



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I888541 B

(45) 公告日：中華民國 114 (2025) 年 07 月 01 日

(21) 申請案號：110114628

(22) 申請日：中華民國 110 (2021) 年 04 月 23 日

(51) Int. Cl. : C01B25/37 (2006.01)

(30) 優先權：2020/05/08 日本 2020-082457

(71) 申請人：日商東亞合成股份有限公司 (日本) TOAGOSEI CO., LTD. (JP)
日本(72) 發明人：井田浩介 IDA, KOUSUKE (JP)；飯沼知久 IINUMA, TOMOHISA (JP)；若山敏之
WAKAYAMA, TOSHIYUKI (JP)

(74) 代理人：李世章；彭國洋

(56) 參考文獻：

CN 104619634A

JP 2012-224517A

JP 2012-224518A

審查人員：陳思廷

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：3 共 47 頁

(54) 名稱

層狀磷酸鋇的製造裝置及製造方法

(57) 摘要

一種層狀磷酸鋇的製造裝置，其使用濕式合成法，且包括：混合裝置，其至少將鋇化合物、磷酸及/或磷酸鹽、有機酸、酸解離指數(pKa)為 0 以下之無機酸、以及溶劑混合；及，熟化裝置，其使於該混合裝置中至少將該鋇化合物、該磷酸及/或磷酸鹽、該有機酸、該無機酸、以及該溶劑混合所得之混合液熟化。

An apparatus for producing a layered zirconium phosphate by a wet synthesis method, the apparatus including: a mixing device for mixing, at least, a zirconium compound, phosphoric acid and/or a phosphate, an organic acid, an inorganic acid that has an acid dissociation exponent (pKa) of 0 or lower, and a solvent; and an aging device for aging a mixed liquid obtained by mixing, at least, the zirconium compound, the phosphoric acid and/or the phosphate, the organic acid, the inorganic acid, and the solvent in the mixing device.



I888541

【發明摘要】

【中文發明名稱】層狀磷酸鋯的製造裝置及製造方法

【英文發明名稱】 APPARATUS AND METHOD FOR PRODUCING LAYERED ZIRCONIUM PHOSPHATE

【中文】

一種層狀磷酸鋯的製造裝置，其使用濕式合成法，且包括：混合裝置，其至少將鋯化合物、磷酸及/或磷酸鹽、有機酸、酸解離指數(pKa)為0以下之無機酸、以及溶劑混合；及，熟化裝置，其使於該混合裝置中至少將該鋯化合物、該磷酸及/或磷酸鹽、該有機酸、該無機酸、以及該溶劑混合所得之混合液熟化。

【英文】

An apparatus for producing a layered zirconium phosphate by a wet synthesis method, the apparatus including: a mixing device for mixing, at least, a zirconium compound, phosphoric acid and/or a phosphate, an organic acid, an inorganic acid that has an acid dissociation exponent (pKa) of 0 or lower, and a solvent; and an aging device for aging a mixed liquid obtained by mixing, at least, the zirconium compound, the phosphoric acid and/or the phosphate, the organic acid, the

i n o r g a n i c a c i d , a n d t h e s o l v e n t i n t h e m i x i n g
d e v i c e .

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】層狀磷酸鋯的製造裝置及製造方法

【英文發明名稱】APPARATUS AND METHOD FOR PRODUCING LAYERED ZIRCONIUM PHOSPHATE

【技術領域】

【0001】 本發明關於一種層狀磷酸鋯的製造裝置及製造方法，所述層狀磷酸鋯的耐熱性及耐化學藥品性優異，是可用作電子材料的雜質離子捕捉劑、抗菌劑原料、除臭劑、防變色劑、防銹劑及插層載體等之離子交換體。

【先前技術】

【0002】 作為無機離子交換體之磷酸鋯藉由有效利用其特徵，而被用於各種用途。

磷酸鋯有非晶質型、具有二維層狀結構及三維網狀結構之結晶質型。其中，作為具有二維層狀結構之層狀磷酸鋯之 $Zr_2(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$ 因離子交換性能、耐熱性、耐化學藥品性及耐輻射性等優異，而被用於電子材料的雜質離子捕捉劑、輻射性廢棄物的固定化劑、固體電解質、氣體吸附劑、氣體分離劑、防銹劑、觸媒、插層載體及抗菌劑原料等。

【0003】 層狀磷酸鋯因合成的簡便性及性能等優異，故揭示有各種製造方法。可列舉例如水熱法及濕式合成法等，所述水熱法是於水中或含有水之狀態下將原料混合後，加壓加溫進行合成，所述濕式合成法是將原料於水中混合後，於常壓下加熱而合成。

【0004】 於國際公開第2008/053694號中，揭示有以下事項，即亦可包含Hf（鈦）之層狀磷酸鈳尤其於電子材料領域中，發揮優異的性能；作為其製造方法，揭示有所謂的濕式合成法，即，可藉由將含有鈳化合物之水溶液與含有磷酸及/或其鹽之水溶液混合，產生沈積物，使其熟化，而合成上述層狀磷酸鈳，且揭示有藉由於合成時添加草酸，使原料的浪費減少，其利用效率提升。

【0005】 於日本特開2012-224517號公報中，揭示有以下事項：於利用濕式合成法合成層狀磷酸鈳時，藉由使用將層狀磷酸鈳的沈澱分離後的回收濾液作為濕式合成法的反應液的至少一部分，於存在草酸等有機酸的條件下，使其包含磷酸及鈳化合物之至少一者，而進而獲得層狀磷酸鈳的沈澱，提高殘留於母液中之原料成分的利用率。

【0006】 於日本特開2012-224518號公報中，揭示有以下事項：於利用濕式合成法合成層狀磷酸鈳時，若併用pKa（酸解離指數）為0以下之無機酸，由於所獲得之作為沈澱之層狀磷酸鈳的產率提升，故原料的利用效率提升。

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0007】 然而，於國際公開第2008/053694號、日本特開2012-224517號公報、及日本特開2012-224518號公報所揭示之層狀磷酸鈳的製造方法中，雖使原料的利用效率，亦即作為產品之層狀磷酸鈳的產率提升，但提高合成液中的層狀磷酸鈳濃度較為困難。例如，日本特開

2012-224518 號公報所記載之方法僅可以合成液中的層狀磷酸鋅濃度為 5.6 重量% 這一低濃度製造，每一合成批次的產品的產率較低。

進而，根據該等製造方法，因需分批進行合成，故需要精力與時間，效率低，需要進而提高生產性。不僅如此，根據該等製造方法，因需分批進行合成，故所獲得之產品的粒徑容易有差異。

【0008】 根據本發明的一實施方式，能夠提供一種層狀磷酸鋅的製造裝置及使用其之製造方法，於層狀磷酸鋅的濕式合成法中，能夠使合成液中的磷酸鋅濃度提升，進而連續地進行合成反應，生產性較高，且其粒徑的差異較小，品質高。

[解決問題之技術手段]

【0009】 本發明包括下述 [1] 至 [10] 之態樣。

[1] 一種層狀磷酸鋅的製造裝置，其使用濕式合成法，且包括：

混合裝置，其至少將鋅化合物、磷酸及 / 或磷酸鹽、有機酸、酸解離指數 (pKa) 為 0 以下之無機酸、以及溶劑混合；及，熟化裝置，其使於該混合裝置中至少將該鋅化合物、該磷酸及 / 或磷酸鹽、該有機酸、該無機酸、以及該溶劑混合所得之混合液熟化。

[2] 如 [1] 所述之層狀磷酸鋅的製造裝置，其中，該混合裝置包括：供給機構，其至少供給該鋅化合物、該磷酸及 / 或磷酸鹽、該有機酸、該無機酸、以及該溶劑；及，抽出機

構，其將該混合裝置內部的混合液抽出；並且，該混合裝置為附帶攪拌裝置之槽型。

[3]如[1]或[2]所述之層狀磷酸鋅的製造裝置，其中，該熟化裝置為附帶加熱裝置之槽型。

[4]如[1]或[2]所述之層狀磷酸鋅的製造裝置，其中，該熟化裝置為附帶加熱裝置之管型。

[5]如[2]至[4]中任一項所述之層狀磷酸鋅的製造裝置，其中，該供給機構具有能夠連續供給之機構，且該抽出機構具有能夠連續抽出之機構。

[6]如[5]所述之層狀磷酸鋅的製造裝置，其中，該供給機構為分別獨立之複數個供給機構，且具有將包含該鋅化合物之水溶液、包含該磷酸鹽及/或磷酸鹽之水溶液、以及包含該有機酸及該無機酸之水溶液自該分別獨立之複數個供給機構之各者連續供給至該混合裝置之機構。

