

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-521343

(P2017-521343A)

(43) 公表日 平成29年8月3日(2017.8.3)

(51) Int.Cl. F I テーマコード (参考)
CO1F 7/34 (2006.01) CO1F 7/34 Z 4G076

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2016-572481 (P2016-572481)	(71) 出願人	591007826
(86) (22) 出願日	平成27年6月9日 (2015.6.9)		イエフベ エネルジ ヌヴェル
(85) 翻訳文提出日	平成29年2月7日 (2017.2.7)		I F P E N E R G I E S N O U V E L
(86) 国際出願番号	PCT/EP2015/062829		L E S
(87) 国際公開番号	W02015/189203		フランス国 9 2 8 5 2 リュエイユ マ
(87) 国際公開日	平成27年12月17日 (2015.12.17)		ルメゾン セデックス アヴニユ ド ボ
(31) 優先権主張番号	1455421	(74) 代理人	100106091
(32) 優先日	平成26年6月13日 (2014.6.13)		弁理士 松村 直部
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	(74) 代理人	100079038
			弁理士 渡邊 彰
		(74) 代理人	100060874
			弁理士 岸本 瑛之助

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分散性ゲルおよびその調製方法

(57) 【要約】

本発明は、新規なアルミナゲルであって、高分散性指数、特に、70%より高い分散性指数、1~35nmの結晶子サイズ、0.001~2重量%の硫黄含有率および0.001~2重量%のナトリウム含有率を有し、重量百分率は、アルミナゲルの全質量に対して表される、ものに関する。本発明はまた、前記ゲルを調製する方法であって、少なくとも1種のアルミニウム塩を沈殿させる少なくとも1回の工程と、得られた懸濁液を加熱する少なくとも1回の工程と、アルミナゲルを形成するための最終の加熱処理工程とを含む、方法に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

分散性指数が70%超であり、結晶子サイズが1~35nmであり、硫黄含有率が0.001~2重量%であり、ナトリウム含有率が0.001~2重量%であり、重量百分率は、アルミナゲルの全質量に対して表される、アルミナゲル。

【請求項 2】

分散性指数が80~100%である、請求項1に記載のアルミナゲル。

【請求項 3】

請求項1または2に記載のアルミナゲルを調製する方法であって、少なくとも以下の工程：

10

a) 水性反応媒体中で、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カリウム、アンモニア、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムから選択される少なくとも1種の塩基性前駆体および硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸、塩酸、および硝酸から選択される少なくとも1種の酸性前駆体を、アルミナ沈殿させる少なくとも1回の第1の工程であって、塩基性および酸性の前駆体の少なくとも一方がアルミニウムを含み、酸性および塩基性の前駆体の相対的な供給量は、反応媒体のpH: 8.5~10.5を得るように選ばれ、アルミニウムを含有する酸性および塩基性の前駆体(単数種または複数種)の供給量は、前記第1の工程の進行率: 40~100%を得るように調節され、進行率は、沈殿工程(単数回または複数回)の終わりに形成されたアルミナの全量に対する、前記第1の沈殿工程の間に形成された Al_2O_3 相当でのアルミナの割合として定義され、前記第1の工程は、10~50の温度で、2~30分の継続期間にわたって行われる、工程、

20

b) 工程a)の終わりに得られた懸濁液を、50~200の温度で、30分~5時間の継続期間にわたって熱処理する工程、

c) 熱処理工程b)の終わりに得られた懸濁液をろ過する工程と、これに続く、得られたゲルを洗浄する少なくとも1回の工程を含む、方法。

【請求項 4】

塩基性前駆体はアルミン酸ナトリウムである、請求項3に記載の調製方法。

【請求項 5】

酸性前駆体は硫酸アルミニウムである、請求項3または4に記載の調製方法。

30

【請求項 6】

前記塩基性前駆体対前記酸性前駆体の質量比は1.6~2.05である、請求項4または5に記載の調製方法。

【請求項 7】

前記沈殿工程a)の進行率は、45~90%である、請求項3~6のいずれか1つに記載の調製方法。

【請求項 8】

前記沈殿工程a)が行われる際の温度は20~45である、請求項3~7のいずれか1つに記載の調製方法。

40

【請求項 9】

第1の沈殿工程a)の終わりに得られた進行率が100%未満である場合に、前記調製方法は、好ましくは、第1の沈殿工程の後に第2の沈殿工程a')を含む、請求項3~8のいずれか1つに記載の調製方法。

【請求項 10】

沈殿工程a)の終わりに得られた懸濁液を加熱する工程は、2回の沈殿工程a)とa')との間に行われ、前記加熱工程は、20~90の温度で、7~45分の継続期間にわたって行われる、請求項9に記載の調製方法。

【請求項 11】

加熱工程の終わりに得られた懸濁液を沈殿させる前記第2の工程a')は、前記懸濁液

50

に、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カリウム、アンモニア、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムから選択される少なくとも1種の塩基性前駆体および硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸、塩酸、および硝酸から選択される少なくとも1種の酸性前駆体を加えることによって行われ、塩基性または酸性の前駆体の少なくとも一方がアルミニウムを含み、酸性および塩基性の前駆体の相対的な供給量は、反応媒体のpH：8.5～10.5を得るように選ばれ、アルミニウムを含有する酸性および塩基性の前駆体（単数種または複数種）の供給量は、第2工程の進行率：0～60%を得るように調節され、前記進行率は、2回の沈殿工程の終わりに、好ましくは、工程a'）の終わりに形成されたアルミナの全量に対する、前記第2の沈殿工程a'）の間に形成された Al_2O_3 相当でのアルミナの割合として定義され、前記第2の工程a'）は、40～90の温度で、2～50分の継続期間にわたって行われる、請求項9または10に記載の調製方法。

10

【請求項12】

前記塩基性前駆体対前記酸性前駆体の質量比は1.6～2.05であり、塩基性および酸性の前駆体は、それぞれ、アルミン酸ナトリウムおよび硫酸アルミニウムである、請求項11に記載の調製方法。

【請求項13】

第2の沈殿工程a'）は、45～70の温度で行われる、請求項11または12に記載の調製方法。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】**【0001】**

本発明は、アルミナゲルの調製に関する。特に、本発明は、高分散性を呈する新規なアルミナゲルおよび沈殿によるその調製方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

従来技術において知られている複数の操作手順により、分散性アルミナゲルがもたらされる。複数の特許には、特に、「ゾル-ゲル」と呼ばれる調製方法が記載されている。

【0003】

特許文献1には、水分散性アルミナを製造する方法であって、水性アルミナスラリーを形成する工程、5～9のpHを有する酸性化スラリーを生じさせるための酸性化工程、アルミナをコロイダルゲルに転化させるための十分な期間にわたる70超の昇温状態での熟成工程、および、こうして得られた前記コロイダルゲルを乾燥させる工程を含む、方法が記載されている。

