

《解説》

# 合成ゼオライトの新分野における応用

水澤化学工業株式会社

取締役社長 中澤 忠久

## 1. はじめに

ゼオライトは、吸着、分子篩、触媒、イオン交換など各種の作用をもつ機能性物質として知られている。

近年、ゼオライトが合成洗剤用のリン酸塩代替物質<sup>1~8)</sup>として大量に使われる様になり、量産により価格が大幅に低下したため、新しい分野の用途が開けて来た。

本講演では、当社の研究陣がユーザー各社の協力を得て、開発しつつある新分野での応用の概要を述べる。

## 2. 合成洗剤用ビルダーの状況について

洗剤ビルダー用としてのゼオライトの使用量を図1に示す。

我が国の昭和62年に使用された洗剤用ゼオライトは約10万トンで、無リン化率は95%に達した。西欧における無リン洗剤の普及は、水質の関係もあって我が国ほどには進んでいないが、表1にリン酸

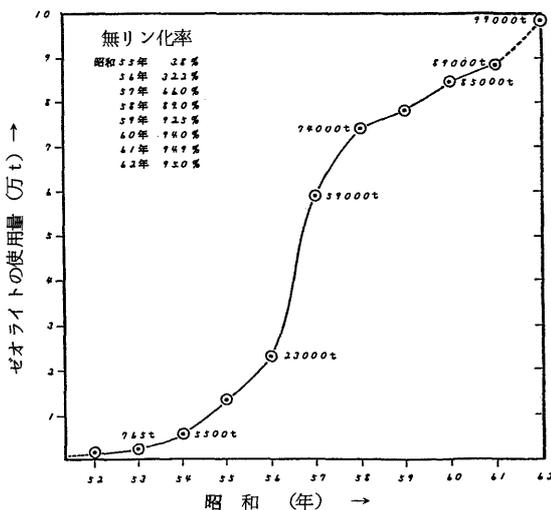


図1 洗剤用ゼオライトの使用量推移

表1 西欧におけるリン酸塩(P)に対する規制の状況

西ドイツ	6.5%以下(1984)
スイス	0.5%以下(1986)
イタリア	5%以下(1984) 2.5%以下(1986)
	1%以下(1988)
オーストリア	6.5%以下
ノルウェー	3%以下(1986)
オランダ	6%以下
ポルトガル	現在規制なし、2法案による規制を予定

Household & Personal Product Industry, March (1987)

塩(P)に対する規制の状況を示す。

一方、米国ではゼオライトによる洗剤の無リン化はそれほど進んでいない模様である。

## 3. 各種ゼオライト結晶粒子から誘導される微粒子の利用について

ゼオライトは、合成条件を変えることにより、結晶の種類を変えられるばかりでなく、目的に応じて結晶の平均の大きさを10 $\mu$ mや0.5 $\mu$ mなどに、又、結晶の形を立方体、板状、球状などに揃えることができる。

ゼオライトは強い吸着力をもっているほか、アルカリ成分と結晶水をもっているために、樹脂にそのまま配合すると、樹脂の劣化や発泡現象を招くことがある。従って、ゼオライトの結晶粒子の形状をのこしたまま、適当に不活性化したり、組成の一部を変えることが有効な場合がある<sup>4,5)</sup>。

ゼオライトは高温で焼成すると結晶が崩壊して、新たにカーネギー石やネフェリンが生成するが、その直前に狭い温度領域ではあるが、非晶質化した物質(以下、非晶質変性ゼオライトと呼称する)をとり出すことができる。非晶質状態を示す温度領域は、A型、X型、Y型、Pc型の順に広がっている。図2に各種ゼオライトの熱処理による変化の状態を示す。

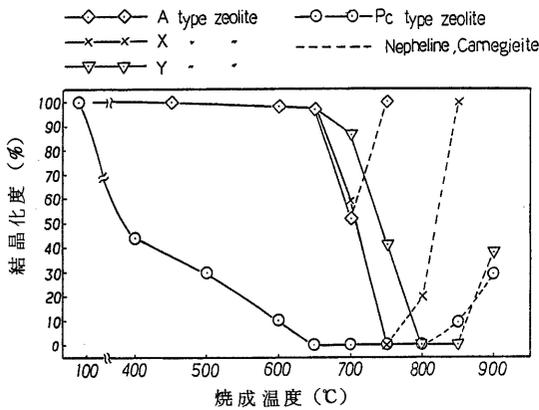


図2 焼成温度による結晶化度の変化

ゼオライトを希薄な酸溶液で処理すると、形状はほとんど変化しないのに非晶質化することが分った。図3, 4, 5は各々A型, Pc型, アナルサイム型のゼオライトを希薄な酸溶液で処理して得た物質がX線回折により非晶質化していることを示したものである。