[7]一種層狀磷酸鋅的製造方法，其使用如[1]至[5]中任一項所述之製造裝置，且包括：

混合步驟，其至少將該鋅化合物、該磷酸及/或磷酸鹽、該有機酸、該無機酸、以及該溶劑混合；及，

熟化步驟，其使於該混合步驟中至少將該鋅化合物、該磷酸及/或磷酸鹽、該有機酸、該無機酸、以及該溶劑混合所得之混合液熟化。

[8]一種層狀磷酸鋅的製造方法，其使用如[6]所述之製造裝置，且包括：

混合步驟，其至少將該鋇化合物、該磷酸及/或磷酸鹽、該有機酸、該無機酸、以及該溶劑混合；及，

熟化步驟，其使於該混合步驟中至少將該鋇化合物、該磷酸及/或磷酸鹽、該有機酸、該無機酸、以及該溶劑混合所得之混合液熟化；並且，

將該鋇化合物以及該磷酸鹽及/或磷酸鹽自該分別獨立之複數個供給機構之各者連續供給至該混合裝置。

[9]如[8]所述之層狀磷酸鋇的製造方法，其中，將包含該鋇化合物之水溶液、包含該磷酸鹽及/或磷酸鹽之水溶液、以及包含該有機酸及該無機酸之水溶液自該分別獨立之複數個供給機構之各者連續供給至該混合裝置。

[10]如[7]至[9]中任一項所述之層狀磷酸鋇的製造方法，其中，該無機酸的添加量相對於1莫耳該鋇化合物為0.1~5.0莫耳之範圍，該有機酸為草酸及草酸鹽中的至少一者，該有機酸的添加量相對於1莫耳該無機酸為0.01~0.8莫耳之範圍。

(發明的效果)

【0010】 根據本發明的一實施方式，能夠抑制生成之層狀磷酸鋇粒子的中值粒徑的差異，且因包含磷酸鋇粒子之生成凝膠膨潤而導致之合成液的增黏得到抑制，容易攪拌。因此，能夠使合成反應液中的磷酸鋇濃度提升，且能夠使產品的產率提升。

進而，因能夠連續將原材料等投入至製造裝置，故能夠減輕以往分批時所需之原材料等的一系列繁雜投入作業。

且，先前，原材料等的混合裝置（即反應裝置）與合成液漿料的熟化槽為同一槽，即以同一批次進行混合與熟化，本發明中藉由將混合裝置與熟化裝置分離，而容易設置複數個簡單且價格低廉的熟化裝置，及/或容易大型化，故能夠抑制設備費用，並提升生產性。

【圖式簡單說明】

【0011】

第1圖是示意性地表示實施例1~5中使用之包括槽型混合裝置及槽型熟化裝置之層狀磷酸鋅的製造裝置的圖。

第2圖是表示實施例1中製造之層狀磷酸鋅的X射線繞射測定的分析結果的圖。

第3圖是示意性地表示實施例6中使用之包括槽型混合裝置及管型熟化裝置之層狀磷酸鋅的製造裝置的圖。

【實施方式】

【0012】 本揭示關於一種生產性較高的層狀磷酸鋅的製造裝置及其製造方法。

層狀磷酸鋅是指具有二維層狀結構之磷酸鋅，可列舉例如 α -磷酸鋅、 β -磷酸鋅及 γ -磷酸鋅等。

以下，對本揭示進行說明。

再者，若無特別說明，「%」是指「重量%」，「份」是指「重量份」。又，於本揭示中，表示數值範圍之「下限~上限」的記載表示「下限以上、上限以下」，「上限~下限」的記載表示「上限以下、下限以上」。即，表示包括

上限及下限之數值範圍。進而，於本揭示中，下述較佳態樣的兩個以上的組合亦為較佳的態樣。

於本揭示中，「步驟」一詞不僅表示獨立的步驟，即便於無法與其他步驟明確區分時，只要可實現該步驟預期的目的，亦包含於本用語中。

【0013】 1. 層狀磷酸鋅的製造裝置

本揭示的層狀磷酸鋅的製造裝置包括混合裝置及熟化裝置。可利用混合裝置將原材料混合，且可利用熟化裝置使由此獲得之混合液（以下，亦稱為合成液漿料）熟化。混合裝置及熟化裝置為分別獨立的裝置。

於製造裝置中，視需要可具備：供給裝置，其將原材料等供給至混合裝置；抽出裝置，其將混合液自混合裝置抽出，且輸送至熟化裝置；清洗裝置，其清洗合成液漿料；乾燥裝置，其對清洗後漿料進行乾燥；粉碎裝置，其將乾燥後所得之層狀磷酸鋅粉碎；及，取出裝置，其取出產品；等等。

【0014】 於本揭示中，混合是指將原材料等混合；混合液是指於混合裝置內將原材料等混合所得之液體，適當地，亦可為初期的溶膠-凝膠反應進行後的反應物，較佳為初期的層狀磷酸鋅粒子析出後的漿料液。

【0015】 於本揭示中，熟化是指如下步驟：將混合液於適當的溫度下、攪拌及/或無攪拌下放置適當的時間，使其進行目標反應，而以高產率及小粒徑差異製造具有所需粒徑之層狀磷酸鋅粒子。

【0016】 1 - 1 . 混合裝置

本揭示的混合裝置是至少將銦化合物、磷酸及/或其鹽（以下，亦記為「磷酸(鹽)」）、有機酸、無機酸、以及溶劑混合之裝置。再者，關於銦化合物、磷酸(鹽)、有機酸、無機酸、以及溶劑的詳細情況，於下述製造方法的條目中進行說明。

【0017】 作為混合裝置，較佳為使用槽型裝置。

於槽型混合裝置中，較佳為具備能夠對混合液進行加熱、加溫之機制、結構或方法（以下，將該等統稱為「加熱機構」），其機制並無特別限制。

作為加熱機構的示例，可列舉：將槽浸入水浴及油浴等加熱介質之機構、選擇帶套管之槽且使用熱水及蒸氣等控制溫度之機構、以及於槽型裝置的外部附帶熱交換器而控制溫度之機構等。

於混合裝置中，視需要可包括：供給裝置，其將原材料等供給至混合裝置；及，抽出裝置，其將混合液自混合裝置抽出，並輸送至熟化裝置。

【0018】 混合裝置的材質並無特別限制，為避免由酸引起之腐蝕，較佳為使用耐腐蝕性材料。

作為耐腐蝕性材料，可列舉對不銹鋼材（以下，稱為「SUS」）等材料的內表面進行玻璃材質、及含氟樹脂等耐腐蝕性處理加工之材質、以及鎳合金[市售品有赫史特合金（Hastelloy，註冊商標）等]及鈦等高耐久性材質等。

具體而言，作為經耐腐蝕性處理加工之裝置的示例，可舉出對槽內進行玻璃襯裏加工之SUS製裝置、及對槽內塗佈氟樹脂之SUS製裝置；作為使用高耐久性材質的示例，可舉出由赫史特合金製作之裝置等。

再者，作為氟樹脂，可使用周知的氟樹脂，可列舉例如：

PTFE：聚四氟乙烯（四氟）、

PFA：四氟乙烯/全氟烷基乙烯醚共聚物、

FEP：四氟乙烯/六氟丙烯共聚物（四氟/六氟）、

ETFE：四氟乙烯/乙烯共聚物、

PVDF：聚偏二氟乙烯（二氟）、

PCTFE：聚氯三氟乙烯（三氟）。

其中，較佳為PTFE：聚四氟乙烯（四氟），更佳為鐵氟龍（Teflon，註冊商標）。

【0019】 作為混合裝置，較佳為具有用於將原材料等混合之裝置，可列舉槽型且附帶攪拌葉片之裝置、及槽型且於外部附帶具有攪拌能力之輸液泵之裝置等。

作為槽型且於外部附帶具有攪拌能力之輸液泵之裝置的示例，可列舉將靜態混合器或管路混合器與輸液泵組合而成之裝置等。

【0020】 當為槽型且附帶攪拌葉片之裝置時，作為攪拌葉片，可列舉三片後掠葉片、渦輪葉片、螺槳葉片、槳式葉片、錨式葉片、泛能式(Fullzone)葉片、最大葉片式(Maxblend)葉片及Supermix葉片等。亦可視需要附設隔板。

攪拌葉片的材質並無特別限制，為避免由酸引起之腐蝕，較佳為使用耐腐蝕性材料。

作為耐腐蝕性材料的示例，可列舉針對前述混合裝置所舉出之材料等。

具體而言，作為經耐腐蝕性處理加工之葉片的示例，可列舉對表面進行玻璃襯裏加工之SUS製攪拌葉片、對表面塗佈氟樹脂之SUS製攪拌葉片等；作為使用高耐久性材質的示例，可列舉由赫史特合金製作之攪拌葉片等。

【0021】 作為槽型裝置，較佳為具有用於控制槽內的液體溫度之裝置，可列舉具備如下機構之裝置等：由帶套管之槽及於其外部附帶之熱交換器構成，且使液體循環。

【0022】 作為槽型且於外部附帶具有攪拌能力之輸液泵之裝置，可列舉：將靜態混合器與輸液泵組合而成之裝置、將管內混合器與輸液泵組合而成之裝置、及將能夠進行連續處理之乳化機或均質機與輸液泵組合而成之裝置等。

於將靜態混合器或管路混合器與輸液泵組合而成之裝置中，能夠將複數個混合器並聯或串聯連接而組裝混合裝置，以能夠將銦化合物、磷酸(鹽)、有機酸及無機酸這四種原材料等以任意順序混合。

【0023】 1-2. 熟化裝置

本揭示的熟化裝置是使於混合裝置中獲得之混合液（即合成液漿料）熟化之裝置。熟化裝置例如是如下裝置：間歇或連續地收容混合液，視需要進行加熱，且長時間維持該溫度。

【0024】 熟化裝置並無特別限制，較佳為槽型及管型等。無論為槽型裝置還是管型裝置，較佳為具備加熱機構，其機制並無特別限制。

作為加熱機構的示例，可列舉：將槽及管浸入水浴及油浴等加熱介質之機構、選擇帶套管之槽及管且使用熱水及蒸氣等控制溫度之機構、以及於槽型裝置及管型裝置的外部附帶熱交換器來控制溫度之機構等。

