

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3992982号

(P3992982)

(45) 発行日 平成19年10月17日(2007.10.17)

(24) 登録日 平成19年8月3日(2007.8.3)

(51) Int. Cl.			F I		
<b>C09C</b>	<b>1/36</b>	<b>(2006.01)</b>	C09C	1/36	
<b>C09C</b>	<b>3/06</b>	<b>(2006.01)</b>	C09C	3/06	
<b>C09C</b>	<b>3/12</b>	<b>(2006.01)</b>	C09C	3/12	
<b>C08K</b>	<b>3/22</b>	<b>(2006.01)</b>	C08K	3/22	
<b>C08K</b>	<b>9/06</b>	<b>(2006.01)</b>	C08K	9/06	

請求項の数 16 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2001-523701 (P2001-523701)
(86) (22) 出願日	平成12年9月7日(2000.9.7)
(86) 国際出願番号	PCT/JP2000/006091
(87) 国際公開番号	W02001/019928
(87) 国際公開日	平成13年3月22日(2001.3.22)
審査請求日	平成15年4月16日(2003.4.16)
(31) 優先権主張番号	特願平11-259910
(32) 優先日	平成11年9月14日(1999.9.14)
(33) 優先権主張国	日本国(JP)

(73) 特許権者	000000354 石原産業株式会社 大阪府大阪市西区江戸堀一丁目3番15号
(74) 代理人	100066692 弁理士 浅村 皓
(74) 代理人	100072040 弁理士 浅村 肇
(74) 代理人	100097870 弁理士 梶原 斎子
(74) 代理人	100107504 弁理士 安藤 克則
(72) 発明者	高橋 英雄 三重県四日市市石原町1番地 石原産業株式会社 四日市事業所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二酸化チタン顔料及びその製造方法並びにそれを配合した樹脂組成物

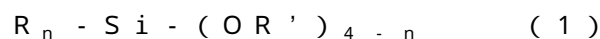
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

二酸化チタン粒子と、前記粒子の表面に形成されたリン酸アルミニウム化合物を含む被覆層と、有機シラン化合物の加水分解生成物を含む被覆層とを有し、100と300におけるカールフィッシャー水分の差が1500ppm以下である二酸化チタン顔料。

【請求項2】

有機シラン化合物が、一般式(1)



〔式中Rはアルキル基、ビニル基、メタクリル基の少なくとも1種を含む炭素数10以下の炭化水素基であり、R'はメチル基又はエチル基であり、nは1～3の整数である。但し、nが2または3のときは、Rは同種の炭化水素基であってもよいし、異種の炭化水素基であってもよい。〕で表されるものである請求項1記載の二酸化チタン顔料。

【請求項3】

リン酸アルミニウム化合物の量が、二酸化チタン粒子に対して $AlPO_4$ として0.1～2.0重量%である請求項1記載の二酸化チタン顔料。

【請求項4】

有機シラン化合物の加水分解生成物の量が、二酸化チタン粒子に対して有機シラン化合物に換算して0.05～3.0重量%である請求項1記載の二酸化チタン顔料。

【請求項5】

分散性が $20\text{kg}/\text{cm}^2$ 以下である請求項1記載の二酸化チタン顔料。

10

20

## 【請求項 6】

二酸化チタン粒子を含む二酸化チタンの水性スラリーを調製する工程、二酸化チタン粒子の表面に、リン酸アルミニウム化合物を含む被覆層を形成する工程及び有機シラン化合物の加水分解生成物を含む被覆層を形成する工程を含む二酸化チタン顔料の製造方法。

## 【請求項 7】

有機シラン化合物の加水分解生成物を含む被覆層を形成する工程を 40 ~ 100 で行う請求項 6 記載の製造方法。

## 【請求項 8】

さらに、50 ~ 250 で乾燥する工程を含む請求項 6 記載の製造方法。

## 【請求項 9】

有機シラン化合物の加水分解生成物を含む被覆層を形成する工程が、有機シラン化合物の加水分解生成物を調製する工程と、前記加水分解生成物を含む被覆層を形成する工程とを含み、前記加水分解生成物の調製が、酸性にした二酸化チタンの水性スラリーに有機シラン化合物を添加して行われる請求項 6 記載の製造方法。

