

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-137208

(P2015-137208A)

(43) 公開日 平成27年7月30日(2015.7.30)

(51) Int.Cl.		F I				テーマコード (参考)
C O 1 G	23/00	(2006.01)	C O 1 G	23/00	C	2 H 5 0 0
G O 3 G	9/08	(2006.01)	G O 3 G	9/08	3 7 4	4 G O 4 7

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2014-9981 (P2014-9981)	(71) 出願人	000109255
(22) 出願日	平成26年1月23日 (2014.1.23)		チタン工業株式会社
			山口県宇部市大字小串1978番地の25
		(74) 代理人	100140109
			弁理士 小野 新次郎
		(74) 代理人	100075270
			弁理士 小林 泰
		(74) 代理人	100101373
			弁理士 竹内 茂雄
		(74) 代理人	100118902
			弁理士 山本 修
		(74) 代理人	100112634
			弁理士 松山 美奈子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー用チタン酸ストロンチウム系微細粒子及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】常温湿式法によるチタン酸ストロンチウムは、尖ったエッジを持つ立方体／直方体状粒子を含有しているため、トナーの外添剤として用いる場合、研磨効果が優れているが、環境特性および帯電特性は不十分であった。

【解決手段】常温湿式法で得られるチタン酸ストロンチウムに対して、酸を用いた溶解操作によりS r O / T i O₂モル比を0.80～0.95に調整することにより、シリコーンオイル、ステアリン酸ナトリウム、シランカップリング剤等の有機表面処理の被着が容易となり、環境安定性に優れた外添剤となる。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

立方体又は直方体状粒子を有するチタン酸ストロンチウム系微細粒子であって、 $\text{SrO} / \text{TiO}_2$ モル比が 0.80 以上 0.95 未満であり、当該粒子の平均一次粒子径が 0.02 ~ 0.3 μm であり、一次粒子径の四分偏差を該平均一次粒子径で割った値が 0.20 以下であり、また、平均二次粒子径が 0.05 ~ 0.5 μm で、二次粒子径の四分偏差を該二次粒子径で割った値が 0.25 以下であることを特徴とするチタン酸ストロンチウム系微細粒子。

【請求項 2】

請求項 1 記載のチタン酸ストロンチウム系微細粒子を 0.3 ~ 10.0 重量%のシリコーンオイルで被覆処理したチタン酸ストロンチウム系微細粒子。

10

【請求項 3】

請求項 1 記載のチタン酸ストロンチウム系微細粒子を 3.0 ~ 14.0 重量%のステアリン酸ナトリウムで被覆処理した疎水性チタン酸ストロンチウム系微細粒子。

【請求項 4】

請求項 1 記載のチタン酸ストロンチウム系微細粒子を 2.0 ~ 12.0 重量%の一般式 $\text{R}_n \text{SiR}'_m$ (R :炭化水素基、 R' :アルコキシ基、 n :1 ~ 3 の整数、 m :1 ~ 3 の整数、 $n + m = 4$) で表されるアルコキシシランで被覆処理した疎水性チタン酸ストロンチウム系微細粒子。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 記載のチタン酸ストロンチウム系微細粒子を外添剤として含む静電記録用トナー。

20

【請求項 6】

酸化チタン源としてチタン化合物の加水分解物の鉍酸解膠品を用い、またストロンチウム源として水溶性酸性化合物を用い、その混合液に 60 以上でアルカリ水溶液を添加しながら反応合成し、更に、酸処理して $\text{SrO} / \text{TiO}_2$ モル比 0.80 以上 0.95 未満に調整する請求項 1 記載のチタン酸ストロンチウム系微細粒子の製造方法。

【請求項 7】

前記酸処理は塩酸、硝酸又は酢酸を添加することにより行われる、請求項 6 に記載の製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真方式を利用した複写機およびプリンター等の複写画像を形成するための静電潜像現像用トナーの外添剤等に有用なチタン酸ストロンチウム系微細粒子及びその製造法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電子写真システム方式を利用した複写機およびプリンターでは、写真デジタル化等により高精細、高画質化の画像要求があると共に、コスト低減の面から長期間に安定した画像の要求がある。電子写真システム方式の長期間の運転では、感光体の表面に紙粉や流動化剤が付着するフィルミング現象や、帯電装置から発生するオゾンと空気中の窒素が反応して生成する NO_x が空気中の水分に吸着して発生する帯電生成物による画像流れ現象が起こる。そのため、トナーの外添剤として流動性付与剤、帯電制御剤、離型剤の他に研磨剤を添加し、感光体の表面の付着物や帯電生成物を除去する工夫がなされている。特に、チタン酸ストロンチウムは、モース硬度が 5 ~ 6 であり、感光体の表面強度との関係から研磨剤として使用されてきた。また、研磨剤がクリーニングブレード等からすり抜けた場合、感光体上に帯電不良が発生する懸念があるが、チタン酸ストロンチウムは、帯電性がほぼ中性であり、誘電分極が大きく帯電レベルが変化し難いので帯電の調整が容易であるという点も利点とされている。しかしながら、チタン酸ストロンチウムの粒径、粒度

40

50

分布や帯電状態によっては、感光体に引っ掻き傷が生じたり、トナー飛散によるカブリを生じたりすることもある。

【0003】

一方、チタン酸ストロンチウムの合成法には、チタン源とストロンチウム源を混合した後、焼成によって反応させる乾式法と、チタン化合物とストロンチウムの水溶液中に溶解させた後に反応させる湿式法がある。例えば、低温焼成の乾式法によって得られる粗粒の少ない100～800nmの微粒子チタン酸ストロンチウムは、トナー表面に付着し易く、トナーの粉体特性を変化させ、粉塵防止効果を有すると共に、感光体上のフィルミングや融着を防止する優れた研磨効果がある(特許文献1)。また、湿式法で合成された立方体または直方体の30～300nmのチタン酸ストロンチウムは、感光体上に付着する帯電生成物の除去に効果がある(特許文献2)。特に、帯電生成物である硝酸イオン等のイオン性の物質は、感光体表面に極薄く付着しているため、湿式法で合成された立方体または直方体のチタン酸ストロンチウムはエッジによる掻き取り効果により帯電生成物の除去に適していると考えられている。

