

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7647747号
(P7647747)

(45)発行日 令和7年3月18日(2025.3.18)

(24)登録日 令和7年3月10日(2025.3.10)

(51)国際特許分類

F I

C O 1 B 25/37 (2006.01)

C O 1 B 25/37

L

請求項の数 8 (全22頁)

(21)出願番号	特願2022-519921(P2022-519921)	(73)特許権者	000003034
(86)(22)出願日	令和3年4月16日(2021.4.16)		東亜合成株式会社
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/015701		東京都港区西新橋一丁目14番1号
(87)国際公開番号	WO2021/225068	(74)代理人	110001519
(87)国際公開日	令和3年11月11日(2021.11.11)		弁理士法人太陽国際特許事務所
審査請求日	令和5年11月20日(2023.11.20)	(72)発明者	井田 浩介
(31)優先権主張番号	特願2020-82457(P2020-82457)		愛知県名古屋市港区昭和町8番地 東亜
(32)優先日	令和2年5月8日(2020.5.8)		合成株式会社内
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(72)発明者	飯沼 知久
			愛知県名古屋市港区昭和町8番地 東亜
			合成株式会社内
		(72)発明者	若山 敏之
			愛知県名古屋市港区昭和町8番地 東亜
			合成株式会社内
		審査官	廣野 知子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 層状リン酸ジルコニウムの製造装置及び製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

湿式合成法による層状リン酸ジルコニウムの製造装置であって、
ジルコニウム化合物、リン酸及び／又はリン酸塩、有機酸、酸解離指数（pKa）が0以下である無機酸、並びに溶媒を少なくとも混合する混合装置と、
前記混合装置において前記ジルコニウム化合物、前記リン酸及び／又はリン酸塩、前記有機酸、前記無機酸、並びに前記溶媒を少なくとも混合して得られた混合液を熟成する熟成装置と、
を備え、
前記混合装置及び前記熟成装置が別々の装置であり、
前記混合装置が、前記ジルコニウム化合物、前記リン酸及び／又はリン酸塩、前記有機酸、前記無機酸、並びに前記溶媒を少なくとも供給する供給機構と、前記混合装置の内部の混合液を抜き出す排出機構と、を備え、且つ、攪拌装置を付帯する槽型であり、
前記供給機構が連続的に供給することができる機構を有し、且つ、前記排出機構が連続的に抜き出すことができる機構を有する、
層状リン酸ジルコニウムの製造装置。

【請求項2】

前記熟成装置が、加熱装置を付帯する槽型である、請求項1に記載の層状リン酸ジルコニウムの製造装置。

【請求項3】

前記熟成装置が、加熱装置を付帯する管型である、請求項 1 に記載の層状リン酸ジルコニウムの製造装置。

【請求項 4】

前記供給機構がそれぞれ独立した複数の供給機構であり、前記ジルコニウム化合物を含む水溶液、前記リン酸及び／又はリン酸塩を含む水溶液、並びに前記有機酸と前記無機酸とを含む水溶液を、前記それぞれ独立した複数の供給機構の各々から前記混合装置に連続的に供給する機構を有する、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の層状リン酸ジルコニウムの製造装置。

【請求項 5】

請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の製造装置を用いる層状リン酸ジルコニウムの製造方法であって、

前記ジルコニウム化合物、前記リン酸及び／又はリン酸塩、前記有機酸、前記無機酸、並びに前記溶媒を少なくとも混合する混合工程と、

前記混合工程において前記ジルコニウム化合物、前記リン酸及び／又はリン酸塩、前記有機酸、前記無機酸、並びに前記溶媒を少なくとも混合して得られた混合液を熟成する熟成工程と、

を含む、層状リン酸ジルコニウムの製造方法。

【請求項 6】

請求項 4 に記載の製造装置を用いる層状リン酸ジルコニウムの製造方法であって、

前記ジルコニウム化合物、前記リン酸及び／又はリン酸塩、前記有機酸、前記無機酸、並びに前記溶媒を少なくとも混合する混合工程と、

前記混合工程において前記ジルコニウム化合物、前記リン酸及び／又はリン酸塩、前記有機酸、前記無機酸、並びに前記溶媒を少なくとも混合して得られた混合液を熟成する熟成工程と、

を含み、

前記ジルコニウム化合物並びに前記リン酸及び／又はリン酸塩が、前記それぞれ独立した複数の供給機構の各々から前記混合装置に連続的に供給される、層状リン酸ジルコニウムの製造方法。

【請求項 7】

前記ジルコニウム化合物を含む水溶液、前記リン酸及び／又はリン酸塩を含む水溶液、並びに前記有機酸と前記無機酸とを含む水溶液が、前記それぞれ独立した複数の供給機構の各々から前記混合装置に連続的に供給される、請求項 6 に記載の層状リン酸ジルコニウムの製造方法。

【請求項 8】

前記無機酸の添加量が前記ジルコニウム化合物の 1 モルに対して 0.1～5.0 モルの範囲であり、前記有機酸が、シュウ酸及びシュウ酸塩の少なくとも一方であり、前記有機酸の添加量が、前記無機酸の 1 モルに対して 0.01～0.8 モルの範囲である、請求項 5～7 のいずれか 1 項に記載の層状リン酸ジルコニウムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐熱性及び耐薬品性に優れ、電子材料の不純物イオントラップ剤、抗菌剤原料、消臭剤、変色防止剤、防錆剤及びインターカレーション担持体等として利用可能なイオン交換体である、層状リン酸ジルコニウムの製造装置及び製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

無機イオン交換体であるリン酸ジルコニウムはその特徴を活かし、様々な用途に利用されている。

リン酸ジルコニウムには、非晶質のもの、2次元層状構造及び3次元網目状構造をとる結晶質のものがある。これらのなかでも2次元層状構造をとる層状リン酸ジルコニウムで

10

20

30

40

50

ある $Zr_2(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$ は、イオン交換性能、耐熱性、耐薬品性及び耐放射線性等に優れており、電子材料の不純物イオントラップ剤、放射性廃棄物の固定化剤、固体電解質、ガス吸着剤、ガス分離剤、防錆剤、触媒、インターカレーション担持体及び抗菌剤原料等に応用されている。

【0003】

層状リン酸ジルコニウムは、合成の簡便さ及び性能等に優れているため、様々な製造方法が開示されている。例えば、水中又は水を含有した状態で原料を混合した後、加圧加温して合成する水熱法、及び原料を水中で混合した後、常圧下で加熱して合成する湿式合成法等が挙げられる。

【0004】

国際公開第2008/053694号には、Hf（ハフニウム）を含んでもよい層状リン酸ジルコニウムが、特に電子材料分野において、優れた性能を発揮することが開示されており、その製造方法として、ジルコニウム化合物を含有する水溶液とリン酸及び／又はその塩を含有する水溶液とを混合して沈殿物を生じさせ、熟成することにより、上記の層状リン酸ジルコニウムが合成できる、いわゆる湿式合成法が開示され、合成時にシュウ酸を添加することにより原料の無駄が少なく、その利用効率が向上することが開示されている。

【0005】

特開2012-224517号公報には、湿式合成法によって層状リン酸ジルコニウムを合成する際に、層状リン酸ジルコニウムの沈殿を分離した後の回収液を、湿式合成法の反応液の少なくとも一部として用い、シュウ酸等の有機酸の存在下に、リン酸及びジルコニウム化合物の少なくとも一方を含ませることにより、更に層状リン酸ジルコニウムの沈殿を得て、母液中に残る原料成分の利用率を高めることが開示されている。

【0006】

特開2012-224518号公報には、湿式合成法によって層状リン酸ジルコニウムを合成する際に、pKa（酸解離指数）が0以下である無機酸を併用すると、沈殿として得られる層状リン酸ジルコニウムの収率が向上するために、原料の利用効率が向上することが開示されている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、国際公開第2008/053694号、特開2012-224517号公報、及び特開2012-224518号公報に開示された層状リン酸ジルコニウムの製造方法では、原料の利用効率、すなわち製品である層状リン酸ジルコニウムの収率を向上させているが、合成液中の層状リン酸ジルコニウム濃度を高めることが困難である。例えば、特開2012-224518号公報に記載された方法では、合成液中の層状リン酸ジルコニウム濃度が5.6重量%という低濃度でしか製造することができず、合成バッチ当たりの製品の収率が低かった。

更に、これらの製造方法によれば、バッチごとに合成を行う必要があるため、手間と時間を要するため非効率であり、さらなる生産性の向上が必要であった。加えて、これらの製造方法によれば、バッチごとに合成を行う必要があるため、得られる製品の粒子径のバラツキが生じやすい。

【0008】

本発明の一実施形態によれば、層状リン酸ジルコニウムの湿式合成法において、合成液中のリン酸ジルコニウム濃度を向上させ、更に連続的に合成反応を行うことができ、生産性が高い上、その粒子径のバラツキが小さく高品質である層状リン酸ジルコニウムの製造装置及びそれを用いた製造方法を提供することができる。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、下記〔1〕～〔10〕の態様を含む。

