(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
2023年1月5日(05.01.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/276761 A1

(51) 国際特許分類:
C01G 23/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/024574

(22) 国際出願日： 2022年6月20日(20.06.2022)

(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 2021-110079 2021年7月1日(01.07.2021) JP

(71) 出願人: デンカ株式会社(**DENKA COMPANY LIMITED**) [JP/JP]; 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 小林 拓司 (**KOBAYASHI Takuji**); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目１番１号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP). 深澤 元晴(**FUKAZAWA Motoharu**); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目１番１号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP). 岡部 拓人(**OKABE Takuto**); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目１番１号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP).

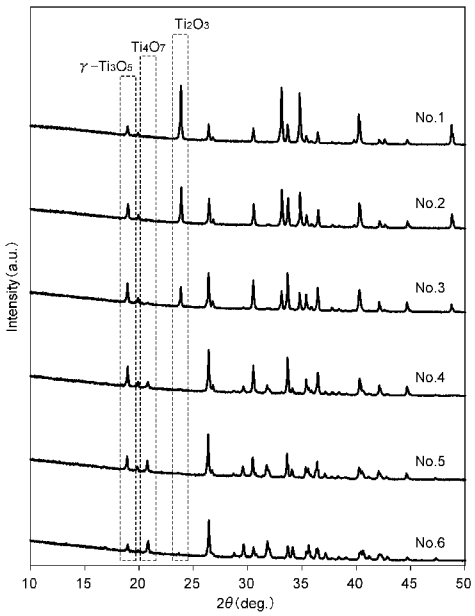
(74) 代理人: 長谷川 芳樹，外(**HASEGAWA Yoshiki et al.**); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目１番１号丸の内 ＭＹ ＰＬＡＺＡ（明治安田生命ビル） ９階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) **Title:** POWDER AND DISPERSION

(54) 発明の名称： 粉体及び分散体

[図1]



(57) **Abstract:** This powder includes: first particles having a first crystal composition; and second particles having a second crystal composition different from the first crystal composition, wherein each of the first crystal composition and the second crystal composition includes at least one selected from the group consisting of Ti_2O_3, γ-Ti_3O_5, and Ti_4O_7.

(57) 要約：第一の結晶組成を有する第一の粒子と、第一の結晶組成と異なる第二の結晶組成を有する第二の粒子と、を含有する粉体であって、第一の結晶組成及び第二の結晶組成のそれぞれが、Ti_2O_3、γ－Ti_3O_5及びTi_4O_7からなる群より選ばれる少なくとも一種を含む、粉体。

WO 2023/276761 A1

［続葉有］

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

明　細　書

発明の名称 ： 粉体及び分散体

技術分野

[0001] 本開示は、特定の低次酸化チタンの結晶組成を有する粒子を含有する粉体及び分散体に関する。

背景技術

[0002] 二酸化チタンを還元することによって得られる低次酸化チタン（還元型酸化チタンとも呼ばれる）は、構成元素であるチタンと酸素との比率（結晶組成）に応じて異なる色を示し、当該比率を適切に調整することにより黒色となることが知られている。そのため、表面が低次酸化チタンで構成される粒子は、黒色顔料等の顔料として種々の用途に利用することができる。例えば特許文献１には、板状粒子上に低次酸化チタンの単層を形成させることで外観色と干渉色の色調が異なる二色性を呈する顔料を用いた化粧料が開示されている。また、黒色顔料などの用途として、特許文献２では、還元剤にＣａH_2を用いて作製した黒色酸化チタン粉末が開示されている。特許文献３では、酸化チタンを高温のアンモニアガスと反応させて作製した酸窒化チタン粉末が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２０１０－２８０６０７号公報

特許文献2：特開２０１２－２１４３４８号公報

特許文献3：特開２０１０－３０８４２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 低次酸化チタンを含む黒色顔料は、一口に黒色と言っても、赤みが強い黒色、青みが強い黒色といったように、異なる色味の黒色を呈する。また、色味によっては同じ黒さであっても明るく見えたり、暗く見えたりすることが

ある。例えば、赤色や黄色のような明るい色味では同じ黒さであっても、青色や緑色といった暗く見える色味の方が黒く見える。したがって、黒色顔料の用途などに応じて黒色顔料の色味を選択できるように、色味の調整の自由度は高いほうが好ましい。

[0005] そこで、本発明の一側面は、色味を好適に調整できる低次酸化チタンの粉体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

[0006] 本発明者らは、上記のように、Ti_2O_3、$\gamma-Ti_3O_5$又はTi_4O_7の結晶組成を有し、かつ互いに異なる結晶組成を有する第一の粒子と第二の粒子とを組み合わせることにより、色味を好適に調整できることを見出した。特に、色味を評価する指標であるL*a*b*色空間におけるL*値について、驚くべきことに、第一の粒子及び第二の粒子を含む粉体のL*値は、第一の粒子それ自体のL*値及び第二の粒子のそれ自体のL*値よりも低くなり得ることが判明した。

[0007] 本発明は、以下の側面を含む。

［１］ 第一の結晶組成を有する第一の粒子と、第一の結晶組成と異なる第二の結晶組成を有する第二の粒子と、を含有する粉体であって、第一の結晶組成及び第二の結晶組成のそれぞれが、Ti_2O_3、$\gamma-Ti_3O_5$及びTi_4O_7からなる群より選ばれる少なくとも一種を含む、粉体。

［２］ 第一の結晶組成がTi_2O_3を含み、第二の結晶組成が$\gamma-Ti_3O_5$を含む、［１］に記載の粉体。

［３］ 第一の結晶組成がTi_2O_3を含み、第二の結晶組成がTi_4O_7を含む、［１］に記載の粉体。

［４］ 第一の結晶組成が$\gamma-Ti_3O_5$を含み、第二の結晶組成がTi_4O_7を含む、［１］に記載の粉体。

［５］ 第一の結晶組成及び第二の結晶組成と異なり、かつ、Ti_2O_3、$\gamma-Ti_3O_5$及びTi_4O_7からなる群より選ばれる少なくとも一種を含む第三の結晶組成を有する第三の粒子を更に含有する、［１］～［４］のいずれか

