

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4026041号  
(P4026041)

(45) 発行日 平成19年12月26日(2007.12.26)

(24) 登録日 平成19年10月19日(2007.10.19)

(51) Int.C1.

F 1

<b>C O 1 G</b>	<b>23/053</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 1 G	23/053
<b>B O 1 J</b>	<b>13/00</b>	<b>(2006.01)</b>	B O 1 J	13/00
<b>B O 1 J</b>	<b>21/06</b>	<b>(2006.01)</b>	B O 1 J	21/06
<b>B O 1 J</b>	<b>35/02</b>	<b>(2006.01)</b>	B O 1 J	35/02

C  
M  
J

請求項の数 5 (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平11-101915

(22) 出願日

平成11年4月9日(1999.4.9)

(65) 公開番号

特開2000-290015(P2000-290015A)

(43) 公開日

平成12年10月17日(2000.10.17)

審査請求日

平成15年6月5日(2003.6.5)

(73) 特許権者 000215800

ティカ株式会社

大阪府大阪市大正区船町1丁目3番47号

(74) 代理人 100060368

弁理士 赤岡 迪夫

(72) 発明者 山口 太一

大阪府大阪市大正区船町1丁目3番47号

ティカ株式会社内

(72) 発明者 河本 正比呂

大阪府大阪市大正区船町1丁目3番47号

ティカ株式会社内

(72) 発明者 長田 和久

大阪府大阪市大正区船町1丁目3番47号

ティカ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】中性チタニアゾル

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

平均一次粒子径が50nm以下であり平均分散粒子径が10~200nmの範囲である  
中性領域において透明性および分散安定性を有する水和リン酸チタン化合物被覆解膠酸化チタン粒子よりなる中性チタニアゾル。

## 【請求項2】

水和リン酸チタン化合物のTiO<sub>2</sub>およびP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>に換算した重量比TiO<sub>2</sub>/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>は、1.5~7.0の範囲にある請求項1のチタニアゾル。

## 【請求項3】

水和リン酸チタン化合物の被覆量は、TiO<sub>2</sub>およびP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>に換算した合計量がゾル中の解膠酸化チタン粒子のTiO<sub>2</sub>に換算した重量の7~50%である請求項2のチタニアルゾル。

## 【請求項4】

含水酸化チタンを強酸で解膠して得たチタニアゾルを、TiO<sub>2</sub>に換算した水溶性チタン化合物のP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>に換算したリン酸化合物に対する重量比TiO<sub>2</sub>/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が1.5~7.0の範囲内にある水溶性チタン化合物およびリン酸化合物の水溶液と混合し、反応液から酸を除去することにより、分散酸化チタン粒子を水和リン酸チタン化合物で被覆することを特徴とする中性領域において透明性および分散性を有する中性チタニアゾルの製造方法。

## 【請求項5】

10

20

反応液からの酸の除去は、反応液を中和し、濾過して得たケーキを水洗後水に再分散することによって行われる請求項4の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、中性領域において透明かつ安定なチタニアゾルおよびその製造方法に関する。このゾルはバインダーと混合して基材に塗布し、例えば光触媒膜、半導体膜、紫外線カット皮膜の形成に用いることができる。

【0002】

【従来の技術とその問題点】

チタニアゾルは基材の表面に光触媒膜、半導体膜、紫外線カット膜などを形成するために有用である。チタニアゾルを得るために一般的な方法は、含水酸化チタンを塩酸または硝酸のような強酸で解膠する方法である。しかしながらこの方法で得られたゾルは解膠剤の強酸を含むためそのままでは取扱い上および使用上多くの制約がある。例えば輸送、貯蔵および他の取扱い用器具は耐酸性であることを必要とし、膜をその上に形成する基材も耐酸性材料に制限される。

【0003】

強酸で解膠したチタニアゾルは強酸性領域においてのみ安定であるため、ゾルから酸成分を除去すると分散粒子が凝集し、ゾルを形成しなくなる。このため強酸性のチタニアゾルへ安定剤として働く有機または無機化合物を添加した後、アルカリ中和またはイオン交換等によって中性化する方法が提案されている（特開昭63-123815、特開昭63-215520、特公平7-33255）。この場合ゾル中に添加した安定剤が比較的多く含まれるため、ゾルから形成された膜の光触媒活性や透明性を損なう。

