

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5000684号
(P5000684)

(45) 発行日 平成24年8月15日 (2012. 8. 15)

(24) 登録日 平成24年5月25日 (2012. 5. 25)

(51) Int. Cl.

C O 1 G 23/053 (2006.01)

F I

C O 1 G 23/053

請求項の数 8 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2009-122420 (P2009-122420)	(73) 特許権者	000002060
(22) 出願日	平成21年5月20日 (2009. 5. 20)		信越化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2010-269963 (P2010-269963A)		東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(43) 公開日	平成22年12月2日 (2010. 12. 2)	(74) 代理人	100084308
審査請求日	平成23年5月27日 (2011. 5. 27)		弁理士 岩見谷 周志
		(72) 発明者	古舘 学
			茨城県神栖市東和田1 信越化学工業株式
			会社 塩ビ・高分子材料研究所内
		(72) 発明者	井上 友博
			茨城県神栖市東和田1 信越化学工業株式
			会社 塩ビ・高分子材料研究所内
		(72) 発明者	栄口 吉次
			茨城県神栖市東和田1 信越化学工業株式
			会社 塩ビ・高分子材料研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化チタン微粒子分散液の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(1) 耐圧反応容器中で水性溶媒を120～250 で加熱する工程、
 (2) 前記加熱された水性溶媒の中に、10～60 のチタン含有原料溶液を、チタン含有原料溶液／水性溶媒（体積／体積）比が0.1／10～10／10となる量で圧入する工程、及び
 (3) 前記水性溶媒と前記チタン含有原料溶液の混合物を加熱して、該混合物の温度を5分以内に120～250 の範囲の温度に昇温して、該温度を0.1～100分維持する工程、
 を含む酸化チタン粒子分散液の製造方法。

10

【請求項2】

(4) 工程(3)で得られた反応混合物を、2分以内に、60 以下に冷却する工程、
 をさらに含む、請求項1に係る方法。

【請求項3】

工程(2)において、圧入が60秒以内で行われる、請求項1または2に係る方法。

【請求項4】

工程(3)において、昇温が1分以内で行われる、請求項1～3のいずれか1項に係る方法。

【請求項5】

工程(3)において、該温度を維持する時間が0.1～20分である、請求項1～4の

20

いずれか 1 項に係る方法。

【請求項 6】

水性溶媒が、水である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に係る方法。

【請求項 7】

チタン含有原料溶液が、0.01 ~ 50 質量%のペルオキシチタン酸水溶液である、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に係る方法。

【請求項 8】

得られる酸化チタン粒子分散液中の、酸化チタン粒子の動的散乱法により求められる 50 % 累積分布径 (D_{50}) が 20 nm 以下である、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に係る方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸化チタン分散液の製造方法に関し、詳細には、耐圧反応容器内でチタンを含む原料溶液を急速に加熱することによって、酸化チタン粒子が平均粒子径 20 nm 以下で分散されている分散液を短時間で調製する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

酸化チタンは種々の用途、例えば顔料、紫外線遮蔽剤、触媒、光触媒、触媒担体、吸着剤、イオン交換剤、充填剤、補強剤、セラミックス用原料、ペロブスカイト型複合酸化物などの複合酸化物の前駆体、及び磁気テープの下塗り剤等、に使用されている。

20

【0003】

なかでも光触媒性酸化チタン微粒子は、その分散液を種々基材の表面にコーティングして形成した光触媒コーティング膜が、酸化チタンの光触媒作用により有機物を分解し及び膜表面を親水性にすることから、基材表面の清浄化、脱臭、抗菌等の用途に多用されている。該光触媒活性を高めるためには、光触媒粒子と分解対象物質との接触面積を広くすることが必要であり、そのために該粒子の一次粒子径が 100 nm 以下であることが要求される。さらに、基材の意匠性を損なわないよう、膜の透明性も要求され、微粒子であることに加え単分散であることが要求される。