に記載の粉体。

［６］　［１］～［５］のいずれか一項の記載の粉体と、分散媒と、を含有する分散体。

発明の効果

[0008]　本発明の一側面によれば、色味を好適に調整できる低次酸化チタンの粉体を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]実施例における低次酸化チタン粉体のＸ線回折の測定結果である。

[図2]実施例における低次酸化チタン粉体のＸ線回折の測定結果である。

発明を実施するための形態

[0010]　本発明の一実施形態は、第一の結晶組成を有する第一の粒子と、第一の結晶組成と異なる第二の結晶組成を有する第二の粒子と、を含有する粉体である。

[0011]　第一の結晶組成は、Ti_2O_3、γ－Ti_3O_5及びTi_4O_7（以下、これらをまとめて「低次酸化チタン」ともいう）からなる群より選ばれる少なくとも一種を含む。第一の結晶組成は、一実施形態において、Ti_2O_3、γ－Ti_3O_5及びTi_4O_7からなる群より選ばれる一種のみを含んでいてよい。第一の結晶組成は、他の一実施形態において、当該群より選ばれる二種以上を含んでいてもよく、Ti_2O_3及びγ－Ti_3O_5を含んでいてもよく、γ－Ti_3O_5及びTi_4O_7を含んでいてもよい。

[0012]　第二の結晶組成は、Ti_2O_3、γ－Ti_3O_5及びTi_4O_7からなる群より選ばれる少なくとも一種を含む。第二の結晶組成は、一実施形態において、Ti_2O_3、γ－Ti_3O_5及びTi_4O_7からなる群より選ばれる一種のみを含んでいてよい。第二の結晶組成は、他の一実施形態において、当該群より選ばれる二種以上を含んでいてもよく、Ti_2O_3及びγ－Ti_3O_5を含んでいてもよく、γ－Ti_3O_5及びTi_4O_7を含んでいてもよい。

[0013]　なお、第二の結晶組成が第一の結晶組成と異なるとは、第二の結晶組成が第一の結晶組成と完全に一致していないことを意味する。例えば、第一の結

晶組成がTi_2O_3及びγ－Ti_3O_5であり、第二の結晶組成がγ－Ti_3O_5及びTi_4O_7である場合、第二の結晶組成は第一の結晶組成と異なっている。言い換えれば、第二の結晶組成は、第一の結晶組成と完全に一致していなければ、一部において第一の結晶組成と共通の結晶構造（上記の例ではγ－Ti_3O_5）を有していてもよい。

[0014] 第一の粒子及び第二の粒子（更には後述する第三の粒子）が上記の第一の結晶組成及び第二の結晶組成（後述する第三の結晶組成）をそれぞれ有していることは、粉体をＸ線回折法（ＸＲＤ）により測定し、Ti_2O_3、γ－Ti_3O_5及びTi_4O_7からなる群より選ばれる少なくとも一種に起因する回折ピークのみが観測されることで確認される。

[0015] 第一の結晶組成と第二の結晶組成との組合せとしては、以下の組合せが例示される。

（１）第一の結晶組成がTi_2O_3を含み、第二の結晶組成がγ－Ti_3O_5を含む。

（２）第一の結晶組成がTi_2O_3を含み、第二の結晶組成がTi_4O_7を含む。

（３）第一の結晶組成がγ－Ti_3O_5を含み、第二の結晶組成がTi_4O_7を含む。

これらの（１）～（３）の組合せにおいて、第一の結晶組成及び第二の結晶組成のそれぞれは、上記の各低次酸化チタン一種のみを含んでいてよく、上記の各低次酸化チタンに加えて他の低次酸化チタンを更に含んでいてもよい。

[0016] 低次酸化チタン粉体は、第一の結晶組成及び第二の結晶組成と異なる第三の結晶組成を有する第三の粒子を更に含有してもよい。第三の結晶組成は、Ti_2O_3、γ－Ti_3O_5及びTi_4O_7からなる群より選ばれる少なくとも一種の結晶組成を含む。

[0017] 第三の結晶組成は、Ti_2O_3、γ－Ti_3O_5及びTi_4O_7からなる群より選ばれる少なくとも一種の結晶組成を含む。第三の結晶組成は、一実施形態

において、Ti_2O_3、γ－Ti_3O_5及びTi_4O_7からなる群より選ばれる一種の結晶組成のみを含んでいてよい。第三の結晶組成は、他の一実施形態において、当該群より選ばれる二種以上の結晶組成を含んでいてもよく、Ti_2O_3及びγ－Ti_3O_5を含んでいてもよく、γ－Ti_3O_5及びTi_4O_7を含んでいてもよい。

[0018] なお、第三の結晶組成が第一の結晶組成及び第二の結晶組成と異なるとは、第三の結晶組成が第一の結晶組成及び第二の結晶組成のそれぞれと完全に一致していないことを意味する。例えば、第一の結晶組成がTi_2O_3及びγ－Ti_3O_5であり、第二の結晶組成がγ－Ti_3O_5及びTi_4O_7であり、第三の結晶組成がγ－Ti_3O_5である場合、第三の結晶組成は第一の結晶組成及び第二の結晶組成と異なっている。言い換えれば、第三の結晶組成は、第一の結晶組成及び第二の結晶組成のそれぞれと完全に一致していなければ、一部において第一の結晶組成及び第二の結晶組成のそれぞれと共通の結晶構造（上記の例ではγ－Ti_3O_5）を有していてもよい。

