

# ゼオライト

Vol. 4 No. 4  
1987

---

## 目 次

---

解説 抗菌性ゼオライト—バクテキラー  
の概説— ……萩原善次, 安藤 聡… 1

解説 ゼオライトによる芳香族化合物の  
吸着分離—日本の公開特許の傾向—  
……………金敷利隆…12

解説 モルデナイト—AgI 包接化合物の  
感光性……………廣野卓志…18

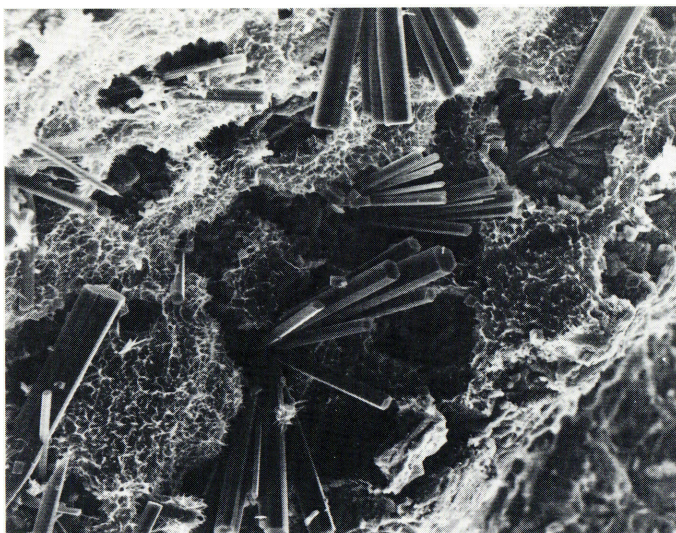
---

最近の特許から(23) お知らせ(24)

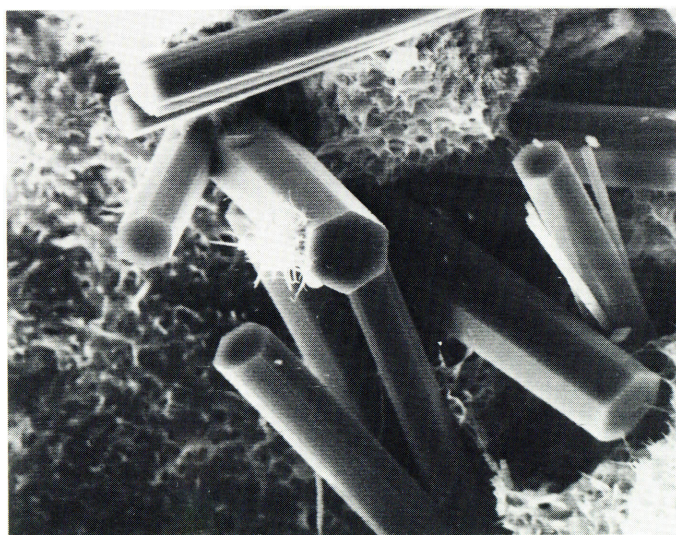
---

ゼオライト研究会





(A)



(B)

**エリオナイト** (A): 100倍, (B): 270倍  
 アメリカ合衆国, アリゾナ州 Malpais Hill 産  
 (提供: Namur 大学 Z. Gabelica)

## 《解 説》

抗菌性ゼオライト  
—バクテキラーの概説—萩 原 技 研 萩 原 善 次  
鐘紡(株)エステル綿技術部 安 藤 聡

## 1. まえがき

生活環境をとりまく周辺をクリーンにする意味において、抗菌、防カビならびに防臭は静かなブームを迎えている。最近では抗菌衣料、抗菌プラスチック等の製品が市場に出現するようになった。純粋な塩化ビニール樹脂及び共重合体は細菌、カビ類等の微生物に対して抵抗性は大きいとされている。しかしながら個々の用途に適した最終製品を製造するためには、種々の配合剤や添加剤が加えられ、コンパウンドの形になると、微生物被害が発生することは公知の事実である。プラスチック類は細菌やカビに対して抵抗性が大きい材料と一般に考えられていたが、これは伝説にすぎず、カビによる被害例は多数報告されている。これがため、プラスチックの用途によっては防カビ処理が仕様で要求される現状である。ポリウレタン、軟質塩化ビニール製品のカビ等の微生物に起因する劣化は公知であるが、近年に到りエポキシ樹脂、シリコン樹脂、アクリル樹脂、ナイロン、熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリビニールアルコール系樹脂、ポリエチレンおよびポリプロピレン樹脂、酢酸セルロース、ポリ酢酸ビニール、メラミン樹脂等についても微生物による劣化現象が確認されている。周知のように、各種プラスチック類の成形加工の段階では、酸化防止剤、展延剤、離型剤、滑剤、可塑剤等の助剤や添加剤が使用されているために、プラスチック類は微生物により攻撃を受けて構造劣化しやすい傾向になることは事実である。

上述のような微生物による攻撃により高分子体の構造劣化を防ぐために、また環境の無菌化の目的で、抗菌剤や防カビ剤が市販されている。これらの薬剤は細菌やカビの攻撃を緩和したり、または微生物を破壊乃至死滅させる目的で使用されているが、多くは有機系化合物である。例えばプラスチック関係の防カビ剤としては有機系塩素化合物(PCP<sup>a)</sup>、

PCMX<sup>b)</sup>、Prevental A-3<sup>c)</sup>又はA-4<sup>d)</sup>、有機銅又は錫化合物(Copper-8-quinolinolate, Tri-n-butyltin chloride)。有機砒素化合物(Vinyzene, OBPA<sup>e)</sup>)やTBZ等が挙げられる。

好ましい抗菌・防カビ剤としては、a) 抗菌・防カビ効果が長期間に亘り保持されるが、b) 経時変化が僅少である、c) 無臭である、d) 不揮発性で低蒸気圧である、e) 腐蝕性が少ない、f) 耐熱性が高い、g) 耐候性が優れている、h) 殆ど溶出しない、i) 人畜に対し無害である、j) 少量の使用で効果が挙げられる、k) 安価である、l) 対象とする物質の物性に影響を与えない、m) 難燃性である、さらにn) 構造的に安定で有害ガス等を発生しない等の諸条件を満たすことが必要である。ところで、市販の抗菌剤・防カビ剤の大部分は有機系化合物が使用されているが、一方我々の開発した抗菌・防カビ剤は無機系のゼオライトを母体として、これに抗菌又は殺菌性の金属イオンの単独又は複数以上をイオン交換吸着させて上記の所定量を安定にゼオライト母体に保持させたものである。所謂抗菌性ゼオライト<sup>1)</sup>〔商品名：バクテキラー(Bactekiller)；結晶質〕は前述した抗菌・防カビ剤に必要な条件を具備しているものであり、併せて防臭、脱臭等の効果も有するものである。以下に抗菌性ゼオライトについて、その概要を説明する。

## 2. 抗菌性ゼオライト(バクテキラー)の構成

筆者の開発した抗菌ゼオライト<sup>2)</sup>は天然もしくは合成ゼオライトを担体とし、該ゼオライト( $xM_2O \cdot Al_2O_3 \cdot ySiO_2 \cdot zH_2O$ )のイオン交換可能な金属(M)の一部又は実質上全部が、殺菌性を有する銀、銅、

a) Pentachloro phenol; b) P-chloro-m-xylenol; c) N-(trichloromethylthio) phthalimide; d) N,N-dimethyl-N'-phenyl-(N'-fluorodichloro-methylthio)-sulfamide; e) 10,10'-oxybisphenoxarsine

亜鉛、水銀、錫、鉛、ビスマス、カドミウム及びクロムからなる群より選ばれた少なくとも1種の金属イオンにより置換されてなるものである。前記の抗菌性の金属イオンは単独又は2種以上の複合型が使用され、これら金属イオンのゼオライト母体への所定量の吸着はイオン交換法により実施される。抗菌金属の選択や組合せ、またその担体への保持量は抗菌ゼオライトの使用目的、用途等により支配される。

本開発の抗菌・防カビ剤の調製に際して、抗菌～殺菌作用を有する金属イオンの担体としてゼオライトを使用する理由は下記にもとづくものである。周知のように、分子篩作用を有するゼオライトは多孔質で比表面積も発達して極めて大である。ゼオライトはその種類により異なった大きさの細孔と空洞を保有しており、三次元の骨格構造を有するアルミノ珪酸塩より構成されている。このような構造をもつゼオライトに抗菌金属イオンをイオン交換により、所定量保持させた際には、後者は比表面積の大きなゼオライトの交換基に安定に結合されて統計的分布をとり、母体の活性点付近に位置している抗菌金属イオンは活性度の高い状態で、且つ接触表面積の大きい状態で一般細菌やカビ類に対して抗菌乃至殺菌作用を発揮する利点がある。バクテキラーの抗菌スペクトルは広汎であり、その抗菌・防カビ効果は長期間に亘って安定に保持される。

抗菌性ゼオライトの構成素材に使用されるゼオライトとしては、天然品として、例えばチャバサイト (Chabazite;  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=3.2\sim6$ ;  $\sim 5\text{meq/g}$ )、モルデナイト (Mordenite;  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=8\sim10$ ;  $\sim 2.6\text{meq/g}$ )、エリオナイト (Erionite;  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6\sim7$ ;  $\sim 3.8\text{meq/g}$ )、クリノプチロライト (Clinoptilolite;  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=8.5\sim10.5$ ;  $\sim 2.6\text{meq/g}$ )等が挙げられる。一方、合成ゼオライトとしては、A型ゼオライト ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=1.4\sim2.4$ ;  $\sim 7\text{meq/g}$ )、X型ゼオライト ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2\sim3$ ;  $\sim 6.4\text{meq/g}$ )、Y型ゼオライト ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=3\sim6$ ;  $\sim 5\text{meq/g}$ )、ハイシリカゼオライト等が好適な素材として例示される。上記の括弧内の数値は陽イオン交換容量の概略値である。ゼオライト素材としては、多孔質で比表面積が大で、イオン交換容量も大きく、且つ速度論的に見てイオン交換速度の大きなものが望まれる。例示したゼオライト中における抗菌金属イオンの拡散速度は無機質交換体の立場より見れば、ほぼ満足すべきものである。通常の場合、

前述のゼオライト素材(無抗菌性)は粉末～粒状として、これと抗菌金属イオンを含有する塩類溶液のイオン交換を、常温～高温で実施して必要量の抗菌金属イオンの単独又は複数以上をゼオライト母体に保持させてバクテキラーは調製される。

ゼオライトのイオン交換の現象の解明<sup>3)</sup>は有機質のイオン交換体のそれに比較して遅れている。ゼオライトのイオン交換に際しては、ゼオライト結晶の損傷や劣化ならびにゼオライト固相における加水分解を極力防止するために、厳密に調節された条件下で、イオン交換を実施する必要がある。ゼオライトと抗菌性金属イオンのイオン交換に際しても、上述した現象は、しばしば認められる。例えば銅(II)や錫(II)の交換に際して、イオン交換の条件を誤ると、イオン交換吸着の外に、ゼオライト相における金属イオンの加水分解により難溶性の塩基性塩素が固相に析出して抗菌性ゼオライト本来の抗菌性能を低下させる。

### 3. 抗菌性ゼオライト(バクテキラー)の特性

バクテキラーの主な特性について述べる。

(i) 安全性: バクテキラーの母体に使用されているゼオライトは食品添加物として認められており、また家畜用の飼料添加物として使用されている。またA型ゼオライトを中心に洗剤用ビルダーとしてゼオライトは水中のMgやCa捕捉の目的で今日多量に消費されている。これの安全性や毒性試験については、多くのデータ者の集積が行われ、無害であることが判明している。バクテキラー自体抗菌性の金属イオンをゼオライト骨格に保持させたものであるため、安全性は極めて高い。筆者等は、典型的なバクテキラーであるNaAgCuZ (Z=A型ゼオライトの母体)やNaAgCuY (Y=Y型ゼオライトの母体)等を用いて急性毒性試験(マウスの経口投与)を実施し、急性毒性が極めて低いことを確認した( $\text{LD}_{50}=5000\text{mg/kg}$ 超)。また前記の抗菌剤を用いて一次刺激性試験(ウサギ皮膚一次刺激性)を実施し、一次刺激性が極めて低いものと判定された。変異原性試験も、CuZおよびAgZ型のバクテキラーについて実施され、変異原性を有しないものと判定された。これらの試験より、バクテキラーの安全性は高いものと結論される。

(ii) 耐熱性: バクテキラーの耐熱性は有機系の抗菌剤に比較して優れている。耐熱性はバクテキラーの種類や試験雰囲気により異なるが、少なくとも

350℃付近までは空気雰囲気中で安定である。従って、通常の抗菌フィラーとして高分子体への添加目的に対しては全く支障はない。抗菌金属として Ag を含有するバクテキラーは、350℃付近までは構造的に安定であるが、さらに昇温にともない構造変化が認められ、酸化物のピークがX線回折で認められる。抗菌金属として銅を主体にするバクテキラーは、少なくとも 450～500℃付近まで安定であるが、一方亜鉛を主体とするものは、前記のバクテキラーより耐熱性は高く、構成素材のゼオライトの耐熱温度付近まで安定である。2種以上の抗菌金属を複合させた抗菌性ゼオライト、例えば NaAgCuZ, NaAgCuZnY 等を使用することにより耐熱性はより増大し、Ag にもとづく色調の変化、褪色は防止される方向に作用する。

(iii) 多孔性：バクテキラーはゼオライトを担体に行っているため、一般に、多孔性は極めて大きい。多孔度はゼオライトの種類により異なるが、例えばモルデナイト、A、X および Y 型ゼオライトを使用するバクテキラーでは、比表面積は 320～650m<sup>2</sup>/g に達する。

(iv) 分散性：バクテキラーは粉末（0.3～10μm）で使用する際には、それらの分散性は良好である。対象とする高分子体の種類やその特性により使用する抗菌剤の粉末の粒度分布、処理温度（活性化温度）等は調整される。粉末の分散性が優れているため、高分子体へバクテキラーを 5% 以下均一に分散させる目的で特定の分散剤、例えば金属石けん等を添加する場合は稀である。