【0004】

そこで本発明の課題は、このような欠点を持たない、すなわちチタニアゾルが本来持っている高い触媒活性および透明性に悪影響することなく中性域において安定なチタニアゾルおよびその製造方法を提供することである。

【0005】

【課題の解決方法】

本発明により、中性領域において透明性および分散安定性を有する水和リン酸チタン化合物被覆解膠酸化チタン粒子よりなる中性チタニアゾルが提供される。

【0006】

本発明はまた、上に記載した中性チタニアゾルの製造方法を提供する。この方法は、含水酸化チタンを塩酸または硝酸のような一塩基性強酸で解膠して得たチタニアゾルを出発原料とし、これを水溶性チタン化合物およびリン酸化合物の水溶液と混合し、反応液から酸を除去する。これによって中性領域において透明性および分散安定性を有するチタニアゾルを得ることができる。

【0007】

【具体的な実施方法】

硫酸チタニルの水溶液を加熱等により加水分解し、析出する含水酸化チタンを中和、濾過、水洗して得られるケーキを、塩酸、硝酸のような強酸で解膠することによりチタニアゾルを製造する方法は良く知られている。また、この際の反応条件の選択によって結晶形がルチル形、アナタース形または無定形の酸化チタン粒子が得られることも良く知られている。本発明では分散酸化チタン粒子の結晶形を問わないが、光触媒用途に対してアナタース形が好ましい。

【0008】

このようにして得られたチタニアゾルは強酸性（pH3以下）であり、透明で、一般に平均一次粒子径は50nm以下で、平均ミセル径は10~150nmの範囲にある。先に述べたように、このゾルは中性領域において不安定である。そこで本発明は水溶性チタン化合物の水溶液と、リン酸化合物の水溶液をゾルと混合し、酸化チタン分散粒子を水溶液チ

10

20

30

40

50

タン化合物とリン酸化合物の反応によって生成した水和リン酸チタン化合物によって被覆する。この被覆によってゾルの等電点が酸性側にシフトし、中性領域において安定なゾルになるものと考えられる。

#### 【0009】

使用し得る水溶性チタン化合物としては四塩化チタンおよび硫酸チタニルなどがある。リン酸化合物としては各種のリンの酸素酸、例えば正リン酸およびメタリン酸、ならびにそれらの水溶性塩がある。正リン酸またはメタリン酸が好ましい。これら化合物は直接またはゾルを中性にすることにより反応してゾル中の分散酸化チタンを被覆する水和リン酸チタン化合物を生成する。混合の順序は、分散酸化チタン粒子の不存在下にチタン化合物とリン酸化合物との反応が生起しない限り任意である。しかしながらチタニアゾルへ、水溶性チタン化合物の水溶液とリン酸化合物の水溶液を順次添加するのが好ましい。

10

#### 【0010】

この時点ではゾルは依然として強酸性である。ゾルのpHを中性域へシフトさせる方法にはいくつかの方法がある。例えばイオン交換法、限外濾過、電気透析を含む透析等である。最も簡便でコストのかからない方法は、ゾルを中和、濾過して得られたケーキを水洗後、中性の水性媒体に再分散することである。中和剤としては水酸化ナトリウムのようなアルカリを使用することもできるが、夾雜金属イオンを持ち込まないアンモニア水を使用するのが好ましい。再分散は、ボールミル、サンドミル、ホモミキサー、ペイントシェーカーなどの装置を用いて行うことができる。

#### 【0011】

20

本発明において原料チタニアゾルの安定性および透明性を最大限保持する中性チタニアゾルを得るために、被覆した分散酸化チタンの平均一次粒子径を50nm以下、平均分散粒子径を10~200nmの範囲にとどめるのが好ましい。このためには被覆した酸化チタンケーキの再分散を徹底して実施することも勿論重要であるが、水和リン酸チタン化合物の被覆量および組成も重要である。好ましい被覆量は、原料のゾル中のTiO<sub>2</sub>に換算した酸化チタンに対し、水和リン酸チタン化合物のチタンおよびリンをそれぞれTiO<sub>2</sub>およびP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>に換算し、この合計が7~50重量%の範囲にある。当然のことながらこの被覆量が過少であれば効果が不十分であり、過多であれば粒子が巨大化して安定性および透明性を損なう。