〔１〕湿式合成法による層状リン酸ジルコニウムの製造装置であって、
ジルコニウム化合物、リン酸及び／又はリン酸塩、有機酸、酸解離指数（ pK_a ）が０以下である無機酸、並びに溶媒を少なくとも混合する混合装置と、

前記混合装置において前記ジルコニウム化合物、前記リン酸及び／又はリン酸塩、前記有機酸、前記無機酸、並びに前記溶媒を少なくとも混合して得られた混合液を熟成する熟成装置と、

を備える層状リン酸ジルコニウムの製造装置。

〔２〕前記混合装置が、前記ジルコニウム化合物、前記リン酸及び／又はリン酸塩、前記有機酸、前記無機酸、並びに前記溶媒を少なくとも供給する供給機構と、前記混合装置の内部の混合液を抜き出す抜出機構と、を備え、且つ、攪拌装置を付帯する槽型である、〔１〕に記載の層状リン酸ジルコニウムの製造装置。

10

〔３〕前記熟成装置が、加熱装置を付帯する槽型である、〔１〕又は〔２〕に記載の層状リン酸ジルコニウムの製造装置。

〔４〕前記熟成装置が、加熱装置を付帯する管型である、〔１〕又は〔２〕に記載の層状リン酸ジルコニウムの製造装置。

〔５〕前記供給機構が連続的に供給することができる機構を有し、且つ、前記抜出機構が連続的に抜き出すことができる機構を有する、〔２〕～〔４〕のいずれか１つに記載の層状リン酸ジルコニウムの製造装置。

〔６〕前記供給機構がそれぞれ独立した複数の供給機構であり、前記ジルコニウム化合物を含む水溶液、前記リン酸塩及び／又はリン酸塩を含む水溶液、並びに前記有機酸と前記無機酸とを含む水溶液を、前記それぞれ独立した複数の供給機構の各々から前記混合装置に連続的に供給する機構を有する、〔５〕に記載の層状リン酸ジルコニウムの製造装置。

20

〔７〕〔１〕～〔５〕のいずれか１つに記載の製造装置を用いる層状リン酸ジルコニウムの製造方法であって、

前記ジルコニウム化合物、前記リン酸及び／又はリン酸塩、前記有機酸、前記無機酸、並びに前記溶媒を少なくとも混合する混合工程と、

前記混合工程において前記ジルコニウム化合物、前記リン酸及び／又はリン酸塩、前記有機酸、前記無機酸、並びに前記溶媒を少なくとも混合して得られた混合液を熟成する熟成工程と、

を含む、層状リン酸ジルコニウムの製造方法。

30

〔８〕〔６〕に記載の製造装置を用いる層状リン酸ジルコニウムの製造方法であって、

前記ジルコニウム化合物、前記リン酸及び／又はリン酸塩、前記有機酸、前記無機酸、並びに前記溶媒を少なくとも混合する混合工程と、

前記混合工程において前記ジルコニウム化合物、前記リン酸及び／又はリン酸塩、前記有機酸、前記無機酸、並びに前記溶媒を少なくとも混合して得られた混合液を熟成する熟成工程と、

を含み、

前記ジルコニウム化合物並びに前記リン酸塩及び／又はリン酸塩が、前記それぞれ独立した複数の供給機構の各々から前記混合装置に連続的に供給される、層状リン酸ジルコニウムの製造方法。

40

〔９〕前記ジルコニウム化合物を含む水溶液、前記リン酸塩及び／又はリン酸塩を含む水溶液、並びに前記有機酸と前記無機酸とを含む水溶液が、前記それぞれ独立した複数の供給機構の各々から前記混合装置に連続的に供給される、〔８〕に記載の層状リン酸ジルコニウムの製造方法。

〔１０〕前記無機酸の添加量が前記ジルコニウム化合物の１モルに対して０．１～５．０モルの範囲であり、前記有機酸が、シュウ酸及びシュウ酸塩の少なくとも一方であり、前記有機酸の添加量が、前記無機酸の１モルに対して０．０１～０．８モルの範囲である、

〔７〕～〔９〕のいずれか１つに記載の層状リン酸ジルコニウムの製造方法。

【発明の効果】

【００１０】

50

本発明の一実施形態によれば、生成する層状リン酸ジルコニウム粒子のメジアン径のバラツキを抑制でき、且つ、リン酸ジルコニウム粒子を含む生成ゲルが膨潤することによる合成液の増粘が抑制されて攪拌が容易となる。このため、合成反応液中のリン酸ジルコニウム濃度を向上させることができ、製品の収率を向上させることができる。

更に連続的に原材料等を製造装置に投入することができるため、バッチごとに必要であった一連の原材料等の投入の煩雑な作業を低減することができる。その上、従来は原材料等の混合装置（すなわち反応装置）と合成液スラリーの熟成槽を同一槽、すなわち同じバッチで行っていたが、混合装置と熟成装置を分離することによって、シンプルで安価な熟成装置を複数設置し、及び／又は大型化することが容易となるため、設備費用を抑制しながら、生産性を向上することができる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】実施例1～5で用いた、槽型混合装置と槽型熟成装置とを備える層状リン酸ジルコニウムの製造装置を模式的に示す図である。

【図2】実施例1で製造した層状リン酸ジルコニウムのX線回折測定の結果を示す図である。

【図3】実施例6で用いた、槽型混合装置と管型熟成装置とを備える層状リン酸ジルコニウムの製造装置を模式的に示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本開示は、生産性の高い層状リン酸ジルコニウムの製造装置及びその製造方法に関する。

層状リン酸ジルコニウムとは、2次元層状構造を有するリン酸ジルコニウムのことであり、例えば、 α -リン酸ジルコニウム、 β -リン酸ジルコニウム、及び γ -リン酸ジルコニウム等が挙げられる。

以下、本開示について説明する。

尚、「%」は特に明記しない限り「重量%」を意味し、「部」は「重量部」を意味する。又、本開示において、数値範囲を表す「下限～上限」の記載は、「下限以上、上限以下」を表し、「上限～下限」の記載は、「上限以下、下限以上」を表す。すなわち、上限及び下限を含む数値範囲を表す。更に、本開示においては、後述する好ましい態様の2以上の組み合わせも又、好ましい態様である。

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

【0013】

1. 層状リン酸ジルコニウムの製造装置

本開示の層状リン酸ジルコニウムの製造装置は、混合装置と熟成装置とを備える。混合装置によって原材料を混合することができ、それにより得られた混合液（以下、合成液スラリーともいう）を熟成装置によって熟成させることができる。混合装置及び熟成装置は別々の装置である。

製造装置には、必要に応じて、原材料等を混合装置に供給する供給装置、混合装置から混合液を抜き出し、熟成装置に送液する抜出装置、合成液スラリーを洗浄する洗浄装置、洗浄後スラリーを乾燥する乾燥装置、乾燥して得られた層状リン酸ジルコニウムを粉碎する粉碎装置、及び製品を取り出す取出装置等を具備することができる。

【0014】

本開示において、混合とは、原材料等を混合することであり、混合液とは、混合装置内で原材料等が混合されて得られる液であり、適宜、初期のゾルーゲル反応が進行した反応物であってもよく、好ましくは、初期の層状リン酸ジルコニウム粒子が析出したスラリー液である。

【0015】

本開示において、熟成とは、混合液を適切な温度下、攪拌及び／又は無攪拌下で適切な時間放置して、目的の反応を進行させ、所望の粒径を有する層状リン酸ジルコニウム粒子

10

20

30

40

50

を収率よく、且つ粒径のバラツキが少なく製造する工程のことである。

【0016】

1-1. 混合装置

本開示に係る混合装置は、ジルコニウム化合物、リン酸及び／又はその塩（以後、「リン酸（塩）」とも記す）、有機酸、無機酸、並びに溶媒を少なくとも混合する装置である。なお、ジルコニウム化合物、リン酸（塩）、有機酸、無機酸、並びに溶媒の詳細については後述の製造方法の項目において説明する。

【0017】

混合装置としては、槽型の装置を使用することが好ましい。

槽型混合装置には、混合液を加熱・加温できる仕組み、構造、又は方法（以下、これらをまとめて「加熱機構」という）を備えていることが好ましく、その仕組みに特に制限はない。

加熱機構の例としては、槽を水浴及び油浴等の加熱媒体に浸す機構、ジャケット付きの槽を選択して、温水及びスチーム等を使用して温度を制御する機構、並びに、槽型装置の外部に熱交換器を付帯して温度を制御する機構等が挙げられる。