(v) 安定性：バクテキラーは無機系化合物より構成されるために構造的に安定である。またその蒸気圧も僅少で、保存中の損失は全くない。一般のゼオライトと同様に吸湿性があるので湿気をさせて保存した方がよい。バクテキラーを加熱活性化すれば水分は容易に除去される。銀を主体とする抗菌剤は、紫外線の影響も若干受ける傾向にあるので、日光をさせて保存した方がよい。次に抗菌金属イオンは、単なる物理的吸着と異なり、ゼオライトの交換基にイオン交換により安定に固定されるので、抗菌金属の母体よりの離脱は殆ど見られない。例えばバクテキラー含有水溶液中に於ける抗菌金属の水溶液相の量は数 ppb～数十 ppb 程度に過ぎない。かかる状態で依然強力な抗菌・防カビ作用が発揮される。

(vi) 経時変化：本抗菌剤は無機系化合物より構成されるため、有機系のそれに比較して、経時変化は

殆ど見られない。その抗菌・防カビ効果は長期間に亘って安定に保持される利点がある。

(vii) 臭：本抗菌剤は、何れの種類も無臭であり抗菌・防カビ剤として好適である。さらにバクテキラーを加熱活性化すればゼオライト母体の空洞により臭成分の吸着も併せて行われる利点がある。悪臭等も吸着されると同時に抗菌性金属による触媒作用により分解される現象も筆者は経験している。

(viii) 腐蝕性：バクテキラー粉末は通常その水懸濁液の pH が 6～9 になるように調製されるので腐蝕現象は余り認められない。

(ix) 耐酸・耐アルカリ性：バクテキラーの粉末または粒状品、成型品（球状、ペレット）等を溶液系の殺菌に使用する場合は pH は 3～9 が好ましい。耐酸性は母体のゼオライトの骨格構造に支配されるが、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> モル比の増大とともに耐酸性は増大する。例えば、A、X、または Y 型ゼオライトを担体とするバクテキラーは、強酸性領域では、抗菌金属イオンが H<sup>+</sup> とのイオン交換で溶出したり、また結晶構造が破壊されたり、さらに酸性度の増大とともに抗菌剤自身が溶解する。SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≒ 10 のモルデナイトを母体とする抗菌剤の耐酸性は大であり、3N 強酸溶液中でも母体の損傷は僅少である。しかしながら、酸性度に応じて固相の Ag<sup>+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Sn<sup>2+</sup> 等の抗菌金属イオンは水溶液相に溶出してくる。溶出量は金属イオンの水和状態やゼオライト母体の構造により左右される。本抗菌剤使用時には pH 3～9 が好ましい領域と既述したが、上限値を越えるアルカリ域では、ゼオライトの構造は安定であるが、アルカリ度の増大に伴い、抗菌金属イオンとアルカリの反応で、難溶性塩が固相に析出して、バクテキラーの抗菌能を低下させる。筆者は抗菌剤と高分子体の相互作用を防止したり、抗菌剤の耐酸・耐アルカリ度を増大させたり、またはその疎水化を実施する目的でシリコン系や弗素系コーティング剤を用いて抗菌剤に数ミクロンの皮膜形成や濡れを与えることにより可成りの効果があることを見出した。かかる抗菌剤のコーティングを実施しても、その抗菌機能は殆ど低下しないことを確認している。

(x) 抗菌フィラー：本抗菌剤を抗菌・防カビを目的とした抗菌フィラーとして高分子体へ添加する場合は、通常 0.3～3%、多くても 5% 以下で充分に効果が見られる。高分子体全体に亘り均一に練り込んだり、または高分子体の表面層に抗菌剤の分布を多

くしたりする方法がある。上記の抗菌剤の使用範囲では、高分子体の物性や特性に殆ど影響を与えない。高分子体にバクテリアを含有させることにより、高分子体自身が抗菌・防カビ化されるのみならず、高分子体と接触している気相や液相に対しても殺菌作用が発揮される利点がある。

(XI) 使用量：本抗菌剤の使用量は、その種類や用途により異なるが、通常の場合、少量の添加で済む利点がある。抗菌剤は粉末、成型体、またはマスターバッチの形態で供給される。

(XII) 抗菌スペクトル：バクテリアの種類や使用量により、抗菌・防カビ効果の程度は異なるが、一般細菌やカビ類の真菌に対しても本剤は効果を発揮し、これの抗菌スペクトルは広汎といえる。筆者は約100種の細菌やカビ等の微生物を用い本剤の効果を試験した。その結果多くの微生物に対する顕著な効果を確認した。一般細菌中 *Pseudomonas aeruginosa* に対しては、他の抗菌剤に見られない殺菌効果を示し、一方 *Aspergillus niger* や *Aspergillus flavus* 等に対しても優れた抗菌効果をバクテリアは発揮している。通常細菌の増殖を抑制したり、または死滅させる目的では、本剤の使用量は少量で済むが、反面真菌に対して顕著な殺菌効果を挙げるためには、その使用量は、前者の場合より多量を必要とする傾向にある。

#### 4. 抗菌力の評価

本抗菌剤、本抗菌剤を含有する高分子体および本抗菌剤含有の懸濁液又はスラリー等の抗菌力の評価試験の方法として、a) MIC 値の測定、b) 発育阻止帯(ハロー)の形成、c) 菌数の経時変化(死滅率)、d) 繊維製品衛生加工協議会のシェークフラスコ法による死滅率の測定、また e) カビ抵抗性試験としては、主として JIS Z 2911 および ASTM G-21 にもとづく試験が、副的に MILE-5272 に準ずる試験も実施して来た。

(i) MIC：典型的な複合型バクテリア粉末の菌株(約30種)に対するMIC(発育阻止最低濃度；Minimum Inhibitory Concentration)値を表1に示した。表記した本剤 KS-1-4 は A 型ゼオライト(NaZ)のイオン交換可能な  $\text{Na}^+$  の一部を  $\text{Ag}^+$  および  $\text{Cu}^{2+}$  で置換して調製されたものであって、NaAgCuZ 微粉末(平均粒子径  $D_{av}=1.3\mu\text{m}$ )中の  $\text{Ag}=3.69\%$ 、 $\text{Cu}=6.01\%$ (無水基準)である。85-K-18 は Y 型ゼオライト(NaY)のイオン交換可能な  $\text{Na}^+$

の一部を  $\text{Ag}^+$  および  $\text{Cu}^{2+}$  で置換して調製されたものであって、NaAgCuY 微粉末( $D_{av}=0.65\mu\text{m}$ )中の  $\text{Ag}=2.70\%$ 、 $\text{Cu}=10.06\%$ (無水基準)である。さらに R-2-C<sub>3</sub> は NaAgZnZ 微粉末( $D_{av}=1.5\mu\text{m}$ )であって  $\text{Ag}=2.62\%$ 、 $\text{Zn}=12.11\%$ (無水基準)を含有している。*Escherichia coli* (大腸菌)、*Staphylococcus aureus* (黄色ブドウ球菌)及び *Pseudomonas aeruginosa* (緑膿菌)等の一般細菌に対しては MIC 値は小さく、一方 *Aspergillus niger* や *Aspergillus flavus* 等のカビ類に対してはそれは前者より大きい傾向を示す。

表1 抗菌性ゼオライト(バクテリア)の MIC 値

Bacteria	unit : ppm		
	Biocidal Composition*		
	KS-1-4	85-K-18	R-2-C <sub>3</sub>
<i>Bacillus cereus</i>	125	250	125
<i>Escherichia coli</i>	250	250	125
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	125	125	125
<i>Staphylococcus aureus</i>	250	250	250
<i>Streptococcus faecalis</i>	250	250	250
<i>Bacillus Subtilis</i>	250	250	250
<i>Hicrococcus flavus</i>	250	250	125
<i>Enterobacter aerogenes</i>	125	250	125
<i>Lactobacillus casei</i>	250	250	250
<i>Aspergillus niger</i>	1000	1000	500
<i>Aureobasidium pullulans</i>	500	2000	500
<i>Chaetomium globosum</i>	1000	1000	500
<i>Candida albicans</i>	500	250	250
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	250	500	250
<i>Cladosporium herbarum</i>	500	1000	500
<i>Penicillium citrinum</i>	500	500	250
<i>Alternaria alternata</i>	500	500	250
<i>Fusarium moniliforme</i>	500	1000	500
<i>Fusarium oxysporum</i>	1000	>2000	500
<i>Rhodotorula glutinis</i>	500	1000	500
<i>Aspergillus flavus</i>	1000	>2000	1000
<i>Geotricum candidum</i>	1000	1000	500
<i>Hucor racemosus</i>	500	500	500
<i>Hyrothecium verrucaria</i>	250	125	125
<i>Penicillium nigricans</i>	1000	500	500
<i>Paecilomvces variotii</i>	1000	1000	500
<i>Rhizopus nigricans</i>	250	250	250
<i>Trichoderma viride</i>	1000	2000	500
<i>Curvularia trifolii</i>	250	2000	125

\*Bacteciller:

KS-1-4 (NaAgCuZ) : 88-K-18 (NaAgCuY) :  
R-2-C<sub>3</sub> (NaAgZnZ) :

表2 抗菌剤のMIC値の比較

菌 株	抗 菌 剤			
	バイナジン	TBZ	プレベントール	バクテキラー
<i>Escherichia coli</i> (大腸菌)	1000	>2000	500	125
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> (緑膿菌)	2000	>2000	1000	125
<i>Staphylococcus aureus</i> (黄色ブドウ球菌)	15.6	>2000	62.5	250
<i>Candida albicans</i> (カンジダ菌)	15.6	>2000	3.9	250
<i>Saccharomyces cerevisiae</i> (パン酵母)	15.6	125	3.9	250
<i>Gliocladium virens</i> (カビの1種)	12.5	3.13	>100	250

(註) バイナジン(ベントロン社)；TBZ(メルク社)；プレベントール(バイエル社)；  
バクテキラー(R-2-C<sub>9</sub>：NaAgZnZ型抗菌剤)

次に有機系の抗菌剤とバクテキラーのMIC値の比較を表2に示した。表記した4種の抗菌剤のMICの測定は、全く同一条件で実施されたものである。市販のバイナジン(ベントロン社)、TBZ(メルク社)およびプレベントール(バイエル社)は、防カビ剤として著名であるが、これらの抗菌剤に比較して本抗菌剤は、一般細菌類に対するMIC値はより低く、一方カビ類に対しては後者は前者より高い傾向を示している。

(ii) バクテキラー単体の抗菌力：筆者は各種のバクテキラーの粉末や成型体を用いて、前述した方法で抗菌力の試験を実施して細菌やカビ類に対する評価データを蓄積して来た。抗菌金属はAg、Zn又は銅および前記の複合体よりなるバクテキラーの乾燥粉末ならびに焼成粉末の抗菌力の評価結果を表3に例示した。表中の抗菌剤の主な構成を下記に記載する。

- B-1：Ag-clinoptilolite [SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>≒9.5；  
Ag=2.28% (無水基準)]  
B-2：Ag-mordenite [SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=10；  
Ag=2.26% (無水基準)]  
B-3：AgZ [A型ゼオライト(NaAgZ)；SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=1.9；Ag=3.78% (無水基準)]  
B-4：AgY [Y型ゼオライト(NaAgY)；SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=4；Ag=2.64% (無水基準)]  
B-5：AgX [X型ゼオライト(NaAgX)；SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=2.33；Ag=3.32% (無水基準)]  
B-6：ZnZ [A型ゼオライト(NaZnZ)；SiO<sub>2</sub>/

- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=1.9；Zn=11.14% (乾燥基準)]  
B-7：CuZ [A型ゼオライト(NaCuZ)；SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=1.9；Cu=6.36% (乾燥基準)]  
B-8：AgCuZ [A型ゼオライト(NaAgCuZ)；  
SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=1.9；Ag=1.42%；  
Zn=6.82% (乾燥基準)]  
B-9：AgZn-chabazite [SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>≒4；  
Ag=0.91%；Zn=2.85% (無水基準)]  
B-10：AgCuZnZ [A型ゼオライト  
(NaAgCuZnZ)；SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=2.0；  
Ag=1.29%；Zn=6.36%；Cu=7.84%  
(無水基準)]

表示したように、B-1～B-10の何れの抗菌剤粉末も、*Staphylococcus aureus*や*Escherichia coli*に対しては抗菌力が明らかに認められた。一方*Pseudomonas aeruginosa*に対しては、B-6を除く他の抗菌性組成物は抗菌効果を示している。*Candida albicans*に対してはB-1～B-5およびB-8～B-10は抗菌力を示すが、B-6およびB-7は抗菌力が認められない。さらに表3に記載したと同じバクテキラーを用いて、真菌*Aspergillus flavus*に対する死滅率を測定した結果、B-1～B-5およびB-8～B-10の抗菌剤では死滅率は100% (30℃で24時間作用)に達しており、B-6およびB-7抗菌剤使用時は、30℃、24時間の作用時点で*Aspergillus flavus*の死滅率は、表記のように、それぞれ88%および95%である(表4参照)。比較例-AおよびBは、それぞれ塩基性炭酸亜鉛(5ZnO



表3 バクテキラー単体粉末の抗菌力の評価

バクテキラーの種類	使用時の形態と $D_{av}^*$	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Escherichia coli</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Candida albicans</i>
B-1	乾燥粉末 ( $D_{av} = 1.1 \mu m$ )	○	○	○	○
B-2	乾燥粉末 ( $D_{av} = 0.9 \mu m$ )	○	○	○	○
	焼成粉末 ( $D_{av} = 0.9 \mu m$ )	○	○	○	○
B-3	乾燥粉末 ( $D_{av} = 0.9 \mu m$ )	○	○	○	○
B-4	乾燥粉末 ( $D_{av} = 0.6 \mu m$ )	○	○	○	○
B-5	焼成粉末 ( $D_{av} = 1.2 \mu m$ )	○	○	○	○
B-6	乾燥粉末 ( $D_{av} = 1.0 \mu m$ )	○	○	×	×
B-7	乾燥粉末 ( $D_{av} = 0.9 \mu m$ )	○	○	○	×
B-8	乾燥粉末 ( $D_{av} = 1.1 \mu m$ )	○	○	○	○
	焼成粉末 ( $D_{av} = 1.1 \mu m$ )	○	○	○	○
B-9	乾燥粉末 ( $D_{av} = 1.3 \mu m$ )	○	○	○	○
B-10	乾燥粉末 ( $D_{av} = 1.1 \mu m$ )	○	○	○	○

