(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
2022年4月7日(07.04.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/070784 A1

(51) 国際特許分類:
*C01G 23/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2021/032617

(22) 国際出願日： 2021年9月6日(06.09.2021)

(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 2020-165255 2020年9月30日(30.09.2020) JP
特願 2021-028960 2021年2月25日(25.02.2021) JP

(71) 出願人:サカタインクス株式会社(**SAKATA INX CORP.**) [JP/JP]; 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀１丁目２３番３７号 Osaka (JP).

(72) 発明者:小倉 健嗣(**OGURA, Kenji**); 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀１丁目２３番３７号 サカタインクス株式会社内 Osaka (JP). 池堂 圭祐(**IKEDO, Keisuke**); 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀１丁目２３番３７号 サカタインクス株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人:特許業務法人 安富国際特許事務所(**YASUTOMI & ASSOCIATES**); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原３丁目５番３６号 Osaka (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, ST, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：
一 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2022/070784 A1

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING STRONTIUM TITANATE MICROPARTICLES

(54) 発明の名称： チタン酸ストロンチウム微粒子の製造方法

(57) **Abstract:** Provided is a method for producing strontium titanate microparticles, the method making it possible to produce, under simple conditions, strontium titanate microparticles having exceptional dispersibility. A method for producing strontium titanate microparticles, the method having a reaction step for reacting an organic titanic acid ester and a strontium compound at a pH of 12 or higher, a reaction temperature of 150-250 ° C (inclusive), and a reaction time of 0.5-2 hours (inclusive) in the presence of hydrazine or a hydrazide compound, the molar ratio (hydrazine or hydrazide compound/organic titanic acid ester) of the hydrazine or hydrazide compound to the organic titanic acid ester being 10-75.

(57) 要約：簡便な条件で、分散性に優れるチタン酸ストロンチウム微粒子を製造することができるチタン酸ストロンチウム微粒子の製造方法を提供する。ヒドラジン又はヒドラジド化合物の存在下、ｐＨが１２以上、反応温度が１５０℃以上２５０℃以下、反応時間が０．５時間以上２時間以下の条件で、有機チタン酸エステルと、ストロンチウム化合物とを反応させる反応工程を有し、上記有機チタン酸エステルに対する上記ヒドラジン又はヒドラジド化合物のモル比（ヒドラジン又はヒドラジド化合物／有機チタン酸エステル）が１０～７５であるチタン酸ストロンチウム微粒子の製造方法。

# 明　細　書

## 発明の名称 ： チタン酸ストロンチウム微粒子の製造方法

## 技術分野

[0001] 本発明は、チタン酸ストロンチウム微粒子の製造方法に関する。

## 背景技術

[0002] チタン酸ストロンチウム（ＳｒＴｉＯ$_3$）は、誘電特性、熱電特性、光触媒能、高屈折率性等を有することから、機能性材料として様々な用途への展開が期待されている。

[0003] 例えば、特許文献１では、平均粒子径が５０ｎｍ以下、平均アスペクト比が１．０～１．２、屈折率が１．８～２．６である、チタン酸ストロンチウムが、高屈折率性を有することが開示されている。また、特許文献１では、チタン酸ストロンチウムを、高屈折率性を付与する成分として用いる場合には、塗膜中において凝集しない高い分散性が必要とされることが開示されている。

[0004] また、チタン酸ストロンチウムの製造方法として、例えば、特許文献２では、オレイン酸及びヒドラジンの存在下で、チタンペルオキソ乳酸アンモニウムと水酸化ストロンチウムとを２００℃の恒温槽中で２４時間加熱処理を行ってチタン酸ストロンチウムを製造する方法が開示されている。

しかしながら、特許文献２に記載の方法では、チタン酸ストロンチウムの製造に際して時間が掛かりすぎるため、より簡便に製造できる方法が求められていた。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第２０１１／００４７５０号

特許文献2：特開２０１１－０６８５００号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、簡便な条件で、分散性に優れるチタン酸ストロンチウム微粒子を製造することができるチタン酸ストロンチウム微粒子の製造方法を提供することを目的とする。

