

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4838798号  
(P4838798)

(45) 発行日 平成23年12月14日(2011.12.14)

(24) 登録日 平成23年10月7日(2011.10.7)

(51) Int.Cl. F I  
**C09C 1/36 (2006.01)** C O 9 C 1/36  
**C09C 3/06 (2006.01)** C O 9 C 3/06  
**C09D 201/00 (2006.01)** C O 9 D 201/00  
**C08L 101/00 (2006.01)** C O 8 L 101/00  
**C08K 9/02 (2006.01)** C O 8 K 9/02

請求項の数 23 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2007-524207 (P2007-524207)  
(86) (22) 出願日 平成17年7月8日(2005.7.8)  
(65) 公表番号 特表2008-508405 (P2008-508405A)  
(43) 公表日 平成20年3月21日(2008.3.21)  
(86) 国際出願番号 PCT/EP2005/007387  
(87) 国際公開番号 W02006/012969  
(87) 国際公開日 平成18年2月9日(2006.2.9)  
審査請求日 平成20年2月8日(2008.2.8)  
(31) 優先権主張番号 102004037272.1  
(32) 優先日 平成16年7月31日(2004.7.31)  
(33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 592039299  
クロノス インターナショナル インコ  
ーポレイテッド  
KRONOS INTERNATIONAL,  
INC.  
ドイツ連邦共和国 レーヴァークーゼン  
ベッシュシュトラッセ 5  
Peschstrasse 5, D-5  
1373 Leverkusen, Ge  
rmany  
(74) 代理人 100061815  
弁理士 矢野 敏雄  
(74) 代理人 100099483  
弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二酸化チタン顔料の後処理方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) 多くとも3のpH値又は少なくとも10のpH値を有する二酸化チタン基材の水懸濁液の製造工程、

b) スズ及びジルコニウムの水溶性化合物並びに、アルミニウム、ケイ素、及びチタンのグループからの少なくとも1つの更なる元素の水溶性化合物の添加工程であって、pH値3を上回らないか、又はpH値10を下回らない工程、

c) 工程b)により得られた懸濁液のpH値6～8への調整工程、  
を特徴とする、二酸化チタンの後処理方法。

【請求項 2】

前記二酸化チタン基材に対して、 $\text{SnO}_2$ として計算して、0.1～1.0質量%のスズ化合物を使用することを特徴とする、請求項1記載の方法。

【請求項 3】

前記二酸化チタン基材に対して、 $\text{SnO}_2$ として計算して、0.2～0.5質量%のスズ化合物を使用することを特徴とする、請求項2記載の方法。

【請求項 4】

前記二酸化チタン基材に対して、 $\text{ZrO}_2$ として計算して、0.1～1.5質量%のジルコニウム化合物を使用することを特徴とする、請求項1記載の方法。

【請求項 5】

前記二酸化チタン基材に対して、 $\text{ZrO}_2$ として計算して、0.2～1.0質量%のジ

10

20

ルコニウム化合物を使用することを特徴とする、請求項 4 記載の方法。

【請求項 6】

前記二酸化チタン基材に対して、 $Al_2O_3$ として計算して、0.1～3.0質量%のアルミニウム化合物を使用することを特徴とする、請求項 1 記載の方法。

【請求項 7】

前記二酸化チタン基材に対して、 $Al_2O_3$ として計算して、0.2～1.5質量%のアルミニウム化合物を使用することを特徴とする、請求項 6 記載の方法。

【請求項 8】

前記二酸化チタン基材に対して、 $SiO_2$ として計算して、0.1～1.5質量%のケイ素化合物を使用することを特徴とする、請求項 1 記載の方法。

10

【請求項 9】

前記二酸化チタン基材に対して、 $SiO_2$ として計算して、0.2～1.0質量%のケイ素化合物を使用することを特徴とする、請求項 8 記載の方法。

【請求項 10】

前記二酸化チタン基材に対して、二酸化チタンとして計算して、0.1～1.0質量%のチタン化合物を使用することを特徴とする、請求項 1 記載の方法。

【請求項 11】

d) 水含有酸化アルミニウムからなる外側層の堆積工程を特徴とする、請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 12】