[0019] 低次酸化チタン粉体が第三の粒子を更に含有する場合、例えば、第一の結晶組成がTi_2O_3を含んでおり、第二の結晶組成がγ－Ti_3O_5を含んでおり、第三の結晶組成がTi_4O_7を含んでいてよい。この場合、第一の結晶組成、第二の結晶組成及び第三の結晶組成のそれぞれは、上記の各低次酸化チタン一種のみを含んでいてよく、上記の低次酸化チタンに加えて他の低次酸化チタンを更に含んでいてもよい。

[0020] 第一の粒子、第二の粒子及び第三の粒子それぞれのＢＥＴ比表面積は、０．２５m^2／ｇ以上、１m^2／ｇ以上、２m^2／ｇ以上、３m^2／ｇ以上、又は４m^2／ｇ以上であってよく、２０m^2／ｇ以下、１０m^2／ｇ以下、又は８m^2／ｇ以下であってよい。低次酸化チタン粉体のＢＥＴ比表面積も、上記の範囲内であってよい。ＢＥＴ比表面積は、比表面積測定器（例えば、Ｍａｃｓｏｒｂ　ＨＭ　ｍｏｄｅｌ－１２０１、Ｍｏｕｎｔｅｃｈ社製）を用いて、窒素ガス吸着で平衡相対圧約０．３により測定され、ｎ＝２の平均値として求められる。なお、脱気は、窒素ガスフロー（大気圧）により２００℃で１

０分間行われる。

[0021] 第一の粒子、第二の粒子及び第三の粒子の各粒子（更には低次酸化チタン粉体）における不純物量は、少ないほど好ましい。各粒子中のＡｌの含有量は、好ましくは、２００質量ｐｐｍ以下、５０質量ｐｐｍ以下、又は２０質量ｐｐｍ以下であってよい。各粒子中のＢの含有量は、好ましくは、５０質量ｐｐｍ以下、３０質量ｐｐｍ以下、又は１０質量ｐｐｍ以下であってよい。各粒子中のＢａの含有量は、好ましくは、５０質量ｐｐｍ以下、１０質量ｐｐｍ以下、又は５質量ｐｐｍ以下であってよい。各粒子中のＣａの含有量は、好ましくは、１００質量ｐｐｍ以下、５０質量ｐｐｍ以下、又は１０質量ｐｐｍ以下であってよい。各粒子中のＣｄの含有量は、好ましくは、１０質量ｐｐｍ以下、５質量ｐｐｍ以下、又は２質量ｐｐｍ以下であってよい。各粒子中のＣｏの含有量は、好ましくは、１０質量ｐｐｍ以下、５質量ｐｐｍ以下、又は２質量ｐｐｍ以下であってよい。各粒子中のＣｒの含有量は、好ましくは、１００質量ｐｐｍ以下、１０質量ｐｐｍ以下、又は５質量ｐｐｍ以下であってよい。各粒子中のＣｕの含有量は、好ましくは、２００質量ｐｐｍ以下、５０質量ｐｐｍ以下、又は１０質量ｐｐｍ以下であってよい。各粒子中のＦｅの含有量は、好ましくは、２００質量ｐｐｍ以下、５０質量ｐｐｍ以下、又は１０質量ｐｐｍ以下であってよい。各粒子中のＫの含有量は、好ましくは、１００質量ｐｐｍ以下、５質量ｐｐｍ以下、又は１質量ｐｐｍ以下であってよい。各粒子中のＬｉの含有量は、好ましくは、２０質量ｐｐｍ以下、２質量ｐｐｍ以下、又は０．５質量ｐｐｍ以下であってよい。

[0022] 各粒子中のＭｇの含有量は、好ましくは、１００質量ｐｐｍ以下、１０質量ｐｐｍ以下、又は１質量ｐｐｍ以下であってよい。各粒子中のＭｎの含有量は、好ましくは、１０質量ｐｐｍ以下、５質量ｐｐｍ以下、又は２質量ｐｐｍ以下であってよい。各粒子中のＭｏの含有量は、好ましくは、１０質量ｐｐｍ以下、５質量ｐｐｍ以下、又は２質量ｐｐｍ以下であってよい。各粒子中のＮａの含有量は、好ましくは、５０質量ｐｐｍ以下、１０質量ｐｐｍ以下、５質量ｐｐｍ以下、又は２質量ｐｐｍ以下であってよい。各粒子中の

Ｎｉの含有量は、好ましくは、５０質量ｐｐｍ以下、２０質量ｐｐｍ以下、又は１０質量ｐｐｍ以下であってよい。各粒子中のＰの含有量は、好ましくは、２００質量ｐｐｍ以下、３０質量ｐｐｍ以下、１０質量ｐｐｍ以下、又は５質量ｐｐｍ以下であってよい。各粒子中のＰｂの含有量は、好ましくは、５０質量ｐｐｍ以下、５質量ｐｐｍ以下、又は２質量ｐｐｍ以下であってよい。各粒子中のＳｂの含有量は、好ましくは、１００質量ｐｐｍ以下、２０質量ｐｐｍ以下、１０質量ｐｐｍ以下、又は２質量ｐｐｍ以下であってよい。各粒子中のＳｉの含有量は、好ましくは、１０００質量ｐｐｍ以下、１００質量ｐｐｍ以下、３０質量ｐｐｍ以下、２０質量ｐｐｍ以下、又は２質量ｐｐｍ以下であってよい。各粒子中のＺｎの含有量は、好ましくは、１００質量ｐｐｍ以下、１０質量ｐｐｍ以下、又は２質量ｐｐｍ以下であってよい。各粒子中のＺｒの含有量は、好ましくは、１００質量ｐｐｍ以下、２０質量ｐｐｍ以下、又は２質量ｐｐｍ以下であってよい。