[0007] 本発明者らは、チタン酸ストロンチウム微粒子の製造方法について鋭意検討したところ、ヒドラジン又はヒドラジド化合物を特定量含み、所定の条件（温度及び反応時間）で有機チタン酸エステルと、ストロンチウム化合物とを反応させることにより、従来よりも短い反応時間で、分散性に優れるチタン酸ストロンチウム微粒子を製造することができることを見出した。

## 課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、ヒドラジン又はヒドラジド化合物の存在下、ｐＨが１２以上、反応温度が１５０℃以上２５０℃以下、反応時間が０．５時間以上２時間以下の条件で、有機チタン酸エステルと、ストロンチウム化合物とを反応させる反応工程を有し、上記有機チタン酸エステルに対する上記ヒドラジン又はヒドラジド化合物のモル比（ヒドラジン又はヒドラジド化合物／有機チタン酸エステル）が１０～７５であるチタン酸ストロンチウム微粒子の製造方法である。

本発明のチタン酸ストロンチウム微粒子の製造方法は、有機チタン酸エステルと、ヒドラジン又はヒドラジド化合物とを溶媒中で混合し、混合液を得る混合工程、上記混合液のｐＨを１２以上に調整する調整工程、及び、上記反応工程を有することが好ましい。

本発明のチタン酸ストロンチウムの製造方法では、上記反応工程において、多価アルコールの存在下で行うことが好ましい。上記多価アルコールは、エチレングリコールであることが好ましい。

また、上記有機チタン酸エステルは、チタンラクテートであることが好ましい。

また、上記ストロンチウム化合物は、酢酸ストロンチウム、ギ酸ストロンチウムから選択される少なくとも一種であることが好ましい。

また、上記反応工程をアミノシラン化合物の存在下で行うことが好ましい。

また、上記アミノシラン化合物は、３－アミノプロピルトリエトキシシランであることが好ましい。

## 発明の効果

[0009] 本発明のチタン酸ストロンチウム微粒子の製造方法は、簡便な条件で、分散性に優れるチタン酸ストロンチウム微粒子を製造することができる。

## 発明を実施するための形態

[0010] 本発明は、ヒドラジン又はヒドラジド化合物の存在下、ｐＨが１２以上、反応温度が１５０℃以上２５０℃以下、反応時間が０．５時間以上２時間以下の条件で、有機チタン酸エステルと、ストロンチウム化合物とを反応させる反応工程を有し、上記有機チタン酸エステルに対する上記ヒドラジン又はヒドラジド化合物のモル比（ヒドラジン又はヒドラジド化合物／有機チタン酸エステル）が１０～７５であるチタン酸ストロンチウム微粒子の製造方法である。

まずは、本発明のチタン酸ストロンチウム微粒子の製造方法に用いる各種材料について説明する。

[0011] （有機チタン酸エステル）

上記有機チタン酸エステルとしては、例えば、テトラエチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラノルマルブチルチタネート、ブチルチタネートダイマー、テトラ（２－エチルヘキシル）チタネート、およびこれらの重合物や、チタンアセチルチタネート、ポリチタンアセチルアセトネート、チタンオクチルグリシナート、チタンラクテート、チタンラクテートエチルエステル、チタントリエタノールアミネート、リン酸エステルチタン錯体等のチタンキレート化合物等が挙げられる。

なかでも、親水性の観点から、チタンラクテートが好ましい。

[0012] （ヒドラジン又はヒドラジド化合物）

上記ヒドラジド化合物としては、例えば、１－モノメチルヒドラジン、１，１－ジメチルヒドラジン、１－エチル－２－メチルヒドラジン、アジピン酸ジヒドラジド、シュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジ

ヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、マレイン酸ジヒドラジド、フマル酸ジヒドラジド、イタコン酸ジヒドラジド等が挙げられる。

なかでも、扱いが比較的容易であり、得られるチタン酸ストロンチウム微粒子の形状を制御する効果に優れる点からヒドラジンが好ましい。

上記ヒドラジン又はヒドラジド化合物は、水添の状態であってもよい。

[0013] 上記ヒドラジン又はヒドラジド化合物の含有量としては、上記有機チタン酸エステルに対してモル比（ヒドラジン又はヒドラジド化合物／有機チタン酸エステル）が、１０～７５であり、３０～６５であることが好ましい。