作為管型熟化裝置的加熱機構，除上述以外，亦可列舉如下機構等：使管為雙管結構，使合成液漿料於內側流動，將熱水或蒸氣等投入至外側，對內側的管內的合成液漿料進行加溫。

【0025】 加熱溫度並無特別限制，可任意設定，溫度較高時能夠縮短熟化時間，故較佳，例如為 40°C 以上，較佳為 60°C 以上，更佳為 80°C 以上。

【0026】 槽型熟化裝置的材質並無特別限制，為避免由酸引起之腐蝕，較佳為使用耐腐蝕性材料。

作為耐腐蝕性材料的示例，可列舉針對前述混合裝置所舉出之材料等。作為使用耐腐蝕性材料的具體例，可列舉針對前述混合裝置所舉出之裝置等。

又，當為槽型且附帶攪拌葉片之裝置時，作為攪拌葉片，可使用三片後掠葉片、渦輪葉片、螺槳葉片、槳式葉片、錨式葉片、泛能式(Fullzone)葉片、最大葉片式(Maxblend)葉片及Supermix葉片等。

攪拌葉片的材質並無特別限制，為避免由酸引起之腐蝕，較佳為使用耐腐蝕性材料。

作為耐腐蝕性材料的示例，可列舉針對前述混合裝置所舉出之材料等。

作為使用耐腐蝕性材料之攪拌葉片的具體例，可列舉針對前述混合裝置所舉出之攪拌葉片等。

【0027】 當為管型熟化裝置時，較佳為利用層流將管內的合成液漿料擠出之結構。

層流是指雷諾數（*Reynolds* 數。以下記為 *Re* 數）這一無因次數，當將管的內徑設為 D [m]，將流體的平均速度設為 U [m/s]，將流體的密度設為 ρ [kg/m³]，將流體的黏度設為 μ [Pa·s] 時，以「 $Re = DU\rho/\mu$ 」表示，一般而言，將該值為 2500 以下之狀態表示為層流。

具體而言，作為利用層流將管內的合成液漿料擠出之結構，直徑較小且較長的管狀結構較為合適，一般使用稱為管或管道之結構。

管型熟化裝置的材質並無特別限制，為避免由酸引起之腐蝕，較佳為使用耐腐蝕性材料。

作為耐腐蝕性材料的示例，可列舉針對前述混合裝置所舉出之材料等。

具體而言，作為經耐腐蝕性處理加工之管或管道的示例，可列舉：對內部進行玻璃襯裏加工之 SUS 製管、對內部塗佈氟樹脂之 SUS 製管、及氟樹脂管道（例如，PTFE（聚四氟乙烯（四氟））管道及 PFA（四氟乙烯 / 全氟烷基乙烯醚共

聚物)管道)等；作為使用高耐久性材質的示例，可列舉將鈦材加工為細長的筒狀而成之管、及將赫史特合金材加工為細長的筒狀而成之管等。

【0028】 例如相對於一個混合裝置，既可使用一個熟化裝置，亦可組合複數個熟化裝置，當組合複數個熟化裝置時，它們既可全部為槽型，亦可全部為管型，亦可為槽型與管型的組合，亦可進而組合與槽型及管型不同之類型。

作為熟化裝置，管型熟化裝置因可自始至終連續地進行原材料等的供給、混合液的生成及向熟化裝置之供給、熟化及所生成之產品的抽出，故生產性可更高，故較佳。

【0029】 1-3. 原材料等的供給裝置

混合裝置較佳為具備供給原材料等之供給裝置。

當具備供給裝置時，例如可為如下構造：將選擇適當的材質並載置於秤上之原材料罐、供給裝置及混合裝置分別以配管連接。此時，能夠藉由測量原材料罐的重量變化並調整供給裝置的工作，來供給原材料等。

作為供給裝置，可列舉輸液泵。

作為輸液泵，可列舉：分類為非容積式泵的離心泵、斜流泵及軸流泵等；以及分類為容積式泵的柱塞泵(plunger pump)及隔膜泵等往復泵；及齒輪泵或輪葉泵等旋轉泵等。

【0030】 於原材料等的供給量中除直接測量並管理重量之方法，亦可使用流量計。

作為流量計，可列舉電磁式流量計、卡門渦(Karman vortex)式流量計、葉輪式流量計、隔膜式流量計、超音

波式流量計及科氏(Coriolis)式流量計等，根據原材料等的性狀適當選擇。

其中，隔膜泵及齒輪泵等容積式泵與流量計之組合因使供給量穩定，故較佳。又，於以試驗研究等為目的之相對較小的規模中，測量原材料等的重量變化之秤與管道泵或軟管泵之組合容易進行輸液操作，可較佳地使用。

【0031】 1-4. 自混合裝置向熟化裝置之輸液裝置

於製造裝置中，較佳為具備將混合裝置內部的混合液抽出之抽出裝置。

抽出裝置並無特別限制，可列舉例如自混合裝置底部進行抽出之裝置、於混合裝置上部或側面設置管且經由該管將液體抽出之裝置等；在任一情況下，均可視需要使用輸液管等用於進行輸液之手段。輸液之驅動力等並無限制，可利用重力及輸液泵等，亦可將該等組合，可任意選擇。

輸液管的材質並無特別限制，為避免由酸引起之腐蝕，較佳為使用耐腐蝕性材料。

作為耐腐蝕性材料的示例，可列舉針對前述混合裝置所舉出之材料等。具體而言，作為經耐腐蝕性處理加工之輸液管的示例，可列舉：對管的內表面進行玻璃襯裏加工之SUS製輸液管、及對管的內表面塗佈氟樹脂之SUS製輸液管等；作為使用高耐久性材質的示例，可列舉由赫史特合金製作之輸液管等。

【0032】 第1圖中示意性地示出包括槽型混合裝置及槽型熟化裝置之層狀磷酸鋅的製造裝置。第1圖所示之製造裝置

包括：原材料等供給泵 1、原材料等供給泵 2、原材料等供給泵 3、A 液罐 4、B 液罐 5、C 1 ~ C 4 液罐 6、混合裝置用攪拌馬達 7、混合裝置用攪拌葉片 8、混合槽 9、混合裝置用套管 10、抽出管 11、熟化裝置用馬達 12、熟化裝置用攪拌葉片 13、熟化槽 14、及熟化裝置用套管 15。

第 3 圖中示意性地示出包括槽型混合裝置及管型熟化裝置之層狀磷酸鋇的製造裝置。第 3 圖所示之製造裝置包括原材料等供給泵 1、原材料等供給泵 2、原材料等供給泵 3、A 液罐 4、B 液罐 5、C 1 ~ C 4 液罐 6、混合裝置用攪拌馬達 7、混合裝置用攪拌葉片 8、混合槽 9、混合裝置用套管 10、抽出管 16、混合液輸液用泵 17、熟化管 18、油槽 19、及合成液漿料罐 20。

【0033】 2. 層狀磷酸鋇的製造方法

本揭示的層狀磷酸鋇的製造方法使用製造裝置，且包括：混合步驟，其至少將該鋇化合物、該磷酸及 / 或磷酸鹽、該有機酸、該無機酸、以及該溶劑混合；及，熟化步驟，其使於該混合步驟中至少將該鋇化合物、該磷酸及 / 或磷酸鹽、該有機酸、該無機酸、以及該溶劑混合所得之混合液熟化。藉由本揭示的層狀磷酸鋇的製造方法，能夠將原材料等連續或交替供給至混合裝置進行混合，且將所獲得之混合液（即合成液漿料）輸送至熟化裝置，於熟化裝置內進行熟化。

本揭示的層狀磷酸鋇的製造方法亦可視需要進而包括除混合步驟及熟化步驟以外的其他步驟。作為其他步驟，可列

舉例如：供給步驟，其將原材料等供給至混合裝置；抽出步驟，其將混合液自混合裝置抽出，且輸送至熟化裝置；清洗步驟，其清洗合成液漿料；乾燥步驟，其對清洗後漿料進行乾燥；粉碎步驟，其將乾燥後所得之層狀磷酸鋯粉碎；及，取出步驟，其取出產品；等等。

【0034】 2-1. 原材料等

於本揭示中，作為原材料等，至少使用鋯化合物、磷酸(鹽)、無機酸、有機酸、及溶劑。

【0035】 作為鋯化合物，可舉出硝酸鋯、乙酸鋯、硫酸鋯、碳酸鋯、鹼性碳酸鋯、鹼性硫酸鋯、硫酸氧鋯及氧氯化鋯等；較佳為硝酸鋯、乙酸鋯、硫酸鋯、碳酸鋯、鹼性硫酸鋯、硫酸氧鋯及氧氯化鋯；若考慮反應性及經濟性等，更佳為氧氯化鋯。

既可將該等鋯化合物與水混合製成鋯化合物水溶液後，用於製造層狀磷酸鋯，亦可使用市售的水溶液，例如 Zircosol[第一稀元素化學工業股份有限公司製造(DIICHI KIGENNSO KAGAKU KOGYO CO., LTD.)]水溶液等。