20

工程 d) の後に、この pH 値を、少なくとも 7 に調整することを特徴とする、請求項 1 記載の方法。

【請求項 13】

使用したスズ化合物を、塩化スズ(II)、硫酸スズ(II)、スズ酸カリウム、及びスズ酸ナトリウムのグループから選択することを特徴とする、請求項 1、2 又は 3 記載の方法。

【請求項 14】

使用したジルコニウム化合物を、硫酸ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、及び炭酸ジルコニウムのグループから選択することを特徴とする、請求項 1、4 又は 5 記載の方法。

30

【請求項 15】

使用したアルミニウム化合物は、アルカリ金属アルミン酸塩、又は酸性のアルカリ化合物であることを特徴とする、請求項 1、6、7 又は 11 記載の方法。

【請求項 16】

使用したケイ素化合物は、アルカリ金属ケイ酸塩であることを特徴とする、請求項 1、8 又は 9 記載の方法。

【請求項 17】

使用したチタン化合物は、チタニル化合物であることを特徴とする、請求項 1 又は 10 記載の方法。

【請求項 18】

40

工程 c) において、アルカリ溶液又は酸、又は工程 b) において添加された化合物又はこれらの混合物が添加されることを特徴とする、請求項 1 から 17 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 19】

二酸化チタンを最終的に、125 超から 500 までの温度で熱処理することを特徴とする、請求項 1 から 18 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 20】

二酸化チタンを最終的に、160 の温度で熱処理することを特徴とする、請求項 19 記載の方法。

【請求項 21】

50

二酸化チタンを最終的に、250 の温度で熱処理することを特徴とする、請求項19記載の方法。

【請求項22】

請求項1から21までのいずれか1項記載の方法により得られる二酸化チタン顔料。

【請求項23】

着色剤、塗料、及びプラスチックにおける請求項22記載の二酸化チタン顔料の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、二酸化チタン顔料の後処理方法、このようにして製造された二酸化チタン顔料、及び着色剤、塗料、及びプラスチックにおけるその使用に関する。 10

【0002】

着色剤及び塗料、プラスチック等における白色顔料としての $TiO_2$ の使用の際には、UV吸収により生じる不所望な光触媒反応が、この着色した材料の分解を生じることが公知である。

【0003】

この際 $TiO_2$ 顔料は、近紫外範囲にある光を吸収し、この結果電子 - 正孔 - 対が生じ、これにより前記 $TiO_2$ 表面での高反応性のラジカルが生じる。この形成されたラジカルは有機媒体中で結合剤崩壊を引き起こす。 $TiO_2$ の光活性は、前記 $TiO_2$ 粒子を、例えばSi及び/又はAl及び/又はZrの酸化物を用いて無機的に後処理することで減少 20  
できることが公知である。更に、前記光活性もその他の顔料特性も、例えばSn化合物の使用により改善できることが公知である。

【0004】

$TiO_2$ 顔料の後処理の成分としてのSnのいくつかの例は、特許公報JP61141616及びJP61286221に挙げられていて、これは $TiO_2$ 上の導電性層の製造を記載するものであり、前記層はスズ被覆及びアンチモン被覆の組み合わせにより製造される。特許公報DE2951805C2及びUS3316204は積層顔料の製造を記載し、その際特許公報DE2951805C2は、Ceホスファート及びAlホスファートからなる被覆並びにフッ化物化合物からなる外側層、特にSn - フッ化物であってよい外側層を有する積層顔料を記載する。特許公報US3,316,204は、Sn酸化物及び 30  
Al酸化物からなる被覆を記載し、その際この製造された顔料は引き続き、ラミネート領域における使用の際のUV線に対して格別な耐性を得るべく625 を上回る温度で焼かれる。

【0005】

更に特許公報JP58134158及びUS4,405,376(DE3145620C3)は、改善した分散能、良好な光沢、及び良好な安定性を有する顔料を記載し、前記顔料は特に塗料領域に適する。このうち、前記特許公報JP58134158は、Sn - ホスファート及びアルミニウム - 酸化物 - 水和物からなる被覆を記載する。