上記範囲とすることにより、得られるチタン酸ストロンチウム微粒子の形状を制御することができる。

[0014] （ストロンチウム化合物）

上記ストロンチウム化合物としては、硝酸ストロンチウム、水酸化ストロンチウム、炭酸ストロンチウム、過酸化ストロンチウム、ギ酸ストロンチウム、酢酸ストロンチウム、乳酸ストロンチウム、シュウ酸ストロンチウム、塩化ストロンチウム、フッ化ストロンチウム、ヨウ化ストロンチウム、臭化ストロンチウム、塩素酸ストロンチウム、ヨウ素酸ストロンチウム、過塩素酸ストロンチウム等が挙げられる。これらは水和物として用いてもよい。

なかでも、親水性の観点から、酢酸ストロンチウム、ギ酸ストロンチウムから選択される少なくとも一種が好ましく、酢酸ストロンチウムがより好ましい。

[0015] 上記ストロンチウム化合物の含有量としては、上記有機チタン酸エステルに対してモル比（ストロンチウム化合物／有機チタン酸エステル）が、１．０以上であることが好ましい。

上記範囲とすることにより、結晶化の進行を好適に制御することができる。

また、原材料費を抑える観点から、上記モル比（ストロンチウム化合物／有機チタン酸エステル）は、２．０以下であることがより好ましい。

[0016] （溶媒）

本発明のチタン酸ストロンチウム微粒子の製造方法に用いる溶媒としては、イオン交換水を用いることが好ましい。

また、上記溶媒は、多価アルコールを含有することが好ましい。

[0017] 上記多価アルコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、１，３－プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、ヘプタンジオール、ノナンジオール、デカンジオール、及びネオペンチルグリコール等の２価アルコールや、グリセリン、トリメチロールプロパン、及びペンタエリスリトール等の３価以上の多価アルコールが挙げられる。

なかでも、得られるチタン酸ストロンチウム微粒子の粒子径を調整する観点、反応系において分散性を好適に維持する観点から、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、１，３－プロパンジオールから選択される少なくとも一種が好ましく、エチレングリコールがより好ましい。

[0018] 上記多価アルコールの含有量は、上記溶媒の全量に対して１～２０質量％であることが好ましく、３～１５質量％であることがより好ましく、７～１２質量％であることが更に好ましい。

[0019] （ｐＨ調整剤）

本発明のチタン酸ストロンチウム微粒子の製造方法では、ｐＨ調整剤を用いてｐＨを調整することが好ましい。

上記ｐＨ調整剤としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化アンモニウム等が挙げられる。

なかでも、上記溶媒への溶解性の観点から、水酸化カリウムが好ましい。

[0020] ｐＨを調整する際には、反応速度と得られるチタン酸ストロンチウム微粒子の形状を制御する観点から、ｐＨを１２以上にする。

ｐＨは１２．５以上であることが好ましく、１３以上であることがより好ましく、１３．５以上であることが更に好ましい。

上記ｐＨ調整剤の含有量は限定されず、目的とするｐＨに応じて適宜加えれ

ばよい。

[0021]（アミノシラン化合物）

上記反応工程は、アミノシラン化合物の存在下で行うことが好ましい。

上記反応工程をアミノシラン化合物の存在下で行うことにより、得られるチタン酸ストロンチウム微粒子の平均粒子径を更に小さくすることができ、分散性をより好適に付与することができる。

[0022] アミノシラン化合物としては、３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルエトキシシラン、Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－フェニル－３－アミノプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。

なかでも、３－アミノプロピルトリエトキシシランであることが好ましい。

[0023] 上記アミノシラン化合物の含有量は、ヒドラジン又はヒドラジド化合物に対してモル比（アミノシラン化合物／ヒドラジン又はヒドラジド化合物）で０．００３～０．０２５であることが好ましく、０．００４～０．０１９であることがより好ましく、０．００７～０．０１５であることが更に好ましい。

[0024]（その他）

本発明のチタン酸ストロンチウム微粒子の製造方法では、両親媒性化合物を加えなくてもよい。

従来のチタン酸ストロンチウム微粒子の製造方法では、両親媒性化合物の存在下で反応を進行させることにより、粒子サイズ・形状が高度に制御し、粒子の分散性を付与していた。

一方で、本発明のチタン酸ストロンチウム微粒子の製造方法において、上記両親媒性化合物を加えると、系中で不均一に分散してしまい、その結果、得られるチタン酸ストロンチウム微粒子の平均粒子径が大きくなってしまう。

