

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013 年 10 月 3 日(03.10.2013)

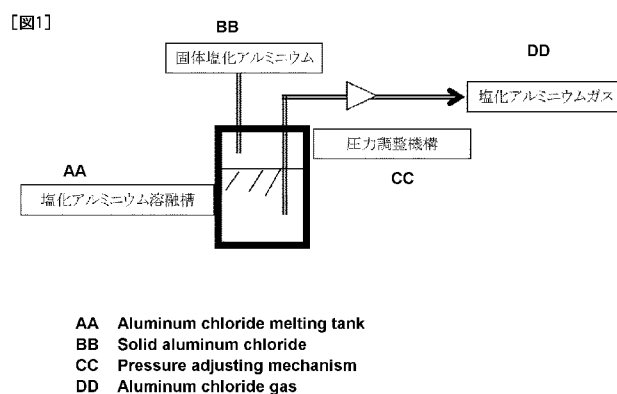


(10) 国際公開番号
WO 2013/147163 A1

- (51) 国際特許分類:
C01G 23/07 (2006.01) C01G 23/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/059541
- (22) 国際出願日: 2013 年 3 月 29 日(29.03.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-079190 2012 年 3 月 30 日(30.03.2012) JP
- (71) 出願人: 石原産業株式会社 (ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD.) [JP/JP]; 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀 1 丁目 3 番 1 5 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 櫻井 薫 (SAKURAI Kaoru); 〒5100842 三重県四日市市石原町 1 番地 石原産業株式会社 四日市工場内 Mie (JP). 米田 一哉 (YONEDA Kazuya); 〒5100842 三重県四日市市石原町 1 番地 石原産業株式会社 四日市工場内 Mie (JP). 今井 広喜 (IMAI Koki); 〒5100842 三重県四日市市石原町 1 番地 石原産業株式会社 四日市工場内 Mie (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人浅村特許事務所 (ASAMURA PATENT OFFICE, P.C.); 〒1408776 東京都品川区東品川 2 丁目 2 番 2 4 号 天王洲セントラルタワー Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING TITANIUM DIOXIDE PARTICLES

(54) 発明の名称: 二酸化チタン粒子の製造方法



(57) Abstract: Provided is a production method by which titanium dioxide particles that are suppressed in quality variation can be obtained. A method for producing titanium dioxide particles, which comprises: a step 1 wherein solid aluminum chloride is liquefied and then gasified, while applying heat and pressure thereto, thereby producing an aluminum chloride gas; and a step 2 wherein a titanium tetrachloride gas is reacted with oxygen and/or water in the presence of the aluminum chloride gas, which has been produced in the step 1. Since the flow rate of the aluminum chloride gas produced in the step 1 can be controlled, titanium dioxide particles that are suppressed in quality variation can be produced in the step 2.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2013/147163 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

品質のばらつきの少ない二酸化チタン粒子が得られる製造方法を提供する。 固体塩化アルミニウムを加熱加圧下に液化し、次いで、気化させて塩化アルミニウムガスを製造する工程 1、前記の工程 1 で製造した塩化アルミニウムガスの存在下に、四塩化チタンガスと酸素及び／又は水とを反応させる工程 2 を含む二酸化チタン粒子の製造方法であって、工程 1 で製造された塩化アルミニウムガスは流量制御が可能であることから、工程 2 において品質のばらつきの少ない二酸化チタン粒子が製造できる。

明 細 書

発明の名称：二酸化チタン粒子の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、二酸化チタン粒子の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 二酸化チタン粒子は、主に白色顔料として多方面に利用されている。この二酸化チタン粒子は、四塩化チタンガスを900～1600℃の温度下酸素ガスで酸化して製造するが、生成した二酸化チタン粒子に対して酸化アルミニウム換算で0.01～10重量%の塩化アルミニウムガスの存在下に酸化反応を行うとルチル型二酸化チタン粒子が効率よく製造される。この塩化アルミニウムは、常温で固体であり、融点は192.4℃（無水物）であるが、160℃より昇華性を示す。このため、二酸化チタン粒子の製造においては、固体塩化アルミニウムを液体四塩化チタンに添加し、加熱し共沸させて四塩化チタンガス中に塩化アルミニウムガスを存在させる方法が知られている（特許文献1を参照）。また、固体塩化アルミニウムを直接加熱し昇華して塩化アルミニウムガスを発生させる方法も知られている（特許文献2を参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特表2010-509163公報