【0036】 作為磷酸(鹽)，可舉出磷酸、磷酸鈉、磷酸鉀及磷酸銨等；較佳為磷酸。

磷酸(鹽)較佳為以水溶液的形式使用，更佳為高濃度的磷酸(鹽)水溶液，進而較佳為75~85重量%的磷酸(鹽)水溶液，尤佳為75~85重量%的磷酸水溶液。

磷酸(鹽)的反應比例以投料相對於鋅化合物之莫耳比率計，為2以上，較佳為2.05以上，更佳為2.1以上。

磷酸(鹽)的反應比例亦可相對於鋅化合物大幅過量，若考慮合成後的水洗時的上清液的導電度，就水洗步驟的高效化之觀點而言，以上述莫耳比率計，為3以下，較佳為2.9以下，更佳為2.6以下。

【0037】 無機酸是酸解離指數(pKa)為0以下之無機酸。作為該無機酸的具體例，可列舉鹽酸、硫酸、硝酸、氫碘酸、氫溴酸、氯酸、溴酸、碘酸、過錳酸、硫氰酸、過氯酸、過溴酸、四氟硼酸及六氟磷酸等。其中，較佳為工業上容易獲得之鹽酸、硫酸及硝酸，因無氧化性，故較為安全，且就不易產生難溶性鹽之方面而言，尤佳為鹽酸。無機酸的反應比例以相對於鋅化合物之莫耳比計，為0.1~8.0，更佳為0.5~5.0，進而較佳為1.0~3.0。於本揭示中，若為該比值，則層狀磷酸鋅的製造變得容易，故較佳。

【0038】 於本揭示的製造方法中，併用有機酸。作為有機酸，較佳為脂肪族羧酸，進而較佳為脂肪族二元酸的羧酸。作為脂肪族二元酸的羧酸的具體例，可舉出草酸、馬來酸、丙二酸及琥珀酸等，更佳為草酸。該等有機酸亦可為鹽，為鹽時的相對離子並無特別限制，較佳為選自銨離子、鈉離子及鉀離子。具體而言，可較佳地舉出草酸二水合物、草酸銨及草酸氫銨等，尤佳為草酸二水合物。

可認為有機酸具有配位結合於鋇化合物而提高溶解性之作用，故較佳為預先將其混合至鋇化合物的水溶液。

有機酸的反應比例以相對於鋇化合物之莫耳比計，為1.0～3.5，更佳為1.5～3.2，進而較佳為2.0～3.0。於本揭示中，若為上述比值，則層狀磷酸鋇的製造變得容易，故較佳。

【0039】 於本揭示中，使用溶劑作為原材料等。本揭示中的溶劑是指用於使原材料或副產物溶解、或使產物分散成液狀漿料之液體。

溶劑並無特別限制，可列舉水等。

本揭示中，將鋇化合物、磷酸(鹽)、有機酸及無機酸等原材料等於溶劑中混合。

鋇化合物、磷酸(鹽)、有機酸及無機酸、以及溶劑等原材料等既可分別各自投入至混合裝置製成混合液，亦可將鋇化合物、磷酸(鹽)、有機酸及無機酸等原材料等分別或適當組合，於預先溶解及/或分散於溶劑中之狀態下投入至混合裝置製成混合液。

鋇化合物、磷酸(鹽)、有機酸及無機酸是使用水作為溶劑，較佳為製成包含各化合物之水溶液進行使用。亦可製成併用鋇化合物、磷酸(鹽)、有機酸及無機酸中的兩種以上之水溶液，可舉出包含有機酸及無機酸之水溶液。

溶劑既可先添加至混合裝置中，亦可隨後另行添加。

【0040】 混合液，亦即合成液漿料中的溶劑的使用量並無特別限制，就目標層狀磷酸鋇的高生產性之觀點而言，較

佳為合成液漿料中的磷酸鋅的濃度成為5重量%以上之溶劑量，更佳為合成液漿料中的磷酸鋅的濃度成為8重量%以上之溶劑量，進而較佳為合成液漿料中的磷酸鋅的濃度成為10重量%以上之溶劑量。

【0041】 作為鋅化合物及磷酸(鹽)相對於原材料等的合計量之合計比例，就層狀磷酸鋅的產率提升及混合液的攪拌性優異之方面而言，較佳為4.0~25.0重量%，更佳為6.0~18.0重量%。

【0042】 作為原材料等的較佳組合，較佳為使用水作為溶劑，將包含鋅化合物之水溶液、包含磷酸鹽(鹽)之水溶液、以及包含有機酸及無機酸之水溶液自分別獨立之複數個供給機構之各者供給至混合裝置。

此時的包含鋅化合物之水溶液的濃度是根據溶解度適當設定。亦可為分散系，較佳為水溶液。作為水溶液中的鋅化合物的濃度，例如較佳為10~50重量%，更佳為20~40重量%。就穩定性之觀點而言，進而較佳為25~38重量%。當製成包含磷酸(鹽)之水溶液時，作為水溶液中的磷酸(鹽)的濃度，較佳為10~100重量%，更佳為30~98重量%。就儲槽容積及水溶液黏度之觀點而言，進而較佳為35~90重量%。

當製成包含有機酸及無機酸之水溶液時，作為水溶液中的有機酸與無機酸的合計濃度，較佳為2.0~40重量%，更佳為4.0~35重量%。就化合物的溶解度之觀點而言，進而較佳為5.0~15.0重量%。

【0043】 本揭示中的原材料等為鋇化合物、磷酸(鹽)、無機酸、有機酸及溶劑，亦可視需要使用除它們以外之化合物及添加劑等。

可列舉被稱為絮凝劑、分散劑或抗垢劑之聚合物化合物，具體而言，例如：

使丙烯酸及/或其中和鹽、丙烯醯胺、及2-(丙烯醯氧基)乙基-N,N,N-三甲基氯化銨中的至少兩種聚合而成之共聚物；以及使丙烯酸及/或其中和鹽、2-丙烯醯胺基-2-甲基丙烷-1-磺酸及/或其中和鹽、及第三丁基丙烯醯胺中的至少兩種聚合而成之共聚物等。

【0044】 2-2. 製造條件

(1) 混合條件

於本揭示中，如上所述，使用包括混合裝置且視需要包括供給機構、抽出機構等之製造裝置。

關於使用該混合裝置之混合條件，以下列舉具體例進行說明，但並不限於此。

【0045】 當包括供給機構時，原材料等的供給方法並無特別限制，較佳為將包含鋇化合物之原材料等與包含磷酸(鹽)之原材料等分別自不同的供給裝置供給至混合裝置。此時，較佳為將包含鋇化合物之原材料等與包含磷酸(鹽)之原材料等分別連續供給至混合裝置。藉此，混合裝置內的各原材料等的濃度及莫耳比的失衡及差異較小，所獲得之層狀磷酸鋇的粒徑差異較小，且能夠提高混合液中的磷

酸銨濃度，進而，能夠連續大量地以高生產性製造高品質的層狀磷酸銨。

【0046】 當為連續進行原材料等的供給、以及混合液的抽出及輸液之混合裝置時，結合混合液的滯留時間、混合液溫度及攪拌強度，適當地設定製造條件。與此相應地，設定原材料等的供給速度。

混合裝置內的混合液的滯留時間可藉由將混合裝置內的保有液量除以原材料等的供給量或混合液的抽出量而求出。滯留時間並無特別限制，較佳為1～60分鐘，更佳為5～40分鐘，進而較佳為10～30分鐘。

混合液溫度並無特別限制，較佳為10～80℃，更佳為25～60℃。又，混合液溫度可根據與前述滯留時間之組合任意選擇。例如，當選擇相對較長的滯留時間時，較佳為將混合液溫度設定得較低。

攪拌強度並無特別限制，可利用自前述攪拌葉片選擇之攪拌葉片進行微調整，此時，可以各葉片的前端部分的速度、所謂的前端速度為指標。關於混合裝置內的混合液的攪拌強度，前端速度較佳為0.2～6.0 m/s，更佳為0.6～3.0 m/s。因攪拌強度與層狀磷酸銨粒子的中值粒徑的控制相關，故例如當使中值粒徑較大時，採取使前端速度降低之措施即可。

【0047】 (2) 熟化條件

於本揭示中，如前文所述，使用如下裝置作為熟化裝置，即收容由前述混合裝置抽出之混合液，視需要進行加熱，且長時間維持該溫度。

收容混合液後，於下述熟化溫度、熟化時間及攪拌下進行製造。

熟化溫度並無特別限制，較佳為 $60 \sim 130^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $80 \sim 130^{\circ}\text{C}$ ，進而較佳為 $90 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 。藉由設為 100°C 以下，無需耐壓裝置，可使設備費用較少。

