

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3729205号
(P3729205)

(45) 発行日 平成17年12月21日(2005.12.21)

(24) 登録日 平成17年10月14日(2005.10.14)

(51) Int. Cl.⁷

F I

C O 1 B 33/14

C O 1 B 33/14

B O 1 J 13/00

B O 1 J 13/00

C

C O 1 B 33/12

C O 1 B 33/12

A

C O 1 B 35/00

C O 1 B 35/00

C O 1 F 7/00

C O 1 F 7/00

Z

請求項の数 3 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平4-91650	(73) 特許権者	000190024
(22) 出願日	平成4年3月17日(1992.3.17)		触媒化成工業株式会社
(65) 公開番号	特開平5-132309		神奈川県川崎市幸区堀川町580番地
(43) 公開日	平成5年5月28日(1993.5.28)	(74) 代理人	100094341
審査請求日	平成11年3月5日(1999.3.5)		弁理士 石田 政久
審査番号	不服2002-9071(P2002-9071/J1)	(72) 発明者	西田 広泰
審査請求日	平成14年5月21日(2002.5.21)		福岡県北九州市若松区北湊町13-2 触媒化成工業株式会社 若松工場内
(31) 優先権主張番号	特願平3-83578	(72) 発明者	小松 通郎
(32) 優先日	平成3年3月23日(1991.3.23)		福岡県北九州市若松区北湊町13-2 触媒化成工業株式会社 若松工場内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合酸化物ゾルおよびその製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

シリカとシリカ以外の無機酸化物の1種または2種以上とからなる複合酸化物の多孔質微粒子が分散したゾルであって、該微粒子の平均粒径(Dp)と比表面積(S)が、不等式

$$S(\text{m}^2/\text{g}) \geq 3000 / Dp(\text{nm})$$

を満足することを特徴とする複合酸化物ゾル。

【請求項2】

アルカリ金属、アンモニウムまたは有機塩基の珪酸塩と、アルカリ可溶の無機化合物とを、pH10以上のアルカリ水溶液中に同時に添加し、この反応液のpHを制御せずにコロイド粒子を生成させることを特徴とする請求項1記載の複合酸化物ゾルの製造法。

【請求項3】

シード粒子が分散したpH10以上の分散液中に、アルカリ金属、アンモニウムまたは有機塩基の珪酸塩と、アルカリ可溶の無機化合物とを同時に添加し、この分散液のpHを制御せずにシード粒子を核として複合酸化物の粒子成長を行わせることを特徴とする請求項1記載の複合酸化物ゾルの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、シリカと他の無機酸化物とからなる複合酸化物ゾルおよびその製造法に関するものである。

10

20

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

従来から、シリカとアルミナ、ジルコニア等との複合酸化物ゾルは公知であり、種々の触媒原料等として用いられている。

これらのゾルに分散している複合酸化物粒子は、いずれも粒子内部に殆ど細孔を持たない無孔質の粒子であり、その比表面積は小さく、微粒子の平均粒径を D_p (nm) で表した場合、比表面積 S (m^2/g) の値は、 $3000 / D_p$ (nm) 未満である。

【 0 0 0 3 】

また、例えば、特公昭59-17047号公報には、触媒組成物の前駆体としての無定形アルミノシリケートゾルの製造法が開示されており、同公報記載の製造法によれば、ヒールゾル溶液のpHを厳密に制御して粒子成長を行い、3~90nmの無孔質のコロイド粒子が分散したゾルを得、次いで、この無孔質粒子のゾルを乾燥させ、多孔質の集塊粒子を構成することによって、大きな比表面積の粉末を得ることに成功している。

10

【 0 0 0 4 】

【発明の目的】

しかしながら、上記製造方法で得られるゾルのコロイド粒子自体は無孔質であるから、その複合酸化物ゾルの用途も制限されたものとならざるを得ない。

即ち、本発明は比表面積が大きく、多孔質の微粒子が分散した新規な複合酸化物ゾル、およびその製造法を提供することを目的とする。

【 0 0 0 5 】

20

【発明の概要】

本発明の複合酸化物ゾルは、シリカとシリカ以外の無機酸化物の1種または2種以上とからなる多孔質複合酸化物の微粒子が分散したゾルであって、該微粒子の平均粒径(D_p)と比表面積(S)が、不等式

$$S (m^2/g) > 3000 / D_p (nm)$$

を満足するものである。

また、本発明の複合酸化物ゾルの製造法は、アルカリ金属、アンモニウムまたは有機塩基の珪酸塩と、アルカリ可溶の無機化合物とを、pH10以上のアルカリ水溶液中に同時に添加し、この反応液のpHを制御せずにコロイド粒子を生成させるものである。