○：抗菌力あり；×：抗菌力なし； $D_{av}^*$ ＝平均粒子径

表4 バクテキラーを用いて真菌に対する死滅率の測定

バクテキラーの種類	使用時の形態と $D_{av}^*$	死滅率(%)
B-1	乾燥粉末 ( $D_{av} = 1.1 \mu m$ )	100
B-2	乾燥粉末 ( $D_{av} = 0.9 \mu m$ )	100
	乾燥粉末 ( $D_{av} = 0.9 \mu m$ )	100
B-3	乾燥粉末 ( $D_{av} = 0.9 \mu m$ )	100
B-4	乾燥粉末 ( $D_{av} = 0.6 \mu m$ )	100
B-5	乾燥粉末 ( $D_{av} = 1.2 \mu m$ )	100
B-6	乾燥粉末 ( $D_{av} = 1.0 \mu m$ )	88
B-7	乾燥粉末 ( $D_{av} = 0.9 \mu m$ )	95
B-8	乾燥粉末 ( $D_{av} = 1.1 \mu m$ )	100
	焼成粉末 ( $D_{av} = 1.1 \mu m$ )	100
B-9	乾燥粉末 ( $D_{av} = 1.3 \mu m$ )	100
B-10	乾燥粉末 ( $D_{av} = 1.1 \mu m$ )	100
比較例-A	微粉末	0
比較例-B	微粉末	0

\*  $D_{av}$ ＝平均粒子径；使用菌株(表3参照)

・ $2CO_2 \cdot 4H_2O$ ) および塩基性炭酸銅〔 $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 \cdot H_2O$ 〕の微粉末を用いて、*Aspergillus flavus*の死滅率を測定したものであるが、何れの塩基性塩も30℃、24時間経過時点で死滅率は0%で効果が全くないことが分る。この結果と、B-6およびB-7の結果を比較すれば、バクテキラーの抗菌効果は明白である。

次に本抗菌剤の成型体の抗菌力評価例を表5に示した。この場合は、P-11 (NaAgX；Ag=1.62%)、P-12 (NaAgZ；Ag=0.078%)、P-13 (NaAgZnZ；Ag=0.91%；Zn=5.87%)、P-14 (NaCuY；Cu=6.92%)、P-15 (NaAgY；Ag=2.06%)およびP-17 (NaCuZ；Cu=2.96%)のペレット状またはビーズ状の成型体を使用された。前記の抗菌金属の分析値は無水基準で表示されている。死滅率の測定例を表6に示したが、*Aspergillus flavus*に対して、ペレット、ビーズ等の形状の如何を問わず本抗菌剤は好ましい殺菌効果を有することが分る。

抗菌性ゼオライト成型体を用いた通水試験について



表5 バクテキラー成型体の抗菌力の評価例

バクテキラー の記号	成型体の形状	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Escherichia coli</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Candida albicans</i>
P-12	1/16" ペレット	○	○	○	○
	同上粉碎品	○	○	○	○
P-13	1/16" ペレット	○	○	○	○
	同上粉碎品	○	○	○	○
P-14	1/8" ペレット	○	○	○	×
P-17	1/8" ペレット	×	○	○	×

○：抗菌力あり；×：抗菌力なし

表6 バクテキラー成型体を用いて  
真菌に対する死滅率の測定

バクテキラー の記号	成型体の形状	死滅率(%)*
P-11	1～2mm ビーズ	96
	3～5mm ビーズ	96
	1～2mm ビーズの粉碎品	100
P-13	1/16" ペレット	100
	同上粉碎品	100
P-15	1/16" ペレット	98
	1/8" ペレット	97
	1/16" ペレットの粉碎品	100
P-17	1/8" ペレット	83

(註) 使用菌株: *Aspergillus flavus*

\* 30℃-24 hrs 作用

表7-A 通水試験(脱塩水)

溶出液量 (l)	溶出液中の銀濃度 (ppb)
10	5
24.8	7
115	6

表7-B 通水試験(水道水)

溶出液量 (l)	溶出液中の銀濃度 (ppb)
20	6
51	6
154	5

表7-C 真菌の死滅率の測定

被 検 体	死滅率 (%)
3～5mm ビーズ (P-11)	100
同上品の水道水による 通水試験終了品	91

て言及する。表6記載のP-11〔3～5mm ビーズ；NaAgX； $\bar{C}=3.76\text{ kg/ビーズ}$ （圧縮強度）；Ag=1.62%〕成型体をカーラムに充填して25～30mm/minの流速で通水試験を行なった。水としてはイオン交換法により得られた脱塩水と水道水の両方を使用した。カーラムよりの流出液中のAgは表7-A & Bに記載したように、数ppbに過ぎない。また154 l通水後の抗菌ペレットの*Aspergillus flavus*に対する抗菌力の劣化は僅少である(表7-C)。

次に、0.1%以上のAgを含む一連の抗菌ゼオライトは*Trichophyton mentagraphytes*（ハクセン菌）の発育を阻止する。また、これは*Vibrio parahaemolyticus*, *Salmonella typhimurium*等の食中毒関連菌に対しても阻止帯の形成が見られ、且つこれらの細菌の死滅率の高い値を示している。上記の抗菌剤の*Vibrio parahaemolyticus*に対するMIC値は、62.5 ppm, また*Salmonella gallinarum*に対するそれは12.5 ppm（培地：寒天）である。前記の何れのMIC値も、寒天培地の代りにブイヨン培地を使用することにより、さらに1/2以下に低下する。錫、錫-銅および錫-亜鉛を主体とする抗菌剤は防カビ効果を発揮することを付記したい。

(iii) バクテキラーの抗菌機構：抗菌性ゼオライトは多くの細菌やカビ類等の微生物に対して、強力な抗菌～殺菌作用を持っているが、その作用機構は複雑であり、その解明は今後の研究にまつ所が多い。多孔質のゼオライト母体に保持されている抗菌金属の触媒作用にもとづく活性酸素(O)の殺菌作用即ち活性酸素説も考えられる。これを立証するためには、酸素トレーサー等を使用する基礎研究の積み重ねが必要である。多孔性で、比表面積の発達したゼオライト母体に保持されている抗菌金属は容易に解離して金属イオンを放出する( $M'Z \rightleftharpoons M' + Z$ 但し $M'Z$ は抗菌性ゼオライトを表わし、 $Z$ はゼオライ

ト母体を、また $M'^*$ は抗菌金属イオンを表わしている)。 $M'$ イオンは三次元構造を持ったゼオライトの活性点付近に位置して励起状態にあり、イオン密度が高い状態で、また接触面積も大きい状態で細菌類と接触されるので抗菌～殺菌作用が強力に長期間に亘って行われると考えられる。金属状の銀や銅、またはこれらの化合物（例えば銅塩基性塩、ハロゲン化銀、酸化銀等）の細菌やカビ等の微生物に対する抗菌作用は、前記と同種の銀や銅を含む抗菌性ゼオライトのそれに比較すれば、問題にならぬ程小さいことが筆者により確認されている。

### 5. バクテキラーの利用分野

抗菌性ゼオライトの応用は、液系の殺菌のみならず、抗菌フィルターとして高分子体への添加等が大いに期待される。高分子体へ我々の開発した抗菌剤バクテキラーを添加する際は、活性化粉末か、マスターバッチ(高濃度のバクテキラー含有の高分子体)の形式で供給するのが使用上便利である。

筆者は抗菌・防臭の合成繊維の開発を始めとして各種高分子体の抗菌化の開発研究を実施して可成りの成果<sup>4)</sup>を挙げつつある。前記の高分子体とは、合成あるいは半合成の有機高分子である。例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアミド、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリカーボネート、ポリアセタール、ABS樹脂、アクリル樹脂、ふっ素樹脂、ポリウレタンエラストマー、ポリエステルエラストマーなどの熱可塑性合成高分子、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂等の熱硬化性合成高分子、レーヨン、キュプラ、アセテート、トリアセテート等の再生又は半合成高分子等が挙げられる。バクテキラーを使用して高度の殺菌～抗菌効果を必要とする場合は、成形体の表面積をより大きくする方向に保持することが好ましい。かかる方法の一つとして、繊維状に成形することが考えられる。このような観点から、好ましい高分子体は繊維形成性の高分子であって、例えばナイロン6、ナイロン66、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアクリルニトリル、ポリエチレン、ポリプロピレンおよびこれらの共重合体等の合成高分子、レーヨン、キュプラ、アセテ-

ト、トリアセテート等の再生又は半合成高分子が挙げられる。さらに成形体の表面積をより大きくする他の方法として、高分子発泡体や焼結体等に成形することが考えられる。発泡体試作の見地より、好ましい高分子素材としては、例えばポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)、ポリ塩化ビニル、アクリルニトリル-ブタジエン-スチレン樹脂(ABS)、アクリル樹脂、ポリウレタン、ユリア樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ナイロン、ポリビニルアルコール、ビスコースまたはゴムが例示される。これらの発泡用素材中には可塑剤、安定剤、充填剤、酸化防止剤、着色剤、改質剤等が添加されていても支障はない。

さらにバクテキラーを抗菌・防カビの目的で各種の紙へ添加(表面コート又は抄紙段階で添加)したり、塗料、顔料、コーティング剤、ラテックス、結露防止タイル等に添加して優れた効果が挙げられることも確認している。本抗菌剤を抗菌フィルターとして高分子体へ分散させた場合は、高分子体自身を抗菌化させることは勿論であるが、高分子体と接触する外層の殺菌効果もあることは既述した通りである。筆者は40～50 $\mu$ mのポリエチレン、ポリプロピレン等の抗菌フィルムを試作し、優れた抗菌・防カビ効果を有することを確認している。

写真1は抗菌性ゼオライト(NaAgZnZ)を約0.3%含むウレタン発泡体の電顕写真である。写真には抗菌剤の分布がよく見える。次に抗菌性ポリエチレンフィルム(LDPE)のStaphylococcus aureusおよびAspergillus nigerに対する死滅率の測定例を表8に示した(シェークフラスコ法)。F-BLは空

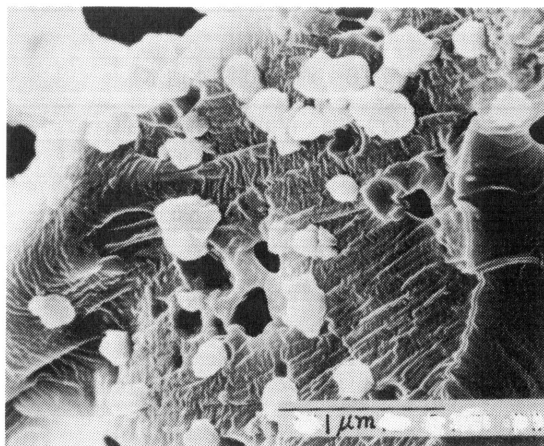


写真1 抗菌ウレタン発泡体

\*  $M'$  → 拡散 → 細胞膜 → 構造破壊

表8 抗菌ポリエチレンフィルムの評価

LDPE フィルムの 記号	菌 株	死滅率 (%)		
		5	10	24 (hrs)
F-Blank	<i>Staphylococcus aureus</i>	0	0	0
F- 1	"	92.2	100	100
F- 2	"	0	7.4	66.1
F- 3	"	0	16.8	67.6
F-Blank	<i>Aspergillus niger</i>	0	0	0
F- 1	"	25.2	97.6	100
F- 2	"	0	0	0
F- 3	"	0	0	0

F-Blank (F-BL): 空試験用 LDPE フィルム;

F-1: バクテキラー含有 LDPE フィルム;

F-2 &amp; F-3: 市販の抗菌剤含有フィルム

試験用の LDPE フィルムで抗菌剤は無添加である。F-1 は NaAgCuZ 型を含有する LDPE フィルム〔Ag=0.064%; Cu=0.14% (無水基準)]であり、F-2 および F-3 は市販の抗菌剤を含む LDPE フィルムである。本表の比較よりも、バクテキラーを含有のフィルムは優れた抗菌力を発揮している。さらにバクテキラー-エポキシ樹脂成型体の抗菌力の評価例を表9に表示した。この場合、抗菌剤としては NaAgZnZ および NaAgCuZ 型を使用したか、*Escherichia coli* や *Aspergillus niger* の死滅率は極めて高い。

## 6. 抗菌性繊維

鐘紡では特殊紡糸技術と組み合わせてナイロン・フィラメントとポリエステル綿に練込んだ製品の生産をしている。バクテキラー綿の概要は以下の通り。

## (i) バクテキラー綿(ポリエステル綿)の特長

## (イ) 優れた抗菌効果

菌、バクテリアの広い種類に効果を示し、混綿、混紡が可能である。

## (ロ) 耐久性

耐洗濯性良好である。

## (ハ) 紡績性及び後次加工性

レグラー綿と同程度の紡績性、染色性を有している。

## (ii) バクテキラー綿の用途例

分野	内 容
ふ と ん	ふとん綿, かた綿, ベットパット
寝 装 品	ふとん側地, シーツ, タオルケット
衣 料	肌着, 靴下, スポーツウェア, 食品・医療関係のワーキング・ウェア
水まわり品	タオル・バスローブ, バスマット
家庭資材	成人用衛材品, 壁布, モップ, 靴用部材
工芸資材	フィルター, フェルト

## (iii) ニット品での加工剤(30番手単糸)

(原料綿) バクテキラー綿 2 デニール×51mm  
コットン

(試験法) シェイク・フラスコ法(1時間)

