(19) Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 697 28 452 T3** 2014.06.12

(12) Übersetzung der geänderten europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 052 224 B2**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **697 28 452.2**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 11 4857.6**
(96) Europäischer Anmeldetag: **29.08.1997**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **15.11.2000**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **31.03.2004**
(97) Veröffentlichungstag des geänderten Patents beim EPA: **12.02.2014**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **12.06.2014**

(51) Int Cl.: ***C01G 23/047*** (2006.01)
C01G 23/053 (2006.01)

Patentschrift wurde im Einspruchsverfahren geändert

(30) Unionspriorität:

23077696	**30.08.1996**	**JP**
13719297	**27.05.1997**	**JP**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE

(73) Patentinhaber:
Showa Denko K.K., Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:
Patentanwälte Strehl, Schübel-Hopf & Partner, 80538, München, DE

(72) Erfinder:
Ohmori, Masahiro, Chiba-shi, Chiba 267-0056, JP; Hamanaka, Tadashi, Ichihara-shi, Chiba, JP; Nakamura, Hidenori, Kawasaki-shi, Kanagawa, JP

(54) Bezeichnung: **Teilchen, wässrige Dispersion und Film aus Titanoxid und seine Herstellung**

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

1. Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein wässeriges dispergiertes Titanoxid-Sol und auf ein Verfahren zur Herstellung eines wässerigen dispergierten Titanoxid-Sols.

2. Beschreibung des relevanten Standes der Technik

[0002] Es ist bekannt, daß Titandioxid (nachstehend einfach als "Titanoxid" bezeichnet) drei Kristallphasen hat, den Anatas-, den Brookit- und den Rutil-Typ.

[0003] Wenn Titanoxid durch Verbrennung von Titantetrachlorid mit Sauerstoff in einem Dampfphasen-Abscheidungsverfahren gebildet wird, bildet sich Titanoxid des Anatas-Typs und dieses ist bei der niedrigsten Temperatur stabil. Wenn das so gebildete Titanoxid des Anatas-Typs wärmebehandelt wird und die Temperatur erhöht wird, bildet sich bei einer Temperatur von 816 bis 1040°C Titanoxid des Brookit-Typs und Titanoxid des Rutil-Typs wird bei einer Temperatur von oberhalb 1040°C gebildet.

[0004] Für ein Flüssigphasen-Verfahren werden die Kristallphasen von Titanoxid, das durch Hydrolyse von Titantetrachlorid gebildet wird, ausführlich von Kouemon Funaki in "Kogyo Kagaku (Industrial Chemistry)", Band 59, Nr. 11, S. 1295 beschrieben. Dieser Bericht folgert, daß Titanoxid des Rutil-Typs hauptsächlich aus einer hochkonzentrierten Lösung gebildet wird und daß Titanoxid des Anatas-Typs aus einer Lösung niederer Konzentration gebildet wird. Es wurde berichtet, daß die Bildung von feinen Titanoxid-Teilchen des Brookit-Typs in einem Flüssigphasen-Verfahren unmöglich ist.

[0005] Wie aus dem vorstehenden ersichtlich ist, war es schwierig, in einem Flüssigphasen-Verfahren Titanoxid des Brookit-Typs stabil zu produzieren. Wenn das in einem Heißverfahren gebildete Titanoxid einer weiteren Wärmebehandlung bei hoher Temperatur unterworfen wird, kann Titanoxid des Brookit-Typs erhalten werden, die erhaltenen Titanoxid-Teilchen sind jedoch durch die Wärmebehandlung gewachsen. Es war daher schwierig, feine Kristallteilchen von Titanoxid des Brookit-Typs herzustellen.

[0006] Für ein Verfahren zur Herstellung eines Titanoxid-Sols gilt im allgemeinen, daß kristalline oder amorphe Titanoxid-Teilchen in einem Dispersionsmedium dispergiert werden oder daß ein Titanoxid-Vorläufer, wie ein Methanalkoxid, Titansulfat oder Titantetrachlorid, in ein Dispersionsmedium eingemischt wird, wonach der Vorläufer neutralisiert oder hydrolysiert wird, um ein Titanoxid-Sol herzustellen.

[0007] Ein Titanoxid-Sol wird zur Herstellung von Titanoxid-Teilchen oder zur Ausbildung eines Titanoxid-Films durch Auftragen des Sols auf Glas oder Keramik verwendet.

[0008] Es ist bekannt, daß ein Titanoxid-Sol ein Photohalbleiter ist und durchsichtig ist und eine erhöhte photokatalytische Aktivität hat, wenn seine Teilchengröße klein ist. Die photokatalytische Aktivität des Titanoxids wurde vor kurzem gründlich untersucht. Zu den Anwendungen für die photokatalytische Aktivität gehören das Entfernen von schädlichen Materialien zur Reinigung, das Entfernen von Gerüchen, wie Ammoniak, zur Desodorisierung und die Sterilisation von Mikroorganismen. Titanoxid wird in verschiedenen Formen angewendet, wie als Masse, Teilchen, als Film und als Sol, in Abhängigkeit von der Art der Anwendung. Wenn die photokatalytische Aktivität mit Transparenz beziehungsweise Durchsichtigkeit kombiniert werden soll, wird das Titanoxid häufig als Film ausgebildet. Daher wird Titanoxid häufig in Form eines Sols zur Ausbildung eines Films angewendet.

[0009] Es wird festgestellt, daß die photokatalytische Aktivität des Titanoxids im Rutil-Typ höher ist als in dem Anatas-Typ. Der Grund ist eine Differenz im Energiesprung von etwa 0,2 eV zwischen den beiden Typen, da der Energiesprung des Rutil-Typs 3,02 eV und der des Anatas 3,23 eV beträgt (Ceramics 31 (1996), Nr. 10, S. 817). Wegen dieses Energiesprungs wird Titanoxid des Anatas-Typs vorzugsweise als Photohalbleiter eingesetzt.