10

## 【請求項 10】

有機シラン化合物の加水分解生成物を含む被覆層を形成する工程が、有機シラン化合物の加水分解生成物を調製する工程と、前記加水分解生成物を含む被覆層を形成する工程とを含み、前記加水分解生成物の調製が、有機シラン化合物の水性分散液を酸性にして行われる請求項 6 記載の製造方法。

## 【請求項 11】

二酸化チタンの水性スラリーの pH を 0.5 ~ 6 にする請求項 9 記載の製造方法。

20

## 【請求項 12】

有機シラン化合物の水性分散液の pH を 0.5 ~ 6 にする請求項 10 記載の製造方法。

## 【請求項 13】

有機シラン化合物の加水分解生成物の調製を 5 ~ 40 で行う請求項 9 または 10 記載の製造方法。

## 【請求項 14】

二酸化チタンの水性スラリーが二酸化チタン、水及び低級アルコールを含む請求項 9 記載の製造方法。

## 【請求項 15】

有機シラン化合物の水性分散液が有機シラン、水及び低級アルコールを含む請求項 10 記載の製造方法。

30

## 【請求項 16】

請求項 1 記載の二酸化チタン顔料とプラスチック樹脂とを含む樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 技術分野

本発明は、耐光性に優れ、且つ疎水性や分散性に優れた二酸化チタン顔料及びその製造方法に関する。更に詳しくは、とりわけプラスチック用に適した二酸化チタン顔料及びその製造方法に関する。

## 背景技術

二酸化チタン顔料は一般的に耐光性が低く、プラスチック、塗料、インキなどに使用した場合、紫外線下で樹脂や油脂などの有機成分の変色、褪色、劣化を促進する。このため、二酸化チタン顔料は、通常、アルミニウム、ケイ素、ジルコニウムなどの含水化合物をその粒子表面に被覆し、耐光性を向上させている。

40

また、二酸化チタン顔料は親水性を有しているため、二酸化チタン顔料をプラスチックに配合する場合に、特にポリエチレンや、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系で薄膜フィルム加工する場合には、二酸化チタン顔料に含まれる水分に起因して発泡現象、いわゆるレーシングと言われる問題が発生し、分散性や高充填性などの加工特性を低下させる原因となっている。

特公昭 60 - 3430 号公報には、シランカップリング剤やポリシロキサンなどのオルガ

50

ノシリコンと多価アルコールとアルミニウムの水和酸化物とで被覆された疎水性や分散性に優れた二酸化チタン顔料が開示されている。

しかし、この方法では二酸化チタン顔料に疎水性を付与し、加工性を向上させる効果はあるものの、耐光性は不十分であった。二酸化チタン顔料に優れた耐光性を付与するには、上記のアルミニウム、ケイ素、ジルコニウムなどの含水酸化物の十分な量を二酸化チタンの粒子表面に被覆することが必要である。このため二酸化チタン顔料に含まれる水分量が多くなり、加工性が低下する。すなわち、従来の二酸化チタン顔料では、耐光性と加工特性（耐レーシング性等）を同時に満足することはできなかった。また、これらの含水酸化物から結合水を除去し無水物として水分量の減少を図るには、高温で加熱焼成する必要があるが、高温での加熱焼成は、分散性を低下させる要因になり、また製造コストが高くなるといった問題があった。

10

#### 発明の開示

本発明は、以上に述べた従来技術の問題点を克服し、耐光性が優れ、変色が少なく、且つ疎水性が高く、薄膜フィルム加工などのプラスチック成形時のレーシングの少ない、分散性や高充填性などの加工特性に優れた二酸化チタン顔料およびその製造方法を提供するためになされたものである。

本発明者らは、これらの問題点を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、上記のアルミニウム、ケイ素、ジルコニウムの含水酸化物に代えてリン酸アルミニウム化合物を用いることにより、少量の被覆量で二酸化チタン顔料の耐光性を改良し、さらに有機シラン化合物の加水分解生成物を被覆して二酸化チタン顔料の含有水分を疎水化により減少させることで、耐光性に優れ、且つプラスチック系における優れた加工特性を有する二酸化チタン顔料が得られるとの知見を得て、本発明を完成した。

