付近にピークが見られたが、実施例1で得られた物質において、ピークは、-78ppm及び-87ppmに加えて、さらに、-92ppm付近に見られた。

$^{27}\text{Al}$ 固体NMRでは、どちらも6配位に由来する0ppmと4配位に由来する53ppm付近にピークが見られた。

#### 【0024】

実施例1において得られた生成物について窒素ガスによる吸着測定結果から比表面積を求めたところ、BET比表面積は $520\text{m}^2/\text{g}$ の値を有していた。またt-プロット法による外部比表面積は $272\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔内比表面積は $244\text{m}^2/\text{g}$ であった。さらにBJH法による細孔直径分布曲線からは、図5に示すように2.9nmと5.4nmにピークトップを有する2つの山をもつ細孔直径分布曲線を示していた。

#### 【0025】

(実施例2)

本実施例では、実施例1の非晶質アルミニウムケイ酸塩の製造方法において、Si/Alのモル比を0.6~1.1の範囲にて条件を変えて、得られた生成物の評価を行った。

10

20

30

40

50

生成物の評価は、水蒸気吸着評価試験により行った。評価方法は、秤量瓶に約 0.3 g の試料を入れ、100 で1時間乾燥させた際の重量を乾燥重量とし、その後25 相対湿度60%における恒温恒湿槽に1時間入れ水蒸気を吸着させた後の吸着量から、水蒸気吸着率を求めた。

実施例2の結果を図6に示す。図6のようにSi/Alモル比が0.70~1.0、好ましくは0.70~0.95において、高い水蒸気吸着性能を有することが示された。

【0026】

(実施例3)

本実施例では、実施例1の非晶質アルミニウムケイ酸塩の製造方法において、水酸化ナトリウム水溶液添加後のpHにて、pH4~10の範囲にて条件を変えて、得られた生成物の評価を行った。生成物の評価は、実施例2と同じである。

実施例3の結果を図7に示す。図7のように水酸化ナトリウム水溶液添加後のpHが6~9において、高い水蒸気吸着性能を有することが示された。

【0027】

(実施例4)

本実施例では、実施例1の非晶質アルミニウムケイ酸塩の製造方法において、水酸化ナトリウム水溶液の代わりに水酸化カリウム水溶液を用いて合成を行った。その結果、得られた生成物は実施例1と同等の水蒸気吸着性能を有していた。

【産業上の利用可能性】

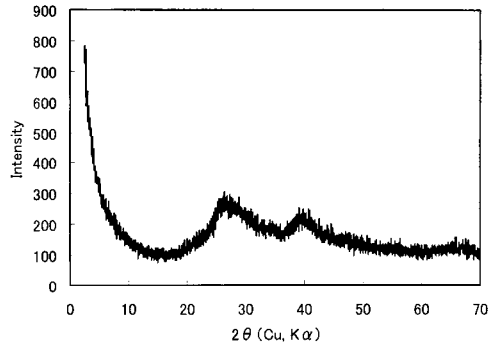
【0028】

本発明は、中湿度領域において高性能な吸着性を有する非晶質アルミニウムケイ酸塩の製造方法に関するものであり、本発明の方法で得られた非晶質アルミニウムケイ酸塩は、自律的調湿調節剤やデシカント空調用の除湿剤、有害汚染物質吸着剤、脱臭剤、さらには二酸化炭素やメタンなどのガス貯蔵剤を提供するものとして有用である。また、本発明は、上記特性を有する非晶質物質を、大量に、低コストでかつ容易に合成することを可能とするものである。

