

(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
2023年7月6日(06.07.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/127610 A1

(51) 国際特許分類:

C01B 25/37 (2006.01) *B01J 20/30* (2006.01)
A61L 9/014 (2006.01) *D06M 11/71* (2006.01)
B01J 20/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/046975

(22) 国際出願日: 2022年12月20日(20.12.2022)

(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 2021-213469 2021年12月27日(27.12.2021) JP

(71) 出願人: 東亜合成株式会社 (**TOAGOSEI CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1058419 東京都港区西新橋1丁目14番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 飯沼 知久 (**IINUMA, Tomohisa**); 〒4550026 愛知県名古屋市港区昭和町8番地 東亜合成株式会社内 Aichi (JP). 若山 敏之 (**WAKAYAMA, Toshiyuki**); 〒4550026 愛知県名古屋市港区昭和町8番地 東亜合成株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人太陽国際特許事務所 (**TAIYO, NAKAJIMA & KATO**); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 Tokyo (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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,

CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING ZIRCONIUM PHOSPHATE PARTICLES, ZIRCONIUM PHOSPHATE PARTICLES, DEODORIZER, DEODORIZER FOR FIBERS, DEODORIZER FOR BLENDING INTO FIBERS, COMPOSITION FOR DEODORIZING PROCESSING, DEODORIZED RESIN COMPOSITION, AND DEODORIZED FIBERS

(54) 発明の名称: リン酸ジルコニウム粒子の製造方法、リン酸ジルコニウム粒子、消臭剤、繊維用消臭剤、繊維練り込み用消臭剤、消臭加工用組成物、消臭樹脂組成物、及び消臭繊維

(57) **Abstract:** The present disclosure addresses the problem of providing a method for producing zirconium phosphate particles, the method including obtaining zirconium phosphate particles that adsorb malodorous gas through a short process. The present disclosure relates to a method for producing zirconium phosphate particles, the method including: a first step for mixing a zirconium compound, a phosphorus compound, a basic compound, and a solvent to obtain a solution containing zirconium phosphate; and a second step for heating and ripening the solution containing zirconium phosphate, the acid concentration of the solution containing zirconium phosphate after the second step being 0.5-1.55 mol/kg inclusive.

(57) 要約: 本開示の課題は、臭気ガスを吸着するリン酸ジルコニウム粒子を短工程で得られるリン酸ジルコニウム粒子の製造方法を提供することである。本開示は、ジルコニウム化合物、リン化合物、塩基性化合物、及び溶媒を混合してリン酸ジルコニウムを含む溶液を得る第1工程と、前記リン酸ジルコニウムを含む溶液を加熱熟成する第2工程と、を含み、前記第2工程後の前記リン酸ジルコニウムを含む溶液の酸濃度を0.5 mol/kg以上1.55 mol/kg以下とする、リン酸ジルコニウム粒子の製造方法に関する。



WO 2023/127610 A1

明 細 書

発明の名称：

リン酸ジルコニウム粒子の製造方法、リン酸ジルコニウム粒子、消臭剤、繊維用消臭剤、繊維練り込み用消臭剤、消臭加工用組成物、消臭樹脂組成物、及び消臭繊維

技術分野

[0001] 本開示は、リン酸ジルコニウム粒子の製造方法、リン酸ジルコニウム粒子、消臭剤、繊維用消臭剤、繊維練り込み用消臭剤、消臭加工用組成物、消臭樹脂組成物、及び消臭繊維に関する。

背景技術

[0002] 近年、より快適な住環境が求められており、臭気を有する気体（以下、臭気ガスとも称する）を吸着する化合物等の需要が高まっている。臭気ガスを吸着する化合物としては、例えば、リン酸ジルコニウムが挙げられる。

[0003] ここで、特許文献1には、「アンモニアガスを吸着する吸着用フィルターであって、前記吸着用フィルターは、フィブリル化した繊維1重量部に対し、 α 型リン酸ジルコニウムを0.5ないし4重量部担持し、かつプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）分解率が4%未満であることを特徴とするアンモニアガス吸着用フィルター。」が提案されている。

特許文献2には、「粒子径として、メジアン径が0.2~0.7 μ m、且つ最大粒子径が5.0 μ m以下で、D10径が0.1 μ m以上である、 α リン酸ジルコニウム及び/又は α リン酸チタンを含む繊維用消臭剤。」が提案されている。

特許文献3には、「(i)ジルコニウム化合物とカルボキシル基を2個以上有するカルボン酸又はその塩とを含む液にリン酸化合物を加えた混合物であって、(ii)ジルコニウム化合物（Zrとして）、カルボン酸化合物（ C_2O_4 として）及びリン酸化合物（ PO_4 として）の割合が第1図に示す重量

比三角成分図において、A (2, 95, 3)、B (35, 55, 10)、C (33, 10, 57) 及びD (2, 3, 95) の各点を結ぶ直線で囲まれた領域内にある混合液を、(iii) pH10以下で反応させることを特徴とする一般式 $Zr(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$ [但し $n=0\sim 8$] で示される結晶質リン酸ジルコニウムの製造方法。」が提案されている。

[0004] 特許文献4には、「 α -リン酸ジルコニウム粒子をpH9以上の塩基性液体に接触させた後、さらに、pH6以下の酸性液体に接触させることによって得られるリン酸ジルコニウム粒子。」が提案されている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特許第3896327号公報
特許文献2：特開2018-178313号公報
特許文献3：特公平04-000927号公報
特許文献4：国際公開第2021/182299号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献1に記載のリン酸ジルコニウムは、例えば、リン酸ジルコニウムを繊維に担持して消臭繊維とする場合、多量のリン酸ジルコニウムを繊維に担持する必要がある。

また、特許文献2及び特許文献3にはリン酸ジルコニウムの臭気ガスの吸着速度を向上させる方法について記載も示唆もない。

そこで、本開示の課題は、消臭性能に優れるリン酸ジルコニウム粒子の製造方法を提供することである。

特許文献4に記載のリン酸ジルコニウム粒子は臭気ガスの吸着速度が速いが、当該リン酸ジルコニウム粒子を得るためには原料である α -リン酸ジルコニウム粒子の製造と、塩基性液体に接触と、酸性液体に接触と、その他精製処理と、を行う必要があり、製造工程が多く、製造工程の短工程化が要求

されている。

特許文献4に記載のリン酸ジルコニウム粒子の原料として用いられる α -リン酸ジルコニウム粒子は、一般的に、原料の混合及び熟成を行って得られる沈殿物をろ別、水洗、及び乾燥することで得られる。また、特許文献4に記載のリン酸ジルコニウム粒子の製造は、原料の α -リン酸ジルコニウム粒子を所定の条件下で、塩基性液体及び酸性液体に接触させた後、ろ別、水洗、乾燥、及び粉碎を行う必要がある。原料として用いられる α -リン酸ジルコニウム粒子の製造と、特許文献4に記載のリン酸ジルコニウム粒子の製造と、でそれぞれ「ろ別、水洗、及び乾燥」を重複して行う必要があり、製造工程の効率性に欠けていた。

このように特許文献4に記載のリン酸ジルコニウム粒子を得るためには、多くの工程を有し、製造時間が長くなるといった課題、及び多くのエネルギーを消費するといった課題を有していた。

そこで、本開示の課題は、臭気ガスを吸着するリン酸ジルコニウム粒子を短工程で得られるリン酸ジルコニウム粒子の製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 上記課題は、以下の手段により解決される。即ち

<1> ジルコニウム化合物、リン化合物、塩基性化合物、及び溶媒を混合してリン酸ジルコニウムを含む溶液を得る第1工程と、

前記リン酸ジルコニウムを含む溶液を加熱熟成する第2工程と、を含み、

前記第2工程後の前記リン酸ジルコニウムを含む溶液の酸濃度を0.5 mol/kg以上1.55 mol/kg以下とする、リン酸ジルコニウム粒子の製造方法。

<2> 前記塩基性化合物が、アルカリ金属、及びアルカリ土類金属からなる群から選択される少なくとも1種を含有する前記<1>に記載のリン酸ジルコニウム粒子の製造方法。

<3> 下記式(1)で表されるアンモニアガス低減率(X;単位%)が5

0%以上であり、粒径5 μm以上の粒子の割合が20%以下である、リン酸ジルコニウム粒子。

$$X = \{ (A_0 - A_1) / A_0 \} \times 100 \quad (1)$$

A₀ : リン酸ジルコニウム粒子を入れない試験袋のアンモニアガス濃度

A₁ : リン酸ジルコニウム粒子を入れた試験袋のアンモニアガス濃度を意味する。

<4> 一次粒子径が0.1 μm以上10 μm以下である、前記<3>に記載のリン酸ジルコニウム粒子。

<5> 前記<3>又は<4>に記載のリン酸ジルコニウム粒子を含む消臭剤。

<6> 前記<3>又は<4>に記載のリン酸ジルコニウム粒子を含む繊維用消臭剤。

<7> 前記<3>又は<4>に記載のリン酸ジルコニウム粒子を含む繊維練り込み用消臭剤。

<8> 前記<3>又は<4>に記載のリン酸ジルコニウム粒子を含む消臭加工用組成物。

<9> 前記<3>又は<4>に記載のリン酸ジルコニウム粒子を含む消臭樹脂組成物。

<10> 前記<3>又は<4>に記載のリン酸ジルコニウム粒子を含む消臭繊維。

<11> ポリエステル、ポリウレタン、ナイロン、レーヨン、綿、アクリル、アラミド、ビニロン、ポリエチレン、及びポリプロピレンからなる群より選択される少なくとも1種の繊維を含む、前記<10>に記載の消臭繊維。

発明の効果

[0008] 本開示によれば、消臭性能に優れるリン酸ジルコニウム粒子の製造方法が提供される。

また、本開示によれば、臭気ガスを吸着するリン酸ジルコニウム粒子を短

工程で得られるリン酸ジルコニウム粒子の製造方法が提供される。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本開示の一例である実施形態について説明する。以下に記載する構成要件の説明は、本開示に係る代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本開示はそのような実施態様に限定されるものではない。

本明細書中に段階的に記載されている数値範囲において、一つの数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本明細書中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

[0010] 各成分は該当する物質を複数種含んでいてもよい。

組成物中の各成分の量について言及する場合、組成物中に各成分に該当する物質が複数種存在する場合には、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数種の物質の合計量を意味する。

本開示において、「工程」との用語には、独立した工程だけでなく、他の工程と明確に区別できない場合であっても工程の所期の目的が達成されれば、本用語に含まれる。

[0011] <リン酸ジルコニウム粒子の製造方法>

本開示に係るリン酸ジルコニウム粒子の製造方法は、ジルコニウム化合物、リン化合物、塩基性化合物、及び溶媒を混合してリン酸ジルコニウムを含む溶液を得る第1工程と、リン酸ジルコニウムを含む溶液を加熱熟成する第2工程と、を含む。