表9 バクテキラー含有エポキシ樹脂成型体の抗菌力の評価

エポキシ樹脂 成型体の記号	バクテキラー 含有量 (%)	菌 株	死滅率 (%)		
			5	10	24 (hrs)
E-BL (Blank)	無添加	<i>Escherichia coli</i>	0	0	0
E- 3	NaAgZnZ (0.5)	"	85.3	100	100
E-13	NaAgCuZ (0.5)	"	95.7	100	100
E-15	NaAgCuZ (3)	"	100	100	100
E-BL (Blank)	無添加	<i>Aspergillus niger</i>	0	0	0
E- 5	NaAgZnZ (3)	"	0	78.4	99.5
E-13	NaAgCuZ (0.5)	"	0	59.3	93.2
E-BL (Blank)	無添加	<i>Aspergillus flavus</i>	0	0	0
E-23	NaAgCuZ (0.5)	"	0	58.1	100
E-25	NaAgCuZ (3)	"	0	63.5	100

## (結 果)

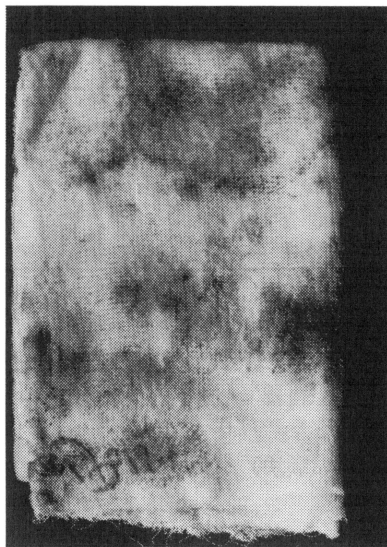
試 料		菌名 項 目	大 腸 菌			黄色ぶどう状球菌		
			シェイク前	シェイク後	菌減少率	シェイク前	シェイク後	菌減少率
			コロニー数	—	%	コロニー数	—	%
バクテリア綿 65%	未加工品			$8.2 \times 10^4$	45.3		$2.5 \times 10^5$	16.7
	精練後		$1.5 \times 10^5$	$6.3 \times 10^3$	95.8	$3.0 \times 10^5$	$7.2 \times 10^4$	76.0
コットン 35% 混紡品	染色後			$3.0 \times 10^2$	99.8		$1.9 \times 10^5$	36.7
	洗濯30回後			$1.1 \times 10^4$	92.8		$1.9 \times 10^5$	36.7
レギラーエステル 100%	未加工品		$2.1 \times 10^5$	$2.2 \times 10^5$	減少せず	$1.2 \times 10^5$	$1.4 \times 10^5$	減少せず

## (iv) タオルの湿潤後の状態

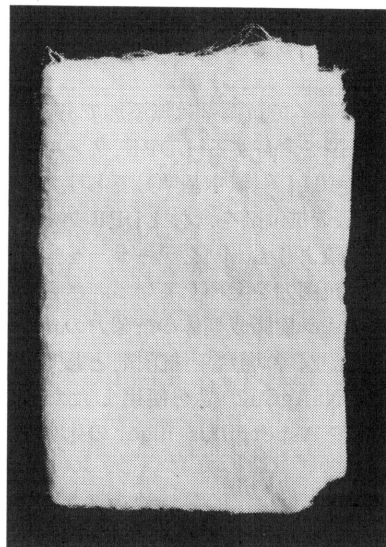
A 純綿タオル

B バクテリア綿を緯糸に使用。比率 35wt%。

水道水でぬらし、3ヶ月間ポリエチレン袋に入れて保管したもの。



(A)



(B)

写真 2

抗菌ナイロンフィラメントーリブフレッシュ N<sup>®</sup> の概要は次の通りである。

## (i) 菌類に対する抗菌効果

試料 1 リブフレッシュ N<sup>®</sup> 100%

区 分		対 象 菌 類	試 験 液	シェイク直後	シェイク 1Hr 後	
			コロニー数 (個/ml)	コロニー数 (個/ml)	コロニー数 (個/ml)	菌減少率 (%)
細菌	グラム 陽性菌	黄色ぶどう状球菌(IFO12732)	$8.6 \times 10^3$	$8.6 \times 10^3$	$2.4 \times 10^3$	72.1
		枯草菌(IAM1029)	$3.6 \times 10^3$	$3.6 \times 10^3$	$1.3 \times 10^3$	63.9
	グラム 陰性菌	大腸菌(IFO3301)	$8.8 \times 10^3$	$8.8 \times 10^3$	$3.5 \times 10^2$	96.0
		肺炎かん菌(IFO3512)	$9.3 \times 10^3$	$9.3 \times 10^3$	10 以下	99.9

( ) 内菌株保存機関

対象真菌類	抵抗性
繊維分解菌(IFO 6347)	3

判定 3: 試料に菌類の発育が認められない。  
 2: " " が全面積の 1/3 以下。  
 1: " " が " の 1/3 を越える。



試料2 リブフレッシュN<sup>®</sup> 混用比率 35%  
綿 65%  
前処理 洗濯 3回 (JIS L0217, 103)

対象菌類	試験液	シェイク 1Hr 後	
	コロニー数 (個/ml)	コロニー数 (個/ml)	菌減少率 (%)
大腸菌 (IFO 3301)	$1.4 \times 10^4$	$4.2 \times 10^3$	69.3
黄色ぶどう状球菌 (IFO 12732)	$1.2 \times 10^4$	$3.1 \times 10^3$	74.2
肺炎かん菌 (IFO 3512)	$1.4 \times 10^4$	$2.6 \times 10^3$	81.4

( )内菌株保存機関

#### 1. 具体的展開例……試験販売実施中

商品名	組織	素 材 構 成
浴用タオル	織物	(経糸) 綿 40S/2 (緯糸) ×抗菌 Ny 70 d/24f/3 >合燃糸 綿 40S/1
キッチン フキン	"	(経糸) レーヨン 20S/1 (緯糸) ×① 抗菌 Ny 70 d/24f >合燃糸 綿 40S ②レーヨン 20S ①:②=1:1
カジュアル ソックス	編物	(表) 綿アクリル 40S/2 (裏) × 抗菌 Ny 70 d/24f/1 ポリウレタン 40 d/1

#### 2. その他商品分野

レグ分野……パンティーストッキング  
インナー分野……肌着, ショーツ

寝装インテリア分野

……シーツ, フトンカバー, ホスビタル  
カーテン, カーペット

水廻り分野……おしぼり, バスマット

ワーキングウェア分野

……食品, 薬品工業, 医療関係でのワーキ  
ングウェア

一般資材分野……衛生性を要求される濾布な  
ど一般資材

#### 結 び

我々の開発した抗菌性ゼオライト(商品名: バクテキラー)は開発途上にあるが, 基礎研究の進展につれて, 繊維を始めとして広汎な分野に亘って, その応用が期待されつつある。バクテキラーの概要紹介に際して, 一部のデーターは, (株)シナネンユーセラミックで測定されたものが引用されている。ここに深く謝意を表わす次第である。

#### 引用文献

- 1) ゼオライトの最新応用技術  
ファインシリーズ(CMC), P-245 (第22章 執筆  
者: 竹林氏), 1986.
- 2) 特願昭 59-36142 (特開昭 60-81002).  
特願昭 58-208718 (特開昭 60-100504).
- 3) Rodney P. Townsend, *Pure & Appl. Chem.*, **58**,  
No. 10, 1359-1366 (1986).
- 4) USP 4,525,410  
EP 0116865 B1 (Publication number); Date of  
publication of Patent specification: 12.11, 1986 (ヨ  
ーロッパ主要国に特許確立) 其の他数十件の特許出願  
中.

## 《解 説》

## ゼオライトによる芳香族化合物の吸着分離

## —日本の公開特許の傾向—

保土谷化学工業(株) 金 敷 利 隆

## 1. はじめに

ゼオライトの持つ吸着、触媒、イオン交換の三大機能は工業的に各々吸着剤、触媒、洗剤ビルダーとして利用されており、この内 1954 年に誕生した合成ゼオライトの当初の主用途である吸着剤用としては全ゼオライト使用量の 10% 弱程度と伸び悩んでいる。この吸着剤の工業的応用例を分離化合物別に分類すると酸素、窒素、水素、ヘリウム、炭酸ガス等の無機ガスの分離、乾燥プロセスにおける水の吸着、石油化学におけるパラフィン、オレフィンの分離等無機化合物または有機化合物の中の脂肪族化合物の例が圧倒的に多く、また優れた成書<sup>1)</sup>もある。

一方芳香族化合物分離の例をさがしてみるとキシレン、エチルベンゼン等 C<sub>8</sub> 芳香族炭化水素化合物(以下 C<sub>8</sub> 芳香族と略記する)の分離に関し多数の工業化例が報告されている以外は意外と少ない。

しかし近年、ゼオライト化学が目覚ましく発展し新規ゼオライトも続々と開発されつつあり、これと対応する様に芳香族化合物の吸着分離例の報告数も増えつつある。本稿では、近年の芳香族化合物の吸着分離の動向を知るために日本の公開特許を調査したので、この傾向について述べたい。

## 2. 日本の公開特許の傾向

ゼオライトに関する公開特許件数については既に報文<sup>2)</sup>があるが、芳香族化合物の吸着分離に限定して特許情報検索の結果、調査漏れはあろうが 1986 年までの公開特許の件数は 117 件であった。この 117 件を以下各項目別に解析する。

## 2.1 公開件数と特許出願人に関し

図 1 に示すように、年ごとの芳香族化合物の吸着分離公開特許件数は、増減はあるが徐々に増加傾向にある。しかしながらゼオライト合成、触媒用途、さらには無機化合物の分離と比較し、件数、増加率共にまだまだ少なく今後の伸びが期待される。

またこれら特許の出願人は全部民間企業で 17 社

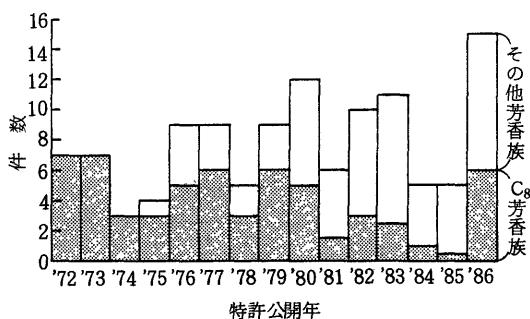


図 1 芳香族化合物吸着分離の公開特許件数

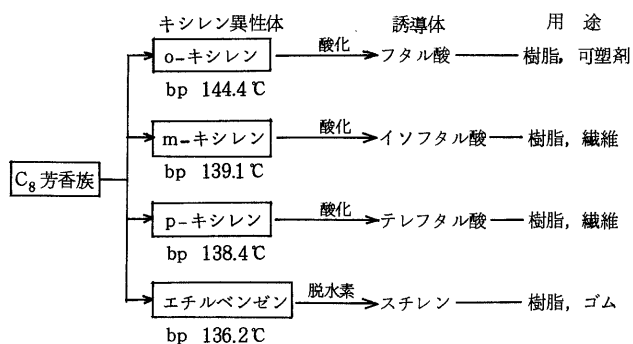
表 1 出願人別公開特許件数

特許出願人	件 数
東 レ	38
UOP	19
旭化成工業	18
帝人油化	9
エクソン	8
三井石油化学工業	7
三菱化成工業	4
モービルオイル	3
ヘキスト	2
保土谷化学工業	2
その他(7 社)	7
合 計	117

あり、出願人別特許件数を表 1 にまとめたが、東レの件数が最も多く 38 件と約 1/3 を占め、19 件の UOP と 18 件の旭化成を含め上位 3 社で約 2/3 と他社を圧倒している。業種別には用途的に当然ながら総合化学大手、石油化学、繊維関連会社が多い。また出願人国別では、国内 81 件、国外 36 件となり、日本の公開特許の調査であることを割引いても日本企業の健闘が目立つ。比較的限定された企業が熱心に研究を行っていると言えるが、新規参入する企業も徐々に増えつつある。

## 2.2 分離目的化合物に関し

前記 117 件の特許を分離目的化合物別に分離する

図2 C<sub>8</sub>芳香族の用途例

と、1特許中に数種化合物の分離例記載の場合もあるが約1/2はC<sub>8</sub>芳香族の分離に関するものである。これは石油化学において分解、不均化、異性化等により得られたC<sub>8</sub>芳香族中に含まれるo-, m-, p-キシレンおよびエチルベンゼン4異性体が図2に示すように各々有用であり、しかも沸点が近似しているため蒸留分離が困難であり、吸着分離法が検討されたのであろう。C<sub>8</sub>芳香族の分離法としては他に深冷晶析法、圧力晶析法、抽出分離法、化学反応利用分離法等多くの方法が提案<sup>3)</sup>されているが、工業化実施例では近年吸着分離法が多数採用されている。

前記4異性体の中では特にp-キシレンがポリエステル繊維の中間原料であるテレフタル酸またはそ

のジメチルエステルの基礎原料として膨大な需要があり、特許数の多い前記3社はC<sub>8</sub>芳香族の分離に関する特許も多く、各々Parex法<sup>4)</sup>(UOP), Aromax法<sup>5)</sup>(東レ), 旭process<sup>6)</sup>(旭化成)と呼ばれるp-キシレン分離法を開発-工業化している。したがって芳香族化合物の吸着分離技術はp-キシレンを効率的に得るために開発されたと言っても過言ではないであろう。

次に、年代別にC<sub>8</sub>芳香族/その他芳香族化合物の分離特許数を比較すると、図1の棒グラフの黒色部/白色部となり、初期のC<sub>8</sub>芳香族に関する特許が多く、年代と共に徐々に減少し、その他芳香族化合物の分離に関する特許が増加している。このことは初期には前記p-キシレンを得るための研究が行われたことを示し、後期特許数が少なくなった理由は、Parex, Aromax法の工業化時期が各1971年、1973年であることから、ほぼp-キシレン分離に関する技術が確立されたためと思われる。