10

【0004】

本願発明者等は、チタン源としてチタン化合物の加水分解物の鉍酸解膠品を用い、またストロンチウム源として水溶性酸性化合物を用い、その混合液に50℃以上沸点以下でアルカリ水溶液を添加しながら反応して合成する方法即ち常温湿式法により、焼成法に比べて粒度分布の良好なチタン酸ストロンチウム系微細粒子を得ることができることを開示した(特許文献3)。当該微細粒子は、研磨剤として使用した場合、尖ったエッジを持つ直方体状粒子を含有しているため、エッジによる研磨効果が優れており、且つ、粒径が微細で凝結粒子が少なく粒度分布が狭いため、感光体の表面を傷つけ難いことが特徴である。また、チタン酸ストロンチウム固有の帯電性を利用した帯電制御剤としても期待されている。しかしながら、トナーの外添剤等に使用する場合、チタン酸ストロンチウム自体の帯電量の変動や湿度の影響による凝集を抑えるために、当該チタン酸ストロンチウムの表面に有機物等を被覆処理する必要があった。このとき、当該チタン酸ストロンチウムの表面処理に関する検討が十分でなく、帯電量や吸着水分量が安定せず、トナー用外添剤としての環境特性および帯電特性が不十分であった。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

30

【0005】

【特許文献1】特開平10-10772号公報

【特許文献2】特開2005-338750号公報

【特許文献3】特開2003-277054号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、分散が良好で、かつ、環境特性および帯電特性の良好なトナー外添剤として有用なチタン酸ストロンチウム系微細粒子及びその製造方法を提供することにある。

40

【課題を解決するための手段】

【0007】

トナー用外添剤として分散性に優れ、環境特性および帯電特性が良好なトナーの帯電制御剤または研磨剤として最適な組成および表面処理を施す手法について検討した結果、常温湿式法で得られるチタン酸ストロンチウムを酸で溶解処理してSrO/TiO₂モル比を調整することにより、シリコンオイル、ステアリン酸ナトリウム、シランカップリング剤等の有機表面処理剤の被着が容易となり、トナーの帯電制御剤あるいは研磨剤として用いるときの環境特性および帯電特性が向上することを見だし、本発明を完成した。

【0008】

本発明のチタン酸ストロンチウム系微細粒子は、立方体又は直方体状形状を有し、Sr

50

O / TiO_2 モル比が 0.80 以上 0.95 未満の範囲にあり、平均一次粒子径が 0.02 ~ 0.3 μm であり、一次粒子径の四分偏差を該平均一次粒子径で割った値が 0.20 以下であり、また、平均二次粒子径が 0.05 ~ 0.5 μm で、二次粒子径の四分偏差を該二次粒子径で割った値が 0.25 以下である。 $\text{SrO} / \text{TiO}_2$ モル比が前記の範囲を外れると、チタン酸ストロンチウム系微細粒子の表面処理およびトナーの環境特性および帯電特性に悪影響を与えるため好ましくない。また、チタン酸ストロンチウム系微細粒子の粒径が微細で、凝結粒子が少なく粒度分布が狭いことがトナーの帯電安定性や流動性の付与等に極めて有効である。

【0009】

また、本発明によれば、前記チタン酸ストロンチウム系微細粒子に 0.3 ~ 10.0 重量%のシリコンオイルを被覆処理したトナー用外添剤が提供される。本トナー用外添剤は、トナーの流動性を向上させる。

10

【0010】

同様に、本発明によれば、前記チタン酸ストロンチウム系微細粒子に 3.0 ~ 14.0 重量%のステアリン酸ナトリウムを被覆処理したトナー用外添剤が提供される。本トナー用外添剤は、トナーに疎水性を付与でき、環境特性および帯電特性を向上させる。特に、本発明のチタン酸ストロンチウム系微細粒子の表面のアルカリ成分が少ないため、ステアリン酸による被覆率が高くなる。

【0011】

更に、本発明のチタン酸ストロンチウム系微細粒子に、2.0 ~ 12.0 重量%の一般式 $\text{R}_n\text{SiR}'_m$ (R :炭化水素基、 R' :アルコキシ基、 n :1 ~ 3の整数、 m :1 ~ 3の整数、 $n + m = 4$) で表されるアルコキシシランを被覆処理したトナー用外添剤が提供される。本トナー用外添剤は、トナーの疎水性、環境特性および帯電特性を向上させる。

20

【0012】

本発明のチタン酸ストロンチウム系微細粒子は、酸化チタン源としてチタン化合物の加水分解物の鉍酸解膠品を用い、またストロンチウム源として水溶性酸性化合物を用い、その混合液に 60 以上でアルカリ水溶液を添加しながら反応させてチタン酸ストロンチウム粒子を合成し、次いで当該チタン酸ストロンチウム粒子を酸で処理して $\text{SrO} / \text{TiO}_2$ モル比 0.80 以上 0.95 未満に調整する製造方法により得られる。

【発明の効果】

30

【0013】

本発明のチタン酸ストロンチウム系微細粒子は、常圧加熱反応法に特有な形状である立方体又は直方体状粒子を有し、 $\text{SrO} / \text{TiO}_2$ モル比が 0.80 以上 0.95 未満であり、アルカリ成分が少ないため、有機表面処理剤の被着が容易である。

本発明のチタン酸ストロンチウム系微細粒子に 0.3 ~ 10.0 重量%のシリコンオイル、3.0 ~ 14.0 重量%のステアリン酸ナトリウム又は 2.0 ~ 12.0 重量%のアルコキシシランを被覆させたトナー用外添剤は、帯電量の変動や湿度の影響による凝集が抑制され、分散性に優れ、疎水性が高い。したがって、本発明のチタン酸ストロンチウム系微細粒子は、流動性と環境安定性に優れたトナーの帯電調整剤、研磨剤などの外添剤として適している。