混合装置には、必要に応じて、原材料等を混合装置に供給する供給装置、及び混合装置から混合液を抜き出し、熟成装置に送液する抜出装置を備えることができる。

【0018】

混合装置の材質に特に制限はないが、酸による腐食を避けるために、耐腐食性材料を使用することが好ましい。

耐腐食性材料としては、ステンレス鋼材（以下、「SUS」という）等の材料の内面にガラス材質、及びフッ素含有樹脂等の耐腐食性処理加工したもの、並びにニッケル合金（市販品としては、ハステロイ（登録商標）等がある）及びチタニウム等の高耐久性の材質等が挙げられる。

具体的には、耐腐食性処理加工したものの例としては、槽内をグラスライニング加工したSUS製の装置、及び槽内をフッ素樹脂コーティングしたSUS製の装置、並びに高耐久性の材質を使用した例としては、ハステロイで作製した装置等が例示される。

なお、フッ素樹脂としては公知のものが使用でき、例えば、

P T F E：ポリテトラフルオロエチレン（4フッ化）、

P F A：テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、

F E P：テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体（4．6フッ化）、

E T F E：テトラフルオロエチレン・エチレン共重合体、

P V D F：ポリビニリデンフルオライド（2フッ化）、

P C T F E：ポリクロロトリフルオロエチレン（3フッ化）、

が挙げられる。

これらの中でも、P T F E：ポリテトラフルオロエチレン（4フッ化）が好ましく、テフロン（登録商標）がより好ましい。

【0019】

混合装置としては、原材料等を混合するための装置を有するものが好ましく、槽型で攪拌翼を付帯する装置、及び槽型で外部に攪拌能力を持つ送液ポンプを付帯する装置等が挙げられる。

槽型で外部に攪拌能力を持つ送液ポンプを付帯する装置の例としては、スタティックミキサー又はラインミキサーと、送液ポンプとを組み合わせた装置等が挙げられる。

【0020】

槽型で攪拌翼を付帯する装置の場合、攪拌翼としては3枚後退翼、タービン翼、プロペラ翼、パドル翼、アンカー翼、フルゾーン翼、マックスブレンダー翼、及びスーパーミックス翼等が挙げられる。必要に応じて邪魔板を付設することもできる。

攪拌翼の材質に特に制限はないが、酸による腐食を避けるために、耐腐食性材料を使用することが好ましい。

10

20

30

40

50

耐腐食性材料の例としては、前記混合装置で例示した材料等が挙げられる。

具体的には、耐腐食性処理加工したものの例としては、表面をグラスライニング加工したSUS製の攪拌翼、表面をフッ素樹脂コーティングしたSUS製の攪拌翼等、並びに高耐久性の材質を使用した例としては、ハステロイで作製した攪拌翼等が挙げられる。

【0021】

槽型の装置としては、槽内の液温度を制御するための装置を有するものが好ましく、ジャケット付きの槽とその外部に付帯した熱交換器とで構成され液を循環する機構を備えた装置等が挙げられる。

【0022】

槽型で外部に攪拌能力を持つ送液ポンプを付帯する装置としては、スタティックミキサーと送液ポンプとを組み合わせた装置、インラインミキサーと送液ポンプを組み合わせた装置、及び連続処理できる乳化機若しくはホモジナイザーと送液ポンプを組み合わせた装置等を挙げることができる。

スタティックミキサー又はラインミキサーと送液ポンプを組み合わせた装置では、ジルコニウム化合物、リン酸（塩）、有機酸、及び無機酸の4種の原材料等を任意の順で混合できるよう、複数のミキサーを並列又は直列に接続して、混合装置を組み立てることができる。

【0023】

1-2. 熟成装置

本開示に係る熟成装置は、混合装置において得られた混合液（すなわち合成液スラリー）を熟成する装置である。熟成装置は例えば、混合液を間欠に、又は連続で受け入れて、必要に応じて加熱して長時間その温度を維持する装置である。

【0024】

熟成装置としては、特に制限はないが、槽型及び管型等が好ましい。

槽型及び管型装置のいずれの場合も、加熱機構を備えていることが好ましく、その仕組みに特に制限はない。

加熱機構の例としては、槽及び管を水浴及び油浴等の加熱媒体に浸す機構、ジャケット付きの槽及び管を選択して、温水及びスチーム等を使って温度を制御する機構、並びに、槽型装置及び管型装置の外部に熱交換器を付帯して温度を制御する機構等が挙げられる。

管型熟成装置の加熱機構としては、前記以外にも、管を二重管構造として、内側に合成液スラリーを流し、外側に温水又はスチーム等を投入して、内側の管内の合成液スラリーを加熱する機構等が挙げられる。

【0025】

加熱温度に特に制限はなく、任意に設定できるが、温度が高い方が、熟成時間を短縮することができるので好ましく、例えば、40℃以上であり、好ましくは60℃以上であり、より好ましくは80℃以上である。

【0026】

槽型熟成装置の材質に特に制限はないが、酸による腐食を避けるために、耐腐食性材料を使用することが好ましい。

耐腐食性材料の例としては、前記混合装置で例示した材料等が挙げられる。耐腐食性材料を使用した具体例としては、前記混合装置で例示した装置等が挙げられる。

又、槽型で攪拌翼を付帯する装置の場合、攪拌翼として、3枚後退翼、タービン翼、プロペラ翼、パドル翼、アンカー翼、フルゾーン翼、マックスブレンド翼及びスーパーミックス翼等が使用できる。

攪拌翼の材質に特に制限はないが、酸による腐食を避けるために、耐腐食性材料を使用することが好ましい。

耐腐食性材料の例としては、前記混合装置で例示した材料等が挙げられる。

耐腐食性材料を使用した攪拌翼の具体例としては、前記混合装置で例示した攪拌翼等が挙げられる。

【0027】

管型熟成装置の場合、管内の合成液スラリーを層流で押し出す構造が好ましい。

層流とはレイノルズ数（ Re number 数。以下、 Re 数と記す）という無次元数で、管の内径を D [m]、流体の平均速度を U [m/s]、流体の密度を ρ [kg/m³]、流体の粘度を μ [Pa・s] とする場合に、「 $Re = D U \rho / \mu$ 」で表現され、一般的にこの値が 2500 以下の状態を層流と表現する。

具体的には、管内の合成液スラリーを層流で押し出す構造は、径が小さく、長い管状構造が適しており、一般的に管又はチューブと称されるものを使用する。

管型熟成装置の材質に特に制限はなく、酸による腐食を避けるために、耐腐食性材料を使用することが好ましい。

耐腐食性材料の例としては、前記混合装置で例示した材料等が挙げられる。

具体的には、耐腐食性処理加工したものの例としては、内部をガラスライニング加工した SUS 製の管、内部をフッ素樹脂コーティングした SUS 製の管、及びフッ素樹脂チューブ（例えば、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン（4フッ化））チューブ及び PFA（テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体）チューブ）等が挙げられ、並びに、高耐久性の材質を使用した例としては、チタン材を細長い筒状に加工した管、及びハステロイ材を細長い筒状に加工した管等が挙げられる。

【0028】

熟成装置は、例えば 1 つの混合装置に対し、1 つの装置を用いても、複数の装置を組み合わせてもよいし、複数の装置を組み合わせる場合、それらはすべて槽型であってもよいし、すべて管型であってもよいし、槽型と管型との組み合わせであってもよいし、槽型及び管型とは異なる型を更に組み合わせてもよい。

熟成装置としては、管型熟成装置が、原材料等の供給、混合液の生成と熟成装置への供給、熟成及び生成した製品の拔出を一貫して連続的に行えることから、生産性がより高くでき、好ましい。

【0029】

1-3. 原材料等の供給装置

混合装置は、原材料等を供給する供給装置が具備することが好ましい。

供給装置を具備する場合、例えば、適切な材質を選択した上で、秤に載せた原材料タンクと、供給装置と、混合装置と、をそれぞれ配管で接続した構成とすることができる。この場合、原材料タンクの重量変化を計測しながら供給装置の稼働を調整することにより、原材料等を供給することができる。

供給装置としては送液ポンプが挙げられる。

送液ポンプとしては、非容積式ポンプに分類される遠心ポンプ、斜流ポンプ及び軸流ポンプ等、並びに、容積式ポンプに分類されるプランジポンプ及びダイヤフラムポンプ等の往復ポンプ、及び、ギヤポンプやベーンポンプ等の回転ポンプ等が挙げられる。

【0030】

原材料等の供給量において重量を直接計測して管理する方法とは別に、流量計を使用することもできる。

流量計としては、電磁式流量計、カルマン渦式流量計、羽根車式流量計、ダイヤフラム式流量計、超音波式流量計及びコリオリ式流量計等が挙げられ、原材料等の性状に応じて適切に選択する。

これらの中でも、ダイヤフラムポンプ及びギヤポンプ等の容積式ポンプと流量計との組み合わせが、供給量を安定化するために好ましい。又、試験研究等を目的とした比較的小さなスケールにおいては、原材料等の重量変化を計測する秤とチューブポンプ又はホースポンプとの組み合わせが、送液が操作しやすく、好適に用いることができる。