20

すなわち、本発明は二酸化チタン粒子と、前記粒子の表面形成されたリン酸アルミニウム化合物を含む被覆層と、有機シラン化合物の加水分解生成物を含む被覆層とを有し、100と300におけるカールフィッシャー水分の差が1500ppm以下であることを特徴とする二酸化チタン顔料及びその製造方法である。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の二酸化チタン顔料の基体となる二酸化チタン粒子は、好ましくは電子顕微鏡写真による平均粒子径が0.1~0.4μmである。その結晶形はアナターゼ型、ルチル型のいずれでもよく、両者の混合物であってもよい。また、その製造方法は限定されず、たとえば、硫酸チタン溶液を加水分解するいわゆる硫酸法で得られるもの、ハロゲン化チタンを気相酸化するいわゆる塩素法で得られるもののいずれでもよい。

30

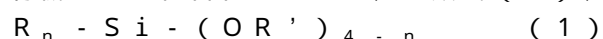
本発明の二酸化チタン顔料は、リン酸アルミニウム化合物を含む被覆層を有することで優れた耐光性を得ている。

リン酸アルミニウム化合物は、オルトリン酸アルミニウム、メタリン酸アルミニウムのいずれでもよい。リン酸アルミニウム化合物の被覆量は、基体となる二酸化チタンに対して、好ましくは、 $AlPO_4$ として0.1~2.0重量%である。この範囲より少ないと、目的とする耐光性が得られず、この範囲より多いと、リン酸アルミニウム化合物に含まれる結合水のため薄膜フィルム加工などのプラスチック成形時に発泡を生じ、耐レーシング性が劣るものとなる。

40

本発明の二酸化チタン顔料は、さらに有機シラン化合物の加水分解生成物を含む被覆層を有することで優れた加工性、分散性及び疎水性を得ている。

有機シラン化合物としては、一般式(1)、



〔式中Rはアルキル基、ビニル基、メタクリル基の少なくとも1種を含む炭素数10以下の炭化水素基であり、R'はメチル基又はエチル基であり、nは1~3の整数である。但し、nが2または3のときは、Rは同種の炭化水素基であってもよいし、異種の炭化水素基であってもよい。〕で表されるものが望ましい。Rの炭化水素基の炭素数が11以上になると加水分解させることが困難になるだけでなく、そのような加水分解物を被覆処理した二酸化チタン顔料の耐熱性が悪くなり、被覆処理後の乾燥、粉碎工程での加熱により二

50

酸化チタン粉体が黄味を帯び、ひいてはプラスチックに成形加工したのも黄味を帯びる。

なお、本発明でいう加水分解生成物とは、上式に示す有機シラン化合物のアルコキシ基が加水分解されてシラノールになったものや、シラノール同士がさらに重縮合し、シロキサン結合を有するオリゴマーやポリマーになったもの、及びそれらから選ばれる2種以上の混合物をいい、未反応のシラン化合物を含んでいてもよい。最終的な被覆形態としては、疎水性化の観点からポリマーになっていることが特に望ましい。しかし、後述のように水系スラリー中で被覆処理を行う場合、水系スラリーに添加する処理剤としては親水性のシラノールのモノマーを用い、二酸化チタンに被覆した後で重縮合させるのが好ましい。

前記有機シラン化合物の具体例としては、例えばメチルトリエトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、*n*-ブチルトリメトキシシラン、*n*-ブチルメチルジメトキシシラン、*n*-ブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、ヘキシルメチルジメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシランなどが挙げられる。

有機シラン化合物の加水分解生成物の量は、基体となる二酸化チタンに対して有機シラン化合物に換算して、好ましくは0.05~3.0重量%であり、さらに好ましくは0.2~2.0重量%である。これより少ないと二酸化チタン粒子表面の水酸基の封鎖効果が小さいので、優れた疎水性、分散性や耐レーシング性が得られない。一方、これより多く加えても有機シラン化合物の添加量に見合った効果が認められず、経済的にも不利である。リン酸アルミニウムを含む被覆層と、有機シラン化合物の加水分解生成物を含む被覆層とは、いずれが二酸化チタン粒子に近い側に形成されてもよく、また、これらの層によって、二酸化チタン粒子の全面が被覆されていることが好ましい。但し、本発明の目的を害さない範囲で、本発明の二酸化チタン顔料は、未被覆の二酸化チタン粒子、一部のみ被覆された二酸化チタン粒子、リン酸アルミニウムを含む被覆層または有機シラン化合物の加水分解生成物を含む被覆層のいずれかのみで被覆された二酸化チタン粒子を含んでいてもよい。

