

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-514657

(P2010-514657A)

(43) 公表日 平成22年5月6日(2010.5.6)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO 1 G 23/08 (2006.01)</b>	CO 1 G 23/08	4 G 0 4 7
<b>CO 1 G 23/053 (2006.01)</b>	CO 1 G 23/053	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2009-544066 (P2009-544066)	(71) 出願人	390023674 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・ アンド・カンパニー E. I. DU PONT DE NEMO URS AND COMPANY アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ ントン、マーケット・ストリート 100 7
(86) (22) 出願日	平成19年12月26日 (2007.12.26)	(74) 代理人	100127926 弁理士 結田 純次
(85) 翻訳文提出日	平成21年8月21日 (2009.8.21)	(74) 代理人	100140132 弁理士 竹林 則幸
(86) 国際出願番号	PCT/US2007/026328	(74) 代理人	100091731 弁理士 高木 千嘉
(87) 国際公開番号	W02008/085475		
(87) 国際公開日	平成20年7月17日 (2008.7.17)		
(31) 優先権主張番号	60/882,338		
(32) 優先日	平成18年12月28日 (2006.12.28)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二酸化チタンのフラックスか焼製造方法

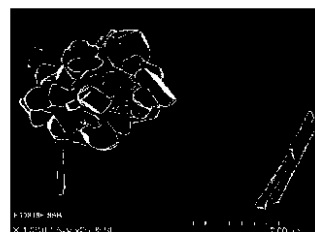
## (57) 【要約】

フラックスを伴うか焼を用いて水酸化チタンからルチル二酸化チタンを生産するための方法が提供されている。塩化ナトリウムフラックスの存在下におけるか焼が、ルチル型の二酸化チタンを生産するのに用いられるか焼温度を低下させ、粒子サイズの制御を改善することが発見された。

(a)



(b)



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

a) 塩化ナトリウムを、水酸化チタニルおよび任意選択的に 1 つ以上の形態制御添加物と混合して、混合物を形成するステップ；

b) 混合物を 800 ~ 1200 の目標温度に加熱して二酸化チタンと塩化ナトリウムの混合物を形成するステップ；および

c) 任意選択的に、二酸化チタンから塩化ナトリウムを分離するステップ、を含む二酸化チタン製造方法。

## 【請求項 2】

加熱が約 0.5 時間 ~ 約 48 時間の期間にわたって行われる、請求項 1 に記載の方法。

10

## 【請求項 3】

混合物が最長 72 時間目標温度に保持される、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 4】

塩化ナトリウムの量が、水酸化チタニルから回収できる二酸化チタンの量に基づき 1 質量% ~ 50 質量%である、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 5】

塩化ナトリウムの量が、水酸化チタニルから回収できる二酸化チタンの量に基づいて 1 質量% ~ 30 質量%である、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 6】

塩化ナトリウムの量が、水酸化チタニルから回収できる二酸化チタンの量に基づいて 1 質量% ~ 10 質量%である、請求項 1 に記載の方法。

20

## 【請求項 7】

塩化ナトリウムが固体の形態にある、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 8】

塩化ナトリウムが溶液の状態にある、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 9】

混合ステップには、数分から最長数日間の攪拌、振とうまたはタンブリングステップが含まれる、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 10】

形態制御添加物が、ホスフェート、カリウム、ナトリウムおよびアルミニウムからなる群から選択されたイオンを含有する、請求項 1 に記載の方法。

30

## 【請求項 11】

水酸化チタニルが硫酸チタニル溶液から製造される、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 12】

水酸化チタニルがオキシ塩化チタン溶液から製造される、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 13】

水酸化チタニルがシュウ酸チタニルアンモニウム溶液から製造される、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 14】

加熱が回転か焼炉内で行なわれる、請求項 1 に記載の方法。

40

## 【請求項 15】

加熱がスタティックか焼炉内で行なわれる、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 16】

塩化ナトリウムが、水洗浄により二酸化チタンから分離される、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 17】

塩化ナトリウムが、減圧蒸留により二酸化チタンから分離される、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 18】

二酸化チタンがルチル型を含む、請求項 1 に記載の方法。

50

## 【請求項 19】

ルチル二酸化チタンが 50 ~ 1000 nm の粒子径を有する、請求項 18 に記載の方法。

## 【請求項 20】

ルチル二酸化チタンが 50 ~ 500 nm の粒子径を有する、請求項 18 に記載の方法。

## 【請求項 21】

混合物が 800 ~ 1000 の温度に加熱される、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 22】