特許文献2：特表2010-505007公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 特許文献1の方法では、固体塩化アルミニウムを液体四塩化チタンに添加し、気化させるため、四塩化チタンガス中の塩化アルミニウムガス含有量を正確に制御するのが難しく、そのため、製造する二酸化チタン粒子の品質にばらつきが生じやすいという問題がある。また、特許文献2の方法では、固

体塩化アルミニウムを昇華させるため、塩化アルミニウムガスの流量制御が難しく、キャリアガスによる輸送のため塩化アルミニウムガスが希釈されるなどの問題がある。

[0005] そこで、本発明者らは、塩化アルミニウムガスの流量制御の容易化を図り、キャリアガスの低減化を図るため種々研究した結果、固体塩化アルミニウムを加熱加圧下に液化し、次いで、気化すると、圧力により塩化アルミニウムガスの輸送ができ、また、圧力の制御により塩化アルミニウムガスの流量を制御することができること、しかも、流量を制御した塩化アルミニウムガスを用いると品質のばらつきの少ない二酸化チタン粒子が得られることを見出し、本発明を完成した。

課題を解決するための手段

[0006] すなわち、本発明は、（１）固体塩化アルミニウムを加熱加圧下に液化し、次いで、気化させて塩化アルミニウムガスを製造する工程１、（２）前記の工程１で製造した塩化アルミニウムガスの存在下に、四塩化チタンガスと酸素及び／又は水とを反応させる工程２を含む、二酸化チタン粒子の製造方法である。

発明の効果

[0007] 本発明は、二酸化チタン粒子の製造方法であって、圧力や温度の制御により塩化アルミニウムガスの流量制御が可能となるため、品質のばらつきの少ない二酸化チタン粒子が製造できる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]塩化アルミニウム融解槽の模式図である。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明は、二酸化チタン粒子の製造方法であって、（１）固体塩化アルミニウムを加熱加圧下に液化し、次いで、気化させて塩化アルミニウムガスを製造する工程１、（２）前記の工程１で製造した塩化アルミニウムガスの存在下に、四塩化チタンガスと酸素及び／又は水とを反応させる工程２を含む

。

[0010] 前記の工程 1 は、塩化アルミニウムガスを製造する工程であり、耐熱耐圧容器内に固体塩化アルミニウムを入れ、容器内を加熱加圧して、塩化アルミニウムを昇華しないようにしながら液体の状態にする。用いる耐圧容器や配管類の材質に特に制限は無いが、タンタルやハステロイに代表される耐食性に優れた金属を用いたり、又は、種々の金属材質の表面にガラスやセラミックス等を被覆して耐食性を付与したものを用いて耐圧容器や配管類を作製することが好ましい。

[0011] 具体的にはまず、固体塩化アルミニウムを耐熱耐圧容器に入れ、加圧する。次いで、容器を加熱し所定温度まで昇温すると、塩化アルミニウムは液化（融解）する。この液体塩化アルミニウムは加熱加圧下で気液平衡状態となっており、一定の圧力下更に加熱したり、あるいは、圧力調整機構等により一定温度下減圧したりすると、平衡状態がずれて気化（蒸発）するため、塩化アルミニウムガスを容器の外に取り出し、次の工程 2 の反応装置に導入することができる。

[0012] 容器内の温度は、塩化アルミニウムが昇華せずに液化（融解）する条件であればよく、190～230℃が好ましく、195～220℃がより好ましく、200～210℃が更に好ましい。

[0013] 圧力は酸素、窒素等のガスで加圧して、制御することができる。容器内の圧力は0.23メガパスカル以上に制御するのが好ましく、0.25～0.4メガパスカルがより好ましく、0.27～0.35メガパスカルが更に好ましい。