上記両親媒性化合物としては、例えば、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン

酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸等の飽和脂肪酸類、α－リノレン酸、ステアリドン酸、エイコサペンタエン酸、ドコサヘキサエン酸、リノール酸、γ－リノレン酸、ジホモ－γ－リノレン酸、アラキドン酸、オレイン酸、エライジン酸、エルカ酸、ネルボン酸等の不飽和脂肪酸等が挙げられる。

[0025] （製造方法）

本発明のチタン酸ストロンチウム微粒子の製造方法は、ｐＨが１２以上、反応温度が１５０℃以上２５０℃以下、反応時間が０．５時間以上２時間以下の条件で、有機チタン酸エステルと、ストロンチウム化合物とを反応させる反応工程を有する。

本発明のチタン酸ストロンチウム微粒子の製造方法は、例えば、有機チタン酸エステルと、ヒドラジン又はヒドラジド化合物とを溶媒中で混合し、混合液を得る混合工程、上記混合液のｐＨを１２以上に調整する調整工程、及び、上記反応工程を有することが好ましい。

[0026] 上記混合工程は、溶媒中に有機チタン酸エステルと、ヒドラジン又はヒドラジド化合物とを加える工程である。

上記混合工程により、有機チタン酸エステルにヒドラジンが配位されると推測される。

上記混合工程において、各種材料を加える方法は特に限定されず、周知の方法により添加、攪拌等を行えばよい。

[0027] 上記調製工程では、ｐＨの調整を行う。これにより、反応速度と、得られるチタン酸ストロンチウム微粒子の形状を好適に制御することができる。

また、上記混合工程によりヒドラジンが配位した有機チタン酸エステルの平均粒子径の増大を制御し、その結果、得られるチタン酸ストロンチウム微粒子の平均粒子径を好適な範囲に制御できると考えられる。

なお、ｐＨの調製は、上記ｐＨ調整剤を用いて行うことが好ましい。

また、上記アミノシラン化合物を添加する場合は、上記ｐＨ調整剤とともに、上記調整工程にて添加することが好ましい。

[0028] チタン酸ストロンチウム微粒子は、水が多く存在すると結晶成長が早くなる一方、溶媒の疎水性が高くなると、チタン酸ストロンチウム微粒子表面が親水性であるために凝集を促進してしまう。

一方で、上記多価アルコールは、親水性でありながら結晶成長を抑制する効果を有するため、上記調製工程において加えることが好ましい。

上記調製工程において、各種材料を加える方法は特に限定されず、周知の方法により添加、攪拌等を行えばよい。

[0029] 上記反応工程では、ｐＨが１２以上、反応温度が１５０℃以上２５０℃以下、反応時間が０．５時間以上２時間以下の条件で、上記有機チタン酸エステルと、上記ストロンチウム化合物とを反応させる。

[0030] 上記反応温度は、１５０℃以上２５０℃以下である。

上記反応温度が１５０℃未満であると、反応が進行せず、目的とするチタン酸ストロンチウム微粒子が得られず、２５０℃を超えると、反応効率が低下するとともに得られるチタン酸ストロンチウム微粒子が大きくなって分散性が低下する。

上記反応温度は、１８０～２５０℃であることが好ましく、２００～２４０℃であることがより好ましい。

[0031] 上記反応時間は、０．５時間以上２時間以下である。

上記反応時間が、０．５時間未満であると、反応が進行せず、目的とするチタン酸ストロンチウム微粒子が得られず、２時間を超えると、反応効率が低下するとともに得られるチタン酸ストロンチウム微粒子が大きくなって分散性が低下する。

上記反応時間は、１～２時間であることが好ましい。

[0032] 反応させる際の圧力としては、例えば、２～５ＭＰａ程度であればよく、１０ＭＰａを超えるような圧力を加える必要はない。

[0033] 上記反応工程を行う方法としては特に限定されず、上記条件を満たす方法であればよい。

例えば、圧力反応容器等を用いることができる。

[0034] （チタン酸ストロンチウム微粒子）

本発明のチタン酸ストロンチウム微粒子の製造方法により得られたチタン酸ストロンチウム微粒子は、以下の性質を有する。

[0035] 上記チタン酸ストロンチウム微粒子は、粒子形状が球形であることが好ましい。

ここで球形とは、真球だけでなく、楕円体形、円柱形、俵形（円柱の角を丸めた形状）等を含むものをいう。

具体的には、上記チタン酸ストロンチウム微粒子の円形度が、０．９００～１．０００であることを意味する。

なお、上記チタン酸ストロンチウム微粒子の形状は、例えば、透過型電子顕微鏡（日本電子社製「ＪＥＭ－１０１１」）により観察倍率３０万倍にて観察することにより確認することができる。

