(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
2001 年3 月8 日 (08.03.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/16027 A1

(51) 国際特許分類[7]: C01G 23/07

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/05794

(22) 国際出願日: 2000 年8 月28 日 (28.08.2000)

(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:
特願平11/243539 1999 年8 月30 日 (30.08.1999) JP
60/153,957 1999 年9 月15 日 (15.09.1999) US

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 昭和電工株式会社 (SHOWA DENKO K.K.) [JP/JP]; 〒105-8518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田中 淳 (TANAKA, Jun) [JP/JP]. 鹿山 進 (KAYAMA, Susumu) [JP/JP]; 〒931-8577 富山県富山市西宮町3番1号 昭和タイタニウム株式会社内 Toyama (JP). 富川伸一郎 (TOMIKAWA, Shin-ichiro) [JP/JP]; 〒105-8518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP).

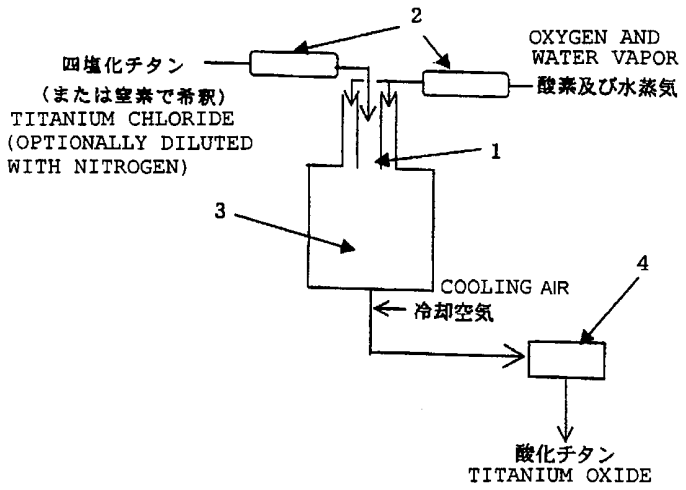
(74) 代理人: 庄司 隆, 外(SHOJI, Takashi et al.); 〒101-0032 東京都千代田区岩本町3丁目9番9号 第一瀬野ビル1階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

[続葉有]

(54) Title: TITANIUM OXIDE PARTICLES AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 酸化チタン微粒子およびその製造方法



(57) Abstract: A method for producing titanium oxide particles wherein titanium tetrachloride is oxidized at a high temperature with an oxidizing gas, characterized in that each of a titanium tetrachloride-containing gas and an oxidizing gas is preheated to a temperature of 500°C or higher, and then fed to a reaction tube for reacting with each other, to thereby yield titanium oxide fine particles having a BET specific surface area of 3 m^2/g to 200 m^2/g. The finely particulate titanium oxide is a fine powder being reduced in the amount of coagulated particles and exhibits excellent dispersibility.

(57) 要約:

ＢＥＴ比表面積が３m^2／ｇ～２００m^2／ｇの酸化チタン微粒子は、四塩化チタンを酸化性ガスで高温酸化することにより酸化チタンを製造する気相法において、四塩化チタンを含むガスおよび酸化性ガスをそれぞれ５００℃以上に予熱してから反応管に供給して反応させることにより得られる。この微粒子状酸化チタンは凝集が少ない微粒子であって、分散性に優れる。

WO 01/16027 A1

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

酸化チタン微粒子およびその製造方法

関連出願との関係

本出願は合衆国法典第３５巻第１１１条（ｂ）項の規定に従い、１９９９年9月１５日提出の仮出願第６０／１５３，９５７号の出願日を同第１１９条（ｅ）項（１）の規定により主張する同第１１１条（ａ）項に基づく出願である。

技術分野

本発明は、気相法により得られる粒子状、特に微粒子状の酸化チタンおよびその製造方法に関し、さらに詳しくは四塩化チタンを原料とする、凝集粒子が少なく分散性に優れたかかる微粒子状酸化チタンおよびその製造方法に関する。

従来技術

微粒子状酸化チタン、特に超微粒子状酸化チタンの工業的応用分野は極めて広く、紫外線遮蔽材やシリコーンゴムへの添加剤、光触媒等、用途は多岐に亘っている。「酸化チタン」は日本工業規格（ＪＩＳ）では「二酸化チタン」と呼称されているが、一般名として「酸化チタン」も使用されている。従って、以下、この簡略な用語を本発明の説明において用いるものとする。

例えば、化粧料や衣料等の分野においては、紫外線を遮蔽するための用途が近年ますます重要になってきており、遮蔽材としては安全性が高いことから超微粒子状の酸化チタンが多用されている。遮蔽には、紫外線の吸収と散乱の２つの機能が必要であるが、超微粒子状の酸化チタンはこの２つの機能を併せ持っている。

酸化チタンには約４００ｎｍ以下の波長の紫外線を吸収して電子を励起させる性質がある。紫外線を吸収した酸化チタン微粒子において発生した電子とホールは粒子表面に到達すると酸素や水と化合して様々なラジカル種を発生させる。ラジカル種には有機物を分解する作用があるので、酸化チタンを化粧料等に用いる場合には一般に酸化チタンの超微粒子に表面処理を施しておく。また、酸化チタ

ンの光励起による光触媒反応を利用するために微粒子状の酸化チタンが使用される。また、紫外線を散乱させる目的で酸化チタンが使用される場合には一次粒子径が約８０ｎｍの超微粒子状の酸化チタンが用いられる。一般に、超微粒子の１次粒子径は、明確にされていないが、通常約０．１μｍ以下の微粒子に対して呼称される。

