

## 《解 説》

## ハイドロタルサイト類の性質と応用

(株)海水化学研究所 宮田 茂男

## 1. はじめに

Mg, Al, Siは、周期律表で連続した番号12-14の関係にあり、クラーク数で見ると、それぞれ上位8, 3, 2位を占め、従って材料として安価である。

更に、それらは毒性が低い等の特徴を示す。

ゼオライトは、 $\text{SiO}_2$ において、Siの1部を4配位のAlが置換したものであり、ハイドロタルサイト、 $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ は、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ においてMgの1部を6配位のAlが置換したものである。従って、前者は構造母体がマイナスに荷電し、後者ではプラスに荷電する。前者はカチオン交換性、後者はアニオン交換性を示す。ゼオライトが、無機カチオン交換体の代表である如く、ハイドロタルサイトは、無機アニオン交換体の代表である。両化合物は、Alを共通して含み、相反する性質と同時に類似の性質も併せて持つ、言うなれば陽と陰の関係にある。

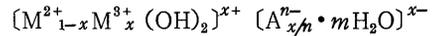
ハイドロタルサイトと同じ結晶構造を持つ化合物は、多くの2価-3価金属の組み合わせで可能であり、多くの天然鉱物も発見されている(表1<sup>1)</sup>)。

これら一連の化合物は、ハイドロタルサイト類(以後HTと略称)と仮称する。1980年代に入って、研究が増加し、応用面でも、それまでの制酸剤だけから、プラスチック及びゴム添加剤として、用途が拡大しつつある。

## 2. HTの性質

## 2.1 化学組成および結晶構造

HTは、次の一般式



基本層

中間層

ここで、 $\text{M}^{2+}$ : Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn等の2価金属。

$\text{M}^{3+}$ : Al, Fe, Cr, Co, In等の3価金属。

$\text{A}^{n-}$ :  $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ , dodecyl  $\text{SO}_4^{2-}$ 等の $n$ 価のアニオン。

$x$ は、 $0.2 \leq x \leq 0.33$ の範囲にある。

で表わされる不定比化合物である。

結晶構造を模式的に示すと図1の様になる。その概略は、ブルーサイト $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ 類似のプラスに荷電した基本層と、アニオンと層間水から成るマイナスに荷電した中間層とから成る層状構造化合物である。基本層では、 $\text{M}^{3+}$ が $\text{M}^{2+}$ を最大 $\text{M}^{2+}:\text{M}^{3+}=2:1$ のモル比まで置換し、その置換量に依存してプラス荷電量が決まる。このプラス荷電を中間層のアニオンが中和して、結晶全体としての電気的中性を保ち、中間層のアニオンが占めた残りのスペースは、層間水で満たされている。したがって、 $\text{A}^{n-}$ はイオ

表1 Hydrotalcite-type minerals

$\text{M}^{2+}$	$\text{M}^{3+}$	Structure	Name
Mg	Fe	$\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3^{2-}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Pyroaurite or sjogrenite
Mg	Cr	$\text{Mg}_6\text{Cr}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3^{2-}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Stichtit
Ni	Fe	$\text{Ni}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3^{2-}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Reevesit
Ni, Zn	Al	$(\text{Ni}, \text{Zn})_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3^{2-}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Eardlegit
Mg	Ni, Fe	$\text{Mg}_6(\text{Ni}, \text{Fe})_2(\text{OH})_{16}(\text{OH}^-)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Unnamed
Mg	Ni, Fe	$\text{Mg}_6(\text{Ni}, \text{Fe})_2(\text{OH})_{16}(\text{OH}^-)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Unnamed
Ni	Al	$\text{Ni}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3^{2-}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Takovite
Mg	Al	$\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{OH}^-)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Meixnerit

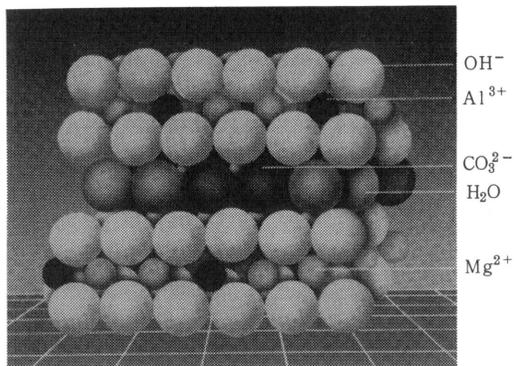


図1 HTの結晶構造モデル

ン交換性であり、層間水はゼオライトと同じく、可逆的に脱離、吸水する。勿論、層間水は、アンモニア、アルコール等の極性物質に依って置換可能である。

中間層の厚さは、実質的にアニオン径で決まるので、アニオンの種類を変えることにより、自由に変えることができる。例えば、OH<sup>-</sup>の2.76 Åから、dodecyl SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の約25 Åまで。

Alのモル分率  $x$  と格子定数  $a$  との関係を図2<sup>2)</sup>に示す。 $x$ が0.2~0.33で直線となり、Vegard則が成立する。格子定数  $c$  と  $x$  の関係は、同じ様な傾向を示すが完全な直線性は得られない。 $x$ が0.33以上にならないのは、M<sup>3+</sup>がM<sup>2+</sup>を置換した格子点相互

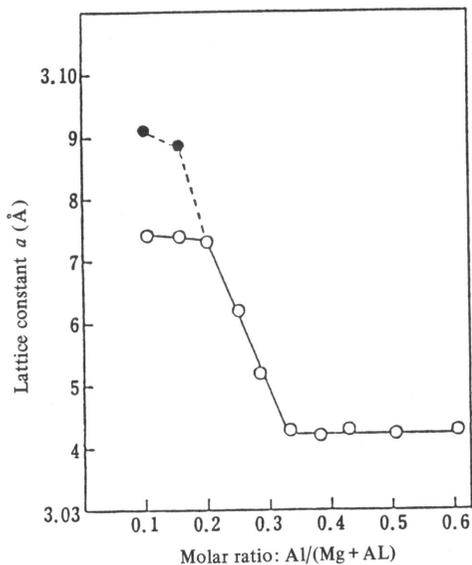


図2 The relation between the ratio Al/(Mg+Al) and lattice parameter  $a$ . ○ and ● denote CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>/Al<sup>3+</sup> ratios of 0.70 and 0.50, respectively.