そして、本開示に係るリン酸ジルコニウム粒子の製造方法は、第2工程後のリン酸ジルコニウムを含む溶液の酸濃度（以下、単に「酸濃度」とも称する）を 0.5 mol/kg 以上 1.55 mol/kg 以下とする。

[0012] 本開示に係るリン酸ジルコニウム粒子の製造方法は、上記構成により臭気ガスを吸着するリン酸ジルコニウム粒子を短工程で得られる。その理由は、次の通り推測される。

[0013] 第1工程において、ジルコニウム化合物とリン化合物と、の混合時に非晶質リン酸ジルコニウムゲルが生成し、第2工程の加熱熟成で非晶質リン酸ジルコニウムゲルの結晶化が進行して、層状構造粒子となる。添加された塩基性化合物は、リン酸ジルコニウムの層間に取り込まれることなくゲル及び結晶を溶解させ、結晶欠陥を形成させる。層間に吸着する臭気ガスとの接触は、形成された結晶欠陥部からも可能となることから、結晶欠陥を含まない場合と比較して臭気ガスとの接触領域が増えるため、吸着速度が向上したと推定する。

そして、酸濃度を0.5 mol/kg以上とすることで、リン酸ジルコニウム粒子の単離収率を向上することができる。また、酸濃度を1.55 mol/kg以下とすることで、リン酸ジルコニウム粒子の結晶欠陥が形成されやすくなり、臭気ガスの吸着速度に優れるリン酸ジルコニウム粒子が得られやすくなる。

[0014] そのため、本開示に係るリン酸ジルコニウム粒子の製造方法は、上記構成により臭気ガスを吸着するリン酸ジルコニウム粒子を短工程で得られると推測される。

以下、本開示に係るリン酸ジルコニウム粒子の製造方法の各工程の詳細について、以下に説明する。

[0015] (第1工程)

第1工程は、ジルコニウム化合物、リン化合物、塩基性化合物、及び溶媒を混合してリン酸ジルコニウムを含む溶液を得る工程である。

[0016] ージルコニウム化合物ー

ジルコニウム化合物とはジルコニウムを含有する化合物である。

ジルコニウム化合物としては、反応性及び入手容易性の観点から、ジルコニウムを含有する塩であることが好ましい。

ジルコニウムを含有する塩としては、硝酸ジルコニウム、酢酸ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、炭酸ジルコニウム、塩基性硫酸ジルコニウム、オキシ硫酸ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウムなどが挙げられる。

反応性及び入手容易性の観点から、ジルコニウムを含有する塩としては、硝酸ジルコニウム、酢酸ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、炭酸ジルコニウム、塩基性硫酸ジルコニウム、オキシ硫酸ジルコニウム、及びオキシ塩化ジルコニウムからなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましく、より好ましくはオキシ塩化ジルコニウムである。

[0017] −リン化合物−

リン化合物とはリンを含有する化合物である。

リン化合物としては、反応性及び入手容易性の観点から、リン酸、及びリン酸塩からなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。

リン酸塩としては、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸アンモニウム等が挙げられる。

リン化合物としては、反応性及び入手容易性の観点から、リン酸であることがより好ましい。

[0018] −塩基性化合物−

塩基性化合物とは、水に溶解すると、水溶液中に水酸化物イオン (OH^-) が発生する化合物である。

塩基性化合物としては、特に限定されず、アンモニア、アミン、第4アンモニウムの水酸化物、アルカリ金属の水酸化物、アルカリ土類金属の水酸化物などが挙げられる。

ここで、本明細書において、アルカリ金属は、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、フランシウムを指す。

また、本明細書において、アルカリ土類金属は、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ラジウムを指す。

[0019] アミンとしては、第1級アミン、第2級アミン、及び第3級アミンが挙げられる。

第1級アミンとしては、例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、*n*-ブチルアミンなどが挙げられる。

第2級アミンとしては、例えば、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-

n-プロピルアミン、ジイソプロピルアミンなどが挙げられる。

第3級アミンとしては、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリー-n-プロピルアミン、トリー-n-ブチルアミンなどが挙げられる。

第4アンモニウムの水酸化物としては、水酸化テトラメチルアンモニウムなどが挙げられる。

[0020] アルカリ金属の水酸化物としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム、及び水酸化フランシウムが挙げられる。

アルカリ土類金属の水酸化物としては、水酸化ベリリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウム、水酸化ラジウムが挙げられる。

[0021] 塩基性化合物としては、反応性及び入手容易性の観点から、アルカリ金属、及びアルカリ土類金属からなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましく、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、及び水酸化カルシウムからなる群から選択される少なくとも1種であることがより好ましく、水酸化ナトリウムであることが更に好ましい。

[0022] -溶媒-

溶媒としては特に限定されず、水、及び有機溶媒が挙げられ、これらを単独又は組み合わせて用いることができる。

水としては、例えば、蒸留水、イオン交換水、限外濾過水、純水が挙げられる。

有機溶媒としては、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル系溶媒；メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン等のケトン系溶媒；ヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶媒；メタノール、エタノール等のアルコール系溶媒が挙げられる。

取り扱い容易性及び反応性の観点から、溶媒としては、水が好ましい。

[0023] -シュウ酸化合物-

第1工程は、ジルコニウム化合物、リン化合物、塩基性化合物、及び溶媒

と共に、シュウ酸化合物を混合することが好ましい。

シュウ酸化合物を添加することで、ジルコニウム化合物及びリン酸化合物の反応が促進しやすくなる。

[0024] シュウ酸化合物としては、シュウ酸無水物、シュウ酸水和物、シュウ酸塩等が挙げられる。

シュウ酸水和物としては、シュウ酸二水和物を挙げるができる。

シュウ酸塩としては、シュウ酸のアルカリ金属塩、シュウ酸のアルカリ土類金属塩、シュウ酸アンモニウム等が挙げられる。

反応性向上の観点から、シュウ酸化合物としては、シュウ酸水和物が好ましい。

[0025] ー酸性化合物ー

第1工程は、ジルコニウム化合物、リン化合物、塩基性化合物、及び溶媒と共に、酸性化合物を混合することが好ましい。

酸性化合物とは、水に溶解すると、水溶液中に水素イオン (H^+) が発生する化合物である。

[0026] 反応性向上の観点から、酸性化合物としては、無機酸であることが好ましい。

無機酸とは、炭素原子を含まない酸である。

無機酸としては、塩酸、硫酸、硝酸、ヨウ化水素酸、臭化水素酸、塩素酸、臭素酸、ヨウ素酸、過塩素酸、過臭素酸、テトラフルオロホウ酸、ヘキサフルオロリン酸などが挙げられる。

反応性及び入手容易性の観点から、無機酸としては、酸解離指数 (pK_a) が0以下の塩酸、硫酸、及び硝酸からなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましく、塩酸であることが更に好ましい。

[0027] ー添加順番ー

第1工程における、ジルコニウム化合物、リン化合物、塩基性化合物及び溶媒の添加順番は特に限定されないが、リン酸ジルコニウム粒子の粒径制御の観点からは、攪拌下で塩基性化合物を最後に添加することが好ましい。

例えば、第1工程においてジルコニウム化合物、リン化合物、塩基性化合物及び溶媒を混合する場合、溶媒を添加し、攪拌下でリン化合物、ジルコニウム化合物を添加した後に塩基性化合物を添加することが好ましい。

また、例えば、第1工程においてジルコニウム化合物、リン化合物、塩基性化合物、溶媒、シュウ酸化合物、及び酸性化合物を混合する場合、溶媒を添加し、攪拌下でリン化合物、ジルコニウム化合物、シュウ酸化合物、及び酸性化合物を添加した後に塩基性化合物を添加することが好ましい。

より具体的には、例えば、第1工程においてジルコニウム化合物、リン化合物、塩基性化合物、溶媒、シュウ酸化合物、及び酸性化合物を混合する場合、溶媒を添加し、攪拌下で、シュウ酸化合物、酸性化合物、リン化合物、ジルコニウム化合物、及び塩基性化合物をこの順で添加することがより好ましい。

[0028] 第1工程において、ジルコニウム化合物の添加順番を上記の通りとすることで、後述する第2工程において、リン酸ジルコニウムを含む溶液の増粘が抑制されやすい。そのため、第2工程においてリン酸ジルコニウムを含む溶液の攪拌状態に優れ、後述する塩基性化合物添加前の反応液中の固形分濃度（以下、単に「固形分濃度」とも称する）を高めることが可能である。そのため、単位仕込み量（例えば仕込んだ反応液の単位容積又は単位重量）当たりのリン酸ジルコニウム粒子の取得量（以下、取得率とも称する。）を多くすることができ、生産性を向上することができる。

[0029] 第1工程において、塩基性化合物以外の原料（本段落において、ジルコニウム化合物、リン化合物、溶媒、シュウ酸化合物、及び酸性化合物を指す。）を添加した後から、塩基性化合物を添加する前までの時間（以下、「塩基性化合物添加までの間隔」とも称する。）は、得られるリン酸ジルコニウム粒子の粒径に影響することがある。

塩基性化合物以外の材料を添加した時点において非晶質リン酸ジルコニウムを含むゲルが生じる。塩基性化合物添加までの間隔が長いと、非晶質リン酸ジルコニウムを含むゲルは攪拌されることで剪断が進行し、ゲルの粒径が

小さくなる。ゲルの粒径が小さくなると、得られるリン酸ジルコニウム粒子の粒径も小さくなる。つまり、塩基性化合物添加までの間隔が長くなると、得られるリン酸ジルコニウム粒子の粒径が小さくなりやすい。

[0030] ここで、例えば、一次粒子のメジアン径が0.1 μm 以上10 μm 以下であるリン酸ジルコニウム粒子を得る観点からは、塩基性化合物添加までの間隔は、0分以上150分以下であることが好ましく1分以上130分以下であることが好ましく、2分以上125分以下であることが更に好ましい。

[0031] 第1工程において、溶媒、及び塩基性化合物以外の原料（本段落において、ジルコニウム化合物、リン化合物、シュウ酸化合物、及び酸性化合物を指す。）の添加順番は特に限定されず、いかなる順番で添加を行っても臭気ガスの吸着速度に優れるリン酸ジルコニウム粒子を得ることが可能である。

リン酸ジルコニウム粒子の取得率を高める観点において固形分濃度を高くする場合、溶媒、及び塩基性化合物以外の原料の添加順番中、ジルコニウム化合物の添加順番を最後とすることが好ましい。