本発明の二酸化チタン顔料は、二酸化チタン粒子と、リン酸アルミニウムを含む被覆層と、有機シラン化合物の加水分解生成物を含む被覆層とからなることが好ましい。しかしながら、本発明の目的を害さない範囲でリン酸アルミニウムを含む被覆層と、有機シラン化合物の加水分解生成物を含む被覆層以外の被覆層、たとえば、従来のアルミニウム、ケイ素、ジルコニウムなどの含水化合物を含む被覆層を有していてもよく、また、これらの層の存在位置も特に限定されない。

本発明の二酸化チタン顔料は、下記のカールフッシャー法で測定した100と300における水分(カールフッシャー水分)の差が1500ppm以下であることが必要である。カールフッシャー水分の差がこの範囲を超えると耐レーシング性や高充填性が劣ったものとなる。

(カールフッシャー水分測定方法)

温度25、相対湿度55%の恒温恒湿度で二酸化チタンを24時間放置し、平衡状態にした後、その試料1gをカールフッシャー水分測定装置およびそれに付属した水分気化装置(いずれも三菱化学製)を用いて100および300のカールフッシャー水分を測定し、その差を算出する。

また、本発明においては、分散性を $20\text{kg/cm}^2$ 以下とすることが、望ましい。本発明において分散性とは、以下の方法にて測定した樹脂圧上昇で表現したものである。

(分散性評価方法)

二酸化チタン顔料500gと冷凍粉碎したポリエチレン樹脂〔住友化学工業製スミカセンL-750〕500gおよびステアリン酸亜鉛20gをジュースミキサーで5分間混合す

10

20

30

40

50

る。このものを東洋精機製ラボプラストミル二軸押出機を用いて樹脂温度を280に設定し、排出側に1450メッシュのスクリーンを装着し、1時間かけて溶融押し出しする。押し出し開始時と1時間押し出し後の樹脂圧を測定し、その差を樹脂圧上昇とする。次に本発明は、二酸化チタン顔料の製造方法であって、二酸化チタン粒子を含む二酸化チタンの水性スラリーを調製する工程、二酸化チタン粒子の表面に、リン酸アルミニウム化合物を含む被覆層を形成する工程、有機シラン化合物の加水分解生成物を含む被覆層を形成する工程を含む方法である。リン酸アルミニウム化合物を含む被覆層を形成する工程、有機シラン化合物の加水分解生成物を含む被覆層を形成する工程との順序は逆であってもよい。

水性スラリー中の二酸化チタンの固形分濃度は、好ましくは50～800g/リットルであり、さらに好ましくは100～500g/リットルである。この範囲より濃度が高いと水性スラリーの粘度が高くなり過ぎて二酸化チタン粒子表面への被覆物の均一な被覆が困難になる。また、これより低いと工業上の操作性が低下する。

リン酸アルミニウムを含む被覆層の形成は、リン酸化合物及びアルミニウム化合物の水溶液を二酸化チタンスラリー中に添加し、塩基性化合物水溶液でpH4.5～8.0、好ましくは4.5～7.0に調整することでなされる。pHが8.0より高くなると、リン酸化合物とは別相にアルミニウム酸化物が生成し、リン酸化合物が固定されないため、本発明のリン酸アルミニウム化合物の被覆層が得られない。また、pHが4.5未満ではリン酸アルミニウムが生成しても再溶解してしまう。上記のpH調整を行うまでは、スラリーのpHを0～4.0にしておくこと、被覆層の形成に好ましい。また、リン酸アルミニウムは二酸化チタン表面の第1層として被覆しても、後述の有機シラン化合物の加水分解生成物の被覆後の第2層として被覆しても良い。さらには、リン酸化合物水溶液、またはアルミニウム化合物水溶液のいずれかを先に添加し、次に有機シラン化合物を添加し、有機シラン化合物の加水分解生成物を被覆後、もう一方を添加し、pHを調整してリン酸アルミニウムを被覆することもできる。また、リン酸化合物水溶液、またはアルミニウム化合物水溶液のいずれかを先に添加し、次に有機シラン化合物を添加し、もう一方を添加し、pHを調整してリン酸アルミニウムを被覆し、次いで有機シラン化合物の加水分解生成物を被覆することもできる。