30

【0004】

特許文献2にも、アルファアルミナを製造する方法であって、70%未満の分散性を有するアルミニウム水和物を分散させる工程と、得られたスラリーを3.5未満のpHに酸性化させて、アルミニウム水和物を少なくとも部分的に溶解させる工程と、得られた酸性化スラリーを、150～200の温度、5～20atmの圧力で0.15～4時間の継続期間にわたって水熱処理して、90%より高い分散性を有するコロイダルペーマイトを得る工程とを含む方法が記載されている。

40

【0005】

沈殿によるアルミナゲルの調製も従来技術において周知である。

【0006】

特に、特許文献3には、アルミナ担体材料の沈殿による調製であって、このアルミナ担体材料は、特定の細孔分布を有し、重質炭化水素供給原料の水素化転化の方法における触媒担体として用いられ得る、アルミナ担体材料の沈殿による調製が記載されている。

【0007】

アルミナ担体材料は、第1のアルカリ性水溶液および第1の酸性水溶液を、制御された様式で混合することによりアルミナスラリーを形成する第1工程を含む方法であって、前

50

記酸性および塩基性の溶液の少なくとも一方または両方がアルミニウム化合物を含む、方法によって調製される。酸性および塩基性の溶液は、生じたスラリーのpHが8～11になるような割合で混合される。酸性および塩基性の溶液はまた、所望量のアルミナを含有するスラリーを得ることを可能にする量で混合され、特に、第1の工程により、2回の沈殿工程の終わりに形成されたアルミナの全量に対して25～35重量%のアルミナを得ることが可能となる。第1の工程は、20～40の温度で行われる。所望量のアルミナが形成される場合、懸濁液の温度は、45～70の温度に上昇させられ、次いで、加熱された懸濁液は、前記懸濁液を第2のアルカリ性水溶液および第2の酸性水溶液と接触させることにより第2の沈殿工程に付され、2種の溶液の少なくとも一方または両方は、アルミニウム化合物を含む。同様に、pHは、加えられる酸性および塩基性の溶液の組合せによって8～10.5に調節され、第2の工程において形成されるべきアルミナの残量は、加えられる第2の酸性および塩基性の溶液の量によって寄与される。第2の工程は、20～40の温度で行われる。このようにして形成されたアルミナゲルは、最低95%のベーマイトを含む。このようにして得られたアルミナゲルの分散性は言及されていない。アルミナゲルは、その後、当業者に知られた方法によって、ろ過され、洗浄され、場合によっては、乾燥させられ、予備的な成熟工程はなされず、アルミナ粉末が生じさせられ、このアルミナ粉末は、次いで、当業者に知られた方法によって成形され、次いで、焼成されて、最終的なアルミナ担体が生じる。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

20

【0008】

【特許文献1】米国特許第4676928号明細書

【特許文献2】米国特許第5178849号明細書

【特許文献3】米国特許第7790652号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

特許文献3の調製方法の第1の沈殿工程が、25～35重量%の低製造アルミナに制限されるのは、第1工程の終わりにおける高いアルミナ製造が、得られたゲルの最適なる過を許容しないからである。さらに、特許文献3の第1の工程においてアルミナの製造を増量させることは、このようにして得られたゲルの形成を許容しないだろう。

30

【0010】

本発明は、特許文献3による調製方法の欠点を克服すること提案する。

【0011】

本出願人は、それ故に、沈殿によりアルミナゲルを調製するための新規な方法であって、単一回の調製工程の終わりに前記アルミナゲルを得ることを可能にし、この単一回の調製工程は、低い温度で行われ、第2の調製工程は、任意である、方法を発見した。特に、本発明によりアルミナゲルを調製する新規な方法は、前記ゲル調製方法の終わりに形成されたアルミナの全量に対して Al_2O_3 相当で最低40重量%のアルミナを得ることを第1の調製工程において可能にし、第1の調製工程の終わりに形成されるアルミナの量が100%にすら達し得る可能性があり、この場合、第2の沈殿工程は必要ではない。さらに、本発明による新しい調製方法は、最終の熟処理工程、および特に最終の成熟工程の存在によって特徴付けられ、この最終の工程により、改善されたる過性を有するアルミナゲルを得ることが可能となり、これにより、本発明による方法のより高い生産性が提供され、この方法を工業レベルにスケールアップさせることがより容易になる。本発明による前記方法により、従来技術のアルミナゲルと比較してより良好な分散性指数を有するアルミナゲルを得ることが可能となり、これにより、当業者に知られる技術によってその成形が容易になる。

40

【0012】

本発明の一つの目的は、したがって、高められた分散性指数、特に、70%より高く、

50

100%に達することのできる分散性指数を有するアルミナゲルを提供することにある。

【0013】

本発明のさらなる目的は、水性反応媒体中で、少なくとも1種の塩基性前駆体および少なくとも1種の酸性前駆体を沈殿させることによって前記アルミナゲルを調製するための新規な方法であって、塩基性または酸性の前駆体の少なくとも一方または両方は、アルミニウムを相対的な割合でかつ特定の量で含み、この相対的な割合および特定の量は、前記工程の操作条件を規定し、かつ、高められた分散性指数を有するアルミナゲルを得ることを可能にし、特に、分散性指数は70%超、好ましくは70~100%、好ましくは80~100%、より好ましくは85~100%、一層より好ましくは90~100%である、方法を提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【0014】

(発明の概要および興味)

本発明の対象は、高められた分散性指数、特に、70%より高い分散性指数を有するアルミナゲルであって、結晶子サイズが1~35nmであり、硫黄含有率が0.001~2重量%であり、ナトリウム含有率が0.001~2重量%であり、重量百分率は、アルミナゲルの全質量に対して表示される、ものである。

【0015】

本発明の一つの利点は、従来技術のアルミナゲルと比較して非常に高い分散性を有する新規なアルミナゲルをそれが提供することにある。

20

【0016】

高められた分散性指数によって特徴付けられるアルミナゲルは、当業者に知られる成形技術の全てによって、例えば、混合-押出、ペレット化または油滴技術によって、低い分散性指数を有するゲルより容易に成形されることになる。

【0017】

本発明のさらなる対象は、前記アルミナゲルを調製するための方法であって、少なくとも以下の工程；

a) 水性反応媒体中に、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カリウム、アンモニア、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムから選択される少なくとも1種の塩基性前駆体および硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸、塩酸および硝酸から選択される少なくとも1種の酸性前駆体を、アルミナ沈殿させる少なくとも1回の工程であって、塩基性または酸性の前駆体の少なくとも一方は、アルミニウムを含み、酸性および塩基性の前駆体の相対的な供給量は、8.5~10.5の反応媒体のpHを得るように選ばれ、アルミニウムを含有する酸性および塩基性の前駆体(単数または複数)の供給量は、第1の工程の進行率:40~100%を得るように調節され、進行率は、沈殿工程(単数または複数)の終わりに形成されたアルミナの全量に対する、前記第1の沈殿工程の間に Al_2O_3 相当で形成されたアルミナの割合として定義され、前記工程(単数回または複数回)は、10~50の温度で、2~30分の継続期間にわたって行われる、工程