40

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】実施例1により製造されたチタン酸ストロンチウム系微細粒子の倍率10万倍の電子顕微鏡写真である。

【図2】比較例4により製造されたチタン酸ストロンチウム系微細粒子の倍率10万倍の電子顕微鏡写真である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

本願発明のチタン酸ストロンチウム系微細粒子について、以下詳しく説明する。

【0016】

50

【チタン酸ストロンチウム系微細粒子の製造方法】

本発明のチタン酸ストロンチウム系微細粒子は代表的には、加圧容器を用いる水熱処理ではなく、常圧で反応させる常圧加熱反応法により、ペロブスカイト型チタン酸化合物を製造する方法において、酸化チタン源としてチタン化合物の加水分解物の鉍酸解膠品を用い、またストロンチウム源として水溶性酸性化合物を用い、その混合液に60以上でアルカリ水溶液を添加しながら反応させ、次いで酸処理する方法で製造される。

【0017】

(常圧加熱反応法)

前記酸化チタン源としてはチタン化合物の加水分解物の鉍酸解膠品を用いる。好ましくは、硫酸法で得られた、 SO_3 含有量が1.0重量%以下、好ましくは0.5重量%以下のメタチタン酸を塩酸でpHを0.8~1.5に調整して解膠したものを用いることで、粒度分布が良好なチタン酸ストロンチウム系微細粒子を得ることができる。メタチタン酸中 SO_3 含有量が1.0重量%を超えると、解膠が進まない。

【0018】

前記ストロンチウム源としては、硝酸ストロンチウム、塩化ストロンチウムなどを使用することができる。アルカリ水溶液としては、苛性アルカリを使用することができるが、中でも水酸化ナトリウム水溶液が好ましい。

【0019】

前記製造方法において、得られるチタン酸ストロンチウム系微細粒子の粒子径に影響を及ぼす因子としては、反応時における酸化チタン源とストロンチウム源の混合割合、反応初期の酸化チタン源濃度、アルカリ水溶液を添加するときの温度及び添加速度などが挙げられ、目的の粒子径および粒度分布のものを得るため適宜調整することができる。なお、反応過程に於ける炭酸ストロンチウムの生成を防ぐために窒素ガス雰囲気下で反応させる等、炭酸ガスの混入を防ぐことが好ましい。

【0020】

反応時における酸化チタン源とストロンチウム源の混合割合は、 SrO/TiO_2 のモル比で、0.9~1.4、好ましくは1.05~1.20が適切である。ストロンチウム源は水への溶解度が高いのに対し酸化チタン源は水への溶解度が低いため、 SrO/TiO_2 モル比が1以下の場合、反応生成物はチタン酸ストロンチウムだけでなく未反応の酸化チタンが残存し易くなる。反応初期の酸化チタン源の濃度としては、 TiO_2 として0.05~1.3mol/L、好ましくは0.08~1.0mol/Lが適切である。

【0021】

アルカリ水溶液を添加するときの温度は、高いほど結晶性の良好な生成物が得られるが、100以上ではオートクレープ等の圧力容器が必要であり、実用的には60~100の範囲が適切である。また、アルカリ水溶液の添加速度は、添加速度が遅いほど大きな粒子径のチタン酸ストロンチウム粒子が得られ、添加速度が速いほど小さな粒子径のチタン酸ストロンチウム粒子が得られる。アルカリ水溶液の添加速度は、仕込み原料に対し0.001~1.2当量/h、好ましくは0.002~1.1当量/hが適切であり、得ようとする粒子径に応じて適宜調整することができる。

【0022】

(酸処理)

本発明の製造方法においては、常圧加熱反応によってえたチタン酸ストロンチウムをさらに酸処理する。常圧加熱反応を行って、チタン酸ストロンチウムを合成する際に、酸化チタン源とストロンチウム源の混合割合が SrO/TiO_2 のモル比で、1.0を超える場合、反応終了後に残存した未反応のストロンチウム源が空気中の炭酸ガスと反応して、炭酸ストロンチウムなどの不純物を生成してしまうため、粒度分布を悪化させる。また、表面に炭酸ストロンチウムなどの不純物が残存すると、疎水性を付与するための有機表面処理をする際に、不純物の影響で有機表面処理剤を均一に被覆することができない。したがって、アルカリ水溶液を添加した後、未反応のストロンチウム源を取り除くため酸処理を行う。

10

20

30

40

50

【0023】

酸処理では、塩酸を用いてpH 2.5～7.0、より好ましくはpH 4.5～6.0に調整することが好ましい。酸としては、塩酸の他に硝酸、酢酸等を酸処理に用いることができる。しかし、硫酸を用いると、水の溶解度が低い硫酸ストロンチウムが発生するので好ましくない。

【0024】

また、前記酸処理によりチタン酸ストロンチウムのSrO/TiO₂モル比を0.80以上0.95未満に調整し、粒子表面をTiO₂リッチにすることにより有機表面処理剤の被覆状態を大幅に改善することができ、かつ、トナーに帯電安定性や流動性を付与することができる。SrO/TiO₂モル比が0.80以上であれば、常温湿式法で合成されたチタン酸ストロンチウム粒子の特徴である立方体又は直方体状粒子の形状を保つことができる。また、表面組成による帯電性の調整も可能となる。

10

【0025】

本発明のチタン酸ストロンチウム系微細粒子に、従来、外添剤として使用されているシリカや酸化チタンと同じように、帯電調整や環境安定性の改良のため、SiO₂、Al₂O₃等の無機酸化物やチタンカップリング剤、シランカップリング剤、シリコンオイル等の疎水化剤で表面被覆することができる。0.02～0.3μmの一次粒子径を持つチタン酸ストロンチウム系微細粒子をトナーの外添剤として使用する場合には、水系中で疎水化剤を被覆したものが一段と分散性が良好であるので好ましい。