[0010] Was Titanoxid des Brookit-Typs betrifft, so wurde bisher kein reines Material aus Brookit-Titanoxid erhalten und es war schwierig, feine Teilchen von Titanoxid des Brookit-Typs mit einer so hohen spezifischen

Oberfläche zu erhalten, daß sie als Photohalbleiter verwendet werden können, da die Teilchen des Titanoxids vom Brookit-Typ bei einer so hohen Temperatur hergestellt werden, daß sie sintern.

[0011] Es wurde vorgeschlagen, daß bei der Ausbildung eines Titanoxid-Films auf einem Beleuchtungskörper, beispielsweise dem Glasrohr einer Fluoreszenzlampe oder einer Abdeckung dafür durch Beschichten mit einem Titanoxid-Sol, organische Materialien, wie Ölrauch, die daran haften, durch die photokatalytische Aktivität des Titanoxids zersetzt werden.

[0012] Jedoch werden aus den mit Hilfe der vorstehend beschriebenen Verfahren gebildeten Solen kaum Titanoxid-Filme mit hoher Transparenz erhalten und es ist bisher kein Beleuchtungskörper bekannt, der einen Titanoxid-Film des Brookit-Typs als Photokatalysator aufweist.

[0013] Wenn ein Titanoxid-Film auf einem Glas-, Kunststoff- oder anderen Substrat aufgetragen wird um als Photokatalysator verwendet zu werden, ist es notwendig, daß der Titanoxid-Film hohe photokatalytische Aktivität besitzt. Da die photokatalytische Wirkung eine Reaktion an der Oberfläche der Teilchen ist, sollten die Teilchen feine Teilchen mit einer hohen spezifischen Oberfläche sein und ausgezeichnete Kristallinität besitzen, um hohe photokatalytische Aktivität zu erzielen. Es ist außerdem erforderlich, daß der Film durchsichtig ist, wenn der Film auf einen Beleuchtungskörper aufgetragen wird. Um die Durchsichtigkeit zu verbessern ist es wünschenswert, daß die Teilchen fein und monodispers sind, wie im Fall der Verbesserung der photokatalytischen Aktivität. ??Es ist außerdem erforderlich, daß der Film transparent ist, wenn der Film auf einem Beleuchtungskörper aufgetragen wird. Um die Durchsichtigkeit zu verbessern ist erwünscht, daß die Teilchen fein und monodispers sind, wie im Fall der Verbesserung der photokatalytischen Aktivität. ??[Meineserachtens doppelt diktiert?? Es ist üblich, dafür Titanoxid des Anatas-Typs zu verwenden und dieses feinteilig zu machen, um die vorstehenden Probleme zu lösen.

[0014] Es ist außerdem erforderlich, daß der Titanoxid-Film hohes Haftvermögen hat und daß ein Abschälen des Titanoxid-Films verhindert wird, wenn er aus einem Substrat ausgebildet wird.

[0015] Bei dem konventionellen Verfahren der Hydrolyse von Titantetrachlorid war es schwierig, ein Titanoxid-Sol mit sehr kleiner Teilchengröße und eine ausgezeichnete Kristallinität der Titanoxid-Teilchen in dem Sol zu erreichen und hohe Durchsichtigkeit zu erzielen, wenn dieses in einen Film umgewandelt wurde.

[0016] Bei dem Verfahren zur Hydrolyse von Titanalkoxid haben die Teilchen des erhaltenen Titanoxid-Sols ausgezeichnete Pulvereigenschaften, einschließlich sehr kleine Teilchengröße, jedoch schließt das Sol Alkohol ein, wodurch ein Sicherheitsproblem verursacht wird, weil eine Explosion verursacht werden kann, wenn das Sol zur Bildung eines Titanoxid-Film erhitzt wird. Um eine Explosion zu verhindern, ist eine Vorrichtung im großen Maßstab notwendig, was unwirtschaftlich ist. Außerdem ist Titanalkoxid weit teurer als Titantetrachlorid.

[0017] Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Titanoxid-Sol zur Verfügung zu stellen, welches auf einem Substrat einen Titanoxid-Film ausbilden kann, der ausgezeichnete photokatalytische Aktivität und Durchsichtigkeit sowie Haftvermögen gegenüber dem Substrat besitzt, und feine Teilchen von Titanoxid des Brookit-Typs bereitzustellen.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0018] Als Ergebnis von Untersuchungen an Titanoxid-Filmen, die aus Titanoxid-Solen gebildet wurden, haben die Erfinder festgestellt, daß in einem Titanoxid-Sol vorliegende Chloridionen zur Durchsichtigkeit und Haftfähigkeit gegenüber einem Substrat des Titanoxid-Films beitragen, daß ein Titanoxid-Sol mit einer gewissen Konzentration von Chloridionen einen Titanoxid-Film mit einer verbesserten Durchsichtigkeit und Haftfähigkeit und daß Titanoxid des Brookit-Typs mit einem großen Energiesprung im Hinblick auf die photokatalytische Aktivität besonders ausgezeichnet ist.

[0019] Erfindungsgemäß wird folgendes zur Verfügung gestellt:

(1) Ein wässeriges dispergiertes Titanoxid-Sol, das in Wasser dispergierte kristalline Titanoxid-Teilchen enthält, wobei das Sol Chloridionen in einer Menge von 50 bis 10.000 Gew.-ppm, als elementares Chlor, enthält, wobei die Titanoxid-Teilchen eine mittlere Teilchengröße von 0,01 bis 0,1 µm haben.

(2) Ein Verfahren zur Herstellung eines wässerigen dispergierten Titanoxid-Sols, das folgende Stufen umfaßt:

Ausbilden eines wässerigen dispergierten Titanoxid-Sols, enthaltend kristalline Titanoxid-Teilchen mit einer mittleren Teilchengröße von 0,01 bis 0,1 µm, durch Hydrolyse von Titantetrachlorid und
Regeln der Menge der Chloridionen in dem wässerigen dispergierten Titanoxid-Sol auf 50 bis 10.000 ppm, als elementares Chlor.

[0020] Bevorzugte Merkmale dieses Verfahrens sind in Ansprüchen 12 und 13 aufgeführt.

BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0021] Das erfindungsgemäße wässerige dispergierte Titanoxid-Sol ist ein Sol, das einen Titanoxid-Film erzeugt, der nicht nur ausgezeichnete photokatalytische Aktivität hat, sondern auch verstärktes Haftvermögen an einem Substrat und verbesserte Durchsichtigkeit besitzt, und es ist für das Sol kennzeichnend, daß es Chloridionen in einer Menge von 50 bis 10.000 ppm, vorzugsweise 100 bis 4.000 ppm, als elementares Chlor, enthält.

[0022] Bei dem Verfahren zur Hydrolyse von Titanchlorid zur Herstellung eines wässerigen dispergierten Titanoxid-Sols wird Chlorwasserstoff durch die Reaktion gebildet. Der Chlorwasserstoff dissoziiert in dem Sol fast vollständig in Chloridionen und Wasserstoffionen. Im allgemeinen verflüchtigt sich Chlorwasserstoff während der Hydrolyse unter Erhitzen aus dem Reaktionssystem. Wenn der Gehalt an Chlorwasserstoff in dem Sol auf einen gewissen Wert bei der Hydrolyse ansteigt, wird gewöhnlich das Sol einer Entchlorierungsbehandlung unterworfen, um Chlorwasserstoff zu entfernen, weil dann, wenn das Sol Chlorwasserstoff enthält, verschiedene Schwierigkeiten bei der Herstellung von Titanoxid-Teilchen oder eines Titanoxid-Films aus dem Sol auftreten. Der Zusammenhang zwischen den Chloridionen in dem Sol und den Eigenschaften des Titanoxid-Films wurden im Stand der Technik nicht berücksichtigt und es gibt keine Verfahrensweise um im Hinblick darauf den Gehalt an Chloridionen in dem Sol zu regeln.

[0023] Wenn die in dem wässerigen dispergierten Titanoxid-Sol enthaltenen Chloridionen in einer Menge von weniger als 50 ppm, als elementares Chlor, vorhanden sind, hat ein aus dem Sol auf einem Substrat ausgebildeter Titanoxid-Film schlechtes Haftvermögen gegenüber dem Substrat. Besonders wenn der Titanoxid-Film wärmebehandelt wird, tritt ein Unterschied im Haftvermögen des Films an dem Substrat auf, in Abhängigkeit davon, ob die Chloridionen in einer Menge von nicht weniger als 50 ppm enthalten sind. Erfindungsgemäß wird das Haftvermögen des Films gegenüber einem Substrat durch die Schälfestigkeit des Films von dem Substrat und die Härte des Films repräsentiert. Wenn andererseits die Menge der Chloridionen in dem Sol auf mehr als 10.000 ppm, als elementares Chlor, ansteigt, wird die Durchsichtigkeit des Films vermindert. Ein bevorzugter Bereich beträgt 100 bis 4.000 ppm.

[0024] Die Wirkung der Chloridionen ist nicht klar, es wird jedoch angenommen, daß die Dispergierbarkeit der Teilchen verbessert wird, wenn die elektrische Abstoßung zwischen den Titanoxid-Teilchen in dem Titanoxid-Sol ansteigt, so daß die Durchsichtigkeit und Schälfestigkeit des Films verbessert werden.

[0025] Wenn die Titanoxid-Teilchen in dem wässerigen dispergierten Titanoxid-Sol feiner sind, werden die photokatalytische Aktivität und die Durchsichtigkeit des Titanoxid-Films verbessert. Wenn jedoch die Teilchengröße der Titanoxid-Teilchen zu klein ist, sind solche Teilchen schwierig herzustellen. Daher liegt die durchschnittliche Teilchengröße der Titanoxid-Teilchen in dem Sol im Bereich von 0,01 bis 0,1 µm.

[0026] Gemäß dem Stand der Technik kann Titanoxid des Brookit-Typs nicht hergestellt werden, ausgenommen mit Hilfe eines Verfahrens, bei dem Titanoxid des Anatas-Typs wärmebehandelt wird. Wenn Titanoxid des Brookit-Typs durch eine Wärmebehandlung hergestellt wird, wachsen die Teilchen des Titanoxid des Brookit-Typs durch die Wärmebehandlung bis zu einer großen Teilchengröße, die deshalb nicht zur Bildung eines Titanoxid-Films verwendet wurden.

[0027] In einem Sol, in dem die vorstehenden Titanoxid-Teilchen des Brookit-Typs in Wasser dispergiert sind, können Chloridionen in einer Menge von 50 bis 10.000 ppm, als elementares Chlor, enthalten sein, wodurch der aus dem Sol gebildete Titanoxid-Film nicht nur ausgezeichnete photokatalytische Aktivität, sondern auch Haftvermögen gegenüber einem Substrat hat.

[0028] Wenn in den vorstehenden erfindungsgemäßen wässerigen dispergierten Titanoxid-Solen die Konzentration der Titanoxid-Teilchen zu hoch ist, agglomerieren die Teilchen und das Sol wird instabil. Wenn die Konzentration der Titanoxid-Teilchen zu niedrig ist, entstehen häufig Probleme. So dauert beispielsweise die Stufe

der Ausbildung eines Titanoxid-Films durch Beschichten lange Zeit. Die Konzentration der Titanoxid-Teilchen ist daher geeigneterweise im Bereich von 0,05 bis 10 mol/l.

[0029] Durch Filtration, Waschen und Trocknen des erfindungsgemäßen wässerigen dispergierten Titanoxid-Sols können Titanoxid-Teilchen erhalten werden. Die so erhaltenen Titanoxid-Teilchen des Brookit-Typs haben eine durchschnittliche Teilchengröße von 0,01 bis 0,1 μm und eine spezifische Oberfläche von nicht weniger als 20 m^2/g. Sie haben einen Energiesprung von 3,23 eV oder mehr.

[0030] Wenn das wässerige dispergierte Titanoxid-Sol zur Ausbildung eines Titanoxid-Films verwendet wird, wird vorzugsweise ein wasserlösliches Polymer in einer kleinen Menge von beispielsweise etwa 10 bis 10.000 ppm zugesetzt, um die Filmbildungs-Fähigkeit oder Aufstreichbarkeit zu verbessern. Zu bevorzugten wasserlöslichen Polymeren gehören Polyvinylalkohol, Methylcellulose, Ethylcellulose, CMC, Stärke usw.