30

b) 工程a)の終わりに得られた懸濁液を、50~200の温度で、30分~5時間の継続期間にわたって熱処理する工程、

40

c) 熱処理工程b)の終わりに得られた懸濁液をろ過する工程、その後の、得られたゲルを洗浄する少なくとも1回の工程を含む方法である。

【発明の効果】

【0018】

本発明の一つの利点は、沈殿によってアルミナゲルを調製する新規な方法であって、第1の沈殿工程において、沈殿工程(単数または複数)の終わりに形成されたアルミナの全量に対して Al_2O_3 相当でアルミナの最低40重量%を得ることを可能にし、第1の沈殿工程の終わりに形成されたアルミナの量が100%にさえ達し得る可能性があり、その

50

場合第2の沈殿工程は必要ではない、方法をそれが提供することにある。さらに、高められた量のアルミナを生じさせるこのアルミナ沈殿工程と得られた懸濁液を加熱処理する最終工程との組み合わせによって特徴付けられる本発明による方法により、改善されたる過性を有するアルミナゲルを得ることが可能となり、本発明による方法のより高い生産性を提供し、方法を工業レベルにスケールアップさせることがより容易になる。

【0019】

本発明の別の利点は、単一回の沈殿工程を含むことができる沈殿によってアルミナゲルを調製する新規な方法であって、従来技術の従来のアルミナ調製方法、例えば、ゾル-ゲルタイプの調製方法と比較して相対的に安価である、方法をそれが提供することにある。

【0020】

本発明のさらなる利点は、従来技術のゲルと比較して高められた分散性指数を有するアルミナゲルの、沈殿による新規な調製方法をそれが提供することにある。

【発明を実施するための形態】

【0021】

(発明の説明)

本発明の目的は、70%より高い分散性指数を有するアルミナゲルであって、結晶子サイズが1~35nmであり、蛍光X線により測定される硫黄含有率が0.001~2重量%であり、ICPすなわちinductively coupled plasma(誘導結合プラズマ)分光法により測定されるナトリウム含有率が0.001~2重量%であり、重量百分率は、アルミナゲルの全質量に対して表示される、ものにある。

【0022】

本明細書の残り全体を通じて、分散性指数は、3600Gでの10分間にわたるポリプロピレンチューブ中の遠心分離によって分散させられ得るコロイド分散アルミナゲルの重量百分率として定義される。

【0023】

分散性は、ベーマイトの質量に対して10%の硝酸も含有する水の懸濁液中にベーマイトまたはアルミナゲルの10%を分散させることによって測定される。懸濁液は、次いで、3600Gのrpmでの10分間にわたる遠心分離にかけられる。集められたセジメントは、100で終夜乾燥させられ、その後、計量される。

【0024】

分散性指数(dispersibility index)は、DIで表記され、このものは、以下の計算式によって得られる：

$$DI(\%) = 100\% - \text{乾燥済みセジメントの質量}(\%)$$

【0025】

好ましくは、本発明によるアルミナゲルの分散性指数は、70~100%、好ましくは80~100%、より好ましくは85~100%、一層より好ましくは90~100%である。

【0026】

好ましくは、本発明によるアルミナゲルの結晶子サイズは、2~35nmである。

【0027】

特に、本発明によるアルミナゲルまたは粉末形態のベーマイトは、X線回折のシェラーの式によって得られる結晶学的方位(020)および(120)におけるサイズがそれぞれ、2~20nmおよび2~35nmである結晶子からなる。

【0028】

好ましくは、本発明によるアルミナゲルの結晶学的方位(020)における結晶子サイズは、2~15nmであり、結晶学的方位(120)における結晶子サイズは、2~35nmである。

【0029】

X線回折は、アルミナゲルまたはベーマイトについて、回折計を用いる従来の粉末法を用いて行われた。

10

20

30

40

50

【0030】

シェラーの式は、粉末または多結晶サンプルについてのX線回折において用いられる式であり、結晶子のサイズに対する回折ピークの間高さの幅に関連する。それは、文献：Appl. Cryst. (1978). 11, 102-113 Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size, J. I. Langford and A. J. C. Wilsonにおいて詳細に記載されている。

【0031】

本発明によると、本発明により調製されるアルミナゲルの不純物含有率、特に、蛍光X線によって測定される硫黄含有率は0.001～2重量%であり、ICPすなわち、inductively coupled plasma (誘導結合プラズマ) 分光法によって測定されるナトリウム含有率は0.001～2重量%であり、重量百分率は、アルミナゲルの全質量に対して表される。

10

【0032】

好ましくは、本発明により調製されるアルミナゲルの硫黄含有率は、0.001～1重量%、好ましくは0.001～0.40重量%、より好ましくは0.003～0.33重量%、一層より好ましくは0.005～0.25重量%である。

【0033】

好ましくは、本発明により調製されるアルミナゲルのナトリウム含有率は、0.001～1重量%、好ましくは0.001～0.15重量%、より好ましくは0.0015～0.10重量%、一層より好ましくは0.002～0.040重量%である。

20

【0034】

(調製方法)

本発明のさらなる対象は、前記アルミナゲルを調製する方法である。

【0035】

本発明によると、前記調製方法は、水性反応媒体中に、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カリウム、アンモニア、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムから選択される少なくとも1種の塩基性前駆体および硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アンモニウム、硫酸、塩酸、および硝酸から選択される少なくとも1種の酸性前駆体をアルミナ沈殿させる少なくとも1回の工程a)を含み、当該工程a)において、塩基性または酸性の前駆体の少なくとも一方はアルミニウムを含み、酸性および塩基性の前駆体の相対的な供給量は、8.5～10.5の反応媒体のpHを得るように選ばれ、アルミニウムを含有する酸性および塩基性の前駆体(単数種または複数種)の供給量は、第1工程の進行率：40～100%を得るように調節され、進行率は、沈殿工程(単数または複数)の終わりに、より一般的には本発明による調製方法の終わりに形成されたアルミナの全量に対する、前記第1の沈殿工程a)間に形成された Al_2O_3 相当のアルミナの割合として定義され、前記工程a)は、10～50の温度で、2～30分間の継続期間にわたって行われる。

30

【0036】

一般的には、n回目の沈殿工程の「進行率(progression rate)」は、全沈殿工程の終わりに、より一般的にはアルミナゲルを調製する工程の終わりに形成されたアルミナの全量に対する、前記n回目の工程で形成された Al_2O_3 相当でのアルミナの百分率を意味するとして理解される。

