

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012年10月11日(11.10.2012)



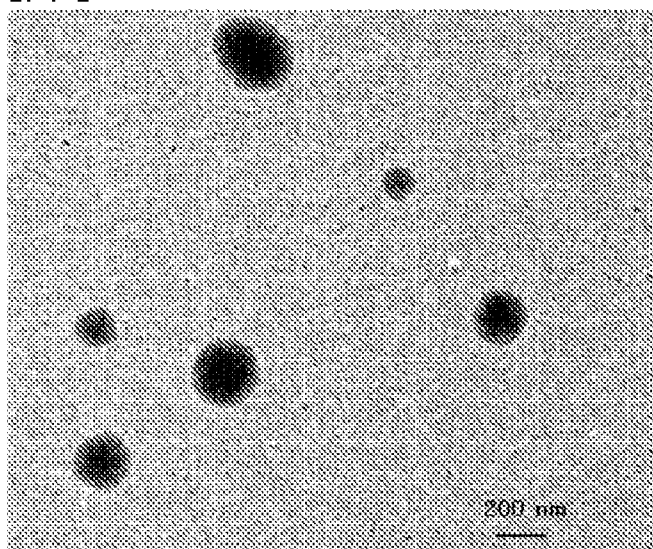
(10) 国際公開番号
WO 2012/137628 A1

- (51) 国際特許分類:
C01G 23/00 (2006.01) H01B 3/12 (2006.01)
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/057912
 - (22) 国際出願日: 2012年3月27日(27.03.2012)
 - (25) 国際出願の言語: 日本語
 - (26) 国際公開の言語: 日本語
 - (30) 優先権データ:
特願 2011-082003 2011年4月1日(01.04.2011) JP
 - (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): エム・テック株式会社(M. TECHNIQUE CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5941144 大阪府和泉市テクノステージ二丁目2番16号 Osaka (JP).
 - (72) 発明者; および
 - (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 榎村真一 (ENOMURA Masakazu) [JP/JP]; 〒5941144 大阪府和泉市テクノステージ二丁目2番16号 エム・テック株式会社内 Osaka (JP).
 - (74) 代理人: 鮫島武信 (SAMEJIMA Takenobu); 〒5500013 大阪府大阪市西区新町1丁目2番13号 新町ビル905 Osaka (JP).
 - (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
 - (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: PROCESSES FOR PRODUCING BARIUM TITANYL SALT AND BARIUM TITANATE

(54) 発明の名称: バリウムチタニル塩及びチタン酸バリウムの製造方法

[図4]



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a process for producing a high-quality barium titanyl salt. This process includes: using, as the fluids to be treated, at least two kinds of fluids, namely, a barium-titanium mixed solution that is obtained by dissolving both a barium compound and a titanium compound in a solvent, a compound solution that is obtained by dissolving, in a solvent, a compound capable of depositing the barium and titanium contained in the barium-titanium mixed solution into a barium titanyl salt, and if necessary, one or more other fluids; and mixing these fluids together in a thin-film fluid formed at least between two treating surfaces (1) and (2) to form a barium titanyl salt deposit. The treating surfaces (1) and (2) are so arranged as to face each other in an approachable/separable state, with one of the treating surfaces (1) and (2) being capable of turning relatively to the other. In the process, an acid substance is added to the barium-titanium mixed solution, the compound solution, and/or a third solvent which is neither the barium-titanium mixed solution nor the compound solution, whereby a barium titanyl salt having a controlled barium/titanium ratio can be

obtained.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2012/137628 A1



優れたバリウムチタニル塩の製造方法を提供することを課題とする。被処理流動体として少なくとも2種類の流体を用い、そのうちで少なくとも1種類の流体はバリウム化合物とチタン化合物が溶媒に溶解されたバリウム-チタン混合溶液であり、上記以外の流体で少なくとも1種類の流体はバリウム-チタン混合溶液に含まれるバリウムとチタンとをバリウムチタニル塩として析出させるための化合物が溶媒に溶解された化合物溶液であり、対向して配設された、接近・離反可能な、少なくとも一方が他方に対して回転する少なくとも2つの処理用面1, 2間にできる薄膜流体中で被処理流動体を混合し、バリウムチタニル塩を析出させる。その際、バリウム-チタン混合溶液と、化合物溶液と、バリウム-チタン混合溶液及び化合物溶液以外の第3の溶媒との、少なくとも何れか1種に酸性物質を含むことにより、バリウムとチタンの比率が制御されたバリウムチタニル塩を得る。

明 細 書

発明の名称： バリウムチタニル塩及びチタン酸バリウムの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、バリウムチタニル塩の製造方法に関する。

背景技術

[0002] シュウ酸バリウムチタニルに代表されるバリウムチタニル塩は、主に圧電体材料、半導体材料、誘電体材料、積層セラミックコンデンサー用材料、センサー等に用いられるチタン酸バリウムの原料に用いられており、そのようなチタン酸バリウムには、微粒子であること並びにチタン酸バリウムに含まれるバリウム（Ba）とチタン（Ti）との比率（mol比）が均一に保たれていることが要求される（Ba/Ti＝略1）。

[0003] チタン酸バリウムの製造方法には、例えば、酸化チタンと炭酸バリウムの混合粉末を熱処理してチタン酸バリウムを得ることに代表される固相法や特許文献1に記載されたような水熱合成法、バリウム並びにチタンのアルコキシドの加水分解を用いたゾルゲル法などがあるが、コスト面やエネルギーの観点から、上記バリウムチタニル塩を熱処理してチタン酸バリウムを合成する方法が一般的であり、コスト面や原料入手の簡易さからも特許文献2に示されるようなバリウムチタニル塩にシュウ酸バリウムチタニル（バリウムチタニルシュウ酸塩）を用いるシュウ酸法が最も一般的である。

[0004] しかし、一般的にシュウ酸法を用いてチタン酸バリウム微粒子を合成する場合、チタン酸バリウムの前駆体であるシュウ酸バリウムチタニルが粗大な粒子であることにより、微粒化には粉碎処理を必要とするため、得られるシュウ酸バリウムチタニル微粒子が殆ど結晶性を示さない場合が多い。そのようなシュウ酸バリウムチタニルを焼成して得られたチタン酸バリウムは、再度粗大なチタン酸バリウムとなり易く、且つ含まれるバリウムとチタンとの比率が、チタン酸バリウム粉末全体において不均一または不均質と為る場合がある。

[0005] 本願出願人によって、特許文献3のような、対向して配位された処理用面に流れる薄膜流体において微粒子の析出を行う微粒子の製造方法が提供されたが、バリウムとチタンとの比率を制御されたバリウムチタニル塩を製造する方法について具体的には開示されていなかった。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2010-173932号公報

特許文献2：特開2004-123431号公報

特許文献3：国際公開WO2009/008393号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、上記の問題を解決するものであり、その目的は優れたバリウムチタニル塩の製造方法を提供する事である。望ましくは、結晶性を有し、かつバリウムとチタンとの比率を制御されたバリウムチタニル塩微粒子の製造方法の提供を図らんとするものである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は、鋭意検討の結果、対向して配設された、接近・離反可能な、少なくとも一方が他方に対して相対的に回転する少なくとも2つの処理用面間において、バリウム化合物とチタン化合物とを溶解したバリウム-チタン混合溶液と、バリウム-チタン混合溶液に含まれるバリウムとチタンとをバリウムチタニル塩として析出させるための化合物溶液と、必要に応じて加えられる第3の溶媒を含む流体を被処理流動体として混合し、バリウムチタニル塩として析出させる際に、少なくとも1種類の酸性物質を、上記バリウム-チタン混合溶液及び／又は化合物溶液及び／又は第3の溶媒に含む事によって、バリウムとチタンとの比率を略1に制御されたバリウムチタニル塩が得られる事を見出し、本発明を完成させた。

[0009] 本願の請求項1に係る発明は、被処理流動体として少なくとも2種類の流

体を用いるものであり、そのうちで少なくとも1種類の流体は、バリウム化合物及びチタン化合物が溶媒に溶解されたバリウム-チタン混合溶液であり、上記以外の流体で少なくとも1種類の流体は、上記バリウム-チタン混合溶液に含まれるバリウムとチタンとをバリウムチタニル塩として析出させるための少なくとも1種類の化合物が溶媒に溶解された化合物溶液であり、上記の2種以上の被処理流動体を混合し、バリウムチタニル塩を析出させるバリウムチタニル塩の製造方法において、少なくとも1種類の酸性物質が、上記バリウム-チタン混合溶液と、上記化合物溶液と、上記バリウム-チタン混合溶液とも上記化合物溶液とも異なるさらに他の少なくとも1種類の溶媒との、少なくとも何れか1種に含まれるものであって、上記2種または3種以上の被処理流動体を、対向して配設された、接近・離反可能な、少なくとも一方が他方に対して相対的に回転する少なくとも2つの処理用面の間にできる薄膜流体中で混合し、バリウムチタニル塩を析出させる事を特徴とするバリウムチタニル塩の製造方法を提供する。