【0004】

30

酸化チタン微粒子分散液の製造方法としては、1) 酸化チタン微粉末を有機高分子分散剤などの分散助剤を用いて、湿式分散機により分散媒中に分散する方法 (特許文献 1 ~ 3)、及び 2) チタン含有化合物溶液の水熱処理により作製する液相法 (特許文献 4 及び 5) が挙げられる。前者の問題点は、平均粒子径 100 nm 以下の超微粒子が凝集を起こしやすいため、一次粒子まで分散するために多大な労力を必要とし、場合によっては一次粒子まで分散するのは不可能な点である。後者の問題点は、水熱処理に長時間、例えば 85 ~ 200 で 2 ~ 40 時間 (特許文献 4)、100 ~ 150 で数時間 (特許文献 5) を要する点である。

【先行技術文献】

【特許文献】

40

【0005】

【特許文献 1】特開平 01 - 003020 号公報

【特許文献 2】特開平 06 - 279725 号公報

【特許文献 3】特開平 07 - 247119 号公報

【特許文献 4】特開平 10 - 67516 号公報

【特許文献 5】特開 2001 - 206720 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

そこで、本発明は、酸化チタンが平均粒子径 100 nm 以下、特に 20 nm 以下、で分散

50

されている分散液を、短時間で製造することができる方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

即ち、本発明は下記工程を含む酸化チタン粒子分散液の製造方法である。

(1) 耐圧反応容器中で水性溶媒を120～250 で加熱する工程、

(2) 前記加熱された水性溶媒の中に、10～60 のチタン含有原料溶液を、チタン含有原料溶液/水性溶媒(体積/体積)比が0.1/10～10/10となる量で圧入する工程、及び

(3) 前記水性溶媒と前記チタン含有原料溶液の混合物を加熱して、該混合物の温度を5分以内で120～250 の範囲の温度に昇温して、該温度を0.1～100分維持する工程。

10

【発明の効果】

【0008】

上記本発明の方法によれば、耐圧反応容器中でチタン含有原料溶液を急速に加熱することにより、短時間の反応によって、微小な酸化チタン粒子の分散液を得ることができる。

【発明を実施するための形態】

【0009】

<耐圧反応容器>

上記工程(1)～(3)において、試料を圧入する手段を備えた耐圧反応容器が使用される。例えば耐圧ガラスシリンダーが取り付け可能なオートクレーブや、複数の管を備え、一の管から高温・高圧の水性溶媒を導入し、他の管からチタン含有原料溶液を導入し、これらを混合部で合流させて混合した後、反応容器へ導入することができる耐圧管型反応容器が挙げられる。

20

【0010】

<水性溶媒>

本発明において、水性溶媒は水、水と任意の割合で混合する有機溶媒、及び水と該溶媒の混合物を意味する。該溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコールが挙げられる。好ましくは水、例えば脱イオン水、蒸留水、純水等、が使用される。

【0011】

30

<チタン含有原料溶液>

チタン含有原料溶液は、チタン含有化合物又はチタン含有イオンを含む水溶液である。例えば、チタンの塩酸塩、硝酸塩、硫酸塩などの無機酸塩、蟻酸、クエン酸、蔞酸、乳酸、グリコール酸などの有機酸塩、ペルオキシチタン等の錯体が挙げられ、これらのうちの2種類以上組み合わせ使用してもよい。反応容器の腐食が無く、得られる分散液が安定である点で、水酸化チタンをペルオキシ化して得られる水溶性錯イオンであるペルオキシチタン酸の水溶液を使用するのが望ましい。該チタン含有化合物又はチタン含有イオンの濃度としては、原料溶液の質量に対して、0.01～50質量%が好ましく、より好ましくは0.01～20質量%、更に好ましくは0.01～10質量%である。前記下限値未満の濃度では、分散液としての生産性が低く、好ましくない。一方、前記上限値超では、酸化チタン粒子が凝集し易くなるので好ましくない。