### 2.3 C<sub>8</sub>芳香族以外の芳香族化合物に関し

それではポストp-キシレンとして各社は何をターゲットとして研究を行っているのでしょうか。C<sub>8</sub>芳香族以外の特許数はそれほど多くはないので、全吸着分離例を分離目的化合物別に表2に示した。な

表2 C<sub>8</sub>芳香族以外の芳香族化合物吸着分離例

分離目的化合物		使用ゼオライト	出願人	特開昭No.
炭化水素化合物	ベンゼン	Y	旭化成	55- 64529
	"	X	東レ	55- 98122
	"	Y	"	55- 98123
	"	"	旭化成	55-124725
	トルエン	ZSM-5	モービル	56- 95125
	1,3,5-トリメチルベンゼン	X	帝人油化	50- 32131
	" "	"	"	51- 48620
	1,2,4-"	L	三井石化	55- 7216
	" "	ALPO <sub>4</sub> -5	エクソン	60- 41621
	" "	ベータ	"	61-109739
	o-エチルトルエン	ALPO <sub>4</sub> -5	"	60- 41621
	p-"	ベータ	"	61-109739
	p-/m-ジエチルベンゼン	X	旭化成	51-125002
	p-"	X, Y	東レ	53-141221
	" "	Y	"	54- 84534
	m-/p-"	L	三井石化	54-122229
炭化水素化合物	m-"	Y	東レ	60- 25941
	o-"	X, Y	UOP	60-209535
	p-シメン	Y	東レ	54- 84534
	m-/p-シメン	L	三井石化	54-122229
	2,3,4-/2,3,5-トリメチルクメン	X	UOP	51-143624
	m-/p-ジ- <i>i</i> -プロピルベンゼン	L	三井石化	54-122229
炭化水素化合物	2-/1-メチルナフタレン	Y	旭化成	59- 88432

分離目的化合物		使用ゼオライト	出願人	特開昭No.
置換フェノール化合物	p-/m-クレゾール	Y	三菱化成	51- 26830
	" "	X	UOP	51-108025
	o- "	L	旭化成	52- 89624
	" "	X	"	52- 93724
	p- "	Y	"	52- 93725
	m-/p- "	L	三井石化	55-151522
	o-/m-/p- "	Y	東レ	56- 45429
	" "	"	"	56- 45430
	" "	"	"	56- 45432
	p- "	ZSM-5	モービル	56- 95125
	m-/p- "	L	三井石化	56-122323
	p-/m- "	Y	東レ	57- 28017
	m-/p- "	L, ZSM-5	三井石化	57- 59824
	2,6-キシレノール	L	旭化成	52- 89624
	" "	X	"	52- 93724
	" "	Y	"	52- 93725
	" "	ZSM-5	東レ	58-131928
	3,5- "	X, Y	"	59-122433
	ジ-t-ブチル-p-クレゾール	Y	旭化成	52- 89624
	α-ナフトール	X	"	52- 89624
ハロゲン炭化水素化合物	クロロベンゼン	ZSM-5	モービル	56- 95125
	m-/p-ジクロロベンゼン	Y	日本化薬	53-105434
	m- "	"	東レ	58-131924
	" "	X, Y	"	58-150524
	p-/m- "	"	"	58-180207
	m- "	X	"	61-268636
	1,2,3-/1,3,5-トリクロロベンゼン	X, Y	"	58-219131
	p-クロロトルエン	Y	"	57- 31627
	" "	"	"	57- 35528
	o-/m-/p- "	"	"	57- 91933
	p-/m- "	"	"	57-200320
	" "	ZSM-5, X, Y	ヘキスト	58- 38224
	m- "	Y	東レ	58-131923
	p-/m- "	X, Y	"	58-180207
	m- "	Y	"	59-176223
	2,6-ジクロロトルエン	X	"	59-199642
	3,5- "	X, Y	"	60- 13727
	2,6- "	ZSM-5	アトケム	61-112034
	" "	"	保土谷化学	61-236735
	" "	"	"	61-254535
窒素含有化合物	2-/4-クロロ-m-キシレン	X, Y	東レ	61-180732
	p-プロモトルエン	Y	"	57- 31627
	" "	"	"	57- 35528
	m-/p-クロロベンゾトリフルオライド	X, Y	東レ	58-131922
	p-トリイジン	モルデナイト	三井石化	54-151924
	o-/m-/p-トリイジン	X, Y	ヘキスト	58-189144
	p- "	"	UOP	60- 92247
	p-N-エチルトリイジン	モルデナイト	三井石化	54-151924
	p-ニトロトルエン	X, Y	UOP	57-165346
	o- "	X	"	61-118350
	o-クロロニトロベンゼン	X, Y	"	55-122742
	2,4-/2,5-/2,6-ジクロロニトロベンゼン	"	東レ	61-183248
	o-/m-/p-ニトロベンズアルデヒド	Y	"	61-130259



お分離目的化合物，使用ゼオライトは実施例より代表例を選択して記載した。

上記表 2 には同一特許中に数種の化合物分離例が記載されている場合もあり，特許数 60 件，分離例 76 件を示したが，化合物種類別では芳香族炭化水素化合物が 9 種 23 件，置換フェノール化合物が 4 種 20 件，ハロゲン化炭化水素化合物は 8 種 24 件，窒素含有化合物が 6 種 9 件となった。以下化合物種類別に特徴点を述べる。

炭化水素化合物の中ではキシレン分離技術の延長と言えるトリメチルベンゼン，エチルトルエン，ジエチルベンゼン，シメン等ジまたはトリアルキル置換ベンゼンの各異性体間の分離例が多い。出願人も表 1 の上位 6 社がキシレンと同様多数出願している。この分類中で特徴的であるのはシクロヘキサン，シクロヘキセン等 C<sub>6</sub> 環状化合物とベンゼンの分離例，メチルナフタリン異性体間の分離例であろう。

置換フェノール化合物に関してはクレゾールの分離例が 13 件と表 2 中で最も多いが，これはキシレンと同様クレゾールの沸点が o-/m-/p-体=191/202/202℃と近接しているため蒸留分離が困難なためと思われる。出願人では東レ，旭化成，三井石油化学 3 社が多い。その他ではクレゾールの延長と言えるキシレノール(特に 2, 6-体)，さらにはナフタリン核にまで発展させたナフトールの分離例がある。

ハロゲン化炭化水素化合物に関してはベンゼンおよびトルエンの塩化物が多いが，特にジクロロベンゼン，クロロトルエン，ジクロロトルエン(特に 2, 6-体)の分離例が目立つ。塩化物以外では臭化物としてブロモトルエン，フッ化物としてクロロベンゾトリフルオライドの分離例がある。出願人別では東レが 24 件中 18 件とほぼ独占しており，日本化薬，アトケム，保土谷化学工業等塩化物メーカーのこの分野のみの参入も特徴的である。

アミノ基またはニトロ基置換ベンゼン類を窒素含有化合物に分類した。この系統ではトルイジン，ニトロトルエン類が多いが，クロル化ニトロベンゼン，ニトロベンズアルデヒドも面白い。出願人に関しては UOP，三井石油化学，東レの 3 社が多い。

以上は置換基の種類別に分類した場合であるが，置換基の数で考察してみる。表 2 の 76 件は置換ナフタリン 2 件を除くと全て置換ベンゼンであり，置換基数別に分類したものを表 3 に示す。

表 3 にキシレン分離例約 60 件を加えると，芳香族化合物の吸着分離例は置換ベンゼンの分離が中

心であり，トリ，テトラ置換体の分離例はまだ少ないと言える。しかしながら，表 3 に一例として考えられるクロル化トルエン置換体数を示したが，置換基数が 3~4 の場合には異性体数も当然増加するので，今後は吸着分離のターゲットとしてトリ，テトラ置換体は興味ある分野であろう。

以上の分離目的化合物に関しまとめてみると，キシレンの分離技術と共に発展してきた芳香族化合物の吸着分離は，分離目的化合物としてキシレンのメチル基をエチル基，ヒドロキシ基，クロル基，ニトロ基，アミノ基等に変えたものにまで拡大され，さらにはその置換基数もキシレンの 2 個から 3~4 置換体へと，より複雑な化合物まで分離可能となりつつあると言える。

#### 2.4 使用ゼオライトに関し

表 2 をながめると，吸着分離に使用されているゼオライトは下表 4 に示す様に，X または Y のフォージャサイト型が大部分であり，一般的な A 型ゼオライトの使用例はない。

ゼオライトが吸着分離に使用されるのは，言うまでもなくその分子ふるい効果の利用が主要因である。すなわちゼオライトが結晶構造により規定される特定の口径の細孔を持つため，分離目的化合物の分子

表 3 置換基数と分離例数

置換基数	分離例数	クロル化トルエン置換体数
0	4	—
1	2	1
2	48	3
3	18	6
4	2	6
5	0	3
6	0	1

表 4 使用ゼオライトの種類

ゼオライトの種類	細孔径(Å)	分離件数
X, Y	7.4	54
L	8.0	9
ZSM-5	5.5	9
モルデナイト	7.0	2
ベータ	?	2
ALPO <sub>4</sub> -5	8.0	2
A	4.0	0

径に見合ったゼオライトが使用される。したがって無機ガスまたは脂肪族化合物の様な分子径の小さな物質の吸着分離に多量に使用されているA型ゼオライトは、分子が6Å以上の芳香族化合物の分離には利用出来ず、より細孔径の大きなX、Y型等のゼオライトの登場となる。分離目的化合物をより効率よく得るためには、適切な細孔径を持つゼオライトの選択が必要である。このため種々のゼオライトの利用が検討されているが、一つの方法はイオン交換によりX、Y型ゼオライト等汎用ゼオライトの細孔を制御することである。細孔径4ÅのNaAを $K^+$ イオンで交換したKAが3Åに、また $Ca^{2+}$ でイオン交換したCaAが5Åに劇的に変化することは良く知られている<sup>7)</sup>。細孔径の大きなX、Y型ではこれほどの口径変化はないが、イオン交換法は東レを始めとする各社で熱心に研究が行なわれており、各分離目的化合物ごとに種々のカチオンの組合せが提案されている。

もう一つの方法は、当然ながら各種のゼオライトから適切な細孔径を持つゼオライトを選択することである。従来は工業的に大量に入手可能なゼオライトは限定されており、純度的に問題がある天然ゼオライトを除くと、A、X、Y、L、モルデナイト型合成ゼオライト程度であった。しかしながら近年ゼオライト合成技術の進歩は目覚ましいものがあり、比較的容易に新しいゼオライトの入手が可能となってきた。この意味でZSM-5、ベータ、 $AlPO_4-5$ 等非汎用型ゼオライトの吸着分離への利用は今後ますます多くなると思われる。なおこれら非汎用型ゼオライト使用の特許の出願人は、表1の上位3社以外が多いのも特徴である。

吸着分離研究者の夢は、種々の細孔径を持つゼオライトが容易に入手出来、イオン交換法さらにはCVD (Chemical Vapor Deposition) 法<sup>8)</sup>等により細孔径を精密に制御して、どんな化合物でも単離可能となることであろう。

## 2.5 脱着方法に関し

吸着分離において重要な要因は、前記した分離目的化合物、使用ゼオライト (ゼオライト種、カチオン種) と共にその脱着方法である。脱着方法としては、(1)温度差脱着、(2)圧力差脱着、(3)不活性ガス脱着、(4)水蒸気脱着、(5)脱着剤による置換脱着方法等、またはこれらの組合せによる方法が提案されている。しかしながら、無機ガスの分離で広く採用されている方法(2)のPSA (Pressure

Swing Adsorption) 法<sup>7)</sup>等は芳香族化合物の分離においては、その高沸点のためか利用されていない。芳香族化合物の脱着方法として一般に採用されているのは、方法(5)の脱着剤による置換脱着方法である。

脱着剤の選択は非常に重要であり、たとえば脱着剤のゼオライトへの吸着選択性が吸着化合物よりも大きい方が置換脱着に有効であるが、大き過ぎると次に供給される分離目的異性体混合液中の吸着化合物の脱着剤との置換吸着が不可能となってしまう。また、吸着選択性が小さ過ぎても必要脱着剤量が膨大となり経済的ではなくなる。したがって、一般には脱着剤と吸着化合物のゼオライトへの吸着選択性は同程度のものが好ましい。またこの選択率は、脱着剤の種類によっては、脱着剤の存在しない系における選択率よりも低下することがあるので、各異性体間の選択率を低下させない脱着剤を探す必要がある。このため特許においても各種脱着剤種が提案されているが、詳細は本稿では割愛する。

その他の脱着方法としては、保土谷化学工業<sup>9)</sup>等により(4)の水蒸気脱着法が提案されている。通常のゼオライトは極めて親水性であるため、水蒸気が強力な脱着剤であることは知られている。ただし、芳香族化合物の吸着分離温度は一般に200℃前後と高温であるので、この温度条件ではゼオライトは水蒸気による破壊を受けやすい。このため従来は、炭素分沈着等による失活ゼオライトの再生等非定常用の脱着方法として採用されてきた。しかしながら近年ZSM-5の様なハイシリカゼオライトが開発され、その疎水性の故に高温における耐水性も向上してきたため、ハイシリカゼオライトとの組合せにおいては、水蒸気脱着法は極めて有効な方法と言える。

## 3. おわりに

日本の公開特許という限定された手段によって、ゼオライトによる芳香族化合物の吸着分離という限定された分野の傾向を考察してきた。残念ながら現状は研究者、分離可能化合物、使用ゼオライト共にまだまだ数が少ないと言えるが、近い将来ゼオライト合成技術、細孔径精密制御技術等の発展に伴い、吸着分離効率も飛躍的に向上し、どんな芳香族化合物も吸着分離により容易に単離可能となることが期待できる。