溶媒、及び塩基性化合物以外の原料の添加順番中、リン化合物を最後に添加した場合、固形分濃度が高いと増粘時の反応液（すなわち、少なくとも、ジルコニウム化合物、リン化合物、塩基性化合物、及び溶媒を含む溶液。以下同様とする。）の攪拌が不十分となり、反応液の温度が不均一となりやすくなる。そうすると反応液の一部が局所的に加熱され、反応液中の溶媒が突沸することがある。溶媒が突沸すると、反応液の飛び散りが発生し、それに伴い反応液中の固形分などが反応容器の蓋などに付着してしまうことがあり、取得率の低下を引き起こすことがある。そのため、固形分濃度を高くすることが困難となる。

塩基性化合物以外の原料の添加順番中、ジルコニウム化合物の添加順番を最後とすることで、固形分濃度を高くしても反応液の攪拌状態が良好となりやすく、反応液の温度の均一性が高まりやすくなる。そのため、反応液の局所的な加熱が抑制され、反応液中の溶媒が突沸しにくくなり、固形分濃度を高くすることが可能となり、取得率を高めることができる。

[0032] ー添加方法ー

第1工程における、ジルコニウム化合物、リン化合物、塩基性化合物及び溶媒の添加方法は特に限定されない。

反応液の均一性を高めることで、得られるリン酸ジルコニウム粒子の粒径制御の観点から、ジルコニウム化合物、リン化合物、及び塩基性化合物は、ジルコニウム化合物を含有する溶液、リン化合物を含有する溶液、及び塩基性化合物を含有する溶液として添加することが好ましい。

また、第1工程において酸性化合物を添加する場合、入手容易性の観点から、酸性化合物は酸性化合物を含有する溶液として添加することが好ましい。

[0033] ー添加量ー

オキシ塩化ジルコニウム8水和物換算のジルコニウム化合物の添加量は、原料全体の質量（本段落において、ジルコニウム化合物（オキシ塩化ジルコニウム8水和物換算）、リン化合物、塩基性化合物、シュウ酸化合物（シュウ酸2水和物換算）、及び酸性化合物の質量の合計をいう。）に対して、20質量%以上45質量%以下であることが好ましく、23質量%以上42質量%以下であることがより好ましく、26質量%以上39質量%以下であることが更に好ましい。

ここで「オキシ塩化ジルコニウム8水和物換算」とは、ジルコニウム化合物がオキシ塩化ジルコニウム8水和物であると仮定することを意味する。

「シュウ酸2水和物換算」とは、シュウ酸化合物がシュウ酸2水和物であると仮定することを意味する。

[0034] 反応性の向上の観点から、ジルコニウム化合物の添加量に対する、リン化合物の添加量の比（リン化合物の添加量／ジルコニウム化合物の添加量）は、モル基準で、1.9を超え3.0以下であることが好ましく、1.95以上2.9以下であることがより好ましく、2.0以上2.6以下であることが更に好ましい。

[0035] 塩基性化合物の添加量は、第2工程後のリン酸ジルコニウムを含む溶液の

酸濃度が 0.5 mol/kg 以上 1.55 mol/kg 以下となる量とすることが好ましく、 0.6 mol/kg 以上 1.5 mol/kg 以下となる量とすることがより好ましく、 0.9 mol/kg 以上 1.3 mol/kg 以下となる量とすることが特に好ましい。

塩基性化合物の添加量を、酸濃度が 0.5 mol/kg 以上となる量とすることで、リン酸ジルコニウム粒子の単離収率の著しい低下を抑制することができる。また、この酸濃度に対応するpHは α -リン酸ジルコニウムの等電点以下となるため、凝集物が少ないリン酸ジルコニウム粒子が得られやすい。リン酸ジルコニウム粒子の粒径が大きくなりすぎず、例えば、繊維用消臭剤として適用する場合、リン酸ジルコニウム粒子を含むことによって発生する繊維の糸切れが抑制されやすくなる。更に、得られるリン酸ジルコニウム粒子の結晶構造が過度に乱れにくくなる。

塩基性化合物の添加量を、酸濃度が 1.55 mol/kg 以下となる量とすることで、臭気ガスの吸着速度に優れるリン酸ジルコニウム粒子が得られやすくなる。

酸濃度の測定手順は、後述の実施例にて記載する。

[0036] 溶媒の添加量は特に制限されず、反応液が攪拌可能な状態となる添加量であればよいが、第1工程に於いて、塩基性化合物を添加する前の反応液中の固形分濃度は3質量%以上が好ましく、経済性など効率を考慮すると、5質量%以上12質量%以下がより好ましい。

[0037] 反応性の向上の観点から、オキシ塩化ジルコニウム8水和物換算のジルコニウム化合物の添加量に対する、シュウ酸2水和物換算シュウ酸化合物の添加量の比（シュウ酸化合物の添加量/ジルコニウム化合物の添加量）は、モル基準で、0.1以上10.0以下であることが好ましく、0.5以上6.0以下であることがより好ましく、1.0以上3.5以下であることが更に好ましい。

[0038] 反応性の向上の観点から、オキシ塩化ジルコニウム8水和物換算のジルコニウム化合物の添加量に対する酸性化合物の添加量の比（酸性化合物の添加

量／ジルコニウム化合物の添加量)は、モル基準で、0.1以上20.0以下であることが好ましく、0.5以上10.0以下であることがより好ましく、1.0以上5.0以下であることが更に好ましい。

[0039] ー混合条件などー

ジルコニウム化合物、リン化合物、塩基性化合物、及び溶媒の混合には公知の攪拌装置及びバッフルを備えた反応装置を用いることができる。

[0040] 第1工程における反応液の温度は、特に限定されないが、反応液の温度は、例えば、10℃以上80℃以下とすることが好ましく、15℃以上75℃以下とすることがより好ましく、20℃以上70℃以下とすることが更に好ましい。

ここで、反応液の温度制御は、バッフルに内挿した熱電対を温度調節器に接続して行うことができる。熱電対としては、例えばKシース型が使用可能であり、温度調節器としては例えば、アズワン製デジタルマルチ温調器(TXN-700B)が使用可能である。

[0041] 既述の通り、反応装置に原料(本段落において、ジルコニウム化合物、リン化合物、塩基性化合物、溶媒、シュウ酸化合物、及び酸性化合物を指す。)を添加する際、所定の順番で原料を添加することが好ましい。反応液中の原料の均一性を高める観点から、攪拌装置を起動した状態で、原料を添加することが好ましい。

[0042] (第2工程)

第2工程は、リン酸ジルコニウムを含む溶液を加熱熟成する工程である。

加熱熟成とは、第1工程によって得られたリン酸ジルコニウムを含む溶液を25℃以上の温度とした状態で一定時間保持することをいう。

[0043] 結晶性の高いリン酸ジルコニウム粒子を得る観点から、第2工程は、リン酸ジルコニウムを含む溶液を90℃以上とすることが好ましく、95℃以上とすることがより好ましい。水熱条件で行ってもよく、その場合は、製造コストを抑える観点から、リン酸ジルコニウムを含む溶液を130℃以下とすることが好ましい。

[0044] ここで、リン酸ジルコニウムを含む溶液の温度制御は、バッフルに内挿した熱電対を温度調節器に接続して行うことができる。熱電対としては、例えばKシース型が使用可能であり、温度調節器としては例えば、アズワン製デジタルマルチ温調器（TXN-700B）が使用可能である。

[0045] リン酸ジルコニウムを含む溶液の温度条件によるが、第2工程の時間は、1時間以上24時間であることが好ましく、4時間以上18時間以下であることが好ましい。

[0046] 第2工程は、リン酸ジルコニウムを含む溶液を攪拌しながら行うことが好ましい。

攪拌には既述の攪拌装置及びバッフルを備えた反応装置を用いることができる。

[0047] （酸濃度）

本開示に係るリン酸ジルコニウム粒子の製造方法は、第2工程後のリン酸ジルコニウムを含む溶液の酸濃度を 0.5 mol/kg 以上 1.55 mol/kg 以下とする。

単離収率及び臭気ガスの吸着速度の向上の観点から、酸濃度は 0.6 mol/kg 以上 1.5 mol/kg 以下とすることが好ましい。

[0048] ここでいう「酸濃度」とは、第2工程後のリン酸ジルコニウムを含む溶液をろ過したろ液を、例えば 1.0 mol/L 水酸化ナトリウム溶液によって中和滴定することにより求めることができる「滴定酸度」を表し、当該ろ液の単位重量あたりに含まれる滴定酸度（ mol/kg ）として表すことができる。酸濃度の測定手順は、後述の実施例に記載する。

[0049] （洗浄工程）

本開示に係るリン酸ジルコニウム粒子の製造方法は、第1工程及び第2工程以外に、洗浄工程を含んでもよい。

洗浄工程は、例えば、リン酸ジルコニウム粒子を水で洗浄する工程が挙げられる。

リン酸ジルコニウム粒子を水で洗浄する方法としては、例えば、リン酸ジ

ルコニウム粒子に対して水を接触した後、ろ過する方法が挙げられる。このとき、ろ液の電気伝導度が $100\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下になるまでリン酸ジルコニウム粒子を水で洗浄することが好ましい。

ろ液の電気伝導度は、電気伝導度測定装置を用いて測定される値である。

電気伝導度測定装置としては、堀場アドバンスドテクノ製ポータブル型電気伝導率メータ（品番D-220C）が使用可能である。

[0050]（その他の工程）

本開示に係るリン酸ジルコニウム粒子の製造方法は、第1工程、第2工程、及び洗浄工程以外に、その他の工程を含んでもよい。

その他の工程としては、例えば、乾燥工程、及び解砕工程が挙げられる。

[0051] 乾燥工程は、リン酸ジルコニウム粒子を乾燥する工程である。

乾燥工程は、例えば、リン酸ジルコニウム粒子を加熱することでリン酸ジルコニウム粒子を乾燥する工程が挙げられる。

リン酸ジルコニウム粒子の加熱温度は、例えば、 50°C 以上 300°C 以下であることが好ましく、 80°C 以上 200°C 以下であることがより好ましく、 100°C 以上 150°C 以下であることが特に好ましい。非接触式の加熱装置を用いる加熱方法における温度は、雰囲気温度を表す。接触式の加熱装置を用いる加熱方法における温度は、リン酸ジルコニウム粒子に直接接触する物品の温度を表す。

[0052] 解砕工程は、リン酸ジルコニウム粒子を解砕する工程である。

解砕工程は、例えば、リン酸ジルコニウム粒子を、ジェットミル、ボールミル、ハンマーミル、ロッドミル、ロータースピードミル等の装置により解砕する工程が挙げられる。

[0053] <リン酸ジルコニウム粒子>

本開示のリン酸ジルコニウム粒子は、本開示のリン酸ジルコニウム粒子の製造方法により製造されたものであることが好ましい。

また、本開示のリン酸ジルコニウム粒子は、下記式（1）で表されるアンモニアガス低減率（X；単位％）が50％以上であり、粒径 $5\mu\text{m}$ 以上の粒

子の割合が20%以下であることが好ましい。

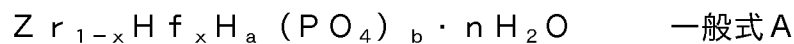
$$X = \{ (A_0 - A_1) / A_0 \} \times 100 \quad (1)$$