20

【0026】

本発明のチタン酸ストロンチウム系微細粒子は磁性一成分トナー、二成分トナーおよび非磁性一成分トナーのあらゆる静電記録方式で使用される。また粉砕法あるいは重合法で製造したトナーの外添剤としても使用できる。トナー用のバインダー樹脂としては、公知の合成樹脂および天然樹脂であれば如何なるものでも使用できる。具体的には、例えば、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、オレフィン系樹脂、ジエン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、エポキシ系樹脂、シリコン系樹脂、フェノール系樹脂、石油樹脂およびウレタン系樹脂等が挙げられる。また、目的に応じて帯電調整剤や離型剤等の添加剤をバインダー中に添加したトナーでも良い。

【0027】

本発明のチタン酸ストロンチウム系微細粒子を含む外添剤は、トナーに0.3～5.0重量で外添して使用することができ、必要に応じ電子写真の分野で使用されている公知の流動化剤、例えば、シリカ、酸化チタン、酸化アルミナ等の1種又は2種以上と併用しても良い。また、粒子径の異なる2種以上の本発明のチタン酸ストロンチウム系微細粒子を同時に使用しても良い。

30

【0028】

[測定法]

当該チタン酸ストロンチウム系微細粒子のSrO/TiO₂モル比、粒子径および粒度分布等は、種々の方法で測定できるが、本願発明においては以下の方法で測定した。

【0029】

(SrO/TiO₂モル比の測定)

試料を濃硫酸で加熱溶解し、注水後生成した硫酸ストロンチウムを分離・洗浄・乾燥し、焼成後の重量を測定して試料中のSrO量を算出する。一方、分離洗浄液をアンモニア水で中和し、生成する沈殿を分離・洗浄・乾燥し、焼成後の重量を測定し試料中のTiO₂量を算出する。チタン酸ストロンチウム系微細粒子のSrO/TiO₂モル比は、上記方法により分析した3つの試料を標準試料とし、測定試料と同時に島津製作所製蛍光X線分析装置XRF-1700を用いてSr/Tiカウント比を測定し、SrO/TiO₂モル比の検量線を作成し算出した。

40

【0030】

(平均一次粒子径)

平均一次粒子径は、透過型電子顕微鏡写真から等価円直径により測定される重量基準の

50

50%粒子径であり、四分偏差は透過型電子顕微鏡写真から等価円直径により測定される重量基準の75%粒子径と25%粒子径の差の1/2で表される。

【0031】

(平均二次粒子径)

平均二次粒子径は、日機装(株)製の動的光散乱式ナノトラック粒度分布測定装置UPAを用いて測定した体積分布から求めた重量基準の50%粒子径であり、四分偏差は体積分布から求めた重量基準の75%粒子径と25%粒子径の差の1/2で表される。前記装置に体積分布を出力するインターフェースとパーソナルコンピュータを接続し、TORITON(登録商標)X-100の0.2重量%溶液40mL中に測定試料を40mg加え、超音波分散器で2分の分散処理を行う。当該分散液5mLをTORITON(登録商標)X-100の0.2重量%溶液40mL中に加え、超音波分散器で1分の分散処理を行い、前記測定装置により試料の体積分布を求める。

10

【0032】

(比表面積)

比表面積は、MICROMETORICS INSTRUMENT CO.製ジェミニ2360を用い、BET法にて測定した。

【0033】

(疎水化度)

本願明細書における「疎水化度」は、簡易で再現性のよい試験方法で求めたものであり、2.5重量%毎のメタノールを含む水溶液を試験管に用意しておき、少量の微粒子を投入し、沈降の有無を確認した。疎水化度としては、沈降が無い時の最大メタノール濃度比率の重量%を疎水化度(下限)値とし、粒子が沈降する最小メタノール濃度比率の重量%を疎水化度(上限)値として表示した。なお、疎水性とは疎水化度が少なくとも10%以上のことをいう。

20

【0034】

(被着率)

被着率は、試料のカーボン含有量の分析値を、有機表面処理剤が理論量被着したときのカーボン含有量で除した値を百分率で表した数値である。

【実施例】

【0035】

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

30

【0036】

[実施例1]

硫酸法で得られたメタチタン酸を脱鉄漂白処理した後、水酸化ナトリウム水溶液を加えpH9.0とし、脱硫処理を行い、その後、塩酸によりpH5.8まで中和し、ろ過水洗を行った。洗浄済みケーキに水を加えTiO₂として1.85mol/Lのスラリーとした後、塩酸を加えpH1.0とし解膠処理を行った。このメタチタン酸をTiO₂として0.625mol採取し、3Lの反応容器に投入した。更に、塩化ストロンチウム水溶液をSrO/TiO₂モル比で1.15となるよう0.719mol添加した後、TiO₂濃度0.313mol/Lに調整した。次に、攪拌混合しながら90℃に加温した後、5N水酸化ナトリウム水溶液296mLを18時間かけて添加し、その後、95℃で1時間攪拌を続け反応を終了した。

40

当該反応スラリーを50℃まで冷却し、pH5.0となるまで塩酸を加え1時間攪拌を続けた。得られた沈殿をデカンテーション洗浄し、ろ過・分離後、120℃の大気中で8時間乾燥して、粒子Aを得た。粒子Aの電子顕微鏡写真を図1に示す。粒子Aを電子顕微鏡で観察すると、立方体状粒子を含む一次粒子径0.08~0.12μmの粒子であった。電子顕微鏡写真を用いて重量基準で算出した平均一次粒子径は0.11μm、四分偏差を平均一次粒子径で割った値は0.13であった。また、動的光散乱式ナノトラック粒度分布測定装置UPAにより求めた平均二次粒子径は0.26μm、四分偏差を平均二次粒

50

子径で割った値は0.23であった。粉末Aの蛍光X線分析によるSrO/TiO₂モル比は0.89であった。粉末X線回折法で測定すると、チタン酸ストロンチウムの回折ピークを示した。