40

【0037】

前記沈殿工程a)の進行率が100%である場合、前記沈殿工程a)により、一般的には20～100g/L、好ましくは20～80g/L、より好ましくは20～50g/Lの Al_2O_3 濃度を有するアルミナ懸濁液を得ることが可能になる。

【0038】

(沈殿工程a))

水性反応媒体中の少なくとも1種の塩基性前駆体および少なくとも1種の酸性前駆体を混合することは、塩基性前駆体または酸性前駆体の少なくともいずれかがアルミニウムを含むこと、または、塩基性および酸性の前駆体の両方がアルミニウムを含むことを必要と

50

する。

【0039】

アルミニウムを含む塩基性前駆体は、アルミン酸ナトリウムおよびアルミン酸カリウムである。好ましい塩基性前駆体は、アルミン酸ナトリウムである。

【0040】

アルミニウムを含む酸性前駆体は、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウムおよび硝酸アルミニウムである。好ましい酸性前駆体は、硫酸アルミニウムである。

【0041】

好ましくは、塩基性または酸性の前駆体（単数種または複数種）は、前記第1の沈殿工程a）において水溶液で加えられる。

【0042】

好ましくは、水性反応媒体は水である。

【0043】

好ましくは、前記工程a）は、攪拌しながら行われる。

【0044】

好ましくは、前記工程a）は、有機添加剤が存在しない中で行われる。

【0045】

酸性および塩基性の前駆体は、それらがアルミニウムを含有するかどうかに関わらず、好ましくは溶液中、水性反応媒体中に、生じる懸濁液のpHが8.5~10.5になるような割合で混合される。

【0046】

本発明によると、8.5~10.5の反応媒体pHを得るように選ばれるのは、アルミニウムを含有するかどうかに関わらず、酸性および塩基性の前駆体の相対的な供給量である。

【0047】

塩基性および酸性の前駆体がそれぞれアルミン酸ナトリウムおよび硫酸アルミニウムである好ましい場合において、前記塩基性前駆体対前記酸性前駆体の質量比は有利には1.6~2.05である。

【0048】

他の塩基性および酸性の前駆体について、それらがアルミニウムを含有するかどうかに関わらず、塩基/酸の質量比は、酸による塩基の中和曲線によって確立される。このような曲線は、当業者によって容易に得られる。

【0049】

好ましくは、前記沈殿工程a）が行われる際のpHは、8.5~10、より好ましくは8.7~9.9である。

【0050】

酸性および塩基性の前駆体はまた、達成されるべき最終アルミナ濃度に関連して所望量のアルミナを含有する懸濁液を得ることを可能にする量で混合される。特に、前記工程a）は、沈殿工程a）の終わりに形成されたアルミナの全量に対して Al_2O_3 相当で40~100重量%のアルミナを得ることを可能にする。本発明によると、第1工程の進行率40~100%を得るように調節されるのは、酸性および塩基性の前駆体（単数種または複数種）の供給量である。

【0051】

好ましくは、前記沈殿工程a）の進行率は、40~99%、好ましくは45~90%、より好ましくは50~85%である。沈殿工程a）の終わりに得られた進行率が100%未満である場合、形成されるアルミナの量を増加させるために第2の沈殿工程が必要である。この場合、進行率は、本発明による調製方法の2回の沈殿工程の終わりに形成されたアルミナの全量に対する、前記沈殿工程a）で形成された Al_2O_3 相当でのアルミナの割合として定義される。

【0052】

10

20

30

40

50

それ故に、沈殿工程（単数回または複数回）の終わりにおける目標アルミナ濃度、好ましくは20～100g/Lに応じて、酸性および/または塩基性の前駆体によって寄与されるべきアルミニウムの量が計算され、前駆体の供給量は、前記の加えられる前駆体のアルミニウム濃度、反応媒体に加えられる水の量、および沈殿工程（単数回または複数回）に要求される進行率に関連して調節される。

【0053】

アルミニウムを含有する酸性および/または塩基性の前駆体（単数種または複数種）の供給量は、用いられる反応容器のサイズ次第であり、それ故に、反応媒体に加えられる水の量次第である。

【0054】

好ましくは、前記沈殿工程a)が行われる際の温度は、10～45、好ましくは15～45、より好ましくは20～45、一層より好ましくは20～40である。

【0055】

前記沈殿工程a)は、低温で行われることが重要である。本発明による前記調製方法が2回の沈殿工程を含む場合、沈殿工程a)は、有利には、第2の沈殿工程の温度未満の温度で行われる。

【0056】

好ましくは、前記沈殿工程a)は、5～20分、好ましくは5～15分の継続期間にわたって行われる。

【0057】

（熱処理工程b））

本発明によると、前記調製方法は、沈殿工程a)の終わりに得られた懸濁液を、60～200の温度で、30分～5時間の継続期間にわたって熱処理して、アルミナゲルを得る工程b)を含む。

【0058】

好ましくは、前記熱処理工程b)は、成熟工程である。

【0059】

好ましくは、前記熱処理工程b)が行われる際の温度は、65～150、好ましくは65～130、より好ましくは70～110、一層より好ましくは70～95である。

【0060】

好ましくは、前記熱処理工程b)は、40分～5時間、好ましくは40分～3時間、より好ましくは45分～2時間の継続期間にわたって行われる。

【0061】

（任意の第2の沈殿工程）

好ましい実施形態によると、沈殿工程a)の終わりに得られた進行率が100%未満である場合に、前記調製方法は、好ましくは、第1の沈殿工程の後に第2の沈殿工程a')を含む。

【0062】

前記第2の沈殿工程により、生じるアルミナの割合を高くすることが可能となる。

【0063】

前記第2の沈殿工程a')は、有利には、前記第1の沈殿工程a)と熱処理工程b)との間に実施される。

【0064】

第2の沈殿工程が実施される場合、沈殿工程a)の終わりに得られた懸濁液を加熱する工程が、有利には、2回の沈殿工程a)とa')との間に実行される。

【0065】

好ましくは、前記工程a)と第2の沈殿工程a')との間に実施される、工程a)の終わりに得られた懸濁液を加熱する前記工程が行われる際の温度は、20～90、好ましくは30～80、より好ましくは30～70、一層より好ましくは40～65であ

10

20

30

40

50

る。

【0066】

好ましくは、前記加熱工程は、7～45分、好ましくは7～35分の継続期間にわたって行われる。

【0067】

前記加熱工程は、有利には、当業者に知られる全ての加熱方法により実行される。

【0068】

好ましい実施形態によると、前記調製方法は、加熱工程の終わりに得られた懸濁液を沈殿させる第2の工程を含み、前記第2の工程は、前記懸濁液に、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カリウム、アンモニア、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムから選択される少なくとも1種の塩基性前駆体および硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸、塩酸、および硝酸から選択される少なくとも1種の酸性前駆体を加えることによって行われ、塩基性または酸性の前駆体の少なくとも一方はアルミニウムを含み、酸性および塩基性の前駆体の相対的な供給量は、反応媒体のpH：8.5～10.5を得るように選ばれ、アルミニウムを含有する酸性および塩基性の前駆体（単数種または複数種）の供給量は、第2の工程の進行率：0～60%を得るように調節され、進行率は、2回の沈殿工程の終わりに、好ましくは本発明による調製方法の工程a'）の終わりに形成されたアルミナの全量に対する、前記第2の沈殿工程の間に形成された Al_2O_3 相当でのアルミナの割合として定義され、前記工程は、40～90の温度で、2～50分の継続期間にわたって行われる。