[0010] 本願の請求項2に係る発明は、被処理流動体として少なくとも3種類の流体を用いるものであり、そのうちで少なくとも1種類の流体は、バリウム化合物が溶媒に溶解されたバリウム溶液であり、上記以外の流体で少なくとも1種類の流体は、チタン化合物が溶媒に溶解されたチタン溶液であり、上記以外の流体で少なくとも1種類の流体は、上記バリウム溶液に含まれるバリウムと上記チタン溶液に含まれるチタンとをバリウムチタニル塩として析出させるための少なくとも1種類の化合物が溶媒に溶解された化合物溶液であり、上記の3種以上の被処理流動体を混合し、バリウムチタニル塩を析出させるバリウムチタニル塩の製造方法において、少なくとも1種類の酸性物質が、上記バリウム溶液と、上記チタン溶液と、上記化合物溶液と、上記バリウム溶液とも上記チタン溶液とも上記化合物溶液とも異なるさらに他の少なくとも1種類の溶媒との、少なくとも何れか1種に含まれるものであって、上記3種または4種以上の被処理流動体を、対向して配設された、接近・離反可能な、少なくとも一方が他方に対して相対的に回転する少なくとも2つ

の処理用面の間にてできる薄膜流体中で混合し、バリウムチタニル塩を析出させる事を特徴とするバリウムチタニル塩の製造方法を提供する。

[0011] 本願の請求項3に係る発明は、上記バリウムチタニル塩が、結晶性であることを特徴とする請求項1または2に記載のバリウムチタニル塩の製造方法を提供する。

[0012] 本願の請求項4に係る発明は、上記化合物が、シュウ酸及び／またはシュウ酸の金属塩であり、得られるバリウムチタニル塩がシュウ酸バリウムチタニルである事を特徴とする請求項1～3の何れかに記載のバリウムチタニル塩の製造方法を提供する。

[0013] 本願の請求項5に係る発明は、請求項1～4の何れかに記載のバリウムチタニル塩の製造方法によって製造されたバリウムチタニル塩からチタン酸バリウムを製造することを特徴とするチタン酸バリウムの製造方法を提供する。

[0014] 上記本発明の実施の態様の単なる一例を示せば、被処理流動体に圧力を付与する流体圧付与機構と、上記少なくとも2つの処理用面のうち第1処理用面を備えた第1処理用部と、上記少なくとも2つの処理用面のうち第2処理用面を備えた第2処理用部とを備え、これらの処理用部を相対的に回転させる回転駆動機構とを備え、上記の各処理用面は、上記の圧力が付与された被処理流動体が流される、密封された流路の一部を構成するものであり、上記第1処理用部と第2処理用部のうち、少なくとも第2処理用部は受圧面を備えるものであり、且つ、この受圧面の少なくとも一部が上記第2処理用面により構成され、この受圧面は、上記の流体圧付与機構が被処理流動体に付与する圧力を受けて第1処理用面から第2処理用面を離反させる方向に移動させる力を発生させ、対向して配設された、接近・離反可能な、少なくとも一方が他方に対して相対的に回転する第1処理用面と第2処理用面との間に上記の圧力が付与された被処理流動体を通されることにより、上記被処理流動体が上記薄膜流体を形成し、この薄膜流体中においてバリウムチタニル塩を析出させるバリウムチタニル塩の製造方法として実施することができる。

[0015] また、上記本発明の実施の態様の単なる一例を示せば、上記の被処理流動体のうちの少なくともいずれか1種の流体が上記薄膜流体を形成しながら上記両処理用面間を通過し、上記少なくともいずれか1種の流体が流される流路とは独立した別途の導入路を備えており、上記第1処理用面と第2処理用面の少なくとも何れか一方が、上記の導入路に通じる開口部を少なくとも一つ備え、上記少なくともいずれか1種の流体とは異なる少なくとも1種の流体を、上記開口部から上記処理用面の間に導入し、上記の被処理流動体を上記薄膜流体中で混合し、この薄膜流体中においてバリウムチタニル塩を析出させるバリウムチタニル塩の製造方法として実施することができる。

[0016] さらに、上記本発明の実施の態様の単なる一例を示せば、上記の被処理流動体のうち少なくともいずれか1種の流体が上記薄膜流体を形成しながら上記両処理用面間を通過し、上記少なくともいずれか1種の流体が流される流路とは独立した別途の導入路を少なくとも2つ備えており、この少なくとも2つの別途の導入路は互いに独立しており、上記第1処理用面と第2処理用面の少なくとも何れか一方が、上記少なくとも2つの別途の導入路毎に別々に通じる開口部を備え、上記少なくともいずれか1種の流体とは異なる残りの被処理流動体を、上記別々の開口部から上記処理用面の間に導入し、上記の被処理流動体を上記薄膜流体中で混合し、この薄膜流体中においてバリウムチタニル塩を析出させるバリウムチタニル塩の製造方法として実施することができる。

発明の効果

[0017] 本願の発明によれば、バリウムとチタンとの比率を略1に制御されたバリウムチタニル塩をこれまで以上に簡単かつ低エネルギー、低コストで行う事ができるため、特にチタン酸バリウムの原料に適したバリウムチタニル塩を安価且つ安定的に提供できる。また、バリウムチタニル塩を微粒子として容易に作製できるため、目的に応じたバリウムチタニル塩微粒子を提供できる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]本発明の実施の形態に係る流体処理装置の略断面図である。

[図2] (A) は図1に示す流体処理装置の第1処理用面の略平面図であり、(B) は同装置の処理用面の要部拡大図である。

[図3] (A) は同装置の第2導入部の断面図であり、(B) は同第2導入部を説明するための処理用面の要部拡大図である。

[図4]本発明の実施例1において作製されたシュウ酸バリウムチタニルのTEM写真である。

[図5]本発明の実施例1, 5, 6において作製されたシュウ酸バリウムチタニルのXRD測定結果を示すXRDチャートである。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明について詳細を説明する。しかし、本発明の技術的範囲は、下記実施形態及び実施例によって限定されるものではない。

[0020] 本発明におけるバリウムチタニル塩を作製するための化合物としては、シュウ酸、コハク酸、クエン酸や、またはそれらの金属塩(Na塩、K塩など)などが挙げられるが、製造コストの点からシュウ酸及び/またはシュウ酸の金属塩が好ましい。これらの化合物はそれぞれ単独で使用しても良いし、2種以上を複数使用しても良い。

[0021] 上記バリウムチタニル塩を作製するためのバリウム化合物並びにチタン化合物としては、特に限定されないが、バリウム並びにチタンの金属(単体)、または、バリウム並びにチタンの硝酸塩や亜硝酸塩、硫酸塩や亜硫酸塩、蟻酸塩や酢酸塩、リン酸塩や亜リン酸塩、次亜リン酸塩や塩化物、オキシ塩やアセチルアセトナート塩などの塩や、バリウム並びにチタンの水酸化物や酸化物、水酸化酸化物、バリウムアルコキシドや、チタンアルコキシドなどの有機化合物などが挙げられる。これらの化合物はそれぞれ単独で使用しても良いし、2種以上を複数使用しても良い。

[0022] 本発明におけるバリウムチタニル塩としては、シュウ酸バリウムチタニル、コハク酸バリウムチタニル、クエン酸バリウムチタニル等が挙げられるが、本発明においては、製造コストの点からシュウ酸バリウムチタニルが好ま

しい。また、本発明におけるバリウムチタニル塩に含まれるバリウムとチタンの比（m o l比）は略1であり、好ましくは0.9~1.1である。さらに上記チタン化合物をジルコニアの化合物、バリウム化合物をストロンチウムやカルシウム、マグネシウムや鉛、亜鉛の化合物とする事によって、本発明より容易にチタン酸ストロンチウムやチタン酸亜鉛、ジルコン酸バリウムや、ジルコン酸マグネシウムなどを作製する事が可能である。