#### 【0012】

30

被覆水和リン酸チタン化合物の組成は、そのチタンとリンをそれぞれTiO<sub>2</sub>とP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>とに換算したTiO<sub>2</sub>/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の重量比が1.7~7.0の範囲であることが好ましい。この比はTi/Pの原子比約1.3~6.2に相当する。一方、公知のリン酸チタン、例えばTi(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, TiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, TiPO<sub>4</sub>, Ti(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>等はチタンとリンの原子比Ti/Pが1.0以下である。このような組成の相違も、チタン化合物およびリン酸化合物単独、および公知のリン酸チタン化合物には見られない独特的の立体障害効果によって安定性に寄与しているものと考えられる。

#### 【0013】

ここで透明性とは波長範囲400~700nmにわたる透過率積分値(%T·nm)を意味し、具体的には厚さ1mm, 光路長10mmの石英セルに固形分0.5重量%のゾルを入れて測定した時の透過率積分値(%T·nm)=透過率(%T)×(700-400nm)をもって評価される。本発明の中性チタニアゾルは、この透過率積分値の初期値および25~2ヶ月貯蔵後の値がいずれも4000%T·nm以上であり、高い透明性を保持している。

40

#### 【0014】

また、ここでいう中性または中性域とは厳密な中性(pH7.0)のみならず、取扱い上および使用において接触する材料が特に耐酸性であることを要しない範囲のpH域、例えばpH7.0±1.5の領域を含むものと理解すべきである。

#### 【0015】

本発明の中性チタニアゾルは、適当なバインダーへ添加して基材の表面に光触媒膜、半導

50

体膜、紫外線カット膜などを形成するために使用することができる。その際ゾルはそのまま、適当な固形分濃度へ調節した後、または分散媒をメタノール、エタノール、イソプロパノール等の水混和性有機溶媒へ置換した後バインダーと混合することができ、さらに界面活性剤やエチレンギリコール等の分散安定剤や他の慣用の添加剤を添加することも任意である。

#### 【0016】

##### 【実施例】

以下に限定を意図しない実施例によって本発明を具体的に説明する。

#### 【0017】

##### 実施例 1

10

##### 解膠アナース形チタニアゾルの製造

常法により硫酸チタニル水溶液を熱加水分解して得た含水酸化チタンスラリーをアンモニア水により pH 7 に中和し、濾過、水洗して得たケーキを、ケーキの酸化チタン ( $TiO_2$  换算) に対して 5 重量 % (HCl に換算) の塩酸で解膠し、 $TiO_2$  に換算して 3 2 重量 % 濃度のアナース形チタニアゾルを得た。このゾルの平均一次粒子径は 7 nm, 平均分散粒子径は 50 nm であった。pH 1.1

#### 【0018】

##### 中性被覆チタニアゾルの製造

上で得たアナース形チタニアゾルを  $TiO_2$  换算で 50 g / L の濃度に水で希釈し、この希釈ゾル 2 L へ  $TiO_2$  换算 15 g の四塩化チタン水溶液を添加し、次いで  $P_2O_5$  に換算して 5 g の正リン酸を添加し、2 時間反応させた。この反応液をアンモニア水で pH 5.5 に中和し、濾過して得たケーキを水洗後、固形分が 25 重量 % になるように水を添加し、ペイントシェーカー (容器: 400 mL マヨネーズびん、媒体: 直径 1.5 mm ガラスピーブ 30 g, サンプル: 100 g, 回転数: 720 rpm, 分散時間: 10 分) を用いて再分散し、平均一次粒子径 7 nm, 平均分散粒子径 60 nm, pH 6.8 の中性チタニアゾルを得た。

20

#### 【0019】

##### 実施例 2

四塩化チタン水溶液の添加量を  $TiO_2$  换算で 6.5 g, 正リン酸を  $P_2O_5$  换算で 4 g に変更した以外は実施例 1 に同じ。pH 6.6, 平均分散粒子径 150 nm