[0023] 各粒子中のＮａ、Ｋ及びＰの含有量の合計は、好ましくは、２０００質量ｐｐｍ以下、１０００質量ｐｐｍ以下、５００質量ｐｐｍ以下、又は１００質量ｐｐｍ以下であってよい。各粒子中のＰｂ、Ｃｄ及びＣｒの含有量の合計は、好ましくは、２００質量ｐｐｍ以下、１００質量ｐｐｍ以下、５０質量ｐｐｍ以下、又は３０質量ｐｐｍ以下であってよい。

[0024] 低次酸化チタン粉体における各不純物量も、上記の範囲内であってよい。不純物量は、試料０．１ｇにＨＦとＨＣｌをそれぞれ１ｍＬ添加し、加圧酸分解（１５０℃、４時間）により得られた液体を用いて、Ａｇｉｌｅｎｔ５１１０ＩＣＰ－ＯＥＳ（アジレントテクノロジー株式会社製）により測定される。

[0025] 低次酸化チタン粉体における第一の粒子、第二の粒子及び第三の粒子の含有量は、所望の色味に応じて適宜調整される。第一の粒子、第二の粒子及び第三の粒子のそれぞれの含有量は、低次酸化チタン粉体の全量を基準として、例えば、５質量％以上、２０質量％以上、３０質量％以上、４０質量％以上、５０質量％以上、６０質量％以上、７０質量％以上、８０質量％以上、

又は９５質量％以上であってよく、９５質量％以下、８０質量％以下、７０質量％以下、６０質量％以下、５０質量％以下、４０質量％以下、３０質量％以下、２０質量％以下、又は５質量％以下であってよい。

[0026] 低次酸化チタン粉体は、上記の粒子を含有することにより、所定の色度を有する黒色を呈する。低次酸化チタン粉体のＬ＊ａ＊ｂ＊色空間におけるＬ＊値は、好ましくは１３．０以下、より好ましくは１２．０以下、更に好ましくは１１．０以下であり、例えば、４．０以上、５．０以上、又は６．０以上であってもよい。低次酸化チタン粉体のＬ＊ａ＊ｂ＊色空間におけるａ＊値は、好ましくは－３．０以上、より好ましくは－２．０以上であり、好ましくは８．０以下、より好ましくは６．０以下、更に好ましくは４．０以下である。低次酸化チタン粉体のＬ＊ａ＊ｂ＊色空間におけるｂ＊値は、好ましくは－８．０以上、より好ましくは－６．０以上、更に好ましくは－４．０以上であり、好ましくは１．０以下、より好ましくは０．０以下である。

[0027] Ｌ＊ａ＊ｂ＊色空間におけるＬ＊値、ａ＊値及びｂ＊値は、測色色差計（例えばＺＥ－２０００（日本電色工業株式会社製））により測定される。より具体的には、暗視野用の円筒で零点補正をした後、標準白色板（Ｘ＝９１．７１、Ｙ＝９３．５６、Ｚ＝１１０．５２）で標準合わせを行う。次いで、３５φ×１５Ｈの丸セルに約３ｇの低次酸化チタン粉体を入れて測定する。

[0028] 上述した低次酸化チタン粉体は、例えば、第一の粒子及び第二の粒子（更には、必要に応じて第三の粒子）を混合することにより得られる。混合は、乾式混合及び湿式混合のいずれでもよく、溶媒を用いないことから、溶媒を乾燥する必要がないため、混合時の製造コストを低減できる観点から、好ましくは乾式混合である。混合方法としては、例えば、メノウ乳鉢やボールミル、振動ミル等の粉砕機、各種ミキサー類による混合が挙げられる。

[0029] 上述した低次酸化チタン粒子は、黒色顔料等の顔料（着色フィラー）として好適に用いられる。このような顔料（着色フィラー）は、例えば、化粧料、半導体等の電子部品、ペンキやインクなどの塗料をはじめとする着色剤として好適に用いられる。

[0030] 低次酸化チタン粉体が上述したような用途で用いられる場合、低次酸化チタン粉体は、例えば分散媒に分散されて用いられる。すなわち、本発明の他の一実施形態は、上述した低次酸化チタン粉体と、低次酸化チタン粉体を分散させる分散媒とを含有する分散体である。

[0031] 分散媒は、分散体の用途に応じて適宜選択され、例えば、水、アルコール、ケトン、エステル、樹脂等であってよい。樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、不飽和ポリエステル、フッ素樹脂、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリフェニレンスルフィド、全芳香族ポリエステル、ポリスルホン、液晶ポリマー、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、マレイミド変性樹脂、ＡＢＳ（アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン）樹脂、ＡＡＳ（アクリロニトリル・アクリルゴム・スチレン）樹脂、ＡＥＳ（アクリロニトリル・エチレン・プロピレン・ジエンゴム・スチレン）樹脂等であってよい。

[0032] 分散体中の低次酸化チタン粉体の含有量は、分散体の用途に応じて適宜選択され、分散体全量を基準として、例えば、５質量％以上であってよく、９０質量％以下であってよい。分散体中の分散媒の含有量は、分散体の用途に応じて適宜選択され、分散体全量を基準として、例えば、１０質量％以上であってよく、９５質量％以下であってよい。

実施例

[0033] 以下、実施例に基づいて本発明を更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0034] ＜Ti_2O_3粒子の作製＞

TiO_2の粉末（東邦チタニウム社品、ＨＴ０５１４：純度９９．９％）と、TiH_2の粉末（トーホーテック社品、ＴＣＨ４５０：純度９９．８％）とを、TiO_2／TiH_2のモル比が３．０／１となるようにアイリッヒミキサー（日本アイリッヒ株式会社製）で混合し、混合物を得た。この混合物をアルミナ坩堝に移し、電気炉（富士電波工業株式会社、ハイマルチ１００００

）にて、Ａｒ雰囲気下で、１０℃／分で９００℃まで昇温させた状態で１２時間加熱した。加熱後、得られた粉末を乳鉢で５分間粉砕することで、Ti_2O_3の一種のみを含む結晶組成を有する粒子（Ti_2O_3粒子）を得た。