A_0 : リン酸ジルコニウム粒子を入れない試験袋のアンモニアガス濃度

A_1 : リン酸ジルコニウム粒子を入れた試験袋のアンモニアガス濃度を意味する。

[0054] (組成)

本開示のリン酸ジルコニウム粒子は、下記一般式Aで表されるリン酸ジルコニウムを含むことが好ましい。



一般式Aにおいて、a及びbは $3b - a = 4$ を満たす正数であり、bは2.0 $b \leq 2.1$であり、xは $0 \leq x \leq 0.2$ の正数であり、nは $0 \leq n \leq 2.0$ の正数である。

[0055] (アンモニアガス低減率)

臭気ガスの吸着速度を向上する観点から、本開示のリン酸ジルコニウム粒子は、リン酸ジルコニウム粒子10mgと1000ppmのアンモニアガスを含む空気3Lとを試験袋へ入れ、常温常圧（すなわち、25℃、101kPa）で10分間放置した後の前記リン酸ジルコニウム粒子を入れた前記試験袋内の、下記式（1）で表されるアンモニアガス低減率（X；単位%）が50%以上である、リン酸ジルコニウム粒子であることが好ましく、55%以上である、リン酸ジルコニウム粒子であることがより好ましい。

$$\text{式(1)} : X = \{ (A_0 - A_1) / A_0 \} \times 100$$

[式（1）において、 A_0 は、リン酸ジルコニウム粒子を入れない試験袋のアンモニアガス濃度を意味し、 A_1 は、リン酸ジルコニウム粒子を入れた試験袋のアンモニアガス濃度を意味する。]

[0056] 本開示におけるアンモニアガス低減率を求めるために用いる試験袋の材質は、特に制限はなく、周知のものが使用できる。試験袋の材質としては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、四フッ化エチレン・六フッ化プロピレン共重合体及びポリエステル等が挙げ

られる。

本開示におけるアンモニアの濃度の検出方法は、周知の方法が適用でき、特に制限はない。例えば気体採取器と検知管とを用いて、アンモニアガスの濃度を測定することができる。具体的には、気体採取器にシリンジ針をセットしたアンモニア検知用の検知管を取り付け、試験袋に差し込み、気体採取器の吸引力によりアンモニアガスを吸引して検知管に吸着させ、検知管の色の変化から濃度の値を読み取ることで測定することができる。

[0057] 臭気ガスの吸着速度をより向上する観点から、本開示のリン酸ジルコニウム粒子の上記式(1)で表されるアンモニアガス低減率は、50%以上であることがより好ましく、55%以上であることが更に好ましい。

[0058] (粒子径)

—平均粒子径—

臭気ガスの吸着速度をより向上する観点から、本開示のリン酸ジルコニウム粒子は、平均粒子径が0.2 μm以上20 μm以下であることが好ましく、0.4 μm以上10 μm以下であることがより好ましく、0.6 μm以上5 μm以下であることが更に好ましい。

[0059] リン酸ジルコニウム粒子の平均粒子径は、レーザー回折式粒度分布測定によって測定される。レーザー回折式粒度分布測定装置としては、例えば、マルバーン社製レーザー回折式粒度分布測定装置「マスターサイザー2000」が使用可能である。

測定は、装置付属循環ユニットに分散媒である水を120 ml入れ、2450 rpmで攪拌循環しながらリン酸ジルコニウム粒子をレーザー透過率が9%以上12%以下の範囲内になるよう添加し、屈折率2.4の条件で測定を行い、体積基準の粒度分布を得る。測定される粒度分布を基にして、小径側から体積基準の篩下積算分布を描く。篩下積算分布のうち、積算50%となる粒径を平均粒子径とする。

[0060] —粒径5 μm以上のリン酸ジルコニウム粒子の割合—

臭気ガスの吸着速度をより向上する観点から、粒径5 μm以上のリン酸ジ

ルコニウム粒子の割合は、0%以上30%以下であることが好ましく、0%以上20%以下であることがより好ましく、0%以上10%以下であることが更に好ましい。また、本開示のリン酸ジルコニウム粒子を繊維に練りこんだ際に、紡糸時の糸切れ発生を抑制する観点から0%以上5%以下でありことが特に好ましい。

[0061] 粒径5 μm 以上のリン酸ジルコニウム粒子の割合は以下の通り算出する。

既述のリン酸ジルコニウム粒子の平均粒径の測定手順と同様にして、篩下積算分布を描く。そして篩下積算分布のうち、粒径5 μm 以上のリン酸ジルコニウム粒子の割合を算出する。

[0062] 一次粒子径

臭気ガスの吸着速度をより向上する観点から、本開示のリン酸ジルコニウム粒子は、一次粒子径が0.1 μm 以上10 μm 以下であることが好ましく、0.2 μm 以上3 μm 以下であることがより好ましく、0.2 μm 以上1.5 μm 以下であることが更に好ましい。

また、本開示のリン酸ジルコニウム粒子を繊維に練りこんだ際に、繊維中に含まれるリン酸ジルコニウム粒子の粒子数がより多くなり、消臭効果がより高まりやすくなる観点から、一次粒子径が0.2 μm 以上1.5 μm 以下であることが好ましい。

[0063] リン酸ジルコニウム粒子の一次粒子径は、リン酸ジルコニウム粒子をレーザー回折式粒度分布測定によって測定して得られる。レーザー回折式粒度分布測定装置としては、例えば、マルバーン社製レーザー回折式粒度分布測定装置「マスターサイザー2000」が使用可能である。測定は、装置付属循環ユニットに分散媒である水を120 ml入れ、2450 rpmで攪拌循環しながら、リン酸ジルコニウム粒子をレーザー透過率が9%以上12%以下の範囲内になるよう添加し、装置に内蔵されている超音波装置（40 kHz, 26 W）で3分間分散処理後、屈折率2.4の条件で行い、体積基準の粒度分布を得る。測定される粒度分布を基にして、小径側から体積基準の篩下積算分布を描く。篩下積算分布のうち、積算50%となる粒径を一次粒子径

とする。

[0064] (用途)

本開示に係るリン酸ジルコニウム粒子は、臭気ガスを吸着するために用いられることが好ましい。

臭気ガスとしては、塩基性ガスであることが好ましい。

塩基性ガスとは、常温常圧下、すなわち25℃、1気圧で、揮発性のある塩基性物質のガスを指す。ここで、塩基性物質とは該物質の水溶液がpH7以上のものである。

塩基性ガスとしては、例えば、アンモニア、トリメチルアミン、ジメチルアミン等のアルキルアミン；ピリジン等の含窒素複素芳香族化合物；ピペリジン等の複素環式アミン類；アニリン等の芳香族アミン；ヒドラジン類；等が挙げられる。

また、本開示に係るリン酸ジルコニウム粒子は、消臭剤の原料として用いられることが好ましい。

[0065] <消臭剤>

本開示に係る消臭剤は、本開示に係るリン酸ジルコニウム粒子を含むものであり、本開示に係るリン酸ジルコニウム粒子を主成分とすることが好ましい。

ここで、主成分とは、消臭剤全体に対して、50質量%以上含むことをいい、80質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることがより好ましい。

[0066] 本開示に係る消臭剤は、本開示に係るリン酸ジルコニウム以外に、添加剤（以下、「消臭剤の添加剤」とも称する）を含有してもよい。

消臭剤の添加剤としては、例えば、溶剤、pH調整剤、防腐剤、抗菌剤、殺菌剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、色素、香料、本開示に係るリン酸ジルコニウム以外の消臭成分、界面活性剤、増粘剤等が挙げられる。

[0067] 本開示に係る消臭剤の形態としては特に限定されず、常温（25℃）において、粉末状、ペースト状、固形状、ゲル状、液状等のいずれの形態をも包

含する。

[0068] 本開示に係る消臭剤の製造方法は、特に限定されず、本開示に係るリン酸ジルコニウム粒子に対して、必要に応じて消臭剤の添加剤を添加する方法が挙げられる。

[0069] 本開示に係る消臭剤は、材料（例えば、樹脂、繊維、溶液等）に添加することで、材料に対して臭気ガスを吸着する機能を付与する目的で使用することが好ましい。

[0070] <繊維用消臭剤、及び繊維練り込み用消臭剤>

本開示に係る繊維用消臭剤は、繊維に添加することで、繊維に対して臭気ガスを吸着する機能を付与する消臭剤である。

[0071] 本開示に係る繊維用消臭剤の組成、リン酸ジルコニウム粒子の含有量、形態、及び製造方法は、本開示に係る消臭剤の組成、リン酸ジルコニウム粒子の含有量、形態、及び製造方法と同様であることが好ましい。

[0072] 本開示に係る繊維用消臭剤を用いて繊維に対して臭気ガスを吸着する機能を付与する方法としては、例えば以下の通りである。

紡糸した繊維に対して本開示に係る繊維用消臭剤を塗工する方法（以下、塗工法とも称する）、樹脂に対して本開示に係る繊維用消臭剤を添加し、これを紡糸して繊維とする方法（以下、練り込み法とも称する）等が挙げられる。

ここで、繊維用消臭剤の中でも、練り込み法において使用される繊維用消臭剤を繊維練り込み用消臭剤とする。

[0073] 練り込み法により製造される消臭繊維は、繊維と消臭剤との密着性が高いため、消臭繊維からの消臭剤の脱離が抑制されやすい。そのため、練り込み法により製造される消臭繊維は、塗工法により製造される消臭繊維と比較して、臭気ガスを吸着する働きが維持されやすくなる。

一方、練り込み法により製造される消臭繊維は、繊維の内部にも消臭剤が含まれる。繊維の内部に含まれる消臭剤は、空気に接触しにくいいため臭気ガスを吸着しにくい。そのため繊維全体に対する消臭剤の含有量が同一である

場合は、練り込み法により製造される消臭繊維は、塗工法により製造される消臭繊維と比較して、臭気ガスの吸着速度が遅くなりやすい。しかし、本開示に係るリン酸ジルコニウム粒子は臭気ガスの吸着速度が速いため、練り込み法により製造される消臭繊維であっても、実用に耐える臭気ガスの吸着速度を有する消臭繊維を得ることができる。

[0074] 練り込み法の具体的な方法としては、加熱することで熔融状態となった樹脂、又は樹脂を溶媒に対して溶解して得られる溶液に本開示の繊維練り込み用消臭剤を練り込み、これを紡糸する方法；本開示の繊維練り込み用消臭剤を高濃度に含有するマスターバッチ樹脂を作製した後、樹脂と混合熔融し、紡糸する方法；等が挙げられる。