10

20

【0069】

第1の沈殿工程a)におけるのと同様に、少なくとも1種の塩基性前駆体および少なくとも1種の酸性前駆体の加熱された懸濁液への添加は、塩基性前駆体または酸性前駆体のいずれかがアルミニウムを含むか、または、塩基性および酸性前駆体の両方がアルミニウムを含むかのいずれかであることを必要とする。

【0070】

アルミニウムを含む塩基性前駆体は、アルミン酸ナトリウムおよびアルミン酸カリウムである。好ましい塩基性前駆体はアルミン酸ナトリウムである。

【0071】

アルミニウムを含む酸性前駆体は、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウムおよび硝酸アルミニウムである。好ましい酸性前駆体は硫酸アルミニウムである。

30

【0072】

好ましくは、前記第2の沈殿工程は、攪拌しながら行われる。

【0073】

好ましくは、前記第2の工程は、有機添加剤が存在しない中で行われる。

【0074】

酸性および塩基性の前駆体は、それらがアルミニウムを含有するかどうかにかかわらず、好ましくは溶液中、水性反応媒体中に、生じる懸濁液のpHが8.5～10.5になるような割合で混合される。

【0075】

沈殿工程a)におけるのと同様に、反応媒体のpH：8.5～10.5を得るように選ばれるのは、アルミニウムを含有するかどうかにかかわらず、酸性および塩基性の前駆体の相対的な供給量である。

40

【0076】

塩基性および酸性の前駆体がそれぞれアルミン酸ナトリウムおよび硫酸アルミニウムである好ましい場合において、前記塩基性前駆体対前記酸性前駆体の質量比は、有利には、1.6～2.05である。

【0077】

他の塩基性および酸性の前駆体について、それらがアルミニウムを含有するかに拘わらず、塩基/酸の質量比は、酸による塩基の中和の曲線によって確立される。この

50

ような曲線は、当業者によって容易に得られる。

【0078】

好ましくは、前記第2の沈殿工程が行われる際のpHは、8.5～10、好ましくは8.7～9.9である。

【0079】

酸性および塩基性の前駆体はまた、達成されるべき最終のアルミナ濃度に関連して、所望量のアルミナを含有する懸濁液を得ることを可能にする量で混合される。特に、前記第2の沈殿工程は、2回の沈殿工程の終わりに、好ましくは工程a')の終わりに形成されたアルミナの全量に対して Al_2O_3 相当で0～60重量%のアルミナを得ることを可能にする。

10

【0080】

沈殿工程a)におけるのと同様に、第2の工程の進行率：0～60%を得るために調節されるのはアルミナを含有する酸性および塩基性の前駆体（単数種または複数種）の供給量であり、進行率は、本発明による方法の2回の沈殿工程の終わりに、好ましくは工程a')の終わりに形成されたアルミナの全量に対する、前記第2の沈殿工程において形成されたアルミナの割合として定義される。

【0081】

好ましくは、前記第2の沈殿工程a')の進行率は、1～60%、好ましくは10～55%、より好ましくは15～55%である。

【0082】

それ故に、沈殿工程（単数回または複数回）の終わりににおける目標アルミナ濃度、好ましくは20～100g/Lに依じて、酸性および/または塩基性の前駆体によって寄与されるべきアルミナの量が計算され、前駆体の供給量は、前記加えられる前駆体のアルミニウム濃度、反応媒体に加えられる水の量、および沈殿工程のそれぞれに対して要求される進行率に関連して調節される。

20

【0083】

沈殿工程a)におけるのと同様に、アルミニウムを含有する酸性および/または塩基性の前駆体（単数種または複数種）の供給量は、用いられる反応容器のサイズ次第であり、それ故に、反応媒体に加えられる水の量次第である。

【0084】

例として、3リットルの反応容器が用いられ、かつ、最終の Al_2O_3 濃度50g/Lを有する1リットルのアルミナ懸濁液を得ることが提案されるならば、目標進行率は、第1の沈殿工程について Al_2O_3 相当で50%である。それ故に、全アルミナの50%が、沈殿工程a)において加えられなければならない。アルミナ前駆体は、 Al_2O_3 相当で155g/Lの濃度のアルミン酸ナトリウムおよび Al_2O_3 相当で102g/Lの濃度の硫酸アルミニウムである。第1工程の沈殿のpHは9.5に、第2工程の沈殿のpHは9に固定される。反応容器に加えられる水の量は622mLである。

30

【0085】

30で8分にわたって行われる第1の沈殿工程a)について、硫酸アルミニウムの供給量は、10.5mL/分でなければならず、アルミン酸ナトリウムの供給量は13.2mL/分である。アルミン酸ナトリウム対硫酸アルミニウムの質量比は、したがって、1.91である。

40

【0086】

70で30分にわたって行われる第2の沈殿工程について、硫酸アルミニウムの供給量は、2.9mL/分でなければならず、アルミン酸ナトリウムの供給量は、3.5mL/分である。アルミン酸ナトリウム対硫酸アルミニウムの質量比は、したがって、1.84である。

【0087】

好ましくは、前記第2の沈殿工程が行われる際の温度は、40～80、好ましくは45～70、一層より好ましくは50～70である。

50

【0088】

好ましくは、第2の沈殿工程は、5～45分、好ましくは7～40分の継続期間にわたって行われる。

【0089】

第2の沈殿工程により、一般的には、20～100g/L、好ましくは20～80g/L、好ましくは20～50g/Lの Al_2O_3 濃度を有するアルミナ懸濁液を得ることが可能となる。

【0090】

前記第2の沈殿工程が実施される場合、前記沈殿方法はまた、有利には、前記第2の沈殿工程の終わりに得られた懸濁液を、50～95℃、好ましくは60～90℃の温度で加熱する第2の工程を含む。

10

【0091】

好ましくは、前記第2の加熱工程は、7～45分の継続期間にわたって行われる。

【0092】

前記第2の加熱工程は、有利には、当業者に知られる全ての加熱方法により実行される。

【0093】

前記第2の加熱工程により、得られた懸濁液を熱処理工程b)に付す前に反応媒体の温度を上昇させることが可能となる。

【0094】

20

(ろ過工程c))