酸化チタンは、一般に四塩化チタンや硫酸チタニルを原料として親水性溶媒中で加水分解する液相法、または四塩化チタンのような揮発性原料を気化せしめた後、酸素あるいは水蒸気のような酸化性ガスと、ガス状態で高温下にて反応させる気相法を用いて製造される。例えば、特開平１－１４５３０７号公報には、揮発性金属化合物及び水蒸気のいずれか一方の流速を５ｍ／秒以上に設定して球状金属酸化物超微粒子を製造する方法が開示されている。

一般に液相法により製造された二酸化チタンの粉末は、凝集が激しいという欠点がある。従って、酸化チタンを化粧料等に供する場合には酸化チタンを強く解砕したり粉砕する必要があり、粉砕等の処理に由来する磨耗物の混入や、粒度分布の不均一さ、触感の悪さ等の問題を引き起こしていた。

また気相法により製造された二酸化チタンの場合でも、従来の気相法では超微粒子状の酸化チタンは得られるものの粒成長した酸化チタン粒子しか得られず、微粒子状の酸化チタンを得るためには、酸化チタンを強く解砕したり粉砕する必要があり、液相法の場合と同様の問題点を有していた。

発明の開示

本発明は上記問題点を解決すべくなされたものであり、本発明の目的は、凝集が極めて少ない、微粒子状、とりわけ超微粒子状であって、極めて分散性に優れた酸化チタン提供することにある。

本発明の他の目的はかかる微粒子状酸化チタンの製造方法を提供することである。

本発明者らは、上記問題点について鋭意研究した結果、気相法において原料ガス及び酸化性ガスをそれぞれ予熱することによって、極めて分散性に優れた酸化チタンの微粒子を得ることに成功した。

即ち本発明の酸化チタンの製造方法は、四塩化チタンを酸化性ガスで高温酸化することにより酸化チタンを製造する気相法において、四塩化チタンを含有するガス及び酸化性ガスをそれぞれ５００℃以上に予熱してから反応管に供給して反応させて、ＢＥＴ比表面積が３m^2／ｇ～２００m^2／ｇの微粒子状酸化チタン、特にＢＥＴ比表面積が５m^2／ｇ～２００m^2／ｇ、更にＢＥＴ比表面積が１０m^2／ｇ～２００m^2／ｇの微粒子状酸化チタンを製造することを特徴とする。

ここで、予熱された四塩化チタンを含有するガス及び酸化性ガスは、それぞれ流速１０ｍ／秒以上で反応管に供給することができる。

また、予熱された四塩化チタンを含有するガスおよび酸化性ガスを反応管に供給し、反応管内の温度が６００℃を越える高温度条件で３秒以下、好ましくは１秒以下、さらに好ましくは０．５秒以下の時間、滞留させて反応させることができる。

本発明の微粒子状酸化チタンの製造方法は、四塩化チタンを酸化性ガスで高温酸化することにより酸化チタンを製造する気相法において、四塩化チタンを含有するガス及び酸化性ガスをそれぞれ５００℃以上に予熱し、予熱された四塩化チタンを含有するガスおよび酸化性ガスをそれぞれ流速１０ｍ／秒以上で反応管に供給し、反応管内の平均流速が５ｍ／秒以上、反応管内の温度が６００℃を越える高温度条件で３秒以下、好ましくは１秒以下、さらに好ましくは０．５秒以下の時間、滞留させて反応させることを特徴とする。

上記各製造方法は、四塩化チタンを含有するガス及び酸化性ガスをそれぞれ５００℃以上に予熱した後、予熱された四塩化チタンを含有するガスおよび酸化性ガスが反応管内に供給されて反応管内で乱気流を生じることが好ましい。

また、四塩化チタンを含有するガス及び酸化性ガスは同軸平行流ノズルにより反応管内へ供給され、かつ該同軸平行流ノズルの内管の内径は５０ｍｍ以下であることができる。

また、四塩化チタンを含有するガスは四塩化チタンを１０％～１００％含有することができる。

また、四塩化チタンを含有するガスおよび酸化性ガスを予熱する温度は８００℃以上であることができる。

本発明の微粒子状酸化チタンは、ＢＥＴ比表面積が３m^2／ｇ～２００m^2／ｇの微粒子であり、特にＢＥＴ比表面積が５m^2／ｇ～２００m^2／ｇ、更にＢＥＴ比表面積が１０m^2／ｇ～２００m^2／ｇの超微粒子であり、かつ９０％累積重量粒度分布径Ｄ９０が２．２μm以下であることを特徴とする。

本発明の微粒子状酸化チタンは、ＢＥＴ比表面積が３m^2／ｇ～２００m^2／ｇ、特に５m^2／ｇ～２００m^2／ｇ、更に１０m^2／ｇ～２００m^2／ｇであり、かつ下記ロジン・ラムラー式による分布定数ｎが１．７以上であることを特徴とする。

$$R = 100\exp(-bD^n)$$

（式中、Ｄは粒径を表し、ｂは定数である。）

本発明の微粒子状酸化チタンは、上記いずれかに記載の製造方法を用いて製造されることを特徴とする。

また、本発明の微粒子状酸化チタン組成物は、上記の酸化チタンの少なくとも一種を含むことを特徴とする。

本発明の上述および他の目的、効果、特徴および利点は添付図面を参照した以下の説明から明らかになるであろう。

図面の簡単な説明

図１は同軸平行流ノズルを備えた反応管の概略模式図である。

図２は実施例２において得られた酸化チタンのＴＥＭ写真である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の超微粒子酸化チタンは、四塩化チタンを含有するガスを原料とする気相法において、酸素もしくは水蒸気またはこれらを含有する混合気体（以下「酸化性ガス」という）を用いて高温酸化することにより製造される。ただし、四塩化チタンを含有するガス及び酸化性ガスは反応管に導入する前に、それぞれ５００℃以上に予熱しておくことが必要である。