のプラス荷電による反発が強くなりすぎるためと推定される。M<sup>3+</sup>は、M<sup>2+</sup>(OH)<sub>2</sub>層にランダムに固溶しており、それが規則的に固溶した時に生じる super lattice reflection は観測されることは殆んど無い。

M<sup>3+</sup>の固溶量の増加とともに、基本層と中間層の荷電量が増加し、両層の静電引力が増加するので、単位層厚は圧縮される。

従って、格子定数  $a$  から、組成比(M<sup>2+</sup>:M<sup>3+</sup>)を推定できる。更に特殊な場合、例えば層間アニオンがCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>とClで構成されている場合、格子定数  $c$  から、アニオンの組成比(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>:Cl)を推定することができる(両イオン間のイオン径の差が少ない時)。

$x$ が0.2より小さいと、Mg-Al-CO<sub>3</sub>系の例で言うように、Mg(OH)<sub>2</sub>がHTとともに生成し、 $x > 0.33$ になると、Al(OH)<sub>3</sub>が副生する。結晶学的性質を表2に示す。

表2 結晶学的性質

化学式:	Mg <sub>4.5</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>13</sub> CO <sub>3</sub> ·3·5H <sub>2</sub> O
空間群:	R3m
	$a_0 = 3.048 \text{ \AA}$ , $c_0 = 22.90 \text{ \AA}$
モース硬度:	2.0~2.5
密度:	2.1
屈折率:	1.49-1.51(複屈折)
結晶構造:	下図のような層状構造をなす。
	OH <sup>-</sup> —————
	Mg <sup>2+</sup> , Al <sup>3+</sup> —————
	OH <sup>-</sup> —————
	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> *, H <sub>2</sub> O —————
	OH <sup>-</sup> —————
	Mg <sup>2+</sup> , Al <sup>3+</sup> —————
	OH <sup>-</sup> —————
	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> *, H <sub>2</sub> O —————
	↑ 7.63 Å
	↓ 4.77 Å

### 2.2 熱的性質

図3に、Mg<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>CO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O ( $x=0.33$ )のDTAとTGAを示す。最初に、層間水が約180℃から脱離開始し、約280℃でピークに達し、約300℃までに、ほぼ完全に脱離する。この間、構造は保持されている。但し、層間水の脱離量の増加とともに、中間層の収縮が起こる。

300℃以下の処理物は、強い吸水性を示し、最終的に元の層間水量にもどる。300~450℃で、基本層のAlに結合したOH基の縮合脱水が始まり、引き続き、残りのOH基と、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>が、ほぼ同時に脱離

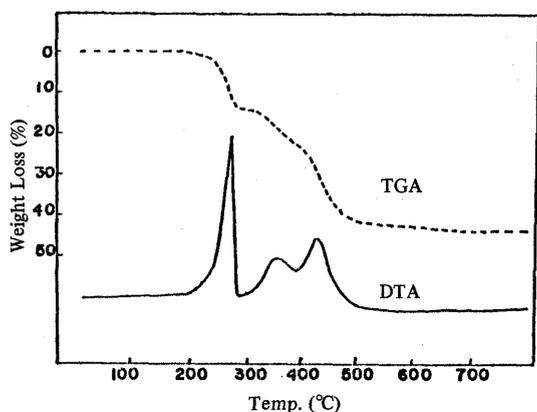


図3 Hydrotalcite ( $x = 0.33$ )のDTA, TGA

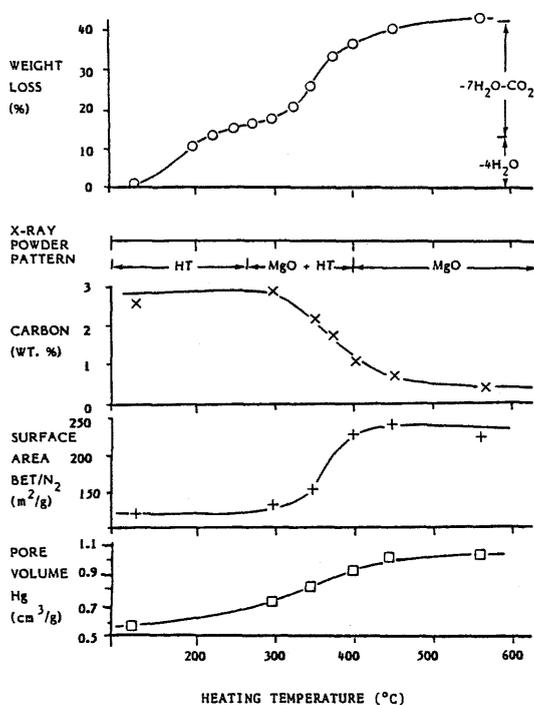


図4 Changes in properties on thermal decomposition of hydrotalcite ( $65^\circ\text{C}/18$  hr crystallized).