本発明によると、本発明によるアルミナゲルを調製する方法は、加熱処理工程b)の終わりに得られた懸濁液をろ過する工程c)と、その後の、得られたゲルを洗浄する少なくとも1回の工程とを含む。前記ろ過工程は、有利には、当業者に知られている全ての方法により実施される。沈殿工程a)の終わりまたは2回の沈殿工程の終わりに得られた懸濁液のろ過性は、得られた懸濁液の前記最終加熱工程b)の存在によって改善され、前記加熱工程は、本発明による方法の生産性、および方法の工業レベルへのスケールアップに寄与する。前記ろ過の後、有利には、水により洗浄する少なくとも1回の工程、好ましくは、1～3回の洗浄工程が行われ、水の量は、ろ過された沈殿物の量に等しい。

【0095】

30

本発明による調製方法は、少なくとも1回のアルミナ沈殿工程(このアルミナ沈殿工程により、本方法の終わりに形成された Al_2O_3 相当でのアルミナの全量に対して最低40重量%のアルミナを得ることが可能となる)と、得られた懸濁液の加熱処理の少なくとも1回の最終工程とを含み、それ故に、70%より高い分散性指数および2～35nmの結晶子サイズを有する本発明によるアルミナゲルが提供される。

【0096】

本発明はまた、本発明による調製方法によって得られ得るアルミナゲルに関する。

【0097】

本発明は、以下の実施例によって例証されるが、これらの実施例は、決して、限定的なものではない。

40

【0098】

(実施例)

(実施例1：比較例)

アルミナゲルの市販の粉末Pural SB3は、アルミニウムアルコキシドの加水分解・重縮合によるゾル・ゲルルートを通じて調製される。

【0099】

Pural SB3ペーマイトゲルの特徴は、表1に要約される。

【0100】

【表 1】

表 1 : P u r a l S B 3 の特徴

	市販のアルミナゲル
分散性指数	98
サイズ (020) (nm)	3.1
サイズ (120) (nm)	4.7
ナトリウムNa (ppm)	<検出限界
硫黄S (ppm)	<検出限界

10

【0101】

蛍光 X 線法によって測定される硫黄含有率、および ICP すなわち inductively coupled plasma (誘導結合プラズマ) 分光法によって測定されるナトリウム含有率は、これらの測定方法の測定限界未満である。

【0102】

(実施例 2 : 比較例)

アルミナゲルは、沈殿工程が高温、すなわち、60 の温度で行われる点で本発明に合致しない調製方法によって合成される。350rpmでの攪拌が合成を通じて維持される。

20

【0103】

合成は、5リットルの反応容器において、沈殿工程と得られた懸濁液の成熟の工程との2工程で行われる。

【0104】

目標の最終アルミナ濃度は、50g/Lである。

【0105】

硫酸アルミニウム $Al_2(SO_4)$ およびアルミン酸ナトリウム $NaAlO_2$ を沈殿させる工程は、60 および $pH = 10.2$ で20分の継続期間にわたって行われる。用いられたアルミニウム前駆体の濃度は以下の通りである： $Al_2(SO_4) = 102g/L$ (Al_2O_3 相当) および $NaAlO_2 = 155g/L$ (Al_2O_3 相当)。

30

【0106】

硫酸アルミニウム $Al_2(SO_4)$ の溶液が、30分にわたって25.9mL/分の速度で連続的に、アルミン酸ナトリウム $NaAlO_2$ の溶液に、10.2の値にpHを調節するように塩基/酸の質量比 = 2.0で加えられる。前駆体の全体は、60 の温度で接触して置かれる。

【0107】

アルミナ前駆体を含有する懸濁液が得られる。

【0108】

目標の最終アルミナ濃度は50g/Lであれば、第1の沈殿工程に導入されるアルミニウム含有前駆体である硫酸アルミニウム $Al_2(SO_4)$ およびアルミン酸ナトリウム $NaAlO_2$ の供給量は、それぞれ、25.9mL/分および34.1mL/分である。

40

【0109】

アルミニウムを含有する酸性および塩基性の前駆体のこれらの供給量により、第1の沈殿工程の終わりに進行率：100%を得ることが可能になる。

【0110】

得られた懸濁液は、次いで、60 から90 への昇温に付される。

【0111】

懸濁液は、次いで、成熟工程を経る。この成熟工程において、懸濁液は、30分にわたって90 に維持される。

【0112】

50

得られた懸濁液は、次いで、焼結ディスクのブフナー漏斗中に水を通すことによつてろ過され、得られたアルミナゲルは、70 で3.5リットルの蒸留水により3回洗浄される。ろ過および洗浄の時間は3時間である。

【0113】

このようにして得られたアルミナゲルの特徴は、表2に要約される。

【0114】

【表2】

表2：実施例2により得られたアルミナの特徴

	実施例3
分散性指数 T_a (10% (%))	0
サイズ (020) (nm)	2.9
サイズ (120) (nm)	3.4
ナトリウム Na (%)	0.0068
硫黄 S (%)	0.042
ろ過時間	3時間

10

【0115】

本発明に合致しない実施例2により、沈殿工程の間、特に、第1の沈殿工程の間に低温で作動させることの重要性が指し示される。それ故に、特許請求の範囲外である70の温度で行われる沈殿工程により、分散性ゲルを得ることは可能とはならない。しかしながら、アルミナの質量に対して10%の硝酸も含有する水懸濁液中のこのようにして得られたアルミナゲルの10%の分散は、10分にわたる3600Gでの懸濁液の遠心分離の後に、セジメントの収率100%を生じさせる。

20

【0116】

(実施例3：比較例)

アルミナゲルは、実施例3におけるゲルを調製する方法が熱処理工程を含まない点および第1の沈殿工程a)が、第2の沈殿工程の終わりに形成されたアルミナの全量に対して40%より高い量のアルミナを生じさせない点で本発明に合致しない調製方法によって合成される。実施例3は、米国特許7790562に記載された調製方法により行われる。

30

【0117】

合成は、7リットルの反応容器において、5リットルの最終懸濁液により、2回の沈殿工程で行われる。反応容器に加えられる水の量は3868mLである。

【0118】

目標の最終アルミナ濃度は30g/Lである。

【0119】

硫酸アルミニウム $Al_2(SO_4)$ およびアルミン酸ナトリウム $NaAlO_2$ を沈殿させる第1の工程は、30 および $pH = 9.3$ で、8分の継続期間にわたって行われる。用いられるアルミニウム前駆体の濃度は以下の通りである： $Al_2(SO_4) = 102g/L$ (Al_2O_3 相当) および $NaAlO_2 = 155g/L$ (Al_2O_3 相当)。350rpmでの攪拌が、合成を通じて維持される。

40

【0120】

硫酸アルミニウム $Al_2(SO_4)$ の溶液が、8分にわたって、19.6mL/分の速度で連続的に、アルミン酸ナトリウム $NaAlO_2$ の溶液に、9.3の値にpHを調節するように塩基/酸の質量比 = 1.80で加えられる。反応媒体の温度は、30に維持される。