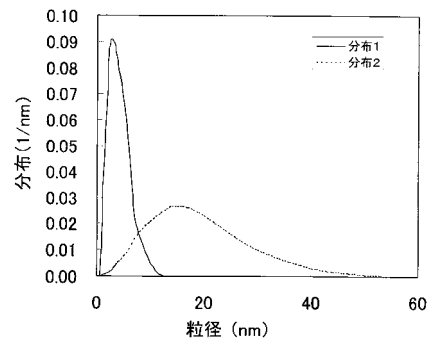
10

20

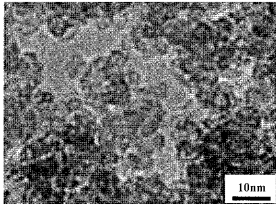
【 図 1 】



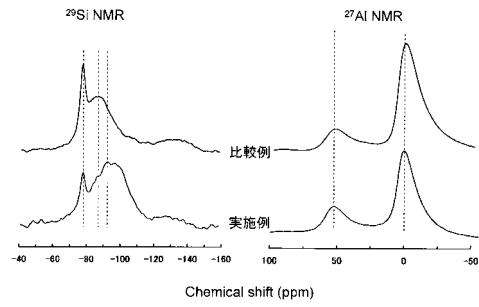
【 図 3 】



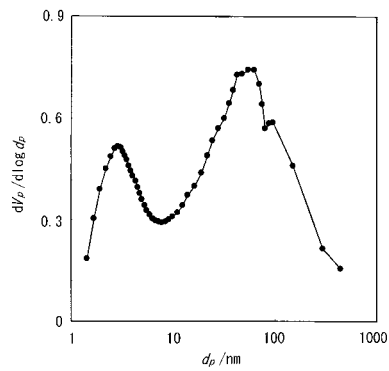
【 図 2 】



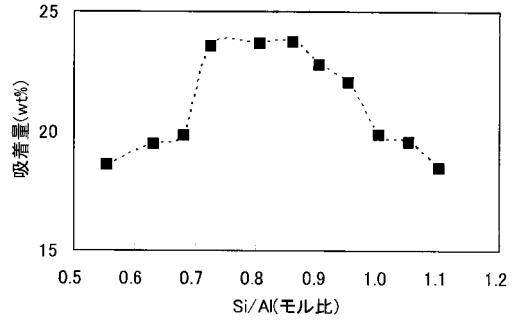
【 図 4 】



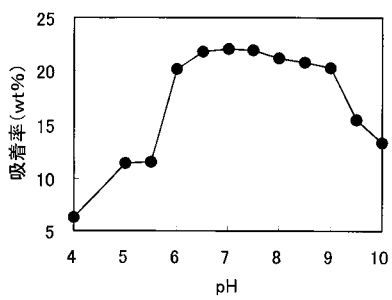
【 図 5 】



【 図 7 】



【 図 6 】





## 【手続補正書】

【提出日】平成22年11月29日(2010.11.29)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0018】

(比較例)

比較例としては、上記特許文献5(特開2008-179533号公報)にて示された物質について、以下のように、本発明の製造方法に準拠して合成を行った。

Si濃度が、 $0.4\text{ mol/L}$ になるように、純水で希釈したオルトケイ酸ナトリウム水溶液2000mLを調製した。また、これとは別に、塩化アルミニウムを純水に溶解させ、Al濃度が $0.47\text{ mol/L}$ の塩化アルミニウム水溶液2000mLを調製した。次に、塩化アルミニウム水溶液にオルトケイ酸ナトリウム水溶液を混合し、攪拌機にて攪拌した。このときのケイ素/アルミニウム比モルは0.85であった。更に、この混合溶液に、5N水酸化ナトリウム水溶液20mLを添加しpHを7とした。この溶液を室温下で30分攪拌した後、5Lの密閉容器に移し替え、恒温槽にて95で1日間加熱を行った。こうして非晶質アルミニウムケイ酸塩を含む水溶液を得た。冷却後、遠心分離により4回洗浄後、60で乾燥を行った。

## 【手続補正2】

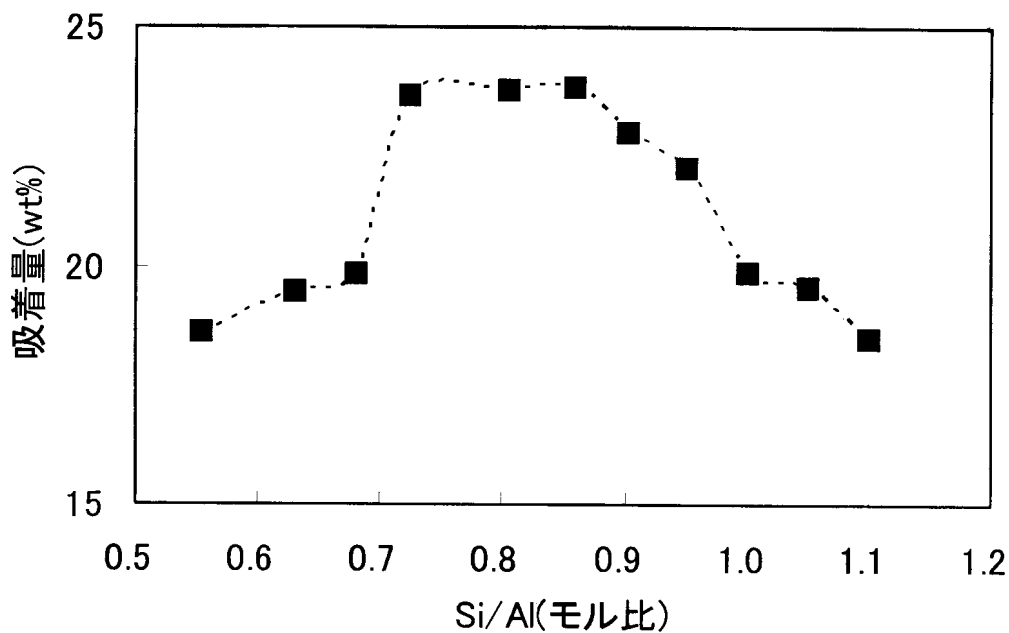
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図6