し、 $\text{H}_2\text{O}$ と $\text{CO}_2$ をそれぞれ発生する。 $\text{CO}_2$ 、BET、細孔容積の処理温度に対する変化を図4<sup>8)</sup>に示す。HTの分解後生成する $\text{MgO}$ は、高いBET比表面積と、ミクロポア(20~40 Å半径)を有する。

層間水の脱離温度は、Alの固溶量の増加とともに高くなり、逆に基本層のOH基の脱水温度は、低下して来る。前者は層間結合力の増加、後者は

$\text{Al}(\text{OH})_3$ が $\text{Mg}(\text{OH})_2$ より低温で分解することに依る。

層間水量は、アニオンの大きさに依存し、約3 Å層間が広がる毎に、一層増加する。勿論アニオン径の増加は、層間水の脱離温度の低下を生じる。

アニオンの脱離温度が基本層の破壊温度とほぼ同じであることは、HTをポリオレフィンとかPVCのハロゲンの不活性化剤として使う場合の大きなメリットとなる。

### 2.3 焼成物の物性

約500°C以上で処理すると、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ が $\text{MgO}$ に固溶したNaCl型 $\text{MgO}$ が生成する。この固溶体は、少なくとも700°Cまで安定であり、約900°Cで $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ (スピネル)と $\text{MgO}$ に変わる。図5<sup>1)</sup>に、焼成温度と $\text{MgO}$ の格子定数及び結晶粒子径の関係を示す。500~700°Cでは、格子定数 $a$ は4.17 Åであり、 $\text{MgO}$ の4.214 Åより0.039 Å短くなっている。これは、Alのイオン半径(0.51 Å)がMgのイオン半径(0.66 Å)より短いために依る。従って、 $\text{M}^{3+}$ の $\text{M}^{2+}\text{O}$ に対する固溶量と、固溶体の格子定数との間には、図6<sup>4)</sup>に見られる如く、Vegard則が成立する。これら固溶体は、カチオン欠陥型<sup>5)</sup>であり、次の式： $\text{M}_{1-x}^{2+}\text{M}_x^{3+}\text{O}$ 、で表わされる。

酸化物固溶体の形成により、 $\text{MgO}$ の結晶成長が固溶したAlにより阻害されるため、100 Å以下の微結晶となる。従って、HTの構造を経て焼成する

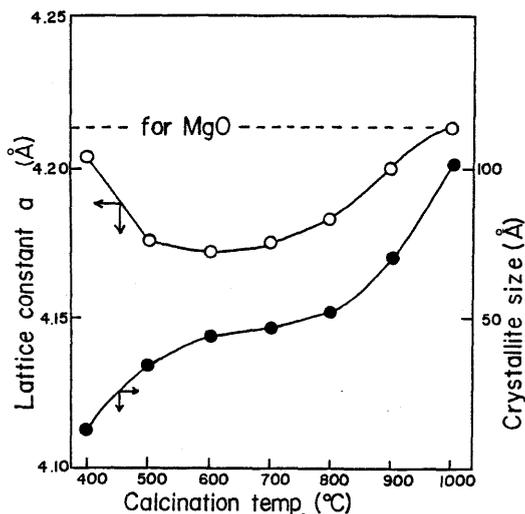


図5 The relation between lattice parameter  $a$  (○), crystallite size (●), and calcination temperature for hydrotalcite [Al/(Mg+Al)] calcined for 1 hr in air.

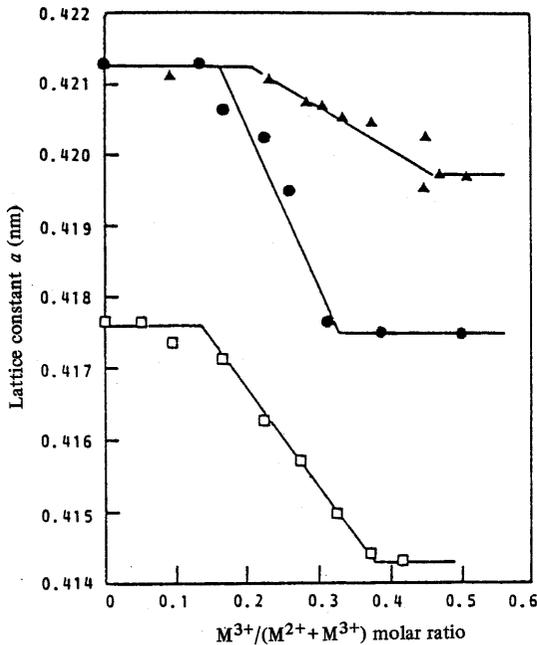


図6 Compositional dependence of lattice constants of NaCl type mixed metal oxides. ●: (Mg, Al)O, ▲: (Mg, Fe)O, □: (Ni, Al)O.

ことにより、高活性な2価酸化物を得ることができ。M<sup>2+</sup>O結晶の微細化は、M<sup>3+</sup>の固溶量の増加とともに進む。

この(M<sup>2+</sup>, M<sup>3+</sup>)O固溶体の他の重要な特徴は、水と反応して、元のHT構造にもどることである。この際、純水の系であれば、層間アニオンとして、OH<sup>-</sup>が入り、アニオンを共存させておけば、そのアニオンを層間アニオンとして取り込む。更に、アル

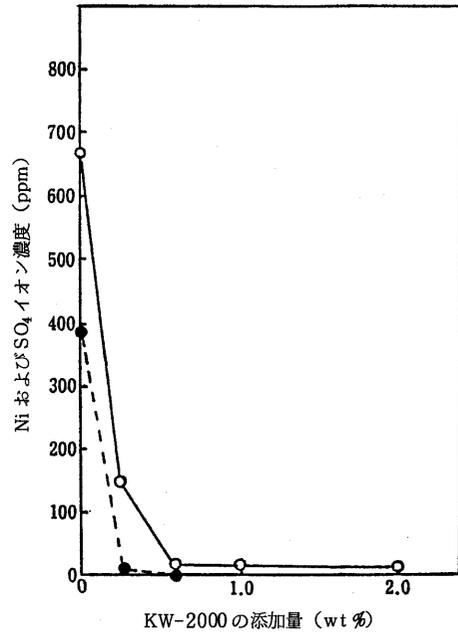


図7 KW-2000によるNiSO<sub>4</sub>の吸着  
○: SO<sub>4</sub>, ●: Ni

カリ金属を除く殆どどの金属イオンも吸着する。この傾向は、塩基性が最も高い(Mg, Al)O固溶体が最大となる。Mg<sub>0.7</sub>Al<sub>0.3-δ</sub>OによるNiSO<sub>4</sub>の吸着データを図7に示す。