[0023] また、上記バリウムチタニル塩にドーパ元素として微量の元素を含む事も可能である。ドーパ元素としては特に限定されず、化学周期表上の全ての元素を挙げることができるが、特に、最終的に誘電体材料であるチタン酸バリウムの作製を目的とする場合には、ストロンチウム、カルシウムなどのアルカリ土類金属、イットリウム、ネオジム、サマリウム、ジスプロシウムなどの希土類金属、亜鉛などが好ましい。上記ドーパ元素についても、上記バリウム化合物やチタン化合物と同様に、上記ドーパ元素単体に加えて塩や有機化合物などの化合物として用いる事が可能である。

[0024] 上記化合物、バリウム化合物やチタン化合物、必要に応じてドーパ元素やドーパ元素を含む化合物を溶解させるための溶媒としては、例えば水や有機溶媒、またはそれらの複数からなる混合溶媒が挙げられる。前記水としては、水道水やイオン交換水、純水や超純水、RO水などが挙げられ、有機溶媒としては、アルコール化合物溶媒、アミド化合物溶媒、ケトン化合物溶媒、エーテル化合物溶媒、芳香族化合物溶媒、二硫化炭素、脂肪族化合物溶媒、ニトリル化合物溶媒、スルホキシド化合物溶媒、ハロゲン化合物溶媒、エステル化合物溶媒、イオン性液体、カルボン酸化合物、スルホン酸化合物などが挙げられる。上記の溶媒はそれぞれ単独で使用しても良く、または複数以上を混合して使用しても良い。

[0025] また、バリウムチタニル塩の析出に悪影響を及ぼさない範囲において、上記溶媒に塩基性物質または酸性物質を混合または溶解しても実施できる。塩基性物質としては、水酸化ナトリウムや水酸化カリウムなどの金属水酸化物、ナトリウムメトキシドやナトリウムイソプロポキシドのような金属アルコ

キシド、さらにトリエチルアミンや2-ジエチルアミノエタノール、ジエチルアミンなどのアミン系化合物などが挙げられる。酸性物質としては、王水、塩酸、硝酸、発煙硝酸、硫酸、発煙硫酸などの無機酸や、ギ酸、酢酸、クロロ酢酸、ジクロロ酢酸、シュウ酸、トリフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸などの有機酸が挙げられる。これらの塩基性物質または酸性物質は、上記の通り各種溶媒と混合しても実施できるし、それぞれ単独でも使用できる。

[0026] 上記の溶媒についてさらに詳しく説明すると、アルコール化合物溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、*n*-ブタノール、*n*-プロパノールなどの直鎖アルコール、イソプロパノール、2-ブタノール、*tert*-ブタノールなどの分枝状アルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール等の多価アルコール等が挙げられる。ケトン化合物溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどが挙げられる。エーテル化合物溶媒としては、例えば、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどが挙げられる。芳香族化合物溶媒としては、例えば、ニトロベンゼン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンが挙げられる。脂肪族化合物溶媒としては、例えば、ヘキサンなどが挙げられる。ニトリル化合物溶媒としては、例えば、アセトニトリルなどが挙げられる。スルホキシド化合物溶媒としては、例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ヘキサメチレンスルホキシド、スルホランなどが挙げられる。ハロゲン化合物溶媒としては、例えば、クロロホルム、ジクロロメタン、トリクロロエチレン、ヨードホルムなどが挙げられる。エステル化合物溶媒としては、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、2-(1-メトキシ)プロピルアセテートなどが挙げられる。イオン性液体としては、例えば、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムとPF₆⁻(ヘキサフルオロリン酸イオン)との塩などが挙げられる。アミド化合物溶媒としては、例えば、N,N-ジメチルホルムアミド、1-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリジノン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、2-ピロリジノン、 ϵ -カプロラクタム、ホル

ムアミド、N-メチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルプロパンアミド、ヘキサメチルホスホリクトリアミドなどが挙げられる。カルボン酸化合物としては、例えば、2,2-ジクロロプロピオン酸、スクアリン酸などが挙げられる。スルホン酸化合物としては、例えば、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、クロロスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸などが挙げられる。

[0027] 本発明においては、上記化合物、バリウム化合物やチタン化合物、必要に応じてドーパ元素やドーパ元素を含む化合物及び上記の溶媒を用いて、化合物溶液、バリウム溶液、チタン溶液、バリウム-チタン混合溶液と、必要に応じてドーパ元素が溶媒に溶解された溶液を調製する。このうち、チタン溶液と化合物溶液との混合は、混合の順序等によっては不溶性のチタン塩などが析出する可能性があるため好ましくないが、本発明の実施を不可能にしない程度の混合であれば実施できる。

[0028] 本発明においては、上記バリウム-チタン混合溶液と化合物溶液とを混合してバリウムチタニル塩を析出させる際、バリウム-チタン混合溶液と、化合物溶液との少なくとも何れか一方に酸性物質を含む事によって、析出するバリウムチタニル塩に含まれるバリウムとチタンとの比率(mol比)を略1とする事が可能である。また、本発明においては、上記バリウム溶液とチタン溶液と化合物溶液とを混合してバリウムチタニル塩を析出させる際、バリウム溶液と、チタン溶液と、化合物溶液との少なくとも何れか1種に酸性物質を含む事によって、析出するバリウムチタニル塩に含まれるバリウムとチタンとの比率(mol比)を略1とする事が可能である。さらに、本発明においては、バリウム-チタン混合溶液（またはバリウム溶液とチタン溶液）と化合物溶液とを混合してバリウムチタニル塩を析出させる際、酸性物質を含む流体とバリウム-チタン混合溶液（または、バリウム溶液とチタン溶液）と化合物溶液とをそれぞれ後述するような別途の独立した流路を用いてバリウムチタニル塩を析出させる処理直前に全てを混合して実施した場合においても、析

出するバリウムチタニル塩に含まれるバリウムとチタンとの比率(m o l 比)を略1とする事が可能である。本発明における酸性物質は特に限定されず、上記に挙げたものと同様のものを使用できるが、好ましくは、硝酸、硫酸、塩酸が挙げられ、特に好ましくは硝酸が挙げられる。本発明においては、上記バリウム-チタン混合溶液、バリウム溶液、チタン溶液、化合物溶液、及び上記バリウム-チタン混合溶液（またはバリウム溶液とチタン溶液）と化合物溶液とを混合して析出させたバリウムチタニル塩を含む反応液について、酸性である事が好ましく、より好ましくは $pH < 3$ 、さらに好ましくは $pH < 1$ である。

[0029] 本発明においては、上記バリウム-チタン混合溶液（又はバリウム溶液とチタン溶液）と化合物溶液との混合を、接近・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して相対的に回転する処理用面の間にできる、薄膜流体中で均一に攪拌・混合する方法を用いて行うことが好ましい。そのような装置としては、例えば本願出願人による、特許文献3に記載されたものと同原理である装置を使用できる。このような原理の装置を用いる事によって、均一且つ均質にバリウムチタニル塩微粒子を作製する事が可能である。

[0030] 以下、図面を用いて上記装置の実施の形態について説明する。

[0031] 図1～図3に示す流体処理装置は、特許文献3に記載の装置と同様であり、接近・離反可能な少なくとも一方が他方に対して相対的に回転する処理用部における処理用面の間で被処理物を処理するものであって、被処理流動体のうちの第1の被処理流動体である第1流体を処理用面間に導入し、前記流体を導入した流路とは独立し、処理用面間に通じる開口部を備えた別の流路から被処理流動体のうちの第2の被処理流動体である第2流体を処理用面間に導入して処理用面間で上記第1流体と第2流体を混合・攪拌して処理を行う装置である。なお、図1においてUは上方を、Sは下方をそれぞれ示しているが、本発明において上下前後左右は相対的な位置関係を示すに止まり、絶対的な位置を特定するものではない。図2（A）、図3（B）においてR

は回転方向を示している。図3（B）においてCは遠心力方向（半径方向）を示している。

[0032] この装置は、被処理流動体として少なくとも2種類の流体を用いるものであり、そのうちで少なくとも1種類の流体については被処理物を少なくとも1種類含むものであり、接近・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面を備え、これらの処理用面の間で上記の各流体を合流させて薄膜流体とするものであり、当該薄膜流体中において上記の被処理物を処理する装置である。この装置は、上述のとおり、複数の被処理流動体を処理することができるが、単一の被処理流動体を処理することもできる。

[0033] この流体処理装置は、対向する第1及び第2の、2つの処理用部10、20を備え、少なくとも一方の処理用部が回転する。両処理用部10、20の対向する面が、夫々処理用面となる。第1処理用部10は第1処理用面1を備え、第2処理用部20は第2処理用面2を備える。