リン酸化合物およびアルミニウム化合物は水溶性であれば特に制限は無く、たとえば、リン酸化合物としてはオルトリン酸、メタリン酸、ピロリン酸及びその塩等が挙げられ、アルミニウム化合物としてはアルミン酸ナトリウム、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム等が挙げられる。また、pHの調整には硫酸、塩酸等の無機酸または酢酸、ギ酸等の有機酸等の酸性化合物や、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア等の無機塩基性化合物を用いることができる。

リン酸化合物およびアルミニウム化合物の好ましい使用量は、基体となる二酸化チタンに対して $AlPO_4$ として0.1～2.0重量%のリン酸アルミニウム化合物を形成することができるように適宜、設定される。

次に、有機シラン化合物の加水分解生成物は、たとえば、(1)pHを0.5～6、好ましくは2～4の酸性に調整した二酸化チタンの水性スラリー中に有機シラン化合物を添加する方法、(2)予め調製した有機シラン化合物の水系分散液のpHを0.5～6、好ましくは2～4の酸性に調整する方法のいずれの方法でも生成される。pHが上記範囲にあると、有機シラン化合物の加水分解反応が進み親水性のシラノールが生成し易く、また、疎水性のシラノールの重縮合物が生成し難くなるので、水系スラリー中での取扱いが容易であり、好ましい。シラノールのモノマーを生成させ、二酸化チタン粒子に被覆した後、スラリーのpHを中性以上にして、重縮合させ、二酸化チタン粒子の表面でオリゴマーやポリマーを生成させることもできる。

特開平5-221640号公報や国際出願公開WO95/23194号の明細書には本発明の方法とは異なり、アルカリ性の二酸化チタンの水系分散液に有機シラン化合物を添加する方法が開示されている。しかし、二酸化チタンの水系スラリーまたは有機シラン化合物の水系分散液のpHが中性またはアルカリ性側になると、加水分解速度の低下やシラノ

10

20

30

40

50

ール同士の重縮合が起こり、水系スラリーでの処理が困難になる。また、二酸化チタンとの反応性が低下して二酸化チタン粒子表面に十分に固着させられず、所望とする性能が得られないなどの問題がある。

有機シラン化合物の好ましい使用量は、基体となる二酸化チタンに対して0.05～3.0重量%、好ましくは0.2～2.0重量%の加水分解生成物を形成することができるように適宜、設定される。

加水分解温度は、特に限定されるものではないが、好ましくは5～40である。これより高いと加水分解していない有機シラン化合物が蒸発、揮散し易い傾向にあり、その結果、二酸化チタン粒子表面への有機シラン化合物の加水分解生成物の固定率が低くなる。

有機シラン化合物の加水分解生成物による二酸化チタン粒子表面の被覆は、たとえば、加水分解温度から処理温度を上昇させて行うことができ、処理温度は好ましくは45～100であり、更に好ましくは60～100である。これより低いと被覆が進み難く、これより高いと常圧下での工業操作が困難になる。

有機シラン化合物を予め水と低級アルコールの混合液で希釈して分散液を調製したり、あるいは水と低級アルコールの混合溶液を用いて二酸化チタンのスラリーを調製しておけば、上記の分散液中またはスラリー中での有機シラン化合物の分散が良くなるので好ましい。

低級アルコールとしては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコールなどが挙げられる。低級アルコールの混合割合は適宜、設定することができる。

リン酸アルミニウム化合物及び有機シラン化合物の加水分解生成物の被覆工程が終了したスラリーを濾過、分別、乾燥、乾式粉碎して二酸化チタン顔料を回収する。乾燥時に加熱処理することで、有機シラン化合物の加水分解生成物同士の重縮合がより一層進み、疎水性が強くなるため、乾燥温度は50～250が好ましく、さらに100～200が好ましい。これより高い温度で加熱処理をすると、被覆した有機シラン化合物が変色するので好ましくない。乾式粉碎方法は気流式、衝撃式等一般的にもちいられる方法であれば良く特に制限されない。