【0031】

1-4. 混合装置から熟成装置への送液装置

製造装置に、混合装置の内部の混合液を抜き出す拔出装置を具備することが好ましい。

拔出装置に特に制限はなく、例えば、混合装置底部から抜き出す装置、混合装置上部又は側面に管を設置してその管を通じて液を抜き出す装置等が挙げられ、いずれの場合も必

10

20

30

40

50

要に応じて送液管等の送液するための手段を用いることができる。送液する駆動力等に制限はなく、重力及び送液ポンプ等を利用することができ、それらを組み合わせることもでき、任意に選択される。

送液管の材質に特に制限はないが、酸による腐食を避けるために、耐腐食性材料を使用することが好ましい。

耐腐食性材料の例としては、前記混合装置で例示した材料等が挙げられる。具体的には、耐腐食性処理加工したものの例としては、管の内表面をガラスライニング加工したＳＵＳ製の送液管、及び管の内表面をフッ素樹脂コーティングしたＳＵＳ製の送液管等挙げられ、高耐久性の材質を使用した例としては、ハステロイで作製した送液管等が挙げられる。

【００３２】

図１に、槽型混合装置と槽型熟成装置とを備える層状リン酸ジルコニウムの製造装置を模式的に示す。図１に示す製造装置は、原材料等供給ポンプ１、原材料等供給ポンプ２、原材料等供給ポンプ３、Ａ液タンク４、Ｂ液タンク５、Ｃ１～Ｃ４液タンク６、混合装置用攪拌モーター７、混合装置用攪拌翼８、混合槽９、混合装置用ジャケット１０、抜き出し管１１、熟成装置用モーター１２、熟成装置用攪拌翼１３、熟成槽１４、及び熟成装置用ジャケット１５を備える。

図３に、槽型混合装置と管型熟成装置とを備える層状リン酸ジルコニウムの製造装置を模式的に示す。図３に示す製造装置は、原材料等供給ポンプ１、原材料等供給ポンプ２、原材料等供給ポンプ３、Ａ液タンク４、Ｂ液タンク５、Ｃ１～Ｃ４液タンク６、混合装置用攪拌モーター７、混合装置用攪拌翼８、混合槽９、混合装置用ジャケット１０、抜き出し管１６、混合液送液用ポンプ１７、熟成管１８、オイルバス１９、及び合成液スラリータンク２０を備える。

【００３３】

２．層状リン酸ジルコニウムの製造方法

本開示の層状リン酸ジルコニウムの製造方法は、製造装置を用いる層状リン酸ジルコニウムの製造方法であって、前記ジルコニウム化合物、前記リン酸及び／又はリン酸塩、前記有機酸、前記無機酸、並びに前記溶媒を少なくとも混合する混合工程と、前記混合工程において前記ジルコニウム化合物、前記リン酸及び／又はリン酸塩、前記有機酸、前記無機酸、並びに前記溶媒を少なくとも混合して得られた混合液を熟成する熟成工程と、を含む。本開示の層状リン酸ジルコニウムの製造方法によって、原材料等を混合装置に連続的に、あるいは交互に供給して混合し、得られる混合液（すなわち合成液スラリー）を熟成装置に送液して、熟成装置内で熟成することができる。

本開示の層状リン酸ジルコニウムの製造方法は、必要に応じて、混合工程及び熟成工程以外の他の工程を更に含んでもよい。他の工程としては、例えば、原材料等を混合装置に供給する供給工程、混合装置から混合液を抜き出し、熟成装置に送液する拔出工程、合成液スラリーを洗浄する洗浄工程、洗浄後スラリーを乾燥する乾燥工程、乾燥して得られた層状リン酸ジルコニウムを粉碎する粉碎工程、及び製品を取り出す取出工程等が挙げられる。

【００３４】

２－１．原材料等

本開示においては、原材料等として、少なくともジルコニウム化合物、リン酸（塩）、無機酸、有機酸、及び溶媒を使用する。

【００３５】

ジルコニウム化合物としては、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等が例示され、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が好ましく、反応性及び経済性等を考慮すると、より好ましくはオキシ塩化ジルコニウムである。

これらのジルコニウム化合物は、水と混合してジルコニウム化合物水溶液として、層状

10

20

30

40

50

リン酸ジルコニウムの製造に用いてもよいし、市販の水溶液、例えば、ジルコゾール〔第一希元素化学工業（株）製〕水溶液等を用いてもよい。

【0036】

リン酸（塩）としては、リン酸、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム及びリン酸アンモニウム等が例示され、リン酸が好ましい。

リン酸（塩）は水溶液として使用することが好ましく、より好ましくは高濃度のリン酸（塩）水溶液であり、更に好ましくは75～85重量%のリン酸（塩）水溶液であり、特に好ましくは75～85重量%のリン酸水溶液である。

リン酸（塩）の反応割合は、ジルコニウム化合物に対する仕込みのモル比率で、2以上であり、好ましくは2.05以上であり、より好ましくは2.1以上である。

リン酸（塩）の反応割合は、ジルコニウム化合物に対して大過剰でも良いが、合成後の水洗時の上清の電導度を考えると、水洗工程の効率化の観点から、上記モル比率で、3以下であり、2.9以下が好ましく、2.6以下がより好ましい。

【0037】

無機酸は、酸解離指数（ pK_a ）が0以下である無機酸である。

当該無機酸の具体例としては、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、過マンガン酸、チオシアン酸、過塩素酸、過臭素酸、テトラフルオロホウ酸及びヘキサフルオロリン酸等が挙げられる。これらのうち好ましいのは、工業的に得やすい塩酸、硫酸及び硝酸であり、酸化性がない点で安全であり、且つ、難溶性塩を生じにくい点で、塩酸が特に好ましい。

無機酸の反応割合は、ジルコニウム化合物に対するモル比で、0.1～8.0であり、より好ましく0.5～5.0であり、更に好ましくは1.0～3.0である。本開示において、この比であると層状リン酸ジルコニウムの製造が容易となるので好ましい。

【0038】

本開示の製造方法においては、有機酸を併用する。

有機酸としては、好ましくは脂肪族カルボン酸であり、更に好ましくは脂肪族二塩基酸のカルボン酸である。脂肪族二塩基酸のカルボン酸の具体例としては、シュウ酸、マレイン酸、マロン酸及びコハク酸等が例示され、より好ましくはシュウ酸である。

これらの有機酸は塩であってもよく、塩であるときの対イオンに特に制限はないが、好ましくはアンモニウムイオン、ナトリウムイオン及びカリウムイオンの中から選択される。具体的には、好ましくはシュウ酸2水和物、シュウ酸アンモニウム及びシュウ酸水素アンモニウム等が例示され、特に好ましくはシュウ酸2水和物である。

有機酸は、ジルコニウム化合物に配位結合して溶解性を高める作用があると考えられるので、あらかじめジルコニウム化合物の水溶液に混合しておくことが好ましい。

有機酸の反応割合は、ジルコニウム化合物に対するモル比で、1.0～3.5であり、より好ましく1.5～3.2であり、更に好ましくは2.0～3.0である。本開示において、この比であると層状リン酸ジルコニウムの製造が容易となるので好ましい。

【0039】

本開示においては、原材料等として溶媒を使用する。本開示における溶媒とは、原材料又は副生成物を溶解したり、生成物を分散させて液状のスラリーとするために用いる液体のことである。

溶媒としては特に制限はないが、水等が挙げられる。

本開示では、ジルコニウム化合物、リン酸（塩）、有機酸及び無機酸等の原材料等を、溶媒中で混合する。

ジルコニウム化合物、リン酸（塩）、有機酸及び無機酸及び溶媒等の原材料等はそれぞれ別々に混合装置に投入して混合液とすることもできるし、ジルコニウム化合物、リン酸（塩）、有機酸及び無機酸等の原材料等を、それぞれ、又は、適宜組み合わせ、あらかじめ溶媒に溶解及び／又は分散させた状態で混合装置に投入して混合液とすることもできる。

ジルコニウム化合物、リン酸（塩）、有機酸、及び無機酸は、溶媒として水を使用し、

それぞれの化合物を含む水溶液として使用することが好ましい。ジルコニウム化合物、リン酸（塩）、有機酸、及び無機酸を２種以上併用した水溶液としても良く、有機酸及び無機酸を含む水溶液が例示される。

溶媒は、混合装置に先に添加しておくことも、追って別途添加することもできる。

【００４０】

混合液、すなわち合成液スラリー中の溶媒の使用量に特に制限はないが、目的の層状リン酸ジルコニウムの高生産性の観点から、合成液スラリー中のリン酸ジルコニウムの濃度が５重量％以上となるような溶媒量であることが好ましく、８重量％以上となるような溶媒量であることがより好ましく、１０重量％以上となるような溶媒量であることが更に好ましい。

10

【００４１】

原材料等の合計量に対するジルコニウム化合物及びリン酸（塩）の合計割合としては、層状リン酸ジルコニウムの収率向上及び混合液の攪拌性に優れる点で、４．０～２５．０重量％が好ましく、より好ましくは６．０～１８．０重量％である。