図6には各種形状のゼオライトからの非晶質変性ゼオライトおよび図7にはいろいろな粒径のPc型ゼオライトからの非晶質変性ゼオライトの電子顕微鏡写真を示した。

非晶質変性ゼオライトを400~500℃の温度で焼成すると、形状を保ったままIgnition-Loss.が4A, 5A型ゼオライトに比べて著しく小さくなっており(図8), 樹脂に配合した場合に発泡現象をおこさなくなる。

変性したゼオライトは非晶質ではあるが、粒径が均一に揃っているため、樹脂に配合してフィルム化した場合に樹脂フィルム表面の凹凸を均質化できるので、表面光沢の調整, 抗ブロッキング性, スリッピング性など、各種の高度な機能を要求される分野で特徴を発揮する。

図9は樹脂フィルム表面の凹凸を触針式表面粗さ計で測定し、コンピュータグラフィック表示する方法を用いて、従来からの微粒子ケイ酸(ホワイトカーボン)を配合したフィルムと、平均粒径0.8μmの非晶質変性ゼオライト(図7左上のもの)を配合したフィルムの表面状態を示したものである。非晶質変性ゼオライトを配合したフィルムは表面が極めて滑らかで均質であるので精度の高い走行性を持った磁気テープを作ることができる。

結論的に言えば、ゼオライトは触媒能, 吸着能等