さらに本発明は、上記の二酸化チタン顔料をプラスチック樹脂に配合して得られる樹脂組成物であって、レーシング、ピンホール等や、二酸化チタン顔料の分散不良粒子が表面に突出するような加工不良が殆どなく、優れた表面平滑性や光沢を有し、且つ紫外線下で変色、褪色、劣化等が殆ど生じない優れた耐光性を有する。二酸化チタン顔料をプラスチック樹脂に配合するには、一般的に使用される混練機を用いることができる。混練機としては、例えば二軸押出機、パンバリーミキサー等が挙げられる。本発明の樹脂組成物に用いるプラスチック樹脂としては、ポリオレフィン樹脂、塩ビ樹脂、ポリスチレン樹脂、ABS樹脂、エンジニアリングプラスチックなどの熱可塑性樹脂、フェノール樹脂、ウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂などの熱硬化性樹脂などが挙げられ、特に制限なく種々のものが使用できる。二酸化チタン顔料のプラスチック樹脂との配合割合は特に限定されないが、好ましくは、プラスチック樹脂100重量部に対し、二酸化チタン顔料が0.01～900、さらに好ましくは0.1～200重量部である。また、用途に応じて、当業者に公知の樹脂組成物の種々の添加剤を加えることができる。

#### 実施例

以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。以下の実施例は単に例示のために記するものであり、本発明の範囲がこれによって制限されるものではない。

#### 実施例 1

平均粒子径が0.16 μmのアナターゼ型二酸化チタンを使用して二酸化チタンの重量が300g/リットルになるように水性スラリーをサンドミルを用いて調製した。このスラリーを30に保持したまま、攪拌しながらオルトリン酸と硫酸アルミニウム水溶液との混合水溶液をA1P04として二酸化チタンの重量に対して0.30%添加し、更に硫酸でpHを3.0に調整した後、ヘキシルトリメトキシシランを二酸化チタンの重量に対して1.0%添加し、2時間攪拌を継続してヘキシルトリメトキシシランを加水分解した。

その後、スラリーを攪拌しながら70℃まで加熱し、70℃で3時間攪拌して二酸化チタンをヘキシルトリメトキシシランの加水分解生成物で被覆した。次に、このスラリーのpHを水酸化ナトリウム水溶液で5.0に調整してリン酸アルミニウムを沈殿させ、さらに二酸化チタンを被覆した後、フィルタープレスで濾過、洗浄し、得られた二酸化チタンのケーキを120℃で20時間乾燥してからジェットミルで粉砕して本発明に係わる二酸化チタン顔料を得た。

#### 実施例 2

ヘキシルトリメトキシシランを添加、攪拌する工程までは実施例1と同様にした後、スラリーのpHを水酸化ナトリウム水溶液で5.0に調整してリン酸アルミニウムを沈殿させて二酸化チタンを被覆した。次に、70℃で加熱しながら2時間攪拌してヘキシルトリメトキシシランの加水分解生成物でさらに二酸化チタンを被覆した。その後は再び実施例1と同様に濾過、洗浄、乾燥、粉砕することで二酸化チタン顔料を得た。

10

#### 実施例 3

実施例1で用いたアナターゼ型二酸化チタンの水性スラリーを30℃に保持し、攪拌しながらオルトリン酸を $P_2O_5$ として二酸化チタンの重量に対して0.13%添加し、更に硫酸アルミニウムを $Al_2O_3$ として二酸化チタンの重量に対して0.17%添加し、硫酸でpHを3.0に調整した後、ヘキシルトリメトキシシランを二酸化チタンの重量に対して1%添加し、更に2時間攪拌を継続してヘキシルトリメトキシシランを加水分解した。その後、スラリーを攪拌しながら70℃まで加熱し、70℃で4時間攪拌してヘキシルトリメトキシシランの加水分解生成物で二酸化チタンを被覆した。このスラリーのpHを水酸化ナトリウム水溶液で7.0に調整してリン酸アルミニウムを沈殿させて二酸化チタンを被覆した後、フィルタープレスで濾過、洗浄し、得られた二酸化チタンのケーキを120℃で20時間乾燥してからジェットミルで粉砕して本発明に係わる二酸化チタン顔料を得た。