【００４２】

原材料等の好ましい組み合わせとしては、溶媒として水を使用し、ジルコニウム化合物を含む水溶液、リン酸塩（塩）を含む水溶液、並びに有機酸と無機酸とを含む水溶液を、それぞれ独立した複数の供給機構の各々から混合装置に供給することが好ましい。

この場合のジルコニウム化合物を含む水溶液の濃度は溶解度に応じて適宜設定される。分散系でもよいが、水溶液であることが好ましい。水溶液中のジルコニウム化合物の濃度としては、例えば、１０～５０重量％が好ましく、より好ましくは２０～４０重量％である。安定性の観点から、２５～３８重量％が更に好ましい。

20

リン酸（塩）を含む水溶液とする場合、水溶液中のリン酸（塩）の濃度としては、１０～１００重量％が好ましく、より好ましくは３０～９８重量％である。貯槽容積及び水溶液粘度の観点から、３５～９０重量％が更に好ましい。

有機酸と無機酸とを含む水溶液とする場合、水溶液中の有機酸及び無機酸の合計の濃度としては、２．０～４０重量％が好ましく、より好ましくは４．０～３５重量％である。化合物の溶解度の観点から、５．０～１５．０重量％が更に好ましい。

【００４３】

本開示における原材料等は、ジルコニウム化合物、リン酸（塩）、無機酸、有機酸、及び溶媒であるが、これら以外の化合物及び添加剤等を必要に応じて使用することもできる。

30

例えば、凝集剤、分散剤又はスケールコントロール剤と称されるポリマー化合物であり、具体的には：

アクリル酸及び／又はその中和塩と、アクリルアミドと、２－（アクリロイルオキシ）エチル－Ｎ，Ｎ，Ｎ－トリメチルアンモニウムクロリドと、のうちの少なくとも２種を重合させた共重合体；並びに、アクリル酸及び／又はその中和塩と、２－アクリルアミド－２－メチルプロパン－１－スルホン酸及び／又はその中和塩と、ターシャリーブチルアクリルアミドと、のうちの少なくとも２種を重合させた共重合体等が挙げられる。

【００４４】

２－２．製造条件

40

（１）混合条件

本開示においては、前記した通り、混合装置を備え、必要に応じて供給機構、抜出機構等を備える製造装置を使用する。

当該混合装置を使用する混合条件について、以下に具体的に例を挙げて説明するが、これに限定されるものではない。

【００４５】

供給機構を備える場合、原材料等の供給方法に特に制限はないが、ジルコニウム化合物を含む原材料等とリン酸（塩）を含む原材料等はそれぞれ別の供給装置から混合装置に供給されることが好ましい。

この場合、ジルコニウム化合物を含む原材料等とリン酸（塩）を含む原材料等は、それ

50

それ連続的に混合装置に供給されることが好ましい。これにより、混合装置内での各原材料等の濃度及びモル比の偏り及びばらつきが小さくなり、得られる層状リン酸ジルコニウムの粒径のバラツキが小さい上、混合液中のリン酸ジルコニウム濃度を高くすることができ、更に、連続的に大量に、高品質の層状リン酸ジルコニウムを生産性高く、製造することができる。

【0046】

連続的な原材料等の供給と混合液の抜き出し・送液を行う混合装置の場合、混合液の滞留時間、混合液温度及び攪拌強度を組み合わせ、適切に製造条件を設定する。それに合わせて原材料等の供給速度を設定する。

混合装置内での混合液の滞留時間は、混合装置内の保有液量を、原材料等の供給量又は混合液の抜き出し量で割ることにより求めることができる。滞留時間に特に制限はないが、好ましくは1～60分間であり、より好ましくは5～40分間であり、更に好ましくは10～30分間である。

混合液温度に特に制限はないが、好ましくは10～80℃であり、より好ましくは25～60℃である。又、混合液温度は、前記の滞留時間との組み合わせで任意に選択できる。例えば、比較的に長い滞留時間を選択した場合には、混合液温度を低めに設定することが好ましい。

攪拌強度に特に制限はなく、前記した攪拌翼から選択する攪拌翼により微調整することができ、その場合、各翼の先端部分の速度、いわゆる先端速度を指標にできる。混合装置内の混合液の攪拌強度においては、先端速度が0.2～6.0m/sが好ましく、より好ましくは0.6～3.0m/sである。攪拌強度が層状リン酸ジルコニウム粒子のメジアン径の制御に関係しているため、例えば、メジアン径を大きくする場合は先端速度を下げる処置を施すとよい。

【0047】

(2) 熟成条件

本開示においては、前記した通り、熟成装置として、前記の混合装置より抜き出した混合液を受け入れて、必要に応じて加熱し、長時間その温度を維持する装置を使用する。

混合液を受け入れた後、後述の熟成温度、熟成時間及び攪拌条件で製造する。

熟成温度に特に制限はないが、好ましくは60～130℃であり、より好ましくは80～130℃であり、更に好ましくは90～100℃である。100℃以下とすることで耐圧装置が不要となり、設備費用を安価にすることができる。

熟成時間に特に制限はないが、好ましくは1～24時間であり、より好ましくは3～18時間であり、更に好ましくは6～12時間である。

槽型の熟成装置を用いた場合は、合成液スラリーを前述の所定の時間、槽内で熟成させた後、熟成装置（熟成槽）内で冷却することもできるし、合成液スラリーを別の槽などに抜き出して冷却することもできる。

管型の熟成装置を用いた場合は、合成液スラリーが前述の所定の時間、管内に滞留するようにするために、合成液スラリーの通液速度を、管の直径と長さ及び混合装置への原材料等の供給速度を考慮して任意に設定することができる。

【0048】

槽型の熟成装置の場合は、攪拌は、前記した攪拌翼を選択でき、翼形状により回転数を任意に選択する。

攪拌翼を付帯しない熟成装置でも層状リン酸ジルコニウムを製造できるが、合成液スラリーの温度をできる限り均一にすること及び熟成後に合成液スラリーを抜き出すこと等を考慮すると、攪拌翼を使うことが好ましい。

槽型の熟成装置で必要時間加熱して得られた合成液スラリーは、槽のジャケットに冷水を流して60℃以下に冷却する。又は、外部熱交換器を使って、冷却することもできる。あるいは、熱交換器の熱交換能力を高くして、合成液スラリーをワンパスで冷却しながら、次のプロセスに送液することもできる。

【0049】

管型の熟成装置の場合、 Re 数が2500以下となる層流状態を維持する管径と流速の関係になることが好ましく、又、任意に設定する滞留時間を確保できるようにするため、目的に合わせて適切な管の長さを選択する。

管型の熟成装置で適切な時間加熱して得られた合成液スラリーは、熱交換器を通して60℃以下に冷却し、次のプロセスに送液する。又、熟成装置から出た合成液スラリーを一旦、槽に受けて、ジャケットで冷却する方法、及び外部熱交換器で循環冷却する方法を選択することもできる。

【0050】

(3) 精製方法

熟成後の合成液スラリーは、合成液スラリー中のジルコニウム化合物及びリン酸（塩）等の未反応原料、シュウ酸及び塩酸等の添加剤、並びに副生成物等を除去し、精製する。

合成液スラリーの精製方法としては、スラリー状態で置換洗浄する方法、固液分離とケーキ洗浄を組み合わせる方法、及び双方を組み合わせる方法等が挙げられる。

置換洗浄及びケーキ洗浄の終点を見極める方法としては、例えば、洗浄して排出される液の電気伝導度を測定する方法が挙げられる。電気伝導度の数字が小さいほど洗浄が進んでいること示しており、洗浄の終点とする電気伝導度は、製造する層状リン酸ジルコニウムの用途に応じて任意に設定することができ、例えば、0.01～10mS/cmが好ましく、より好ましくは0.01～1.0mS/cmである。

【0051】

合成液スラリーを置換洗浄する方法としては、例えば、有機膜又は無機膜を利用してクロスフロー方式で、連続相（固形物を除く液相。移動相ともいわれる。）を脱イオン水に置き換えていく方法等がある。

置換洗浄装置としては、例えば、チューブラー型のセラミックフィルター装置〔市販品としては、日本ガイシ（株）製、ノリタケカンパニーリミテド社製等の装置が挙げられる。以下、括弧書きは同様に市販品の例の意味である。〕、円板型のセラミックフィルター装置〔三菱化工機（株）製及び（株）ユーロテック製等〕、及びろ布を設置するロータリーフィルター装置〔広島メタル&マシナリー ケムテックカンパニー社製及び月島機械（株）製等〕等が挙げられる。