[0031] Das erfindungsgemäße wässerige dispergierte Titanoxid-Sol kann auf Substrate aus verschiedenen Materialien aufgetragen werden, um auf der Oberfläche des Substrats einen Titanoxid-Film auszubilden. Das Substrat ist nicht beschränkt und kann aus Keramik, Metall, Kunststoff, Holz, Papier usw. bestehen.

[0032] Das Substrat kann ein Katalysatorträger aus Aluminiumoxid, Zirkonoxid usw. sein, auf welchem der Titanoxid-Film als Katalysator vorgesehen wird, wodurch ein Katalysator gebildet wird. Das Substrat kann außerdem ein Glasrohr oder eine Kunststoffabdeckung eines Beleuchtungskörpers, wie einer Fluoreszenzlampe sein, auf dem der Titanoxid-Film ausgebildet werden kann. Dieser Titanoxid-Film ist transparent beziehungsweise durchsichtig und hat photokatalytische Aktivität, so daß der Film organische Materialien, wie Ölrauch, zersetzen kann ohne das Licht abzuschirmen und daher geeignet ist, um das Ansammeln von Schmutz auf einem Glasrohr oder einer Kunststoffabdeckung zu verhindern. Wenn ein solcher Titanoxid-Film auf einer Fensterscheibe oder der Wand eines Gebäudes ausgebildet wird, kann ebenfalls eine Verschmutzung der Scheibe oder der Wand verhindert werden. Wenn der Film auf einer Fensterscheibe oder der Wand eines hohen Gebäudes vorgesehen wird, kann die Notwendigkeit der Reinigung beseitigt oder vermindert werden, so daß er zur Verringerung der Wartungskosten für ein Gebäude geeignet ist.

[0033] Die Verfahren zum Auftragen eines wässerigen dispergierten Titanoxid-Sols auf ein Substrat umfassen das Eintauchen des Substrats in ein Sol, das Aufsprühen eines Sols auf ein Substrat, das Aufstreichen eines Sols auf ein Substrat usw. Die Dicke des aufgetragenen Sols beträgt ungefähr 0,01 bis 0,2 mm. Nach dem Auftragen des Sols auf ein Substrat wird der Wassergehalt des Sols durch Trocknung entfernt, um einen Titanoxid-Film zu erhalten. Dieser Film kann als Katalysator etc., wie vorstehend erwähnt wurde, eingesetzt werden.

[0034] Wenn das Substrat aus einem wärmebeständigen Material besteht, beispielsweise aus Glas, kann der auf dem Substrat ausgebildete Titanoxid-Film einer Wärmebehandlung unterworfen werden. Durch diese Wärmebehandlung haftet der Film stärker an dem Substrat und hat eine höhere Härte. Die Temperatur der Wärmebehandlung ist vorzugsweise nicht weniger als 200°C. Die obere Grenze der Wärmebehandlung ist nicht speziell festgelegt und kann in Abhängigkeit von der Wärmebeständigkeit des Substrats festgelegt werden. Die Härte und die Haftung an dem Substrat des Films steigen jedoch nicht an, selbst wenn die Temperatur sehr hoch ist. Daher ist eine Temperatur bis zu etwa 800°C geeignet. Im Fall von Titanoxid des Brookit-Typs ist eine Temperatur von nicht mehr als 700°C geeignet, um die Kristallphase des Titanoxids vom Brookit-Typ aufrechtzuerhalten.

[0035] Alternativ kann das Haftvermögen des transparenten Titanoxid-Films an dem Substrat ohne Wärmebehandlung erhöht werden, indem ein geeignetes Klebmittel beziehungsweise Haftmittel dem erfindungsgemäßen wässerigen dispergierten Titanoxid-Sol zugegeben wird. Ein geeignetes Klebmittel umfaßt eine organische Siliciumverbindung, wie ein Alkylsilicat. Die Menge des Klebmittels kann einer Menge (als SiO_2) von 1 bis 50 Gew.-% des Titanoxids des Titanoxid-Sols betragen. Wenn die Menge des Klebmittels weniger als 1 Gew.-% ist, kann die gewünschte Wirkung nicht erhalten werden. Wenn die Menge des Klebmittels mehr als 50 Gew.-% beträgt, kann ein sehr hohes Haftvermögen erzielt werden, jedoch geht die photokatalytische Aktivität des Films verloren, da die Titanoxid-Teilchen von dem Klebmittel überzogen werden, was unvorteilhaft ist. Das Klebmittel kann dem Sol kurz vor der Anwendung (Auftragen oder Beschichten) zugegeben werden oder kann vorher bei der Herstellung des Sols zugesetzt werden, in Abhängigkeit von der Art des Kleb- beziehungsweise Haftmittels.

[0036] Die Atmosphäre der Wärmebehandlung ist nicht besonders beschränkt und kann Luft sein. Die Zeit für die Wärmebehandlung ist nicht speziell beschränkt und kann beispielsweise 1 bis 60 Minuten betragen. Der

nach der Wärmebehandlung erhaltene Titanoxid-Film hat eine Dicke von etwa 0,05 bis 1,0 µm, wenn das Sol in einer Menge, wie sie oben erwähnt ist, aufgetragen wurde.

[0037] Die Herstellung des erfindungsgemäßen wässerigen dispergierten Titanoxid-Sols wird nachstehend beschrieben.

[0038] Das Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen wässerigen dispergierten Titanoxid-Sols ist nicht besonders beschränkt, solange das hergestellte Sol Chloridionen in der vorstehend angegebenen Menge enthält. So kann beispielsweise Titanalkoxid hydrolysiert werden, wobei ein wässeriges dispergiertes Titanoxid-Sol gebildet wird, das eine kleine Menge Alkohol enthält, wozu HCl oder dergleichen zugesetzt wird, um die Chloridionen-Konzentration in dem vorstehend erwähnten Bereich zu halten. Es wird jedoch bevorzugt, Titantetrachlorid zu verwenden, das durch Hydrolyse Chlorwasserstoff bildet.