【0006】

この観点において及び以下において、粒子表面上に沈殿した酸化物とは、このそれぞれの水含有酸化物(酸化物水和物(Oxidhydrat))も常に理解される。US4,405,376(DE3145620C3)は、Sn酸化物及びZr酸化物からなる内側層並びにAl酸化物からなる外側層を有する顔料を開示する。Sn酸化物及びZr酸化物からなる内側層の設置は、Zr化合物及びSn化合物の添加後に、pH値2で、NaOHを用いて中和するか、又はZr化合物の添加後にpH値10~10.5で、酸性のSn化合物を添加することにより行われる。これに引き続いて、前記内側のSn - Zr - 酸化物 - 層上に、外側のAl - 酸化物 - 層を設ける。上記した特許公報により製造される顔料は、高い光沢、良好な分散能、及び高い光安定性(白亜化抵抗性)を示す。同時に前記顔料はしかしながら、不所望な黄変を示す。 40

【0007】

本発明の課題は、良好な光学的特性の維持下で、公知技術に対して更に改善した光安定性(白亜化抵抗性)を有する二酸化チタン顔料を製造できる方法を提供することである。

【0008】

前記課題は、以下の工程を有する二酸化チタンの後処理方法により解決される：

a) 多くとも3のpH値又は少なくとも10のpH値を有する二酸化チタン基材の水性懸濁液の製造工程、

b) スズ及びジルコニウムの水溶性化合物並びに、アルミニウム、ケイ素、及びチタンのグループからの少なくとも1つの更なる元素の水溶性化合物の添加工程であって、pH値3を上回らないか、又はpH値10を下回らない工程、

c) 前記懸濁液のpH値6～8への調整工程。

10

【0009】

本発明の更に有利な実施形態は従属請求項に記載されている。

【0010】

前記懸濁液の途中で切り替えられる(zwischengeschalteten)中和の結果、Zr酸化物/Sn酸化物及びAl酸化物の別個の層が生じるUS4,405,376(DE3145620C3)による方法とは異なり、本発明による方法は、全成分-Sn、Zr、及び更なる少なくとも1つのAl、Si、及びTiのグループからの成分-が前記懸濁液へ添加された後に初めて中性のpH値6～8に調整することに特徴付けられる。意外にも、本発明による方法の実施は、前記TiO<sub>2</sub>顔料の顕著に改善した耐候性を生じる。引き続き更なる層を堆積させ、例えば最終的なAl-酸化物層をこの隠ぺい力の改善のために堆積させる。

20

【0011】

この出発二酸化チタン顔料は、公知のスルファート方法又はクロリド方法により製造された基材であり、かつアナターゼ形又はルチル形にある。

【0012】

特に、スルファート方法により製造された基材は、有利には公知の様式で、加熱発光性添加物(Gluehzusatz)、例えばカリウム、アルミニウム、リン、リチウム、及びこの類似物により安定化されていることが望ましい。本発明による方法は、二酸化チタン基材-水性懸濁液から出発して、強力に酸性である多くとも3の、有利には多くとも2のpH値を用いても、強力にアルカリ性である少なくとも10の、有利には少なくとも11のpH値を用いても実施できる(工程a)。

30

【0013】

引き続き工程(b)の間に、前記懸濁液に、後処理成分Sn、Zr、及び更なる少なくとも1つのAl、Si、及びTiのグループからの成分の水溶液を添加する。前記添加の間に、前記懸濁液のpH値は、工程(a)において明記した範囲に留まり、即ち、多くとも3、有利には多くとも2、又は少なくとも10、有利には少なくとも11に留まる。それぞれの添加後に、15～30分間の維持時間を行ってよい。

【0014】

引き続き、工程(c)において、前記懸濁液をpH値6～8に、アルカリ性又は酸性化合物の添加により調整する。

40

【0015】

これに更なる層の堆積が引き続いてよく、例えば最終的なAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層の堆積である。

【0016】

酸性pH値範囲で開始する処理の際には、まずSn塩水溶液及びZr塩水溶液、並びに更なる少なくとも1つの成分-Al化合物及び/又はTi化合物及び/又はSi化合物-を添加する(工程b)。この際重要なことは、全ての成分の添加の間にこのpH値が多くとも3であることである。有利には従って、酸性のSn塩溶液又はZr塩溶液が使用される。又は、アルカリ性溶液を使用してもよく、その際この場合には酸の並行した供給を介して、このpH値が3を上回らないように配慮しなくてはならない。当業者には、制御のための適した物質及び必要な量が公知である。前記添加の順番は、本発明の意味合いにおい