【0052】

固液分離とケーキ洗浄を組み合わせる方法としては、例えば、フィルタープレス装置〔日立造船（株）製及び（株）栗田機械製作所製等〕、水平式ベルトフィルター装置〔日立造船（株）製及び月島機械（株）製等〕、加圧濾過装置〔タナベウィルテック（株）製及び（株）神鋼環境ソリューション製等〕、リーフフィルター装置〔（株）IHI製〕及びFUNDABACフィルター装置〔（株）IHI製〕等を用いた方法が挙げられる。

【0053】

(4) 乾燥条件

精製を終えた合成液スラリーの乾燥としては、例えば、液状から粉体に直接乾燥する方法と、更に合成液スラリーの固液分離を行って得られたケーキを乾燥する方法が挙げられ、任意に選択できる。多段乾燥プロセスとして、複数台の乾燥装置を組み合わせることもできる。

スラリーを直接乾燥する方法としては、例えば、ジェットターボドライヤー〔（株）平岩鉄工所製〕、ボール入り流動層乾燥機〔（株）奈良機械製作所製及び（株）大川原製作所製等〕、ドラムドライヤー〔カツラギ工業（株）製及び中央化工機（株）製等〕及びCDドライヤー〔（株）西村鉄工所製〕等を適用できる。

置換洗浄後に固液分離して得られたケーキ、及び固液分離とケーキ洗浄を組み合わせ得られたケーキを乾燥する方法としては、例えば、前述の固液分離する装置に乾燥機能を付帯する機器を適用できる。その他に、流動層乾燥機〔（株）奈良機械製作所製〕、パドルドライヤー〔（株）奈良機械製作所製〕、振動乾燥機〔中央化工機（株）製等〕及びダブルコーン型乾燥機〔中央化工機（株）製、（株）神鋼環境ソリューション製及びカツラギ工業（株）製等〕等を適用できる。

【0054】

(5) 粉碎条件

乾燥して得られた層状リン酸ジルコニウムは、通常は、粉碎処理した後、篩分して製品となる。乾燥して得られた層状リン酸ジルコニウムは吸湿性があるので、粉碎と篩分の処理は、乾燥空気下、窒素雰囲気下、又は、これらに準ずる雰囲気下で行うことが好ましい。使用する乾燥空気及び窒素等は、露点温度がマイナス10℃以下となるような管理が好ましい。

粉碎機としては、ハンマーミル、ピンミル及びジェットミル等の微粉碎機として分類される機器が好ましい。

篩分は、振動型、超音波振動型及び気流分級型等があり、粉碎機と任意の組み合わせを選択できる。

【実施例】

【0055】

以下、本開示を実施例及び比較例により説明するが、本開示はこれに限定されるものではない。尚、特に断りのない限り、%は重量%であり、部は重量部である。

【0056】

<メジアン径の測定>

得られた層状リン酸ジルコニウムの粒径は、堀場製レーザー回折式粒度分布測定装置「LA-950」で測定し、結果を体積基準で解析した。測定条件は、脱イオン水100%に対して1.0%の取得粉末を添加した分散液を超音波で分散させ、屈折率2.4で測定した。

【0057】

<粉末X線回折>

理学電機製RINT2400V型X線回折装置で、CuK α 線を用いて40kV/150mAの測定条件で測定してX線回折図を得た。

【0058】

<ナトリウムイオン交換試験>

0.1mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液50mLに、得られた層状リン酸ジルコニウムを1.0g加え、40℃で20時間攪拌した後、ろ過したろ液中のNa濃度(A、mol/L)を測定することにより、層状リン酸ジルコニウムのイオン交換容量を求めた。ブランク実験として、層状リン酸ジルコニウムを入れないで、前述と同様の操作を行い、そのろ液(すなわち、水酸化ナトリウム水溶液)のNa濃度(B、mol/L)を測定した。

層状リン酸ジルコニウムのナトリウムイオン交換容量(C)は以下の式(1)で算出した。

$$C(\text{meq/g}) = (B - A) \times 1000 \quad (1)$$

【0059】

<アンモニアガス吸着試験>

アンモニアガス200ppmを含有する空気3Lのガス試験用袋に、得られた層状リン酸ジルコニウムを0.2g加え、常温で2時間放置した。袋内のアンモニアガス濃度(D、ppm)を検知管で測定した。ブランク実験として、層状リン酸ジルコニウムを入れないで室温で2時間放置した後のアンモニアガス濃度(E、ppm)を測定した。

アンモニアガス除去率(F)は以下の式(2)で算出した。

$$F(\%) = \{(E - D) / E\} \times 100 \quad (2)$$

【0060】

<実施例1>

[混合液(合成液スラリー)中の層状リン酸ジルコニウム濃度は5.6重量%、連続混合により、槽型熟成装置で7バッチ連続運転]

第一希元素化学工業(株)製のオキシ塩化ジルコニウム・8水和物(523g)を、イオン交換水(477g)に溶解してオキシ塩化ジルコニウム水溶液(以後、A液と称する

10

20

30

40

50

)を調製した。

75%リン酸水溶液(以後、B液と称する)は、ラサ工業(株)製の75%リン酸水溶液を使用した。

宇部興産(株)製のシュウ酸2水和物(186.6g)及び東亜合成(株)製の35%塩酸(185.3g)を脱イオン水(1628.1g)に混合溶解して、シュウ酸・塩酸混合水溶液(以後、C1液と称する)を調製した。

尚、前記のA、B及びC1液は、それぞれ別容器で調製して、目的の生成物を得るために必要な量を、図1の各タンクに補充しながら作業を継続した。

【0061】

製造装置として、図1に模式的に示す装置を使用した。

混合装置として、槽型のガラス容器(容量:0.8L)(以下、混合槽という)に攪拌装置とジャケットを付帯する装置を使用した。攪拌装置は3枚後退翼とそれを回転する攪拌モーターにより構成された。ジャケットは別の恒温装置から温度調整された液を循環通液して槽内の液温を調整する構造とした。原材料等であるA、B及びC1液は定量ポンプを介して各タンクから混合装置に供給される構造とした。

熟成装置として、槽型のガラス容器(容量:2L)に攪拌装置とジャケットを付帯する装置とした。攪拌装置は3枚後退翼とそれを回転する攪拌モーターより構成された。ジャケットは別の恒温装置から温度調整された液を循環通液して槽内の液温を調整する構造とした。

混合装置と熟成装置を図1のように抜き出し管を使用して接続して、混合装置からオーバーフローした混合液を、熟成装置に受ける構成にした。

図1では、便宜上、1つの熟成装置のみを記載しているが、熟成装置が所定の量を満たした後は、混合装置の抜き出し管を別の熟成装置と連結し、混合液の抜き出しを繰り返した。

【0062】

混合装置にC1液(シュウ酸・塩酸混合水溶液、100g)を初期に加え、200rpmの回転速度で攪拌を開始した。又、混合槽内の液温度が50℃になるようにジャケットに温水を通水した。ここに、A液(オキシ塩化ジルコニウム8水和物の溶解液、供給速度:7g/分)、B液(75%リン酸水溶液、供給速度:3.1g/分)及びC1液(供給速度:31.8g/分)の連続投入を開始した。およそ5分後に攪拌翼が混合液に完全に浸り、液跳ねしなくなった時点で回転数を395rpmに上げた。およそ10分後に槽内は満液となり、オーバーフロー口から混合液が流れ出した。

抜き出し管から、2L熟成装置(熟成槽No.1)に混合液を受け、混合液を受け入れて20分後から攪拌を220rpmで開始した。連続投入を開始しておよそ40分後に熟成装置に混合液が1.5kg溜まったところで、抜き出し管からの混合液の受けを別の熟成装置(熟成槽No.2)に切り替えた。同様の操作で熟成槽No.3~6まで熟成装置を順次切り替えた。熟成槽No.7は10Lのガラス容器とし、ここに混合液を7.5kg溜めた。No.1~7の混合液(合成液スラリー)中のリン酸ジルコニウム濃度は5.6重量%であった。

混合液が溜まった熟成槽No.1は、加熱装置を稼働して、およそ90分間かけて混合液温度を98℃まで昇温して、12時間この温度を維持した後、加熱装置を停止し、自然放冷で槽内の合成液スラリーを40℃以下にした。

合成液を孔径0.47μmのメンブランフィルターでろ過した。得られた沈殿物に脱イオン水を注いで流し、電導度計で測定した洗浄水ろ液の電導度が30μS/cm以下となるまでよく水洗浄した後、沈殿物を電気乾燥機中で、110℃で16時間乾燥することにより、粉末状の生成物を得た。これをロータースピードミル(フリッチュ・ジャパン社製、16000rpm、篩の目開き80μm)で解砕した。

【0063】

得られたリン酸ジルコニウムについて、粉末X線回折、メジアン径及びアンモニアガス除去率を測定した。

10

20

30

40

50

粉末X線回折で測定した結果、得られたリン酸ジルコニウムが層状の α -リン酸ジルコニウムであることを確認した。粉末X線回折の回折図を図2に示す。

メジアン径は $0.90\text{ }\mu\text{m}$ であり、ナトリウムイオン交換容量は、 6.5 meq/g であり、アンモニアガス除去率は、 $>99\%$ であった。