【 0 0 0 6 】

30

【発明の具体的説明】

本発明の複合酸化物は、シリカとシリカ以外の無機酸化物とからなる複合酸化物であって、それぞれの酸化物の混合物ではない。

無機酸化物としては、周期表の3A族、3B族、4A族、4B族、5A族、5B族、6A族の金属または非金属の元素の酸化物を挙げることができ、具体的には Al_2O_3 、 B_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 Ce_2O_3 、 P_2O_5 、 Sb_2O_3 、 MoO_3 、 WO_3 等がある。

【 0 0 0 7 】

上記無機酸化物に対するシリカの複合割合(モル比)は、0.5乃至2.0の範囲が適当である。この比が2.0を越えると、後記する微粒子の比表面積が小さくなり、一方、0.5未満では、微粒子の比表面積は殆ど増加しなくなる。また、ゾルの安定性も劣ってくる。

40

【 0 0 0 8 】

本発明では、ゾル中に分散した複合酸化物の微粒子の比表面積 S (m^2/g) が、大きいことが特徴であり、具体的には微粒子の平均粒径を D_p (nm) で表した場合、不等式

$$S (m^2/g) > 3000 / D_p (nm)$$

を満足する微粒子が分散したゾルである。

【 0 0 0 9 】

次に、複合酸化物ゾルの製造法について説明する。

シリカの原料としては、アルカリ金属、アンモニウムまたは有機塩基の珪酸塩を用いる。

アルカリ金属の珪酸塩としては、珪酸ナトリウム(水ガラス)や珪酸カリウムが用いられ

50

る。

有機塩基としては、テトラエチルアンモニウム塩などの第4級アンモニウム塩、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアミン類を挙げることができ、アンモニウムの珪酸塩または有機塩基の珪酸塩には、珪酸液にアンモニア、第4級アンモニウム水酸化物、アミン化合物などを添加したアルカリ性溶液も含まれる。

【0010】

また、無機酸化物の原料としては、アルカリ可溶の無機化合物を用い、前記した金属または非金属のオキソ酸のアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、第4級アンモニウム塩を挙げることができ、より具体的には、アルミン酸ナトリウム、四硼酸ナトリウム、炭酸ジルコニルアンモニウム、アンチモン酸カリウム、錫酸カリウム、アルミノ珪酸ナトリウム、モリブデン酸ナトリウム、硝酸セリウムアンモニウム、燐酸ナトリウムが適当である。

10

【0011】

複合酸化物ゾルを生成するには、予め、前記化合物のアルカリ水溶液を個別に調製するか、または、混合水溶液を調製しておき、この水溶液を目的とする複合酸化物の複合割合に応じて、pH10以上のアルカリ水溶液中に攪拌しながら徐々に添加する。

これらの水溶液の添加と同時に同溶液のpH値は変化するが、本発明ではこのpH値を所定の範囲に制御するような操作は特に必要ない。水溶液は、最終的に、無機酸化物の種類とその複合割合とによって定まるpH値に落ち着く。

pHを所定の範囲に制御するとき、例えば酸を添加することがあるが、この場合、添加された酸により複合酸化物の原料の金属の塩が生成し、このためゾルの安定性が低下することがある。なお、このときの水溶液の添加速度には格別の制限はない。

20

【0012】

シード粒子の分散液を出発原料として、本発明の複合酸化物ゾルを製造することも可能である。この場合には、シード粒子として、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 または ZrO_2 等の無機酸化物またはこれらの複合酸化物の微粒子が用いられ、通常、これらのゾルを用いることができる。勿論、前記本発明の製造法によって得られたゾルをシード粒子分散液としてもよい。