本発明においては、四塩化チタンを含有するガスおよび酸化性ガスのそれぞれを反応管に１０ｍ／秒以上の流速、好ましくは３０ｍ／秒以上の流速で導入することが望ましく、また、反応管内において高温度条件下でガスが滞留し反応する

時間（以下「高温滞留時間」ということもある）が3秒以内、好ましくは1秒以内、さらに好ましくは0．5秒以内となるようにこれらのガスを反応させることが好ましい。このようにして製造すると、極めて分散性に優れた、ＢＥＴ比表面積が3m^2／ｇ～２００m^2／ｇの微粒子状酸化チタン、特にＢＥＴ比表面積が5m^2／ｇ～２００m^2／ｇ、更にＢＥＴ比表面積が１０m^2／ｇ～２００m^2／ｇの超微粒子状酸化チタンが得られる。気相法によりこれまで製造された酸化チタンは、ＢＥＴ比表面積が１０m^2／ｇ未満であった。

本発明においては分散性の指標として、レーザー回折式粒度分布測定法にて測定した粒度分布を採用する。粒度分布の測定手順について以下に説明する。

酸化チタン０．０５ｇに純水５０ｍｌ及び１０％ヘキサメタリン酸ソーダ水溶液１００μｌを加えたスラリーに、3分間超音波照射（４６ＫＨｚ、６５Ｗ）する。このスラリーをレーザー回折式粒度分布測定装置（(株)島津製作所　ＳＡＬＤ－２０００Ｊ）にかけて、粒度分布を測定する。このようにして測定された粒度分布における９０％累積重量粒度分布径Ｄ９０の値が小さければ、親水性溶媒に対して良好な分散性を示していると判断される。

本発明の微粒子酸状化チタンは粒度の均一性に優れている。本発明において粒度の均一性については、ロジン・ラムラー（Ｒｏｓｉｎ－Ｒａｍｍｌｅｒ）式を用い、その分布定数（ｎ）で規定する。以下に、ロジン・ラムラー式について簡単に説明するが、その詳細についてはセラミック工学ハンドブック（(社)日本セラミック協会編　第1版）第５９６～５９８頁に記載されている。

ロジン・ラムラー式は下記式（１）で表される。

$$R=100\exp(-bD^n) \qquad (1)$$

ただし式中、Ｄは粒径を表し、ｂは定数であり、ＲはＤ（粒径）より大きな粒子の数の全粒子数に対する百分率であり、ｎは分布定数である。

ここで、$b=1/De^n$ とおくと、（１）式は

$$R=100\exp\{-(D/De)^n\} \qquad (2)$$

のように書き換えられる。ただし、Ｄｅは粒度特性数、ｎは分布定数と呼ばれる定数である。（１）式における定数ｂは粒度特性数Ｄｅ、すなわちふるい上（ｏｂｅｒ　ｐａｒｔｉｃｌｅ　ｄｉａｍｅｔｅｒ）３６．８％（Ｒ＝１／ｅ＝０．３

６８）に対する粒子径と分布定数ｎとから上式（ｂ＝１／Ｄｅ^{n}）によって導かれる定数である。

（１）式または（２）式から下記式（３）が得られる。

ｌｏｇ｛ｌｏｇ（１００／Ｒ)｝＝ｎｌｏｇＤ＋Ｃ　　（３）

ただし、式中、Ｃは定数を表す。上記式（３）から、ｘ軸にｌｏｇＤ、ｙ軸にｌｏｇ｛ｌｏｇ（１００／Ｒ)｝の目盛をつけたロジン・ラムラー（ＲＲ）線図にそれらの関係をプロットするとほぼ直線となる。その直線の勾配（ｎ）は粒度の均一性の度合いを表し、ｎの数値が大きいほど粒度の均一性に優れていると判断される。

本発明の微粒子状酸化チタンは、９０％累積重量粒度分布径Ｄ９０が２．２μｍ以下であることが好ましく、ロジン・ラムラー式による分布定数ｎが１．７以上であることが好ましい。

本発明の微粒子状酸化チタンは、各種組成物の顔料又は光触媒効果を利用した粒子成分として含まれ、具体的には、化粧料、衣料、紫外線遮蔽材又はシリコーンゴム等の各種製品の添加剤に利用できる。

次に酸化チタンの製造方法について説明する。

気相法による一般的な酸化チタンの製造方法は公知であり、四塩化チタンを酸素又は水蒸気のような酸化性ガスを用いて、約１，０００℃の反応条件下で酸化させると微粒子状酸化チタンが得られる。

気相法における粒子の成長機構には大別して２種類あり、一つは、ＣＶＤ（化学的気相成長）であり、もう一つは粒子の衝突（合体）や焼結による成長である。本発明の目的とするような超微粒子状の酸化チタンを得るためには、いずれの成長時間も短くしなければならない。すなわち、前者の成長においては、予熱温度を高めておいて化学的反応性（反応速度）を高めること等により成長を抑えることができる。後者の成長においては、ＣＶＤが完結した後速やかに冷却、希釈等を行い、高温滞留時間を極力小さくすることにより、焼結等による成長を抑えることができる。