また、上記チタン酸ストロンチウム微粒子の円形度は、透過型電子顕微鏡で撮影した画像の微粒子の面積をＳ、周囲長をＬとすると、円形度＝４πＳ／$Ｌ^{2}$で計算できる。

なお、上記円形度は、透過型電子顕微鏡で撮影した画像に現れる微粒子のうち、上記球形とは明らかに異なる特異的な形状を有するものを除いた平均値である。

[0036] 上記チタン酸ストロンチウム微粒子は、平均粒子径が１０ｎｍ～３０ｎｍであることが好ましく、１４ｎｍ～２５ｎｍであることがより好ましい。

このような平均粒子径を有することにより、優れた分散性を有するものとすることができる。

なお、上記平均粒子径は、チタン酸ストロンチウム微粒子をメタノールに溶解させて分散液を得た後、得られた分散液を測定セルに入れ、レーザ回折・散乱型粒度分布測定機（日機装株式会社製、「マイクロトラックＭＴ３３００ＥＸＩＩ」）にて測定した平均粒子径（Ｄ５０）を意味する。

[0037] 上記チタン酸ストロンチウム微粒子は、優れた分散性を有する。

ここで分散性とは、チタン酸ストロンチウム微粒子５０ｍｇを、５０ｍＬの

メタノールに溶解させて分散液を得た後、得られた分散液をスクリュー管瓶に入れ、背面に黒紙を設置して、分散液の状態を目視にて確認したときに、白濁を生じるか否かで判断することができる。白濁が生じない場合には、優れた分散性を有するものと評価することができ、例えば高屈折率材料等に好適に適用することができる。

[0038] 上記チタン酸ストロンチウム微粒子は、結晶性が良好であることが好ましい。

なお、上記チタン酸ストロンチウム微粒子の結晶性は、Ｘ線回折装置で算出される結晶子径が、透過型電子顕微鏡で観察した粒子径に対して、同じ[粒子径の比率（透過型電子顕微鏡で観察した粒子径／Ｘ線回折装置で算出される結晶子径）が０．９～１．０]であれば結晶性良好と判断し、小さい場合や結晶が確認されない場合は、不良と判断する。

[0039] 上記チタン酸ストロンチウム微粒子は、ヒドラジン又はヒドラジド化合物の含有量が上記チタン酸ストロンチウム微粒子に対して０．１質量％～６０質量％であることが好ましい。

このような含有量であることにより、分散性が良好となる。

## 実施例

[0040] 以下に実施例を掲げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「％」は「質量％」を意味し、「部」は「質量部」を意味するものである。

[0041] 実施例及び比較例で用いた材料は以下の通りである。

（有機チタン酸エステル）

チタンラクテート（オルガチックス　ＴＣ－３１０、成分濃度４４ｗｔ％、マツモトファインケミカル社製）

リン酸エステルチタン錯体（オルガチックス　ＴＣ－１０４０、成分濃度７５ｗｔ％、マツモトファインケミカル社製）

（ヒドラジン又はヒドラジド化合物）

水加ヒドラジン（日本カーバイド工業社製）

（ストロンチウム化合物）

酢酸ストロンチウム０．５水和物（富士フイルム和光純薬社製）

ギ酸ストロンチウム２水和物

（溶媒）

エチレングリコール

プロピレングリコール

精製水（イオン交換水）

（ｐＨ調整剤）

水酸化カリウム

（アミノシラン化合物）

３－アミノプロピルトリエトキシシラン（東京化成工業社製）

[0042] （実施例１）

チタンラクテート（オルガチックス　ＴＣ－３１０、成分濃度４４ｗｔ％、マツモトファインケミカル社製）０．５８４ｇに、精製水３．０ｇ及び水加ヒドラジン（日本カーバイド工業社製）３．０ｇを加えて黄色透明溶液とした。