## 引用文献

- 1) 例えば, 原 伸宣他, “ゼオライト基礎と応用”講談社サイエンティフィク(1975)
- 2) 小山田晃雄, ファインケミカル, **13(11/1)**, 16 (1984)
- 3) 和田瑞穂, 石油学会誌, **17(5)**, 364(1974)
- 4) 柏原 剛他, 石油学会誌, **13(4)**, 296(1970)
- 5) 佐藤真佐樹他, 化学工学, **37(11)**, 1075(1973)
- 6) 竹内 弘他, 分離技術, **13(1)**, 8(1983)
- 7) 八嶋建明他, “ゼオライトの最新応用技術”シーエムシー(1986)
- 8) 丹羽 幹他, ゼオライト, **2(4)**, 17(1985)
- 9) 特開昭 61-254535(保土谷化学工業)

## 《解 説》

## モルデナイト—AgI包接化合物の感光性

NTT基礎研究所 廣 野 卓 志

## 1. はじめに

近年、分子や原子をミクロなレベル(原子レベル)で再配列し、新規構造を形成することをねらいとした研究が盛んに行われるようになった。錯体形成、層間化合物・包接化合物の合成、薄膜形成技術、LB法等を利用して<sup>1)</sup>、注目する分子・原子を今まで得られていた構造とは異なるように配置しなおし、分子・原子の特性を強調したり、新たな物性・機能を引き出そうとするものである。物性物理学の進展により結晶構造から物性を予測することが比較的容易に行えるようになり、どういう構造を作れば興味ある物性を引き出せるかという問いに対して多くの提案がなされるようになったことも、それらの研究の動機となっている。

ゼオライトは原子レベルのチャンネルが規則正しく配列した特異な構造を有する。ゼオライトを鋳型として使用することにより注目する原子・分子(ゲスト)を再配列することができれば、上に述べた研究に利用しうる。これはゼオライト包接化合物の合成と同義のものであるが、ゲストの再配列に伴う新物性・新機能の抽出という観点からの研究が行われるようになったのは比較的最近のことのように思う。

私達は銀酸化物の感光性についての研究をすすめてきた<sup>2)</sup>。その一環として銀化合物をゼオライトチャンネルに導入し新たな感光機能を付与することを試みた。本研究ではNaモルデナイトとAgIからなる包接化合物をとりあげ、包接化合物の形成を確認し、その感光性をしらべた<sup>3,4)</sup>。モルデナイトを選択したのは6.6 Åという比較的大きな内径のメインチャンネルをもち<sup>5)</sup>、耐熱性に富むためである。この包接化合物はArレーザ光を照射することにより感光するが、その感光性は次の3つの特徴を有する。1)感光に必要な照射光強度にしきい値がある。またそのしきい値は温度と伴に低下する。2)しきい値以上の強度であっても一定の照射時間を経なければ感光しない。3)感光に伴い過渡的なルミネッセンスが検出される。これらの特徴はAgI単独では観察さ

れず、AgIがモルデナイトチャンネルへ導入されたことによりはじめてもたらされたものである。

## 2. 実験

## 2.1 合成

Naモルデナイトとしては触媒化成(株)製あるいは東洋曹達工業(株)製のものをを用いた。包接化合物はNaモルデナイト(以下NaMと略記する)とAgIを混合し、空気中で500℃において50時間加熱して得た。

## 2.2 包接化合物生成の確認

包接化合物の生成は化学分析、X線回折法、示差熱測定、偏光顕微鏡観察等により確認した。

## 2.3 光学特性及び感光性

光学特性、感光性の測定は、試料を加熱脱水後パイレックスガラスのセルに封じ込めて行った。粉末拡散反射分光特性は積分球を用いて日立330自記分光光度計で測定した。感光性測定の光源としてはスペクトラフィジックス社製Arレーザの514.5 nm光を用いた。感光性の特徴を調べるため、次の3つの実験を行った。1)照射光強度を徐々に高くした場合の照射波長における反射率変化を照射光強度とサンプルからの反射光強度を同時に測定することにより求めた。光強度はコヒーレントレディエーション社モデル212パワーメータをもちいて測定した。2)一定強度でArレーザ光を照射した場合の反射光強度の時間変化及び感光に伴う(広義の)ルミネッセンスの時間変化を測定した。反射光とルミネッセンスは514.5 nmを透過する干渉フィルタと550 nmから1650 nmまでを透過するバンドパスフィルタにより弁別した。光強度はパワーメータで測定しナショナルVP-5702A ストレイジオシロスコープで記録した。3)機械式シャッターにより光照射時間を変えることにより、感光させるために必要な光照射時間をもとめた。



### 3. 結果

#### 3.1 包接化合物の生成

焼成したサンプルは淡黄色であり、使用した焼成条件では混合したAgIの約2割が昇華することがわかった。NaM, AgI, 焼成サンプルの粉末X線回

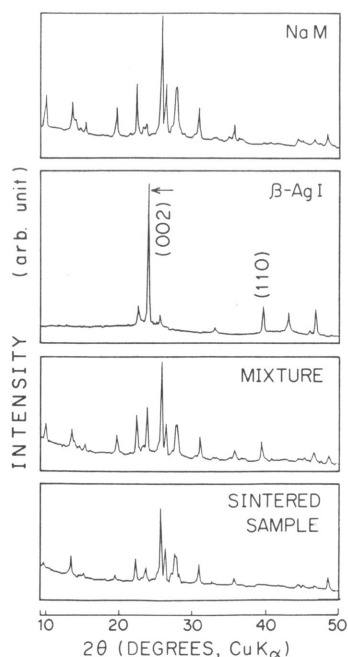


図1 NaM, AgI, NaMとAgIの混合物, 焼成したサンプルの粉末X線回折パターン<sup>4)</sup>

折パターンを図1に示す。焼成サンプルのピークはすべてNaMに由来し、AgIのものは全く含まれていない。NaM, AgI, 焼成サンプルの示差熱分析結果を図2に示す。このデータはサンプル降温時に取得されたものであるが、焼成サンプルではAgIの $\alpha \rightarrow \beta$ 相転移に対応する発熱ピークが全く現われない。この結果は焼成サンプル中では $\text{Ag}^+$ イオンと $\text{I}^-$ イオンが通常のAgI格子を形成していないことを示している。NaM, AgIと焼成サンプルの偏光顕微鏡写真を図3に示す。直交ニコル像では、NaMとAgIはほとんど消光しているが焼成サンプルでは消光し

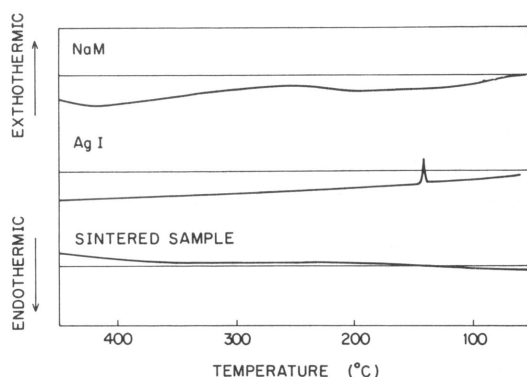


図2 NaM, AgI, 焼成したサンプルの示差熱測定<sup>4)</sup>

NaMとAgIの試料の重量はそれぞれ52.6mgと11.4mgである。焼成サンプルは52.6mgのNaMと11.4mgのAgIを含む。

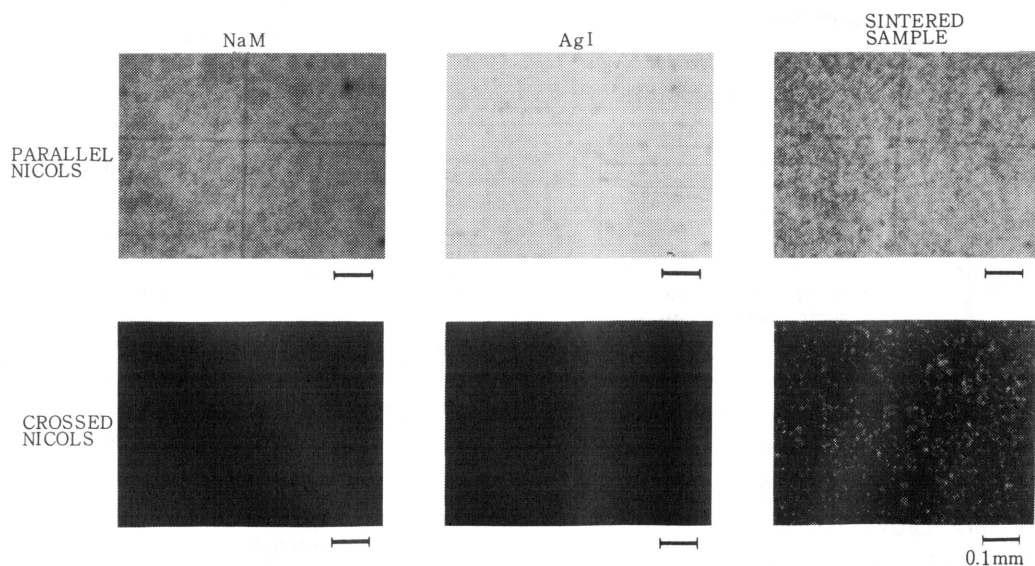


図3 NaM, AgI, 焼成したサンプルの偏光顕微鏡写真<sup>4)</sup>

ない。この結果は焼成サンプルが大きな光学的異方性を有していることを示している。化学分析の結果よりAgIの最大包接量はNaMユニットセル当り3個(約19wt%)であることがわかった。以上の4つの実験結果はAgIが焼成によりNaM中に包接されたことを示している。使用した焼成法ではAgIの包接量を正確に制御することは難しく、以下の実験ではNaMユニットセル当り2.7~3.0個のAgIを含むサンプルを用いた。AgI含量がこの範囲に入るものを以下ではNaM-AgIと記す。

### 3.2 光学的性質と感光性

NaM-AgIの粉末拡散反射スペクトルを図4に示す。NaM-AgIの吸収端はAgIよりわずかに低エネルギー側にシフトしている。

NaM-AgIは200Wハロゲンランプ程度の強度の光には感光しないが絞ったArレーザ光には感光し黒化する。合成後および感光後の粉末拡散反射分光特性を図5に示す。感光により波長約550nmを中心とする幅広い吸収が現われる。Arレーザ照射

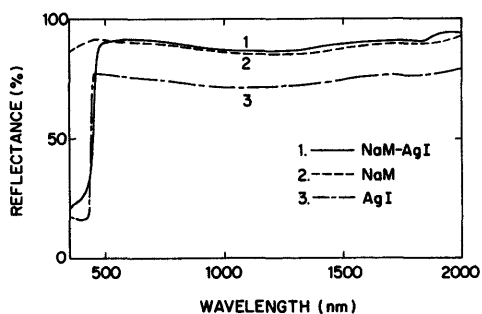


図4 NaM-AgI(実線), NaM(破線), AgI(一点鎖線)の粉末拡散反射分光特性<sup>4)</sup>

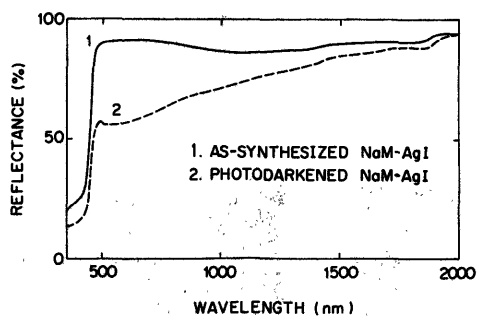


図5 NaM-AgIの合成後及び感光・黒化後の粉末拡散反射分光特性<sup>4)</sup>

照射パワー密度及び照射時間はそれぞれ2.5kW/cm<sup>2</sup>, 0.5 secである。

強度を徐々に高くした場合の反射率変化を図6に示す。この図から、黒化に必要な照射強度にはしきい値があり、それは温度が下がると低下することがわかる(しきい値は77Kでは5~20 W/cm<sup>2</sup>, 300Kでは300~900 W/cm<sup>2</sup>であった)。一定強度のArレーザ光で照射した場合のサンプル表面からの反射光強度と感光に伴う(広義の)ルミネッセンスの時間変化を図7に示す。反射光強度の減少は感光・黒化現象の開始を意味する。黒化現象は光照射が或る時間継続されてはじめて引き起こされる。ルミネッセンスは黒化現象と対応して起こる。照射パワー密度( $P$ )と黒化現象を引き起こすために必要な光照射時間( $t_d$ )の関係を示したものが図8である。 $P$ が増大するとともに $t_d$ が減少している。同じ照射強度のもとでは77Kの場合の方が300Kの場合より感光に必要な照射時間は少ない。この事も温度を低下させた方が