本発明においては、四塩化チタンを含有するガスを酸化性ガスで高温酸化することによって酸化チタンを製造する気相法において、四塩化チタンを含有するガ

スおよび酸化性ガスをそれぞれ５００℃以上に予熱しておくことによって、ＣＶＤの成長を抑えることができ、ＢＥＴ比表面積が３m^2／ｇ～２００m^2／ｇの酸化チタン微粒子が得られることを見出した。

また、本発明の酸化チタン微粒子は不定形または非球状粒子からなり、従来技術で示した特開平１－１４５３０７号公報に開示されたような球状の粒子とは異なる(実施例２において得られる酸化チタン粒子の透過型電子顕微鏡写真を参照)。

原料となる四塩化チタンを含有するガスは、該ガス中の四塩化チタン濃度が１０容量%～１００容量%であることが好ましく、さらに好ましくは２０容量%～１００容量%である。四塩化チタン濃度が１０容量%以上のガスを原料として用いると、均一核の発生が多くなり、または反応性が高くなるので、ＣＶＤ支配による成長した粒子が形成されにくくなり、粒度分布の狭い粒子が得られる。

また、四塩化チタンを含有するガス中の四塩化チタンを希釈するガスは四塩化チタンと反応せず、かつ酸化されないものを選択すべきである。具体的には、好ましい希釈ガスとして、窒素、アルゴン等が挙げられる。

四塩化チタンを含有するガスと酸化性ガスの予熱温度は同一温度でも異なる温度でもよいが、各々５００℃以上であることが必要であり、好ましくは８００℃以上である。ただし、各々のガスの予熱温度差は小さいほど良いが、目的とする粒子サイズにより、予熱温度差は３００℃を越えない範囲で選択すればよい。予熱温度が５００℃より低いと、均一核の発生が少なく、かつ反応性が低いため、得られる粒子状酸化チタンの粒度分布はブロードになってしまう。一方、上記予熱温度は下記の反応温度以下であれば十分である。

四塩化チタンを含有するガスと酸化性ガスを反応管に導入する際の流速は１０m／秒以上であることが好ましい。流速を大きくすることによって、両者のガスの混合が促進されるからである。反応管へのガスの導入温度が５００℃以上であれば、混合と同時に反応は完結するので均一核の発生が増進され、かつ、ＣＶＤ支配による成長した粒子が形成されるゾーンを短くすることができる。

本発明においては、反応管に導入されたガスが十分に混合されるように、原料ガスが反応管へ導入されることが好ましい。ガスが十分に混合されれば、反応管内におけるガスの流体状態については特に制限はないが、好ましくは、例えば、

乱流が生じる流体状態である。また、渦巻き流が存在していてもよい。上述の予熱温度差があると反応管に導入されるガスの乱流または渦巻き流が生じることがあり、好都合である。

なお、原料ガスを反応管に導入する導入ノズルとしては、同軸平行流、斜交流、十字流等を与えるノズルが採用されるが、これらに限定されない。一般に同軸平行流ノズルは、斜交流や十字流を与えるノズルに比べて混合の程度はある程度劣るが、構造が簡単なので設計上好ましく用いられる。

例えば、同軸平行流ノズルの場合は、内管に四塩化チタンを含有するガスを導入する。ただし、内管径は５０ｍｍ以下であることが、ガスの混合の観点から好ましい。

本発明においては、反応管内に導入されたガスの反応管内における流速はガスの混合を完全に行うためには大きいことが好ましく、特に、平均流速で５ｍ／秒以上であることが好ましい。反応管内のガスの流速が５ｍ／秒以上であれば、反応管内における混合を十分に行うことができ、ＣＶＤ支配による成長した粒子の発生が少なく、粒度分布のブロードな粒子が生成されることがない。

反応管内におけるこの反応は発熱反応であり、反応温度は製造された超微粒子酸化チタンの焼結温度より高温である。反応装置からの放熱はあるものの、反応後、急冷しないかぎり製造された酸化チタンの微粒子は焼結が進行し、成長した粒子になってしまう。本発明においては、反応管内の６００℃を越える高温滞留時間は３秒以下、好ましくは１秒以下、特に好ましくは０．５秒以下とし、その後急冷することが好ましい。

反応後の粒子を急冷させる手段としては、反応後の混合物に多量の冷却空気や窒素等のガスを導入したり、水を噴霧したりすること等が採用される。

図１に本発明の酸化チタンの製造に用いられる、同軸平行流ノズルを備えた反応管の概略模式図を示す。四塩化チタンを含有するガスは予熱器２で所定温度まで予熱されて、同軸平行流ノズル部１の内管から反応管３へ導入される。酸化性ガスは予熱器２で所定温度まで予熱されて、同軸平行流ノズル部１の外管から反応管３へ導入される。なお、本発明においては各々の予熱器２の温度は同じであっても異なっていてもよい。反応管内３に導入されたガスは混合されて反応した

後、冷却ガスで急冷され、その後、バグフィルター４に送られて微粒子状酸化チタンが捕集される。

実施例

以下、実施例を用いて具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に何ら限定されるものではない。

＜実施例１＞

濃度１００％のガス状四塩化チタン１１．８Nm^3／時間（Nは標準状態、すなわち0℃，７６０mmHg、を意味する。以下同じ）を含有するガスを１，０００℃に、８Nm^3／時間の酸素および２０Nm^3／時間の水蒸気の混合ガスを１，０００℃にそれぞれ予熱して、同軸平行流ノズルを用いて、それぞれ流速４９ｍ／秒、６０ｍ／秒で反応管に導入した。ただし、反応は図１に示すような反応管を用い、同軸平行流ノズルの内管径は２０mmとし、内管に四塩化チタンを含有するガスを導入した。