【0121】

アルミナ沈殿物を含有する懸濁液が得られる。

【0122】

50

目標の最終アルミナ濃度が30 g/Lであれば、第1の沈殿工程に導入されるアルミニウム含有前駆体である硫酸アルミニウム $Al_2(SO_4)_3$ およびアルミン酸ナトリウム $NaAlO_2$ の供給量は、それぞれ、19.6 mL/分および23.3 mL/分である。

【0123】

アルミニウムを含有する酸性および塩基性の前駆体のこれらの供給量により、第1の沈殿工程の終わりに進行率：30%を得ることが可能になる。

【0124】

得られた懸濁液は、次いで、30 から57 への昇温に付される。

【0125】

得られた懸濁液の共沈殿の第2の工程が、次いで、102 g/L (Al_2O_3 相当)の濃度の硫酸アルミニウム $Al_2(SO_4)_3$ および155 g/L (Al_2O_3 相当)の濃度のアルミン酸ナトリウム $NaAlO_2$ を加えることによつて行われる。硫酸アルミニウム $Al_2(SO_4)_3$ の溶液は、したがって、第1の沈殿工程の終わりに得られた加熱された懸濁液に連続的に、30分にわたつて、12.8 mL/分の速度で、アルミン酸ナトリウム $NaAlO_2$ の溶液に、8.7の値にpHを調節するように塩基/酸の質量比=1.68で加えられる。第2の工程における反応媒体の温度は、57 に維持される。

【0126】

アルミナ沈殿物を含有する懸濁液が得られる。

【0127】

目標の最終アルミナ濃度が30 g/Lであれば、第2の沈殿工程に導入されるアルミニウム含有前駆体である硫酸アルミニウム $Al_2(SO_4)_3$ およびアルミン酸ナトリウム $NaAlO_2$ の供給量は、それぞれ、12.8 mL/分および14.1 mL/分である。

【0128】

アルミニウムを含有する酸性および塩基性の前駆体のこれらの供給量は、第2の沈殿工程の終わりに進行率：70%を得ることを可能にする。

【0129】

このようにして得られた懸濁液は、成熟工程に付されない。

【0130】

得られた懸濁液は、次いで、焼結ディスクのブフナー漏斗中に水を通すことによつてろ過され、得られたアルミナゲルは、70 の5リットルの蒸留水により3回洗浄される。ろ過および洗浄の時間は4時間である。

【0131】

このようにして得られたアルミナゲルの特徴は、表3に要約される。

【0132】

【表3】

表3：実施例3により得られたアルミナの特徴

	実施例3
分散性指数 T_a (10% (%))	60
サイズ (020) (nm)	2.9
サイズ (120) (nm)	4.1
ナトリウム Na (ppm)	0.011
硫黄 S (ppm)	0.057
ろ過時間	4時間

【0133】

(実施例4：本発明に合致する)

アルミナゲルは、本発明による調製方法に従い、7リットルの反応容器において、5リットルの最終懸濁液により、3工程(2回の沈殿工程と、これに続く成熟工程)で合成さ

10

20

30

40

50

れる。

【0134】

目標の最終アルミナ濃度は45 g / Lである。反応容器に加えられる水の量は3267 mLである。350 rpmでの攪拌が合成を通して維持される。

【0135】

硫酸アルミニウム $Al_2(SO_4)$ およびアルミン酸ナトリウム $NaAlO_2$ の水中共沈殿の第1の工程が、30 および $pH = 9.5$ で8分の継続期間にわたって行われる。用いられるアルミニウム前駆体の濃度は以下の通りである： $Al_2(SO_4) = 102 g / L$ (Al_2O_3 相当) および $NaAlO_2 = 155 g / L$ (Al_2O_3 相当)。

【0136】

硫酸アルミニウム $Al_2(SO_4)$ の溶液が8分にわたって、69.6 mL / 分の速度で、84.5 mL / 分の速度のアルミン酸ナトリウム $NaAlO_2$ の溶液に、9.5の値に pH を調節するように塩基 / 酸の質量比 = 1.84 で連続的に加えられる。反応媒体の温度は、30 に維持される。

【0137】

アルミナ沈殿物を含む懸濁液が得られる。

【0138】

目標の最終アルミナ濃度が45 g / Lであれば、第1の沈殿工程に導入されるアルミニウム含有前駆体である硫酸アルミニウム $Al_2(SO_4)$ およびアルミン酸ナトリウム $NaAlO_2$ の供給量は、それぞれ、69.6 mL / 分および84.5 mL / 分である。

【0139】

アルミニウムを含む酸性および塩基性の前駆体のこれらの供給量により、第1の沈殿工程の終わりに進行率：72%を得ることが可能になる。

【0140】

得られた懸濁液は、次いで、30 から68 への昇温に付される。

【0141】

得られた懸濁液の共沈殿の第2の工程が、次いで、 Al_2O_3 相当で102 g / Lの濃度の硫酸アルミニウム $Al_2(SO_4)$ および Al_2O_3 相当で155 g / Lの濃度のアルミン酸ナトリウム $NaAlO_2$ を加えることによって行われる。硫酸アルミニウムの溶液 $Al_2(SO_4)$ が、したがって、第1の沈殿工程の終わりに得られた加熱された懸濁液に、30分にわたって、7.2 mL / 分の速度で、アルミン酸ナトリウム $NaAlO_2$ の溶液に、9の値に pH を調節するように塩基 / 酸の質量比 = 1.86 で連続的に加えられる。第2の工程における反応媒体の温度は68 に維持される。

【0142】

アルミナ沈殿物を含む懸濁液が得られる。

【0143】

目標の最終アルミナ濃度は45 g / Lであれば、第2の沈殿工程に導入されるアルミニウム含有前駆体である硫酸アルミニウム $Al_2(SO_4)$ およびアルミン酸ナトリウム $NaAlO_2$ の供給量は、それぞれ、7.2 mL / 分および8.8 mL / 分である。

【0144】

アルミニウムを含む酸性および塩基性の前駆体のこれらの供給量により、第2の沈殿工程の終わりに進行率：28%を得ることが可能になる。

【0145】

得られた懸濁液は、次いで、68 から90 への昇温に付される。

【0146】

懸濁液は、次いで、熱処理工程を経る。この工程において、懸濁液は、60分にわたって90 に維持される。

【0147】

得られた懸濁液は、次いで、焼結ディスクのプフナー漏斗中に水を通過させることによって過され、得られたアルミナゲルは、5リットルの蒸留水により3回洗浄される。ろ

10

20

30

40

50

過および洗浄の時間は3時間である。

【0148】

このようにして得られたアルミナゲルの特徴は、表4に要約される。

【0149】

【表4】

表4：実施例4により得られたアルミナの特徴

	実施例4
分散性指数T _a (10% (%))	100
サイズ(020) (nm)	2.8
サイズ(120) (nm)	3.5
ナトリウムNa (%)	0.074
硫黄S (%)	0.0364
ろ過時間	3時間