次いで、水酸化カリウム０．４８ｇ、エチレングリコール０．４３２ｇ、精製水５．０８８ｇで調製した溶液を、上記黄色透明溶液に加えて白濁溶液を得た。

その後、得られた白濁溶液に酢酸ストロンチウム０．５水和物（富士フイルム和光純薬社製）０．４２９ｇを加えて、室温条件で３０分攪拌し、透明溶液を得た。得られた透明溶液液を圧力反応容器に入れて２３０℃、１時間の条件で反応させた。なお、圧力は２．８ＭＰａ程度であった。

反応物を含む溶液に対して遠心分離処理（機種名ＳＩＧＭＡ　３－３０ＫＳ、条件１５０００ｒｐｍ、５分）を行い、微粒子を沈降させることで未反応物との分離精製を行った。微粒子を精製水で再分散溶液を作製し、遠心分離処理して微粒子を沈降させる操作を３回繰り返すことで分離精製を完了した。

得られた微粒子を回収し、Ｘ線回折装置（リガク社製、「ＭｉｎｉＦｌｅｘ６００－Ｃ」）にて、観察したところ、チタン酸ストロンチウムの微粒子であることを確認した。

[0043]（実施例２～８、比較例１～６）

各種材料の配合量、及び、反応条件を表１に記載のように変更したこと以外は、実施例と同様にして、チタン酸ストロンチウム微粒子を製造した。

なお、実施例５及び６では、ｐＨ調整剤（水酸化カリウム）とともに、３－アミノプロピルトリエトキシシランを添加した。

得られた微粒子を回収し、Ｘ線回折装置（リガク社製、「ＭｉｎｉＦｌｅｘ６００－Ｃ」）にて、観察したところ、実施例２～８、及び、比較例４では、チタン酸ストロンチウムの微粒子であることを確認した。

一方、比較例１～３、５及び６では、反応が進行せずチタン酸ストロンチウム微粒子が得られなかった。

[0044]＜評価方法＞

（粒子形状）

実施例及び比較例で得られた微粒子を回収し、透過型電子顕微鏡（日本電子社製「ＪＥＭ－１０１１」）により観察倍率３０万倍にて観察し、粒子形状を確認した。

確認した微粒子の円形度が、０．９００～１．０００であったものを球状と評価した。

[0045]（結晶性）

実施例及び比較例で得られた微粒子を、透過型電子顕微鏡（日本電子社製「ＪＥＭ－１０１１」）及びＸ線回折装置（リガク社製、「ＭｉｎｉＦｌｅｘ６００－Ｃ」）にて観察し、以下の基準で評価した。

○：Ｘ線回折装置で算出される結晶子径と透過型電子顕微鏡で観察した粒子径の比率が０．９～１．０

△：Ｘ線回折装置で算出される結晶子径と透過型電子顕微鏡で観察した粒子径の比率が０．９を下回る

×：結晶が生成していない

[0046]（平均粒子径）

実施例及び比較例で得られた微粒子５０ｍｇを、５０ｍＬのメタノールに溶解させて分散液を得た。

得られた分散液を測定セルに入れ、レーザ回折・散乱型粒度分布測定機（日機装株式会社製、「マイクロトラックＭＴ３３００ＥＸＩＩ」）にて平均粒子径（Ｄ５０）を測定した。

[0047]（分散性）

実施例及び比較例で得られた微粒子５０ｍｇを、５０ｍＬのメタノールに溶解させて分散液を得た。

得られた分散液をスクリュー管瓶に入れ、背面に黒紙を設置して、分散液の状態を目視にて確認し、以下の基準で評価した。

○：得られた分散液が透明な溶液であった。

×：得られた分散液が白濁した溶液であった。

[0048]