20

#### 実施例 4

ヘキシルトリメトキシシランを添加、攪拌する工程までは実施例3と同様にしてヘキシルトリメトキシシランを加水分解した後、スラリーのpHを水酸化ナトリウム水溶液で5.0に調整してリン酸アルミニウムを沈殿させて二酸化チタンを被覆し、70℃で加熱しながら2時間攪拌してヘキシルトリメトキシシランの加水分解生成物で二酸化チタンを被覆した。その後は再び実施例3と同様に濾過、洗浄、乾燥、粉砕することで二酸化チタン顔料を得た。

30

#### 実施例 5

実施例1で用いたアナターゼ型二酸化チタンの水性スラリーを30℃に保持し、攪拌しながらオルトリン酸を $P_2O_5$ として二酸化チタンの重量に対して0.13%添加し、更に硫酸でpHを3.0に調整した後、ヘキシルトリメトキシシランを二酸化チタンの重量に対して1%添加し、更に2時間攪拌を継続してヘキシルトリメトキシシランを加水分解した。その後スラリーを攪拌しながら70℃まで加熱し、70℃で3時間攪拌してヘキシルトリメトキシシランの加水分解生成物で二酸化チタンを被覆した。このスラリーにアルミン酸ナトリウムを $Al_2O_3$ として二酸化チタンの重量に対して0.17%添加し、更に水酸化ナトリウム水溶液でpHを7.0に調整してリン酸アルミニウムを沈殿させて二酸化チタンを被覆した。このスラリーをフィルタープレスで濾過、洗浄し、得られた二酸化チタンのケーキを120℃で20時間乾燥してからジェットミルで粉砕して本発明に係わる二酸化チタン顔料を得た。

40

#### 実施例 6

ヘキシルトリメトキシシランを添加、攪拌する工程までは実施例5と同様にした後、アルミン酸ナトリウムを $Al_2O_3$ として二酸化チタンの重量に対して0.17%添加して、スラリーのpHを水酸化ナトリウム水溶液で5.0に調整してリン酸アルミニウムを沈殿させて二酸化チタンを被覆し、引き続き70℃で加熱しながら4時間攪拌してヘキシルトリメトキシシランの加水分解生成物で二酸化チタンを被覆した。その後は再び実施例5と同様に濾過、洗浄、乾燥、粉砕することで二酸化チタン顔料を得た。

50

実施例 1 ~ 6 で得られた二酸化チタン顔料の Al、P を各々分析することにより、リン酸アルミニウムの被覆量は、何れの試料でも  $AlPO_4$  として 0.30 重量% であることがわかった。同様に、Si 分を分析することにより、有機シラン化合物の加水分解生成物の被覆量は、有機シラン化合物に換算して何れの試料でも 0.8 重量% であることがわかった。

#### 比較例 1

実施例 1 で用いたアナターゼ型二酸化チタンの水性スラリーを 30 に保持し、攪拌しながら硫酸を添加し pH を 3.0 に調整した後、ヘキシルトリメトキシシランを二酸化チタンの重量に対して 1% 添加し、更に 2 時間攪拌を継続してヘキシルトリメトキシシランを加水分解した。その後スラリーを攪拌しながら 70 まで加熱し、70 で 3 時間攪拌してヘキシルトリメトキシシランの加水分解生成物で二酸化チタンを被覆した。このスラリーにアルミン酸ナトリウムを  $Al_2O_3$  として二酸化チタンの重量に対して 0.30% 添加し、更に水酸化ナトリウム水溶液で pH を 7.0 に調整してアルミニウムの含水酸化物を沈殿させて二酸化チタンを被覆した。その後、フィルタープレスで濾過、洗浄し、得られた二酸化チタンのケーキを 120 で 10 時間乾燥してからジェットミルで粉碎してシラン化合物とアルミニウムの含水酸化物で被覆された二酸化チタン顔料を得た。