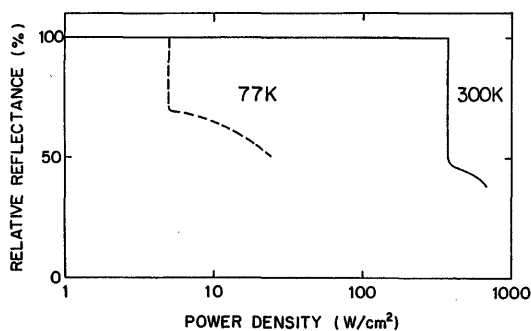


図6 照射パワー密度を徐々に高くした場合のNaM-AgIの反射率変化<sup>4)</sup>

縦軸は照射時の反射率を合成直後の反射率を基準(100%)として示す。

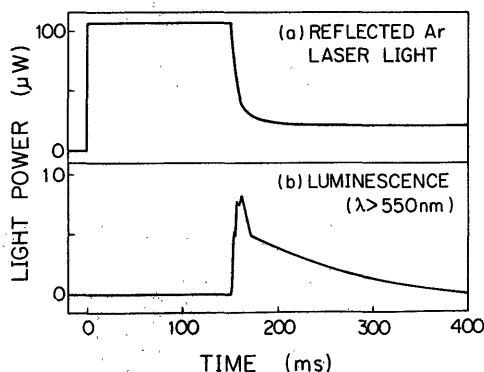


図7 NaM-AgIからの反射光とルミネッセンスの時間変化<sup>4)</sup>

照射パワー密度は2.5kW/cm<sup>2</sup>で一定である。

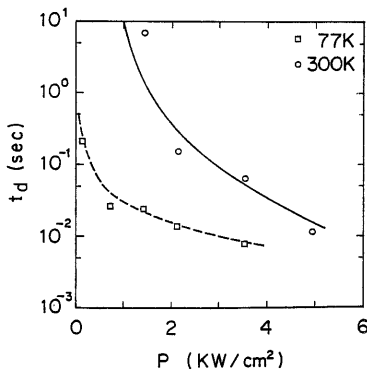


図8 感光・黒化に必要な照射時間( $t_d$ )と照射パワー密度( $P$ )の関係<sup>4)</sup>

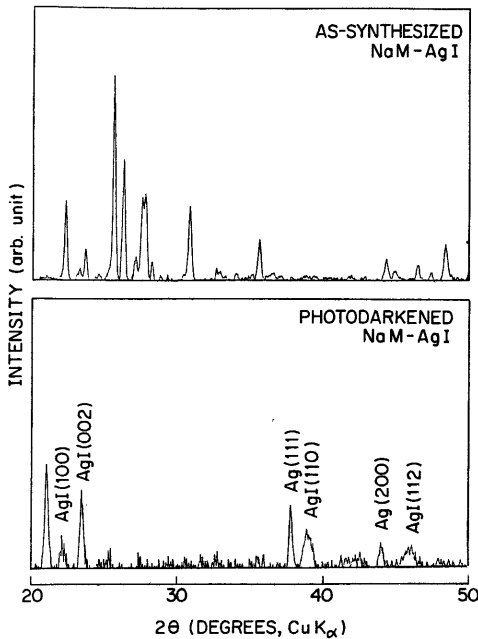


図9 合成後及び感光・黒化後のNaM-AgIの粉末X線回折パターン<sup>4)</sup>

感度が上昇することを示している。合成後及び感光後のX線回折パターンを図9に示す。感光後はモルデナイト格子のピークが消失しAgIおよびAgのピークが現われている。この結果は感光によりモルデナイト格子が破壊されAgIとAgが析出することを示す。感光したサンプルの波長約550 nmを中心とする吸収は析出した銀粒子によるものである<sup>6)</sup>。

#### 4. 考察

##### 4.1 予想される構造

NaM-AgIの強い光学的異方性はAgIがモルデ

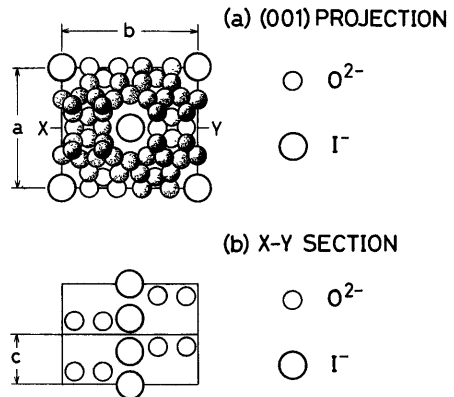


図10 予想されるNaM-AgIの構造<sup>4)</sup>

(a)は〔001〕からの投影、(b)は〔100〕方向から見たX-Y断面。NaMの構造はW.M.Meier<sup>5)</sup>による。I<sup>-</sup>イオンの半径は2.2Åとした<sup>7)</sup>。

ナイト中でなんらかの秩序を持った配列をしていることを示している。AgIの最大含量、I<sup>-</sup>イオンの半径をもとに予想したNaM-AgIの構造を図10に示す。サブチャンネルの最小内径(2.8Å<sup>8)</sup>)から考えて、すべてのI<sup>-</sup>イオンはメインチャンネルに一次元状に配列しているものと推測される。図10はI<sup>-</sup>イオンがメインチャンネル内で規則的に配列しているものとして描かれているが、配列がランダムである可能性もある。Ag<sup>+</sup>イオンの位置はI<sup>-</sup>イオンと同じやり方では予測できないが、I<sup>-</sup>イオン間やI<sup>-</sup>イオンとチャンネル内壁の間に存在しているものと考えられる。

##### 4.2 感光機構について

感光感度がサンプルの冷却により上昇することは、黒化現象が単に光照射に伴う昇温により引き起こされるものではないことを示している。NaM-AgIを感光させるために必要な光照射パワー密度にしきい値が有ったり、しきい値以上のパワー密度の光を照射した場合でも或一定時間照射を続けないと感光しないことはNaM-AgIが照射された光エネルギーを一時的に蓄える機構を持っていることを示唆している。私達はこのような観点から次のような感光初期過程のモデルを立てた。

- 1) 光照射によりNaM中のAgIは“光励起中間状態”になる。
- 2) “光励起中間状態”にあるAgIの濃度は光照射中に増加する。
- 3) “光励起中間状態”にあるAgI濃度が或る“臨界値”を越えたとき、NaMの格子が破壊され

黒化する。

現在のところAgIの“光励起中間状態”やその“臨界値”は単なる仮説であるが，“光励起中間状態”のイメージとしてはNaMチャンネル内における $\text{Ag}^+$ イオンや $\text{I}^-$ イオンの位置が一時的にずれた（変位した）状態を想定している。変位したイオンの数が十分多くなると、即ち，“臨界値”に達すると格子が破壊され感光・黒化することになる。

ここで“光励起中間状態”が寿命 $\tau$ を有すると仮定すると、このモデルをもう少し定量化することができる。“光励起中間状態”にあるAgIの濃度を $n$ とするとその時間依存性は次のように表わせる。

$$dt/dn = -n/\tau + \alpha P/h\nu \quad (1)$$

ここで $\alpha$ 、 $P$ 、 $h\nu$ はそれぞれ吸収係数、光照射パワー密度、照射フォトンのエネルギーである。(1)の解は、

$$n = \tau \alpha P (1 - \exp(-t/\tau)) / h\nu \quad (2)$$

となる。“光励起中間状態”の臨界濃度 $n_{\text{cr}}$ と照射パワー密度のしきい値 $P_{\text{th}}$ は次のように関係づけられる。

$$n_{\text{cr}} = \tau \alpha P_{\text{th}} / h\nu \quad (3)$$

照射パワー密度 $P$ が $P_{\text{th}}$ より大きい場合、黒化させるために必要な照射時間 $t_d$ は次のように与えられる。

$$t_d = -\tau \ln(1 - P_{\text{th}}/P) \quad (P > P_{\text{th}}) \quad (4)$$

$t_d$ と $-\ln(1 - P_{\text{th}}/P)$ の関係を図11に示した。77 Kのデータは(4)で与えられる関係をみたし“光励起中間状態”の存在を示唆している。その寿命 $\tau$ は約2秒と見積られる。300 Kのデータは(4)よりも大きい傾きをもつ。この不一致は光照射時の昇温により引き起こされたものと考えられる。

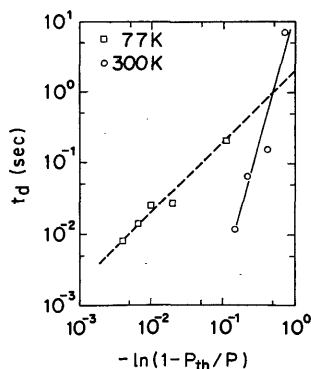


図11  $t_d$ と $-\ln(1 - P_{\text{th}}/P)$ のLog-Logプロット(本文参照)<sup>4)</sup>

## 5. あとがき

本稿ではAgIのモルデナイトチャンネルへの導入とそれに伴う感光性の変化について報告した。ゼオライトチャンネルによる構造制御を用いた物性研究は他の幾つかの物質についてもすすめられている。代表的なものとしてはSeの導入による孤立原子鎖の物性解明<sup>8)</sup>やHeの導入による極低温物性の空間次元依存性の解明<sup>9)</sup>などがある。このほかにも低次元導体の実現や磁性イオン結晶における磁気相互作用の制御などさまざまなテーマが考えられる。とくに1 mm<sup>3</sup>程度のゼオライト単結晶が作られるようになりその構造を壊さずに他の物質を導入できればこの方面の研究は飛躍的に進展するものと思う。

## 文 献

- 1) 科学, **52**, No.10, 特集:新しい分子と物質の設計, 岩波書店, 1982.  
化学総説, No.40, 分子集合体—その組織化と機能—, 学会出版センター, 1983.  
分子集合体の組織化についての最近の動向については井口洋夫, 日本物理学会誌, **42**, 228(1987).
- 2) T. Hirono and T. Yamada, *J. Appl. Phys.*, **55**, 781 (1984).  
T. Hirono, M. Fukuma, and T. Yamada, *ibid.*, **57**, 2267 (1984).  
T. Hirono, Y. Yamada, and T. Nishi, *ibid.*, **59**, 948 (1986).
- 3) T. Hirono, A. Kawana, and T. Yamada, Preprints of Poster Papers, 1A-1, p. 351, 7th International Zeolite Conference, Tokyo, Japan (1986).
- 4) T. Hirono, A. Kawana, and T. Yamada, *J. Appl. Phys.*, **62**, 1984 (1987).
- 5) W. M. Meier, *Z. Kristallogr.*, **115**, 439 (1961).
- 6) A. A. Anikin and V. K. Malinovsky, *J. Non-Crystalline Solids*, **34**, 393 (1979).  
S. F. Chernov, *Opt. Spectrosc. (USSR)*, **59**, 141 (1985).
- 7) R. D. Shannon and C. T. Prewitt, *Acta Cryst.*, **25**, 925 (1969).
- 8) 八尾 誠, 乾 雅祝, 片山芳則, 星野英興, 田村剛三郎, 遠藤裕久, 日本物理学会第42回年会講演予稿集, 第3分冊, 29 p-K-8, p.194(1987).
- 9) 出口博之, 森安嘉貴, 天谷喜一, 長谷田泰一郎, 日本物理学会1986年秋の分科会講演予稿集, 第3分冊, 28 a-QD-1, p.261(1986).  
石王香, 加藤英幸, 和田信雄, 伊藤太郎, 渡辺 昂, 日本物理学会第42回年会予行集, 第3分冊, 29 p-JE-1, p.249(1987).  
佐野和博, 土井一平, 簗口友紀, *ibid.*, 29 p-JE-8, p.252(1987).



## 最近の特許から

- 62-91240: モルデナイトのリチウムイオン交換方法 (東洋曹達工業)
- 62-91590: 稀土類および/またはイットリウム化合物の仕込物中への注入による、炭化水素のクラッキング触媒の金属汚染物質の不動態化方法 (アンスティテュ・フランセ・デュ・ペトロール)
- 62-95384: 炭化水素原料のクラッキング方法 (アクゾ・ナームローゼ・フェノートシャップ)
- 62-95388: ジェット燃料を製造するための芳香族質減圧軽油の処理方法 (モービル・オイル・コーポレーション)
- 62-96314: ヒドロキシルに富むゼオライト及びその製造法 (モービル・オイル・コーポレーション)
- 62-100408: ゼオライト ZSM-22 及び ZSM-23 の合成法 (モービル・オイル・コーポレーション)
- 62-104846: ゼオライト複合体および製造法 (三洋化成工業)
- 62-105917: アルカリ土類金属含有アルミノポロシリケート, その製造方法およびそれを触媒とする低級オレフィンの製造方法 (工業技術院長)
- 62-105918: ホージャサイト合成のための接種混合物の製法 (デグッサ・アクチュエングゼルシャフト)
- 62-106846: 炭化水素転化触媒および中間留分を選択的に製造する方法 (ユニオン・オイル・カンパニー・オブ・カリフォルニア)
- 62-108830: 改良ゼオライト触媒によるハロゲン化ベンゼン誘導体の製造法 (東洋曹達工業)
- 62-109888: 炭化水素の製造法 (新燃料油開発技術研究組合)
- 62-110748: ゼオライトの再生方法 (武田薬品工業)
- 62-110750: 触媒組成物 (エンゲルハード・コーポレーション)
- 62-113715: モルデナイトの合成方法 (新燃料油開発技術研究組合)
- 62-113716: 結晶性モレキュラー・シーブ及びその合成法 (モービル・オイル・コーポレーション)
- 62-115085: 活性がほとんどない固体粒子による予備処理に付された炭化水素仕込物の接触クラッキング方法および装置 (アンスティテュ・フランセ・デュ・ペトロール)
- 62-119108: 積層シリケート (モービル・オイル・コーポレーション)
- 62-119109: 六方晶系ゼオライト L (エクソン・ケミカル・パテンツ・インコーポレーテッド)
- 62-132725: 水素イオン交換型脱アルミニウムモルデナイトの製造方法 (東洋曹達工業)
- 62-132726: L 型ゼオライトの製造法 (東洋曹達工業)
- 62-132727: クリノプチロライト型ゼオライトおよびその製造方法 (東洋曹達工業)
- 62-132728: 無機物及び有機アミン類を含有するゼオライト複合体及びその製造方法 (神奈川県・日本肥糧)
- 62-138319: フォージャサイト型ゼオライトの製造方法 (東洋曹達工業)
- 62-138320: 合成フォージャサイト成形体の製造方法 (東洋曹達工業)
- 62-138321: 水素型ゼオライトの製造方法 (水沢化学工業)
- 62-110707: 吸着によるジクロロトルエン異性体の分離方法 (ソシエテ・アトケム)
- 62-110748: ゼオライトの再生法 (武田薬品工業)
- 62-112646: ハロゲン樹脂組成物 (日本肥糧)
- 62-119106: CO の分離精製方法 (日本鋼管)
- 62-122570: ゼオライトによる食品の常温常圧乾燥法 (常盤電機)
- 62-124132: ゼオライト複合体および製造法 (三洋化成)
- 62-127382: 融雪土壌改良剤の製造法 (堀合庄四郎)
- 62-129228: C 10 芳香族異性体の分離方法 (エクソン・ケミカル・パテンツ)
- 62-130630: 動物用便器の敷材 (ジークライト)
- 62-132542: 吸着分離剤 (東洋曹達工業)
- 62-132580: 電炉ダスト用安定化剤 (北九州公害技術センター)
- 62-136239: 一酸化炭素除去用組成物 (東洋曹達工業)

(期間 S 62. 4~6)