【0037】

[実施例2]

脱硫・解膠を行ったメタチタン酸をTiO₂として0.156モルを採取し、3Lの反応容器に投入した。該解膠含水酸化チタンスラリーに、塩化ストロンチウム水溶液をSrO/TiO₂モル比で1.15となるよう0.179モル添加した後、TiO₂濃度0.078モル/Lに調整した。次に、攪拌混合しながら80℃に加温した後、2.5N水酸化ナトリウム水溶液148mLを48時間かけて添加し、その後、95℃で1時間攪拌を

10

続け反応を終了した。当該反応スラリーを50℃まで冷却し、pH5.0となるまで塩酸を加え1時間攪拌を続けた。得られた沈殿をデカンテーション洗浄し、ろ過・分離後、120℃の大気中で8時間乾燥して粉末Bを得た。粒子Bを電子顕微鏡で観察すると、立方体状粒子を含む一次粒子径0.21~0.27μmの粒子であった。電子顕微鏡写真を用いて重量基準で算出した平均一次粒子径は0.26μm、四分偏差を平均一次粒子径で割った値は0.18であった。また、平均二次粒子径は0.44μm、四分偏差を平均二次粒子径で割った値は0.21であった。粒子Bの蛍光X線分析によるSrO/TiO₂モル比は0.87であった。粉末X線回折法では、チタン酸ストロンチウムの回折ピークを示した。

20

【0038】

[実施例3]

脱硫・解膠を行ったメタチタン酸をTiO₂として1.877モルを採取し、3Lの反応容器に投入した。該解膠メタチタン酸スラリーに、塩化ストロンチウム水溶液を、SrO/TiO₂モル比で1.15となるよう2.159モル添加した後、TiO₂濃度0.939モル/Lに調整した。次に、攪拌混合しながら90℃に加温した後、10N水酸化ナトリウム水溶液444mLを1時間かけて添加し、その後、95℃で1時間攪拌を続け反応を終了した。

当該反応スラリーを50℃まで冷却し、pH5.0となるまで塩酸を加え1時間攪拌を続けた。得られた沈殿をデカンテーション洗浄し、ろ過・分離後、120℃の大気中で8時間乾燥して粒子Cを得た。粒子Cを電子顕微鏡で観察すると、立方体状粒子を含む一次粒子径0.02~0.04μmの粒子であった。電子顕微鏡写真を用いて重量基準で算出した平均一次粒子径は0.03μm、四分偏差を平均一次粒子径で割った値は0.15であった。また、平均二次粒子径は0.09μm、四分偏差を平均二次粒子径で割った値は0.25であった。粒子Cの蛍光X線分析によるSrO/TiO₂モル比は0.85であった。粉末X線回折法では、チタン酸ストロンチウムの回折ピークを示した。

30

【0039】

[実施例4]

実施例1において、合成反応終了後の反応スラリーを酸処理して得られた沈殿をデカンテーションした後、ろ過・分離の前に、当該沈殿を含むスラリーに塩酸を加えpH6.5に調整し、固形分に対して0.3重量%のシリコンオイルを添加して1時間攪拌保持を続けた。次いで、ろ過・洗浄を行い、得られたケーキを120℃の大気中で8時間乾燥し粒子A-1を得た。粒子A-1のSrO/TiO₂モル比は0.89であった。また、粒子A-1は疎水化度試験にて水に浮遊せず疎水化度は0%であった。

40

【0040】

[実施例5]

実施例2において、合成反応終了後の反応スラリーを酸処理して得られた沈殿をデカンテーションした後、ろ過・分離の前に、当該沈殿を含むスラリーに塩酸を加えてpH6.5に調整し、固形分に対して1.0重量%のシリコンオイルを添加して1時間攪拌保持を続けた。次に、ろ過・洗浄を行い、得られたケーキを120℃の大気中で8時間乾燥し手粒子B-1を得た。粒子B-1のSrO/TiO₂モル比は0.87、また、疎水化度

50

は 57.5 ~ 60.0 % であった。

【0041】

[実施例 6]

実施例 3 において、合成反応終了後の反応スラリーを酸処理して得られた沈殿をデカンテーションした後、ろ過・分離の前に、当該沈殿を含むスラリーに塩酸を加えて pH 6.5 に調整し、固形分に対して 10.0 重量 % のシリコンオイルを添加して 1 時間攪拌保持を続けた。次いで、スラリーのろ過・洗浄を行い、得られたケーキを 120 の大気中で 8 時間乾燥して粒子 C - 1 を得た。粒子 C - 1 の $\text{SrO} / \text{TiO}_2$ モル比は 0.85、また、疎水化度は 62.5 ~ 65.0 % であった。

【0042】

[実施例 7]

実施例 1 において、合成反応終了後の反応スラリーを酸処理して得られた沈殿をデカンテーションした後、ろ過・分離の前に、当該沈殿を含むスラリーを 70 に調整し、固形分に対して 3.0 重量 % のステアリン酸ナトリウムを添加して 1 時間攪拌保持を続けた。塩酸を加えて pH 6.5 に調整し、1 時間攪拌を続けた後、ろ過・洗浄を行い、得られたケーキを 120 の大気中で 8 時間乾燥して疎水性粒子 A - 2 を得た。粒子 A - 2 の $\text{SrO} / \text{TiO}_2$ モル比は 0.89、また、疎水化度は 67.5 ~ 70.0 % であった。

【0043】

[実施例 8]

実施例 2 において、合成反応終了後の反応スラリーを酸処理して得られた沈殿をデカンテーションした後、ろ過・分離の前に、当該沈殿を含むスラリーを 70 に調整し、固形分に対して 7.0 重量 % のステアリン酸ナトリウムを添加して 1 時間攪拌保持を続けた。塩酸を加え pH 6.5 に調整し、1 時間攪拌を続けた後、ろ過・洗浄を行い、得られたケーキを 120 の大気中で 8 時間乾燥し疎水性粒子 B - 2 を得た。粒子 B - 2 の $\text{SrO} / \text{TiO}_2$ モル比は 0.87、また、疎水化度は 82.5 ~ 85.0 % であった。