2.4 アニオンの交換特性

HTの特徴は、最高300℃まで使える耐熱性無機イオン交換体であること(アニオン交換樹脂の耐熱温度は約60℃)、交換容量が最大約4meq/gと高いこと、選択性が特異的であることである。選択性の特徴を、表3<sup>6)</sup>に示す。アニオン交換樹脂が水和アニオン径に

表3 The Gaines-Thomas equilibrium constant log Ke for HT's and the selectivity coefficient log K<sub>NO<sub>3</sub></sub><sup>A<sup>1</sup>/n<sup>n-</sup></sup> for Dowex, representative anion exchange resin

Anion : A <sup>n-</sup>	log Ke	log K <sub>NO<sub>3</sub></sub> <sup>A<sup>1</sup>/n<sup>n-</sup></sup>			
		Dowex 1 <sup>*)</sup>	Loading	Dowex 2 <sup>*)</sup>	Loading
OH <sup>-</sup>	1.42	-1.62	0.23	-0.70	0.6
F <sup>-</sup>	1.19	-1.62	0.82	-1.40	0.30
Cl <sup>-</sup>	0.263	-0.58	-	-0.52	-
Br <sup>-</sup>	0.082	-0.13	0.62	-0.16	0.64
NO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0	0	0.62	0	-
I <sup>-</sup>	-0.60	0.36	0.73	0.35	0.73
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1.84	-	-	-	-
Naphthol Yellow S <sup>2-</sup>	1.46	-	-	-	-
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.39	-	-	-0.22	0.55

\*) S. Peterson, (1954)

依存しているのに対し、HTでは、非水とアニオン径に依存している。従って、HTではイオン半径が小さい程高い選択性を示すことになり、例えば1価アニオンの序列は、 $\text{OH}^- \approx \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$ の如くなる。勿論多価アニオンになる程選択性は高くなる傾向になる。 $\text{CO}_3^{2-}$ に対する選択性が特に高いことが特徴であり、天然鉱物に $\text{CO}_3^{2-}$ 型が多いのも理解できる。

アニオン交換が同時に中間層厚の変化を伴う。

その例として、 $\text{Cl}^-$ とNaphthol Yellow S(NYS)とのイオン交換反応を図8に示す。約40モル%の交換率で面間隔は、約7.9Åから約13Åに拡大する。

しかし、両者のイオン半径に大きな差がなければ、イオン交換率と面間隔の関係はほぼ直線となる。例えば $\text{CO}_3^{2-}$ をHClでイオン交換及び中和を同時に行う場合、直線性が成立するので、XRDによる面間隔の測定から、層間イオンのモル分率を推定する

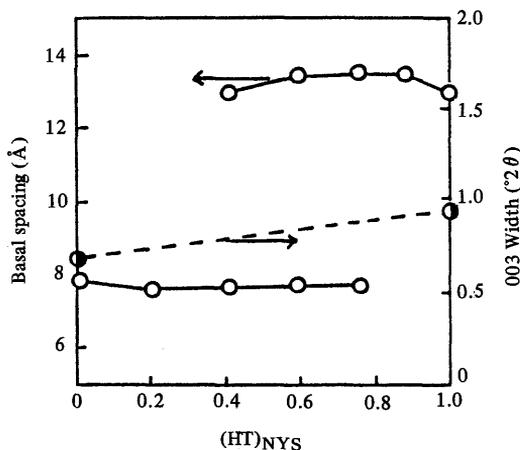
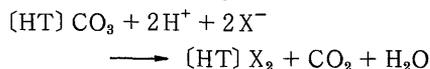


図8 Basal spacing (○) and width of the 003 reflection (●) for the HT-Cl-NYS<sup>2-</sup> system as a function of HT composition.

表4 Interlayer spacings in pyroaurite type mixed layer hydroxides with sorbed complex anions, and chloride

Sample	main layer cation		Interlayer separation, $c'$ (in Å), by intercalated anion											
	M(2)	M(3)	Cl	AMP	dodecyl $\text{SO}_4^{2-}$	dodecyl $\text{SO}_3^{2-}$	dodecyl $\text{PO}_4^{3-}$	benzoate	4-methyl- salicylate	acetate	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{MoO}_4^{2-}$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$
4000.2	Mg	Al	8.1		23.5									
4004.2	Mg	Al	8.1	19.6	28.3	23	30				11.0	7.8	11.3	10.9
4050	Ca	Al	8.1		30									
4106	Mn	Al	7.9	17.9	24.2									
4111	Mn	Al	7.9		24.2	23	26.8	15.4	16.9	13.1	11.0		11.3	10.9
5028	Ni	Fe	8.0		27.5							7.8		
4400.1	Zn	Al	7.8	19.3	26.8							7.6		
4303.2	Ni	Al	7.9	17.0	25.2									

ことができる。層間アニオンとして最も安定なアニオングループに属する $\text{CO}_3^{2-}$ は、次の反応



により、中和とイオン交換の両機能を発揮し、無害な $\text{CO}_2$ と $\text{H}_2\text{O}$ しか副生しないのが特徴である。この反応は、pH 5以下で起こり、極めて速い反応である。この反応方法でイオン交換した時の、アニオンの種類と面間隔の関係例を表4<sup>7)</sup>に示す。