## お知らせ

## 第3回ゼオライト研究発表会

主 催 ゼオライト研究会

共催等 イオン交換研究会, 化学工学協会, 岩石鉱物鉱床学会, 触媒学会, 石油学会, 石油技術協会, 日本化学会関東支部, 日本鉱物学会, 日本地質学会, 日本粘土学会, 日本油化学協会, 窯業協会

日 時 11月25日(水), 26日(木)

会 場 上智大学図書館 9階L-921, 8階L-812  
(東京都千代田区紀尾井町7-1, JR中央線  
および地下鉄丸の内線四ツ谷駅前)発表時間 特別講演 50分(講演45分, 討論5分)  
総合研究発表

25分(講演20分, 討論5分)

一般研究発表

20分(講演15分, 討論5分)

第1日(11月25日)

A会場(L-921)

— 9時から — (座長 鈴木栄一)

- A1. ZSM-5ゼオライトのパラ選択性(東工大理)○金 鍾鎬・難波征太郎・八嶋建明
- A2. 修飾ゼオライトAZ-1を用いるトルエンの不均化反応の動力学解析(旭化成)○石田 浩・河野正志・中島 斉・古谷方彦・三ノ浦春行・高松義和
- A3. ZSM-5ゼオライト触媒による気相ベックマン転位反応(住友化学)○佐藤 洋・広瀬賢一・北村 勝
- A4.  $\text{WO}_3$ -,  $\text{V}_2\text{O}_5$ -ZSM-5 触媒によるオレフィンおよびパラフィンの芳香族化(千葉工大)○藤谷忠博・木谷仁紀・越後谷悦郎

— 10時20分から — (座長 石田 浩)

- A5. 銅含有A型ゼオライトの酸化触媒特性(京大工)○高木洋一・柴田雅史・乾 智行
- A6. バイメタロシリケートの合成と触媒特性(京大工)○長田秀夫・乾 智行
- A7 総. ペンタシル型バナドシリケート結晶の合成とその触媒特性(京大工)○宮本 明・Dhongchai Medhanavyn・乾 智行

— 11時25分から — (座長 涌島恭司)

- A8. 合成ガス転化反応に対するメタロシリケート触媒の利用(京大工)○竹口竜弥・宮本明・乾 智行
- A9. Mg, Mnを含むアルミノホスフェートモレキュラーシーブの酸触媒特性(東工大工)○安達 浩・鈴木栄一・小野嘉夫
- A10 総. 層間架橋及びカードハウス化による粘土触媒の酸触媒機能の向上(名工大)○桜井宏昭・卜部和夫・泉 有亮

— 13時30分から — (座長 岩本正和)

特別講演 ゼオライトの合成とキャラクターゼーション(東ソー)井川一成

— 14時30分から — (座長 鈴木 實)

- A11. 橋かけポリ(4-ビニルピリジン)-天然ゼオライト複合体の製造とその吸着特性(東北工試)○板橋 修・後藤富雄
- A12. Y型アルミノシリケートの合成と性質(東大工)○辰巳 敬・西崎邦博・富永博夫
- A13. A型ゼオライトの酸処理と生成物の性質(日本化学工業) 木ノ瀬 豊・佐藤源一・○三田宗雄・柏瀬弘之
- A14. H-ZSM-5の $\text{Si}(\text{EtO})_4$ 処理(出光中研)○涌島恭司・杉本道雄・川田 襄

— 15時50分から — (座長 武 純一郎)

- A15. CVD法によるゼオライト細孔入口径制御—A型ゼオライトへの適用—(名大工)○山崎 清・丹羽 幹・村上雄一
- A16. EXAFSによるゲルマニウムCVDゼオライトの研究(名大工)○日比野高士(名大教養)佐野 充(名大工)丹羽 幹・村上雄一
- A17. 昇温還元法によるアルカリ水溶液処理コバルトイオン交換ゼオライトのキャラクターゼーション(東大生研)○鈴木 實・中丸 宜・(故)高橋 浩・斉藤泰和
- A18. アルカリ水溶液処理ニッケルイオン交換Y型ゼオライトのEXAFS解析(名大教養)

○佐野 充(東大生研) 鈴木 實・(故)高橋 浩・斉藤泰和

・赤井純治(三菱石油開発) 滝沢洋雄

## B会場 (L-812)

—9時から—

### 第11回参照触媒討論会

—ゼオライトの物性測定(4)—

1. アンモニア TPD 測定法(重量法)における問題点(丸善石化) ○庄司 宏・岡戸秀夫(化技研) 萩原弘之
2.  $\text{NH}_3$ -TPD測定(重量法)(住友金属鉱山中研) ○橋口岳司・酒井 茂
3. アンモニア TPD法における実験条件の検討(三菱重工) ○今井哲也
4. アンモニア TPD 法により得られる酸量・酸強度(名大工) ○丹羽 幹・澤 正彦
5. プロトン交換ゼオライトからの  $\text{NH}_3$  および  $\text{H}_2\text{O}$  の昇温脱離(宮崎大工) ○岩本正和・(長崎大工) 田島政弘・鹿川修一
6. (特別講演) JRC-Z5 Catalyst Samples: Mobil X-RAY Diffraction and Temperature Programmed (Ammonia) Desorption and Results (Mobil R & D) ○A.W.Chester, J.B.Higgins, G.H.Kuehl, J.L.Schlenker, G.L.Woolery
7. 1-フェニルエタノールの脱水反応によるゼオライトのキャラクタリゼーション(鹿児島大工) 高橋武重
8. 酸測定及び FT-IR (住友化学高機研) 佐藤 洋・広瀬賢一・○北村 勝・榎本恵美子、
9. 各種ゼオライトの高温でのアンモニアの吸着熱(豊橋技科大) ○西宮康二・白石敦則・堤 和男
10. 高シリカゼオライトの水の吸着熱(豊橋技科大) ○溝江希克・堤 和男
11. H型ゼオライト触媒の酸性質について(上智大理工) 瀬川幸一・○坂口美夏・栗栖安彦
12. ゼオライトの物性測定(総括討論)

—14時30分から— (座長 歌田 実)

B1. MITI「気仙沼沖」試験孔のClinoptilolite 化学組成の垂直変化(東大理) ○萩原成騎・飯島 東

B2 総. 輝沸石-斜プテロ沸石系の化学組成・熱的性質と生成条件(新潟大理) ○吉村尚久

—15時15分から— (座長 佐藤満雄)

B3 総. Fibrous zeolitesの鉱物化学(早大理工) ○山崎淳司・松本寛人・大塚良平

B4 総. ゼオライトの双晶(東北大理) 秋月瑞彦

—16時5分から— (座長 辰巳 敬)

B5 総. Heulandite 型骨格構造をもつゼオライトの陽イオンと水分子の分布およびその熱的安定性について(東北大選研) ○杉山和正(日大文理) 竹内慶夫

B6. Sr, Cs, Ba イオン交換 Zeolite L の Rietveld 解析 (群馬大工) 佐藤満雄・○森川謙二・黒沢 聡

B7. Ni イオン交換 Faujasite の Rietveld 解析 (群馬大工) 佐藤満雄・○河合良明(東大生研) 鈴木 実

## 第2日(11月26日)

### A会場 (L-921)

—9時から— (座長 鳥居一雄)

A19. ペンタシル型銅シリケート結晶の合成と酸化触媒特性(京大工) ○中沢正和・松田洋和・宮本 明・乾 智行

A20. 金属含有ゼオライトの酸化還元特性(京大工) ○奥川良隆・柴田雅史・乾 智行

A21 総. カゴ型構造を持つケイ酸オリゴマーの選択的合成(京大化研, 京大工) ○長谷川 功・作花済夫(早大理工) 黒田一幸・加藤忠蔵

—10時5分から— (座長 畠田 公)

A22 総. 80℃での水和カンクリナイトの合成とその結晶生長過程(東邦大理) ○甲木和子・真島久之助・吉野諭吉

A23 総. 層間架橋複合体の新規合成法およびその特性(東北工試) 岩崎孝司・伊東信一・○鳥居一雄

A24. 石炭灰抽出成分を利用したゼオライトの合成(九工大工) ○柿本幸司・尾川博昭・泊正雄・加藤安彦

—11時15分から— (座長 甲木和子)

A25. 金属含有 SAPO の合成とメタノール転化

性能(京大工)○松田洋和・宮本 明・乾智行

A 26. SAPOの合成について(埼玉大教育)畠田公

A 27. 銅含有A型ゼオライトの合成と $O_2$ ,  $N_2$ 吸着特性(京大工)○柴田雅史・奥川良隆・乾智行

— 13 時 20 分から — [座長 市川 勝]

特別講演 ゼオライトに担持した遷移金属カチオンの触媒作用(東工大理)八嶋建明

— 14 時 20 分から — [座長 宮本 明]

A 28 総. プロトン交換ゼオライトによる低級オレフィンの接触水和(宮崎大工)○岩本正和・上野久史・高須 勲(長崎大工)田島政弘・鹿川修一

A 29 総. フロン処理したHモルデナイトの組成・構造・アルキル化触媒活性(茨城大工)○岡崎 進・児玉弘人

A 30 総. ゼオライト捕捉金属クラスター触媒の構造と水素化反応特性(北大触研)○福岡 淳・饒 凌芬・木村琢磨・市川 勝

— 15 時 35 分から — [座長 福岡 淳]

A 31. Rh-Y ゼオライト中に形成される2種のCO-Rh種の反応性の比較(北見工大)○高橋信夫・見陣章彦・末松範義・松岡英樹

A 32. ゼオライト上での $SO_2$ の酸化反応(国立公害研)○内山政弘・福山 力

A 33. ZSM-5 を触媒とするベンゼンと酸化二窒素からのフェノールの合成反応(東工大工)○仲代克己・鈴木栄一・小野嘉夫

## B会場 (L-812)

— 9 時から — [座長 高橋信夫]

B 8. ビルダールゼオライトの特性値としてのカルシウムイオン交換速度(豊橋技科大)堤和男(ライオン)○鶴田康男・向山恒治・奥村 統

B 9 総. ゼオライトによる $NH_4^+$ と $PO_4^{3-}$ の吸着(群馬大工)後藤義昭

B 10 総. thin-bed 処理と deep-bed 処理による吸着特性の変化(豊橋技科大)○高石哲男・塩田祐介

— 10 時 10 分から — [座長 萩原弘之]

B 11. 混合ガスのゼオライト細孔中の拡散挙動(富山大理)○安田祐介・川端剛至・松本香薫

B 12 総. ZSM-5 ゼオライトに吸着したメタンおよび窒素の赤外スペクトル(東北大工)○山崎達也・綿貫 勲・小沢泉太郎・荻野義定

B 13 総. ゼオライトを使用した PSA 法による小型富酸素空気製造装置の開発(山形大工)○高坂彬夫・松田良弘

— 11 時 20 分から — [座長 安田祐介]

B 14 総. 塩基2重吸着法(BDA法)によるゼオライトの内・外表面におけるB酸性質のキャラクタリゼーション(東大工)○武 純一郎・吉岡広行・山口哲男・宮本浩一・大山 齊・御園生 誠

B 15 総. ZSM-5 ゼオライトの脱アルミニウム(化技研)佐野庸治・鈴木邦夫(日石化学)村上 徹(丸善石化)庄司 宏(化技研)○萩原弘之・高谷晴夫

— 14 時 20 分から — [座長 杉山和正]

B 16 総. セレンを含むゼオライトL及びモルデナイトの高分解能電子顕微鏡像(東北大理)○山崎謙治・寺崎 治・渡辺伝次郎

B 17. セレンを含むゼオライトの光学的性質(東北大理)○山崎謙治・野末泰夫・星野賢二・寺崎 治・後藤武生・渡辺伝次郎

B 18 総. 電子顕微鏡によるゼオライト微細構造の研究, そのⅡ(東北大理)○寺崎 治・渡辺伝次郎

— 15 時 30 分から — [座長 寺崎 治]

B 19 総. ゼオライトLの格子中のAl分布(豊橋技科大)高石哲男

B 20 総. テクトアルミノケイ酸塩中におけるSi, Al分配のキャラクタリゼーションとその予測(群馬大工)佐藤満雄

B 21 総. ガリウム化ZSM-5, -11 中のガリウムの位置(都立大理)○遠藤 章(豊橋技科大)高石哲男・雨宮康司・堤 和男

登録費 会員(主催ならびに共催等の学協会の個人会員, およびゼオライト研究会団体会員の法人

に属する者を含む) 3,000 円, 学生 1,000 円, 非  
会員 5,000 円 (予稿集代を含む。当日申し受け  
ます。)

**懇親会** 11 月 25 日(水) 17 時 30 分から上智大学上  
智会館 3F 第一会議室。 会費 3,000 円 (学生  
1,500 円)。

**問合せ先** 〒102 東京都千代田区紀尾井町 7-1 上  
智大学理工学部化学科 瀬川幸一 (電話 03-

238-3452), 〒113 東京都文京区本郷 7-3-1  
東京大学工学部合成化学科 辰巳 敬 (電話  
03-812-2111 内線 7258), 〒152 東京都目  
黒区大岡山 2-12-1 東京工業大学理学部化学  
科 難波征太郎 (電話 03-726-1111 内線  
2236), 又は〒113 東京都文京区本郷 7-3-1  
東京大学理学部地質学教室 渡部芳夫 (電話  
03-812-2111 内線 4523)

---

「ゼオライト」編集委員

小 野 嘉 夫 (東工大工)	竹 林 忠 夫 (東ソー)
鳥 居 一 雄 (東北工試)	八 嶋 建 明 (東工大理)
緒 方 政 光 (触媒化成)	渡 部 芳 夫 (東大理)
井 上 武 久 (東レ)	

ゼオライト Vol. 4 No. 4 昭和62年10月25日発行

発 行 ゼオライト研究会

〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1  
東京工業大学工学部化学工学科小野研究室内  
(電話 (03) 726-1111 内線 2123)

印 刷 技研プリント株式会社

〒170 東京都豊島区北大塚1-16-6 大塚ビル内  
(電話 (03) 918-7348)