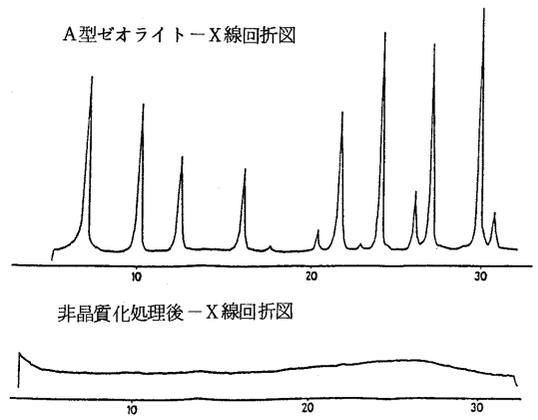


図3 A型ゼオライト及び非晶質化処理後のX線回折図

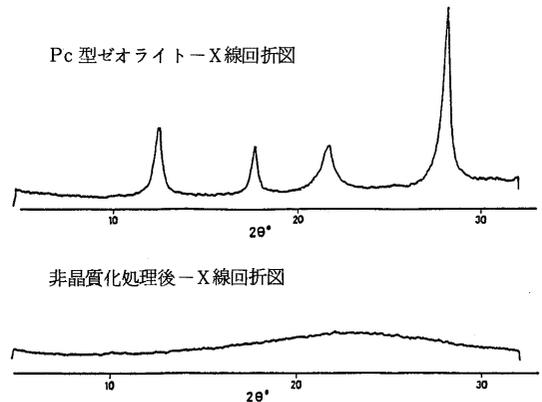


図4 Pc型ゼオライト及び非晶質化処理後のX線回折図

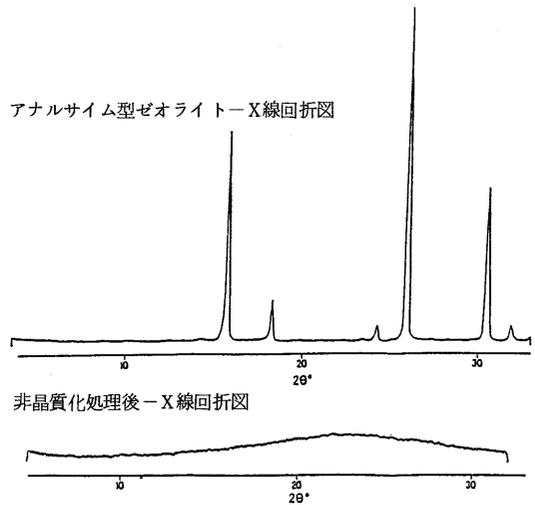


図5 アナルサイム型ゼオライト及びその非晶質化処理後のX線回折図

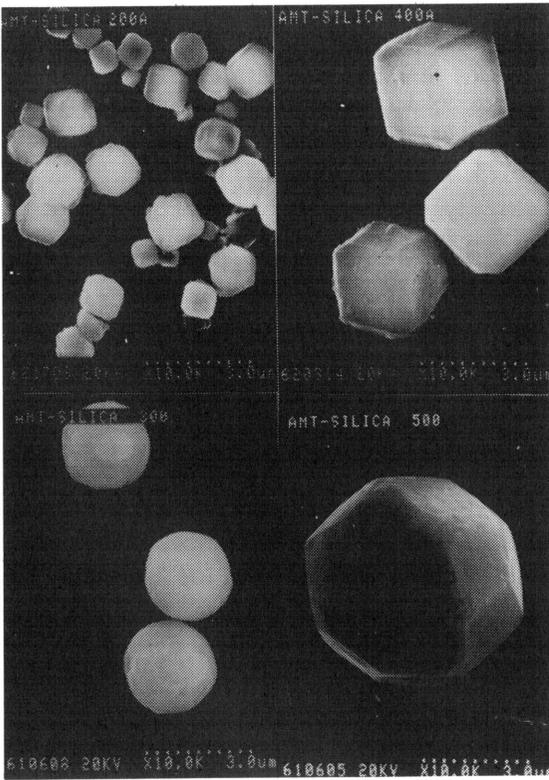


図6 各種形状からの非晶質変性ゼオライト

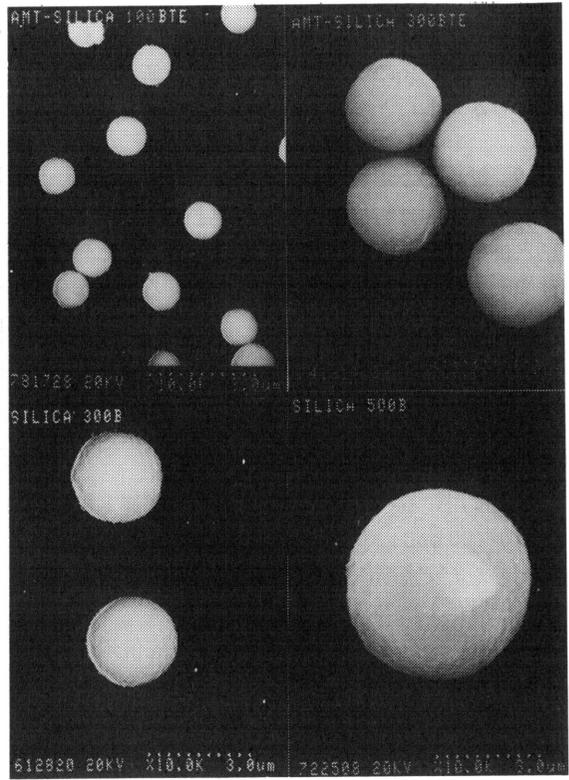


図7 各径のPc型ゼオライトからの変性ゼオライト

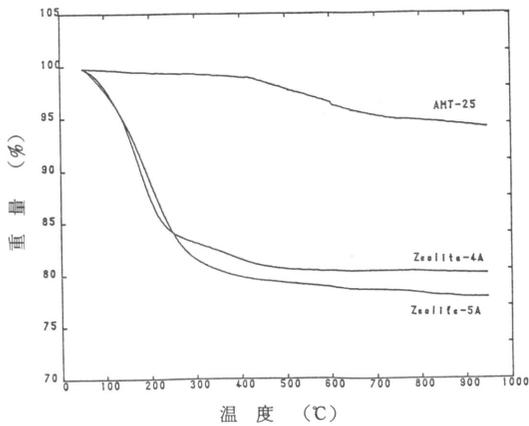
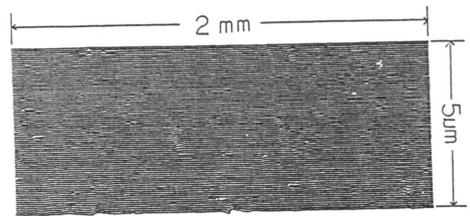
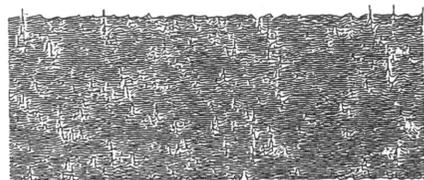


図8 非晶質変性ゼオライト及びA型ゼオライトのT・G曲線



Silton AM-08 (3000 PPM.)