[0014] 塩化アルミニウムとしては化学式 $AlCl_3$ 等が知られており、無水物と6水和物があるが、無水物が好ましい。

[0015] 次に、工程 2 は、二酸化チタン粒子の製造工程であり、前記の工程 1 で製造した塩化アルミニウムガスを反応装置に導入し、塩化アルミニウムガスの存在下に、四塩化チタンガスと酸素及び／又は水とを反応させる。

好ましい態様 1 として、前記塩化アルミニウムガスと四塩化チタンガスと

を混合したガスと、酸素含有ガスとを反応装置に導入して、四塩化チタンガスと酸素とを反応させる。

[0016] 四塩化チタンは、化学式 $TiCl_4$ で表され、融点 $-25^{\circ}C$ 、沸点 $136.4^{\circ}C$ の無色から淡黄色の液体である。液体四塩化チタンを蒸発させた四塩化チタンガスを反応装置に導入し、他方、酸素、大気等の酸素含有ガスを導入し、四塩化チタンを酸化させる。四塩化チタンガスは、反応装置に導入する前に塩化アルミニウムガスと混合して混合ガスとするのが好ましく、反応装置の直前で混合するのがより好ましい。四塩化チタンと塩化アルミニウムの混合ガスと、酸素、大気等の酸素含有ガスは別々に反応装置に導入される。

[0017] 反応装置は、どのような形のものでもよいが、例えば、管状反応器であれば、横型が好ましく、この場合、管の入り口から、あるいは管の入り口付近において側面から四塩化チタンガスと酸素含有ガスを導入し、塩化アルミニウムガスも管の入り口から、または、管の入り口付近において側面から、あるいは、管の途中で側面から導入してもよい。このような側面のガス導入部を設ける位置は特に制限を受けないが、入り口付近に設けるのであれば管の下部が好ましく、管の途中であれば上部が好ましい。四塩化チタンと塩化アルミニウムの混合ガスを用いる場合は、管の入り口付近において側面下部から導入するのが好ましい。

[0018] 酸化反応温度は、通常 $700\sim 1600^{\circ}C$ の温度が好ましく、 $800\sim 1200^{\circ}C$ がより好ましく、 $900\sim 1100^{\circ}C$ が更に好ましい。上記の温度では通常ルチル型二酸化チタン粒子を製造することができる。

[0019] 塩化アルミニウムガスの導入量は適宜設定することができ、例えば生成した二酸化チタン粒子に対し酸化アルミニウムに換算して、 $0.01\sim 10$ 重量%が好ましく、 $0.1\sim 5$ 重量%がより好ましく、 $0.5\sim 2.5$ 重量%が更に好ましい。

[0020] また、好ましい態様2として、前記の工程2において、四塩化チタンと水と反応させて、四塩化チタンを加熱加水分解して、二酸化チタン粒子を製造することもできる。

具体的には、前記塩化アルミニウムガス、四塩化チタンガス、燃料ガス及び酸素含有ガスとを反応装置に導入して、前記の燃料ガスと酸素含有ガスとの燃焼により生成する水と四塩化チタンガスとを加熱加水分解反応させる。

[0021] 水は酸素含有ガスと燃料ガスとの反応により反応装置内で製造することができる。酸素含有ガスとしては、酸素、大気等を用いることができる。燃料ガスとしては、メタン、エタン、プロパン、ブタン、水素等を用いることができる。このため、反応装置に前記塩化アルミニウムガス、四塩化チタンガス、燃料ガス及び酸素含有ガスを導入して、反応装置内で得られた水と四塩化チタンガスとを加熱加水分解反応させる。四塩化チタンガスは、反応装置に導入する前に塩化アルミニウムガスと混合して混合ガスとするのが好ましく、反応装置の直前で混合するのがより好ましい。