50

て重要ではない。

【 0 0 1 7 】

中性範囲、6 ~ 8 への引き続く pH 値の増加（工程 c）は、アルカリ溶液、例えば NaOH、又はアルカリ性化合物を、場合によりアルカリ溶液と組み合わせて用いて行う。特に、工程（b）において既に使用したアルカリ性化合物（例えばアルミン酸ナトリウム又はケイ酸ナトリウム）を使用してもよい。

【 0 0 1 8 】

選択的に、工程（b）（多くとも3のpH値範囲における添加）及び工程（c）（前記pH値の増加）の間に、均質化のための攪拌時間を挿入してもよい。

【 0 0 1 9 】

アルカリ性範囲からの沈殿の際に、前記成分の添加の順番も同様に変更してよい。まず、少なくとも10の、有利には少なくとも11のpH値で、前記後処理成分 - Sn及びZr、並びにAl及び/又はSi及び/又はTiの水溶液 - を前記懸濁液中に添加する（工程b）。この間に、このpH値を少なくとも10、有利には少なくとも11に、例えばアルカリ溶液、例えばNaOHの並行した添加により維持する。当業者には、制御のための適した物質及びこの必要な量が公知である。例えば、まず水溶性のアルカリ性Al化合物及び/又はアルカリ性Si化合物、及び引き続きSn成分及びZr成分、並びに場合によりTi成分の水溶液を前記懸濁液中に添加する。このpH値の中性範囲6 ~ 8への引き続く減少（工程c）を、酸、例えばHCl、又は酸性化合物を、場合により酸、例えばHClと組み合わせて用いて行ってよい。特に、既に工程（b）において使用された酸性化合物（例えば、酸性のSn化合物又はZr化合物又は硫酸アルミニウム）を使用してもよい。

【 0 0 2 0 】

記載された本発明の方法による実施態様及びその他全ての本発明の方法による実施態様において、例えば以下の水溶性化合物を後処理成分として使用してよく、しかしながらこれらの列挙した成分が全てであると見なすべきではない：

酸性のスズ化合物として、二価の、また同様に四価のスズの酸性に反応するスズ塩、例えば塩化スズ(II)又は硫酸スズ(II)を考慮する。アルカリ性スズ化合物として、例えばスズ酸ナトリウム又はスズ酸カリウムが使用される。酸性のジルコニウム化合物として、例えば硫酸ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、又は硝酸ジルコニウムが適する。アルカリ性ジルコニウム化合物として、例えば炭酸ジルコニウム複合体(Zirkoncarbonatkomplex)のグループから選択されてよい。

【 0 0 2 1 】

アルカリ性のアルミニウム化合物として、アルカリ金属アルミン酸塩、特にアルミン酸ナトリウムが適する。酸性に反応するアルミニウム化合物として、硫酸アルミニウム又は塩化アルミニウムが考慮される。

【 0 0 2 2 】

アルカリ性のケイ素化合物として、有利にはアルカリ金属ケイ酸塩、特にケイ酸ナトリウム(水ガラス)が使用される。

【 0 0 2 3 】

適したチタン化合物は、チタニル化合物、例えば硫酸チタニル又は塩化チタニルである。

【 0 0 2 4 】

工程（b）において使用した後処理成分の量は、その酸化物として計算して、かつTiO<sub>2</sub>基材に対して以下のとおりである：0.1 ~ 1.0質量%、有利には0.2 ~ 0.5質量%のSnO<sub>2</sub>、

0.1 ~ 1.5質量%、有利には0.2 ~ 1.0質量%のZrO<sub>2</sub>、

0.1 ~ 1.5質量%、有利には0.2 ~ 1.0質量%のSiO<sub>2</sub>、

0.1 ~ 1.0質量%のTiO<sub>2</sub>、

0.1 ~ 3.0質量%、有利には0.2 ~ 1.5質量%のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

【 0 0 2 5 】

10

20

30

40

50

上記した方法により被覆された $\text{TiO}_2$ 粒子上に引き続き公知の後処理方法により、 $\text{Al}$ -酸化物-層を、 $\text{TiO}_2$ 基材に対して、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ として計算して、変更可能である量、有利には $\sim 6.0$ 質量%で設けてよい。