記混合物が 800 ~ 900 の温度に加熱される、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 23】

目標温度に 0.5 ~ 48 時間の期間内で到達する、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 24】

目標温度に 1 ~ 24 時間の期間内で到達する、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 25】

混合物が最長 72 時間、目標温度に保たれる、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 26】

混合物が最長 48 時間、目標温度に保たれる、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 27】

混合物が最長 24 時間、目標温度に保たれる、請求項 1 に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、フラックスを伴うか焼を用いて水酸化チタニルからルチル二酸化チタンを生産するための方法に関する。二酸化チタン、特にルチル相は、塗料およびプラスチック中の白色顔料として使用される。

## 【背景技術】

## 【0002】

水酸化チタニルは、塩化物および硫酸塩という 2 つの主要な方法によって生産することができる。塩化ナトリウムフラックスの存在下におけるか焼は、ルチル型の二酸化チタンを生産するために用いられるか焼温度を低下させる。特許文献 1 が、400 ~ 1200

## 【0003】

本明細書で開示されているのは、二酸化チタンを生産するために塩化ナトリウムフラックスを使用するか焼方法である。この方法の特定のパラメータは、ルチル相の二酸化チタンを生産する。この方法は、顔料サイズのルチルを生産することができる。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0004】

【特許文献 1】Robert (米国特許第 5494652 号明細書)

## 【発明の概要】

## 【課題を解決するための手段】

## 【0005】

本発明の 1 つの態様は、

- a) 混合物を形成するために、塩化ナトリウムを水酸化チタニルと、および任意選択的に 1 種類以上の形態制御添加剤と混合するステップと；
- b) 800 ~ 1200 の目標温度まで前記混合物を加熱して二酸化チタンと塩化ナトリウムの混合物を形成するステップと；
- c) 任意選択的に、二酸化チタンから塩化ナトリウムを分離するステップと、を含む二酸化チタン生産方法である。

## 【0006】

一部の実施形態においては、加熱は約 0.5 時間～約 4.8 時間の時間にわたり実施される。

【0007】

一部の実施形態においては、混合物は最長 72 時間、目標温度に保持される。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図 1 a】約 50～300 nm のサイズ範囲をもつ不規則な形状の粒子の走査型電子顕微鏡写真である。

【図 1 b】約 200～800 nm のサイズ範囲をもつ規則的な形状の粒子の走査型電子顕微鏡写真であり、NaCl がサイズおよび形状制御作用物質としていかに役立ち得るかを示している。

【図 2 a】主として 20～100 nm の不規則な形状の粒子の媒体粉碎生成物を示す走査型電子顕微鏡写真である。

【図 2 b】約 100～500 nm の範囲内の規則的な形状の一次粒子の媒体粉碎生成物を示す走査型電子顕微鏡写真である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

塩化ナトリウムを用いたフラックスか焼結晶化には、商業用二酸化チタン生産において典型的に利用される塩化ナトリウムの添加の無いか焼温度（約 1000）に比べて相対的に低い温度条件（800 という低い温度）下における非晶質水酸化チタニルからルチル型の二酸化チタンへの転化が関与する。水酸化チタニル出発材料は、商業的に公知の硫酸塩または塩化物方法によって、またはその他の方法によって生産可能である。フラックスか焼結晶化方法における反応温度は、800 という低い温度から 1200 までの範囲内にある。反応時間は、数十秒から 3 日までの範囲内にある。ルチル構造型の二酸化チタンの生産を制御するために、特異的構造指向フラックス、塩化ナトリウムを使用することができる。反応混合物における、温度における時間（time at temperature）の制御などの方法条件範囲の変動を用いて、結果として得られる二酸化チタンの粒子サイズおよび形態を選択的に制御することができる。

【0010】

顔料サイズの二酸化チタンルチル相は 800 で形成可能である。

【0011】

ルチル二酸化チタンを生産するための本発明の方法においては、水酸化チタニルが塩化ナトリウムと混合される。水酸化チタニルは、公知の商業的二酸化チタン生産方法すなわち塩化物方法または硫酸塩方法のいずれかにより生産可能である。さらに、水酸化チタニルは、シュウ酸または、シュウ酸水素アンモニウムによるイルメナイトの消化に由来するチタン富有溶液の抽出などのその他の公知の方法によって生産可能である。