【0064】

それぞれ混合液 1.5 kg を溜めた熟成槽No. 2～熟成槽No. 6、及び、混合液 7.5 kg を溜めたNo. 7は順次加熱装置を稼働して、熟成槽No. 1と同様に処理し、 α -リン酸ジルコニウムを取得した。

得られた熟成槽No. 1～熟成槽No. 7それぞれの α -リン酸ジルコニウムの収率（ジルコニウム元素基準）とメジアン径を表1に示す。

【0065】

<比較例1>

〔混合液（合成液スラリー）中のリン酸ジルコニウム濃度は 5.6 重量%、7バッチを別々に非連続的に運転〕

還流冷却器を備えた 2 L 反応器中で、脱イオン水 850 mL にオキシ塩化ジルコニウム8水和物（ 70.8 g ）を溶解後、 35% 塩酸を（ 48.0 g ）投入し、続いて粉状のシュウ酸2水和物（ 78.1 g ）を投入して溶解させた。液温は 25°C であった。この溶液を攪拌しながら、ここに 75% リン酸水溶液（ 90.1 g ）を 30 分間かけて加えた。次いで、攪拌を続けながら反応器を加熱したところ、 90 分後に反応液が 98°C に達した。反応器の内温を 98°C に維持しながら、 12 時間加熱攪拌を続けた。本混合液（合成液スラリー）中のリン酸ジルコニウム濃度は 5.6 重量%であった。

その後、加熱装置を停止し、自然放冷して合成液スラリーの温度を 40°C 以下にし、合成液スラリーを孔径 $0.47\text{ }\mu\text{m}$ のメンブランフィルターでろ過した。得られた沈殿物に脱イオン水を注いで流し、電導度計で測定した洗浄水ろ液の電導度が $30\text{ }\mu\text{S/cm}$ 以下となるまでよく水洗浄した後、沈殿物を電気乾燥機中で、 110°C で 16 時間乾燥することにより、 α -リン酸ジルコニウム粒子を得た（これを反応番号No. 1と称す）。

仕込みのオキシ塩化ジルコニウム8水和物に対して得られた α -リン酸ジルコニウムの収率を、ジルコニウム元素基準で 82% と算出した。又、 α -リン酸ジルコニウムのメジアン径は、 $0.92\text{ }\mu\text{m}$ であった。

この一連の製造操作を更に6回繰り返し行った（それぞれ反応番号No. 2～No. 7と称す）。得られた反応番号No. 1～No. 7それぞれの α -リン酸ジルコニウムの収率及びメジアン径を求めた。それらの結果を、表1に記す。

【0066】

10

20

30

40

50

【表 1】

実施例 1							
熟成槽番号	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7
熟成槽の大きさ(L)	2	2	2	2	2	2	10
収率(%)	87	88	88	87	88	89	88
メジアン径(μm)	0.91	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90
	平均値(μm) 0.90						
	標準偏差(μm) 0.004						

10

比較例 1							
反応番号	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7
反応槽の大きさ(L)	2	2	2	2	2	2	2
収率(%)	82	84	85	84	85	83	84
メジアン径(μm)	0.92	0.90	0.88	0.91	0.88	0.89	0.92
	平均値(μm) 0.90						
	標準偏差(μm) 0.017						

20

【0067】

原材料等の混合を連続運転とする実施例 1 と、バッチ毎に原材料等の混合と熟成を繰り返す比較例 1 を比較すると、前者は製品収率が高く、メジアン径のバラツキが小さいことが分かる。又、実施例 1 の熟成槽 No. 7 は 10 L 槽で熟成した結果であり、熟成槽のスケールの影響がないことも分かる。

【0068】

<実施例 2>

[混合液(合成液スラリー)中のリン酸ジルコニウム濃度は 8.3 重量%、連続混合により槽型熟成装置で 1 バッチ運転]

シュウ酸 2 水和物(211.5 g)及び 35%塩酸(210.1 g)を脱イオン水(1615.4 g)に混合溶解して、シュウ酸・塩酸混合水溶液(以後、C 2 液と称する)を調製した。

30

実施例 1 と同じ装置を用い、混合装置に C 2 液 100 g を初期に加え、200 rpm の回転速度で攪拌を開始した。又、混合装置槽内の液温度が 50℃になるようにジャケットに温水を通水した。ここに、A 液(供給速度: 6.8 g/分)、B 液(供給速度: 3.1 g/分)及び C 2 液(供給速度: 30.1 g/分)の連続投入を開始した。以降は実施例 1 と同様にして、熟成装置に混合液が 1.5 kg 溜まったところで、熟成を開始した。本混合液(合成液スラリー)中のリン酸ジルコニウム濃度は 8.3 重量%であった。

その後、実施例 1 と同様の方法で、冷却、メンブランフィルター濾過、ケーキ洗浄、乾燥及び粉碎を行い、 α -リン酸ジルコニウムを収率 90%で得た。

40

得られた α -リン酸ジルコニウムのメジアン径は 0.91 μm であった。ナトリウムイオン交換容量は 6.5 meq/g であり、アンモニアガス除去率は >99%であった。

【0069】

<実施例 3>

[混合液(合成液スラリー)中のリン酸ジルコニウム濃度は 11.2 重量%、連続混合により槽型熟成装置で 1 バッチ運転]

シュウ酸 2 水和物(285.4 g)及び 35%塩酸(283.5 g)を脱イオン水(1131.7 g)に混合溶解して、シュウ酸・塩酸混合水溶液(以後、C 3 液と称する)を調製した。

実施例 1 と同じ装置を用い、混合装置に C 3 液 100 g を初期に加え、200 rpm の

50

回転速度で攪拌を開始した。又、混合装置槽内の液温度が50℃になるようにジャケットに温水を通水した。ここに、A液（供給速度：9.2g/分）、B液（供給速度：4.1g/分）及びC3液（供給速度：26.7g/分）の連続投入を開始した。以降は実施例1と同様に、熟成装置に混合液が1.5kg溜まったところで、熟成を開始した。本混合液（合成液スラリー）中のリン酸ジルコニウム濃度は11.2重量%であった。

その後、実施例1と同様の方法で、冷却、メンブランフィルター濾過、ケーキ洗浄、乾燥及び粉碎を行い、 α -リン酸ジルコニウムを収率92%で得た。

得られた α -リン酸ジルコニウムのメジアン径は0.92 μ mであった。ナトリウムイオン交換容量は6.5meq/gであり、アンモニアガス除去率は>99%であった。

【0070】

<比較例2>

〔混合液（合成液スラリー）中のリン酸ジルコニウム濃度は8.3重量%、非連続混合により1バッチ運転〕

還流冷却器を備えた2L反応器中で、脱イオン水844mLにオキシ塩化ジルコニウム8水和物（106.3g）を溶解後、35%塩酸（72.0g）を投入し、続いて粉状のシュウ酸2水和物（117.2g）を投入して溶解させた。液温は25℃であった。この溶液を攪拌しながら、ここに75%リン酸水溶液（89.9g）を30分間かけて加えた。次いで、攪拌を続けながら反応器を加熱したところ、温度上昇とともに混合液が増粘して流動性がなくなった。およそ90分後に合成液スラリーが98℃に達したが、流動がなくなって突沸し、液跳ねによって還流冷却器を汚してしまったので、製造途中で加熱を停止した。その結果、目的の α -リン酸ジルコニウムを製造できなかった。

本混合液（合成液スラリー）中のリン酸ジルコニウム濃度は8.3重量%になる処方であった。

【0071】

<実施例4>

〔混合液（合成液スラリー）中のリン酸ジルコニウム濃度は8.3重量%、連続混合により槽型熟成装置で、無攪拌で1バッチ運転〕

実施例2と同じ方法で混合装置を運転して、オーバーフロー口から流れ出る混合液を、攪拌装置を付帯しない熟成槽内に受けた。およそ40分後、1.5kg溜まったところで、混合液の受けを、別の熟成装置に切り替えた。先の1.5kgの混合液が溜まった熟成槽に付帯した加熱装置を稼働して、およそ90分間で混合液温度を98℃まで升温して、12時間この温度を維持した。その後、加熱装置を停止し、自然放冷で槽内合成液スラリーを40℃以下にした。実施例2と同様の処理を行い、 α -リン酸ジルコニウム109.6gを収率88%で得た。

得られた α -リン酸ジルコニウムのメジアン径は0.92 μ mであった。ナトリウムイオン交換容量は6.5meq/gであり、アンモニアガス除去率は>99%であった。

このことより、収率、メジアン径及びナトリウムイオン交換容量には、熟成段階の攪拌の有無による影響は特にないことが分かる。

【0072】

<実施例5>

〔混合液（合成液スラリー）中のリン酸ジルコニウム濃度は14.0重量%、連続混合により槽型熟成装置で1バッチ運転、熟成時間：6時間〕

シュウ酸2水和物（212.5g）及び35%塩酸（315.1g）を脱イオン水（2527.8g）に混合溶解して、シュウ酸・塩酸混合水溶液（以後、C4液と称する）を調製した。