40

【0012】

上記チタン含有原料溶液は、アルカリ性又は酸性物質を含んでいてよい。アルカリ性物質としては、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどが挙げられ、酸性物質としては、硫酸、硝酸、塩酸、炭酸、リン酸、過酸化水素などの無機酸及び蟻酸、クエン酸、蔞酸、乳酸、グリコール酸などの有機酸が挙げられる。

【0013】

工程(1)において水性溶媒を、120～250、好ましくは150～250、で加熱する。斯かる高温の水性溶媒中へチタンを含む原料溶液を加えることで、該原料が急熱されて、微小な酸化チタン粒子を形成されと考えられる。水性溶媒の温度が前記下限

50

値未満では、反応時間が長くなるので好ましくなく、前記上限値超では、反応が極めて速く制御が困難となるため好ましくない。

【0014】

工程(2)において、水性溶媒と混合する前の大気圧下のチタン含有原料溶液の温度としては、それ自身で反応を開始しない温度であれば特に限定されず、例えば10～60、より好ましくは20～60である。温度が前記下限値未満であると、昇温に時間がかかり、前記上限値超では、チタン含有原料の反応、例えばペルオキシチタン酸の結晶化、が始まってしまうため、好ましくない。

【0015】

チタン含有原料溶液は、チタン含有原料溶液/水性溶媒(体積/体積)比が0.1/10～10/10、より好ましくは0.1/10～5/10となる量で加える。該比が前記下限値未満では、原料液内での反応の均一性を確保するのが難しく、前記上限値超では昇温に時間がかかり、好ましくない。

10

【0016】

チタン含有原料溶液の圧入は、上述のガラスシリンダー等を用いて、例えば窒素ガス等の不活性ガスで加圧することによって行う。圧入に要する時間は、反応の均一性を確保するために、短いことが好ましく、60秒以内、好ましくは30秒以内、である。該圧入に要する圧力は、通常、0.1～5MPa、である。

【0017】

圧入終了後、工程(3)において、水性溶媒とチタン含有原料溶液の混合物の温度は、チタン含有原料溶液/水性溶媒(体積/体積)比にも依るが、工程(1)における温度よりも、5～20程度低下する。これを加熱により、120～250、好ましくは150～250、に急速に昇温する。昇温は、5分以内、好ましくは1分以内で行う。昇温時間が5分超であると、得られる酸化チタンの粒子の平均粒子径が大きくなる傾向があり好ましくない。

20

【0018】

該混合物の温度が120～250まで復帰した後、該温度を所定時間維持する。該所定時間は、チタン含有原料溶液の種類及び反応条件に依存して異なるが、典型的には、0.1～100分であり、好ましくは0.1～60分、より好ましくは0.1～20分である。前記下限値未満の時間では、反応が十分に進行しておらず、前記上限値を超えると、粒子の凝集が始まるので好ましくない。反応の進行は、反応混合物を一部抜き出して赤外分光分析を行い、チタン含有原料に特有の吸収が消滅すること、例えば、ペルオキシチタンの場合には約900 cm^{-1} のO-O基の吸収が消滅すること、をモニタすることにより確認することができる。

30

【0019】

工程(3)終了後、工程(4)において、反応混合物の温度を下げて反応を停止する。温度低下は、速いことが好ましく、2分以内、好ましくは1分以内で、60以下、好ましくは40以下、にする。このような急冷は、例えば、オートクレーブ内の反応混合物を、サンプリング管を利用して25の水浴中に保持した容器に排出して行うことができる。温度を緩慢に低下すると、酸化チタンの粒子径が大きくなる傾向があり好ましくない。

40

【0020】

上記製造方法によって製造される分散液中の酸化チタン微粒子の粒子径は、レーザー光を用いた動的散乱法により求められる体積基準の50%累積分布径(D_{50}) (以下「平均粒子径」という)で、100nm以下、好ましくは20nm以下、より好ましくは10nm以下である。得られた分散液は、ガラス、金属等の無機物質及びポリエチレンテレフタレートフィルム等の有機物質の種々の基材に施与することができ、特に、高分子フィルム上に触媒薄膜を作るのに好適である。