Com. SiO<sub>2</sub> (3000 PPM.)

図9 2軸延伸フィルムの表面粗さ

いわゆる活性を有する結晶であるが、酸処理や熱処理を行うことにより、適度に不活性化され、かつ粒子の形状と粒径の均一さを特徴とした新しい充填剤に作りかえることができるようになった。

#### 4. 塩化ビニル樹脂安定剤用ゼオライトについて

ゼオライトは塩ビ樹脂用安定剤として従来の安定剤と併用した場合に、コストを下げると共に熱安定性や加工性の面で優れた効果が得られることが分った<sup>6)</sup>。

##### 4.1 鉛系安定剤との組合せ

表2は鉛系安定剤にゼオライトを併用して製造した塩化ビニル樹脂パイプを用いて、鉛の溶出試験を行った結果である。

水道に用いるパイプは、鉛の毒性に関連して鉛溶出量が100 ppb以下<sup>7)</sup>に規制されているが、ゼオライトを鉛系安定剤に組み合わせて用いることにより鉛溶出量が10~20 ppbに抑制される。

鉛溶出が抑制されるのはゼオライトを併用する事で鉛系安定剤を減配できることと、ゼオライトが滑剤として働いてパイプの表面平滑性が改善されるた

めに、水との接触面積が小さくなることによるものと考えられる。

##### 4.2 錫系安定剤との組合せ

錫系安定剤は他の安定剤と比較して高価であるが機械的強度が優れている為に、耐衝撃性を要求されるパイプ等の分野に用いられている。

ゼオライトを錫系安定剤と併用した場合に、錫系安定剤の約50%をゼオライトに置き替えても耐熱性能および耐衝撃性能が変らないことが分った。このため大幅なコストダウンが実現できる。

エチル錫メルカプト系およびメチル錫メルカプト系に対し特に配合の効果がよい。

##### 4.3 金属石鹸系安定剤との組合せ

ゼオライトはCa-Zn系金属石鹸とエポキシ化大豆油(安定化助剤としてしばしば使われる)の系に組合せて使用した場合に顕著な相乗効果が認められ、エポキシ化大豆油を単独で3PHR添加する場合よりも、ゼオライトとエポキシ化大豆油を各々1PHRずつ添加した場合の方が優れた耐熱性能を示す。

また、ゼオライトはレジン表面への吹き出し現象(ブリード・ブルーム)を抑制する効果も有している。

表2 ゼオライト添加による塩ビパイプの鉛溶出量の変化

配合 試料	三塩基性 硫酸鉛	ステアリン酸 鉛	滑 剤	充填剤	ミズカラライザー DS Na-A型ゼオライト	内面凹凸	鉛溶出量 (ppb)
A	—	1.8	0.2	—	—	○	57
B	—	1.8	0.3	—	0.5	○	6
C	—	1.8	0.2	—	0.3	○	19
D	—	1.8	0.2	1.0	—	○	64
E	—	1.8	0.3	1.0	0.5	○	10
F	—	1.8	0.2	3.0	—	△	78
G	—	1.8	0.3	3.0	0.5	○	16
H	—	1.8	0.2	5.0	—	△	85
I	—	1.8	0.3	5.0	0.5	△	19
J	—	1.8	0.2	5.0	0.3	△	23
K	0.2	1.8	0.2	—	—	○	110
L	0.2	1.8	0.3	—	0.5	○	15
M	0.2	1.8	0.2	1.0	—	○	122
N	0.2	1.8	0.3	1.0	0.5	○	19
O	0.2	1.8	0.2	3.0	—	○	128
P	0.2	1.8	0.3	3.0	0.5	○	25
Q	0.2	1.8	0.2	5.0	—	△	156
R	0.2	1.8	0.3	5.0	0.5	△	24
S	0.2	1.8	0.2	5.0	0.3	△	55