実施例1と同じ装置を用い、混合装置にC4液100gを初期に加え、200rpmの回転速度で攪拌を開始した。又、混合装置槽内の液温度が60℃になるようにジャケットに温水を通水した。ここに、A液（供給速度：9.33g/分）、B液（供給速度：4.16g/分）及びC4液（供給速度：18.67g/分）の連続投入を開始した。以降は実施例1と同様に、熟成装置に混合液が1.5kg溜まったところで、熟成を開始した

10

20

30

40

50

。本混合液（合成液スラリー）中のリン酸ジルコニウム濃度は14.0重量%であった。

6時間後に加熱を停止して、自然放冷で槽内合成液スラリーを40℃以下にした。実施例2と同様の処理を行い、 α -リン酸ジルコニウムを収率90%で得た。

得られた α -リン酸ジルコニウムのメジアン径は0.88 μ mであった。ナトリウムイオン交換容量は6.5 meq/gであり、アンモニアガス除去率は>99%であった。

【0073】

<実施例6>

〔混合液（合成液スラリー）中のリン酸ジルコニウム濃度は8.3重量%、連続混合と管型熟成装置により、混合から熟成まで一貫連続運転〕

製造装置として、図3に模式的に示す装置を使用した。

混合装置として、槽型のガラス容器（容量：0.3L）に攪拌装置とジャケットを付帯する装置を使用した。攪拌装置は3枚後退翼とそれを回転する攪拌モーターより構成した。ジャケットは別の恒温装置から温度調整された液を循環通液して槽内の液温を調整する構造とした。原料のA、B及びC2液は定量ポンプを介して混合装置に供給される構造とした。

熟成装置として、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン（4フッ化））チューブ（内径6mm ϕ 、外径8mm ϕ 、長さ100m）（以下、熟成管という）をオイルバスに入れる構成とした。PTFEチューブの一方の端は送液ポンプの吐出口に接続し、ポンプ吸入口と混合装置を接続した。他方の端は合成液スラリーを受けるタンクに接続した。合成液スラリータンクは耐圧仕様で、加圧空気で0.4MPaまで加圧できる構造とした。送液用ポンプは吐出圧力を0.3MPaまで昇圧できる仕様とした。オイルバスはヒーターと混合機能を付帯する構造とした。

混合装置と熟成装置を図3のように抜き出し管を使用して混合装置の底部から接続して、混合装置の混合液の液面を一定に保つように、送液ポンプの流量を調整した。

【0074】

混合装置に、C2液50gを初期に加え、200rpmの回転速度で攪拌を開始した。又、槽内液温度が50℃になるようにジャケットに温水を通水した。ここに、A液（供給速度：2.7g/分）、B液（供給速度：1.2g/分）及びC2液（供給速度：12.1g/分）の連続投入を開始した。およそ5分後に攪拌翼が液に完全に浸り、液跳ねしなくなった時点で回転数を650rpmに上げた。

およそ10分後に槽内は液面レベルが80%となったので、送液ポンプを稼働して混合液の抜き出しとチューブへの送液を開始した。本混合液（合成液スラリー）中のリン酸ジルコニウム濃度は8.3重量%であった。尚、オイルバス温度を110℃に設定し、温度が均一になるようにオイルを循環した。混合装置の液面が一定となる送液ポンプの流量は16g/分であり、混合液が管型熟成装置内で加熱される時間は3時間となった。

混合装置の運転と熟成装置への送液を12時間連続して行い、チューブから排出される合成液スラリーを1LTankに受け、1時間ごとに容器を切り替えて、9つの合成液スラリーを得た（合成液No.1～合成液No.9）。

合成液を自然放冷で40℃以下にした後、合成液No.1～合成液No.9の合成液スラリーをそれぞれ孔径0.47 μ mのメンブランフィルターでろ過した。得られた沈殿物それぞれに脱イオン水を注ぎ、電導度計で測定した洗浄水の電導度が30 μ S/cm以下となるまでよく水洗浄した後、各沈殿物を電気乾燥機中で、110℃で16時間乾燥することにより、粉末状の生成物を得た。これらをロータースピードミル（16000rpm、篩の目開き80 μ m）でそれぞれ解砕した。

合成液No.1で得られた α -リン酸ジルコニウムのメジアン径は0.91 μ mであった。ナトリウムイオン交換容量は6.5 meq/gであり、アンモニアガス除去率は>99%であった。

合成液No.2～合成液No.9それぞれについても同様に測定した結果を表2に示す。

【0075】

10

20

30

40

50

【表 2】

実施例 6									
合成液番号	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9
収率(%)	87	89	89	90	91	91	91	91	91
メジアン径(μm)	0.91	0.91	0.90	0.90	0.89	0.89	0.90	0.89	0.89
	平均値(μm) 0.90								
	標準偏差(μm) 0.008								

【0076】

これより、管型の熟成装置を用いることによりメジアン径のバラツキがほとんどなく、高収率で目的の層状リン酸ジルコニウムを連続的に得ることができる。熟成装置が槽型ではなく管型であるので、槽型での熟成よりも装置が簡易で設備費用を抑制できる上、操作も簡便で、槽型での熟成よりもさらに生産性が向上することが分かる。

【0077】

以上のとおり、本開示の原材料等を混合する混合装置と、混合液を熟成する熟成装置とを含む層状リン酸ジルコニウムの製造装置及び製造方法により、バッチごとの原材料等の仕込み作業負担を低減し、製品のメジアン径を安定化し、且つ、合成液スラリーの濃度を上げることができるため、層状リン酸ジルコニウム製造の品質と生産性を向上することができた。

【産業上の利用可能性】

【0078】

本開示の層状リン酸ジルコニウムの製造装置及び製造方法は、作業負担を低減し、製品のメジアン径のバラツキを抑制でき、更には合成液スラリー中のリン酸ジルコニウム濃度を上げて製品収率を増やすことができ、生産性が高く、且つ、高品質な層状リン酸ジルコニウムの製造方法を提供することができる。

【0079】

2020年5月8日に出願された日本国特許出願2020-082457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、および技術規格は、個々の文献、特許出願、およ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。

10

20

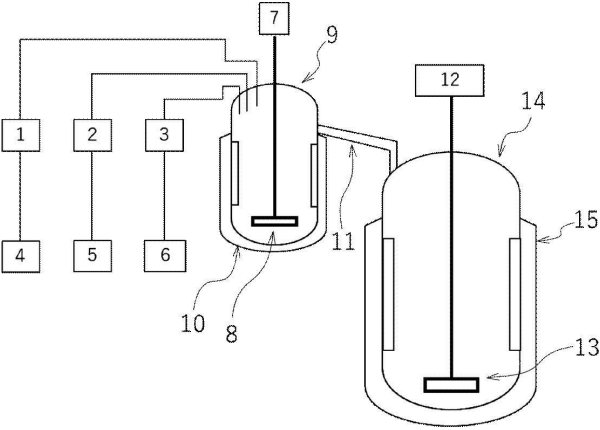
30

40

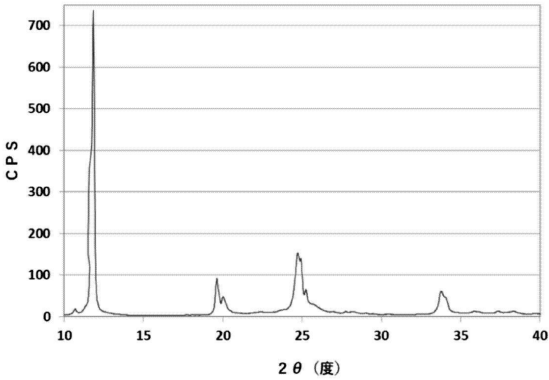
50

【図面】

【図 1】

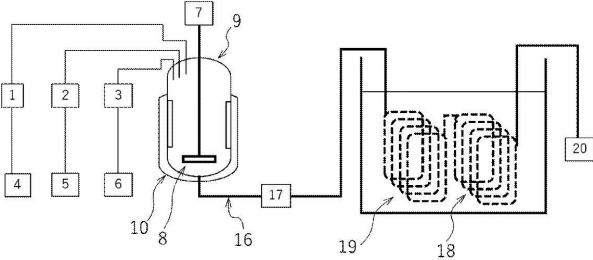


【図 2】



10

【図 3】



20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開 2012-224518 (JP, A)
 特開 2012-224517 (JP, A)
 特表 2015-524381 (JP, A)
 特表 2003-502254 (JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
- C01B 25/37
 B01J 20/00-20/28
 B01J 20/30-20/34
 JSTPlus (JDreamIII)
 JST7580 (JDreamIII)
 JSTChina (JDreamIII)
 SCIENCE