[0022] 反応装置はどのような形のものでもよいが、例えば、管状反応器であれば、縦型が好ましく、この場合、管の下部から、四塩化チタンガス、燃料ガス及び酸素含有ガスを導入し、塩化アルミニウムガスは管の下部、管の途中あるいは管の上部のいずれから導入してもよい。四塩化チタンと塩化アルミニウムの混合ガスを用いる場合は、管の下部から導入するのが好ましい。

[0023] 加水分解温度は、通常700～1600℃の温度が好ましく、800～1200℃がより好ましく、900～1100℃が更に好ましい。上記の温度では通常ルチル型とアナターズ型が混合した二酸化チタンを製造することができる。

[0024] 塩化アルミニウムガスの導入量は適宜設定することができ、例えば生成した二酸化チタン粒子に対し酸化アルミニウムに換算して、0.01～10重量%が好ましく、0.1～5重量%がより好ましく、0.5～2.5重量%が更に好ましい。

[0025] このようにして製造した二酸化チタン粒子は、塩素ガス、塩酸ガスやその他のガスと分離し、回収する。回収した二酸化チタン粒子は、必要に応じて、シリカ、アルミナ、チタニア、酸化スズ等の無機物、シロキサン、カップリング剤、有機酸等の有機物で表面処理してもよい。表面処理は、二酸化チ

タン粒子をスラリー状態にして処理剤を添加して被覆処理する湿式法、乾粉の状態では処理剤を混合して被覆処理する乾式法があり、いずれの方法でも用いることができる。このようにして製造した二酸化チタン粒子は、白色顔料、赤外線反射剤、紫外線遮蔽剤、触媒、光触媒、触媒担体、複合材料の原料等に用いることができる。

実施例

[0026] 以下に実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0027] 実施例 1

固体塩化アルミニウムを図1に模式的に示した融解槽（耐熱耐圧容器）に入れ、200～210℃の温度、0.30メガパスカルの圧力で、液化させた。次いで、溶融槽から圧力調整機構を介して塩化アルミニウムを気化させ、予熱した四塩化チタンガス供給管に導入して、反応装置の直前に四塩化チタンと塩化アルミニウムの混合ガスを製造した。塩化アルミニウムガスの混合量は、生成した二酸化チタン粒子に対し酸化アルミニウムに換算して、1重量%になるように調整した。

反応装置には、前記の混合ガスと、予熱した酸素を別の入口を通して連続的に導入し迅速に混合して、約900℃～1100℃の温度で反応させて、二酸化チタン粒子を製造した。得られた二酸化チタン粒子は、反応装置から冷却導管に排出され、急冷して二酸化チタン顔料を得た。

[0028] 実施例 2

実施例1と同様にして、融解槽に塩化アルミニウムを入れ液化させ、次いで、気化させた。反応装置には、前記の塩化アルミニウムガス、四塩化チタンガス、プロパンガス、酸素ガスを別々に導入し、プロパンガスと酸素ガスとの燃焼により生成する水と接触させて四塩化チタンガスを加熱加水分解反応させ二酸化チタン粒子を得た。塩化アルミニウムガスの導入量は、生成した二酸化チタン粒子に対し酸化アルミニウムに換算して、2重量%になるように調整した。