[0035] ＜γ－Ti_3O_5粒子の作製＞

TiO_2の粉末（東邦チタニウム社品、ＨＴ０５１４：純度９９．９％）と、TiH_2の粉末（トーホーテック社品、ＴＣＨ４５０：純度９９．８％）とを、TiO_2／TiH_2のモル比が４．８／１となるようにアイリッヒミキサー（日本アイリッヒ株式会社製）で混合し、混合物を得た。この混合物をアルミナ坩堝に移し、電気炉（富士電波工業株式会社、ハイマルチ１００００）にて、Ａｒ雰囲気下で、１０℃／分で９００℃まで昇温させた状態で１２時間加熱した。加熱後、得られた粉末を乳鉢で５分間粉砕することで、γ－Ti_3O_5の一種のみを含む結晶組成を有する粒子（γ－Ti_3O_5粒子）を得た。

[0036] ＜Ti_4O_7粒子の作製＞

TiO_2の粉末（東邦チタニウム社品、ＨＴ０５１４：純度９９．９％）と、TiH_2の粉末（トーホーテック社品、ＴＣＨ４５０：純度９９．８％）とを、TiO_2／TiH_2のモル比が７．０／１となるようにアイリッヒミキサー（日本アイリッヒ株式会社製）で混合し、混合物を得た。この混合物をアルミナ坩堝に移し、電気炉（富士電波工業株式会社、ハイマルチ１００００）にて、Ａｒ雰囲気下で、１０℃／分で９００℃まで昇温させた状態で１２時間加熱した。加熱後、得られた粉末を乳鉢で５分間粉砕することで、Ti_4O_7の一種のみを含む結晶組成を有する粒子（Ti_4O_7粒子）を得た。

[0037] ＜低次酸化チタン粉体の調製＞

プラスチックの容器に、上記で得られたTi_2O_3粒子、γ－Ti_3O_5粒子及びTi_4O_7粒子を表１に示す割合（質量％）となるように秤量して入れ、低周波共振音響ミキサー　ＬａｂＲＡＭＩＩ（Ｒｅｓｏｄｙｎ　Ａｃｏｕｓｔｉｃ　Ｍｉｘｅｒｓ，Ｉｎｃ製）を用いて、出力６０Ｇの条件で３分間混合して、低次酸化チタン粉体Ｎｏ．１～１３を得た。

[0038] ＜Ｘ線回折測定＞

上記の各低次酸化チタン粉体について、粉末Ｘ線回折測定を行った。具体的には、試料水平型多目的Ｘ線回折装置（リガク社製、ＲＩＮＴ－ＵＬｔｉｍａＩＶ）を用い、下記の測定条件で回折パターンを測定した。得られたＸ線回折パターンを図１，２に示す。

（測定条件）

Ｘ線源：Ｃｕ－Ｋα線（λ＝１．５４１８４Å）

管電圧：４０ｋＶ、管電流：４０ｍＡ

測定時の光学条件：発散スリット＝２／３°

散乱スリット：８ｍｍ

受光スリット＝０．１５ｍｍ

回折ピークの位置＝２θ（回折角）

スキャン速度：４．０°（２θ）／ｍｉｎ、連続スキャン

測定範囲：２θ＝１０°～８０°

[0039] ＜色度の測定＞

上記のTi_2O_3粒子、γ－Ti_3O_5粒子、Ti_4O_7粒子及び各低次酸化チタン粉体について、測色色差計ＺＥ－２０００（日本電色工業株式会社製）を用いて色度（Ｌ*ａ*ｂ*色空間におけるＬ*値、ａ*値及びｂ*値）を測定した。より具体的には、まず、暗視野用の円筒で零点補正をした後、標準白色板（Ｘ＝９１．７１、Ｙ＝９３．５６、Ｚ＝１１０．５２）で標準合わせを行った。次いで、３５φ×１５Ｈの丸セルに約３ｇの粒子を入れて、色度を測定した。結果を表１に示す。

[0040] ＜ＢＥＴ比表面積の測定＞

上記のTi_2O_3粒子、γ－Ti_3O_5粒子、Ti_4O_7粒子及び各低次酸化チタン粉体のＢＥＴ比表面積を、比表面積測定器（Ｍａｃｓｏｒｂ　ＨＭ　ｍｏｄｅｌ－１２０１、Ｍｏｕｎｔｅｃｈ社製）を用いて、窒素ガス吸着で平衡相対圧約０．３により測定し、ｎ＝２の平均値として求めた。脱気は、窒素ガスフロー（大気圧）により２００℃で１０分間行った。結果を表１に示

す。

[0041] [表1]

		割合（質量%）			色度			BET比表面積（m^2/g）
		Ti_2O_3	γ-Ti_3O_5	Ti_4O_7	L*	a*	b*	
Ti_2O_3粒子		100	-	-	11.2	3.5	0.0	4.21
γ-Ti_3O_5粒子		-	100	-	10.8	0.4	-2.1	3.56
Ti_4O_7粒子		-	-	100	13.2	-1.5	-4.3	3.21
低次酸化チタン粉体 No.	1	75	25	-	10.1	2.5	-0.6	2.98
	2	50	50	-	10.0	1.9	-1.0	3.45
	3	25	75	-	9.9	1.5	-1.6	3.34
	4	-	75	25	9.8	-0.1	-2.6	3.21
	5	-	50	50	9.9	-0.4	-2.7	2.78
	6	-	25	75	10.4	-0.6	-3.0	3.12
	7	75	-	25	10.3	2.5	-0.6	2.75
	8	50	-	50	10.4	1.3	-1.4	3.68
	9	25	-	75	10.6	0.4	-2.2	3.12
	10	50	25	25	10.1	1.6	-1.2	3.45
	11	33.3	33.3	33.3	10.2	1.0	-1.6	4.11
	12	25	50	25	10.4	0.8	-1.8	3.18
	13	25	25	50	10.7	0.6	-2.0	2.91