【0044】

[実施例 9]

実施例 3 において、合成反応終了後の反応スラリーを酸処理して得られた沈殿をデカンテーションした後、ろ過・分離の前に、当該沈殿を含むスラリーを 70 に調整し、固形分に対して 14.0 重量 % のステアリン酸ナトリウムを添加して 1 時間攪拌保持を続けた。塩酸を加え pH 6.5 に調整し、1 時間攪拌を続けた後、ろ過・洗浄を行い、得られたケーキを 120 の大気中で 8 時間乾燥し疎水性粒子 C - 2 を得た。粒子 C - 2 の $\text{SrO} / \text{TiO}_2$ モル比は 0.85、また、疎水化度は 75.0 ~ 77.5 % であった。

【0045】

[実施例 10]

実施例 1 において、合成反応終了後の反応スラリーを酸処理して得られた沈殿をデカンテーションした後、ろ過・分離の前に、当該沈殿を含むスラリーを 40 に調整し、および 6 N 塩酸を加え pH 2.5 に調整した後、固形分に対して 4.0 重量 % の n - オクチルトリエトキシシランを添加し 10 時間攪拌保持を続けた。5 N 水酸化ナトリウム溶液を加え pH 6.5 に調整し 1 時間攪拌を続けた後、ろ過・洗浄を行い得られたケーキを 120 の大気中で 8 時間乾燥し疎水性粒子 A - 3 を得た。粒子 A - 3 の $\text{SrO} / \text{TiO}_2$ モル比は 0.87、また、疎水化度は 70.0 ~ 72.5 % であった。

【0046】

[実施例 11]

実施例 2 において、合成反応終了後の反応スラリーを酸処理して得られた沈殿をデカンテーションした後、ろ過・分離の前に、当該沈殿を含むスラリーを 40 に調整し、および 6 N 塩酸を加え pH 2.5 に調整した後、固形分に対して 2.0 重量 % の i - ブチルトリエトキシシランを添加し 10 時間攪拌保持を続けた。5 N 水酸化ナトリウム溶液を加え pH 6.5 に調整し 1 時間攪拌を続けた後、ろ過・洗浄を行い得られたケーキを 120 の大気中で 8 時間乾燥し疎水性粒子 B - 3 を得た。粒子 B - 3 の $\text{SrO} / \text{TiO}_2$ モル比

10

20

30

40

50

は 0.86、また、疎水化度は 50.0 ~ 52.5 % であった。

【0047】

[実施例 12]

実施例 3 において、合成反応終了後の反応スラリーを酸処理して得られた沈殿をデカンテーションした後、ろ過・分離の前に、当該沈殿を含むスラリーを 40 に調整し、および 6 N 塩酸を加え pH 2.5 に調整した後、固形分に対して 12.0 重量 % の n - ヘキシルトリメトキシシランを添加し 10 時間攪拌保持を続けた。5 N 水酸化ナトリウム溶液を加え pH 6.5 に調整し 1 時間攪拌を続けた後、ろ過・洗浄を行い得られたケーキを 120 の大気中で 8 時間乾燥し疎水性粒子 C - 3 を得た。粒子 C - 3 の SrO / TiO₂ モル比は 0.80、また、疎水化度は 62.5 ~ 65.0 % であった。

10

【0048】

[比較例 1]

実施例 1 において、メタチタン酸と塩化ストロンチウムの混合溶液を 90 に加温した後、5 N 水酸化ナトリウム水溶液 296 mL を 18 時間かけて添加し、その後、95 で 1 時間攪拌を続け反応を終了した後に、酸処理せず、そのまま得られた沈殿をデカンテーション洗浄し、ろ過・分離後、120 の大気中で 8 時間乾燥し、粒子 D を得た。粒子 D を電子顕微鏡で観察すると、立方体状粒子を含む一次粒子径 0.08 ~ 0.12 μm の粒子であった。電子顕微鏡写真を用いて重量基準で算出した平均一次粒子径は 0.11 μm、四分偏差を平均一次粒子径で割った値は 0.19 であった。また、平均二次粒子径は 0.31 μm、四分偏差を平均二次粒子径で割った値は 0.25 であった。粒子 D の蛍光 X 線分析による SrO / TiO₂ モル比は 1.02 であり、粉末 X 線回折法では、チタン酸ストロンチウムの回折ピークを示した。

20

【0049】

[比較例 2]

実施例 1 において、TiO₂ に対する塩化ストロンチウム水溶液の混合割合を SrO / TiO₂ モル比で 0.85 とし、この混合溶液を 90 に加温した後、5 N 水酸化ナトリウム水溶液 296 mL を 18 時間かけて添加し、その後 95 で 1 時間攪拌を続け反応を終了した後に、酸処理せず、そのまま得られた沈殿をデカンテーション洗浄し、ろ過・分離後、120 の大気中で 8 時間乾燥し、粒子 E を得た。粒子 E を電子顕微鏡で観察すると、立方体状および球状粒子を含む一次粒子径 0.04 ~ 0.11 μm の粒子であった。電子顕微鏡写真を用いて重量基準で算出した平均一次粒子径は 0.09 μm、四分偏差を平均一次粒子径で割った値は 0.21 であった。また、平均二次粒子径は 0.29 μm、四分偏差を平均二次粒子径で割った値は 0.28 であった。粒子 E の蛍光 X 線分析による SrO / TiO₂ モル比は 0.77 であり、粉末 X 線回折法では、チタン酸ストロンチウムおよびアナターゼ型酸化チタンの回折ピークを示した。

30

【0050】

[比較例 3]