反応管の内径は１００mmであり、反応温度１，３２０℃における管内流速は計算値で１０ｍ／秒であった。反応管内の高温滞留時間が０．３秒以下となるように、反応後冷却空気を反応管に導入し、その後、テフロン製バグフィルターを用いて製造された微粒子状粉末を捕集した。

得られた酸化チタン微粒子は、ＢＥＴ比表面積が１４m^2／ｇの微粒子であった。また、得られた酸化チタン微粒子についてレーザー回折式粒度分布測定法により測定した粒度分布における９０％累積重量粒度分布径Ｄ９０は、０．８μmであり、ロジン・ラムラー式におけるｎ値は２．８であった。なお、ｎ値はレーザー回折において得られた３点データ、Ｄ１０，Ｄ５０、Ｄ９０をそれぞれＲＲ(ロジン・ラムラー)線図においてＲ＝９０％、５０％、１０％としてプロットし、それら３点の近似直線から求めた。

＜実施例２＞

ガス状四塩化チタン８．３Nm^3／時間と窒素６Nm^3／時間とを混合してなる四塩化チタンを含有するガスを８００℃に、酸素４Nm^3／時間と水蒸気１５Nm^3／時間とを混合してなる酸化性ガスを９００℃にそれぞれ予熱し、同軸平行

流ノズルを用いて、それぞれ流速５０ｍ／秒、３８ｍ／秒で反応管に導入した。ただし、同軸平行流ノズルの内管径は２０ｍｍとし、内管に四塩化チタンを含有するガスを導入した。

反応管の内径は１００ｍｍであり、反応温度１，２００℃における管内流速は計算値で８ｍ／秒であった。反応管内の高温滞留時間が０．２秒以下となるように、反応後冷却空気を反応管に導入し、その後、テフロン製バグフイルターを用いて微粒子粉末を捕集した。

得られた酸化チタン微粒子は、ＢＥＴ比表面積が７８m^2／ｇの微粒子であった。また、得られた酸化チタン微粒子について、レーザー回折式粒度分布測定法により測定した粒度分布における９０％累積重量粒度分布径Ｄ９０は１．４μｍであり、実施例１と同様にして求めたロジン・ラムラー式におけるｎ値は２．１であった。

また、得られた酸化チタン微粒子を透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）で調べたところ、図２のＴＥＭ写真に示すような非球状または不定形の形状の粒子が観測された。

＜実施例３＞

ガス状四塩化チタン４．７Nm^3／時間と窒素１６Nm^3／時間とを混合してなる四塩化チタンを含有するガスを１，１００℃に、空気２０Nm^3／時間と水蒸気２５Nm^3／時間をと混合してなる酸化性ガスを１，０００℃にそれぞれ予熱し、同軸平行流ノズルを用いて、それぞれ流速９２ｍ／秒、９７ｍ／秒で反応管に導入した。ただし、同軸平行流ノズルの内管径は２０ｍｍとし、内管に四塩化チタンを含有するガスを導入した。

反応管の内径は１００ｍｍであり、反応温度１，２５０℃における管内流速は計算値で１３ｍ／秒であった。反応管内における高温滞留時間が０．２秒となるように、反応後冷却空気を反応管に導入し、その後、テフロン製バグフィルターを用いて微粒子粉末を捕集した。

得られた酸化チタン微粒子は、ＢＥＴ比表面積が１１５m^2／ｇの微粒子であった。また、得られた酸化チタン微粒子について、レーザー回折式粒度分布測定法により測定した粒度分布における９０％累積重量粒度分布径Ｄ９０は２．１μ

mであり、実施例１と同様にして求めたロジン・ラムラー式におけるｎ値は１．８であった。

＜比較例１＞

濃度１００％のガス状四塩化チタン１１．８Nm^3／時間を４００℃に、酸素８Nm^3／時間と水蒸気２０Nm^3／時間とを混合してなる酸化性ガスを８５０℃にそれぞれ予熱し、同軸平行流ノズルを用いて、それぞれ流速２６m／秒、４０m／秒で反応管に導入した。ただし、同軸平行流ノズルの内管径は２０mmとし、内管に四塩化チタンを含有するガスを導入した。

反応管の内径は１００mmであり、反応温度６８０℃における管内流速は計算値で５．６m／秒であった。反応管内における高温滞留時間が０．３秒以下となるように、反応後冷却空気を反応管に導入し、その後、テフロン製バグフィルターを用いて粒子粉末を捕集した。

得られた酸化チタン粒子は、ＢＥＴ比表面積が８m^2／ｇの粒子であった。また、得られた酸化チタン粒子について、レーザー回折式粒度分布測定法により測定した粒度分布における９０％累積重量粒度分布径Ｄ９０は１１μmであり、実施例１と同様にして求めたロジン・ラムラー式におけるｎ値は１．１であった。

この値は、実施例１と比較すると一次、二次粒子径ともに大きく、かつ粒度分布がブロードになっている。

＜比較例２＞

濃度１００％のガス状四塩化チタン１１．８Nm^3／時間を１，０００℃に、酸素８Nm^3／時間と水蒸気２０Nm^3／時間とを混合してなる酸化性ガスを１，０００℃にそれぞれ予熱し、同軸平行流ノズルを用いて、それぞれ流速５．４m／秒、２３m／秒で反応管に導入した。ただし、同軸平行流ノズルの内管径は６０mmとし、内管に四塩化チタンを含有するガスを導入した。