[0039] Die Herstellung des erfindungsgemäßen wässerigen dispergierten Titanoxid-Sols kann in einem Anteil stapelweisen oder einem kontinuierlichen System, in dem Titantetrachlorid und Wasser kontinuierlich in einen kontinuierlichen Reaktor an dem Ende, das entgegengesetzt dem ist, aus dem die Reaktionslösung entfernt und dann zu der Entchlorierungsbehandlung geleitet wird, kontinuierlich zugesetzt werden.

[0040] In dem erfindungsgemäßen wässerigen dispergierten Titanoxid-Sol wird das erhaltene wässerige dispergierte Titanoxid-Sol dann, in Abhängigkeit von dem Erfordernis, einer Entchlorierungsbehandlung unterworfen oder, als geeignet, wird Wasser zugesetzt oder entfernt, um die Chloridionen-Konzentration auf 50 bis 10.000 ppm einzustellen.

[0041] Die Entchlorierungsbehandlung kann ein bekanntes Verfahren sein, wie Elektrodialyse, Behandlung mit einem Ionenaustauscherharz oder Elektrolyse. Der Grad der Entchlorierungsbehandlung kann mit Hilfe des pH-Werts festgestellt werden. Wenn die Chloridionen-Konzentration 50 bis 10.000 ppm beträgt, ist der pH des Sols etwa 5 bis 0,5 und wenn die Chloridionen-Konzentration im bevorzugten Bereich von 100 bis 4.000 ppm liegt, beträgt der pH-Wert des Sols etwa 4 bis 1.

[0042] Dem erfindungsgemäßen wässerigen dispergierten Titanoxid-Sols kann ein organisches Lösungsmittel zugesetzt werden, um die Titanoxid-Teilchen in einem Gemisch von Wasser und einem organischen Lösungsmittel zu dispergieren.

[0043] Wenn aus dem erfindungsgemäßen wässerigen dispergierten Titanoxid-Sols ein Titanoxid-Film gebildet wird, wird bevorzugt, daß das wässerige dispergierte Titanoxid-Sol direkt zur Bildung eines Titanoxid-Films verwendet wird. Ein Verfahren, bei dem zuerst Titanoxid-Teilchen aus dem wässerigen dispergierten Titanoxid-Sol gebildet werden, wonach die erhaltenen Titanoxid-Teilchen in Wasser unter Bildung eines Titanoxid-Sols dispergiert werden und danach das so erhaltene Sol zur Bildung eines Titanoxid-Films verwendet wird, wird nicht bevorzugt. Der Grund ist, daß Titanoxid-Teilchen eine höhere Oberflächenaktivität haben, wenn die Teilchen feiner sind, daß jedoch die Titanoxid-Teilchen umso schwieriger in Wasser zu dispergieren sind, je feiner sie sind. Deshalb werden sie zu Agglomeraten, die zu einem Titanoxid-Film mit verschlechterter Durchsichtigkeit oder photokatalytischer Aktivität führen.

BEISPIELE

[0044] Die Erfindung wird nachstehend unter Bezugnahme auf erfindungsgemäße Beispiele beschrieben, auf welche sie natürlich nicht beschränkt sein soll.

Beispiele 1 bis 6

[0045] Wasser wurde zu Titantetrachlorid (Reinheit: 99,9%) zugesetzt, um die Konzentration des Titantetrachlorids der Lösung auf 0,25 mol/l (berechnet als Titanoxid: 2 Gew.-%) einzustellen, während die wässerige Lösung durch Kühlung, wie mit Eis, gekühlt wurde, um einen Anstieg der Temperatur der Lösung über 50°C zu verhindern. Ein Liter der wässerigen Lösung wurde in einen mit Rückflußkühler ausgestatteten Reaktor, wie er in **Fig.** 1 gezeigt ist, gegeben und auf den Siedepunkt (104°C) der Lösung erhitzt und die Hydrolyse wurde während 60 Minuten durch Aufrechterhalten dieser Temperatur durchgeführt. Das erhaltene Sol wurde gekühlt und dann der Elektrodialyse unterworfen, um in der Lösung gebildetes und nach der Reaktion verbliebenes Chlorid bis zu der in Tabelle 1 gezeigten Chloridionen-Konzentration zu entfernen. Die Elektrodialyse wurde unter Verwendung einer Elektrodialyse-Vorrichtung G3, hergestellt von Asahi Kasei Kogyo K. K., durchgeführt, während der pH-Wert des Sols überwacht wurde.

[0046] Die Beobachtung der Teilchen in dem Sol zeigte, daß die durchschnittliche Teilchengröße der Teilchen im Bereich von 0,015 bis 0,018 µm lag.

[0047] Die Röntgenstrahlenbeugung der Teilchen zeigte, daß die Teilchen kristallines Titanoxid waren.

Vergleichsbeispiele 1 und 2

[0048] Die Verfahrensweise der Beispiele 1 bis 6 wurde wiederholt, wobei jedoch die Chloridionen-Konzentrationen auf 30 ppm (Vergleichsbeispiel 1) und 15.000 ppm (Vergleichsbeispiel 1) eingestellt wurden.

[0049] Zu den so gebildeten wässerigen dispergierten Titanoxid-Solen mit den eingestellten Chloridionen-Konzentrationen der Beispiele 1 bis 6 und der Vergleichsbeispiele 1 und 2 wurde als filmbildendes Mittel ein wasserlösliches Polymeres, Polyvinylalkohol, in einer Menge von 1.000 ppm, bezogen auf das Gewicht der Sole, zugesetzt. Diese Sole mit Chloridionen-Konzentrationen von 50 bis 10.000 ppm waren stabil und zeigten keine Abscheidung von Titanoxid-Teilchen selbst nach einem Tag (Beispiele 1 bis 6). Jedoch das Sol mit der Chloridionen-Konzentration von 30 ppm zeigte ein Agglomerieren der Titanoxid-Teilchen in dem Sol und das Sol mit der Chloridionen-Konzentration von 15.000 ppm führte zu einem Titanoxid-Film mit heller weißer Färbung.