特殊なケースでは、同じアニオンで2種類の面間隔を示すことがある。例えば $\text{XO}_4$ 型の $\text{SO}_4^{2-}$ は、50℃以下、湿度50%以下で乾燥すると、約11Åであるが、それ以外では、約8.7Å～8.2Åとなる。これは、 $\text{SO}_4^{2-}$ の配向の違いによるもので、前者が $\text{XO}_4$ の2つの酸素をそれぞれ近接する2つの基本層に向けた配向であり、後者が、3つの酸素を一方の基本層に向けた配向に相当すると考えられる<sup>8)</sup>。

層間での反応を利用した研究もいくつかある。

例えば、Mg-Al-Cl系をケイ酸イオンでイオン交換反応をさせると、ケイ酸イオンが2次的に重合して、ポリケイ酸イオン $(\text{HSi}_2\text{O}_5)_n^{n-}$ となって層間に入る。逆に解重合が起こる例として、 $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ でMg-Al-terephthalateをイオン交換させた後、160-280℃に加熱すると、層間で次の反応 $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-} + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 3\text{V}_3\text{O}_9^{3-} + \text{HVO}_4^{2-} + 5\text{H}^+$ が起こり、 $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$ まで解重合する。さらに、220-450℃に加熱すると、解重合が更に進み $(\text{VO}_3)^-$ になる<sup>10)</sup>。

Mg-Al- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3^-$ の層間の結晶水をアクリロニトリルで満たした後、ベンゾイルパーオキサイドを用いて重合させ、ポリアクリロニトリルを作り、 $\text{N}_2$ 雰囲気中で加熱した結果、1600℃で微粒子のAlNだけが生成する<sup>11)</sup>。

また、アニオン性光触媒を層間イオンとして固定化した例として、発光性アニオン $[\text{Ru}(\text{BPS})_3]^{4-}$ を、Mg塩、Al塩およびNaOHと共に、共沈させる方法がある。生成したMg-Al- $[\text{Ru}(\text{BPS})_3]^{4-}$ は、発光体が水溶液中で示すと同じ発光性を示す<sup>12)</sup>。

### 2.5 分子篩性

ゼオライト程顕著ではないが、分子篩を示す例がある。例えば、層間隔の異なる4つの試料、Mg-Al- $A^{n-}$  ( $A^{n-}$ :  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ )、について、150°Cで真空排気して層間水を除去後、25°Cで $\text{CO}_2$ の吸着等温線を測定した結果図9<sup>18)</sup>の如くなる。脱水処理後の層間隔は、 $\text{CO}_3^{2-} < \text{SO}_4^{2-} < \text{ClO}_4^- < \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ の順で、それぞれ2.87, 3.81, 4.38, 6.41 Åである。 $\text{CO}_2$ の分子径より小さい $\text{CO}_3^{2-}$ 系は、全く $\text{CO}_2$ を吸収しない。

また、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 系だけは15~50°Cでも $\text{N}_2$ を吸着する。そのため、150°Cで脱結晶水処理した時最大のBET比表面積419 $\text{m}^2/\text{g}$ を示す。この値は、 $\text{N}_2$ が層間に入り込めない25°Cの前処理時に比べて、約4倍強に及ぶ(表5)。さらに、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 系は、

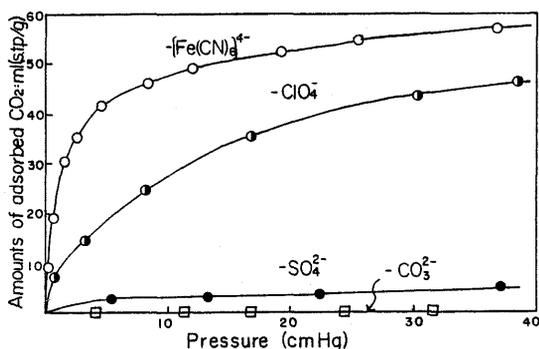


図9 Adsorption isotherms of  $\text{CO}_2$  on  $\text{Mg}^{2+}$ - $\text{Al}^{3+}$ - $(\text{Fe}(\text{CN})_6)^{4-}$ ,  $-\text{ClO}_4^-$ ,  $-\text{SO}_4^{2-}$ , and  $\text{CO}_3^{2-}$  pretreated at 150°C at 25°C.

表5 Mg-Al- $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 系の種々の前処理温度とBET比表面積の関係

前処理温度	BET比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
25°C	80
100	314
150	419
200	348
300	31
400	270
500	317
600	265
700	260

ガスクロのカラムに充填し、Heフロー、150°Cで脱水処理した後、 $\text{H}_2$ ガスをキャリアーとして、25°Cで空気を注入すると、空気が $\text{O}_2$ と $\text{N}_2$ に分離する(図10)。

Mg-Al-ClHTを用いて、水溶液中での $\text{Cl}^-$ と光学異体であるL-およびD-ヒスチジンのイオン交換反応を、電気電導度を測定するプレッシャージャンプ法により調べると、D体がL体よりも反応速度定数が小さくなり、不斉合成の可能性がある<sup>14)</sup>。

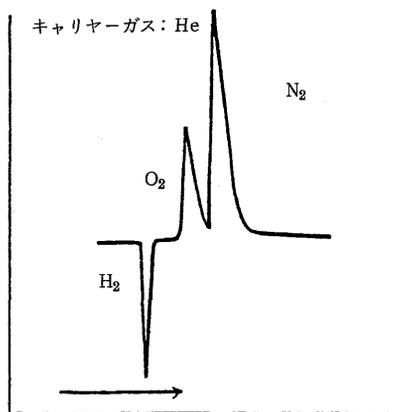


図10 150°Cで1時間脱水処理したMg-Al- $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 系による $\text{H}_2$ と空気の分離