#### 【0026】

$\text{TiO}_2$ 懸濁液の最終的な処理は、当業者に公知の方法により行われる。例えば、前記懸濁液を終 $\text{pH}$ 値、約7に調整する。有利には、前記終 $\text{pH}$ 値を少なくとも7の値に、特に少なくとも7.5の値に調整する。これにより、改善した光学的な値、特に改善した色相 $b$ が達成される。特に、アルカリ性の範囲で少なくとも10の $\text{pH}$ 値で開始する特別な一実施態様において、前記色相 $b$ の最適化が少なくとも7、有利には少なくとも7.5の終 $\text{pH}$ 値への調整により達成される。引き続き前記顔料から洗浄により、水溶性の塩を除去する。乾燥を、通常は約110～160で行う。最終的に前記顔料を破碎する。

10

#### 【0027】

前記被覆中のスズの高含量が、前記二酸化チタン含量の変色、特に色相 $b$ の増加を生じる可能性があることは公知である。本発明により後処理した顔料の、125 超から 500 までの、有利には約160、特に約250の温度での熱処理により、この安定性を損なうことなしに前記色相 $b$ は顕著に改善されてよい。

#### 【0028】

本発明により製造された顔料は従って、比較顔料に対して改善した光安定性(白亜化抵抗性)及び更に、熱処理により改善された光学的特性を示す(明度及び色相(Farbtone))。これらは、プラスチック、着色剤、及び塗料の着色化にとりわけ適する。

20

#### 【0029】

##### 実施例

以下に、本発明をいくつかの実施例に基づいて説明するが、これらは制限するものとして考慮されてはならない。質量%の量の記載は、そのつど $\text{TiO}_2$ 基材に対する。それぞれの添加に対して約15～30分間の攪拌時間が引き続いた。

#### 【0030】

##### 実施例1

クロリド法に従って製造した、サンドミル処理した、450 g/lの $\text{TiO}_2$ 濃度を有する $\text{TiO}_2$ 基材からの懸濁液を、60で、 $\text{HCl}$ を用いて $\text{pH}$ 値2に調整した。攪拌下で、前記懸濁液に、塩化スズ(II)溶液として0.5質量%の $\text{SnO}_2$ を、この後でオキシ塩化ジルコニウムとして0.5質量%の $\text{ZrO}_2$ を添加した。攪拌下で、アルミン酸ナトリウムとして0.3質量%の $\text{Al}_2\text{O}_3$ を添加し、引き続きこの $\text{pH}$ 値をアルミン酸ナトリウムの更なる添加により約7に調整した。固定した $\text{pH}$ 法(fixed-pH Verfahren)の形で、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -アルミン酸ナトリウムとして添加-を $\text{HCl}$ に対して $\text{pH}$ 値7～8で沈殿させ、この結果 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の総量は3.0質量%である。

30

#### 【0031】

最終的に前記懸濁液から洗浄により、この水溶性の塩を除去し、16時間160又は250で乾燥させ、引き続き破碎した。前記顔料の白亜化抵抗性は100%であった。色相 $b$ は160での乾燥後0.4であり、250での乾燥後0.3であった。

#### 【0032】

40

##### 実施例2

クロリド法に従って製造した、サンドミル処理した、450 g/lの $\text{TiO}_2$ 濃度を有する $\text{TiO}_2$ 基材からの懸濁液を、60で、 $\text{HCl}$ を用いて $\text{pH}$ 値2に調整した。攪拌下で、前記懸濁液に塩化スズ(II)溶液として0.5%の $\text{SnO}_2$ を添加した。引き続き、前記懸濁液に硫酸ジルコニウムとして0.5質量%の $\text{ZrO}_2$ を、次工程において $\text{Na}$ -水ガラスとして0.5質量%の $\text{SiO}_2$ を添加した。この $\text{pH}$ 値は約1.4であった。引き続きアルミン酸ナトリウムとして2.6質量%の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 及び硫酸アルミニウムとして0.4質量%の $\text{Al}_2\text{O}_3$ を添加した。