[表1]

| | | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 | 実施例6 | 実施例7 | 実施例8 | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 | 比較例5 | 比較例6 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| チタンラクテート | | 0.584 | 0.584 | 0.584 | 0.584 | 0.584 | 0.584 | – | 0.584 | 0.584 | 0.584 | 0.584 | 0.584 | 0.584 | 0.584 |
| リン酸エステルチタン錯体 | | – | – | – | – | – | – | 0.584 | – | – | – | – | – | – | – |
| 水加ヒドラジン | | 3.0 | 0.5 | 3.5 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | – | 0.25 | 4.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 |
| 3-アミノプロピルトリエトキシシラン | | – | – | – | – | 0.1 | 0.2 | – | – | – | – | – | – | – | – |
| 水酸化カリウム | | 0.48 | 0.48 | 0.48 | 0.48 | 0.48 | 0.48 | 0.48 | 0.48 | 0.48 | 0.48 | 0.48 | 0.48 | 0.48 | – |
| エチレングリコール | | 0.432 | 0.432 | 0.432 | 0.432 | 0.432 | 0.432 | 0.432 | – | 0.432 | 0.432 | 0.432 | 0.432 | 0.432 | 0.432 |
| プロピレングリコール | | – | – | – | – | – | – | – | 0.432 | – | – | – | – | – | – |
| 精製水 | | 8.088 | 8.088 | 8.088 | 8.088 | 8.088 | 8.088 | 8.088 | 8.088 | 8.088 | 8.088 | 8.088 | 8.088 | 8.088 | 8.088 |
| 酢酸ストロンチウム0.5水和物 | | 0.429 | 0.429 | 0.429 | – | 0.429 | 0.429 | 0.429 | 0.429 | 0.429 | 0.429 | 0.429 | 0.429 | 0.429 | 0.429 |
| ギ酸ストロンチウム2水和物 | | – | – | – | 0.429 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – |
| 合計(g) | | 13.013 | 10.513 | 13.513 | 13.013 | 13.113 | 13.213 | 13.013 | 13.013 | 10.013 | 10.263 | 14.013 | 13.013 | 13.013 | 12.533 |
| 反応条件 | pH | 13.5 | 13.5 | 13.5 | 13.5 | 13.5 | 13.5 | 13.5 | 13.5 | 13.5 | 13.5 | 13.5 | 13.5 | 13.5 | 8.0 |
| | 温度(℃) | 230 | 230 | 230 | 230 | 230 | 230 | 230 | 230 | 230 | 230 | 230 | 120 | 230 | 230 |
| | 時間 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 3 | 3 |
| 評価結果 | 粒子形状 | 球 | 球 | 球 | 球 | 球 | 球 | 球 | 球 | 球 | 球 | 球 | 球 | 球 | 球 |
| | 結晶性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | ○ | × |
| | 平均粒子径(nm) | 18 | 24 | 23 | 20 | 16 | 14 | 30 | 30 | 150 | 50 | 120 | 50 | 50 | 50 |
| | 分散性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × | × | ○ | × | × |

[0049] 実施例により得られたチタン酸ストロンチウム微粒子は、粒子形状が球形であり、平均粒子径が１４ｎｍ～３０ｎｍであり、結晶性及び分散性に優れていることが確認された。

特に、３－アミノプロピルトリエトキシシランを添加した実施例５及び６では、平均粒子径が小さく、分散性に優れるチタン酸ストロンチウム微粒子を得ることができた。

なお、リン酸エステルチタン錯体を用いた実施例７、溶媒としてプロピレングリコールを用いた実施例８では、分散液の透明性が他の実施例と比較してわずかに低く、他の実施例よりは分散性がわずかに低い結果であった。

一方で、比較例１～３、５及び６では、反応が進行せずチタン酸ストロンチウム微粒子が得られなかった。

また、ヒドラジン又はヒドラジド化合物を含まない、或いは、添加量が所定の範囲ではなかった比較例１～３により得られた微粒子は、平均粒子径が大きく、分散性に劣っていた（分散液が白濁していた）。

また、反応温度が所定の範囲ではなかった比較例４により得られたチタン酸ストロンチウム微粒子は、結晶性が不十分であった。

また、反応時間が長すぎた比較例５により得られた微粒子は、平均粒子径が大きく、分散性に劣っていた（分散液が白濁していた）。

また、反応時間が長く、ｐＨが低かった比較例６では、反応が進行せず、微粒子が得られなかった。

## 産業上の利用可能性

[0050] 本発明のチタン酸ストロンチウム微粒子の製造方法は、例えば、高屈折率化剤、熱電変換材料、光触媒、イオン伝導性材料、強誘電材料、磁性材料、触媒材料、酸素電極材料、圧電材料、焦電材料、非線形光学材料、充填剤等の機能性材料として用いることができるチタン酸ストロンチウム微粒子を得ることができる点において有用である。