実施例 1 において、反応を終了した後、当該反応スラリーを 70 まで冷却し、12 N 塩酸を加え pH 0.1 とし 10 時間攪拌を続けた。得られた沈殿をデカンテーション洗浄し、ろ過・分離後、120 の大気中で 8 時間乾燥し、粒子 F を得た。粒子 F を電子顕微鏡で観察すると、立方体状粒子を含む一次粒子径 0.08 ~ 0.12 μm の粒子であった。電子顕微鏡写真を用いて重量基準で算出した平均一次粒子径は 0.10 μm、四分偏差を平均一次粒子径で割った値は 0.17 あった。また、平均二次粒子径は 0.32 μm、四分偏差を平均二次粒子径で割った値は 0.25 であった。粒子 F の蛍光 X 線分析による SrO / TiO₂ モル比は 0.79 であり、粉末 X 線回折法では、チタン酸ストロンチウムの回折ピークを示した。

40

【0051】

[比較例 4]

硫酸チタニル水溶液を加水分解して得られたメタチタン酸スラリーをアルカリ水溶液で洗浄した。次に、該メタチタン酸スラリーに塩酸を添加して、pH を 0.65 に調整して

50

チタニアゾル分散液を得た。該チタニアゾル分散液にNaOHを添加し、分散液のpHを4.5に調整し、上澄み液の電気伝導度が $70\mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで洗浄を繰り返した。該メタチタン酸スラリー含に対し、0.97倍モル量の $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ を加えてSUS製反応容器に入れ、窒素ガス置換した。さらに、 TiO_2 換算で0.5モル/Lになるように蒸留水を加えた。窒素雰囲気中で該スラリーを83℃まで6.5/時間で昇温し、83℃に到達してから6時間反応を行った。得られた沈殿をデカンテーション洗浄し、ろ過・分離後、120℃の大気中で8時間乾燥し、粒子Gを得た。粒子Gを電子顕微鏡で観察すると、丸みを帯びた尖ったエッジを有さないが立方体状に近い粒子を含む一次粒子径 $0.06 \sim 0.08\mu\text{m}$ の粒子であり、電子顕微鏡写真を用いて重量基準で算出した平均一次粒子径は $0.08\mu\text{m}$ 、四分偏差を平均一次粒子径で割った値は0.18あった。また、平均二次粒子径は $0.31\mu\text{m}$ 、四分偏差を平均二次粒子径で割った値は0.26であった。粒子Gの蛍光X線分析による SrO/TiO_2 モル比は0.88であり、粉末X線回折法では、チタン酸ストロンチウムの回折ピークを示した。

【0052】

[比較例5]

比較例1において、合成反応終了後にデカンテーション操作を行ったスラリーを70に調整し、固形分に対して7.0重量%のステアリン酸ナトリウムを添加し1時間攪拌保持を続けた。塩酸を加えpH6.5に調整し、1時間攪拌を続けた後、ろ過・洗浄を行い、得られたケーキを120℃の大気中で8時間乾燥し疎水性粒子D-2を得た。粒子D-2の SrO/TiO_2 モル比は0.99、また、疎水化度は72.5~75.0%であった。

【0053】

[比較例6]

比較例1において、合成反応終了後に洗浄操作が終了したスラリーを40、および6N塩酸を加えpH2.5に調整した後、固形分に対して4.0重量%のn-オクチルトリエトキシシランを添加し10時間攪拌保持を続けた。水酸化ナトリウム水溶液を加えpH6.5に調整し1時間攪拌を続けた後、ろ過・洗浄を行い、得られたケーキを120℃の大気中で8時間乾燥し疎水性粒子D-3を得た。粒子D-3の SrO/TiO_2 モル比は0.88、疎水化度は20.0~22.5%であった。

【0054】

[比較例7]

比較例3において、合成反応終了後にデカンテーション操作を行ったスラリーを70に調整し、固形分に対して7.0重量%のステアリン酸ナトリウムを添加し1時間攪拌保持を続けた。6N塩酸を加えpH6.5に調整し、1時間攪拌を続けた後、ろ過・洗浄を行い、得られたケーキを120℃の大気中で8時間乾燥し疎水性粒子F-2を得た。粒子F-2の SrO/TiO_2 モル比は0.78、また、疎水化度は52.5~55.0%であった。

【0055】

[比較例8]

比較例4において、合成反応終了後に洗浄操作が終了したスラリーを40、および6N塩酸を加えpH2.5に調整した後、固形分に対して7.0重量%のn-オクチルトリエトキシシランを添加し10時間攪拌保持を続けた。5N水酸化ナトリウム水溶液を加えpH6.5に調整し1時間攪拌を続けた後、ろ過・洗浄を行い、得られたケーキを120℃の大気中で8時間乾燥し疎水性粒子G-3を得た。粒子G-3の SrO/TiO_2 モル比は0.74、疎水化度は60.0~62.5%であった。

【0056】

実施例1~3および比較例1~4に記した粒子の合成反応条件と特性値を表1に、表面処理を施した実施例4~12および比較例5~8に記した粒子の特性値を表2に示す。

【0057】

10

20

30

40

【表 1】

粉末	合成反応条件		2) 酸 処 理	特性値							
	粒 子	初期 TiO ₂ 濃度 (mol/L)		アルカリ 水溶液添加 時間 (h)	SrO/TiO ₂ モル比 (-)	比表 面積 (m ² /g)	平均一次 粒子径 (μm)	粒子の エッジ (有/無)	一次粒子 径四分偏 差/平均 一次 粒子径	平均二次 粒子径 (μm)	二次粒子 径四分偏 差/平均 二次 粒子径
実施例 1	A	0.313	18	○	0.89	25	0.11	有	0.13	0.26	0.23
実施例 2	B	0.078	48	○	0.87	13	0.26	有	0.18	0.44	0.21
実施例 3	C	0.939	1	○	0.85	70	0.03	有	0.15	0.09	0.25
比較例 1	D	0.313	18	×	1.02	14	0.11	有	0.19	0.31	0.25
比較例 2	E	0.313	18	×	0.77	85	0.09	有	0.21	0.29	0.28
比較例 3	F	0.313	18	●	0.79	38	0.10	有	0.17	0.32	0.25
比較例 4	G	0.500	昇温 ¹⁾	×	0.88	72	0.08	無	0.18	0.31	0.26