【0012】

塩化ナトリウムと水酸化チタンを混合した後、結果として得られた混合物は 800～1200 の目標温度まで加熱されて二酸化チタンを形成する。好ましい実施形態においては、加熱は、約 0.5 時間から約 4.8 時間の時間にわたり実施される。一部の実施形態では、混合物は最長 72 時間目標温度に保たれる。この方法により、二酸化チタンと出発塩化ナトリウムの一部分を含む生成物が生産される。所望の場合、この生成物中の塩化ナトリウムの量は、洗浄によって、または約 1000 での減圧蒸留などのその他の分離技術によって削減可能である。

【0013】

加熱前の混合物中の塩化ナトリウムの濃度は、結果として得られる一次粒子サイズそしてこの方法から得られた二酸化チタンの集塊および凝集度すなわち二次粒子サイズを制御する上での 1 つの因子である。本明細書中で開示されている方法は、顔料サイズの二酸化チタンを生産することができる。通常、顔料サイズの二酸化チタンからナノサイズの二酸化チタンを分割するために、100 ナノメートルという平均粒径が用いられる。100 ナ

10

20

30

40

50

ノメートルは、既存の商業的方法により供給される顔料二酸化チタンのサイズ範囲の下限にある。さらに小さい粒径はナノサイズの二酸化チタンと呼ばれる。顔料サイズの粒子は、大きな市場を有し、かくして所望の粒子サイズであることが多い。温度における時間は、結果として得られる二酸化チタンの粒子サイズを決定する上で重要な因子であり、温度における時間の増加は粒子サイズの増大を導く。二酸化チタンは、付加的な方法ステップにおいて添加され得るアルミニウムなどのコーティングを伴って顔料市場に供給されることが多い。

#### 【実施例】

#### 【0014】

#### 実施例 1

この実施例は、ルチルの形態を制御するための NaCl の使用を例示している。

#### 【0015】

96.0 g のシュウ酸チタニルアンモニウム (ATO)、Aldrich 99.998 を 400 mL の脱イオン水中に溶解させ、結果として得られた混合物をろ過して未溶解の固体を除去した。ろ過した溶液を、水冷型凝縮器が備わったジャケット付き Pyrex 丸底フラスコに移し、テフロンコーティングされた攪拌棒を用いて攪拌しながら 90 まで加熱した。濃  $\text{NH}_4\text{OH}$  1 体積部分と脱イオン水 1 体積部分からなる溶液を、pH 7.5 に達するまで滴下により ATO 溶液に添加した。15 分間 90 で白色スラリーを攪拌し、その後それをジャケット付きフィルターに移し、90 でろ過した。ろ過ケーキを水で数回洗浄し、ろ液が約 500 マイクロジーメンスの伝導率を有するまで、90 まで加熱した。洗浄したケーキのわずかな部分を室温で空気乾燥した。X 線粉末回折は、乾燥した試料がナノ結晶アナターゼであることを示した。

#### 【0016】

乾燥した試料の別の 1 部分を 3 時間の時間にわたり室温から 800 まで空気中で加熱し、1 時間 800 に保った。XPD は、焼成生成物が 99% のルチルと 1% のアナターゼで構成されていることを示した。この試料の走査型電子顕微鏡写真 (図 1 (a)) は、約 50 ~ 300 nm のサイズ範囲をもつ不規則な形状の粒子を示している。

#### 【0017】

乾燥した試料の別の 1 部分を乳鉢中での破碎により NaCl と混合した。NaCl の量は、乾燥  $\text{TiO}_2$  の質量に基づいて 5 質量%であった。混合物を 3 時間の時間にわたり室温から 800 まで空気中で加熱し、1 時間 800 に保った。XPD は、焼成生成物が、微量の  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  を伴って主としてルチルで構成されていることを示した。アナターゼは全く発見されなかった。この試料の走査型電子顕微鏡写真 (図 1 (b)) は、約 200 ~ 800 nm のサイズ範囲をもつ規則的な形状の粒子を示し、NaCl がサイズおよび形状制御作用物質としていかに役立つかを例示している。

#### 【0018】

乾燥した試料の別の 1 部分を乳鉢中での破碎により NaCl と混合した。NaCl の量は、乾燥  $\text{TiO}_2$  の質量に基づいて 5 質量%であった。混合物を 3 時間の時間にわたり室温から 850 まで空気中で加熱し、1 時間 850 に保った。XPD は、焼成生成物が、微量の  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  を伴って主としてルチルで構成されていることを示した。アナターゼは全く発見されなかった。