[0042] 表１から分かるとおり、Ｔｉ$_2$Ｏ$_3$、γ－Ｔｉ$_3$Ｏ$_5$又はＴｉ$_4$Ｏ$_7$の結晶組成を有し、かつ互いに異なる結晶組成を有する第一の粒子及び第二の粒子（更には第三の粒子）を組み合わせることにより、色味を好適に調整できる。特に、Ｌ*値について、驚くべきことに、第一の粒子及び第二の粒子を含む粉体のＬ*値は、第一の粒子それ自体のＬ*値及び第二の粒子のそれ自体のＬ*値よりも低くなり得る。具体的には、例えば、Ｔｉ$_2$Ｏ$_3$粒子のＬ*値が１１．２であり、γ－Ｔｉ$_3$Ｏ$_5$粒子のＬ*値が１０．８であるところ、これらの粒子を混合した低次酸化チタン粉体１～３のＬ*値は１０．８～１１．２の間になると予想されたが、驚くべきことに、低次酸化チタン粉体１～３のＬ*値は１０．８よりも低くなった。

[0043] ＜元素分析＞

上記のTi_2O_3粒子、γ－Ti_3O_5粒子、Ti_4O_7粒子及び各低次酸化チタン粉体について、Ａｇｉｌｅｎｔ５１１０ＩＣＰ－ＯＥＳ（アジレントテクノロジー株式会社製）を用いて元素分析を行った。具体的には、試料０．１ｇを白金坩堝に秤取り、ＨＦ及びＨＣｌをそれぞれ１ｍｌ添加し、１５０℃、４時間の条件で加圧酸分解を行った。その後、６ｍｌに定容し、不要残渣が無いことを確認後、ＩＣＰ発光分光分析を行った。結果を表２に示す。なお、表２中、「ＮＤ」は検出下限以下であったこと、括弧書きの数値は定量下限以下であったことを意味する。検出下限及び定量下限は、それぞれ以下のとおりである。

（検出下限）

Ｌｉ、Ｎａ、Ｍｇ、Ｋ及びＣａ：０．５質量ｐｐｍ

Ｐ：５質量ｐｐｍ

上記以外の元素：２質量ｐｐｍ

（定量下限）

Ｌｉ、Ｎａ、Ｍｇ、Ｋ及びＣａ：２質量ｐｐｍ

Ｐ：１０質量ｐｐｍ

上記以外の元素：５質量ｐｐｍ

[0044]

[表2]

		元素分析結果（質量 ppm）																							
		Al	B	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	P	Pb	Sb	Si	V	Zn
Ti_2O_3 粒子		8.2	ND	ND	ND	ND	ND	5.2	ND	5.0	ND	ND	ND	ND	ND	(1.8)	7.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND
γ-Ti_3O_5 粒子		11.3	ND	ND	ND	ND	ND	(3)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	(1.1)	(5)	13.9	ND	ND	ND	ND	ND
Ti_4O_7 粒子		9.5	ND	ND	ND	ND	ND	(3)	ND	ND	ND	ND	(1.1)	ND	ND	10.0	(4)	110.0	ND	ND	ND	ND	ND
低次酸化チタン粉体 No.	1	7.4	ND	ND	ND	ND	ND	(4)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	(1.9)	(4)	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	2	8.6	ND	ND	ND	ND	ND	(3)	ND	ND	ND	ND	2.1	ND	ND	(0.8)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	3	6.6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	3.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	4	6.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	3.6	ND	(6)	ND	ND	ND	ND	ND
	5	12.8	ND	ND	ND	ND	ND	5.7	ND	7.2	ND	ND	ND	ND	ND	(1.0)	8.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	6	7.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2.8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	7	8.7	ND	ND	ND	ND	ND	(3)	ND	ND	ND	ND	(0.5)	ND	ND	(0.7)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	8	5.5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	4.1	ND	ND	2.2	ND	(7)	ND	ND	ND	ND	ND
	9	11.0	ND	ND	ND	ND	ND	(5)	ND	(5)	ND	ND	ND	ND	ND	3.4	7.0	(6)	ND	ND	ND	ND	ND
	10	12.1	ND	ND	ND	ND	ND	5.4	ND	6.4	ND	ND	ND	ND	ND	9.0	7.2	(7)	ND	ND	ND	ND	ND
	11	11.5	ND	ND	ND	ND	ND	5.0	ND	6.0	ND	ND	ND	ND	ND	6.2	7.1	(6)	ND	ND	ND	ND	ND
	12	10.4	ND	ND	ND	ND	ND	13.4	ND	10.1	6.8	ND	ND	ND	ND	12.5	5.9	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	13	18.8	(4)	ND	ND	ND	ND	12.1	ND	15.0	11.8	ND	(0.7)	ND	ND	10.4	6.0	(6)	ND	ND	ND	ND	ND

請求の範囲

[請求項1] 第一の結晶組成を有する第一の粒子と、

前記第一の結晶組成と異なる第二の結晶組成を有する第二の粒子と、を含有する粉体であって、

前記第一の結晶組成及び前記第二の結晶組成のそれぞれが、Ti_2O_3、$\gamma-Ti_3O_5$及びTi_4O_7からなる群より選ばれる少なくとも一種を含む、粉体。