1) 83℃まで6.5℃/時間で昇温し、83℃に到達して6時間反応する。

2) 酸処理条件 / ○: 50℃、pH5×1時間、●: 70℃、pH0.1×10時間、×: 酸処理無

10

20

30

40

【表 2】

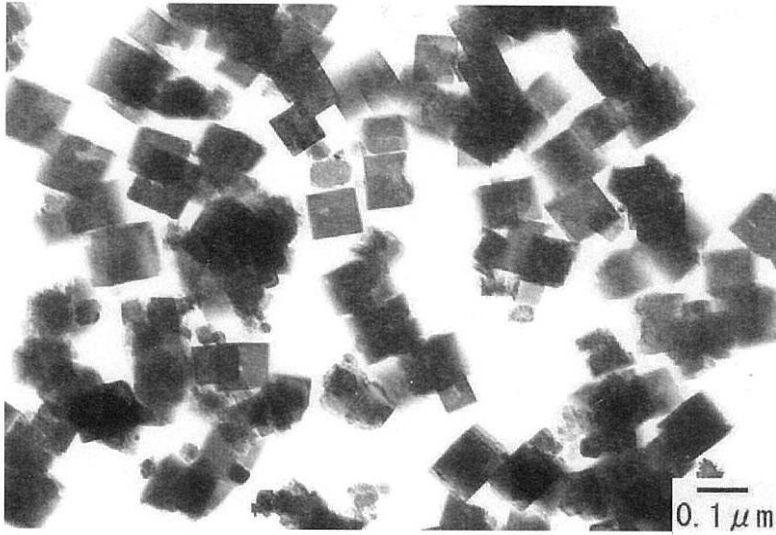
	粒子	酸処理	表面処理		特性値			
			処理剤種	処理量 (wt%)	SrO/TiO ₂ モル比 (-)	比表面積 (m ² /g)	疎水化度 (%)	表面処理剤の被着率 (%)
実施例 4	A-1	○	シリコンオイル	0.3	0.89	22	0	84
実施例 5	B-1	○	シリコンオイル	1.0	0.87	8	57.5~60.0	89
実施例 6	C-1	○	シリコンオイル	10.0	0.85	28	62.5~65.0	86
実施例 7	A-2	○	ステアリン酸ナトリウム	3.0	0.89	9	67.5~70.0	94
実施例 8	B-2	○	ステアリン酸ナトリウム	7.0	0.87	4	82.5~85.0	84
実施例 9	C-2	○	ステアリン酸ナトリウム	14.0	0.85	20	75.0~77.5	88
比較例 5	D-2	×	ステアリン酸ナトリウム	7.0	0.99	4	72.5~75.0	80
比較例 7	F-2	●	ステアリン酸ナトリウム	7.0	0.78	7	52.5~55.0	81
実施例 10	A-3	○	n-オクタトリエトキシシラン	4.0	0.87	10	70.0~72.5	96
実施例 11	B-3	○	i-ブチルトリメトキシシラン	2.0	0.86	4	50.0~52.5	83
実施例 12	C-3	○	n-ヘキシルトリエトキシシラン	12.0	0.80	35	62.5~65.0	98
比較例 6	D-3	×	n-オクタトリエトキシシラン	4.0	0.88	8	20.0~22.5	37
比較例 8	G-3	×	n-オクタトリエトキシシラン	7.0	0.74	46	60.0~62.5	72

1) 酸処理条件 / ○: 50℃、pH5×1時間、●: 70℃、pH0.1×10時間、×: 酸処理無

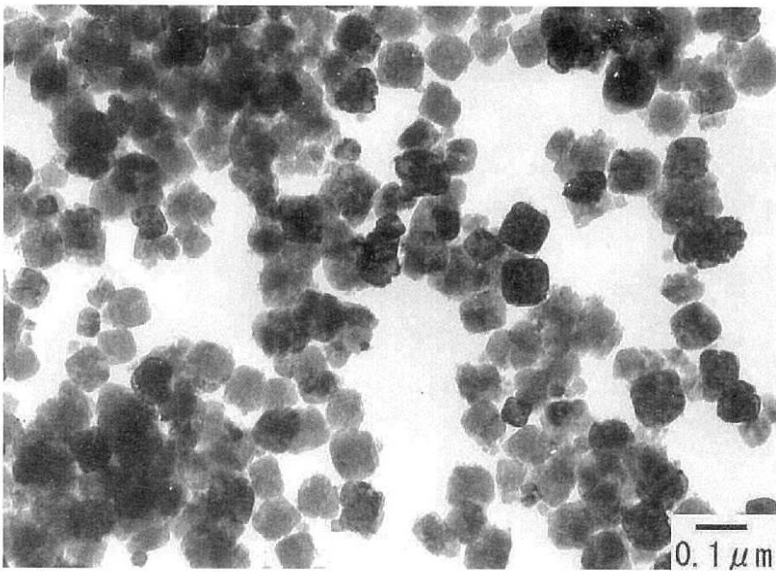
【0059】

常圧加熱反応法の反応条件により、平均一次粒子径が0.02~0.3μmのチタン酸ストロンチウム微粒子が得られ、酸を用いた溶解操作によりSrO/TiO₂モル比を調整することにより、シリコンオイル、ステアリン酸ナトリウム、シランカップリング剤等の有機表面処理剤の被着が容易となり、疎水化度が向上していることがわかる。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 長岡 茂

山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 2 5 チタン工業株式会社内

(72)発明者 黒崎 浩二

山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 2 5 チタン工業株式会社内

(72)発明者 田中 貴康

山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 2 5 チタン工業株式会社内

F ターム(参考) 2H500 AA09 AA11 BA27 CA17 CA34 CA36 CB04 CB09 EA42D EA43D

EA52D EA58D

4G047 CA07 CB05 CB08 CC01 CD04