[0034] 両処理用面1、2は、被処理流動体の流路に接続され、被処理流動体の流路の一部を構成する。この両処理用面1、2間の間隔は、適宜変更して実施することができるが、通常は、1mm以下、例えば0.1 μ mから50 μ m程度の微小間隔に調整される。これによって、この両処理用面1、2間を通過する被処理流動体は、両処理用面1、2によって強制された強制薄膜流体となる。

[0035] この装置を用いて複数の被処理流動体を処理する場合、この装置は、第1の被処理流動体の流路に接続され、当該第1被処理流動体の流路の一部を形成すると共に、第1被処理流動体とは別の、第2被処理流動体の流路の一部を形成する。そして、この装置は、両流路を合流させて、処理用面1、2間において、両被処理流動体を混合し、反応させるなどの流体の処理を行なう。なお、ここで「処理」とは、被処理物が反応する形態に限らず、反応を伴わずに混合・分散のみがなされる形態も含む。

[0036] 具体的に説明すると、上記の第1処理用部10を保持する第1ホルダ11

と、第2処理用部20を保持する第2ホルダ21と、接面圧付与機構と、回転駆動機構と、第1導入部d1と、第2導入部d2と、流体圧付与機構pとを備える。

[0037] 図2(A)へ示す通り、この実施の形態において、第1処理用部10は、環状体であり、より詳しくはリング状のディスクである。また、第2処理用部20もリング状のディスクである。第1、第2処理用部10、20の材質は、金属の他、セラミックや焼結金属、耐磨耗鋼、サファイア、その他金属に硬化処理を施したのものや、硬質材をライニングやコーティング、メッキなどを施工したものを採用することができる。この実施の形態において、両処理用部10、20は、互いに対向する第1、第2の処理用面1、2の少なくとも一部が鏡面研磨されている。

この鏡面研磨の面粗度は、特に限定されないが、好ましくはRa0.01~1.0 μ m、より好ましくはRa0.03~0.3 μ mとする。

[0038] 少なくとも一方のホルダは、電動機などの回転駆動機構（図示せず）にて、他方のホルダに対して相対的に回転することができる。図1の50は、回転駆動機構の回転軸を示しており、この例では、この回転軸50に取り付けられた第1ホルダ11が回転し、この第1ホルダ11に支持された第1処理用部10が第2処理用部20に対して回転する。もちろん、第2処理用部20を回転させるようにしてもよく、双方を回転させるようにしてもよい。また、この例では、第1、第2ホルダ11、21を固定しておき、この第1、第2ホルダ11、21に対して第1、第2処理用部10、20が回転するようにしてもよい。

[0039] 第1処理用部10と第2処理用部20とは、少なくとも何れか一方が、少なくとも何れか他方に、接近・離反可能となっており、両処理用面1、2は、接近・離反できる。

[0040] この実施の形態では、第1処理用部10に対して、第2処理用部20が接近・離反するもので、第2ホルダ21に設けられた収容部41に、第2処理用部20が出没可能に収容されている。但し、これとは、逆に、第1処理用

部10が、第2処理用部20に対して接近・離反するものであってもよく、両処理用部10、20が互いに接近・離反するものであってもよい。

[0041] この収容部41は、第2処理用部20の、主として処理用面2側と反対側の部位を収容する凹部であり、平面視において、円を呈する、即ち環状に形成された、溝である。この収容部41は、第2処理用部20を回転させ得る十分なクリアランスを持って、第2処理用部20を収容する。なお、第2処理用部20は軸方向に平行移動のみが可能ないように配置してもよいが、上記クリアランスを大きくすることにより、第2処理用部20は、収容部41に対して、処理用部20の中心線を、上記収容部41の軸方向と平行の関係を崩すように傾斜して変位できるようにしてもよく、さらに、第2処理用部20の中心線と収容部41の中心線とが半径方向にずれるように変位できるようにしてもよい。

このように、3次元的に変位可能に保持するフローティング機構によって、第2処理用部20を保持することが望ましい。

[0042] 上記の被処理流動体は、各種のポンプや位置エネルギーなどによって構成される流体圧付与機構pによって圧力が付与された状態で、第1導入部d1と、第2導入部d2から両処理用面1、2間に導入される。この実施の形態において、第1導入部d1は、環状の第2ホルダ21の中央に設けられた通路であり、その一端が、環状の両処理用部10、20の内側から、両処理用面1、2間に導入される。第2導入部d2は、第1の被処理流動体と反応させる第2の被処理流動体を処理用面1、2へ供給する。この実施の形態において、第2導入部d2は、第2処理用部20の内部に設けられた通路であり、その一端が、第2処理用面2にて開口する。流体圧付与機構pにより加圧された第1の被処理流動体は、第1導入部d1から、両処理用部10、20の内側の空間に導入され、第1処理用面1と第2処理用面2との間を通り、両処理用部10、20の外側に通抜けようとする。これらの処理用面1、2間において、第2導入部d2から流体圧付与機構pにより加圧された第2の被処理流動体が供給され、第1の被処理流動体と合流し、混合、攪拌、乳

化、分散、反応、晶出、晶析、析出などの種々の流体処理がなされ、両処理用面 1, 2 から、両処理用部 10, 20 の外側に排出される。なお、減圧ポンプにより両処理用部 10, 20 の外側の環境を負圧にすることもできる。

[0043] 上記の接面圧付与機構は、第 1 処理用面 1 と第 2 処理用面 2 とを接近させる方向に作用させる力を、処理用部に付与する。この実施の形態では、接面圧付与機構は、第 2 ホルダ 21 に設けられ、第 2 処理用部 20 を第 1 処理用部 10 に向けて付勢する。

[0044] 前記の接面圧付与機構は、第 1 処理用部 10 の第 1 処理用面 1 と第 2 処理用部 20 の第 2 処理用面 2 とが接近する方向に押す力（以下、接面圧力という）を発生させるための機構である。この接面圧力と、流体圧力などの両処理用面 1, 2 間を離反させる力との均衡によって、nm 単位ないし μm 単位の微小な膜厚を有する薄膜流体を発生させる。言い換えれば、上記力の均衡によって、両処理用面 1, 2 間の間隔を所定の微小間隔に保つ。

[0045] 図 1 に示す実施の形態において、接面圧付与機構は、上記の収容部 41 と第 2 処理用部 20 との間に配位される。具体的には、第 2 処理用部 20 を第 1 処理用部 10 に近づく方向に付勢するスプリング 43 と、空気や油などの付勢用流体を導入する付勢用流体導入部 44 とにて構成され、スプリング 43 と上記付勢用流体の流体圧力とによって、上記の接面圧力を付与する。このスプリング 43 と上記付勢用流体の流体圧力とは、いずれか一方が付与されるものであればよく、磁力や重力などの他の力であってもよい。この接面圧付与機構の付勢に抗して、流体圧付与機構 p により加圧された被処理流動体の圧力や粘性などによって生じる離反力によって、第 2 処理用部 20 は、第 1 処理用部 10 から遠ざかり、両処理用面間に微小な間隔を開ける。このように、この接面圧力と離反力のバランスによって、第 1 処理用面 1 と第 2 処理用面 2 とは、 μm 単位の精度で設定され、両処理用面 1, 2 間の微小間隔の設定がなされる。上記離反力としては、被処理流動体の流体圧や粘性と、処理用部の回転による遠心力と、付勢用流体導入部 44 に負圧を掛けた場合の当該負圧、スプリング 43 を引っ張りスプリングとした場合のバネの力

などを挙げるができる。この接面圧付与機構は、第2処理用部20ではなく、第1処理用部10に設けてもよく、双方に設けてもよい。

[0046] 上記の離反力について、具体的に説明すると、第2処理用部20は、上記の第2処理用面2と共に、第2処理用面2の内側（即ち、第1処理用面1と第2処理用面2との間への被処理流動体の進入口側）に位置して当該第2処理用面2に隣接する離反用調整面23を備える。この例では、離反用調整面23は、傾斜面として実施されているが、水平面であってもよい。被処理流動体の圧力が、離反用調整面23に作用して、第2処理用部20を第1処理用部10から離反させる方向への力を発生させる。従って、離反力を発生させるための受圧面は、第2処理用面2と離反用調整面23とになる。

[0047] さらに、この図1の例では、第2処理用部20に近接用調整面24が形成されている。この近接用調整面24は、離反用調整面23と軸方向において反対側の面（図1においては上方の面）であり、被処理流動体の圧力が作用して、第2処理用部20を第1処理用部10に接近させる方向への力を発生させる。