[0075] 練り込み法において使用される樹脂としては、特に限定されず、公知の繊維に含まれる樹脂が適用される。

練り込み法において使用される樹脂としては、例えば、ポリエステル、ポリウレタン、ナイロン、レーヨン、アクリル樹脂、アラミド、ビニロン、ポリエチレン、ポリプロピレン等が挙げられる。ポリウレタン、ポリエステル、ナイロン、アクリル樹脂及びポリエチレンであることが好ましい。

[0076] <消臭繊維>

本開示に係る消臭繊維は、本開示に係るリン酸ジルコニウム粒子を含む。

本開示に係る消臭繊維は、ポリエステル、ポリウレタン、ナイロン、レーヨン、綿、アクリル、アラミド、ビニロン、ポリエチレン、及びポリプロピレンからなる群より選択される少なくとも1種の繊維を含むことが好ましい。

[0077] 本開示に係る消臭繊維中における、リン酸ジルコニウム粒子の含有量は、特に限定されない。一般にリン酸ジルコニウム粒子の含有量を増やせば臭気ガスの吸着速度が向上し、かつ臭気ガスを吸着する能力をより維持することができるが、一定量以上含有すると臭気ガスを吸着速度に大きな差が生じないこと、一定量以上含有すると樹脂の強度が低下すること、及び経済性の観点から、リン酸ジルコニウム粒子の含有量は、消臭繊維全体の質量に対して

、0.1質量%以上5.0質量%以下であることが好ましく、0.3質量%以上3.0質量%以下であることがより好ましく、0.5質量%以上2.0質量%以下であることがさらに好ましい。

[0078] 本開示に係る消臭繊維の製造方法は、例えば、既述の本開示に係る繊維用消臭剤を用いて繊維に対して臭気ガスを吸着する機能を付与する方法が適用可能である。

また、本開示に係る消臭繊維の製造方法は、例えば、消臭加工用組成物を繊維に対して塗布する方法が適用可能である。

[0079] 本開示に係る消臭繊維は、消臭性を必要とする各種の分野で利用可能であり、例えば肌着、ストッキング、靴下、布団、布団カバー、座布団、毛布、じゅうたん、カーテン、ソファ、カーシート、エアフィルター及び介護用衣類等、多くの繊維製品に使用できる。

[0080] <消臭加工用組成物>

本開示に係る消臭加工用組成物は、本開示に係るリン酸ジルコニウム粒子を含む。

また、本開示に係る消臭加工用組成物は、樹脂、分散剤、及び溶剤からなる群から選択される少なくとも1種を含有する。

[0081] 本開示に係る消臭加工用組成物に適用される樹脂としては、例えば、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・塩化ビニル共重合体、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、アルキルセルロース、カルボキシアルキルセルロース、カルボキシアルキルヒドロキシアルキルセルロース、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸塩、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、スチレン・ブタジエン共重合体、スチレン・イソプレン共重合体、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体、スチレン・エチレン・ブチレン・スチレンブロック共重合体、スチレン・エチレン・プロピレン・スチレンブロック共重合体、水素添加スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体、水素添加スチレン・エチレン・ブチレン・スチレンブロック共重合体、水素添加スチレン・

エチレン・プロピレン・スチレンブロック共重合体、及びスチレン・無水マレイン酸共重合体等が挙げられる。

[0082] 本開示に係る消臭加工用組成物に適用される分散剤としては、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両イオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤等が挙げられる。

本開示に係る消臭加工用組成物に適用される溶剤としては、特に限定されず、水及び有機溶媒が挙げられる。溶剤としては水、及び低級アルコール（メタノール、エタノール及び2-プロパノール等）からなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。

[0083] 本開示に係る消臭加工用組成物は、リン酸ジルコニウム粒子、樹脂、分散剤、及び溶剤以外に添加剤（以下、「消臭加工用組成物の添加剤」とも称する）を含有してもよい。

消臭加工用組成物の添加剤としては、例えば、pH調整剤、防腐剤、抗菌剤、殺菌剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、色素、香料、本開示に係るリン酸ジルコニウム以外の消臭成分、増粘剤等が挙げられる。

[0084] 本開示に係る消臭加工用組成物における、リン酸ジルコニウム粒子の含有量は、消臭加工用組成物全体の質量に対して、90質量%未満であることが好ましく、0.5質量%以上85質量%以下であることがより好ましい。

[0085] 本開示に係る消臭加工用組成物の形態としては特に限定されず、常温（25℃）において、粉末状、ペースト状、固形状、ゲル状、液状等のいずれの形態をも包含する。

[0086] 本開示に係る消臭加工用組成物の製造方法は、特に限定されず、本開示に係るリン酸ジルコニウム粒子に対して、樹脂、分散剤、及び溶剤からなる群から選択される少なくとも1種を添加して混合する方法が挙げられる。

[0087] 本開示に係る消臭加工用組成物は、消臭性を必要とする繊維、成形体（例えば、フィルター、フィルム等）、又は消臭性を必要とする製品に対して展着することで、繊維、成形体又は製品に対して臭気ガスを吸着する機能を付与する目的で使用することが好ましい。

消臭性を必要とする成形体としては、例えば、フィルター、フィルム等が挙げられる。

消臭性を必要とする製品としては、例えば、空気清浄器、冷蔵庫、エアコン等の家電製品；ゴミ箱、水切り、ラップ、スポンジ等の一般家庭用品；ポータブルトイレ等の各種介護用品、壁紙、便器、便座、キッチンカウンター、換気扇フィルター、塗料等の住宅建材製；車両内装、ペット製品、及び日用品が挙げられる。

[0088] <消臭樹脂組成物>

本開示に係る消臭樹脂組成物は、本開示に係るリン酸ジルコニウム粒子を含む。

また、本開示に係る消臭樹脂組成物は、樹脂を含有する。

[0089] 本開示に係る消臭樹脂組成物に適用される樹脂としては、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン（ABS）、ポリエステル、ポリウレタン、ナイロン、ポリスチレン、ポリカーボネート、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂等が挙げられる。

[0090] 消臭樹脂組成物は、本開示に係るリン酸ジルコニウム粒子、及び樹脂以外に添加剤（以下、「消臭樹脂組成物の添加剤」とも称する）を含有してもよい。

消臭樹脂組成物の添加剤としては、樹脂に一般的に用いられる添加剤が使用可能である。消臭樹脂組成物の添加剤としては、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、難燃助剤、滑剤、充填剤、帯電防止剤、顔料、染料等が挙げられる。

[0091] 本開示に係る消臭樹脂組成物における、リン酸ジルコニウム粒子の含有量は、消臭樹脂組成物の用途等に応じて適宜調整される。

本開示に係る消臭樹脂組成物における、リン酸ジルコニウム粒子の含有量は、例えば、消臭加工用組成物全体の質量に対して、0.1質量%以上50質量%以下であることが好ましい。

[0092] 本開示に係る消臭樹脂組成物の形状としては特に限定されず、シート状、

ブロック状、板状、球状等のいずれの形状をも包含する。

[0093] 本開示に係る消臭樹脂組成物の製造方法としては、例えば、本開示のリン酸ジルコニウム粒子及び樹脂を混合する方法が挙げられる。

[0094] 本開示に係る消臭樹脂組成物は、消臭性を必要とするさまざまな製品に適用可能であり、例えば、空気清浄器、冷蔵庫、エアコン等の家電製品；ゴミ箱、水切り、ラップ、スポンジ等の一般家庭用品；ポータブルトイレ等の各種介護用品、壁紙、便器、便座、キッチンカウンター、換気扇フィルター、塗料等の住宅建材製；車両内装、ペット製品、及び日用品が挙げられる。

実施例

[0095] 以下に実施例について説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。なお、以下の説明において、特に断りのない限り、「部」及び「%」はすべて質量基準である。

[0096] <各種算出手順、及び測定条件>

(水酸化ナトリウム負荷量、リン酸/ ZrO_2 、シュウ酸/ ZrO_2 、及び塩酸/ ZrO_2 の算出手順)

後述の、水酸化ナトリウム負荷量（以下、「A」とも称する）、リン酸/ ZrO_2 （モル比）（以下、「B」とも称する）、シュウ酸/ ZrO_2 （モル比）（以下、「C」とも称する）、及び塩酸/ ZrO_2 （モル比）（以下、「D」とも称する）は、下記式（2）、下記式（3）、下記式（4）、及び下記式（5）で計算される値である。

$$\text{式 (2)} : A = E / F$$

$$\text{式 (3)} : B = G / F$$

$$\text{式 (4)} : C = H / F$$

$$\text{式 (5)} : D = I / F$$

E：第1工程で添加した水酸化ナトリウムのモル数

F：第1工程で添加したオキシ塩化ジルコニウム8水和物のモル数

G：第1工程で添加したリン酸のモル数

H：第1工程で添加したシュウ酸2水和物のモル数

I : 第1工程で添加した塩酸に含まれる塩化水素のモル数

[0097] (塩基性化合物添加前の反応液中の固形分濃度の算出手順)

後述の、塩基性化合物添加前の反応液中の固形分濃度(以下、「J」とも称する)は、下記式(6)式で計算される値である。

$$\text{式(6)} : J = (F \times 301.2) \div (\text{塩基性化合物を除く仕込み量合計 (g)}) \times 100$$

なお、式(6)中の「301.2」は α -リン酸ジルコニウム1水和物の式量である。

また、「塩基性化合物を除く仕込み量合計」は第1工程で添加した、脱イオン水、35%塩酸、オキシ塩化ジルコニウム8水和物の20%(ZrO₂換算)水溶液、シュウ酸2水和物、及び75%リン酸水溶液の合計の質量である。

[0098] (単離収率の算出手順)

後述の、単離収率(以下、「K」とも称する)は、下記式(7)式で計算される値である。

$$\text{式(7)} : K = L \div M \times 100$$

L : 乾燥工程において得た乾燥した沈殿物の質量(g)

M : 理論量(g) = (F × 301.2)

[0099] (取得率の算出手順)

取得率は、下記式(8)で計算される値である。

$$\text{式(8)} : L \div (\text{仕込み量合計 (g)}) \times 100$$

また、「仕込み量合計」は第1工程で添加した、脱イオン水、35%塩酸、オキシ塩化ジルコニウム8水和物の20%(ZrO₂換算)水溶液、シュウ酸2水和物、75%リン酸水溶液、及び20%水酸化ナトリウム水溶液又は25%水酸化ナトリウム水溶液の合計の質量である。

[0100] (酸濃度の算出手順)