(Vergleichsbeispiele 1 und 2)

[0050] Unter Verwendung der Sole der Beispiele 1 bis 6 und der Vergleichsbeispiele 1 und 2 wurden Titanoxid-Filme auf Glasplatten durch Tauchbeschichtung einer Glasplatte in ein Sol und nachfolgende Trocknung und Wärmebehandlung während 1 Stunde bei 500°C ausgebildet. Die erhaltenen Titanoxid-Filme waren 0,15 µm dick.

[0051] Rietveld-Analyse der Pulver-Röntgenbeugungsmuster des Titanoxids zeigte, daß das Titanoxid vor der Wärmebehandlung ein Gemisch von etwa 50 Gew.-% Titanoxid des Anatas-Typs und etwa 50 Gew.-% Titanoxid des Brookit-Typs war und daß das Titanoxid nach der Wärmebehandlung bei 800°C oder mehr einem einheitlichen Typ, dem Titanoxid des Rutil-Typs, angehörte.

(Bewertung des Films)

[0052] Die Lichtdurchlässigkeit, photokatalytische Aktivität und das Haftvermögen (Klebekraft) gegenüber einer Quarzglasplatte eines Titanoxid-Films, der aus jedem der wässerigen dispergierten Titanoxid-Sole der Beispiele und Vergleichsbeispiele erhalten wurde, wurde bewertet.

[0053] Die Lichtdurchlässigkeit des auf einer Quarzglasplatte ausgebildeten Titanoxid-Films wurde mit Hilfe eines Spektrophotometers, hergestellt von Nihon Bunkoh (Japan Spectroscopy) K. K., gemessen, während die Wellenlänge kontinuierlich von 700 nm auf 200 nm verändert wurde. Die Lichtdurchlässigkeit des Films bei 550 nm wurde als Lichtdurchlässigkeit des erfindungsgemäßen Films verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

[0054] Die photokatalytische Aktivität des Titanoxids wurde gemessen, indem ein Reaktor mit Hilfe einer mit einem Titanoxid-Film beschichteten Quarzglasplatte hergestellt wurde, 5 mol/l Oxalsäure in den Reaktor gegeben wurden, die Oxalsäure mit Hilfe einer Quecksilberlampe bestrahlt wurde, während Sauerstoff in die Oxalsäure eingeleitet wurde, und die Menge der zersetzten Oxalsäure durch Redoxtitration mit Kaliumpermanganat bestimmt wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

[0055] Die Haftfähigkeit des Films an einem Substrat wurde mit Hilfe der Bleistifthärte-Methode und mit Hilfe der XY-Matrix-Film-Einschnitt-Abschälmethode (JIS K5400) gemessen. Die Schälfestigkeit bei der XY-Matrix-Film-Einschnitt-Abschälmethode ist durch die Rate der nicht-abgelösten Abschnitte zu den gesamten geschnittenen Abschnitten repräsentiert.

Tabelle 1

Probe Nr.	Chloridionen-Konzentration im Titanoxid-Sol [ppm (pH)]	Lichtdurchlässigkeit (%)	Zersetzung von Oxalsäure (%)	Bleistift härte	Schälfestigkeit {nicht-abgelöste Abschnitte / Gesamtmenge von 100 Abschnitten}
Beispiel 1	50 (5)	96	43	H	95
Beispiel 2	100 (4)	96	44	2H	100
Beispiel 3	1.000 (1,7)	96	44	4H	100
Beispiel 4	4.000 (1,0)	95	45	6H	100
Beispiel 5	7.000 (0,8)	94	45	6H	100
Beispiel 6	10.000 (0,7)	90	45	6H	100
Vergleichsbeispiel 1	30 (0,5)	96	43	B	70
Vergleichsbeispiel 2	15.000 (0,5)	55	42	6H	95

DE 697 28 452 T3 2014.06.12

Beispiele 7 und 8 und Vergleichsbeispiele 3 und 4

[0056] Die Verfahrensweise des Beispiels 1 und Vergleichsbeispiels 1 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, daß der Titanoxid-Film auf einem Kunststoffsubstrat aus Polyethylenterephtalat ausgebildet wurde und keine Wärmebehandlung durchgeführt wurde, sondern der Film bei 100°C getrocknet wurde. Die Bewertungen wurden in gleicher Weise wie in den Beispielen und Vergleichsbeispielen durchgeführt.

[0057] Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

Tabelle 2

Probe Nr.	Chloridionen-Konzentration im Titanoxid-Sol [ppm (pH)]	Lichtdurchlässigkeit (%)	Zersetzung von Oxalsäure (%)	Bleistift härte	Schälfestigkeit $\left\{\frac{\text{nicht-abgelöste Abschnitte}}{\text{Gesamtmenge von 100 Abschnitten}}\right\}$
Beispiel 7	100 (4)	96	44	HB	90
Beispiel 8	4.000 (1,0)	95	43	3H	95
Vergleichsbeispiel 3	30 (5,5)	93	43	HB	70
Vergleichsbeispiel 4	15.000 (0,5)	55	42	3H	83

DE 697 28 452 T3 2014.06.12

Beispiel 9

[0058] 954 ml destilliertes Wasser wurden in einen wie in **Fig.** 1 gezeigten Reaktor, der mit einem Rückflußkühler versehen war, gegeben und auf 95°C erhitzt. Während mit etwa 200 Upm gerührt wurde, wurden 46 ml einer wäßrigen Lösung von Titantetrachlorid (Gehalt an elementarem Titan: 16,3 Gew.-%; Dichte: 1,59; Reinheit: 99,9%) tropfenweise in einer Rate von etwa 5 ml/min in den Reaktor gegeben. Die Temperatur der Reaktionslösung wurde während der Reaktion konstant gehalten. Als Ergebnis änderte sich die Konzentration des Titantetrachlorids auf 0,25 mol/l (als Titanoxidkonzentration: 2 Gew.-%).