30

#### 【0020】

##### 実施例 3

四塩化チタン水溶液の添加量を  $TiO_2$  换算で 35 g, 正リン酸を  $P_2O_5$  换算で 10 g に変更した以外は実施例 1 に同じ。pH 6.9, 平均分散粒子径 130 nm

#### 【0021】

##### 実施例 4

四塩化チタン水溶液の添加量を  $TiO_2$  换算で 14 g, 正リン酸を  $P_2O_5$  换算で 9 g に変更した以外は実施例 1 に同じ。pH 6.9, 平均分散粒子径 100 nm

#### 【0022】

##### 実施例 5

40

四塩化チタン水溶液の添加量を  $TiO_2$  换算で 33 g, 正リン酸を  $P_2O_5$  换算で 5 g に変更した以外は実施例 1 に同じ。pH 6.7, 平均分散粒子径 110 nm

#### 【0023】

##### 実施例 6

正リン酸の代わりに  $P_2O_5$  换算で 5 g のメタリン酸に変更した以外は実施例 1 に同じ。pH 6.7, 平均分散粒子径 80 nm

#### 【0024】

##### 実施例 7

四塩化チタン水溶液の代わりに  $TiO_2$  换算で 15 g の硫酸チタニル水溶液に変更した以外は実施例 1 に同じ。pH 6.5, 平均分散粒子径 90 nm

50

## 【0025】

実施例 8

解膠無定形チタニアゾルの製造

硫酸チタニル水溶液をアンモニア水で pH 7 に中和して加水分解し、得られた含水酸化チタンスラリーを濾過、水洗した。得られたケーキへ、酸化チタン ( $TiO_2$  換算) に対して 25 重量% (HCl 換算) の塩酸を添加し、85 度 30 分間加熱して解膠し、 $TiO_2$  に換算して 50 g / L の無定形チタニアゾルを得た。このゾルの平均一次粒子径は 5 nm、平均分散粒子径は 80 nm であった。pH 0.8

## 【0026】

中性被覆チタニアゾルの製造

上記で得た無定形チタニアゾル 2 L へ、 $TiO_2$  換算 15 g の四塩化チタン水溶液を添加し、次いで  $P_2O_5$  換算 5 g の正リン酸を添加し、2 時間反応させた。この反応液をアンモニア水で pH 5.5 に中和し、濾過して得たケーキを水洗後、固形分が 10 重量% になるように水に添加し、ペイントシェーカー (容器: 400 mL マヨネーズびん、媒体直径 1.5 mm ガラスピーブ 300 g, サンプル: 100 g, 回転数: 720 rpm, 分散時間: 10 分) を用いて再分散し、pH 6.5 の中性チタニアゾルを得た。平均分散粒子径 120 nm

## 【0027】

比較例 1

正リン酸を添加しなかったことを除き実施例 1 に同じ。生成物はゾルにならず、スラリーであった。pH 6.7、平均分散粒子径 900 nm

## 【0028】

比較例 2

四塩化チタン水溶液の添加量を  $TiO_2$  換算で 4 g、正リン酸を  $P_2O_5$  換算で 2 g に変更した以外は実施例 1 に同じ。生成物はゾルにならず、スラリーであった。pH 6.9、平均粒子分散径 700 nm

## 【0029】

比較例 3

四塩化チタン水溶液の添加量を  $TiO_2$  換算で 10 g、正リン酸を  $P_2O_5$  換算で 20 g に変更した以外は実施例 1 に同じ。生成物はゾルにならずスラリーであった。pH 6.7、平均粒子分散径 500 nm

## 【0030】

比較例 4

四塩化チタン水溶液の添加量を  $TiO_2$  換算で 7 g、正リン酸を  $P_2O_5$  換算で 8 g に変更した以外は実施例 1 に同じ。生成物はゾルにならずスラリーであった。pH 6.8、平均分散粒子径 320 nm

## 【0031】

比較例 5

四塩化チタン水溶液の添加量を  $TiO_2$  換算で 25 g、正リン酸を  $P_2O_5$  換算で 3 g に変更した以外は実施例 1 に同じ。生成物はゾルにならずスラリーであった。pH 6.7、平均分散粒子径 400 nm