熟化時間並無特別限制，較佳為 $1 \sim 24$ 小時，更佳為 $3 \sim 18$ 小時，進而較佳為 $6 \sim 12$ 小時。

當使用槽型熟化裝置時，使合成液漿料於槽內熟化前述特定時間後，既可於熟化裝置（熟化槽）內進行冷卻，亦可將合成液漿料抽出至其他槽等中進行冷卻。

當使用管型熟化裝置時，為使合成液漿料於管內滯留上述特定時間，可在考慮管的直徑與長度、以及向混合裝置供給原材料等的速度之前提下，任意設定合成液漿料的通液速度。

【0048】 當為槽型熟化裝置時，攪拌可選擇前述攪拌葉片，根據葉片形狀任意選擇轉速。

雖亦可利用不附帶攪拌葉片之熟化裝置製造層狀磷酸銦，但若考慮使合成液漿料的溫度儘可能均勻及熟化後抽出合成液漿料等，較佳為使用攪拌葉片。

於槽型熟化裝置中加熱所需時間所獲得之合成液漿料，使冷水於槽的套管中流動而冷卻至 60°C 以下。或，亦可使用

外部熱交換器進行冷卻。或者，亦可提高熱交換器的熱交換能力，將合成液漿料一面以單程冷卻，一面輸送至下一製程。

【0049】 當為管型熟化裝置時，較佳為成為維持 Re 數為 2500 以下之層流狀態之管徑與流速的關係，並且，為可確保任意設定之滯留時間，根據目的選擇適當的管的長度。於管型熟化裝置中加熱適當的時間所獲得之合成液漿料，通過熱交換器而冷卻至 $60^{\circ}C$ 以下，將其輸送至下一製程。又，亦可選擇以下方法：將自熟化裝置排出之合成液漿料暫時承收於槽中且利用套管進行冷卻；及，利用外部熱交換器進行循環冷卻。

【0050】 (3) 精製方法

熟化後的合成液漿料是將合成液漿料中的銦化合物及磷酸(鹽)等未反應原料、草酸及鹽酸等添加劑、以及副產物等移除，進行精製。

作為合成液漿料的精製方法，可列舉：於漿料狀態下進行置換清洗之方法、將固液分離與濾餅清洗組合之方法、及將兩者組合之方法等。

作為確認置換清洗及濾餅清洗的終點之方法，可列舉例如對清洗並排出之液體的導電度進行測定之方法。導電度的數字愈小，表示清洗進行程度愈高，作為清洗終點之導電度可根據製造之層狀磷酸銦的用途任意設定，例如較佳為 $0.01 \sim 10 \text{ mS/cm}$ ，更佳為 $0.01 \sim 1.0 \text{ mS/cm}$ 。

【0051】 作為對合成液漿料進行置換清洗之方法，例如有利用有機膜或無機膜以橫流方式將連續相（除固形物以外之液相。亦稱為流動相）置換為去離子水之方法等。

作為置換清洗裝置，可列舉例如管狀型的陶瓷過濾器裝置 [作為市售品，可列舉日本礙子股份有限公司 (NGK Insulators, Ltd.) 製造、則武公司 (Nolitake Co., Ltd.) 製造等的裝置。以下，括號內的同樣是指市售品的示例。]、圓板型的陶瓷過濾器裝置 [三菱化工機股份有限公司 (Mitsubishi Kakoki Kaisha Ltd.) 製造、及 Eurotec 股份有限公司 (Eurotec Ltd.) 製造等]、及設置濾布之旋濾機裝置 [Hiroshima Metal & Machinery Chemtech Company 公司製造、及月島機械股份有限公司 (TSUKISHIMA KIKAI CO., LTD.) 製造等] 等。

【0052】 作為將固液分離與濾餅清洗組合之方法，可列舉例如使用壓濾機裝置 [日立造船股份有限公司 (Hitachi Zosen Corporation) 製造、及栗田機械製作所股份有限公司 (KURITA MACHINERY MFG. CO., LTD.) 製造等]、水平式帶濾機裝置 [日立造船股份有限公司製造、及月島機械股份有限公司製造等]、加壓過濾裝置 [Tanabe Willtec 股份有限公司 (Tanabe Willtec Inc.) 製造及神鋼環境舒立淨股份有限公司 (Kobelco Eco-Solutions Co., Ltd.) 製造等]、葉濾機裝置 [IHI 股份有限公司 (IHI Corporation) 製造] 及 FUNDABAC 過濾器裝置 [IHI 股份有限公司製造] 等之方法。

【0053】 (4) 乾燥條件

作為精製完成後的合成液漿料的乾燥，可列舉例如自液狀直接乾燥為粉體之方法、對進而進行合成液漿料的固液分離所得之濾餅進行乾燥之方法，可任意選擇。作為多級乾燥製程，亦可組合複數台乾燥裝置。

作為直接乾燥漿料之方法，可應用例如噴射式渦輪乾燥機[平岩鐵工所股份有限公司(HIRAIWA IRON WORKS Co., Ltd.)製造]、含滾珠流動層乾燥機[奈良機械製作所股份有限公司(Nara Machinery Co., Ltd.)製造、及大川原製作所股份有限公司(Okawara Mfg. Co., Ltd.)製造等]、轉筒乾燥機[葛城工業股份有限公司(Katsuragi Ind. Co., Ltd.)製造、及中央化工機股份有限公司(CHUO KAKOHKI CO., LTD.)製造等]、及CD乾燥機[西村鐵工所股份有限公司(Nishimura Works Co., Ltd.)製造]等。

作為對置換清洗後進行固液分離所得之濾餅、及將固液分離與濾餅清洗組合所得之濾餅進行乾燥之方法，可應用例如於前述進行固液分離之裝置附帶乾燥功能之機器。此外，可應用流動層乾燥機[奈良機械製作所股份有限公司製造)、漿式乾燥機[奈良機械製作所股份有限公司製造]、振動乾燥機[中央化工機股份有限公司製造等)、及雙錐型乾燥機[中央化工機股份有限公司製造、神鋼環境舒立淨股份有限公司製造、及葛城工業股份有限公司製造等]等。

【0054】 (5) 粉碎條件

乾燥後所獲得之層狀磷酸鋁通常於粉碎處理後，過篩而成為產品。因乾燥後所獲得之層狀磷酸鋁具有吸濕性，故粉碎與過篩的處理較佳為於乾燥空氣下、氮氣環境下、或基於它們的環境下進行。使用之乾燥空氣及氮氣等較佳為以露點溫度為零下10℃以下之方式進行管理。

作為粉碎機，較佳為鎚磨機、針磨機及噴射磨機等分類為微粉碎機之機器。

過篩有振動型、超音波振動型及氣流分級型等，可選擇與粉碎機任意組合。

[實施例]

【0055】 以下，藉由實施例及比較例對本揭示進行說明，本揭示並不限於此。再者，若無特別說明，%為重量%，份為重量份。

【0056】 < 中值粒徑的測定 >

所獲得之層狀磷酸鋁的粒徑是利用堀場(HORIBA, Ltd.)製造之雷射繞射式粒度分佈測定裝置「LA-950」進行測定，以體積基準對結果進行分析。測定條件是以超音波使相對於100%的去離子水添加1.0%的所取得之粉末而成之分散液分散，於折射率2.4下進行測定。

【0057】 < 粉末X射線繞射 >

於理學電機(Rigaku Industrial Corporation)製造之RINT2400V型X射線繞射裝置中，利用CuK α 射線於40kV/150mA的測定條件下進行測定，獲得X射線繞射圖。

【0058】 < 鈉離子交換試驗 >

向 0.1 mol/L 的氫氧化鈉水溶液 50 mL 中添加 1.0 g 所獲得之層狀磷酸鋅，於 40°C 攪拌 20 小時後，測定過濾所得之濾液中的 Na 濃度 ($A, \text{ mol/L}$)，藉此，求出層狀磷酸鋅的離子交換容量。作為空白實驗，不加層狀磷酸鋅，進行與前相同的操作，測定其濾液（即，氫氧化鈉水溶液）的 Na 濃度 ($B, \text{ mol/L}$)。

層狀磷酸鋅的鈉離子交換容量 (C) 是根據下式 (1) 算出。

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

【0059】 < 氨氣吸附試驗 >

向含有 200 ppm 氨氣之 3 L 空氣的氣體試驗用袋中添加 0.2 g 所獲得之層狀磷酸鋅，於常溫下放置 2 小時。利用檢測管測定袋內的氨氣濃度 ($D, \text{ ppm}$)。作為空白實驗，不加層狀磷酸鋅，於室溫下放置 2 小時，測定此時的氨氣濃度 ($E, \text{ ppm}$)。

氨氣移除率 (F) 是根據下式 (2) 算出。

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

【0060】 < 實施例 1 >

[混合液 (合成液漿料) 中的層狀磷酸鋅濃度為 5.6 重量 % ，藉由連續混合，於槽型熟化裝置中連續運轉 7 批次]

使第一稀元素化學工業股份有限公司製造的氧氯化鋅八水合物 (523 g) 溶解於離子交換水 (477 g)，製備氧氯化鋅水溶液 (以下，稱為 A 液)。

75% 磷酸水溶液（以下，稱為 B 液）是使用 R A S A 工業股份有限公司 (R A S A I n d u s t r i e s , L T D .) 製造的 75% 磷酸水溶液。

使宇部興產股份有限公司 (U b e I n d u s t r i e s , L t d .) 製造的草酸二水合物 (186.6 g) 及東亞合成股份有限公司 (T o a g o s e i C o . , L t d .) 製造的 35% 鹽酸 (185.3 g) 混合溶解於去離子水 (1628.1 g)，製備草酸 / 鹽酸混合水溶液（以下，稱為 C 1 液）。