### 2.6 触媒としての性質

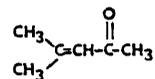
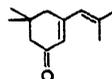
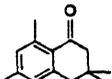
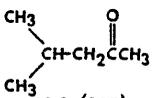
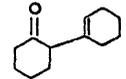
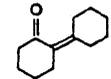
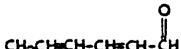
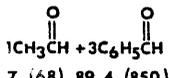
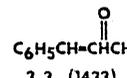
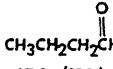
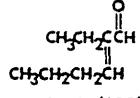
HTの触媒としての特徴は、次の2つのケースが考えられる。第1は、塩基性の層で囲まれた2次元空間での、然も空間への入口径が約2.7Å以上~約30Åの間のほぼ任意の径に規定された、特異な反応である。第2は、HTを焼成して得られる微結晶酸化物およびそれらを還元して得られる金属微結晶の利用である。HTは既知触媒の前駆体として、また例えば $\text{TiCl}_3$ の触媒担体として有効である。

$\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ に $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ を担持後、275°Cで水素還元した触媒は、従来にない圧力(0~190 psig)で、 $\text{C}_1$ ~ $\text{C}_4$ アルコールを高い選択性で生成する。

この中でも、メタノールの生成比率が特に高い(74~81%)<sup>16)</sup>。

シクロヘキサンの空気酸化に、 $(\text{Mg}, \text{Co})^{2+}$ -Al- $\text{CO}_3$ 系および $(\text{Mg}, \text{Co})^{2+}$ -Al- $\text{BO}_3$ 系HTを、工業的に利用されているナフテン酸コバルトの代わりに用いると、シクロヘキサノールの酸化抑制に効果があり、且つシクロヘキサノール酸化の選択性も向上する<sup>16)</sup>。

表6 Pulse reactor results of aldehyde and ketone aldol reactions over thermally activated hydrotalcite catalyst<sup>9)</sup>

Starting compound (2 $\mu$ l)	Product structures area % (r.t., s)			
				
45 (104)	2.1 (422)	36.2 (955)	7.5 (-1200)	6.6 (1805)
				unknowns 9.4
73.3 (287)	16.5 (830)			
				unknowns 3.4
58.5 (578)	12.9 (1303)	23.9 (1449)		
				unknowns 20.0
19.7 (78)	21.4 (212)	34.1 (969)		
		(3.8) unknowns		
0.7 (68) 89.4 (850)	3.3 (1433)			
				unknowns 14.9
47.2 (130)	36.6 (605)			

Note: First number is the area percentage of the structure; the number in parentheses is the retention time (sec).

a) 0.050 g, 50/80 mesh, 450°C heat-activated hydrotalcite. He ~ 30 cm<sup>3</sup>/min at 60 psi; 6-ft x 1/8-in. 20% Carbowax 20M on 40/60 Chromosorb column; 70–210°C at 8°C/min then c.t.; FID detection. Acetonitrile was unreactive; esters deactivate the catalyst stoichiometrically. Further experimental details are in Ref. 14).

HTの焼成物は、気相アルドール縮合反応に優れた触媒活性を示す(表6)。触媒活性は、焼成温度、M<sup>2+</sup>/M<sup>3+</sup>モル比、層間アニオンの種類によって影響を受けるが、最も大きなのは、M<sup>2+</sup>とM<sup>3+</sup>の種類である。Mg-Al系だけが高いisophorone収率と転化率を示すのに対し、Ni-Al系は、かなり高い収率で1,3,5-トリメチルベンゼンを生成する。これは、Niの脱水素、脱アルキル触媒活性による。Cr<sup>3+</sup>含有系は、mesityl oxide/isophorone比が高くなる。Co含有系では、mesityl oxideだけ生成する。アニオンの影響としては、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Cl<sup>-</sup>、CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>系でアルドール縮合活性を殆んど示さなくなる<sup>17)</sup>。この原因は、(Mg, Al)O固溶体の強い塩基点(図11<sup>18)</sup>)を、それらアニオンが被毒するためと考えられる(図12<sup>19)</sup>)。

ホルムアルデヒドとアセトンとの間のアルドール

縮合についても、上記と類似した結果を与える。

即ち、Mg-Al-CO<sub>3</sub>系が最高の転化率でmethyl vinyl ketoneを生成させる<sup>20)</sup>。

COの水素化によるメタノール合成で、[(Cu, Zn)<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>]O系および[(Cu, Zn)<sup>2+</sup>, Al]Oは、(Cu<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>)O系よりも高い選択性を維持し、改善された触媒活性を示す<sup>22)</sup>。

Ni-Al-CO<sub>3</sub>系の450°Cでの焼成・還元で得られるNi触媒は、ラネーニッケル以上の水素添加触媒活性を示す<sup>23)</sup>。NiOの結晶粒子径が約40Å、還元後のNiの水素化学吸着から測定した表面積は76m<sup>2</sup>/gにもなる。

Mg-Al-CO<sub>3</sub>系を450°Cで焼成した時、プロピレンオキシドとかβ-プロピオラク톤の重合に対して最大の活性を示す。この温度は、塩基量が最大となる温度と一致する。然し、塩基性炭酸マグネシ

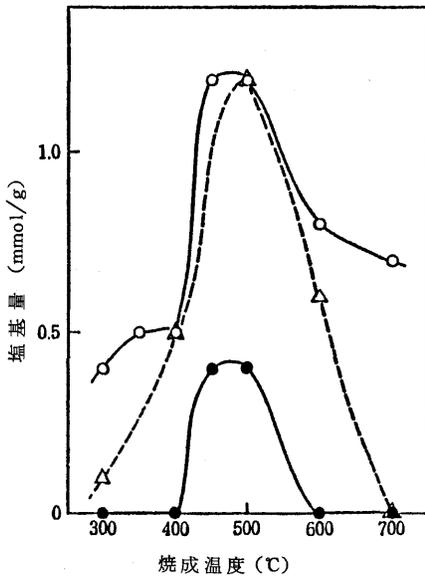


図11 焼成温度によるHT-6の塩基量の変化  
○:  $H_+ \leq 12.2$ , △:  $H_+ \leq 15.0$ , ●:  $H_+ \leq 17.2$