[0048] なお、第2処理用面2及び離反用調整面23に作用する被処理流動体の圧力、即ち流体圧は、メカニカルシールにおけるオープニングフォースを構成する力として理解される。処理用面1, 2の接近・離反の方向、即ち第2処理用部20の出没方向（図1においては軸方向）と直交する仮想平面上に投影した近接用調整面24の投影面積A1と、当該仮想平面上に投影した第2処理用部20の第2処理用面2及び離反用調整面23との投影面積の合計面積A2との、面積比A1/A2は、バランス比Kと呼ばれ、上記オープニングフォースの調整に重要である。このオープニングフォースについては、上記バランスライン、即ち近接用調整面24の面積A1を変更することで、被処理流動体の圧力、即ち流体圧により調整できる。

[0049] 摺動面の実面圧P、即ち、接面圧力のうち流体圧によるものは次式で計算される。

$$P = P_1 \times (K - k) + P_s$$

[0050] ここでP 1は、被処理流動体の圧力即ち流体圧を示し、Kは上記のバランス比を示し、kはオープニングフォース係数を示し、P sはスプリング及び背圧力を示す。

[0051] このバランスラインの調整により摺動面の実面圧Pを調整することで処理用面1, 2間を所望の微小隙間量にし被処理流動体による流動体膜を形成させ、生成物などの処理された被処理物を微細とし、また、均一な反応処理を行うのである。

なお、図示は省略するが、近接用調整面24を離反用調整面23よりも広い面積を持ったものとして実施することも可能である。

[0052] 被処理流動体は、上記の微小な隙間を保持する両処理用面1, 2によって強制された薄膜流体となり、環状の両処理用面1, 2の外側に移動しようとする。ところが、第1処理用部10は回転しているので、混合された被処理流動体は、環状の両処理用面1, 2の内側から外側へ直線的に移動するのではなく、環状の半径方向への移動ベクトルと周方向への移動ベクトルとの合成ベクトルが被処理流動体に作用して、内側から外側へ略渦巻き状に移動する。

[0053] 尚、回転軸50は、鉛直に配置されたものに限定するものではなく、水平方向に配位されたものであってもよく、傾斜して配位されたものであってもよい。被処理流動体は両処理用面1, 2間の微細な間隔にて処理がなされるものであり、実質的に重力の影響を排除できるからである。また、この接面圧付与機構は、前述の第2処理用部20を変位可能に保持するフローティング機構と併用することによって、微振動や回転アライメントの緩衝機構としても機能する。

[0054] 第1, 第2処理用部10, 20は、その少なくともいずれか一方を、冷却或いは加熱して、その温度を調整するようにしてもよく、図1では、第1, 第2処理用部10, 20に温調機構（温度調整機構）J1, J2を設けた例を図示している。また、導入される被処理流動体を冷却或いは加熱して、その温度を調整するようにしもよい。これらの温度は、処理された被処理物の

析出のために用いることもでき、また、第1、第2処理用面1、2間における被処理流動体にベナール対流若しくはマランゴニ対流を発生させるために設定してもよい。

[0055] 図2に示すように、第1処理用部10の第1処理用面1には、第1処理用部10の中心側から外側に向けて、即ち径方向について伸びる溝状の凹部13を形成して実施してもよい。この凹部13の平面形状は、図2(B)へ示すように、第1処理用面1上をカーブして或いは渦巻き状に伸びるものや、図示はしないが、真っ直ぐ外方向に伸びるもの、L字状などに屈曲あるいは湾曲するもの、連続したもの、断続するもの、枝分かれするものであってもよい。また、この凹部13は、第2処理用面2に形成するものとしても実施可能であり、第1及び第2の処理用面1、2の双方に形成するものとしても実施可能である。この様な凹部13を形成することによりマイクロポンプ効果を得ることができ、被処理流動体を第1及び第2の処理用面1、2間に吸引することができる効果がある。

[0056] この凹部13の基端は第1処理用部10の内周に達することが望ましい。この凹部13の先端は、第1処理用面1の外周面側に向けて伸びるもので、その深さ（横断面積）は、基端から先端に向かうにつれて、漸次減少するものとしている。

この凹部13の先端と第1処理用面1の外周面との間には、凹部13のない平坦面16が設けられている。

[0057] 前述の第2導入部d2の開口部d20を第2処理用面2に設ける場合は、対向する上記第1処理用面1の平坦面16と対向する位置に設けることが好ましい。

[0058] この開口部d20は、第1処理用面1の凹部13からよりも下流側（この例では外側）に設けることが望ましい。特に、マイクロポンプ効果によって導入される際の流れ方向が処理用面間で形成されるスパイラル状で層流の流れ方向に変換される点よりも外径側の平坦面16に対向する位置に設置することが望ましい。具体的には、図2(B)において、第1処理用面1に設け

られた凹部13の最も外側の位置から、径方向への距離 n を、約0.5mm以上とするのが好ましい。特に、流体中からナノサイズの微粒子であるナノ微粒子を析出させる場合には、層流条件下にて複数の被処理流動体の混合と、ナノ微粒子の析出が行なわれることが望ましい。

[0059] この第2導入部 d_2 は方向性を持たせることができる。例えば、図3(A)に示すように、上記の第2処理用面2の開口部 d_{20} からの導入方向が、第2処理用面2に対して所定の仰角(θ_1)で傾斜している。この仰角(θ_1)は、0度を超えて90度未満に設定されており、さらに反応速度が速い反応の場合には1度以上45度以下で設置されるのが好ましい。

[0060] また、図3(B)に示すように、上記の第2処理用面2の開口部 d_{20} からの導入方向が、上記の第2処理用面2に沿う平面において、方向性を有するものである。この第2流体の導入方向は、処理用面の半径方向の成分にあっては中心から遠ざかる外方向であって、且つ、回転する処理用面間における流体の回転方向に対しての成分にあっては順方向である。言い換えると、開口部 d_{20} を通る半径方向であって外方向の線分を基準線 g として、この基準線 g から回転方向 R への所定の角度(θ_2)を有するものである。この角度(θ_2)についても、0度を超えて90度未満に設定されることが好ましい。

[0061] この角度(θ_2)は、流体の種類、反応速度、粘度、処理用面の回転速度などの種々の条件に応じて、変更して実施することができる。また、第2導入部 d_2 に方向性を全く持たせないこともできる。

[0062] 上記の被処理流動体の種類とその流路の数は、図1の例では、2つとしたが、1つであってもよく、3つ以上であってもよい。図1の例では、第2導入部 d_2 から処理用面1, 2間に第2流体を導入したが、この導入部は、第1処理用部10に設けてもよく、双方に設けてもよい。また、一種類の被処理流動体に対して、複数の導入部を用意してもよい。また、各処理用部に設けられる導入用の開口部は、その形状や大きさや数は特に制限はなく適宜変更して実施し得る。また、上記第1及び第2の処理用面間1, 2の直前或い

はさらに上流側に導入用の開口部を設けてもよい。

[0063] なお、処理用面 1, 2 間にて上記反応を行う事が出来れば良いので、上記とは逆に、第 1 導入部 d 1 より第 2 流体を導入し、第 2 導入部 d 2 より第 1 流体を導入するものであっても良い。つまり、各流体における第 1、第 2 という表現は、複数存在する流体の第 n 番目であるという、識別のための意味合いを持つに過ぎないものであり、第 3 以上の流体も存在し得る。

[0064] 上記装置においては、析出・沈殿または結晶化のような反応が、図 1 に示すように、接近・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面 1、2 の間で強制的に均一混合しながら起こる。処理された被処理物の粒子径や単分散度は処理用部 10、20 の回転数や流速、処理用面間の距離や、被処理流動体の原料濃度、または被処理流動体の溶媒種等を適宜調整することにより、制御することができる。

[0065] 以下、上記の装置を用いて行うバリウムチタニル塩の製造方法の具体的な態様について説明する。

[0066] 上記の装置においては、接近・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面の間に形成される薄膜流体中で、第 1 流体として少なくとも 1 種類の化合物を溶媒に溶解した化合物溶液と、第 2 流体としてバリウム化合物とチタン化合物とをそれぞれ少なくとも 1 種類溶媒に溶解したバリウム-チタン混合溶液とを混合させ、バリウムチタニル塩を析出させる。その際、上記の第 1 流体と第 2 流体のうち、少なくとも何れか一方に酸性物質を含むものとする。

[0067] 上記のバリウムチタニル塩の析出反応は、本願の図 1 に示す装置の、接近・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面 1, 2 間で強制的に均一混合しながら起こる。

[0068] まず、一つの流路である第 1 導入部 d 1 より、第 1 流体として化合物溶液を、接近・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面 1, 2 間に導入して、この処理用面間に第 1 流体から構成された薄膜流体である第 1 流体膜を作る。