# 請求の範囲

[請求項1] ヒドラジン又はヒドラジド化合物の存在下、ｐＨが１２以上、反応温度が１５０℃以上２５０℃以下、反応時間が０．５時間以上２時間以下の条件で、

有機チタン酸エステルと、ストロンチウム化合物とを反応させる反応工程を有し、

前記有機チタン酸エステルに対する前記ヒドラジン又はヒドラジド化合物のモル比（ヒドラジン又はヒドラジド化合物／有機チタン酸エステル）が１０～７５である

チタン酸ストロンチウム微粒子の製造方法。

[請求項2] 有機チタン酸エステルと、ヒドラジン又はヒドラジド化合物とを溶媒中で混合し、混合液を得る混合工程、前記混合液のｐＨを１２以上に調整する調整工程、及び、前記反応工程を有する請求項１に記載のチタン酸ストロンチウム微粒子の製造方法。

[請求項3] 前記反応工程を、多価アルコールの存在下で行う請求項１又は２に記載のチタン酸ストロンチウム微粒子の製造方法。

[請求項4] 前記多価アルコールは、エチレングリコールである請求項３に記載のチタン酸ストロンチウム微粒子の製造方法。

[請求項5] 前記有機チタン酸エステルは、チタンラクテートである請求項１～４の何れか一項に記載のチタン酸ストロンチウム微粒子の製造方法。

[請求項6] 前記ストロンチウム化合物は、酢酸ストロンチウム、ギ酸ストロンチウムから選択される少なくとも一種である請求項１～５の何れか一項に記載のチタン酸ストロンチウム微粒子の製造方法。

[請求項7] 前記反応工程をアミノシラン化合物の存在下で行う請求項１～６の何れか一項に記載のチタン酸ストロンチウム微粒子の製造方法。

[請求項8] 前記アミノシラン化合物は、３－アミノプロピルトリエトキシシランである請求項７に記載のチタン酸ストロンチウム微粒子の製造方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
**PCT/JP2021/032617**

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

***C01G 23/00***(2006.01)i
FI: C01G23/00 C

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)

C01G23/00

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021
Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (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 2015-151304 A (FUJIFILM CORP. ) 24 August 2015 (2015-08-24)<br>entire text | 1-8 |
| A | JP 2011-68500 A (TOKUYAMA CORP.) 07 April 2011 (2011-04-07)<br>entire text | 1-8 |

☐ 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 | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| **21 October 2021** | **02 November 2021** |

| Name and mailing address of the ISA/JP | Authorized officer |
|---|---|
| **Japan Patent Office (ISA/JP)**<br>**3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915**<br>**Japan** | Telephone No. |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**
**Information on patent family members**

International application No.
**PCT/JP2021/032617**

| Patent document cited in search report | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) | Publication date (day/month/year) |
|---|---|---|---|
| JP 2015-151304 A | 24 August 2015 | WO 2015/122181 A1 | |
| JP 2011-68500 A | 07 April 2011 | (Family: none) | |

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/032617

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C01G 23/00(2006.01)i
FI: C01G23/00 C

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（ＩＰＣ））

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 | １９２２－１９９６年 |
| 日本国公開実用新案公報 | １９７１－２０２１年 |
| 日本国実用新案登録公報 | １９９６－２０２１年 |
| 日本国登録実用新案公報 | １９９４－２０２１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/JSTChina/JST7580 (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 2015-151304 A (富士フイルム株式会社) 24.08.2015 (2015-08-24)<br>全文 | 1-8 |
| A | JP 2011-68500 A (株式会社トクヤマ) 07.04.2011 (2011-04-07)<br>全文 | 1-8 |

☐ 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抵触するものではなく、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 | 国際調査報告の発送日 |
|---|---|
| 21.10.2021 | 02.11.2021 |

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
青木　千歌子 4G 9351
電話番号 03-3581-1101 内線 3416

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2021/032617

| 引用文献 | 公表日 | パテントファミリー文献 | 公表日 |
|---|---|---|---|
| JP 2015-151304 A | 24.08.2015 | WO 2015/122181 A1 | |
| JP 2011-68500 A | 07.04.2011 | （ファミリーなし） | |