PVC  $\bar{P}$  = 1050

顔料添加

以上の様に、ゼオライトは鉛系安定剤、錫系安定剤、金属石鹼系安定剤とそれぞれ組み合わせて用いることにより効果を示す。

5. その他の応用

5.1 鮮度保持剤

図10に示す様に、ゼオライトはエチレンガスをかなり吸着するが、殊に13X型ゼオライトが優れた吸着性能を示した。樹脂にゼオライトを練り込んだものは野菜や果物の鮮度保持フィルムとして実用化されている。

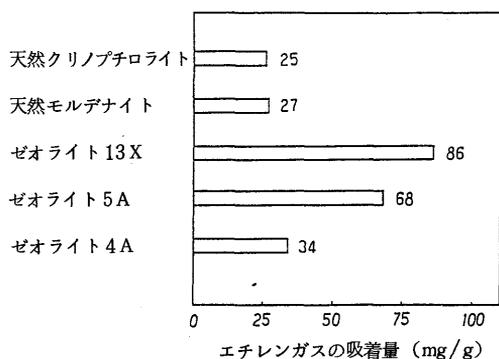


図10 各種ゼオライトによるエチレンガス吸着量

5.2 脱臭剤

図11, 12は硫化水素とアンモニアに対するゼオライトの動的吸着能力を測定した結果を示したものである。13X型ゼオライトが最も優れた吸着性能を示し、酸性ガスおよび塩基性ガスの両方に効果がある。脱臭剤、消臭剤としてゼオライトが利用された。

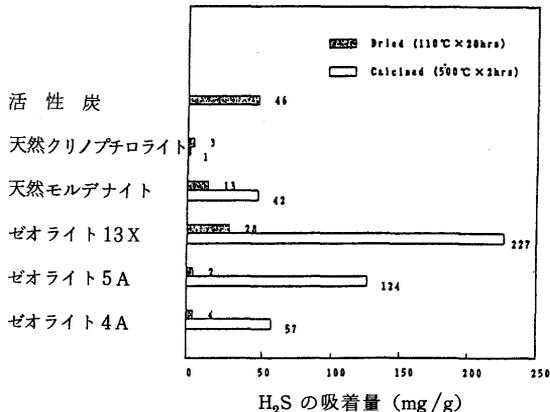


図11 各種ゼオライトによるH<sub>2</sub>Sの吸着

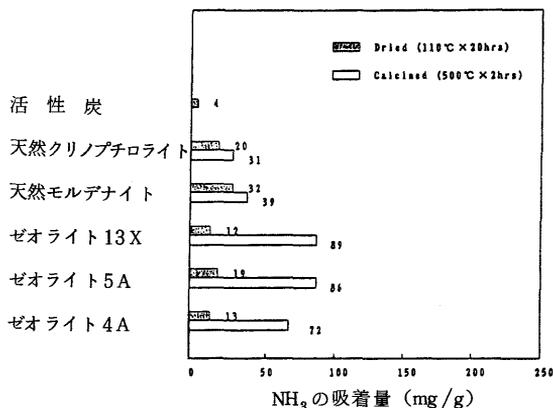


図12 各種ゼオライトによるNH<sub>3</sub>の吸着

5.3 徐放剤

ゼオライトは多孔質で吸蔵作用を有しているが、農薬や肥料の成分を吸蔵させておき、散布した時に水分と入れ替わることにより有効成分が徐々に放出される。この現象を利用して長期間に亘り、薬剤効果を持続させることができる。図13はM.I.T.C.<sup>9)</sup> (Methyl-iso-thio-cyanate)を吸収させた時の担持量の持続性をみたものである。

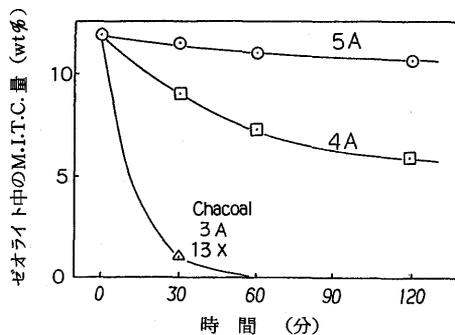


図13 ゼオライト担体からのM.I.T.C.の徐放性 (条件: 24°C, RH 70%)