【実施例】

【0021】

50

以下、本発明を実施例により説明する。ただし、本発明はこれらの例に限定されるものではない

【実施例 1】

【0022】

60質量%の塩化チタン(IV)溶液を純水で100倍に希釈した後、この水溶液に10質量%のアンモニア水を徐々に添加して中和及び加水分解することにより水酸化チタンの沈殿物を得た。このときの溶液のpHは10であった。得られた水酸化チタンの沈殿物を、純水の添加とデカンテーションを繰り返して脱イオン処理した。この脱イオン処理後の水酸化チタン沈殿物に、30質量%過酸化水素水を、過酸化水素/水酸化チタン(モル比)が4となる量で添加し、室温で一昼夜静置して十分に反応を行った後、純水を添加して濃度調整を行うことにより、黄色透明のペルオキシチタン酸溶液(A)(固形分濃度5質量%)を得た。

10

【0023】

容積500mLのオートクレーブに、得られたペルオキシチタン酸水溶液(A)80mLの入ったガラスシリンダーを取り付けた。該ペルオキシチタン酸水溶液(A)の温度は、25であった。次いで、該オートクレーブに純水320mLを仕込んで、加熱した。純水の温度が200に達してから、ガラスシリンダー内のペルオキシチタン酸水溶液(A)を窒素ガスで加圧して、オートクレーブ中に圧入した。圧入に要した時間は10秒であった。混合溶液の温度は圧入終了後10秒で200に到達した。該温度で50秒間水熱処理を行った。その後、オートクレーブ内の反応混合物を、サンプリング管を經由させて、25の水浴中に保持した容器に排出し、急速に冷却することで反応を停止させ、酸化チタン微粒子分散液を得た。

20

【0024】

得られた分散液中の酸化チタンの平均粒子径を粒度分布測定装置(商品名“ナノトラック 粒度分析計UPA-EX”、日機装(株))を用いて測定したところ、8nmであった。

【実施例 2】

【0025】

15質量%の硫酸チタン溶液を純水で20倍に希釈した後、この水溶液に10質量%のアンモニア水を徐々に添加して中和及び加水分解することにより水酸化チタンの沈殿物を得た。このときの溶液のpHは10であった。得られた水酸化チタンの沈殿物を、純水の添加とデカンテーションを繰り返して脱イオン処理した。この脱イオン処理後の水酸化チタン沈殿物に、30質量%過酸化水素水を、過酸化水素/水酸化チタン(モル比)が4となる量で添加し、室温で一昼夜静置して十分に反応を行った後、純水を添加して濃度調整を行うことにより、黄色透明のペルオキシチタン酸溶液(B)(固形分濃度2質量%)を得た。

30

【0026】

容積500mLのオートクレーブに、得られたペルオキシチタン酸水溶液(B)80mLの入ったガラスシリンダーを取り付けた。該ペルオキシチタン酸水溶液(B)の温度は、25であった。次いで、該オートクレーブに純水320mLを仕込み、加熱した。純水の温度が150に達してから、ガラスシリンダー内のペルオキシチタン酸水溶液を窒素で加圧し、オートクレーブ中に圧入した。圧入に要した時間は10秒であった。混合溶液の温度は圧入終了後10秒で150に到達した。該温度で14分間50秒水熱処理を行い、その後オートクレーブ内の反応混合物を、サンプリング管を經由して、25の水浴中に保持した容器に排出し、急速に冷却することで反応を停止させ、酸化チタン微粒子分散液を得た。実施例1と同様に、反応混合物の一部を、FT-IR分析したところ、約 900 cm^{-1} の吸収は検出されなかった。また、実施例1と同様に、分散液中の酸化チタン微粒子の平均粒子径を測定したところ、12nmであった。