【補正方法】変更

【補正の内容】

【図6】



## 【手続補正3】

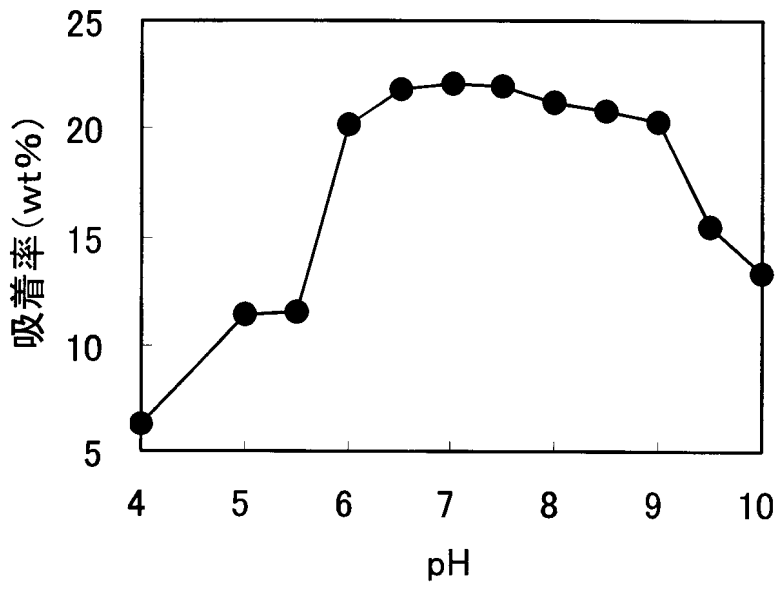
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図7

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 図 7 】



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/065294

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> C01B33/26(2006.01)i, B01D53/28(2006.01)i, B01J20/16(2006.01)i, F24F3/14(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C01B33/26, B01D53/28, B01J20/16, F24F3/14		
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 1996-2009 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2009 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2009		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus (JDreamII)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-059330 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 26 February 2004 (26.02.2004), claims; paragraph [0011]; examples (Family: none)	1-5
A	JP 2008-179533 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 07 August 2008 (07.08.2008), claims; paragraph [0014]; examples & WO 2008/081605 A1	1-5
A	JP 5-170426 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 09 July 1993 (09.07.1993), claim 1; examples (Family: none)	1-5
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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	"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
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
Date of the actual completion of the international search 01 December, 2009 (01.12.09)	Date of mailing of the international search report 08 December, 2009 (08.12.09)	
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer	
Facsimile No.	Telephone No.	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/065294

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 2-075341 A (Toa Nenryo Kogyo Kabushiki Kaisha), 15 March 1990 (15.03.1990), example 1 & JP 2-237640 A                      & US 4959338 A & EP 355231 A1                         & DE 3853003 C	1-5

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 9 / 0 6 5 2 9 4									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C01B33/26(2006.01)i, B01D53/28(2006.01)i, B01J20/16(2006.01)i, F24F3/14(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 (IPC)) Int.Cl. C01B33/26, B01D53/28, B01J20/16, F24F3/14											
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2009年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2009年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2009年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2009年	日本国実用新案登録公報	1996-2009年	日本国登録実用新案公報	1994-2009年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2009年										
日本国実用新案登録公報	1996-2009年										
日本国登録実用新案公報	1994-2009年										
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) JSTPlus (JDreamII)											
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	JP 2004-059330 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2004.02.26, 【特許請求の範囲】、【0011】、【実施例】 (ファミリーなし)	1-5									
A	JP 2008-179533 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2008.08.07, 【特許請求の範囲】、【0014】、【実施例】 & WO 2008/081605 A1	1-5									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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		の日の後に公表された文献									
「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		「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									
「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		「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									
「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)		「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									
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリー文献									
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願											
国際調査を完了した日 01.12.2009		国際調査報告の発送日 08.12.2009									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 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) 佐藤 哲	4 G 3 9 4 7								
		電話番号 03-3581-1101 内線	3 4 1 6								

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 9 / 0 6 5 2 9 4
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 5-170426 A (工業技術院長) 1993. 07. 09, 【請求項 1】, 【実施例】 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2-075341 A (東亜燃料工業株式会社) 1990. 03. 15, 実施例 1 & JP 2-237640 A & US 4959338 A & EP 355231 A1 & DE 3853003 C	1-5

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, JP, 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, 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

(72)発明者 小塚 奈津子

愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2 2 6 6 番地の 9 8 独立行政法人産業技術総合研究所  
中部センター内

(72)発明者 前田 雅喜

愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2 2 6 6 番地の 9 8 独立行政法人産業技術総合研究所  
中部センター内

F ターム(参考) 4D052 AA08 GA04 GB00 GB12 GB14 GB16 HA00  
4G066 AA20A AA20B AA30A AA30B BA23 BA24 BA33 BA38 CA43 DA03  
FA14 FA34 FA36 FA37  
4G073 BA04 BA57 BA63 BD03 CB09 CE01 FB19 FB25 FB36 FC22  
FC25 FC30 FD20 GA13 GB05 UA06 UB60

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。