## 【0032】

比較例 6

四塩化チタン水溶液および正リン酸を添加しなかったことを除き実施例 1 に同じ。生成物はゾルにならずスラリーであった。pH 6.7、平均分散粒子径 1000 nm

## 【0033】

比較例 7

四塩化チタン水溶液を添加しなかったことを除き実施例 6 に同じ。生成物はゾルにならずスラリー状であった。pH 6.7、平均分散粒子径 400 nm

## 【0034】

### 比較例 8

TiO<sub>2</sub> 換算で 50 g / L の濃度に希釈した硫酸チタニル水溶液 2 L を 100 ℃ で 2 時間熱加水分解してアナタース形の含水酸化チタンスラリーを得た。平均一次粒子径 7 nm, 平均分散粒子径 500 nm

#### 【0035】

このスラリーへ TiO<sub>2</sub> に換算して 15 g の四塩化チタン水溶液と、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> に換算して 5 g の正リン酸を添加し、2 時間反応させ、アンモニア水で pH 5.5 に中和した後濾過し、得られたケーキを水洗した。このケーキを固形分が 25 重量% になるように水を添加し、実施例 1 と同じ条件でペイントシェーカーを使って再分散した。生成物はゾルにならず、スラリー状のままであった。pH 6.7、平均粒子分散径 700 nm

10

#### 【0036】

##### 平均分散粒子径の測定

試料を固形分散濃度 0.5 重量% へ希釈し、粒度分布測定器 (Microtrract UPA 日機装(株)) で分散粒子径 (体積平均径) を求めた。

#### 【0037】

##### 透明性の測定

試料を固形濃度 0.5 重量% へ希釈し、厚さ 1 mm, 光路長 10 mm のセルへ入れ、分光光度計 (U-3300 (株) 日立製作所) により透過率積分値 (%T · nm) = 透過率 (%) × (700 nm - 400 nm) を求めた。測定は初期値と、25 × 2 ケ月貯蔵後の 2 回行った。

20

#### 【0038】

##### 光触媒活性の測定

試料をコロイダルシリカ (日産化学(株) 製スノーテックス 30) と固形分比 1 : 1 に混合し、全固形分 5 % になるように水で希釈し、7.6 × 2.6 cm のガラス板にバーコーター #5 を用いて塗布し、110 ℃ で 30 分乾燥し、光触媒膜を形成した。この膜を 400 ml のベッセルに入れ、一酸化窒素を 5 ppm 注入した後、水銀灯 (3.7 mW / cm<sup>2</sup>) により 5 分間照射し、一酸化窒素の減少率を測定した。結果を表 1 に示す。

#### 【0039】

##### 【表 1】

	分散粒子径 (nm)	透明性 貯蔵前 (%T · nm)	貯蔵後 (%T · nm)	一酸化窒素 減少率 (%)
実施例 1	6 0	6 0 0 0	6 0 0 0	6 2
実施例 2	1 5 0	4 5 0 0	4 4 0 0	6 9
実施例 3	1 3 0	4 8 0 0	4 8 0 0	4 0
実施例 4	1 0 0	5 0 0 0	4 8 0 0	6 7
実施例 5	1 1 0	4 9 0 0	4 9 0 0	4 5
実施例 6	8 0	5 2 0 0	5 2 0 0	6 0
実施例 7	9 0	5 1 0 0	5 1 0 0	5 8
実施例 8	1 2 0	6 8 0 0	5 8 0 0	
比較例 1	9 0 0	1 1 0 0	9 0 0	5 1
比較例 2	7 0 0	1 3 0 0	1 0 0 0	
比較例 3	5 0 0	1 8 0 0	1 8 0 0	3 5
比較例 4	3 2 0	3 0 0 0	2 5 0 0	
比較例 5	4 0 0	2 5 0 0	2 5 0 0	5 2
比較例 6	1 0 0 0	1 0 0 0	8 0 0	7 2
比較例 7	4 0 0	2 5 0 0	2 3 0 0	
比較例 8	7 0 0	1 3 0 0	1 2 0 0	6 0

10

20

30

---

フロントページの続き

審査官 後藤 政博

(56)参考文献 特公昭40-008890(JP,B1)

特開平07-257923(JP,A)

特開昭58-099121(JP,A)

特開平10-081517(JP,A)

特開平09-175821(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01G 1/00 - 23/08

B01J 21/00 - 38/74