

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4653916号  
(P4653916)

(45) 発行日 平成23年3月16日(2011.3.16)

(24) 登録日 平成22年12月24日(2010.12.24)

(51) Int.Cl.

C O 1 G 23/053 (2006.01)

F 1

C O 1 G 23/053

請求項の数 16 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-516860 (P2001-516860)  
 (86) (22) 出願日 平成12年6月14日 (2000.6.14)  
 (65) 公表番号 特表2003-507300 (P2003-507300A)  
 (43) 公表日 平成15年2月25日 (2003.2.25)  
 (86) 國際出願番号 PCT/US2000/016355  
 (87) 國際公開番号 WO2001/012555  
 (87) 國際公開日 平成13年2月22日 (2001.2.22)  
 審査請求日 平成19年6月12日 (2007.6.12)  
 (31) 優先権主張番号 60/141,057  
 (32) 優先日 平成11年6月24日 (1999.6.24)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)  
 (31) 優先権主張番号 60/141,114  
 (32) 優先日 平成11年6月24日 (1999.6.24)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 501495330  
 アルテアナノ インコーポレイテッド  
 アメリカ合衆国 ネバダ州 89502  
 リーノ エディソン ウエイ 204  
 (74) 代理人 100059959  
 弁理士 中村 稔  
 (74) 代理人 100067013  
 弁理士 大塚 文昭  
 (74) 代理人 100082005  
 弁理士 熊倉 賢男  
 (74) 代理人 100065189  
 弁理士 宍戸 嘉一  
 (74) 代理人 100096194  
 弁理士 竹内 英人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塩化チタン水溶液から超微細二酸化チタンを製造する方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

- 塩化チタン水溶液からナノサイズ二酸化チタンを製造する方法であって、  
 a. 塩化チタン溶液に化学制御剤を添加して原料溶液を形成し、  
 b. 原料溶液を噴霧乾燥によって加水分解して生成物を形成し、噴霧乾燥の温度は、原料溶液の沸点よりも高いが、生成物の焼成温度よりも低い温度であり、  
 c. 生成物を焼成し、及び  
 d. 焼成した生成物をミリングして、基本的なナノサイズ粒子を遊離することを含む前記製造方法。

## 【請求項 2】

前記加水分解工程が溶液の一部を連続的に蒸発させ、溶液中でチタンを加水分解してTiO<sub>2</sub>を形成し、溶液の残りを蒸発させる、請求項1に記載の方法。

## 【請求項 3】

前記加水分解の際に、塩酸が形成され、水が除去される請求項1に記載の方法。

## 【請求項 4】

塩酸及び水を回収する請求項3に記載の方法。

## 【請求項 5】

噴霧乾燥の温度が120 ~ 350 の範囲である請求項1に記載の方法。

## 【請求項 6】

噴霧乾燥の温度が200 ~ 250 の範囲である請求項1に記載の方法。

10

20

**【請求項 7】**

化学制御剤が金属の塩化物塩、フッ化物塩、硫酸塩、炭酸塩、磷酸塩、磷酸、及びそれらの混合物からなる群から選択される請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 8】**

化学制御剤がシュウ酸、クエン酸、ステアリン酸からなる群から選択される有機酸、これらの有機酸のリチウム、ナトリウム、カリウム、又はアンモニウム塩、ポリアクリレート、グリコール、シロキサン、及びそれらの混合物からなる群から選択される請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 9】**

さらに、シュウ酸、クエン酸、ステアリン酸からなる群から選択される有機酸、これらの有機酸のリチウム、ナトリウム、カリウム、及びアンモニウム塩、ポリアクリレート、グリコール、シロキサン、及びそれらの混合物からなる群から選択される化学制御剤を含む請求項 7 に記載の方法。 10

**【請求項 10】**

化学制御剤がナトリウム、カリウム、アルミニウム、錫、亜鉛の塩化物塩、炭酸塩、フッ化物塩、硫酸塩、磷酸塩、及びそれらの混合物からなる群から選択される請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 11】**

無定形酸化チタンの薄膜が加水分解工程の際に形成される請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 12】**

無定形酸化チタンが $1\sim100\mu\text{m}$ の範囲の直径及び $30\sim1000\text{ナノメーター}$ の範囲の膜の厚みを有する薄膜の膜球を含む請求項 1 に記載の方法。 20