【0013】

このpH10以上に調整したシード粒子分散液中に前記化合物の水溶液を、上記したアルカリ水溶液中に添加する方法と同様にして、攪拌しながら添加する。この場合も、分散液のpH制御は行わず成り行きに任せる。このように、シード粒子を核として複合酸化物粒子を成長させると、成長粒子の粒径コントロールが容易であり、粒度の揃ったものを得ることができる。

30

【0014】

上記したシリカ原料および無機酸化物原料はアルカリ側で高い溶解度をもっている。しかしながら、この溶解度の大きいpH領域で両者を混合すると、珪酸イオンおよびアルミン酸イオンなどのオキソ酸イオンの溶解度が低下し、これらの複合物が析出してコロイド粒子に成長したり、あるいは、シード粒子上に析出して粒子成長が起こる。従って、コロイド粒子の析出、成長に際して、従来法のようなpH制御は不要となる。

40

また、このようにして得られたゾルのコロイド粒子は従来法によるコロイド粒子と異なり、大きな比表面積をもっており、従って、多孔質となる。

【0015】

上記の微粒子が分散したゾルを濃縮する場合には、予め分散液中のアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンおよびアンモニウムイオン等の一部を除去した後に濃縮したほうが、複合酸化物微粒子が分散した安定な濃縮ゾルが得られる。除去方法としては、限外濾過等の公知の方法を採用する。

【0016】

【実施例】

〔実施例1〕

50

平均粒径5 nm、 SiO_2 濃度20重量%のシリカゾル20 gと純水380 gの混合物を80 に加温した。この反応母液のpHは10.5であり、同母液に SiO_2 として1.5重量%の珪酸ナトリウム水溶液1800 gと Al_2O_3 として0.5重量%のアルミン酸ナトリウム水溶液1800 gとを同時に添加した。添加速度は5 ml/分であり、その間、反応液の温度を80 に保持した。反応液のpHは添加直後、12.5に上昇し、その後、殆ど変化しなかった。添加終了後、反応液を室温まで冷却し、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 複合酸化物ゾルを得た。

【0017】

この複合酸化物ゾル中に分散したコロイド粒子の比表面積と平均粒径を表1に示す。なお、比表面積はタイトレーション法〔Analytical Chemistry Vol.28, No.12(1956)〕に基づいて測定し、平均粒径は動的光散乱法により測定した。

10

【0018】

〔実施例2〕

実施例1のアルミン酸ナトリウム水溶液の代わりに、 B_2O_3 として0.5重量%の四硼酸ナトリウム水溶液1800 gを用いた以外は実施例1と同様にして、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 複合酸化物ゾルを得た。

【0019】

〔実施例3〕

実施例1のアルミン酸ナトリウム水溶液の代わりに、 ZrO_2 として0.5重量%の炭酸ジルコニルアンモニウム水溶液1800 gを用いた以外は実施例1と同様にして、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ 複合酸化物ゾルを得た。

20

【0020】

〔実施例4〕

実施例1のアルミン酸ナトリウム水溶液の代わりに、 SnO_2 として0.5重量%の錫酸カリウム水溶液1800 gを用いた以外は実施例1と同様にして、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{SnO}_2$ 複合酸化物ゾルを得た。

【0021】

〔実施例5〕

実施例1で用いたものと同じ反応母液を80 に加温した後、これに SiO_2 として2.3重量%の珪酸ナトリウム水溶液1200 g、 Al_2O_3 として0.4重量%のアルミン酸ナトリウム水溶液1200 gおよび B_2O_3 として1.0重量%の四硼酸ナトリウム水溶液1200 gを、添加速度5 ml/分で同時に注加して、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 複合酸化物ゾルを得た。

30

【0022】

〔実施例6〕

80 に加温した0.1重量%の水酸化ナトリウム水溶液(pH12.5)400 g中に、 SiO_2 として0.5重量%の珪酸ナトリウム水溶液1800 gと Al_2O_3 として1.4重量%のアルミン酸ナトリウム水溶液1800 gとを同時に添加した。添加速度は5 ml/分であり、その間、反応液の温度を80 に保持した。反応液のpHは僅かに変化し、添加終了時には12.4となった。