6. 結び

合成ゼオライトの大量生産が実現し、コストも大巾に低下して来たので、従来からのファインな用途の他に、今後は、製紙用、建材、農薬などの大量に使用される分野への利用が期待されている。

参考文献

- 1) 中澤忠久, 小川政英, 化学と工業, **31**, 109(1978)
- 2) 中澤忠久, 油化学, **32**, 202(1983)
- 3) Izumi Yamane, Tadahisa Nakazawa, New Develop-

- ments in Zeolite Science and Technology, Proceeding of the 7th International Zeolite Conference, 991~1000 (1986)
- 4) 中澤忠久, 薄井耕一, 小川政英, 阿部 潔, 他, 特許公報昭 61-36866

- 5) 中澤忠久, 小川政英, 阿部 潔, 他, 公開特許公報昭 62-135543
- 6) 菅原勇次郎他, 特許公報昭 58-18939
- 7) 水道管用硬質塩化ビニル管, JIS K-6742
- 8) 吉田, 横尾, 白井, 公開特許公報昭 59-16810

## 《トピックス》

# VPI-5, 18員環を有する分子篩

(東工大・理) 八 嶋 建 明

VPI-5と名付けられた, 大きな細孔径を有する結晶性リン酸Alについては, 前号 (Vol.5, No. 1, p. 28 (1988)) のレポートで簡単に記述したが, 最近, Nature誌に Mark E. Davis, Carlos Saldarriaga, Consuelo Montes, Juan GarcesとCyrus Crowderの連名で記事が載った (Nature, **331**, (25 February), 698 (1988)) ので, 以下に要約し改めてVPI-5を紹介する。

VPI-5とは, Virginia Polytechnic Instituteで開発された No. 5 のモレキュラーシーブスという意味で, アルミノリン酸塩の類である。これは, Union Carbide社で開発された多孔質結晶性アルミノリン酸塩 ( $\text{AlPO}_4$ ) と同様に3次元の骨格構造を有し, モレキュラーシーブスとしての性能を示す。構造は図に示すように六方晶形で,  $a=18.989\text{\AA}$ ,  $c=8.112\text{\AA}$ , 空間群は  $P6/mmm$  である。細孔を取り巻く構造は,  $\text{AlPO}_4-5$  の4員環の数を1個増やした形のもので, 細孔は18員環となり, その有孔細孔径は  $12-13\text{\AA}$  であると推定されている。この構造は, SmithとDytrychにより, 大孔径ゼオライトとして予言された (J. V. Smith, W. J. Dytrych, Nature, **309**, 607 (1984)) もので, その骨格密度 (framework density:  $1000\text{\AA}^3$  中に含まれる Si, Al, P などの原子数) は約14とされている。VPI-5の骨格密度は14.2とほぼ一致している。ちなみにフォージャサイトの骨格密度は12.7である。

VPI-5が大きな細孔入口径を有することは, 吸着性能からもわかる。すなわち, トリイソプロピル

ベンゼン (分子径  $8.5\text{\AA}$ ) およびパーフルオロトリブチルアミン (分子径  $10.5\text{\AA}$ ) を吸着できる。トリイソプロピルベンゼンは, フォージャサイトには非常にゆっくりと吸着され, 平衡状態に到達するのに1日以上かかるが, VPI-5では5分間で平衡に達してしまう。また, パーフルオロトリブチルアミンは, これまでのゼオライトあるいはその類縁化合物では吸着できなかったものである。そして, 他のモレキュラーシーブスと同様に, 可逆的に水を吸着・脱離させることもできる。

VPI-5の物理化学的な特性や, Siを一部置き換えたSi-VPI-5などについては, 今後順次報告していくということなので, 期待と共に注目して行きたい。

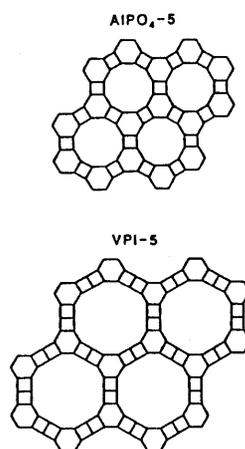


図 VPI-5と $\text{AlPO}_4-5$ の構造