**【請求項 13】**

原料溶液が塩化チタンの加水分解を避けるための条件下で減圧蒸発により最初に濃縮される請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 14】**

焼成を $450\sim1100$  の範囲の温度で行う請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 15】**

焼成を $600\sim900$  の範囲の温度で行う請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 16】**

二酸化チタンの平均直径が $10\sim60\text{ナノメーター}$ の範囲である請求項 1 に記載の方法。 30

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

本出願は、共に1999年6月24日に出願された米国特許出願番号第60/141,057号及び第60/141,114号、及び米国特許出願第09/500,207号の優先権を主張し、それらの全内容は引用により本明細書に組み込まれる。

本発明は、超微細又は“ナノサイズ”二酸化チタンの製造方法、該方法の一部、及びその生成物に関する。特に、本発明はチタンの水溶液から超微細二酸化チタンを製造する方法に関する。該方法は、高品質の超微細二酸化チタンを経済的に製造するための作業工程の新規の組み合わせを含む。 40

**【0002】****発明の背景**

顔料用途の二酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )は2つの主な形態、アナターゼ又はルチルのいずれかで存在し、ペンキ、ペーパー、プラスチック、セラミックス、インク等で使用される。顔料用途の二酸化チタンは、一般に $150\sim250\text{ナノメーター}$ の平均粒子サイズを有し、商業的に主要な白色顔料と考えられている。それは例外的に高い屈折率を有し、ほとんど無色であり、事実上不活性である。より小さな平均粒子サイズ、例えば $10\sim100\text{ナノメーター}$ の中心値粒子サイズ範囲を有する二酸化チタンは、化粧品及びパーソナルケア製品、プラスチック、表面被覆剤、自己浄化表面、及び光起電力用途で商業的に使用される。この二酸化チタンは超微細又はナノサイズ二酸化チタンと呼ばれている。

**【 0 0 0 3 】**

超微細二酸化チタンの製造方法は数多く存在し、その幾つかは商業的に使用され、又幾つかは開発中である。幾つかは原料として無水四塩化チタンを使用し、酸-水素炎 (oxygen-hydrogen flame) 又はプラズマアーク中にそれを浮遊させる。他の方法は、原料としてオキシ硫酸チタン溶液を使用する。この方法において、二酸化チタンを制御された方法で原料から沈殿させ、結果的に焼成及び激しいスチーム微細化が続き、焼成工程の際に形成される凝集体を粉碎する。

**【 0 0 0 4 】**

しかし、両方のタイプの方法は、生成物の粒子サイズ分布、同様に生成物の鉱物学に関して制御不足に悩む。換言すれば、二酸化チタンの平均粒子サイズは10から100ナノメーターであるが、粒子サイズ分布は大きく変動する。さらに、オキシ硫酸チタン法はアナターゼ型を生成するが、無水塩化物の酸化はルチル結晶変態を生成する。従って、狭い粒子サイズ分布を有し、容易に制御され、より低コストであり、環境的に健全なルートによって製造される特定の結晶変態を有する超微細二酸化チタンを経済的に製造する方法が必要である。

**【 0 0 0 5 】****発明の概要**

本発明は塩化チタン水溶液から超微細TiO<sub>2</sub>を製造する経済的な湿式冶金方法を提供する。該溶液は多くの供給源のいずれかから得てもよいが、実際には処理鉱石、特にイルメナイト鉱石又はイルメナイト精鉱から得られる。該溶液の調製方法は、例えば浸出又は溶解方法であり、溶液精製のための多くの手段のいずれかが続く。また、該溶液は無水四塩化チタンの水和によって生成される。また、該溶液は出願第60/141,114号及び米国特許出願番号\_\_\_\_\_（2000年2月7日に出願された代理人明細書番号9378/4）に記載される方法から得てもよく、これらの明細書の全内容は引用により本明細書に組み込まれる。