[請求項2] 前記第一の結晶組成がTi_2O_3を含み、前記第二の結晶組成が$\gamma-Ti_3O_5$を含む、請求項１に記載の粉体。

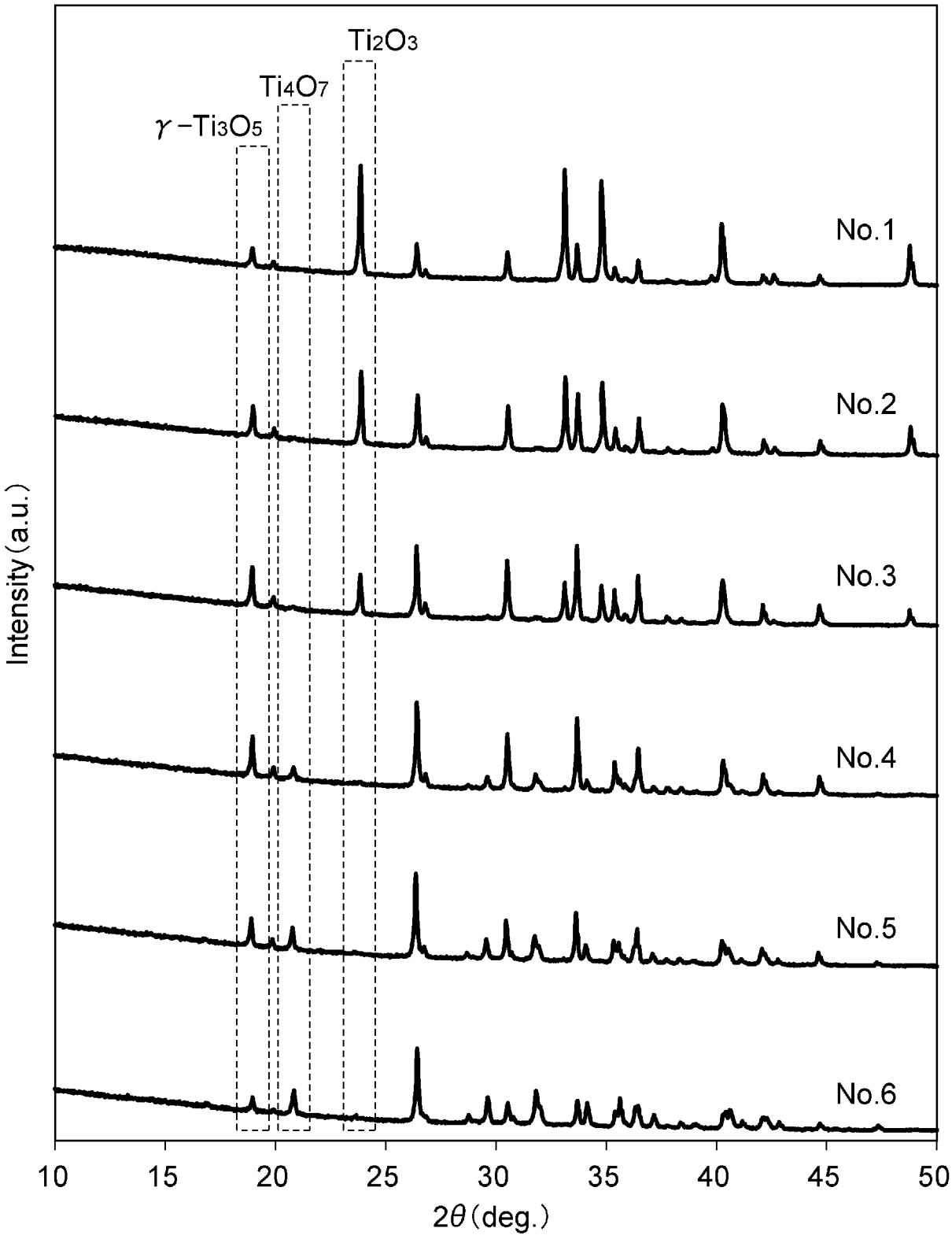
[請求項3] 前記第一の結晶組成がTi_2O_3を含み、前記第二の結晶組成がTi_4O_7を含む、請求項１に記載の粉体。