- [0069] 次いで別流路である第2導入部d2より、第2流体として上記バリウム-チタン混合溶液を、上記処理用面1, 2間に作られた第1流体膜に直接導入する。
- [0070] 上記のように、被処理流動体の供給圧と回転する処理用面の間にかかる圧力との圧力バランスによって距離を固定された処理用面1, 2間にて、第1流体と第2流体とが混合され、バリウムチタニル塩の析出反応を行う事が出来る。
- [0071] なお、処理用面1, 2間にて上記反応を行う事が出来れば良いので、上記とは逆に、第1導入部d1より第2流体を導入し、第2導入部d2より第1流体を導入するものであっても良い。つまり、各流体における第1, 第2という表現は、複数存在する流体の第n番目であるという、識別のための意味合いを持つに過ぎないものであり、第3以上の流体も存在し得る。
- [0072] 前述のように、第1導入部d1, 第2導入部d2以外に第3導入部を処理装置に設けることもできるが、この場合にあっては、例えば各導入部から、第1流体として化合物溶液、第2流体としてバリウム-チタン混合溶液、第3流体として酸性物質を含む流体をそれぞれ別々に処理装置に導入することが可能である。この場合、酸性物質は、少なくとも上記の第3流体に含まれていればよく、上記の第1流体、上記の第2流体の少なくともいずれか一方に含まれていてもよく、上記第1流体及び第2流体の双方に含まれていなくてもよい。他の実施の形態においては、処理装置にさらに第4導入部を設け、例えば各導入部から、第1流体として化合物溶液、第2流体としてバリウム化合物を溶媒に溶解したバリウム溶液、第3流体としてチタン化合物を溶媒に溶解したチタン溶液、第4流体として酸性物質を含む流体をそれぞれ別々に装置に導入する事が可能である。この場合、酸性物質は、少なくとも上記の第4流体に含まれていればよく、上記の第1流体～第3流体の少なくともいずれか一種に含まれていてもよく、上記第1流体及び第2流体、第3流体の何れに含まれていなくてもよい。そうすると、各溶液の濃度や圧力を個々に管理することができ、析出反応及び微粒子の粒子径の安定化などをより精

密に制御することができる。なお、各導入部へ導入する被処理流動体（第1流体～第4流体）の組み合わせは、任意に設定できる。第5以上の導入部を設けた場合も同様であって、このように処理装置へ導入する流体を細分化できる。

さらに、上記第1、第2流体等の被処理流動体の温度を制御したり、上記第1流体と第2流体等との温度差（即ち、供給する各被処理流動体の温度差）を制御することもできる。供給する各被処理流動体の温度や温度差を制御するために、各被処理流動体の温度（処理装置、より詳しくは、処理用面1，2間に導入される直前の温度）を測定し、処理用面1，2間に導入される各被処理流動体の加熱又は冷却を行う機構を付加して実施することも可能である。

[0073] 本発明の実施によって、バリウムとチタンとの比率を略1に制御されたバリウムチタニル塩を、これまで以上に簡単かつ低エネルギー、低コストで製造することができるものであり、得られた粒子の粒子径は特に問題とされるものではない。よって、本発明は得られる粒子の粒子径によって限定的に理解されるべきではなく、処理用面1，2間の間隔よりも小さな粒子を得ることができるものであり、平均粒子径1 μ m未満のナノ微粒子であってもよく、それ以上の粒子径を持つものであってもよい。

実施例

[0074] 以下、本発明について実施例を掲げて更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

[0075] 尚、以下の実施例において、「中央から」というのは、図1に示す処理装置の「第1導入部d1から」という意味であり、第1流体は、第1導入部d1から導入される、前述の第1被処理流動体を指し、第2流体は、図1に示す処理装置の第2導入部d2から導入される、前述の第2被処理流動体を指す。

[0076] （粉末X線回折：XRD）

X線回折測定には、PANalytical社製の全自動多目的X線回折装置（X'Pe

rt PRO MPD) を用いた。回折角 $2\theta = 10 \sim 100^\circ$ の範囲での回折強度を測定した。

[0077] (ICP発光分光分析)

ICP発光分光分析には、(株)島津製作所製、ICPS-8100(シーケンシャル型)を用いて、得られた微粒子粉体について、バリウム(Ba)とチタン(Ti)の濃度(mol濃度)を測定した。

[0078] (実施例1~6、比較例1~4)

実施例1~6として、図1に示すように、対向して配設された接近・離反可能な処理用面をもつ、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面1, 2の間にできる薄膜流体中で、均一に拡散・攪拌・混合する反応装置を用いて、化合物溶液とバリウム-チタン混合溶液とを混合し、薄膜流体中で析出反応を行う。

[0079] 中央から第1流体の化合物溶液として、シュウ酸水溶液を供給圧力/背圧力=0.50MPa/0.02Mpa、回転数1000~3000rpmで送液しながら、塩化バリウム2水和物を硝酸水溶液に溶解した後、四塩化チタン水溶液と混合して作製した塩化バリウム2水和物四塩化チタン混合溶液を第2流体のバリウム-チタン混合溶液として5mL/minで処理用面1, 2間に導入した。第1流体と第2流体は薄膜流体中で混合され、シュウ酸バリウムチタニル微粒子を析出させて、シュウ酸バリウムチタニル微粒子分散液として処理用面より吐出させた。

吐出されたシュウ酸バリウムチタニル微粒子分散液中より不純物を除去するために、シュウ酸バリウムチタニル微粒子を緩く凝集させ、口径1 μ mの濾布にて濾集し、純水にて洗浄した。最終的に得られたシュウ酸バリウムチタニル微粒子のペーストを50 $^\circ$ C、-0.1MPaGにて真空乾燥した。得られたシュウ酸バリウムチタニル微粒子粉末のXRD測定並びにICP測定を行った。

比較例1~2と3~4については、塩化バリウム2水和物を溶解するための溶媒を純水に変更して上記実験を行った。処理条件と、ICP測定結果に

よるシュウ酸バリウムチタニルにおけるバリウムとチタンとの比率を表1に示す。なお、これらの実施例及び比較例のTEM観察による一次粒子径は、約100~500nmであった。

表1に示した第1流体と第2流体の送液温度は、第1流体と第2流体のそれぞれの温度を処理装置に導入される直前（言い換えれば、それぞれの流体が処理用面1，2間に導入される直前）にて測定した。

また、実施例1において作製されたシュウ酸バリウムチタニル微粒子のTEM写真を図4に、実施例1，5，6において作製されたシュウ酸バリウムチタニル微粒子のXRD測定結果を図5に示す。

表1より、バリウム-チタン混合溶液と化合物溶液とを混合して析出させたバリウムチタニル塩微粒子を含む反応液中に硝酸を含む事によって、得られたシュウ酸バリウムチタニルにおけるバリウムとチタンとの比率が略1となることがわかった。また、表1、TEM写真及びXRD測定結果より、本実施例において得られたシュウ酸バリウムチタニルが結晶性の微粒子である事を確認した。

[0080] [表1]

	第1流体			第2流体			回転数 [rpm]	Ba/Ti (mol比)	
	種	送液温度	送液量	種	塩化バリウム 2水和物を 溶解するための 溶媒	送液温度			
		[°C]	[ml/min.]		[°C]				
実施例	1	5wt% シュウ酸 水溶液	20	100	6.5wt% 塩化バリウム2水和物/ 5.0wt% 四塩化チタン混合溶液	0.1N 硝酸水溶液	25	3000	0.99
	2		20	100			25	1000	1.06
	3		80	100			25	1000	0.93
比較例	1		20	100		純水	25	3000	2.78
	2		80	100			25	1000	3.67
実施例	4	20wt% シュウ酸 水溶液	80	100	13.3wt% 塩化バリウム2水和物/ 8.6wt% 四塩化チタン混合溶液	0.2N 硝酸水溶液	25	1700	0.92
	5		80	200			80	1700	1.01
	6		80	300			50	1700	0.98
比較例	3		80	200		純水	80	1700	0.82
	4		80	300			50	1700	0.80

符号の説明

[0081]	1	第1処理用面
	2	第2処理用面
	1 0	第1処理用部
	1 1	第1ホルダ
	2 0	第2処理用部
	2 1	第2ホルダ
	d 1	第1導入部
	d 2	第2導入部
	d 2 0	開口部

請求の範囲

[請求項1]