**【 0 0 0 6 】**

塩化チタン水溶液は、一般に水、塩酸、チタニウムオキシクロリド及び塩化チタンを含む。該溶液は、塩酸含有量及びチタン含有量に関する組成が大きく変動する。

多くの化学制御剤 (chemical control agent) のいずれかを少量、溶液に入れてもよい。さらに、溶液は、溶液のすべての、制御された蒸発及び二酸化チタンの薄膜の形成を含む工程中に固体酸化チタンに変換される。このプロセスは溶液の沸点をよりも高く、明らかな結晶成長がみられる温度よりも低い温度で行われる。水及び塩酸を蒸発させ、塩酸を回収してもよい。

次に、酸化チタンを高温で焼成して結晶化を誘導し、制御する。濃度及び化学制御剤のタイプ、同様に焼成条件は、所望する結晶形及び超微細二酸化チタンの結晶サイズを決定する。

焼成後、二酸化チタンをミリングし、又は分散して、狭い粒子サイズ分布を有する最終ナノサイズ又は超微細二酸化チタンを得る。

本発明の方法の利点としては、狭い粒子サイズ分布及び容易に制御できる物理的及び化学的特性による非常に優れた品質の超微細二酸化チタン、及び低コスト工程が挙げられる。

**【 0 0 0 7 】****発明の詳細な説明**

本発明は塩化チタン水溶液から超微細又は“ナノサイズ”グレードのTiO<sub>2</sub>を製造するための湿式冶金方法である。このような溶液は無水塩化チタンを含む多くの供給源のいずれかから得てもよいが、好ましくは塩酸を用いてチタンを含む鉱石を処理することによって得られる。ここで、図1を参照すると、本発明の一般的な方法が示される。

**【 0 0 0 8 】****塩化チタン溶液**

塩化チタン水溶液は、水、塩酸、チタニウムオキシクロリド及び塩化チタンを含む。この溶液は塩酸含有量及びチタン含有量に関して組成が大きく変動する。例えば、原料溶液の含有量は約3重量%の塩酸と約40重量%の塩酸の間を変動し、チタン含有量は約30グラム/

10

20

30

40

50

リットルのチタンと約200グラム/リットルのチタンの間を変動する。

塩化チタン溶液の供給源は、チタン含有材料の処理の際に、その中で塩化物が使用されるいずれの公知の方法であってもよい。例えば、塩化チタン溶液は塩酸を用いてチタンを含む鉱石を処理することによって得てもよい。また、この溶液は無水 $TiCl_4$ の水和によって生成してもよい。さらに、塩化チタンの供給源は米国特許出願第60/141,057号及び第60/141,114号、及び米国特許出願第\_\_\_\_\_号(2000年2月7日に出願した代理人明細書番号9378/4)に記載されたものであってもよく、その全内容は引用により本明細書に組み込まれる。

#### 【0009】

少量の化学制御剤を塩化チタン溶液に入れて、溶液の変換から得られる固体二酸化チタン生成物の物理的及び鉱物学的性質を制御してもよい。これらの化学制御剤及びシーディング剤としては、ナトリウム、カリウム、アルミニウム、錫、及び亜鉛の塩化物塩が挙げられるが、これらに限定されない。上述の元素のカーボネート、フッ化物、スルフェート及びその他の好適な塩を使用してもよい。さらに、磷酸及び上述の元素の磷酸塩を使用してもよい。またさらに、多くの有機添加剤を使用してもよい。このようなものとしては、シユウ酸、クエン酸、ステアリン酸等の有機酸；これらの有機酸と無機化合物との塩；ポリアクリレート、グリコール、シロキサン及びそれらの混合物等の他の有機添加剤が挙げられるが、これらに限定されない。

10

#### 【0010】

##### 減圧蒸発

必要により、化学制御剤及びシーディング剤を添加する前、又は添加した後に、本方法の塩化チタン原料溶液を多くの方法のいずれかによってチタン含有量に関して濃縮してもよい。好ましい方法は、図2に示されるように減圧蒸発である。溶液は、蒸気として過剰の水及びHClを除去する際、二酸化チタンの形成を抑制するような条件下で減圧蒸発される。

20

#### 【0011】

##### 加水分解

化学制御剤を含む塩化チタン溶液を、溶液のすべての蒸発及び二酸化チタンの薄膜の形成を含む方法において固体二酸化チタンに変換する。この方法は溶液の沸点よりも高く、明らかな結晶化を生じる温度よりも低い温度で行われる。水及び塩酸の気体を蒸発させ、塩酸をいずれかの公知の方法によって回収してもよい。