[請求項4] 前記第一の結晶組成が$\gamma-Ti_3O_5$を含み、前記第二の結晶組成がTi_4O_7を含む、請求項１に記載の粉体。

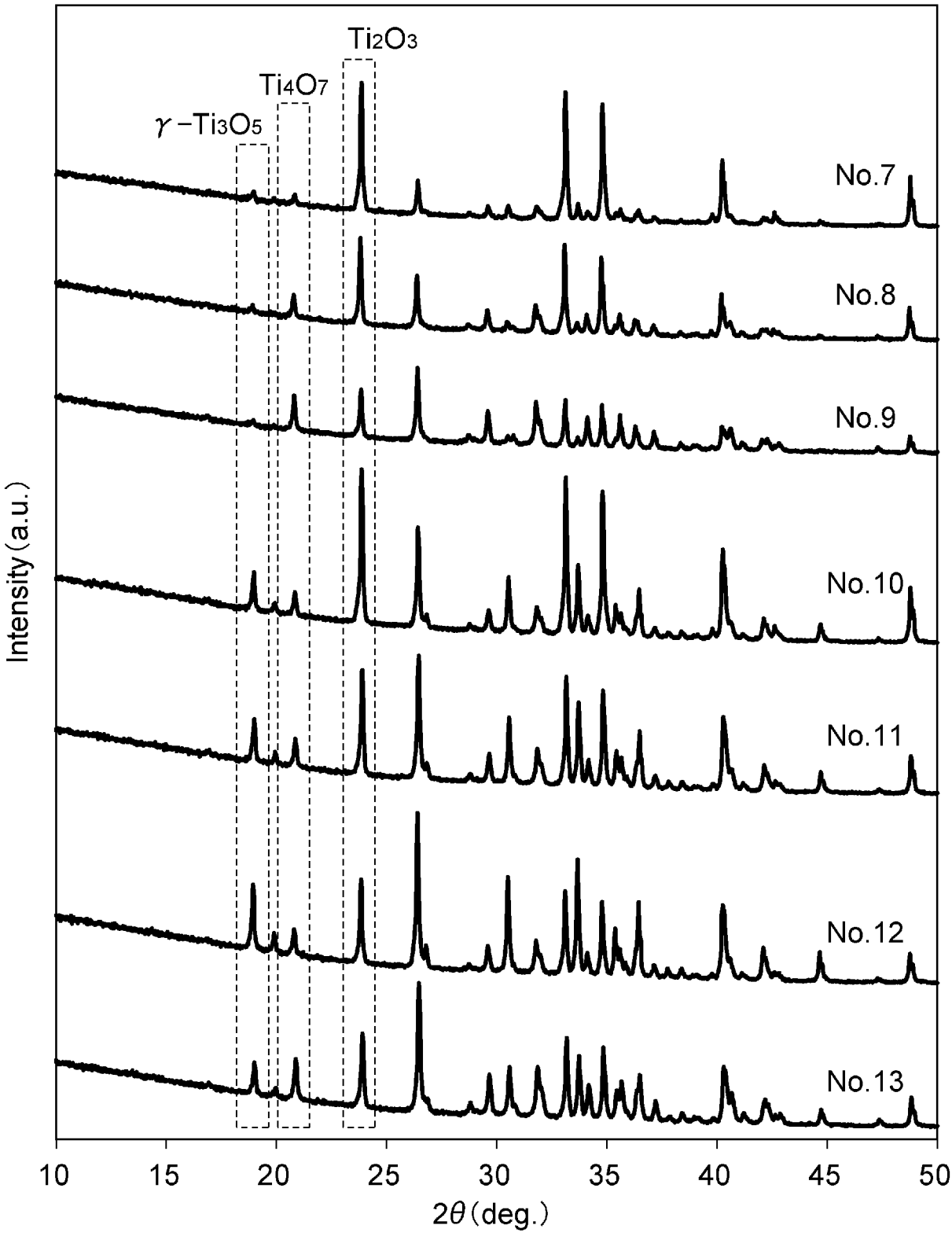
[請求項5] 前記第一の結晶組成及び前記第二の結晶組成と異なり、かつ、Ti_2O_3、$\gamma-Ti_3O_5$及びTi_4O_7からなる群より選ばれる少なくとも一種を含む第三の結晶組成を有する第三の粒子を更に含有する、請求項１～４のいずれか一項に記載の粉体。

[請求項6] 請求項１～４のいずれか一項の記載の粉体と、分散媒と、を含有する分散体。

[図1]


Ti2O3
Ti4O7
γ-Ti3O5
No.1
No.2
No.3
No.4
No.5
No.6
Intensity(a.u.)
10
15
20
25
30
35
40
45
50
2θ(deg.)

[図2]


Ti2O3
Ti4O7
γ-Ti3O5
No.7
No.8
No.9
No.10
No.11
No.12
No.13
Intensity(a.u.)
10
15
20
25
30
35
40
45
50
2θ(deg.)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/024574

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G 23/04(2006.01)i
FI: C01G23/04

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)

C01G23/04;A61K8/00-8/99;A61Q1/00-90/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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

JSTPlus/JSTChina /JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	鈴木福二, 福島正二, 新しい黒色顔料の開発と化粧品への応用, 粉末および粉末冶金, 第28巻 第7号, 1981, 239-244 columns "I Introduction", "II Experiment", "III Results and discussion", fig. 2, 5, table 3, (Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy. vol. 28, no. 7.), non-official translation (SUZUKI, Fukuji. FUKUSHIMA, Shoji. Development of new black pigments and its application to cosmetics.)	1–6
Y		1–6
X	JP 2021-95301 A (DENKA CO LTD) 24 June 2021 (2021-06-24) claims, paragraphs [0012], [0033]	1, 3, 6
Y		2, 4-5
Y	JP 5-279040 A (YAMAHATSU SANGYO KK) 26 October 1993 (1993-10-26) claims, paragraphs [0007], [0010], example 1	1–6
Y	JP 2019-12799 A (UNIV TOKYO) 24 January 2019 (2019-01-24) paragraph [0040]	1–6

☐ 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 application or patent 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
25 July 2022	**09 August 2022**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/024574

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2021-95301 A	24 June 2021	(Family: none)	
JP 5-279040 A	26 October 1993	(Family: none)	
JP 2019-12799 A	24 January 2019	US 2021/0151895 A1 paragraph [0048] WO 2019/004104 A1 paragraph [0038] CN 110771276 A paragraph [0053]	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/024574

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C01G 23/04(2006.01)i
FI: C01G23/04

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））

C01G23/04;A61K8/00-8/99;A61Q1/00-90/00

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２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）

JSTPlus/JSTChina /JST7580 (JDreamIII)

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	関連する請求項の番号
X	鈴木福二，福島正二，新しい黒色顔料の開発と化粧品への応用，粉末および粉末冶金，第28巻第7号，1981，239-244 Iはじめに欄，II実験欄，III結果と考察欄，Fig.2，5，Table3	1-6
Y		1-6
X	JP 2021-95301 A (デンカ株式会社) 24.06.2021 (2021-06-24) 特許請求の範囲,段落0012,0033	1,3,6
Y		2,4-5
Y	JP 5-279040 A (山発産業株式会社) 26.10.1993 (1993-10-26) 特許請求の範囲.段落0007,0010,実施例1	1-6
Y	JP 2019-12799 A (国立大学法人 東京大学) 24.01.2019 (2019-01-24) 段落0040	1-6

☐ 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抵触するものではなく、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
25.07.2022	09.08.2022

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）

手島　理 4G 2560

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2022/024574

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2021-95301 A	24.06.2021	（ファミリーなし）	
JP 5-279040 A	26.10.1993	（ファミリーなし）	
JP 2019-12799 A	24.01.2019	US 2021/0151895 A1 段落0048 WO 2019/004104 A1 段落0038 CN 110771276 A 段落0053	