#### 【0019】

#### 実施例 2

この実施例は、ルチルプロモータとしての NaCl の使用について例示している。

#### 【0020】

シュウ酸塩方法滲出液に由来し、乾燥ベースで約 0.5 g の  $\text{TiO}_2$  を含有する水酸化チタニルの 2.5 g 試料を、下表 1 に記述されている通り、NaCl ( $\text{TiO}_2$  に基づき 5 質量%および 33 質量%) および  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{TiO}_2$  に基づき 1 質量%の  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) と共に 1 時間にわたり室温から 90 までアルミナるつぼ中で加熱し、4 時間 90 に保ち、その時点で温度を 3 時間にわたり 850 まで上昇させ、1 時間 850

10

20

30

40

50

に保った。X線粉末回折分析の結果が表中に示されており、NaClがルチルの形成を大幅に支援し、一方NaClの不在下ではアナターゼが卓越した生成物であることを表わしている。これらの結果は同様に、塩化アルミニウムの付加が塩化ナトリウムの影響を弱め、アナターゼを安定化することも示している。

【0021】

【表1】

表1

成分 (g)	A	B	C	D	E
Ti-ppt	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
NaCl	-	0.025	0.167	0.025	0.167
AlCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	-	-	-	0.024	0.024
H <sub>2</sub> O	1	1	1	1	1
生成物	アナターゼ	アナターゼ+微量 Na <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>13</sub>	ルチル約98% アナターゼ約2% Na <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>13</sub> 微量	アナターゼ	アナターゼ

成分 (g)	A	B	C	D	E
Ti-ppt	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
NaCl	-	0.025	0.167	0.025	0.167
AlCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	-	-	-	0.024	0.024
H <sub>2</sub> O	1	1	1	1	1
生成物	アナターゼ	アナターゼ+微量 Na <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>13</sub>	ルチル約98% アナターゼ約2% Na <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>13</sub> 微量	アナターゼ	アナターゼ

10

20

【0022】

実施例2Cの反応を、90℃で4時間の当初の加熱無しで反復し、反応混合物を、3時間にわたり室温から850℃まで加熱し、1時間850℃で保った。XPDから、生成物は、微量のアナターゼとNa<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>を伴って大部分ルチルとして同定された。

30

【0023】

実施例3

この実施例は、ルチルプロモータとしてのNaClの使用を例示する。

【0024】

シュウ酸塩方法浸出液に由来する水酸化チタニルの一部分を室温で空气中で乾燥させ、実施例3Aおよび3B(表2)のために使用した。乾燥ベースで約0.5gのTiO<sub>2</sub>を含有する0.6mgの試料を、NaCl(TiO<sub>2</sub>に基づいて5質量%および33質量%のNaCl)と合わせて破碎し、アルミナるつぼ中で3時間にわたり室温から850℃まで加熱し、1時間850℃に保った。X線粉末回折分析の結果が表2に示されており、NaClがルチルの形成を大幅に支援することを表わしている。

40

【0025】

【表 2】

表 2

成分 (g)	3A	3B
Ti-ppt (g)	0.6	0.6
NaCl (g)	0.025	0.167
生成物	ルチル:アナターゼ約 1:1 微量の $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	微量の $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ を伴うが 基本的に全てルチル

10

## 【0026】

## 実施例 4

この実施例は、硫酸塩方法で使用された粒子サイズ制御添加物が同様に存在する場合に  $\text{NaCl}$  がルチルプロモータであることを示している。

## 【0027】

シュウ酸塩方法浸出液に由来する水酸化チタニルの一部分を室温で空气中で乾燥させ、実施例 4 A および 4 B のために使用した。乾燥ベースで約 0.5 g の  $\text{TiO}_2$  を含有する 0.6 mg の試料を、0.0005 g の  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、0.0025 g の  $\text{K}_2\text{SO}_4$ 、0.0024 g の  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、および 0.025 g のルチル種と合わせて破碎した。0.025 g の  $\text{NaCl}$  (5 質量%) を試料 B に添加し、両方の試料をアルミナるつぼ中で 3 時間にわたり室温から 800 °C まで加熱し、1 時間 800 °C に保った。X 線粉末回折分析の結果が表 3 に示されており、 $\text{NaCl}$  がルチルの形成を大幅に支援することを表わしている。