30

蒸発、加水分解及び乾燥は、生成酸化物の物理的形態を制御するような方法で行われる。好ましくは、加水分解は、約120～約350の範囲、最も好ましくは約200～約250の範囲の温度で加熱される間に、溶液を噴霧することによって行われる。この方法は噴霧加水分解と呼ばれる。噴霧加水分解は噴霧乾燥機によって行ってもよい。

#### 【0012】

温度及び噴霧加水分解作業の原料溶液の化学組成を含む作業パラメータの制御により、固体チタン生成物の得られた物理的及び化学的性質は、ある程度の狭い範囲内に高い信頼性で制御される。例えば、噴霧乾燥機による噴霧加水分解から得られる酸化チタンは中空、薄膜球又は球の一部を含む。球の大きさは、直径が1μm未満から100μmまで、又はそれ以上の広い範囲にわたって変化し、殻の厚みは約30ナノメーターから約1000ナノメーターまでの範囲又はそれ以上である。殻の構造は、無定形、水和物、幾つかの残りの塩化物を含む酸化チタン重合体からなる。

40

いずれの理論によっても束縛されないで、示された条件での噴霧加水分解は、塩化チタン原料溶液に入れられた化学制御剤のタイプ及び噴霧加水分解作業で使用される物理的パラメータに依存して、ナノサイズルチル二酸化チタン、ナノサイズアナターゼ二酸化チタン、又はそれらの混合物に容易に変換される無定形固体の薄膜を含む球を生じると考えられる。また、噴霧加水分解は、二酸化チタンの形成及び水及びHClの蒸発が同時に行われるように溶液を直接処理することの利点を有する。

#### 【0013】

##### 焼成

50

噴霧加水分解作業から得られる酸化チタン生成物は、無定形酸化物を所望する結晶構造の二酸化チタン、すなわち超微細二酸化チタンに変換するのに充分な温度及び時間で焼成される。過度の結晶成長を抑制するのに温度は充分に低く、時間は充分に短い。焼成温度は約450 ~ 1100 を超える範囲である。好ましくは、焼成は約600 ~ 約900 の範囲の温度で行われる。また、焼成時間は約20分 ~ 約80時間まで、広い範囲にわたって変動する。好ましくは、焼成時間は約30分 ~ 約8時間の範囲である。より低い温度はより長い焼成時間を必要とする。焼成生成物は、ミリングによって所望の中心値サイズ及びサイズ分布の粒子に粉碎される個々の単位の構造を示す薄膜である。

焼成の際、無定形酸化物原料中のいくつかの残りの塩化物は、回収されるHCl気体として放出される。

さらに、必要により、化学制御剤が焼成の直前に無定形酸化物に添加され、酸化物を所望する結晶構造及び結晶サイズ及びミリング適応性 (millability) 等のその他の物理的性質に変換することを促進し、制御してもよい。これらの化学制御剤としては、ナトリウム、カリウム、アルミニウム、錫、及び亜鉛の塩化物塩が挙げられるがこれらに限定されない。上記の元素のカーボネート、フッ化物、スルフェート及びその他の好適な塩を使用してもよい。さらに、磷酸及び上記の元素の磷酸塩を使用してもよい。

#### 【0014】

##### ミリング及び仕上げ

焼成後、二酸化チタンは、噴霧加水分解及び焼成で使用される条件及び化学制御剤に依存して、99.5%を超える超微細（“ナノサイズ”）アナターゼ又は超微細（“ナノサイズ”）ルチルからなる。焼成後、二酸化チタンをミリングし、分散して、薄膜を個々の粒子に粉碎する。仕上げ工程は必要な場合に加えてもよい。

以下の実施例は本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。他に示さない限り、すべての部及び百分率は重量による。

#### 【0015】

##### 実施例 1

30グラム/リットルのTi及び210グラム/リットルのClを含む溶液を、米国特許出願第60/141,114号に記載の方法に従って調製した。溶液の量の0.08重量%に等しい量の磷酸を加えた。バッグフィルターを備える反応チャンバー及びHCl吸収システムからなる噴霧乾燥機に溶液を入れた。噴霧ディスクを通して、2.25リットル/分の速度で、溶液を噴射した。また、空気で希釈した天然ガスの550への燃焼から気体をディスクの周りに噴射した。出口温度は250であり、全体の気体流速は約800scfmであった。反応器から除いた気体をバッグフィルターに送って、 $TiO_2$ 生成物を制御した。さらに、回収生成物を920で、1時間焼成した。