40

【0027】

<比較例 1>

容積500mLのオートクレーブに、実施例1で得られたペルオキシチタン酸水溶液(

50

A) 80 mL の入ったガラスシリンダーを取り付けた。該ペルオキシチタン酸水溶液 (A) の温度は、25 であつた。次いで、オートクレーブに純水 320 mL を仕込んで、加熱した。純水の温度が 100 に達してから、ガラスシリンダー内のペルオキシチタン酸水溶液 (A) を窒素で加圧して、オートクレーブ中に圧入した。圧入に要した時間は 10 秒であつた。混合溶液の温度は圧入終了後 20 秒で 100 に到達した。該温度で、479 分 40 秒間水熱処理を行った。その後オートクレーブ内の反応混合物を、サンプリング管を経由して、25 の水浴中に保持した容器に排出し、急速に冷却することで反応を停止させ、酸化チタン微粒子分散液を得た。分散液中の酸化チタン微粒子の平均粒子径は 25 nm であつた。

【0028】

< 比較例 2 >

実施例 1 で得られたペルオキシチタン酸水溶液 (A) 80 mL に純水を添加して 400 mL のペルオキシチタン酸水溶液 (固形分濃度 1 質量%) を調製した。これを容積 500 mL のオートクレーブに仕込み、加熱した。加熱開始後 40 分で 100 に到達した。100 に到達後 680 分間水熱処理を行った。その後、オートクレーブ内の反応混合物を、サンプリング管を利経由して、25 の水浴中に保持した容器に排出し、急速に冷却することで反応を停止させ、酸化チタン微粒子分散液を得た。分散液中の酸化チタン微粒子の平均粒子径は 30 nm であつた。

【0029】

< 比較例 3 >

実施例 1 で得られたペルオキシチタン酸水溶液 (A) 80 mL に純水を添加して 400 mL のペルオキシチタン酸水溶液 (固形分濃度 1 質量%) を調製した。これを容積 500 mL のオートクレーブに仕込み、加熱した。加熱開始後 40 分で 140 に到達した。140 に到達後 100 分間水熱処理を行った。その後、オートクレーブ内の反応混合物を、サンプリング管を利経由して、25 の水浴中に保持した容器に排出し、急速に冷却することで反応を停止させ、酸化チタン微粒子分散液を得た。分散液中の酸化チタン微粒子の平均粒子径は 25 nm であつた。

【0030】

表 1 に、実施例、比較例の反応条件及び結果をまとめて示す。同表において、反応時間は、昇温時間と、昇温後の温度で維持した時間との合計である。

【0031】

【表 1】

例	ペルオキシチタン 酸水溶液	水熱処理条件			酸化チタン微粒子 平均粒子径(nm)
		温度 (°C)	昇温時間 (秒)	反応時間 (分)	
実施例 1	(A)	200	10	1	8
実施例 2	(B)	150	10	15	12
比較例 1	(A)	100	20	480	25
比較例 2	(A)	100	2400	720	30
比較例 3	(A)	140	2400	140	25

10

20

30

40

50

【 0 0 3 2 】

比較例 1 の結果から分かるように、反応温度が低いと、昇温が速くても微小な酸化チタンを得ることができない。また、反応温度が高くても、昇温が遅い場合（比較例 3）、反応温度が低く、且つ、昇温が遅い場合（比較例 2）、いずれも粒子径が大きくなる。これらに対して、急速に高温にして反応に付した実施例では、粒子径が顕著に小さかった。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 3 3 】

本発明の方法によれば、微細な粒子径を有する酸化チタンの分散物液を短時間で調製することができる。該分散液は、光触媒性コーティングを作るのに好適である。

フロントページの続き

審査官 田澤 俊樹

- (56)参考文献 特開2000-247638(JP,A)
特開2000-335919(JP,A)
特開2006-096636(JP,A)
特開平10-067516(JP,A)
特開2001-206720(JP,A)
特開昭64-003020(JP,A)
特開平06-279725(JP,A)
特開平07-247119(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C01G 1/00-99/00