20

## 【0028】

## 【表 3】

表 3

	実施例 4 A	実施例 4 B
生成物:	極少量のルチルを伴うが 大部分がアナターゼ	ルチル約 60%、 アナターゼ 40%

30

## 【0029】

## 実施例 5

この実施例はルチルの形態を制御するための  $\text{NaCl}$  の使用を例示している。

## 【0030】

300 mL の脱イオン水中に 36.8 g のシュウ酸チタニルアンモニウム (ATO)、Aldrich 99.998 を溶解させ、結果として得られた混合物をろ過して未溶解の固体を除去した。ろ過した溶液を、Pyrex ビーカーに移し、テフロンコーティングされた攪拌棒で攪拌した。pH 9 に達するまで、ATO 溶液に濃  $\text{NH}_4\text{OH}$  を滴下により添加した。白色スラリーを直ちにろ過し、ろ過ケーキを室温で 400 mL の脱イオン水で洗浄した。Ti 含有ケーキをビーカーに移し、450 mL の濃  $\text{NH}_4\text{OH}$  を添加し、混合物を攪拌し 30 分間沸とうさせた。沈殿物を急速にろ過した。Ti ケーキを再びビーカーに移し、濃  $\text{NH}_4\text{OH}$  で再度スラリー化し、その後、30 分間沸とうさせた。フィルター上の固体を収集した後、ケーキをビーカーに移し、約 450 mL の脱イオン水でスラリー化し、室温で一日攪拌し、その後 1 時間沸とうさせた。固体を収集した後、洗浄したケーキを赤外線 (IR) の熱 (約 40 °C) の下で空気乾燥させた。試料全体を 3 時間にわたり 8

40

50

00 まで加熱し、3時間800 に保った。焼成生成物のX線粉末回折パターンは、それが微量のアナターゼを伴って大部分がルチルであることを示した。走査型電子顕微鏡画像化によって、媒体粉碎生成物は、図2(a)に示されている通り大部分が20~100 nmの不規則な形状の粒子で構成されていることが示された。

#### 【0031】

上述の通りにTi沈殿物ケーキを作製したが、洗浄済みケーキをIR熱の下で乾燥させる前に、10mLのH<sub>2</sub>O中に溶解させた3.32gのNaClをTiO<sub>2</sub>ケーキ中に混合させた。試料全体を3時間にわたって800 まで加熱し、1時間800 に保持した。焼成生成物のX線粉末回折パターンは、それがルチル95%、アナターゼ5%であることを示した。走査型電子顕微鏡画像化は、媒体粉碎された生成物が、図2(b)に示されているように、約100~500 nmの範囲内の規則的な形状の一次粒子と一部の小さい(100 nm未満)不規則な形状の粒子で構成されていることを示した。

10

#### 【0032】

##### 実施例6

この実施例は、硫酸塩方法において使用される粒子サイズ制御添加物が同様に存在する場合、そして混合物が回転か焼炉内で加熱される場合、NaClがルチルプロモータであることを示している。

#### 【0033】

シュウ酸塩方法の浸出液に由来し乾燥ベースで約49gのTiO<sub>2</sub>を含有する水酸化チタニル315gを、H<sub>2</sub>O中の0.19質量%のKH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、0.38質量%のK<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>および0.09質量%Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>から成る溶液49g、H<sub>2</sub>O中の2.4質量%のAlCl<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>Oからなる溶液98g、H<sub>2</sub>O中の4.8質量%のNaClからなる溶液49gそしてHCl水溶液中の2.9質量%のルチル種懸濁液69gと混合させる。IR熱(約40 )の下で混合物を空気乾燥させ、乳鉢中で粉末化した。55gの乾燥混合物を3時間にわたり、石英ガラス回転か焼炉内で1050 まで加熱し、8時間1050 に保った。生成物のXPDパターンは、それが全てルチルであることを示した。

20

#### 【0034】

上述の通りに調製した2.5gの乾燥混合物を12時間1050 までアルミナるつぼ内で焼成し、その時点で炉に対する電力を除去し、試料を自然に室温まで冷却させた。生成物のXPDパターンは、それが微量のNa<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>を伴うルチルであることを示した。

30

#### 【0035】

上述の通りに調製した2.5gの乾燥混合物を12時間1150 までアルミナるつぼ内で焼成し、その時点で炉に対する電力を除去し、試料を自然に室温まで冷却させた。生成物のXPDパターンは、それが全てルチルであることを示した。