被処理流動体として少なくとも2種類の流体を用いるものであり、そのうちで少なくとも1種類の流体は、バリウム化合物及びチタン化合物が溶媒に溶解されたバリウム-チタン混合溶液であり、上記以外の流体で少なくとも1種類の流体は、上記バリウム-チタン混合溶液に含まれるバリウムとチタンとをバリウムチタニル塩として析出させるための少なくとも1種類の化合物が溶媒に溶解された化合物溶液であり、

上記の2種以上の被処理流動体を混合し、バリウムチタニル塩を析出させるバリウムチタニル塩の製造方法において、

少なくとも1種類の酸性物質が、上記バリウム-チタン混合溶液と、上記化合物溶液と、上記バリウム-チタン混合溶液とも上記化合物溶液とも異なるさらに他の少なくとも1種類の溶媒との、少なくとも何れか1種に含まれるものであって、

上記2種または3種以上の被処理流動体を、対向して配設された、接近・離反可能な、少なくとも一方が他方に対して相対的に回転する少なくとも2つの処理用面の間に行われる薄膜流体中で混合し、バリウムチタニル塩を析出させる事を特徴とするバリウムチタニル塩の製造方法。

[請求項2]

被処理流動体として少なくとも3種類の流体を用いるものであり、そのうちで少なくとも1種類の流体は、バリウム化合物が溶媒に溶解されたバリウム溶液であり、

上記以外の流体で少なくとも1種類の流体は、チタン化合物が溶媒に溶解されたチタン溶液であり、

上記以外の流体で少なくとも1種類の流体は、上記バリウム溶液に含まれるバリウムと上記チタン溶液に含まれるチタンとをバリウムチタニル塩として析出させるための少なくとも1種類の化合物が溶媒に溶解された化合物溶液であり、

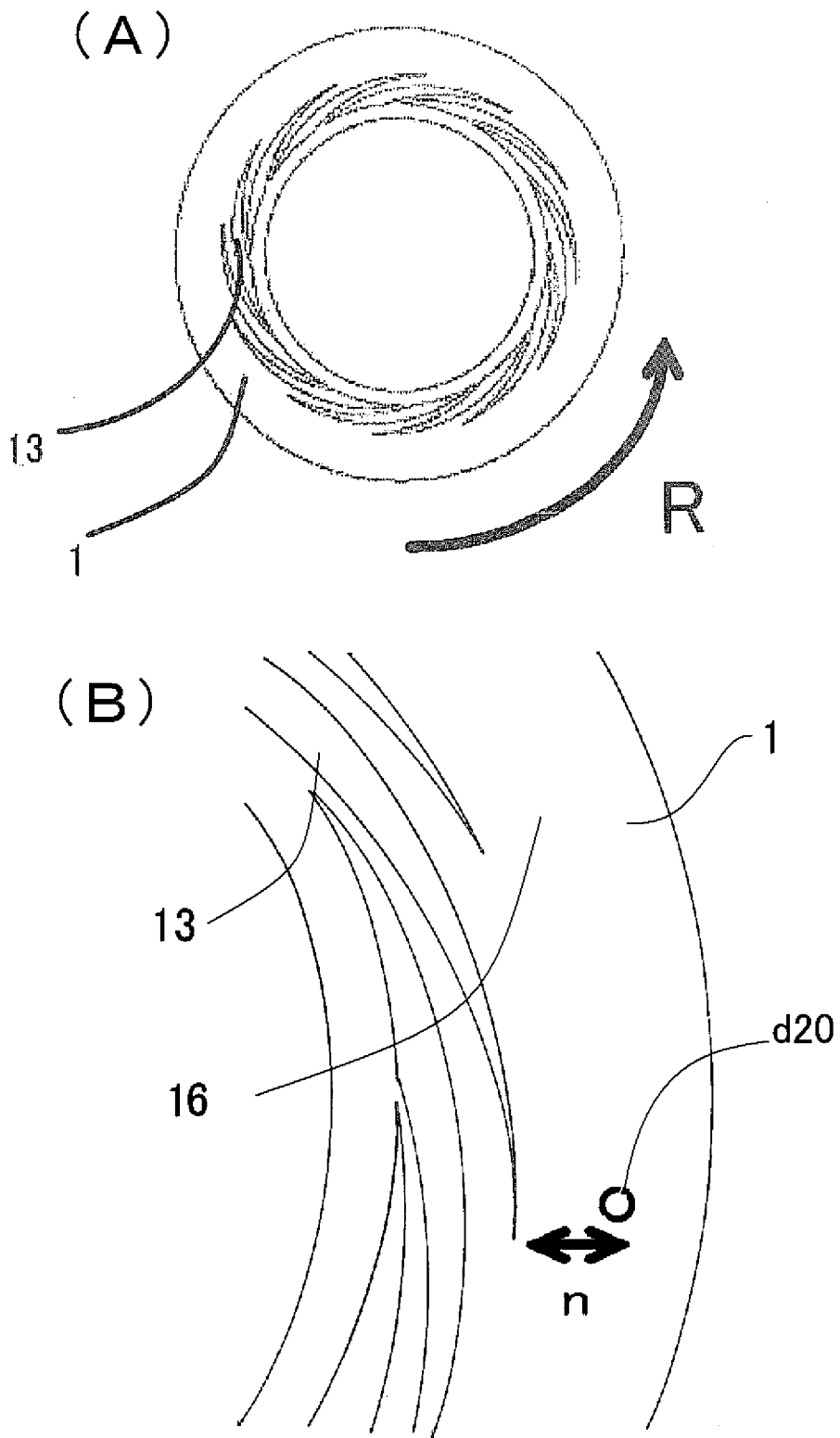
上記の3種以上の被処理流動体を混合し、バリウムチタニル塩を析出させるバリウムチタニル塩の製造方法において、
少なくとも1種類の酸性物質が、上記バリウム溶液と、上記チタン溶液と、上記化合物溶液と、上記バリウム溶液とも上記チタン溶液とも上記化合物溶液とも異なるさらに他の少なくとも1種類の溶媒との、
少なくとも何れか1種に含まれるものであって、
上記3種または4種以上の被処理流動体を、対向して配設された、接近・離反可能な、少なくとも一方が他方に対して相対的に回転する少なくとも2つの処理用面の間にできる薄膜流体中で混合し、バリウムチタニル塩を析出させる事を特徴とするバリウムチタニル塩の製造方法。

[請求項3] 上記バリウムチタニル塩が、結晶性であることを特徴とする請求項1または2に記載のバリウムチタニル塩の製造方法。

[請求項4] 上記化合物が、シュウ酸及び／またはシュウ酸の金属塩であり、得られるバリウムチタニル塩がシュウ酸バリウムチタニルである事を特徴とする請求項1～3の何れかに記載のバリウムチタニル塩の製造方法。

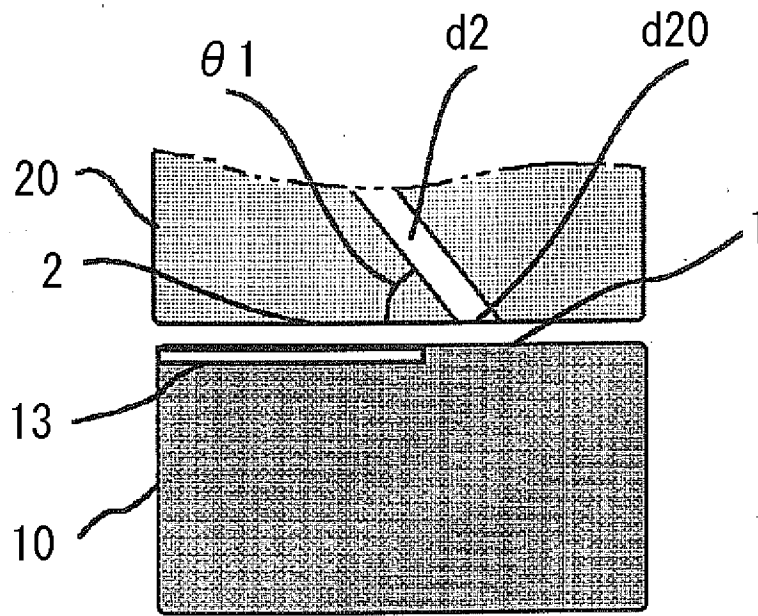
[請求項5] 請求項1～4の何れかに記載のバリウムチタニル塩の製造方法によって製造されたバリウムチタニル塩からチタン酸バリウムを製造することを特徴とするチタン酸バリウムの製造方法。

[図2]