10

【0150】

分散性指数：100%を有するゲルがこのようにして得られる。さらに、最終の熱処理工程の存在によって特徴付けられる本発明による方法によって得られるゲルにより、良好なる過性を有する、すなわち、ろ過時間が工業レベルへの方法のスケールアップに適合する、アルミナゲルを得ることが可能となり、これにより、前記方法の改善された生産性が促進させられる。

20

【0151】

本発明による調製方法によって得られたアルミナゲルは、容易に成形可能であることも留意されることになる。

【0152】

100%の分散性ゲルをもたらす本発明による調製方法はまた、従来技術の従来のアルミナ調製方法、例えば、実施例1におけるPural SB3を調製するゾル-ゲルタイプの方法より高価ではない。

【0153】

(実施例5：比較例)

本発明に合致しない実施例5は、実施例3と同一の方法で同一の操作条件下に行われるが、第2の沈殿工程の終わりに得られた懸濁液が成熟工程を経ない点で相違している。

30

【0154】

第2の沈殿工程の終わりに得られた懸濁液は、次いで、焼結ディスクのブフナー漏斗中に水を通過させることによつてろ過され、得られたアルミナゲルは、3.5リットルの蒸留水により3回洗浄される。

【0155】

ろ過および洗浄の時間は24時間である。

【0156】

このようにして得られたアルミナゲルの特徴は、表5に要約される。

40

【0157】

【表 5】

表 5 : 実施例 5 により得られたアルミナの特徴

	実施例 5
分散性指数 T a (1 0 % (%))	1 0 0
サイズ (0 2 0) (n m)	2 . 8
サイズ (1 2 0) (n m)	3 . 5
ナトリウム N a (%)	0 . 4 4 2
硫黄 S (%)	0 . 0 2 8 4
ろ過時間	2 4 時間

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/062829

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C01F7/34 C01F7/14 ADD.		
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) C01F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 7 790 652 B2 (ACKERMAN RUSSELL C [US] ET AL ACKERMAN RUSSELL CRAIG [US] ET AL) 7 September 2010 (2010-09-07) cited in the application example 1	1-13
X	GB 2 123 804 A (GRACE W R & CO) 8 February 1984 (1984-02-08)	3-6,8-10
A	page 1, lines 69-108; example 1 page 2, lines 51-54,101-105 page 2, line 125 - page 3, line 24	1,2,7, 11-13
A	EP 0 147 167 A2 (ALUMINUM CO OF AMERICA [US]) 3 July 1985 (1985-07-03) example 1	1-13
A	US 6 713 428 B1 (LE GOFF PIERRE-YVES [FR] ET AL) 30 March 2004 (2004-03-30) example 1	1-13
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" 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 18 August 2015		Date of mailing of the international search report 26/08/2015
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Werner, Håkan

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/062829

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 7790652	B2	07-09-2010	CA 2539239 A1	31-03-2005
			EP 1663490 A1	07-06-2006
			RU 2376059 C2	20-12-2009
			US 2005101480 A1	12-05-2005
			US 2010276339 A1	04-11-2010
			WO 2005028106 A1	31-03-2005

GB 2123804	A	08-02-1984	GB 2123804 A	08-02-1984
			NO 832281 A	27-12-1983

EP 0147167	A2	03-07-1985	AU 3606084 A	27-06-1985
			CA 1207630 A1	15-07-1986
			EP 0147167 A2	03-07-1985
			JP 560215521 A	28-10-1985

US 6713428	B1	30-03-2004	AU 4624299 A	24-01-2000
			CN 1308589 A	15-08-2001
			DE 69912130 D1	20-11-2003
			DE 69912130 T2	06-05-2004
			DK 1098848 T3	02-02-2004
			EP 1098848 A1	16-05-2001
			JP 4747353 B2	17-08-2011
			JP 2002519297 A	02-07-2002
			US 6713428 B1	30-03-2004
			WO 0001617 A1	13-01-2000

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2015/062829

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C01F7/34 C01F7/14 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C01F		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 7 790 652 B2 (ACKERMAN RUSSELL C [US] ET AL ACKERMAN RUSSELL CRAIG [US] ET AL) 7 septembre 2010 (2010-09-07) cité dans la demande exemple 1	1-13
X	GB 2 123 804 A (GRACE W R & CO) 8 février 1984 (1984-02-08)	3-6,8-10
A	page 1, lignes 69-108; exemple 1 page 2, lignes 51-54,101-105 page 2, ligne 125 - page 3, ligne 24	1,2,7, 11-13
A	EP 0 147 167 A2 (ALUMINUM CO OF AMERICA [US]) 3 juillet 1985 (1985-07-03) exemple 1	1-13
A	US 6 713 428 B1 (LE GOFF PIERRE-YVES [FR] ET AL) 30 mars 2004 (2004-03-30) exemple 1	1-13
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		*T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
18 août 2015		26/08/2015
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Werner, Håkan

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2015/062829

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 7790652	B2	07-09-2010	CA 2539239 A1	31-03-2005
			EP 1663490 A1	07-06-2006
			RU 2376059 C2	20-12-2009
			US 2005101480 A1	12-05-2005
			US 2010276339 A1	04-11-2010
			WO 2005028106 A1	31-03-2005

GB 2123804	A	08-02-1984	GB 2123804 A	08-02-1984
			NO 832281 A	27-12-1983

EP 0147167	A2	03-07-1985	AU 3606084 A	27-06-1985
			CA 1207630 A1	15-07-1986
			EP 0147167 A2	03-07-1985
			JP 560215521 A	28-10-1985

US 6713428	B1	30-03-2004	AU 4624299 A	24-01-2000
			CN 1308589 A	15-08-2001
			DE 69912130 D1	20-11-2003
			DE 69912130 T2	06-05-2004
			DK 1098848 T3	02-02-2004
			EP 1098848 A1	16-05-2001
			JP 4747353 B2	17-08-2011
			JP 2002519297 A	02-07-2002
			US 6713428 B1	30-03-2004
			WO 0001617 A1	13-01-2000

 フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 ブアレグ マリカ

フランス国 ヴィユールバンヌ リュ デデュー 0 1 3 6

(72)発明者 ブヴリ セリーヌ

フランス国 リュエイユ マルメゾン リュ ジュヌヴィエーヴ クチュリエ 0 0 1 8

(72)発明者 ウザン パトリック

フランス国 パリ リュ モリエール 0 0 1 4

Fターム(参考) 4G076 AA02 AB04 AB05 AB07 AB08 BA13 BC02 BC07 BC08 BD01
BD02 BE11 CA02 CA19 CA26 CA36 DA01