[0059] Die Reaktionslösung in dem Reaktor wurde bald nach dem Beginn der Zugabe des Titantetrachlorids trüb, die Temperatur der Reaktionslösung wurde jedoch konstant gehalten und nach beendigter Zugabe auf nahe dem Siedepunkt (104°C) erhitzt und 60 Minuten bei dieser Temperatur gehalten, um die Reaktion zu vervollständigen und zu beenden. Nach dem Abkühlen wurde das gebildete und zurückgebliebene Chlor durch Elektrodialyse bis zu einem pH von 2 (Chloridionen: 600 ppm) entfernt, wonach wasserlösliches Polyvinylalkohol-Polymer in einer Menge von 0,1%, bezogen auf das Gewicht des Titanoxids, zugefügt wurde, um ein Titanoxidsol herzustellen.

[0060] Das Sol wurde filtriert und im Vakuum bei 60°C unter Bildung eines Pulvers getrocknet, welches durch Röntgenstrahlenbeugung analysiert wurde. Dabei zeigte sich, dass das Titanoxid 96,7 Gew.-% des Brookittyps, 0,9 Gew.-% des Rutiltyps und 2,4 Gew.-% Titanoxid des Anatastyps enthielt.

[0061] Die Betrachtung des Pulvers mit Hilfe eines Transmissionselektronenmikroskops ergab, daß die durchschnittliche Teilchengröße der Primärteilchen 15 nm betrug.

[0062] Die spezifische Oberfläche des Pulvers war 100 m^2/g, bestimmt nach der BET-Methode.

[0063] Das vorstehende Sol wurde durch Schleuderbeschichten auf eine Quarzglasplatte aufgetragen und in einem Trockner bei 100°C getrocknet, wobei ein transparenter Film erhalten wurde. Die Lichtdurchlässigkeit der Quarzglasplatte mit dem Film betrug mehr als 95% im Bereich des sichtbaren Lichts, was zeigte, daß die mit dem Film beschichtete Platte vollständig transparent war. Die mit dem Film beschichtete Platte zeigte eine Absorption im Ultraviolettbereich, die durch das Absorptionsende des Lichts anzeigte, daß der Energiesprung 3,75 eV betrug. Der Zusammenhang zwischen dem Energiesprung und dem Absorptionsende des Lichts wird durch die folgende Formel (1) angegeben:

$$\lambda = 1239/E_g \quad (1)$$

worin λ das Absorptionsende des Lichts in der Einheit nm bedeutet und E_g für den Energiesprung in der Einheit eV steht.

Beispiel 10

[0064] Die Verfahrensweise des Beispiels 9 wurde wiederholt, wobei jedoch die Reaktionstemperatur während der Zugabe von Titantetrachlorid 75°C betrug.

[0065] Das erhaltene Titanoxidpulver wurde mit Hilfe von Röntgenstrahlenbeugung analysiert, wobei sich ergab, daß das Titanoxid 75 Gew.-% des Brookittyps und 25 Gew.-% des Rutiltyps enthielt.

[0066] Die Betrachtung des Pulvers mit Hilfe eines Transmissionselektronenmikroskops ergab, daß die durchschnittliche Teilchengröße der Primärteilchen 10 nm betrug.

[0067] Die spezifische Oberfläche des Pulvers war 120 m^2/g, bestimmt nach der BET-Methode.

[0068] Das vorstehende Sol mit einem pH von 1 (Chloridionengehalt 3.000 ppm), welches durch die Elektrodialyse erhalten wurde, wurde auf eine Quarzglasplatte aufgetragen und unter Bildung eines transparenten Films bei 500°C wärmebehandelt. Der transparente Film war ebenfalls ein Gemisch aus Titanoxiden des Brookittyps und des Rutiltyps, bestimmt durch Dünnfilm-Röntgenstrahlenbeugung. Die Lichtdurchlässigkeit der mit dem Film beschichteten Quarzglasplatte betrug mehr als 95% im Bereich des sichtbaren Lichts, was zeigte, daß die mit dem Film beschichtete Platte vollständig transparent war. Die mit dem Film beschichtete Platte zeigte eine Absorption im Ultraviolettbereich, die durch das Absorptionsende des Lichts anzeigte, daß der Energiesprung 3,30 eV betrug.

Vergleichsbeispiel 5

[0069] Teilchen von Titanoxid des Anatastyps mit einer Primärteilchengröße von 7 nm wurden mit Hilfe einer Ultraschall-Dispergiervorrichtung in Wasser dispergiert, wobei eine wäßrige Lösung von Titanoxid mit einer Konzentration von Titanoxid von 2 Gew.-%, wie in Beispiel 9, erhalten wurde. Dabei wurde Chlorwasserstoffsäure als Koaguliermittel zugesetzt, um den pH auf 1 einzustellen, wonach die gleiche Verfahrensweise wie in Beispiel 9 durchgeführt wurde, um ein wäßriges dispergiertes Titanoxidsol herzustellen. Das Sol wurde auf eine Glasplatte aufgetragen und unter Bildung eines transparenten Films bei 100°C getrocknet.

Vergleichsbeispiel 6

[0070] Ein wäßriges dispergiertes Titanoxidsol wurde in gleicher Weise wie in Vergleichsbeispiel 5 hergestellt, mit der Ausnahme, daß Titanoxidteilchen des Rutiltyps mit einer Primärteilchengröße von 50 nm verwendet wurden. Das Sol zeigte eine Abscheidung von Titanoxidteilchen wie in Vergleichsbeispiel 5 und die Teilchen wurden unter Verwendung von Chlorwasserstoffsäure als Koaguliermittel erneut dispergiert. Da ein Titanoxidfilm, der aus dem Überstand nach der Abscheidung gebildet wurde, keine photokatalytische Aktivität zeigte, wurde das Sol bald nach seiner Herstellung einer Dispersionsbehandlung mit Hilfe einer Ultraschall-Dispergiervorrichtung unterworfen und das erhaltene Sol wurde zur Ausbildung eines Titanoxidfilms auf einer Glasplatte in gleicher Weise wie in Beispiel 9 verwendet. Die photokatalytische Aktivität des erhaltenen Films wurde bestimmt.