焼成後の生成物の走査型電子顕微鏡写真は、50ナノメーターのオーダーの基本的な粒子サイズ及び1000ナノメーターのオーダーの膜厚を有する球を示す。

#### 【0016】

##### 実施例 2

3MのHClに無水液体 $TiCl_4$ を溶解することにより、30グラム/リットルのTi及び136グラム/リットルのClを含む溶液を調製し、さらに所望するチタン濃度になるように水で希釈した。溶液の重量の0.16%に等しい量の磷酸を加えた。実施例1に記載されるものと同じ条件下で、噴霧乾燥機に溶液を入れた。バッグフィルターに回収した生成物を800で、6時間焼成した。

図3は70,000倍に拡大した焼成生成物の走査型電子顕微鏡写真である。示される粒子の直径は約1.2  $\mu m$ である。図4は同じ生成物の走査型電子顕微鏡写真であり、殻の縁を示す。殻の厚みは約350nmであり、基本的な粒子は約40nmのサイズを有する。続いて、生成物をミリングして、個々の粒子を遊離した。ミリングした生成物は $33m^2$ /グラムのBET法によって測定される比表面積を有する。

#### 【0017】

##### 実施例 3

実施例 2 で使用した同じ溶液において、溶液の重量の 0.32% に等しい量の磷酸を加えた。噴霧乾燥機に溶液を入れ、実施例 1 に記載されるものと同じ条件下で、生成物を焼成した。

図 5 は、100,000倍に拡大した焼成後の殻の断面の走査型電子顕微鏡写真である。個々の粒子は、直径が約30ナノメーターである。殻の厚みは約400nmである。続いて、生成物をミリングして、個々の粒子を遊離した。BET法によって測定した、ミリングした生成物の比表面積は $43\text{m}^2/\text{グラム}$ である。

#### 【 0 0 1 8 】

#### 実施例 4

50グラム/リットルのTi及び230グラム/リットルの全塩化物を含むTi塩化物の塩酸溶液に 10  
、溶液の量の1%に等しい重量のシュウ酸を添加した。実施例 3 に示されるものと同じ条件下で噴霧加水分解器 (spray hydrolyzer) に溶液を入れた。幾つかの有機残留物の存在により、噴霧加水分解後の生成物はブラウン-グレー-バフ色を有するが、続く焼成工程は、焼成した生成物が純粋な白色を呈するように残りの炭素含有量を非常に低いレベルに減少させる。焼成条件は実施例 3 に記載されるものと同じにした。焼成した生成物は、先の実施例のものよりもより容易にミリングできる (millable) 相対的に大きなルチル結晶の構造を示した。中程度の粉碎にミリングした後、50nmの中心値粒子サイズを有する生成物を得た。

今のところ本発明の好ましい実施態様であると考えられるものが記載されているが、当業者は、本発明の意図から離れることなしに変更及び修正を加えてもよいことを十分に理解するであろう。それは本発明の真の範囲内に入るすべてのこのような変更及び修正を要求することを意味する。 20

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の方法の一般的な局面のフローシートである。

【図 2】 減圧蒸発を含み、気体を再利用する本発明の方法の1つの実施態様のフローシートである。

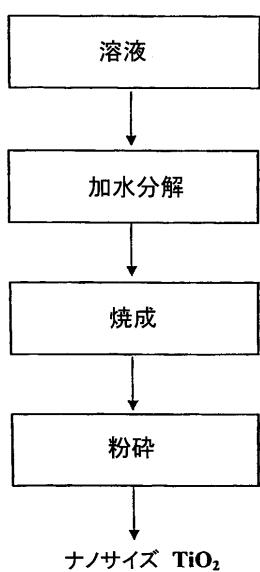
【図 3】 本発明の方法によって製造されたミリングしていないナノサイズニ酸化チタンの球形粒子の70,000倍に拡大した走査型電子顕微鏡写真である。0.16%の量の磷酸を化学制御として溶液に添加した。