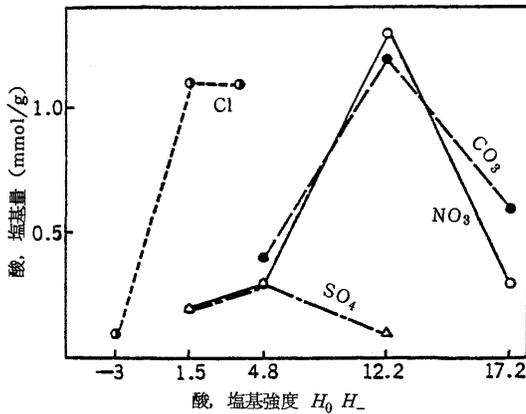


図12 500°Cに焼成したMg-Al-A<sup>n-</sup>系の固体酸, 塩基

ウムを焼成して得られるMgOは、重合活性を殆んど示さない。勿論Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>も活性を示さない<sup>24)</sup>。

2.7 耐酸, 耐アルカリ性

pH 3-14の範囲で安定で、耐酸性はMg(OH)<sub>2</sub>よりも、耐アルカリ性はAl(OH)<sub>3</sub>よりも、それぞれ優れている(Mg-Al-CO<sub>3</sub>系)。ただし、耐酸性は、pH 3以下であっても、酸量がHTのCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>の当量以下であれば、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>による中和、イオン交換反応速度が速いため基本層は殆んど侵されない。

3. 応 用

3.1 制酸剤

HTの最初の応用であり、1970年頃から始まった胃酸(pH≒1.2)による胃粘膜破壊を防ぐのが目的で、胃内のpHを適正な3-5の範囲に保つ必要がある。Mg-Al-CO<sub>3</sub>系は、胃酸と速かに反応してpHを約4に長時間緩衡するとともに、胃粘膜破壊のもう1つの原因であるペプシンの作用を、分解することなく阻止するため、制酸剤としては最も性能が優れている<sup>25)</sup>。

3.2 樹脂・ゴム添加剤

3.2.1 ポリオレフィン

ポリエチレン、ポリプロピレン等チーグラ-触媒で重合する樹脂は、MgCl<sub>2</sub>を担体として使う発明により飛躍的に触媒活性が増大したとはいえ、TiCl<sub>4</sub>、AlCl<sub>3</sub>、MgCl<sub>2</sub>等を塩素換算で約10~100ppm含んでいる。

このままでは、成形機の腐蝕、耐酸化性、耐紫外線性、着色性等の問題があるので、触媒残渣を中和し不活性化する必要がある。このような目的に対し、Mg-Al-CO<sub>3</sub>系は、従来の中和剤ステアリン酸Caとかステアリン酸Znに比べて、3倍以上のハロゲン不活性化効果があるとともに、改善された着色性、更に低減された吸水性等を示す。HTは、ハロゲンの中和で無害なCO<sub>2</sub>しか副生しないのに対し、ステアリン酸金属塩は、CaCl<sub>2</sub>とかZnCl<sub>2</sub>を副生する。これら金属塩は、弱酸性であるため、未だ有害であり、吸湿性も強い等の欠点がある<sup>26)</sup>。

3.2.2 塩化ビニルの熱安定剤

塩化ビニルは、加工時にその1部が熱分解してHClを発生し、樹脂を着色、劣化させるので、必ず熱安定剤を処方する必要がある。Cd/Ba系、Pb系、Ba/Zn系、Sn系等が多く使われ、効果も高いが、近年の安全性、地球環境の保護への関心の高まりから、無毒性で効果の高い安定剤への要求が強くなりつつある。熱安定性が優れ、透明性も良好なMg-Al-CO<sub>3</sub>系はその欠点である初期着色性をβ-ジケトンとか亜リン酸塩、ステアリン酸Zn等との複合により、特に安全性の要求が高い分野から優先的に使用されてきている<sup>27)</sup>。

表7にDHT系[Mg<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>CO<sub>3</sub>・3H<sub>2</sub>O]と、従来の安定剤との硬質配合における熱安定性の比較を示す。

表7 DHTと他の安定剤の塩化ビニルに対する熱安定性比較

テスト条件：180℃で5分間ロール練り後、190℃のオープン中で熱安定性を測定

処方	安定剤の種類	配合量	熱安定性 (黒化するまでの時間)
A	DHT	1.5 phr	110分
B	オクチルスズメルカプト	1.5	80
	DHT	2.7	
	ステアリン酸亜鉛	0.3	
C	ステアロイルベンゾイルメタン	0.5	70
	DHT	1.5	
	ステアリン酸カドミウム	1.5	
D	オクチルスズメルカプト	3.0	90
E	ステアリン酸カルシウム	2.7	20
F	ステアリン酸亜鉛	0.3	30
	ステアリン酸バリウム	2.7	
G	ステアリン酸カドミウム	1.5	50
	ステアリン酸バリウム	1.5	
H	ステアリン酸鉛	3.0	50
I	トリベース (塩基性硫酸鉛)	2.7	70
	ステアリン酸鉛	0.3	

(注) 配合比：PVC ( $\bar{p}=700$ ) 100 phr  
Glycerine ricinolate 0.5 "  
安定剤(全部で) 3.0 "