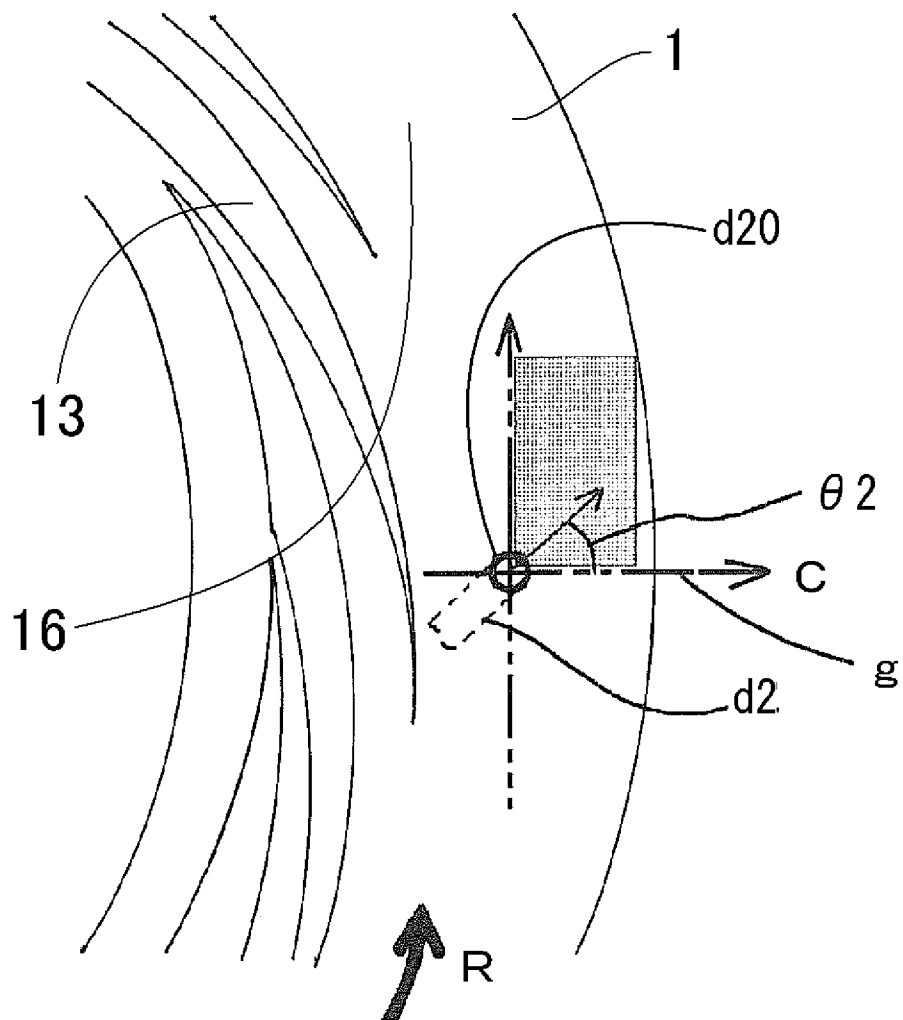


[図3]

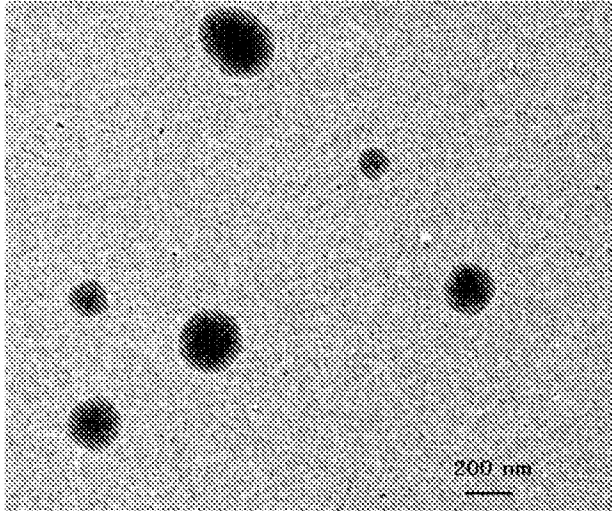
(A)



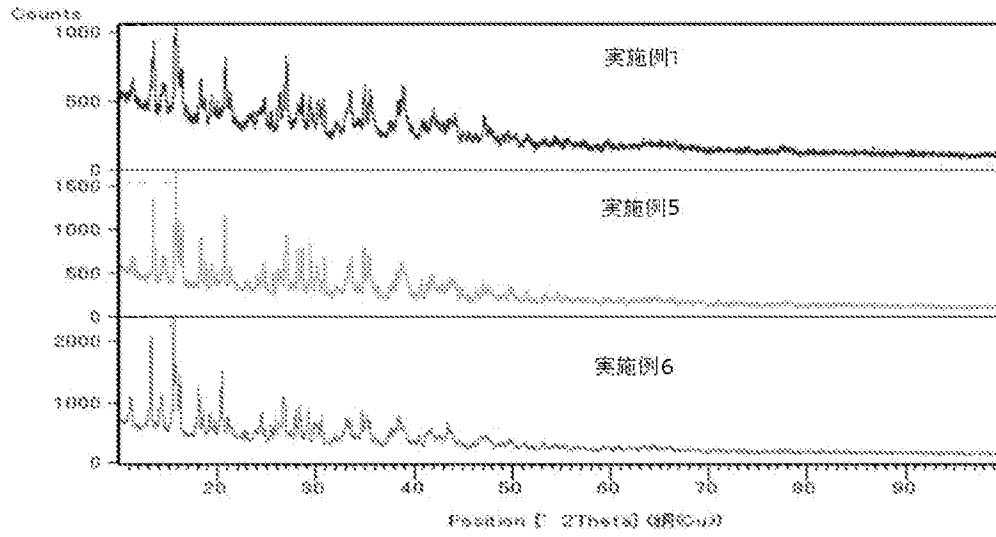
(B)



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/057912

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C01G23/00(2006.01) i, H01B3/12(2006.01) n		
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) C01G23/00, H01B3/12		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2009/008393 A1 (M Technique Co., Ltd.), 15 January 2009 (15.01.2009), claims; drawings & EP 2184109 A1 & US 2010/0155310 A1 & JP 2009-082902 A & CN 101795772 A & KR 10-2010-0022093 A	1-5
Y	JP 2006-321723 A (The Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.), 30 November 2006 (30.11.2006), claims; paragraphs [0036] to [0045] (Family: none)	1-5
A	JP 2009-131831 A (M Technique Co., Ltd.), 18 June 2009 (18.06.2009), entire text; all drawings (Family: none)	1-5
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input 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 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "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) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "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 "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 "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 "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 11 June, 2012 (11.06.12)		Date of mailing of the international search report 03 July, 2012 (03.07.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/057912

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2009/038008 A1 (M Technique Co., Ltd.), 26 March 2009 (26.03.2009), entire text; all drawings & EP 2191890 A1 & US 2010/0215958 A1 & CN 101801520 A	1-5
A	WO 2009/008392 A1 (M Technique Co., Ltd.), 15 January 2009 (15.01.2009), entire text; all drawings & EP 2179966 A1 & US 2011/0015054 A1 & JP 4363499 B & CN 101784484 A & KR 10-2010-0034032 A	1-5
A	JP 2006-321722 A (The Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.), 30 November 2006 (30.11.2006), entire text (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C01G23/00(2006.01)i, H01B3/12(2006.01)n		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C01G23/00, H01B3/12		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2012年 日本国実用新案登録公報 1996-2012年 日本国登録実用新案公報 1994-2012年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2009/008393 A1 (エム・テック株式会社) 2009.01.15 請求の範囲、図面 & EP 2184109 A1 & US 2010/0155310 A1 & JP 2009-082902 A & CN 101795772 A & KR 10-2010-0022093 A	1-5
Y	JP 2006-321723 A (日本化学工業株式会社) 2006.11.30 特許請求の範囲、【0036】～【0045】 (ファミリーなし)	1-5
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 11.06.2012	国際調査報告の発送日 03.07.2012	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 壺内 信吾 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4G 3773

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2009-131831 A (エム・テック株式会社) 2009.06.18 全文、全図 (ファミリーなし)	1-5
A	WO 2009/038008 A1 (エム・テック株式会社) 2009.03.26 全文、全図 & EP 2191890 A1 & US 2010/0215958 A1 & CN 101801520 A	1-5
A	WO 2009/008392 A1 (エム・テック株式会社) 2009.01.15 全文、全図 & EP 2179966 A1 & US 2011/0015054 A1 & JP 4363499 B & CN 101784484 A & KR 10-2010-0034032 A	1-5
A	JP 2006-321722 A (日本化学工業株式会社) 2006.11.30 全文 (ファミリーなし)	1-5