再者，上述 A、B 及 C 1 液分別於不同容器中製備，將獲得目標產物所需的量補充至第 1 圖的各罐中，繼續作業。

【0061】 作為製造裝置，使用第 1 圖中示意性地表示之裝置。

作為混合裝置，使用於槽型玻璃容器（容量：0.8 L）（以下，稱為混合槽）附帶攪拌裝置及套管之裝置。攪拌裝置由三片後掠葉片及使其旋轉之攪拌馬達構成。為如下結構：套管藉由使經其它恆溫裝置進行溫度調整後之液體循環通過而調整槽內的液溫。為如下結構：作為原材料等之 A、B 及 C 1 液經由定量泵自各罐被供給至混合裝置。

作為熟化裝置，是於槽型玻璃容器（容量：2 L）附帶攪拌裝置及套管之裝置。攪拌裝置由三片後掠葉片及使其旋轉之攪拌馬達構成。為如下結構：套管藉由使經其它恆溫裝置進行溫度調整後之液體循環通過而調整槽內的液溫。

構成為如第 1 圖，使用抽出管將混合裝置與熟化裝置連接，將自混合裝置溢流之混合液承收於熟化裝置。

於第1圖中，為方便起見，僅記載有一個熟化裝置，熟化裝置中的混合液滿足特定量後，將混合裝置的抽出管與其它熟化裝置連結，反覆進行混合液的抽出。

【0062】 初期向混合裝置中加入C1液（草酸/鹽酸混合水溶液，100 g），以200 rpm的旋轉速度開始攪拌。又，將熱水通入至套管，以使混合槽內的液體溫度成為50℃。開始向其中連續投入A液（氧氯化鋯八水合物的溶解液，供給速度：7 g/分鐘）、B液（75%磷酸水溶液，供給速度：3.1 g/分鐘）及C1液（供給速度：31.8 g/分鐘）。約5分鐘後攪拌葉片完全浸入混合液中，於液體不再飛濺之時間點使轉速增加至395 rpm。約10分鐘後，槽內裝滿液體，混合液自溢流口流出。

將混合液自抽出管承收於2 L熟化裝置（熟化槽No.1），收容混合液20分鐘後，以220 rpm開始攪拌。開始連續投入，約40分鐘後熟化裝置中積存有1.5 kg混合液，此時，更換為其他熟化裝置（熟化槽No.2）承收來自抽出管的混合液。以相同的操作將熟化裝置依次更換為熟化槽No.3~6。熟化槽No.7為10 L的玻璃容器，其中積存有7.5 kg混合液。No.1~7的混合液（合成液漿料）中的磷酸鋯濃度為5.6重量%。

於積存有混合液之熟化槽No.1中，使加熱裝置工作，花費約90分鐘使混合液溫度升溫至98℃，將該溫度維持12小時後，使加熱裝置停止，將槽內的合成液漿料自然放冷至40℃以下。

以孔徑為 $0.47 \mu\text{m}$ 的膜濾器對合成液進行過濾。向所獲得之沈積物中注入去離子水且使其流動，充分水洗，直至由導電度計測定之清洗水濾液的導電度為 $30 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下，之後，藉由將沈積物於電乾燥機中，在 110°C 乾燥 16 小時，而獲得粉末狀的產物。利用轉子加速磨機 (Rotor Speed Mill, Fritsch Japan 公司 (Fritsch Japan Co., Ltd.) 製造， 16000 rpm ，篩網的網眼 $80 \mu\text{m}$) 將產物壓碎。

【0063】 對所獲得之磷酸鋯測定粉末 X 射線繞射、中值粒徑及氨氣移除率。

利用粉末 X 射線繞射進行測定，結果確認出所獲得之磷酸鋯為層狀 α -磷酸鋯。將粉末 X 射線繞射的繞射圖示於第 2 圖。中值粒徑為 $0.90 \mu\text{m}$ ，鈉離子交換容量為 $6.5 \text{ meq}/\text{g}$ ，氨氣移除率 $> 99\%$ 。

【0064】 於分別積存有 1.5 kg 混合液之熟化槽 No. 2 ~ 熟化槽 No. 6、及積存有 7.5 kg 混合液之 No. 7 中，依次使加熱裝置工作，以與熟化槽 No. 1 相同之方式進行處理，取得 α -磷酸鋯。

將所獲得之熟化槽 No. 1 ~ 熟化槽 No. 7 各自的 α -磷酸鋯的產率 (以鋯元素為基準) 及中值粒徑示於表 1。

【0065】 < 比較例 1 >

[混合液 (合成液漿料) 中的磷酸鋯濃度為 5.6 重量%，分別非連續運轉 7 批次]

於包括還流冷卻器之 2 L 反應器中，使氧氯化鋯八水合物 (70.8 g) 溶解於 850 mL 去離子水後，投入 35% 鹽酸 (48.0

g)，繼而投入粉狀的草酸二水合物(78.1 g)且使其溶解。液溫為25℃。攪拌該溶液，並花費30分鐘向其中加入75%磷酸水溶液(90.1 g)。其次，繼續攪拌，並加熱反應器，90分鐘後反應液達到98℃。在將反應器的內溫維持於98℃之前提下，繼續加熱攪拌12小時。本混合液(合成液漿料)中的磷酸銨濃度為5.6重量%。

其後，使加熱裝置停止，自然放冷，使合成液漿料的溫度為40℃以下，以孔徑為0.47 μm的膜濾器對合成液漿料進行過濾。向所獲得之沈積物中注入去離子水且使其流動，充分水洗，直至由導電度計測定之清洗水濾液的導電度為30 μS/cm以下，之後，藉由將沈積物於電乾燥機中在110℃乾燥16小時，而獲得α-磷酸銨粒子(將其稱為反應編號No.1)。

以銨元素為基準，算出相對於投料的氧氯化銨八水合物而言所獲得之α-磷酸銨的產率為82%。又，α-磷酸銨的中值粒徑為0.92 μm。

進而反覆進行6次上述一系列製造操作(分別稱為反應編號No.2~No.7)。求出所獲得之反應編號No.1~No.7各自的α-磷酸銨的產率及中值粒徑。將該等結果記於表1。

【0066】 [表 1]

實施例 1							
熟化槽編號	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7
熟化槽的大小(L)	2	2	2	2	2	2	10
產率(%)	87	88	88	87	88	89	88
中值粒徑(μm)	0.91	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90
	平均值(μm) 0.90						
	標準偏差(μm) 0.004						

比較例 1							
反應編號	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7
反應槽的大小(L)	2	2	2	2	2	2	2
產率(%)	82	84	85	84	85	83	84
中值粒徑(μm)	0.92	0.90	0.88	0.91	0.88	0.89	0.92
	平均值(μm) 0.90						
	標準偏差(μm) 0.017						

【0067】 對使原材料等的混合為連續運轉之實施例 1、與分批反覆進行原材料等的混合及熟化之比較例 1 進行比較，可知前者的產品產率較高，中值粒徑的差異較小。又，實施例 1 的熟化槽 No.7 是於 10 L 槽中進行熟化之結果，亦可知不受熟化槽的大小的影響。

【0068】 < 實施例 2 >

[混合液（合成液漿料）中的磷酸鋁濃度為 8.3 重量%，藉由連續混合於槽型熟化裝置中運轉 1 批次]

使草酸二水合物 (211.5 g) 及 35% 鹽酸 (210.1 g) 混合溶解於去離子水 (1615.4 g)，製備草酸 / 鹽酸混合水溶液（以下，稱為 C2 液）。

使用與實施例 1 相同的裝置，初期向混合裝置中加入 C2 液 100 g，以 200 rpm 的旋轉速度開始攪拌。又，將熱水通入至套管，以使混合裝置槽內的液體溫度成為 50℃。開始

向其中連續投入A液（供給速度：6.8 g/分鐘）、B液（供給速度：3.1 g/分鐘）及C2液（供給速度：30.1 g/分鐘）。之後與實施例1同樣地，當熟化裝置中積存有1.5 kg混合液時，開始熟化。本混合液（合成液漿料）中的磷酸銨濃度為8.3重量%。

其後，以與實施例1相同的方法進行冷卻、膜濾器過濾、濾餅清洗、乾燥及粉碎，以90%的產率獲得 α -磷酸銨。

所獲得之 α -磷酸銨的中值粒徑為0.91 μm 。鈉離子交換容量為6.5 meq/g，氨氣移除率>99%。

【0069】 < 實施例3 >

[混合液（合成液漿料）中的磷酸銨濃度為11.2重量%，藉由連續混合於槽型熟化裝置中運轉1批次]

使草酸二水合物（285.4 g）及35%鹽酸（283.5 g）混合溶解於去離子水（1131.7 g），製備草酸/鹽酸混合水溶液（以下，稱為C3液）。

使用與實施例1相同的裝置，初期向混合裝置中加入C3液100 g，以200 rpm的旋轉速度開始攪拌。又，將熱水通入至套管，以使混合裝置槽內的液體溫度成為50℃。開始向其中連續投入A液（供給速度：9.2 g/分鐘）、B液（供給速度：4.1 g/分鐘）及C3液（供給速度：26.7 g/分鐘）。之後與實施例1同樣地，當熟化裝置中積存有1.5 kg混合液時，開始熟化。本混合液（合成液漿料）中的磷酸銨濃度為11.2重量%。