#### 【0033】

前記懸濁液を最終的に $\text{pH}$ 値7に調整し、洗浄によりこの水溶性の塩を除去し、乾燥さ

50

せ、かつ破碎した。前記顔料の白亜化抵抗性は 1 1 1 % であった。

【 0 0 3 4 】

#### 実施例 3

クロリド法に従って製造した、サンドミル処理した、4 5 0 g / l の  $TiO_2$  濃度を有する  $TiO_2$  基材からの懸濁液を、6 0 で、H C l を用いて p H 値 2 に調整した。攪拌下で、前記懸濁液に塩化スズ ( I I ) 溶液として 0 . 5 % の  $SnO_2$  を添加した。引き続き前記懸濁液に、硫酸ジルコニウムとして 0 . 5 質量 % の  $ZrO_2$  を、この後で塩化チタニルとして 0 . 2 質量 % の  $TiO_2$  を添加した。次工程において、前記懸濁液に N a - 水ガラスとして 0 . 3 質量 % の  $SiO_2$  を添加した。引き続き、アルミン酸ナトリウムとして 0 . 3 質量 % の  $Al_2O_3$  を添加し、引き続きこの p H 値をアルミン酸ナトリウムの更なる添加により約 8 の値に調整した。引き続き、固定した p H 法の形で、 $Al_2O_3$  - アルミン酸ナトリウムとして添加 - を H C l に対して p H 値 7 ~ 8 で沈殿させ、この結果  $Al_2O_3$  の総量は 3 . 0 質量 % である。

10

【 0 0 3 5 】

前記懸濁液を最終的に p H 値 7 に調整し、洗浄によりこの水溶性の塩を除去し、1 6 0 又は 2 5 0 1 6 時間乾燥させ、かつ破碎した。

【 0 0 3 6 】

前記顔料の白亜化抵抗性は 1 1 1 % であった。色相 b は 1 6 0 での乾燥後 0 . 5 であり、2 5 0 での乾燥後 0 . 3 であった。

【 0 0 3 7 】

20

#### 実施例 4

クロリド法に従って製造した、サンドミル処理した、4 5 0 g / l の  $TiO_2$  濃度を有する  $TiO_2$  基材からの懸濁液を、6 0 で、N a O H を用いて p H 値 1 1 に調整した。攪拌下で、この懸濁液にオキシ塩化ジルコニウムとして 0 . 5 質量 % の  $ZrO_2$  を添加した。前記懸濁液の p H 値を N a O H を用いて 1 1 に安定化した。

【 0 0 3 8 】

前記懸濁液を次工程において N a - 水ガラスとして 0 . 5 質量 % の  $SiO_2$ 、引き続き  $SnCl_2$  として 0 . 5 質量 % の  $SnO_2$  を添加した。引き続き、この p H 値を H C l を用いて 7 ~ 8 に調整した。

【 0 0 3 9 】

30

引き続き 3 . 0 質量 % の  $Al_2O_3$  - アルミン酸ナトリウムの形で添加 - を、H C l に対して固定した p H 値 7 ~ 8 で沈殿させた。

【 0 0 4 0 】

前記懸濁液を最終的に p H 値 7 に調整し、洗浄によりこの水溶性の塩を除去し、1 6 0 又は 2 5 0 で 1 6 時間乾燥させ、引き続き破碎した。

【 0 0 4 1 】

前記顔料の白亜化抵抗性は 9 0 % であった。色相 b は 1 6 0 での乾燥後 0 . 5 であり、2 5 0 での乾燥後 0 . 3 であった。

【 0 0 4 2 】

#### 比較例 A

40

クロリド法に従って製造した、サンドミル処理した、4 5 0 g / l の  $TiO_2$  濃度を有する  $TiO_2$  基材からの懸濁液を、6 0 で、H C l を用いて p H 値 2 に調整した。攪拌下で、前記懸濁液に、塩化スズ ( I I ) 溶液として 0 . 5 質量 % の  $SnO_2$  を、この後で硫酸ジルコニウムとして 0 . 5 質量 % の  $ZrO_2$  を添加した。前記懸濁液を次工程において N a O H の添加により p H 8 に調整した。

【 0 0 4 3 】

引き続き、 $Al_2O_3$  をアルミン酸ナトリウム及び H C l の並行した添加の形で、固定した p H 値 7 ~ 8 で混合し、この結果  $Al_2O_3$  の総量は 3 . 0 質量 % である。