洗浄工程において回収した第1ろ液の酸濃度(滴定酸度)を京都電子工業株式会社製の電位差自動滴定装置を使用して測定した。第1ろ液中に含まれ

る酸性成分（シュウ酸、塩酸、及びリン酸）の全量中和に必要な塩基の量から酸濃度を算定した。

電極は、複合ガラス電極（C-171）、滴定用標準液は富士フィルム和光純薬株式会社製の1.0 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液を使用した。電位差自動滴定装置の滴定パラメータは、以下の通りとした。

Method Type	: Titration
滴定様式	: EP Stop（自動終点停止）
終点判断方法	: Auto
End Point NO.	: 3
制御速度モード	: Slow

[0101] <粉末X線回折の測定条件>

X線回折装置は、BRUKER社製 D8 ADVANCEを使用した。Cu封入型X線源を用い、印加電圧40 kV、電流値40 mAで発生するCuK α を用いてX線回折図を得た。詳細な測定条件は下記のとおりである。

X線源：封入型X線源（Cu線源），0.4×12 mm²，Long Fine Focus

定格：2.2 kW

使用出力：40 kV－40 mA（1.6 kW）

ゴニオメーター半径：280 mm

試料ステージ：FlipStick__Twin__Twin-XE

測定範囲2 θ ：5°～55°

ステップ幅：0.02°

ステップ時間：0.05秒／ステップ

入射側ソラースリット：2.5°

散乱防止スリット：10.5 mm

曲率：1.00

検出器：LYNXEYE XE

検出器スリット幅：5.758 mm

検出器ウインドウ幅：2.9°

[0102] <<リン酸ジルコニウム粒子の製造>>

<実施例1>

(第1工程)

2 Lセパラブル反応容器に溶媒として脱イオン水984.6 g及び酸性化合物を含有する溶液として35%塩酸98.1 gを入れ、220 rpmで攪拌した。ジルコニウム化合物を含有する溶液としてオキシ塩化ジルコニウム8水和物の20% (ZrO_2 換算)水溶液162.9 g (ZrO_2 0.26 molに相当)を加えた後、シュウ酸化合物としてシュウ酸2水和物68.4 gを加えて溶解させた。さらにリン化合物を含有する溶液として75%リン酸水溶液73.8 gを加えてリン酸ジルコニウムを含む沈殿物が生じたことを確認した。2時間(この時間を「塩基性化合物添加までの間隔」とする)後、塩基性化合物を含有する溶液として20%水酸化ナトリウム水溶液210.3 gを60分かけて添加した。

オキシ塩化ジルコニウム8水和物の20% (ZrO_2 換算)水溶液とは、当該水溶液に含まれるジルコニウム化合物が ZrO_2 であるとした場合に、当該水溶液全体に対して、 ZrO_2 の含有量が20質量%である溶液を意味する。以下同様とする。

[0103] (第2工程)

20%水酸化ナトリウム水溶液の添加終了した時点から30分経過後、2時間かけて98°Cに昇温し12時間還流させた。

(洗浄工程)

反応液を冷却後、沈殿物をろ別し、ろ液を回収した。この時に回収したろ液を「第1ろ液」とした。得られた沈殿物は、ろ液の電気伝導度が $100 \mu S/cm$ 以下になるまで水で洗浄した。

(乾燥工程)

洗浄した沈殿物を、定温乾燥機を用いて120°Cの加熱温度で常圧乾燥し、乾燥した沈殿物を得た。

(解砕工程)

乾燥した沈殿物を、ロータースピードミル(14000 rpm、篩い目80 μm)で解砕しリン酸ジルコニウム粒子を得た。

[0104] -実施例1の反応条件-

リン酸/ZrO₂(モル比):2.14, シュウ酸/ZrO₂(モル比):2.05, 塩酸/ZrO₂(モル比):3.6, 水酸化ナトリウム負荷量:4, 塩基性化合物添加前の反応液中の固形分濃度:5.7

[0105] <実施例2>

第1工程における20%水酸化ナトリウム水溶液の添加量を210.3gから262.9gに変更し、第1工程における20%水酸化ナトリウム水溶液の添加時間を60分から80分に変更したこと以外は実施例1と同一の手順でリン酸ジルコニウム粒子を得た。

[0106] -実施例2の反応条件-

リン酸/ZrO₂(モル比):2.14, シュウ酸/ZrO₂(モル比):2.05, 塩酸/ZrO₂(モル比):3.6, 水酸化ナトリウム負荷量:5, 塩基性化合物添加前の反応液中の固形分濃度:5.7

[0107] <実施例3>

第1工程における20%水酸化ナトリウム水溶液の添加量を210.3gから315.4gに変更し、第1工程における20%水酸化ナトリウム水溶液の添加時間を60分から90分に変更したこと以外は実施例1と同一の手順でリン酸ジルコニウム粒子を得た。

[0108] -実施例3の反応条件-

リン酸/ZrO₂(モル比):2.14, シュウ酸/ZrO₂(モル比):2.05, 塩酸/ZrO₂(モル比):3.6, 水酸化ナトリウム負荷量:6, 塩基性化合物添加前の反応液中の固形分濃度:5.7

[0109] <実施例4>

(第1工程)

2Lセパラブル反応容器に溶媒として脱イオン水998.1g及びシュウ

酸化合物としてシュウ酸2水和物74.3gを入れ220rpmで攪拌し溶解させた。酸性化合物を含有する溶液として35%塩酸66.5gを添加後、リン化合物を含有する溶液として75%リン酸水溶液118.2gを加え、続いてジルコニウム化合物を含有する溶液としてオキシ塩化ジルコニウム8水和物の20%(ZrO₂換算)水溶液265.3gを加えてリン酸ジルコニウムを含む沈殿物が生じたことを確認した。2時間(この時間を「塩基性化合物添加までの間隔」とする)後、塩基性化合物を含有する溶液として20%水酸化ナトリウム水溶液256.8gを50分かけて添加した。

[0110] (第2工程)

20%水酸化ナトリウム水溶液の添加終了した時点から30分後、2時間かけて98℃に昇温し12時間還流させた。

(洗浄工程)

反応液を冷却後、沈殿物をろ別し、ろ液を回収した。この時に回収したろ液を「第1ろ液」とした。得られた沈殿物は、ろ液の電気伝導度が100μS/cm以下になるまで水で洗浄した。

(乾燥工程)

洗浄した沈殿物を、定温乾燥機用いて120℃の加熱温度で常圧乾燥し、乾燥した沈殿物を得た。

(解砕工程)

乾燥した沈殿物を、ロータースピードミル(14000rpm、篩い目80μm)で解砕しリン酸ジルコニウム粒子を得た。

[0111] -実施例4の反応条件-

リン酸/ZrO₂(モル比):2.10, シュウ酸/ZrO₂(モル比):1.37, 塩酸/ZrO₂(モル比):1.5, 水酸化ナトリウム負荷量:3, 塩基性化合物添加前の反応液中の固形分濃度:8.5

[0112] <実施例5>

第1工程における20%水酸化ナトリウム水溶液の添加量を256.8gから342.5gに変更し、第1工程における20%水酸化ナトリウム水溶

液の添加時間を50分から70分に変更したこと以外は実施例4と同一の手順でリン酸ジルコニウム粒子を得た。

[0113] -実施例5の反応条件-

リン酸/ZrO₂ (モル比) : 2.10, シュウ酸/ZrO₂ (モル比) : 1.37, 塩酸/ZrO₂ (モル比) : 1.5、水酸化ナトリウム負荷量 : 4, 塩基性化合物添加前の反応液中の固形分濃度 : 8.5

[0114] <実施例6>

(第1工程)

2Lセパラブル反応容器に溶媒として脱イオン水886.3g及びシュウ酸化合物としてシュウ酸2水和物88.1gを入れ220rpmで攪拌し溶解させた。酸性化合物を含有する溶液として35%塩酸78.8gを添加後、リン化合物を含有する溶液として75%リン酸水溶液140.1gを加え、続いてジルコニウム化合物を含有する溶液としてオキシ塩化ジルコニウム8水和物の20%(ZrO₂換算)水溶液314.6gを加えてリン酸ジルコニウムを含む沈殿物が生じたことを確認した。2時間(この時間を「塩基性化合物添加までの間隔」とする)後、塩基性化合物を含有する溶液として20%水酸化ナトリウム水溶液304.5gを50分かけて添加した。

[0115] (第2工程)

20%水酸化ナトリウム水溶液の添加終了した時点から30分後、2時間かけて98℃に昇温し12時間還流させた。

(洗浄工程)

反応液を冷却後、沈殿物をろ別し、ろ液を回収した。この時に回収したろ液を「第1ろ液」とした。得られた沈殿物は、ろ液の電気伝導度が100μS/cm以下になるまで水で洗浄した。

(乾燥工程)

洗浄した沈殿物を、定温乾燥機を用いて120℃の加熱温度で常圧乾燥し、乾燥した沈殿物を得た。

(解砕工程)

乾燥した沈殿物を、ロータースピードミル（14000 rpm、篩目80 μm ）で解砕しリン酸ジルコニウム粒子を得た。

[0116] –実施例6の反応条件–

リン酸/ ZrO_2 （モル比）：2.10、シュウ酸/ ZrO_2 （モル比）：1.37、塩酸/ ZrO_2 （モル比）：1.5、水酸化ナトリウム負荷量：3，塩基性化合物添加前の反応液中の固形分濃度：10.2

[0117] <実施例7>

（第1工程）

2Lセパラブル反応容器に溶媒として脱イオン水1116.5g及びシュウ酸化合物としてシュウ酸2水和物103.8gを入れ220rpmで攪拌し溶解させた。酸性化合物を含有する溶液として35%塩酸94.0gを添加後、リン化合物を含有する溶液として75%リン酸水溶液165.0gを加え、続いてジルコニウム化合物を含有する溶液としてオキシ塩化ジルコニウム8水和物の20%（ ZrO_2 換算）水溶液370.6gを加えてリン酸ジルコニウムを含む沈殿物が生じたことを確認した。2時間（この時間を「塩基性化合物添加までの間隔」とする）後、塩基性化合物を含有する溶液として25%水酸化ナトリウム水溶液287.0gを45分かけて添加した。

[0118]（第2工程）

25%水酸化ナトリウム水溶液の添加終了した時点から30分後、2時間かけて98°Cに昇温し12時間還流させた。

（洗浄工程）

反応液を冷却後、沈殿物をろ別し、ろ液を回収した。この時に回収したろ液を「第1ろ液」とした。得られた沈殿物は、ろ液の電気伝導度が100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下になるまで水で洗浄した。