[0029] 実施例 1、2 では、塩化アルミニウムガスの流量制御が可能となるため、品質のばらつきの少ない二酸化チタン粒子が製造できた。

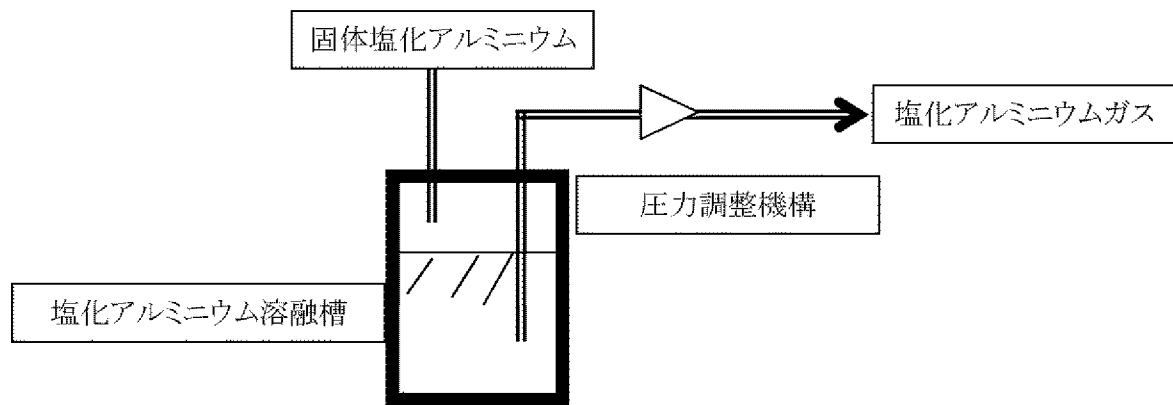
産業上の利用可能性

[0030] 本発明は、二酸化チタン粒子の製造方法であって、品質のばらつきの少ない二酸化チタン粒子が製造でき、白色顔料、赤外線反射剤、紫外線遮蔽剤、触媒、光触媒、触媒担体、複合材料の原料等に用いることができる。

請求の範囲

- [請求項1] 固体塩化アルミニウムを加熱加圧下に液化し、次いで、気化させて塩化アルミニウムガスを製造する工程 1、
- 前記の工程 1 で製造した塩化アルミニウムガスの存在下に、四塩化チタンガスと酸素及び／又は水とを反応させる工程 2 を含む、二酸化チタン粒子の製造方法。
- [請求項2] 前記の工程 2 において、前記塩化アルミニウムガスと四塩化チタンガスとを混合したガスと、酸素含有ガスとを反応装置に導入して、四塩化チタンガスと酸素とを反応させる請求項 1 に記載の二酸化チタン粒子の製造方法。
- [請求項3] 前記の工程 2 において、前記塩化アルミニウムガス、四塩化チタンガス、燃料ガス及び酸素含有ガスとを反応装置に導入して、前記の燃料ガスと酸素含有ガスとの燃焼により生成する水と四塩化チタンガスとを加熱加水分解反応させる請求項 1 に記載の二酸化チタン粒子の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/059541

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G23/07(2006.01) i, C01G23/00(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01G23/07, C01G23/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-505007 A (Tronox L.L.C.), 18 February 2010 (18.02.2010), claims 1, 3, 4 & US 2008/0069764 A1 & EP 2069242 A & WO 2008/036158 A2 & CN 101535184 A	1-3
A	JP 2001-39704 A (Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.), 13 February 2001 (13.02.2001), claims 1, 11, 12; paragraphs [0033], [0034] (Family: none)	1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 June, 2013 (12.06.13)

Date of mailing of the international search report
25 June, 2013 (25.06.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/059541

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-509163 A (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), 25 March 2010 (25.03.2010), claim 1; paragraph [0035] & US 2008/0187486 A1 & EP 2077975 A & WO 2008/057354 A2	1-3
A	GB 987335 A (Aluminum Laboratories Ltd.), 24 March 1965 (24.03.1965), entire text & US 3235376 A & DE 1458301 A	1-3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C01G23/07(2006.01)i, C01G23/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C01G23/07, C01G23/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2010-505007 A (トロノックス エルエルシー) 2010.02.18, 請求項 1, 3, 4 & US 2008/0069764 A1 & EP 2069242 A & WO 2008/036158 A2 & CN 101535184 A	1-3
A	JP 2001-39704 A (石原産業株式会社) 2001.02.13, 請求項 1, 11, 12, 段落【0033】, 【0034】 (ファミリーなし)	1-3

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 2 . 0 6 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 5 . 0 6 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

相田 悟

4 G

3 9 4 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2010-509163 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 2010.03.25, 請求項 1, 段落【0035】 & US 2008/0187486 A1 & EP 2077975 A & WO 2008/057354 A2	1-3
A	GB 987335 A (Aluminum Laboratories Limited) 1965.03.24, 全文 & US 3235376 A & DE 1458301 A	1-3