【図 4】 図 3 に示した物質の殻の断面を示す走査型電子顕微鏡写真である。倍率は140, 30  
000倍である。

【図 5】 本発明の方法によって製造されたミリングしていないナノサイズニ酸化チタンの100,000倍に拡大した走査型電子顕微鏡写真である。0.32%の量の磷酸を化学制御として添加した。

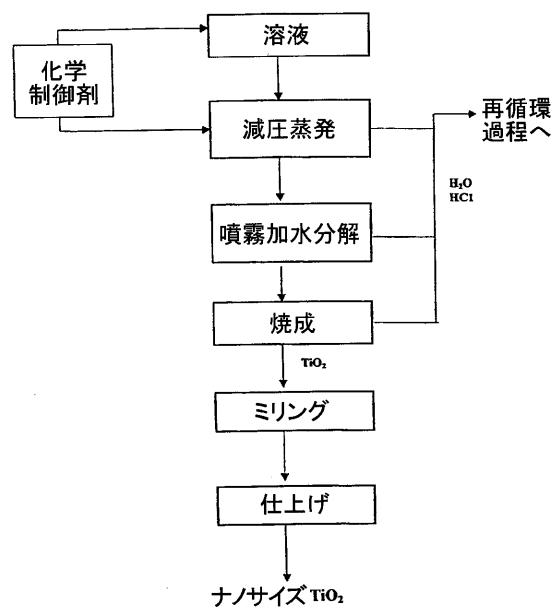
【図1】

FIG. 1



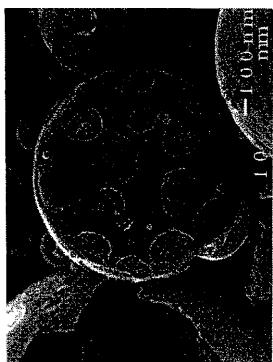
【図2】

FIG. 2



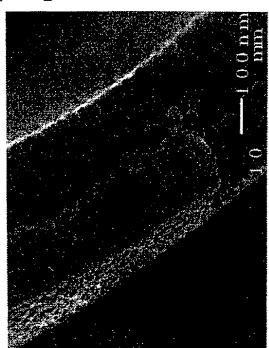
【図3】

FIG. 3



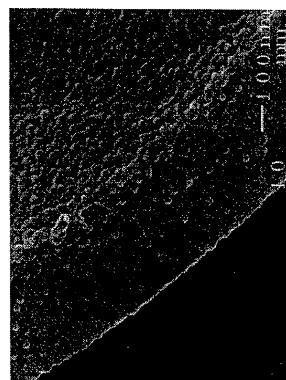
【図4】

FIG. 4



【図5】

FIG. 5



---

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 09/500,207  
(32)優先日 平成12年2月7日(2000.2.7)  
(33)優先権主張国 米国(US)  
(31)優先権主張番号 09/503,365  
(32)優先日 平成12年2月14日(2000.2.14)  
(33)優先権主張国 米国(US)

(74)代理人 100074228  
弁理士 今城 俊夫  
(74)代理人 100084009  
弁理士 小川 信夫  
(74)代理人 100082821  
弁理士 村社 厚夫  
(74)代理人 100086771  
弁理士 西島 孝喜  
(74)代理人 100084663  
弁理士 箱田 篤  
(72)発明者 デュイヴェステイン ウィレム ピー シー  
アメリカ合衆国 ネバダ州 89511 リーノ デル モント レーン 2200  
(72)発明者 スピットラー ティモシー マルコム  
アメリカ合衆国 ネバダ州 89408 ファーンリー レイチェル ストリート 102  
(72)発明者 サバッキー ブルース ジェイムス  
アメリカ合衆国 ネバダ州 89511 カウンシル レーン 8555  
(72)発明者 プロチャツカ ジャン  
アメリカ合衆国 ネバダ州 89503 リーノ ベル ストリート 91 アパートメント #  
4

審査官 大工原 大二

(56)参考文献 特開平11-043327(JP, A)  
国際公開第99/058451(WO, A1)  
特開平11-349330(JP, A)  
特開昭60-215506(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01G 1/00-23/08