（乾燥工程）

洗浄した沈殿物を、定温乾燥機を用いて120°Cの加熱温度で常圧乾燥し、乾燥した沈殿物を得た。

（解砕工程）

乾燥した沈殿物を、ロータースピードミル（14000 rpm、篩目80 μm ）で解砕しリン酸ジルコニウム粒子を得た。

[0119] –実施例7の反応条件–

リン酸/ ZrO_2 （モル比）：2.10、シュウ酸/ ZrO_2 （モル比）：1.37、塩酸/ ZrO_2 （モル比）：1.5、水酸化ナトリウム負荷量：3，塩基性化合物添加前の反応液中の固形分濃度：9.8

[0120] <実施例8>

塩基性化合物添加までの間隔を2時間から1時間に変更したこと以外は、実施例7と同一の手順でリン酸ジルコニウム粒子を得た。

[0121] –実施例8の反応条件–

リン酸/ ZrO_2 （モル比）：2.10、シュウ酸/ ZrO_2 （モル比）：1.37、塩酸/ ZrO_2 （モル比）：1.5、水酸化ナトリウム負荷量：3，塩基性化合物添加前の反応液中の固形分濃度：9.8

[0122] <実施例9>

塩基性化合物添加までの間隔を2時間から15分間に変更したこと以外は、実施例7と同一の手順でリン酸ジルコニウム粒子を得た。

[0123] –実施例9の反応条件–

リン酸/ ZrO_2 （モル比）：2.10、シュウ酸/ ZrO_2 （モル比）：1.37、塩酸/ ZrO_2 （モル比）：1.5、水酸化ナトリウム負荷量：3，塩基性化合物添加前の反応液中の固形分濃度：9.8

[0124] <比較例1>

第1工程において、20%水酸化ナトリウム水溶液を添加しなかったこと以外は、実施例1と同一の手順でリン酸ジルコニウム粒子を得た。

[0125] –比較例1の反応条件–

リン酸/ ZrO_2 （モル比）：2.14、シュウ酸/ ZrO_2 （モル比）：2.05、塩酸/ ZrO_2 （モル比）：3.6、水酸化ナトリウム負荷量：0，塩基性化合物添加前の反応液中の固形分濃度：5.7

[0126] <比較例2>

第1工程における20%水酸化ナトリウム水溶液の添加量を210.3gから105.1gに変更し、第1工程における20%水酸化ナトリウム水溶液の添加時間を60分から30分に変更したこと以外は実施例1と同一の手順でリン酸ジルコニウム粒子を得た。

[0127] -比較例2の反応条件-

リン酸/ZrO₂ (モル比) : 2.14, シュウ酸/ZrO₂ (モル比) : 2.05, 塩酸/ZrO₂ (モル比) : 3.6, 水酸化ナトリウム負荷量 : 2, 塩基性化合物添加前の反応液中の固形分濃度 : 5.7

[0128] <比較例3>

第1工程における20%水酸化ナトリウム水溶液の添加量を210.3gから420.6gに変更し、第1工程における20%水酸化ナトリウム水溶液の添加時間を60分から120分に変更したこと以外は実施例1と同一の手順でリン酸ジルコニウム粒子を得た。

[0129] -比較例3の反応条件-

リン酸/ZrO₂ (モル比) : 2.14, シュウ酸/ZrO₂ (モル比) : 2.05, 塩酸/ZrO₂ (モル比) : 3.6, 水酸化ナトリウム負荷量 : 8, 塩基性化合物添加前の反応液中の固形分濃度 : 5.7

[0130] <比較例4>

第1工程における20%水酸化ナトリウム水溶液の添加量を256.8gから428.1gに変更し、第1工程における20%水酸化ナトリウム水溶液の添加時間を50分から70分に変更したこと以外は実施例4と同一の手順でリン酸ジルコニウム粒子を得た。

[0131] -比較例4の反応条件-

リン酸/ZrO₂ (モル比) : 2.10, シュウ酸/ZrO₂ (モル比) : 1.37, 塩酸/ZrO₂ (モル比) : 1.5, 水酸化ナトリウム負荷量 : 5, 塩基性化合物添加前の反応液中の固形分濃度 : 8.5

[0132] <比較例5>

第1工程において、20%水酸化ナトリウム水溶液を添加しなかったこと

以外は、実施例6と同一の手順でリン酸ジルコニウム粒子を得た。

[0133] −比較例5の反応条件−

リン酸/ZrO₂ (モル比) : 2.10, シュウ酸/ZrO₂ (モル比) : 1.37, 塩酸/ZrO₂ (モル比) : 1.5, 水酸化ナトリウム負荷量 : 0, 塩基性化合物添加前の反応液中の固形分濃度 : 10.2

[0134] 各例で得られたリン酸ジルコニウム粒子について粉末X線回折を測定した結果、比較例3を除き、 α -リン酸ジルコニウムであることを確認した。

各例で得られたリン酸ジルコニウム粒子の平均粒子径、粒径5 μ m以上のリン酸ジルコニウム粒子の割合、及び一次粒子径を既述の方法に従い測定し、その結果を表1に示す。

また、各例で酸濃度、及び単離収率を既述の方法に従い算出し、その結果を表1に示す。

[0135] <参考例>

特許文献4に記載のリン酸ジルコニウム粒子の製造方法によりリン酸ジルコニウム粒子(C)を得た。作製手順の詳細を以下に記載する。

[0136] (原料の α -リン酸ジルコニウム粒子の製造)

2Lセパラブル反応容器に脱イオン水1345.0g及び35%塩酸135.0gを入れ、220rpmで攪拌した。オキシ塩化ジルコニウム8水和物の20%(ZrO₂換算)水溶液225.0gを加えた後、シュウ酸2水和物93.0gを加えて溶解させた。さらに75%リン酸101.0gを加え2時間かけて98℃に昇温し12時間還流させた。反応液を冷却後、沈殿物をろ別した。得られた沈殿物は、ろ液の電気伝導度が100 μ S/cm以下になるまで水で洗浄し、120℃で常圧乾燥して乾燥した沈殿物を得た。これをロータースピードミル(14000rpm、篩目80 μ m)で解砕した。得られたリン酸ジルコニウムについて粉末X線回折を測定した結果、 α -リン酸ジルコニウムであることを確認した。得られた α -リン酸ジルコニウムを「 α -リン酸ジルコニウム(A)」とする。

[0137] (リン酸ジルコニウム粒子の製造)

2 Lセパラブル反応容器に脱イオン水300 g及び α -リン酸ジルコニウム (A) 300 gを入れ、220 rpmで攪拌しスラリー化させた。次に3.35% NaOH水溶液1200 gを添加し1時間攪拌を継続し塩基性液体処理を行った。得られた処理スラリーをろ別し、沈殿物は、ろ液の電気伝導度が $100 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下になるまで水で洗浄し、 120°C で常圧乾燥後、ロータースピードミル(14000 rpm、篩目 $80 \mu\text{m}$)で解砕し塩基性液体処理リン酸ジルコニウム粒子(B)を得た。

次に2 Lセパラブル反応容器に脱イオン水750 g及び α -リン酸ジルコニウム (B) 75 gを入れ、220 rpmで攪拌しスラリー化させた。次に36%塩酸80 gを添加し2時間攪拌を継続し酸性液体処理を行った。得られた処理スラリーをろ別し、沈殿物は、ろ液の電気伝導度が $100 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下になるまで水で洗浄し、 120°C で常圧乾燥後、ロータースピードミル(14000 rpm、篩目 $80 \mu\text{m}$)で解砕し酸性液体処理リン酸ジルコニウム粒子(C)を得た。

リン酸ジルコニウム粒子(C)の平均粒子径、粒径 $5 \mu\text{m}$ 以上のリン酸ジルコニウム粒子の割合、及び一次粒子径を既述の方法に従い測定し、その結果を表1に示す。

[0138] <評価>

各例で得られたリン酸ジルコニウム粒子を用いて下記消臭試験1を行った。その結果を表1に示す。

[0139] (消臭試験1)

リン酸ジルコニウム粒子10 mgを試験袋(テドラーバッグ)へ入れ、そこへアンモニアガス及び乾燥空気を注入し、試験袋内のアンモニアガス濃度を 1000ppm とし、かつガス容積を3 Lとした後、常温(25°C)、常圧(101kPa)で10分間放置した。放置後の試験袋内のアンモニアガス濃度を測定し、得られた値を A_1 とした。

なお、リン酸ジルコニウム粒子を入れない試験袋も用意し、10分間放置後のアンモニアガス濃度を測定し、得られた値を A_0 とした。

得た値を上述の式（１）に代入し、アンモニアガス低減率を算出した。

[0140]

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	参考例
	4	5	6	3	4	3	3	3	3	0	2	8	5	0	0
水酸化ナトリウム負荷量	2.14	2.14	2.14	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.14	2.14	2.14	2.10	2.10	2.12
リン酸/ZrO ₂ (モル比)	2.05	2.05	2.05	1.37	1.37	1.37	1.37	1.37	1.37	2.05	2.05	2.05	1.37	1.37	2.02
硫酸/ZrO ₂ (モル比)	3.6	3.6	3.6	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	3.6	3.6	3.6	1.5	1.5	3.5
原料添加順番	1	1	1	2	2	2	2	2	2	1	1	1	2	2	...
回転数 (rpm)	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220
酸イオン水 (g)	984.6	984.6	984.6	998.1	998.1	886.3	1116.5	1116.5	1116.5	984.6	984.6	984.6	998.1	886.3	1345.0
3.5%塩酸 (g)	98.1	98.1	98.1	66.5	66.5	78.8	94.0	94.0	94.0	98.1	98.1	98.1	66.5	78.8	135.0
オキシ塩化ジルコニウム8水和物 2.0% (ZrO ₂ 換算) 水溶液 (g)	162.9	162.9	162.9	265.3	265.3	314.6	370.6	370.6	370.6	162.9	162.9	162.9	265.3	314.6	225.0
シュウ酸2水和物 (g)	68.4	68.4	68.4	74.3	74.3	88.1	103.8	103.8	103.8	68.4	68.4	68.4	74.3	88.1	93.0
7.5%リン酸水溶液 (g)	73.8	73.8	73.8	118.2	118.2	140.1	165.0	165.0	165.0	73.8	73.8	73.8	118.2	140.1	101.0
塩基性化合物添加までの間隔 (分)	120	120	120	120	120	120	120	60	15	...	120	120	120
2.0%水酸化ナトリウム水溶液 (g)	210.3	262.9	315.4	256.8	342.5	304.5	0.0	105.1	420.6	428.1	0.0	...
2.5%水酸化ナトリウム水溶液 (g)	287.0	287.0	287.0
水酸化ナトリウム水溶液添加時間 (分)	60	80	90	50	70	50	45	45	45	...	30	120	70
塩基性化合物添加前 固形分濃度 (wt%)	5.7	5.7	5.7	8.5	8.5	10.2	9.8	9.8	9.8	5.7	5.7	5.7	8.5	10.2	...
濃度 (mol/kg)	1.12	0.89	0.75	1.07	0.67	1.22	1.19	1.13	1.15	2.12	1.60	0.36	0.46	2.46	...
平均粒子径 (μm)	0.97	1.03	1.33	0.97	1.37	0.98	1.00	1.00	1.05	0.99	0.97	25.4	20.2	1.08	1.65
5μm以上の粒子割合 (%)	5.2	13.0	26.4	0.0	19.3	2.2	0.0	0.0	1.0	4.2	5.6	90.9	81.7	4.3	35.9
一次粒子径 (μm)	0.81	0.79	0.87	0.91	1.00	0.87	0.91	0.91	0.97	0.96	0.83	16.1	13.6	0.96	0.94
単離収率 (%)	78	74	67	84	76	83	84	83	85	89	86	60	70	92	...
取得率 (%)	3.9	3.6	3.1	6.2	5.3	7.1	7.1	7.1	7.2	5.1	4.6	2.6	4.7	9.4	...
消臭性試験1 アンモニアガス低減率 (%)	53	54	59	52	54	59	55	57	56	40	43	21	34	40	55