反応管の内径は１００mmであり、反応温度１，３２０℃における管内流速は計算値で１０m／秒であった。反応管内における高温滞留時間が０．３秒以下となるように、反応後冷却空気を反応管に導入し、その後、テフロン製バグフィルターを用いて粒子粉末を捕集した。

得られた酸化チタン粒子は、ＢＥＴ比表面積が８m^2／ｇの粒子であった。ま

た、得られた酸化チタン粒子について、レーザー回折式粒度分布測定法により測定した粒度分布における９０％累積重量粒度分布径Ｄ９０は２．３μｍであり、実施例１と同様にして求めたロジン・ラムラー式におけるｎ値は１．６であった。

この値は、実施例１と比較すると一次、二次粒子径ともに大きく、かつ粒度分布がブロードになっている。

＜比較例３＞

濃度１００％のガス状四塩化チタン１１．８Nm^3／時間を１，０００℃に、酸素８Nm^3／時間と水蒸気２０Nm^3／時間とを混合してなる酸化性ガスを１，０００℃にそれぞれ予熱し、同軸平行流ノズルを用いて、それぞれ流速４９ｍ／秒、３２ｍ／秒で反応管に導入した。ただし、同軸平行流ノズルの内管径は２０ｍｍとし、内管には四塩化チタンを含有するガスを導入した。

反応管の内径は１００ｍｍであり、反応温度１，３２０℃における管内流速は計算値で１４ｍ／秒であった。反応管内における高温滞留時間が２秒となるように、反応後冷却空気を反応管に導入し、その後、テフロン製バグフィルターを用いて粒子粉末を捕集した。

得られた酸化チタン粒子は、ＢＥＴ比表面積が８m^2／ｇの粒子であった。また、得られた酸化チタン粒子について、レーザー回折式粒度分布測定法により測定した粒度分布における９０％累積重量粒度分布径Ｄ９０は１．８μｍであり、実施例１と同様にして求めたロジン・ラムラー式におけるｎ値は２．０であった。

この値は、実施例１と比較すると一次、二次粒子径ともに大きく、かつ粒度分布がブロードになっている。

＜比較例４＞

濃度１００％のガス状四塩化チタン１１．８Nm^3／時間を１，０００℃に、酸素８Nm^3／時間と水蒸気２０Nm^3／時間とを混合してなる酸化性ガスを１，０００℃にそれぞれ予熱し、同軸平行ノズルを用いて、それぞれ流速４９ｍ／秒、６０ｍ／秒で反応管に導入した。ただし、同軸平行流ノズルの内管径は２０ｍｍとし、内管に四塩化チタンを含有するガスを導入した。

反応管の内径は２５０ｍｍであり、反応温度１，３２０℃における管内流速は計算値で１．６ｍ／秒であった。反応管内における高温滞留時間が０．３秒以下

となるように、反応後冷却空気を反応管に導入し、その後、テフロン製バグフィルターを用いて粒子粉末を捕集した。

得られた酸化チタン粒子は、ＢＥＴ比表面積が９m^2／ｇの粒子であった。また、得られた酸化チタンについて、レーザー回折式粒度分布測定法により測定した粒度分布における９０％累積重量粒度分布径Ｄ９０は４．２μｍであり、実施例１と同様にして求めたロジン・ラムラー式におけるｎ値は１．４であった。

この値は、実施例１と比較すると一次、二次粒子径ともに大きく、かつ粒度分布がブロードになっている。

＜比較例５＞

濃度１００％のガス状四塩化チタン１１．８Nm^3／時間を４００℃に、酸素８Nm^3／時間と水蒸気２０Nm^3／時間とを混合してなる酸化性ガスを５００℃にそれぞれ予熱し、同軸平行ノズルを用いて、それぞれ流速４６ｍ／秒、４０ｍ／秒で反応管に導入した。ただし、同軸平行流ノズルの内管径は１５ｍｍとし、内管に四塩化チタンを含有するガスを導入した。

反応管の内径は１００ｍｍであり、反応温度５５０℃における管内流速は計算値で５．３ｍ／秒であった。反応管内における高温滞留時間が０．３秒以下となるように、反応後冷却空気を反応管に導入し、その後、テフロン製バグフィルターを用いて粒子粉末を捕集した。

得られた酸化チタン粒子は、ＢＥＴ比表面積が７m^2／ｇの粒子であった。また、得られた酸化チタン粒子について、レーザー回折式粒度分布測定法により測定した粒度分布における９０％累積重量粒度分布径Ｄ９０は１５μｍであり、実施例１と同様にして求めたロジン・ラムラー式におけるｎ値は０．９であった。

この値は、実施例１と比較すると一次、二次粒子径ともに大きく、かつ粒度分布がブロードになっている。

産業上の利用可能性

以上、詳しく説明したように、本発明によれば、四塩化チタンを酸化性ガスで高温酸化することにより酸化チタンを製造する気相法において、四塩化チタンを含有するガスおよび酸化性ガスをそれぞれ５００℃以上に予熱してから反応管に

供給して反応させることで、微粒子状で分散性に優れる、ＢＥＴ比表面積が３～２００m^2／ｇの微粒子状酸化チタン、特にＢＥＴ比表面積が５～２００m^2／ｇ、更にＢＥＴ比表面積が１０～２００m^2／ｇの超微粒子状酸化チタンを得ることができた。