(Bewertung des Films)

[0071] Die photokatalytischen Aktivitäten der aus den Solen der Beispiele 9 bis 11 und der Vergleichsbeispiele 5 und 6 erhaltenen Titanoxidfilme wurden mit Hilfe der Methode der Oxalsäurezersetzung bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

Tabelle 3

	Zersetzungsrate (%) nach 4-stündiger Bestrahlung
Beispiel 9	55
Beispiel 10	48
Beispiel 11	50
Vergleichsbeispiel 5	30
Vergleichsbeispiel 6	Nicht bestimmt, da das Substrat trüb war

[0072] In Vergleichsbeispiel 5 war die Oberfläche des Glassubstrats nicht gleichförmig, da Agglomerate von Titanoxid gebildet wurden.

[0073] In Vergleichsbeispiel 6 konnte die photokatalytische Aktivität des Titanoxidfilms nicht bestimmt werden, da kein transparenter Titanoxidfilm erhalten wurde.

Beispiel 12

[0074] In gleicher Weise wie in Beispiel 9 wurde 0,25 mol/Liter, (als Titanoxid: 2 Gew.-%) einer wäßrigen Lösung von Titantetrachlorid der Hydrolyse unterworfen. Die erhaltene Reaktionslösung wurde auf eine Titanoxidkonzentration von 10 Gew.-% konzentriert, Elektrodialyse wurde durchgeführt, um verbliebenes Chlor bis zu einem pH von 2 zu entfernen (Chloridionenkonzentration etwa 600 ppm) und Tetramethylorthosilikat $Si(OCH_3)_4$ wurde als Haftmittel in einer Menge entsprechend 5 Gew.-% SiO_2 gegeben, wobei ein Titanoxidsol erhalten wurde.

Beispiel 13

[0075] Die Verfahrensweise des Beispiels 12 bis zu dem Konzentrieren und der Elektrodialyse wurde wiederholt, wonach auf das 5-fache mit Isopropylalkohol verdünnt wurde und Tetraethylorthosilikat $Si(OC_2H_5)_4$ als Haftmittel in einer Menge entsprechend 20 Gew.-% SiO_2 zugegeben wurde, um ein Titanoxidsol auszubilden.

Beispiel 14

[0076] Die Verfahrensweise des Beispiels 12 wurde wiederholt, wobei jedoch Tetrapropylorthosilikat $Si(OC_3H_7)_4$ an Stelle von Tetraethylorthosilikat verwendet wurde und in einer Menge entsprechend 35 Gew.-% SiO_2 zugesetzt wurde, um ein Titanoxidsol zu erhalten.

Vergleichsbeispiel 7

[0077] Die Verfahrensweise des Beispiels 14 wurde wiederholt, wobei jedoch Tetrapropylorthosilikat in einer Menge, angegeben als SiO_2, von 55 Gew.-% zugesetzt wurde, um ein Titanoxidsol zu erhalten.

(Bewertung des Films)

[0078] Jedes der in den Beispielen 12 bis 14 und Vergleichsbeispiel 7 erhaltenen Sole wurde durch Schleuderbeschichten auf eine Quarzglasplatte aufgetragen und zum Trocknen stehengelassen, um einen transparenten Film herzustellen. Die Lichtdurchlässigkeit der mit dem Film beschichteten Quarzglasplatten betrugen mehr als 95% im Bereich des sichtbaren Lichts, was zeigte, daß die mit den Filmen beschichteten Platten vollständig transparent waren.

[0079] Der Test der Bleistifthärte und der Test des Haftvermögens wurden mit Hilfe der mit den Titanoxidfilmen beschichteten Quarzglasplatten durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 gezeigt.

Tabelle 4

Probennummer	Verhältnis Siliciumoxid / Titanoxid (Gew.-%)	Zersetzung von Oxalsäure [%]	Bleistifthärte	Schälfestigkeit [nicht abgelöste Abschnitte / Gesamtmenge von 100 Abschn.]
Beispiel 12	5	50	5H	100
Beispiel 13	20	50	5H	100
Beispiel 14	35	40	6H	100
Vergleichs-beispiel 7	55	0	7H	100

Patentansprüche

1. Wässeriges dispergiertes Titanoxid-Sol, das in Wasser dispergierte kristalline Titanoxid-Teilchen enthält, wobei das Sol Chloridionen in einer Menge von 50 bis 10000 Gew.-ppm, als elementares Chlor, enthält, wobei die Titanoxid-Teilchen eine durchschnittliche Teilchengröße von 0,01 bis 0,1 µm haben.

2. Wässeriges dispergiertes Titanoxid-Sol nach Anspruch 1, wobei die Titanoxid-Teilchen in einer Menge von 0,05 bis 10 Mol/l vorhanden sind.

3. Wässeriges dispergiertes Titanoxid-Sol nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei das Sol ein wasserlösliches Polymer in einer Menge von 10 bis 10000 Gew.-ppm enthält.

4. Wässeriges dispergiertes Titanoxid-Sol nach Anspruch 1, wobei die Titanoxid-Teilchen Titanoxid des Brookit-Typs mit einem Energiesprung von nicht weniger als 3,23 eV sind.

5. Wässeriges dispergiertes Titanoxid-Sol nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das Sol außerdem ein Alkylsilikat als Haftmittel in einer Menge von 1 bis 50 Gew.-%, als Siliciumoxid, bezogen auf das Gewicht des Titanoxids, enthält.

6. Verfahren zur Herstellung eines wässerigen dispergierten Titanoxid-Sols, das folgende Stufen umfaßt:
Ausbilden eines wässerigen dispergierten Titanoxid-Sols, enthaltend kristalline Titanoxid-Teilchen mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 0,01 bis 0,1 μm, durch Hydrolyse von Titantetrachlorid und
Regeln der Menge der Chloridionen in dem wässerigen dispergierten Titanoxid-Sol auf 50 bis 10000 ppm, als elementares Chlor.

7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei die Hydrolyse in einem mit einem Rückflußkühler ausgestatteten Reaktor durchgeführt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 6, das eine weitere Stufe der Zugabe von Alkylsilikat zu dem Sol in einer Menge, angegeben als Siliciumoxid, von 1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Titanoxids, umfaßt.

Es folgt eine Seite Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Fig.1