其後，以與實施例1相同的方法進行冷卻、膜濾器過濾、濾餅清洗、乾燥及粉碎，以92%的產率獲得 α -磷酸鋅。

所獲得之 α -磷酸鋅的中值粒徑為0.92 μm 。鈉離子交換容量為6.5 meq/g，氨氣移除率>99%。

【0070】 <比較例2>

[混合液（合成液漿料）中的磷酸鋅濃度為8.3重量%，藉由非連續混合運轉1批次]

於包括還流冷卻器之2 L反應器中，使氧氯化鋅八水合物（106.3 g）溶解於844 mL去離子水後，投入35%鹽酸（72.0 g），繼而投入粉狀的草酸二水合物（117.2 g）且使其溶解。液溫為25°C。攪拌該溶液，並花費30分鐘向其中加入75%磷酸水溶液（89.9 g）。其次，繼續攪拌，並加熱反應器，結果，溫度上昇且混合液增黏，流動性消失。約90分鐘後，合成液漿料達到98°C，但因不流動而爆沸，因液體飛濺而污染還流冷卻器，故於製造中途停止加熱。其結果為，無法製造目標 α -磷酸鋅。

為本混合液（合成液漿料）中的磷酸鋅濃度為8.3重量%之配方。

【0071】 <實施例4>

[混合液（合成液漿料）中的磷酸鋅濃度為8.3重量%，藉由連續混合於槽型熟化裝置中在無攪拌下運轉1批次]

以與實施例2相同的方法使混合裝置運轉，將自溢流口流出之混合液承收於不附帶攪拌裝置之熟化槽內。約40分鐘後，積存有1.5 kg，此時，更換為其他熟化裝置承收混合

液。使上述積存有 1.5 kg 的混合液之熟化槽所附帶之加熱裝置工作，約 90 分鐘後使混合液溫度升溫至 98 °C，將該溫度維持 12 小時。其後，使加熱裝置停止，將槽內合成液漿料自然放冷至 40 °C 以下。進行與實施例 2 相同的處理，以 88 % 的產率獲得 α -磷酸銦 109.6 g。

所獲得之 α -磷酸銦的中值粒徑為 0.92 μm 。鈉離子交換容量為 6.5 meq/g，氨氣移除率 > 99 %。

由此可知，產率、中值粒徑及鈉離子交換容量幾乎不受熟化階段是否有攪拌之影響。

【0072】 < 實施例 5 >

[混合液（合成液漿料）中的磷酸銦濃度為 14.0 重量%，藉由連續混合於槽型熟化裝置中運轉 1 批次，熟化時間：6 小時]

使草酸二水合物 (212.5 g) 及 35 % 鹽酸 (315.1 g) 混合溶解於去離子水 (2527.8 g)，製備草酸 / 鹽酸混合水溶液（以下，稱為 C4 液）。

使用與實施例 1 相同的裝置，初期向混合裝置中加入 C4 液 100 g，以 200 rpm 的旋轉速度開始攪拌。又，將熱水通入至套管，以使混合裝置槽內的液體溫度成為 60 °C。開始向其中連續投入 A 液（供給速度：9.33 g/分鐘）、B 液（供給速度：4.16 g/分鐘）及 C4 液（供給速度：18.67 g/分鐘）。之後與實施例 1 同樣地，當熟化裝置中積存有 1.5 kg 混合液時，開始熟化。本混合液（合成液漿料）中的磷酸銦濃度為 14.0 重量%。

6小時後停止加熱，將槽內合成液漿料自然放冷至40℃以下。進行與實施例2相同的處理，以90%的產率獲得 α -磷酸銨。

所獲得之 α -磷酸銨的中值粒徑為0.88 μm 。鈉離子交換容量為6.5 meq/g，氨氣移除率>99%。

【0073】 < 實施例6 >

[混合液（合成液漿料）中的磷酸銨濃度為8.3重量%，藉由連續混合及管型熟化裝置自混合至熟化一直連續運轉]作為製造裝置，使用第3圖中示意性地表示之裝置。

作為混合裝置，使用於槽型玻璃容器（容量：0.3 L）附帶攪拌裝置及套管之裝置。攪拌裝置由三片後掠葉片及使其旋轉之攪拌馬達構成。為如下結構：套管藉由使經其他恆溫裝置進行溫度調整後之液體循環通過而調整槽內的液溫。為如下結構：原料的A、B及C2液經由定量泵被供給至混合裝置。

作為熟化裝置，構成為將PTFE（聚四氟乙烯（四氟））管道（內徑6 mm ϕ ，外徑8 mm ϕ ，長度100 m）（以下，稱為熟化管）放入至油槽。PTFE管道的一端連接於輸液泵的噴出口，而將泵吸入口與混合裝置連接。另一端連接於承收合成液漿料之罐。合成液漿料罐為耐壓規格，為能夠利用加壓空氣加壓至0.4 MPa之結構。輸液用泵為能夠使噴出壓力升壓至0.3 MPa之規格。油槽為附帶加熱器及混合功能之結構。

如第3圖，使用抽出管自混合裝置的底部將混合裝置與熟化裝置連接，調整輸液泵的流量，以使混合裝置的混合液的液面保持一定。

【0074】 初期向混合裝置加入C2液50 g，以200 rpm的旋轉速度開始攪拌。又，將熱水通入至套管，以使槽內液體溫度成為50℃。開始向其中連續投入A液（供給速度：2.7 g/分鐘）、B液（供給速度：1.2 g/分鐘）及C2液（供給速度：12.1 g/分鐘）。約5分鐘後攪拌葉片完全浸入液體中，於液體不再飛濺之時間點使轉速增加至650 rpm。約10分鐘後，槽內的液位成為80%，故使輸液泵工作，開始混合液的抽出及向管道之輸液。本混合液（合成液漿料）中的磷酸銨濃度為8.3重量%。再者，將油槽溫度設定為110℃，使油循環，以使溫度均勻。混合裝置的液面固定時之輸液泵的流量為16 g/分鐘，於管型熟化裝置內加熱混合液之時間為3小時。

連續進行12小時混合裝置的運轉及向熟化裝置的輸液，將自管道排出之合成液漿料承收至1 L的罐，每一小時更換一次容器，獲得9份合成液漿料（合成液No.1～合成液No.9）。

將合成液自然放冷至40℃以下後，分別利用孔徑為0.47 μm的膜濾器對合成液No.1～合成液No.9的合成液漿料進行過濾。分別向所獲得之沈積物注入去離子水，充分水洗，直至由導電度計測定之清洗水濾液的導電度為30 μS/cm以下，之後，藉由將各沈積物於電乾燥機中在110

℃ 乾燥 16 小時，獲得粉末狀的產物。分別利用轉子加速磨機（16000 rpm，篩的網眼 80 μm）將它們壓碎。

利用合成液 No.1 獲得之 α-磷酸鋅的中值粒徑為 0.91 μm。鈉離子交換容量為 6.5 meq/g，氨氣移除率 > 99%。分別對合成液 No.2 ~ 合成液 No.9 進行相同測定，將結果示於表 2。

【0075】 [表 2]

實施例 6									
合成液編號	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9
產率(%)	87	89	89	90	91	91	91	91	91
中值粒徑(μm)	0.91	0.91	0.90	0.90	0.89	0.89	0.90	0.89	0.89
	平均值(μm) 0.90								
	標準偏差(μm) 0.008								

【0076】 由此可知，藉由使用管型熟化裝置，中值粒徑幾乎無差異，能夠以高產率連續獲得目標層狀磷酸鋅。因熟化裝置為管型，而非槽型，故相較於槽型時之熟化，裝置簡單，能夠抑制設備費用，且操作亦簡便，相較於槽型時之熟化，生產性進而提升。

【0077】 如上所述，根據本揭示的層狀磷酸鋅的製造裝置及製造方法，所述製造裝置包括將原材料等混合之混合裝置、及使混合液熟化之熟化裝置，能夠減輕原材料等的分批投料作業負擔，使產品的中值粒徑穩定，且提高合成液漿料的濃度，故能夠使層狀磷酸鋅製造的品質與生產性提升。

[產業上的可利用性]

【0078】 本揭示的層狀磷酸鋯的製造裝置及製造方法能夠減輕作業負擔，且抑制產品的中值粒徑的差異，進而能夠提高合成液漿料中的磷酸鋯濃度，增加產品產率，能夠提供生產性較高，且高品質的層狀磷酸鋯的製造方法。

【0079】 2020年5月8日申請之日本專利申請案2020-082457號的揭示內容全部藉由參考併入至本說明書中。

本說明書所記載之所有文獻、專利申請案及技術規格藉由參考併入至本說明書中，與具體且分別描述藉由參考併入之各文獻、專利申請及技術規格時等同。

【符號說明】

【0080】

- 1：原材料等供給泵
- 2：原材料等供給泵
- 3：原材料等供給泵
- 4：A液罐
- 5：B液罐
- 6：C1～C4液罐
- 7：混合裝置用攪拌馬達
- 8：混合裝置用攪拌葉片
- 9：混合槽
- 10：混合裝置用套管
- 11：抽出管
- 12：熟化裝置用馬達

13: 熟化裝置用攪拌葉片

14: 熟化槽

15: 熟化裝置用套管

16: 抽出管

17: 混合液輸液用泵

18: 熟化管

19: 油槽

20: 合成液漿料罐

【生物材料寄存】

國內寄存資訊(請依寄存機構、日期、號碼順序註記)

無

國外寄存資訊(請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記)