さらに、本発明の微粒子状酸化チタンは粒度分布がシャープで、親水性溶媒に対する分散性が優れるので、解砕工程等が不要もしくは極めて軽微な設備で済み、工業的に非常に大きな実用的価値を有するものである。

本発明はその本質的特徴から逸脱することなく他の特定の実施態様で実施することもできる。従って、本実施形態はすべての点において例示的であり、限定的でなく、本発明の範囲は上述の説明よりもむしろ添付の請求の範囲により示されるものであり、従って請求の範囲の均等の範囲内に入る全ての変更はすべて本発明に包含されるものである。

請求の範囲

1．四塩化チタンを酸化性ガスで高温酸化することにより酸化チタンを製造する気相法において、四塩化チタンを含有するガス及び酸化性ガスをそれぞれ５００℃以上に予熱してから反応管に供給して反応させて、ＢＥＴ比表面積３m^2／ｇ～２００m^2／ｇを有する酸化チタン微粒子を製造することを特徴とする酸化チタンの製造方法。

2．反応が、それぞれ５００℃以上に予熱された四塩化チタンを含有するガス及び酸化性ガスをそれぞれ流速１０ｍ／秒以上で反応管に供給することにより行われることを特徴とする請求の範囲第１項に記載の酸化チタンの製造方法。

3．前記反応管内に、該反応管内の温度が６００℃を越える高温度条件で３秒以下の時間、前記四塩化チタンを含有するガス及び酸化性ガスを滞留させて反応させることを特徴とする請求の範囲第２項に記載の酸化チタンの製造方法。

4．前記反応管内におけるガスの平均流速が５ｍ／秒以上であることを特徴とする請求の範囲第３項に記載の酸化チタンの製造方法。

5．予熱された四塩化チタンを含有するガス及び酸化性ガスが、反応管内に供給されて乱気流を生じることを特徴とする請求の範囲１～４項のいずれかに記載の酸化チタンの製造方法。

6．前記四塩化チタンを含有するガス及び酸化性ガスが、同軸平行流ノズルにより反応管内に供給され、かつ該同軸平行流ノズルの内管の内径が５０mm以下であることを特徴とする請求の範囲第１～５項のいずれかに記載の酸化チタンの製造方法。

7．前記四塩化チタンを含有するガスが、四塩化チタンを１０～１００％含有することを特徴とする請求の範囲第１～６項のいずれかに記載の酸化チタンの製造方法。

8．前記四塩化チタンを含有するガス及び酸化性ガスを予熱する各々の温度が８００℃以上であることを特徴とする請求の範囲第１～７項のいずれかに記載の酸化チタンの製造方法。