10

#### 比較例 2

アルミン酸ナトリウムの代わりにケイ酸ナトリウムを使用することの他は比較例 1 と同様にしてシラン化合物とシリカの含水酸化物で被覆された二酸化チタン顔料を得た。

#### 比較例 3

アルミン酸ナトリウムの代わりに硫酸ジルコニウムを使用することの他は比較例 1 と同様にしてシラン化合物とジルコニウムの含水酸化物で被覆された二酸化チタン顔料を得た。

20

#### 比較例 4

アルミン酸ナトリウムを添加しないことその他は比較例 1 と同様にして二酸化チタン顔料を得た。

以上、実施例 1 ~ 6、比較例 1 ~ 4 で得られた試料の測定結果を表 1 に示す。これらの測定結果は下記の要領で測定したものである。

##### (1) 水分

前記したカールフィッシャー水分測定方法に従い、水分を測定した。

##### (2) 分散性

前記した分散性評価方法に従い、樹脂圧上昇を測定し、分散性の評価とした。

30

##### (3) 耐レーシング性

上記の分散性試験時に、ラボプラストミルの排出側にストランドダイを装着し、ストランドから出てくる溶融物を目視で観察し、発泡の状態から優劣を判定した。判定の基準は以下の通りである。

判定 : 発泡が全く認められない。

判定 : 発泡がわずかに認められる。

判定 : 発泡が一部に認められる。

判定 x : 発泡が全体に認められる。

##### (4) 耐光性

40

試料 10 g と冷凍粉碎したポリエチレン樹脂〔住友化学工業(株)製、スミカセン L - 705〕40 g、およびステアリン酸亜鉛 0.4 g を二本ロールを用いて 140 で 5 分間混練し、このものを 180 で加圧成型し厚み 1 mm のシート (6 x 6 cm) を作製する。

このシートをフェードメーター (スガ試験機製) にて 5 時間暴露し、暴露前後のハンター表色系によるカラー (L、a、b) を色差計 (スガ試験機製) にて計測し、変色度 [  $E = \{ (L)^2 + (a)^2 + (b)^2 \}^{1/2}$  ] を算出し、耐光性の評価とした。

(1) ~ (4) の評価結果を表 1 に示す。



表 1

	水分 (ppm)		分散性 (kg/cm <sup>2</sup> )	耐レーシング <sup>g</sup> 性	耐光性 (照射5時間後の変色度)		
	100°C	300°C			ΔL	Δb	ΔE
実施例1	1300	2600	5 ↓	○	-0.6	+0.3	0.8
実施例2	1200	2500	5 ↓	○	-0.5	+0.3	0.7
実施例3	1300	2600	5 ↓	○	-0.6	+0.3	0.8
実施例4	1200	2500	5 ↓	○	-0.5	+0.3	0.7
実施例5	1400	2700	5 ↓	○	-0.6	+0.3	0.8
実施例6	1300	2600	5 ↓	○	-0.6	+0.3	0.8
比較例1	1500	3100	5 ↓	△	-0.7	+0.8	1.0
比較例2	1700	3400	5 ↓	×	-1.1	+1.3	1.6
比較例3	1200	2800	5 ↓	△	-1.0	+1.1	1.2
比較例4	1100	2100	5 ↓	◎	-1.2	+1.4	1.9

## 産業上の利用可能性

本発明の二酸化チタン顔料は、粒子表面にリン酸アルミニウム化合物からなる被覆層と、有機シラン化合物の加水分解生成物からなる被覆層を有し、100 と 300 におけるカールフィッシャー水分の差が1500 ppm以下であるので、耐光性、疎水性、分散性に優れたものである。とりわけ高度な耐光性(耐変色性)、耐レーシング性、分散性を必要とするプラスチック用着色剤として高い利点を有するものである。

---

フロントページの続き

(72)発明者 下條 正樹

三重県四日市市石原町1番地 石原産業株式会社 四日市事業所内

(72)発明者 赤松 俊彦

三重県四日市市石原町1番地 石原産業株式会社 四日市事業所内

審査官 中島 庸子

(56)参考文献 特開平9 - 31359 (JP, A)

特開平8 - 225323 (JP, A)

特開平10 - 324817 (JP, A)

特開昭52 - 109531 (JP, A)

特開昭57 - 36156 (JP, A)

特開昭63 - 265948 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09C

C08K