### 3.2.3 ハロゲン含有ゴムの受酸剤

クロロプレンとかクロロスルホン化ポリエチレン等のハロゲン含有ゴムの受酸剤として、耐水性、無毒性、着色性(美しい色への仕上り)に優れる。受酸剤としてMgOが広く使われているが耐水性に劣る。従って、耐水性が要求される用途には、鉛化合物が使われて来た。然し鉛化合物は、毒性、着色性の問題がある。この分野で、Mg-Al-CO<sub>3</sub>系およびその焼成物(Mg, Al)Oが有効である<sup>28)</sup>(図13)。

### 3.2.4 グリーンハウスフィルム

夜間ハウス内の植物から放射される赤外線効率よく吸収して、ハウス内の温度低下を防ぐ。塩化ビニルフィルム、EVAフィルムに添加され、フィルムの透明性を損うことなく赤外線を良く吸収し、フィルムの耐候性も改善する<sup>29)</sup>。

### 3.2.5 その他

有機ハロゲン系難燃剤の防錆、熱安定、耐候性改良剤<sup>30)</sup>、半導体封止剤用エポキシレジン中のClの不活性化<sup>31)</sup>、塗料の防錆剤、酢酸ビニルアルコールのゲル化防止、PPSによる金型腐蝕の防止、等が

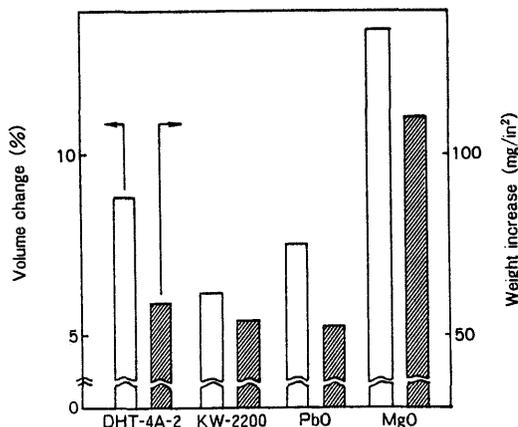


図13 Water resistivity for chlorosulphonated polyethylene at 70°C for 7 days.

ある。以上述べた用途に使われている樹脂およびゴム用HTは、平均2次粒子径が約0.4 $\mu$ mの微粒子で、高分散性である。

## 4. おわりに

著者は1968年からHTの研究に入った。研究すればする程面白い化合物であるという認識があったので、何か良い用途を見つけねばならないと随分模索したが、制酸剤以外の用途は見つからず5年以上も費した。ポリマー中のハロゲン、酸の不活性化というHT本来の特徴から言えば当然すぎる用途に焦点を当て、HTの高分散性微粒子化に成功するに及んで、やっとHTも格好がついて来た感じがする。近年のピラード化合物への関心の高まりから、HTも新しい観点からの研究が増えているので、今後の新しい展開が期待される。

## 文 献

- 1) W. T. Reichle, CHEMTECH JANUARY, p. 58 (1986)
- 2) S. Miyata, *Clays Clay Miner.*, **28**, 50 (1980)
- 3) W. T. Reichle, S. Y. Kang and D. S. Everhardt, *J. Catal.*, **101**, 352 (1986)
- 4) T. Sato, H. Fujita, T. Endo, M. Shimada, *Reactivity of Solids*, **5**, 219 (1988)
- 5) T. Sato, K. Kato, T. Endo and M. Shimada, *ibid.*, **2**, 253 (1986)
- 6) S. Miyata, *Clays Clay Miner.*, **31**, 305 (1983)
- 7) K. Kuma, W. Paplawsky, B. Gedulin and G. Arrhenius, 9th International Conference on the Origin of Life, Prague, July 3-8, 1989
- 8) G. W. Brindley and S. Kikkawa, *Clays Clay Miner.*, **28**, 87 (1980)

- 9) A. Schutz and P. Biloen, *J. Solid State Chem.*, **68**, 360 (1987)
- 10) J. Twu and P. K. Dutta, *J. Catal.*, **124**, 503 (1990)
- 11) Y. Sugawara, N. Yokoyama, K. Kuroda and C. Kato, *Ceramics International*, **14**, 163 (1988)
- 12) E. P. Giannelis, D. G. Nocera and T. J. Pinnavaia, *Inorg. Chem.*, **26**, 203 (1987)
- 13) S. Miyata and T. Hirose, *Clays Clay Miner.*, **26**, 441 (1978)
- 14) T. Ikeda, H. Amoh and T. Yasunaga, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 5772 (1984)
- 15) T. J. Pinnavaia, M. Rameswaran, E. D. Dimutakis, E. P. Giannelis and E. G. Rightor, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **87**, 227 (1989)
- 16) 橋本, 松村, 触媒研究発表会講演予稿集, 478 (1989)
- 17) W. T. Reichle, *J. Catal.*, **94**, 547 (1985)
- 18) 宮田, 玖村, 服部, 田部, 日化誌, 92, 514 (1971)
- 19) 宮田, MOL., 昭和52年2月号, 31 (1977)
- 20) E. Suzuki and Y. Ono, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 1008 (1988)
- 21) C. Busetto, G. D. Piero and G. Manara, *J. Catal.*, **85**, 260 (1984)
- 22) S. Gusi, F. Pizzoli, F. Trifiro, A. Vaccari and G. D. Piero, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **31**, 753 (1987)
- 23) 福永, 岡田, 日本特許 1057872
- 24) G. Nakatsuka, H. Kawasaki, S. Yamashita and S. Kohjiya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 2449 (1979)
- 25) 幸保, 宮田, 玖村, 島田, 薬剤学, 29, 215 (1969)  
宮田, 黒田, 日本特許 1128414
- 27) 宮田, 黒田, 日本特許 1213856
- 28) 宮田, 日特公平 1-30856
- 29) 宮田, 日本特許 1423407
- 30) 宮田, 今橋, 日特開昭 60-1241
- 31) 宮田, 飯島, 日特開昭 59-209644