無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種層狀磷酸鋯的製造裝置，其使用濕式合成法，且包括：

混合裝置，其至少將鋯化合物、磷酸及/或磷酸鹽、有機酸、酸解離指數(pKa)為0以下之無機酸、以及溶劑混合；及，

熟化裝置，其使於該混合裝置中至少將該鋯化合物、該磷酸及/或磷酸鹽、該有機酸、該無機酸、以及該溶劑混合所得之混合液熟化；

該混合裝置及該熟化裝置為分別獨立的裝置。

【請求項2】 如請求項1所述之層狀磷酸鋯的製造裝置，其中，該混合裝置包括：供給機構，其至少供給該鋯化合物、該磷酸及/或磷酸鹽、該有機酸、該無機酸、以及該溶劑；及，抽出機構，其將該混合裝置內部的混合液抽出；並且，該混合裝置為附帶攪拌裝置之槽型。

【請求項3】 如請求項1所述之層狀磷酸鋯的製造裝置，其中，該熟化裝置為附帶加熱裝置之槽型。

【請求項4】 如請求項1所述之層狀磷酸鋯的製造裝置，其中，該熟化裝置為附帶加熱裝置之管型。

【請求項5】 如請求項2所述之層狀磷酸鋯的製造裝置，其中，該供給機構具有能夠連續供給之機構，且該抽出機構具有能夠連續抽出之機構。

【請求項6】 如請求項5所述之層狀磷酸鋯的製造裝置，其中，該供給機構為分別獨立之複數個供給機構，且具

有將包含該鋇化合物之水溶液、包含該磷酸鹽及/或磷酸鹽之水溶液、以及包含該有機酸及該無機酸之水溶液自該分別獨立之複數個供給機構之各者連續供給至該混合裝置之機構。

【請求項7】 一種層狀磷酸鋇的製造方法，其使用如請求項1至5中任一項所述之製造裝置，且包括：

混合步驟，其至少將該鋇化合物、該磷酸及/或磷酸鹽、該有機酸、該無機酸、以及該溶劑混合；及，

熟化步驟，使於該混合步驟中至少將該鋇化合物、該磷酸及/或磷酸鹽、該有機酸、該無機酸、以及該溶劑混合所得之混合液熟化。

【請求項8】 一種層狀磷酸鋇的製造方法，其使用如請求項6所述之製造裝置，且包括：

混合步驟，其至少將該鋇化合物、該磷酸及/或磷酸鹽、該有機酸、該無機酸、以及該溶劑混合；及，

熟化步驟，其使於該混合步驟中至少將該鋇化合物、該磷酸及/或磷酸鹽、該有機酸、該無機酸、以及該溶劑混合所得之混合液熟化；並且，

將該鋇化合物以及該磷酸鹽及/或磷酸鹽自該分別獨立之複數個供給機構之各者連續供給至該混合裝置。

【請求項9】 如請求項8所述之層狀磷酸鋇的製造方法，其中，將包含該鋇化合物之水溶液、包含該磷酸鹽及/或磷酸鹽之水溶液、以及包含該有機酸及該無機酸之水溶液自該分別獨立之複數個供給機構之各者連續供給至

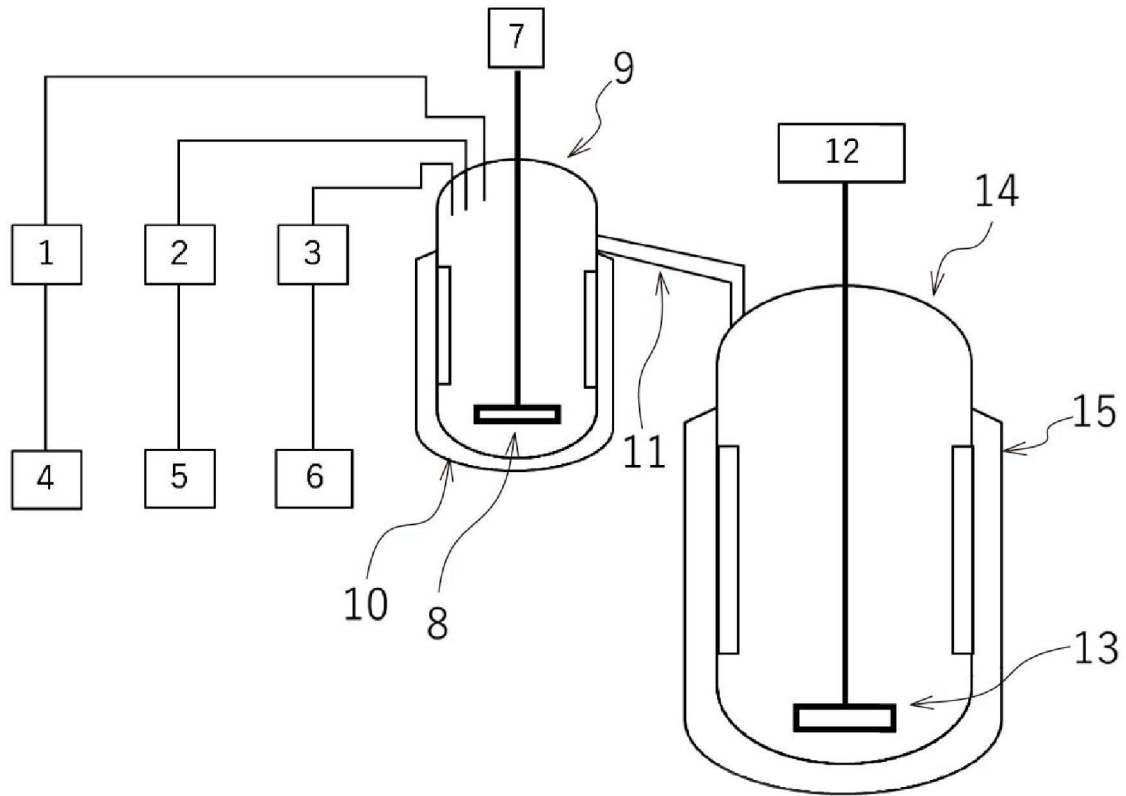
第2頁(發明申請專利範圍)

該混合裝置。

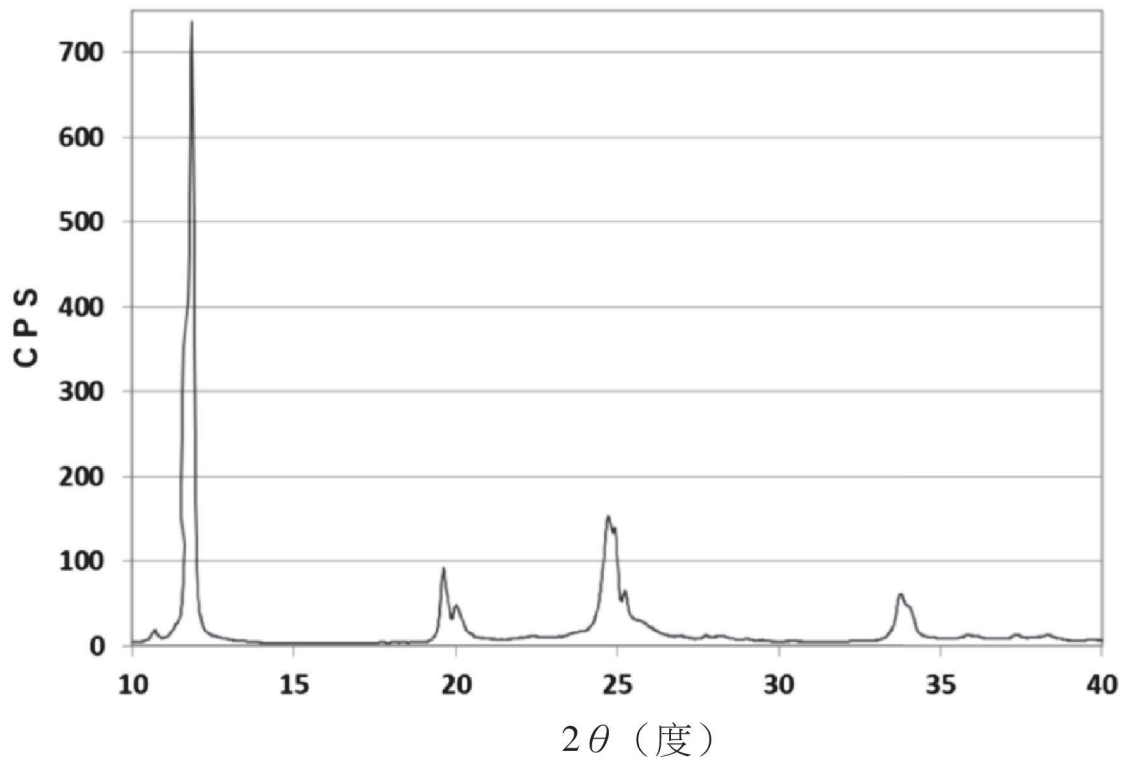
【請求項10】如請求項7至9中任一項所述之層狀磷酸鋯的製造方法，其中，該無機酸的添加量相對於1莫耳該鋯化合物為0.1~5.0莫耳之範圍，該有機酸為草酸及草酸鹽中的至少一者，該有機酸的添加量相對於1莫耳該無機酸為0.01~0.8莫耳之範圍。

【發明圖式】

第1圖



第2圖



第3圖