[0141] 表1中の「原料添加順番」は、第1工程における、ジルコニウム化合物を含有する溶液、リン化合物を含有する溶液、塩基性化合物を含有する溶液、溶媒、シュウ酸化合物、及び酸性化合物を含有する溶液の添加順番を示す。

「1」の場合、溶媒、酸性化合物を含有する溶液、ジルコニウム化合物を含有する溶液、シュウ酸化合物、リン化合物を含有する溶液、塩基性化合物を含有する溶液の順番で添加していることを示す。

「2」の場合、溶媒、シュウ酸化合物、酸性化合物を含有する溶液、リン化合物を含有する溶液、ジルコニウム化合物を含有する溶液、塩基性化合物を含有する溶液の順番で添加していることを示す。

[0142] 表1中の「5 μm 以上の粒子割合」は、粒径5 μm 以上のリン酸ジルコニウム粒子の割合を意味する。

表1中の「塩基性化合物添加前固形分濃度（wt%）」は塩基性化合物添加前の反応液中の固形分濃度（質量%）を意味する。

[0143] 実施例1～9は、原料として用いる α -リン酸ジルコニウム粒子の製造を必要とせず、ジルコニウム化合物、リン化合物、及び塩基性化合物を原料として直接臭気ガスを吸着するリン酸ジルコニウム粒子を得ることができる。

また、実施例1～9は、ろ別、水洗、及び乾燥する手順を（洗浄工程）、及び（乾燥工程）において1回ずつ有しているのみである。

一方、参考例1は（原料の α -リン酸ジルコニウム粒子の製造）及び（リン酸ジルコニウム粒子の製造）のそれぞれにおいて、リン酸ジルコニウムをろ別、水洗、及び乾燥する手順を有している。

さらに、実施例1～9で得られたリン酸ジルコニウム粒子は、参考例1で得られたリン酸ジルコニウム粒子（C）と同等のアンモニアガス低減率を有し、臭気ガスを吸着する速度は同等であることが分かる。

[0144] 以上のことから、実施例1～9のリン酸ジルコニウム粒子の製造方法によれば、臭気ガスを吸着するリン酸ジルコニウム粒子を短工程で得られることが分かる。

[0145] 実施例1～9で得られたリン酸ジルコニウム粒子は、比較例1～5で得ら

れたリン酸ジルコニウム粒子と比較してアンモニアガス低減率が高く、臭気ガスを吸着する速度が大きいことが分かる。

よって、実施例1～9のリン酸ジルコニウム粒子の製造方法は、比較例1～5のリン酸ジルコニウム粒子の製造方法と比較して、臭気ガスを吸着する速度が大きいリン酸ジルコニウム粒子が得られる製造方法であることが分かる。

[0146] <<消臭樹脂組成物の製造>>

<実施例101>

実施例9で得たリン酸ジルコニウム粒子3部と、150℃で12時間乾燥させたポリエステル樹脂（ユニチカ株式会社製、MA-2101M）97部と、を混合し、270℃に設定した全自動射出成型機（株式会社名機製作所製。形式：M-50A 11-DM）に投入して、11cm×11cm×1mmのプレートを作製した。その後、このプレートをワンダーブレンダー（大阪ケミカル株式会社製、形式：WB-1）でメジアン径が200 μ m±100 μ mになるように粉碎し、消臭樹脂組成物Aを得た。その消臭性能を下記（消臭試験2）に示す方法に従い評価した。その結果を表2に示す。

[0147] <比較例101>

実施例9で得たリン酸ジルコニウム粒子を比較例1で得たリン酸ジルコニウム粒子に代えたこと以外は実施例101と同一の手順で消臭樹脂組成物Bを得た。その消臭性能を下記（消臭試験2）に示す方法に従い評価した。その結果を表2に示す。

[0148] <評価>

各例で得られた消臭樹脂組成物を用いて下記消臭試験2を行った。その結果を表2に示す。

[0149] （消臭試験2）

消臭樹脂組成物2.4gを試験袋（テドラーバッグ）へ入れ、そこへアンモニアガス及び乾燥空気を注入し、試験袋内のアンモニアガス濃度を100ppmとし、かつガス容積を3Lとした後、常温（25℃）、常圧（101

kPa) で1時間放置した。放置後の試験袋内のアンモニアガス濃度を測定し、得られた値を A_1 とした。

なお、リン酸ジルコニウム粒子を入れない試験袋も用意し、1時間放置後のアンモニアガス濃度を測定し、得られた値を A_0 とした。

得た値を上述の式(1)に代入し、アンモニアガス低減率を算出した。

[0150] [表2]

	実施例101	比較例101
消臭樹脂組成物	A	B
消臭性試験2 アンモニアガス低減率 (%)	78	56

[0151] 上記結果から、実施例9で得られたリン酸ジルコニウム粒子を含む消臭樹脂組成物Aは、比較例1で得たリン酸ジルコニウム粒子を含む消臭樹脂組成物Bと比較して、アンモニアガス低減率が高く、臭気ガスを吸着する速度が大きいことが分かる。

[0152] 2021年12月27日に出願された日本国特許出願第2021-213469号の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び、技術規格は、個々の文献、特許出願、及び、技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

請求の範囲

- [請求項1] ジルコニウム化合物、リン化合物、塩基性化合物、及び溶媒を混合してリン酸ジルコニウムを含む溶液を得る第1工程と、
前記リン酸ジルコニウムを含む溶液を加熱熟成する第2工程と、を含み、
前記第2工程後の前記リン酸ジルコニウムを含む溶液の酸濃度を0.5 mol/kg以上1.55 mol/kg以下とする、リン酸ジルコニウム粒子の製造方法。
- [請求項2] 前記塩基性化合物が、アルカリ金属、及びアルカリ土類金属からなる群から選択される少なくとも1種を含有する請求項1に記載のリン酸ジルコニウム粒子の製造方法。
- [請求項3] 下記式(1)で表されるアンモニアガス低減率(X;単位%)が50%以上であり、粒径5 μm以上の粒子の割合が20%以下である、リン酸ジルコニウム粒子。
$$X = \{ (A_0 - A_1) / A_0 \} \times 100 \quad (1)$$

A₀: リン酸ジルコニウム粒子を入れない試験袋のアンモニアガス濃度
A₁: リン酸ジルコニウム粒子を入れた試験袋のアンモニアガス濃度を意味する。
- [請求項4] 一次粒子径が0.1 μm以上10 μm以下である、請求項3に記載のリン酸ジルコニウム粒子。
- [請求項5] 請求項3又は請求項4に記載のリン酸ジルコニウム粒子を含む消臭剤。
- [請求項6] 請求項3又は請求項4に記載のリン酸ジルコニウム粒子を含む繊維用消臭剤。
- [請求項7] 請求項3又は請求項4に記載のリン酸ジルコニウム粒子を含む繊維練り込み用消臭剤。
- [請求項8] 請求項3又は請求項4に記載のリン酸ジルコニウム粒子を含む消臭

加工用組成物。

[請求項9] 請求項3又は請求項4に記載のリン酸ジルコニウム粒子を含む消臭樹脂組成物。

[請求項10] 請求項3又は請求項4に記載のリン酸ジルコニウム粒子を含む消臭繊維。

[請求項11] ポリエステル、ポリウレタン、ナイロン、レーヨン、綿、アクリル、アラミド、ビニロン、ポリエチレン、及びポリプロピレンからなる群より選択される少なくとも1種の繊維を含む、請求項10に記載の消臭繊維。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/046975

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C01B 25/37</i> (2006.01)i; <i>A61L 9/014</i> (2006.01)i; <i>B01J 20/02</i> (2006.01)i; <i>B01J 20/30</i> (2006.01)i; <i>D06M 11/71</i> (2006.01)n FI: C01B25/37 K; B01J20/02 A; A61L9/014; B01J20/30; D06M11/71		
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) C01B25/37; A61L9/014; B01J20/02; B01J20/30; D06M11/71		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JSTChina/JST7580 (JDreamIII); Scopus		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2021/182299 A1 (TOAGOSEI CO LTD) 16 September 2021 (2021-09-16) claims, paragraph [0023]	3-11
Y		3-11
A	entire text	1, 2
Y	JP 2018-178313 A (TOAGOSEI CO LTD) 15 November 2018 (2018-11-15) paragraph [0020]	3-11
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "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 06 March 2023		Date of mailing of the international search report 20 March 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/046975

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2021/182299 A1	16 September 2021	TW 202140374 A	
JP 2018-178313 A	15 November 2018	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C01B 25/37(2006.01)i; A61L 9/014(2006.01)i; B01J 20/02(2006.01)i; B01J 20/30(2006.01)i; D06M 11/71(2006.01)n FI: C01B25/37 K; B01J20/02 A; A61L9/014; B01J20/30; D06M11/71</p>										
<p>B. 調査を行った分野</p>										
<p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C01B25/37; A61L9/014; B01J20/02; B01J20/30; D06M11/71</p>										
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年									
<p>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） JSTPlus/JSTChina/JST7580 (JDreamIII); Scopus</p>										
<p>C. 関連すると認められる文献</p>										
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								
X	WO 2021/182299 A1（東亜合成株式会社）16.09.2021（2021 - 09 - 16） 請求の範囲, [0023]	3-11								
Y		3-11								
A	全文	1, 2								
Y	JP 2018-178313 A（東亜合成株式会社）15.11.2018（2018 - 11 - 15） 段落0020	3-11								
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>										
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p> <p>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>										
国際調査を完了した日	06.03.2023	国際調査報告の発送日 20.03.2023								
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 青木 千歌子 4G 9351 電話番号 03-3581-1101 内線 3416									

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/046975

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2021/182299 A1	16.09.2021	TW 202140374 A	
JP 2018-178313 A	15.11.2018	(ファミリーなし)	