40

添加終了後、反応液を室温まで冷却し、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 複合酸化物ゾルを得た。

【0023】

〔実施例7〕

実施例6の珪酸ナトリウム水溶液の濃度を3.0重量%に変え、アルミン酸ナトリウム水溶液の濃度を0.3重量%に変えた以外は実施例6と同様にして、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 複合酸化物ゾルを得た。

【0024】

〔実施例8〕

珪酸ナトリウム水溶液を陽イオン交換樹脂で処理して得られた珪酸液(SiO_2 濃度1.5重量%)にテトラエチルアンモニウムハイドロオキシドを、 $\text{SiO}_2 / (\text{C}_2\text{H}_5)_4$

50

NOHモル比10の割合で添加したアルカリ水溶液を調製した。実施例1で用いたものと同じ反応母液に上記アルカリ水溶液1800gと、 Al_2O_3 として0.5重量%のアルミン酸ナトリウム水溶液1800gを同時に添加して、 $SiO_2 \cdot Al_2O_3$ 複合酸化物ゾルを得た。添加時の条件は実施例1と同様である。

【0025】

〔実施例9〕

テトラエチルアンモニウムヒドロキシドの代わりにアンモニアを用い、 SiO_2 / NH_3 モル比2とした以外は実施例8と同様にして $SiO_2 \cdot Al_2O_3$ 複合酸化物ゾルを得た。

【0026】

【表1】

	反応液pH		複合割合 (モル比)	コロイド粒子		
	初期	終期		比表面積(S)	平均粒径(Dp)	S×Dp
実施例1	10.5	12.5	5.1	1100(m ² /g)	20(nm)	22000
実施例2	10.5	12.1	3.5	1500	15	22500
実施例3	10.5	12.0	6.2	1000	21	21000
実施例4	10.5	12.4	7.5	1050	40	42000
実施例5	10.5	12.3	2.0	1200	18	21600
実施例6	12.5	12.4	0.6	1150	52	59800
実施例7	12.5	12.0	18.0	500	10	5000
実施例8	10.5	12.3	5.1	1200	12	14400
実施例9	10.5	12.1	5.1	950	10	9500

【0027】

【発明の効果】

本発明に係る複合酸化物ゾルは、分散微粒子の比表面積が大きく、微粒子の内部に多数の細孔を有している。従って、触媒としての用途以外にも、以下のような種々の用途に適用することができる。

【0028】

(1) バインダー力が大きいため、種々の耐火物用のバインダーとして用いれば、高強度の成形体を得ることができ、例えば、精密鑄造用ロストワックス法のバインダーとして用いれば、強度に優れた型を得ることができる。また、セラミックスシート等の無機繊維のバインダーとして用いれば、引張強度の優れた無機繊維が得られる。

(2) 陽イオン吸着能力が大きいため、排水中のアンモニウムイオンおよび重金属イオンを吸着除去するための吸着剤や、高分子電解質の固定化剤、または、合成洗剤に配合されるビルダーとして利用できる。

【0029】

(3) 特に、高アルカリ側で安定であることから、セメント配合剤や土壌硬化剤としても用いることができ、土壌硬化剤として用いた場合には、配合量によって硬化剤のゲル化速度を調整することが可能になる。

(4) 更に、多孔質であることから、低屈折率用のフィラーとしたり、コロイド粒子の細孔中に染料や顔料を固定して色素材料としての利用も可能である。

(5) その他、清酒、ビールの製造過程で使用されるオリ下げ剤、クロマトグラフ充填剤、各種プラスチックやゴムの充填剤、滑り性向上剤、化粧品配合剤、潤滑剤、増粘剤、食料品の鮮度保持剤等に有用である。

【0030】

10

20

30

40

50

本発明に係る複合酸化物ゾルの製造法は、反応液のpHコントロールを不要とするものであるから、コロイド粒子を生成させる操作が容易で、製造プロセスを簡略化することができる。

フロントページの続き

合議体

審判長 多喜 鉄雄

審判官 野田 直人

審判官 中村 泰三

- (56)参考文献 特開昭54-117398(JP,A)
特開平1-317115(JP,A)
特開昭63-171630(JP,A)