【 0 0 4 4 】

最終的に前記懸濁液から洗浄により、この水溶性の塩を除去し、1 6 時間 1 6 0 で乾

50

燥させ、破碎した。

【0045】

前記顔料の白亜化抵抗性は83%であった。この色相bは乾燥後に160で0.5であった。

【0046】

比較例B

比較例Bは、 $\text{SiO}_2$ の添加なしの例4に相当する：

クロリド法に従って製造した、サンドミル処理した、 $450\text{ g/l}$ の $\text{TiO}_2$ 濃度を有する $\text{TiO}_2$ 基材からの懸濁液を、60で、 $\text{NaOH}$ を用いて $\text{pH}11$ に調整した。攪拌下で、前記懸濁液にオキシ塩化ジルコニウムとして0.5質量%の $\text{ZrO}_2$ を添加した。前記懸濁液の $\text{pH}$ 値を $\text{NaOH}$ を用いて11に安定化した。

10

【0047】

引き続き $\text{SnCl}_2$ として0.5質量%の $\text{SnO}_2$ を添加した。

【0048】

引き続き3.0質量%の $\text{Al}_2\text{O}_3$ -アルミン酸ナトリウムの形で添加-を $\text{HCl}$ に対して固定した $\text{pH}$ 値7~8で沈殿させた。

【0049】

前記懸濁液を最終的に $\text{pH}$ 値7に調整し、洗浄によりこの水溶性の塩を除去し、160又は250で16時間乾燥させ、引き続き破碎した。

【0050】

20

前記顔料の白亜化抵抗性は83%であった。この色相bは乾燥後に160で0.5であった。

【0051】

試験

製造された実施例の顔料及び比較例の顔料の光安定性を、短期間の耐候性試験に曝したアルキド樹脂-塗料系において試験した。この耐候性試験は、耐候性試験装置、いわゆるウェザロメーター(WOM)において行われ、前記装置は

- a) 放射線供給源(作動中にアークを生じる炭素電極)、
  - b) 特殊ガラスからなる放射線フィルター、
  - c) 試料に散水するための装置、
  - d) 空気湿分を生じるための噴霧機、
  - e) 回転可能である試料ホルダー
- を有する換気した試験室からなる。

30

【0052】

前記試験サイクルの間に、時間縮約して屋外耐候性試験(Freibewitterung)を模擬実験した。この試験期間の間に前記塗料は風化した。並行して白亜化抵抗性を試験した。それぞれの試験サイクル時に、更に、標準として比較顔料を使用した。前記白亜化の測定を、DIN53159により行った。この際この白亜化する塗料表面上に、水で湿らせた黒色印画紙を圧着させた。白亜化開始(白亜化抵抗性)として、顔料粒子及び充填物粒子が完全な白色の跡を残す日数が考慮される。前記標準に対するパーセントにおいて白亜化抵抗性が記載される。

40

【0053】

光学的特性、特に色相bの測定は、DIN5033を教示として、塗料不含及び溶媒不含の粉体圧縮体(Pressing)中での二酸化チタン顔料の明度 $L^*$ 、色相 $a^*$ 、及び色相 $b^*$ の測定を介して行った。前記粉体圧縮体を、定義した条件下で試験すべき顔料から製造した。HUNTERLAB-Colorimeterを用いて拡散反射値(Remissionwert)を測定した。

【0054】

試験結果

本発明による方法の実施が、公知技術(DE3145620C3)から公知である、別

50



個の Z r - S n - 酸化物層を堆積させた方法の実施に対して、顕著に改善した、T i O<sub>2</sub> 顔料の光安定性（白亜化抵抗性）を生じることが示された。これは、酸性範囲における処理（実施例 1、2、及び 3 / 比較例 A）にも、アルカリ性範囲における処理（実施例 4 / 比較例 B）にも当てはまる。

【 0 0 5 5 】

実施例顔料 1、3、及び 4 に対する結果は更に、S n 酸化物処理した T i O<sub>2</sub> 顔料の色相 b が高温（例えば 1 6 0 に対して 2 5 0 ）での最終的な熱処理により、より低い値へと移行できることを示す。

---

フロントページの続き

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(72)発明者 ジークフリート ブリュームル

ドイツ連邦共和国 ラーティンゲン アンデアデッカースヴァイデ 24

(72)発明者 リディア ドレーウス＝ニコライ

ドイツ連邦共和国 ケルン ホーフリヒターシュトラッセ 3

審査官 福島 芳隆

(56)参考文献 特開昭58-061155(JP,A)

特開昭61-281018(JP,A)

特開平02-194063(JP,A)

特開平07-292277(JP,A)

英国特許第01365999(GB,B)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09C 1/36

C09C 3/06