9．ＢＥＴ比表面積が３m^2／ｇ～２００m^2／ｇであり、かつ９０％累積重量粒

度分布径Ｄ９０が２．２μm以下であることを特徴とする酸化チタン。

１０．ＢＥＴ比表面積が３m^2／ｇ～２００m^2／ｇであり、かつ下記ロジン・ラムラー式による分布定数ｎが１．７以上であることを特徴とする酸化チタン。

$$R = 100\exp(-bD^n)$$

（式中、Ｄは粒径を表し、ｂは定数である。）

１１．請求の範囲第１～８項のいずれかに記載の製造方法を用いて製造されたことを特徴とする酸化チタン。

１２．請求の範囲第９～１１項の酸化チタンから選ばれる少なくとも１つの酸化チタンを含むことを特徴とする酸化チタン組成物。

図1

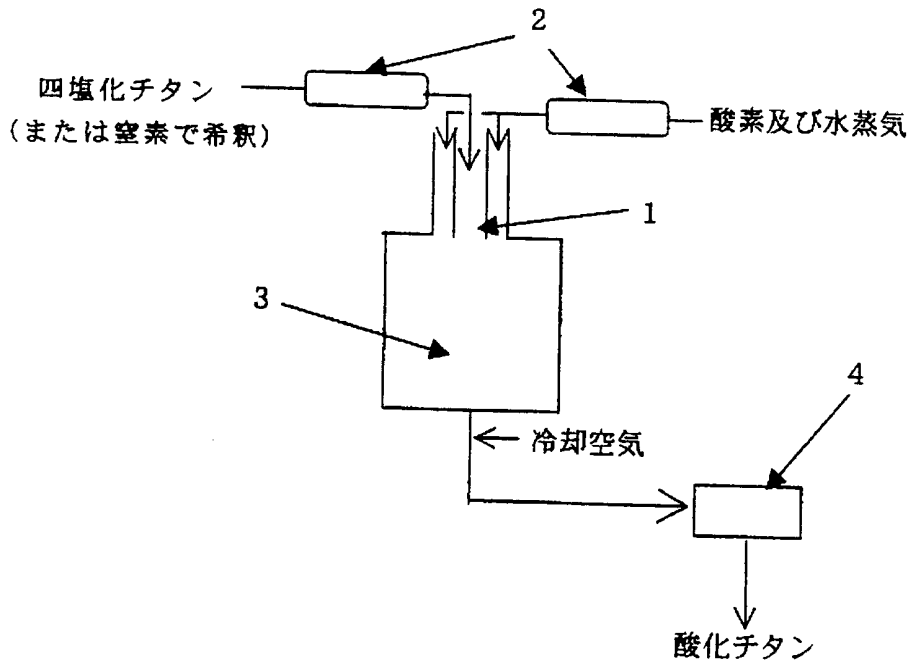
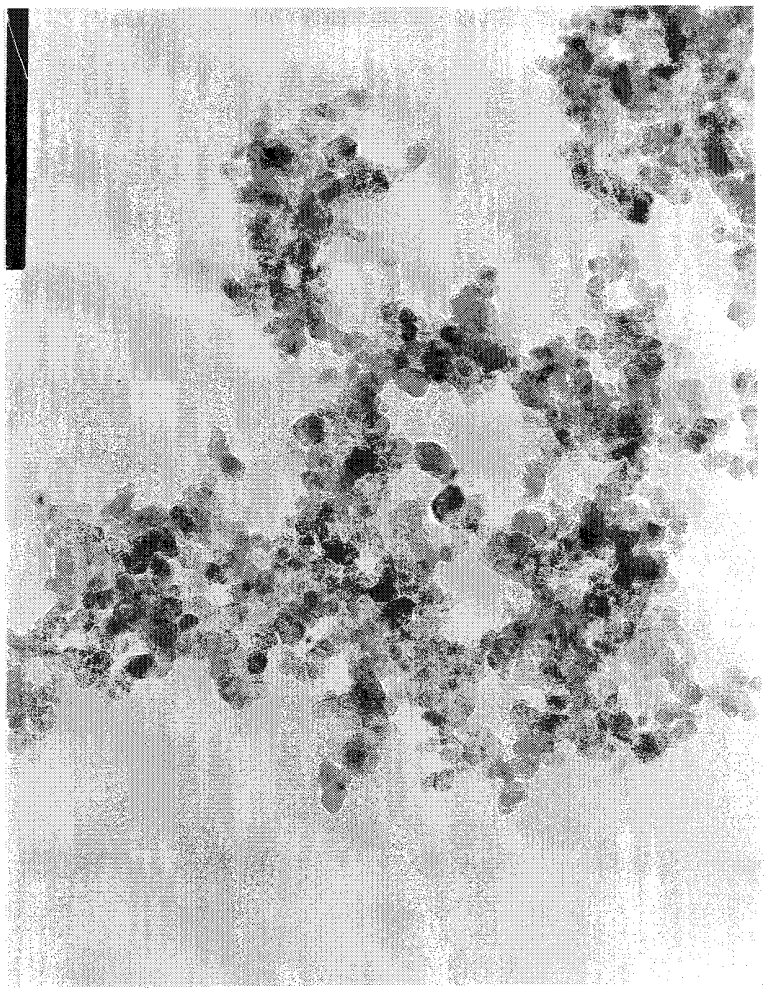


図2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP00/05794

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] C01G23/07

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)
Int.Cl[7] C01G23/07

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 10-251021, A (Showa Denko K.K.), 22 September, 1998 (22.09.98), Claims; Par. No. [0009]; working example (Family: none)	1-10
X	US, 5508015, A (E. I. du Pont de Nemours and Company), 16 April, 1996 (16.04.96), Claims; Column 2, lines 3 to 6; working example & JP, 9-511986, A (E. I. du Pont de Nemours and Company), 02 December, 1997 (02.12.97), Claims; page 4, lines 20 to 26; working example & WO, 9602464, A & EP, 771309, A & DE, 69514230, E	1,7,9-12
A	JP, 10-130022, A (E. I. du Pont de Nemours and Company), 19 May, 1998 (19.05.98), Claims, working example & EP, 826634, A & US, 5759511, A & AU, 9735257, A	1-10
A	JP, 6-340423, A (Tokuyama Corp.), 13 December, 1994 (13.12.94), claims; working example (Family: none)	1-10

☐ 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 document 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
23 October, 2000 (23.10.00)	31 October, 2000 (31.10.00)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

国際調査報告	国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ００／０５７９４

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））
Int.Cl[7] C01G23/07

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））
Int.Cl[7] C01G23/07

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　　１９２６－１９９６年
日本国公開実用新案公報　１９７１－２０００年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２０００年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２０００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）

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	関連する請求の範囲の番号
X	JP,10-251021,A(昭和電工株式会社) 22.9月.1998(22.09.98)特許請求の範囲,【0009】,実施例（ファミリーなし)	1-10
X	US,5508015,A(E.I.du Pont de Nemours and Company)16.4月.1996(16.04.96)特許請求の範囲,第2欄第3-6行,実施例 & JP,9-511986,A(ｲｰ･ｱｲ･ﾃﾞｨﾎﾟﾝ･ﾄﾞｩ･ﾇﾑｰﾙ･ｱﾝﾄﾞ･ｶﾝﾊﾟﾆｰ) 2.12月.1997(02.12.97)特許請求の範囲,第4頁第20-26行,実施例 &WO09602464,A&EP,771309,A&DE,69514230,E	1,7,9-12

☒ 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矛盾するものではなく、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
２３．１０．００	31.10.00

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）	4G	9343
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	大工原　大二　印		
	電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６		

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第２ページ）（１９９８年７月）

国際調査報告	国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ００／０５７９４

C（続き）．　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	関連する請求の範囲の番号
A	JP, 10-130022, A(イー・アイ・デ ィポン・ド ゥ・ヌムール・アンド ・カンパ ニー) 19.5月.1998(19.05.98)特許請求の範囲, 実施例&EP, 826634, A&US, 5759511, A&AU, 9735257, A	1-10
A	JP, 6-340423, A(株式会社トクヤマ) 13.12月.1994(13.12.94)特許請求の範囲, 実施例（ファミリーなし）	1-10