#### 【0036】

##### 実施例7

シュウ酸塩方法浸出液に由来する水酸化チタニルを室温で水洗浄して、pHが約7~8となるまで攪拌・遠心分離サイクルを介してNH<sub>4</sub>OHを除去した。実験に用いたスラリーは、表4に示されている通り、13.18質量%のTiO<sub>2</sub>を含有していた。リン酸塩、カリウムおよびナトリウム添加物を、表4に表示されている通り水酸化チタニルと混合した。塩化ナトリウムフラックスを一部の混合物に添加した。塩化ナトリウムが存在した場合、より低い目標温度でより大量のルチルが観察され、NaClが優れたルチルプロモータであることを示した。SEM画像は、NaClが800 で粒子形態制御作用物質であることを示した。

40

#### 【0037】



【表 4】

表 4

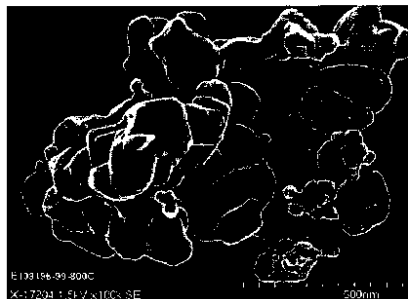
洗浄した シュウ酸塩 方法浸出液 Ti-ppt (TiO <sub>2</sub> 13.2 重量%)の グラム数	0.48 重量%の H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 溶液の グラム数	0.43 重量%の KCl 溶液の グラム数	0.07 重量%の NaCl 溶液の グラム数	3.0 重量%の NaCl 溶液の グラム数	標的溫度 までの 上昇時間 (hr)	標的溫度 ℃	標的溫度 での 保持時間 (hr)	ルチル %	アナターゼ %
15.2	1	3	1	2	5	1050	4	100	0
15.2	3	1	3	0	5	1050	4	99	0
15.2	1	3	3	2	5	850	0	60	40
15.2	3	1	1	0	5	850	0	0	100
15.2	3	1	3	2	5	1050	0	100	0
15.2	1	3	1	0	5	1050	0	96	4
15.2	1	1	1	2	15	1050	0	100	0
15.2	3	3	3	0	15	1050	0	100	0
15.2	3	1	1	2	5	850	4	99	1
15.2	1	3	3	0	5	850	4	4	96
15.2	1	1	3	0	15	850	0	0.5	99.5
15.2	3	3	1	2	15	850	0	100	0
15.2	3	3	3	2	15	1050	4	100	0
15.2	1	1	1	0	15	1050	4	100	0
15.2	1	1	3	2	15	850	4	100	0
15.2	3	3	1	0	15	850	4	3	97
15.2	1	0	3	0	15	800	0	0	100
15.2	1	1	3	3.33	15	800	0	12	88
15.2	1	0	3	3.33	15	850	0	100	0
15.2	1	0	3	0	15	800	0	0	100
15.2	1	1	3	3.33	16	800	4	100	0

10

20

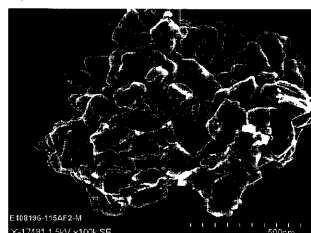
【図 1 ( a )】

Figure 1(a)



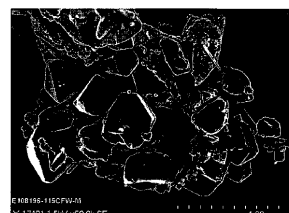
【図 2 ( a )】

Figure 2(a)



【図 2 ( b )】

Figure 2(b)



【図 1 ( b )】

Figure 1(b)



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2007/026328

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C01G23/047 C01G23/08

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)

C01G

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

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

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1 204 601 A (DU PONT [US]) 9 September 1970 (1970-09-09) page 1, line 57 - page 2, line 16 page 3, line 11 - line 51 page 3, line 95 - line 100 page 4, line 20 - line 35 page 4, line 59 - line 108 page 5, line 42 - line 55; examples 3,5; table 1	1-27
X	US 3 728 443 A (BERISFORD R ET AL) 17 April 1973 (1973-04-17)  column 2, line 17 - column 3, line 39  -/-	1-3,7, 9-11,15, 16,18-27

☒ 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.

\*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 May 2008

Date of mailing of the international search report

15/05/2008

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 940-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schmitt, Ruth

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2007/026328

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 341 703 A (ISHIHARA MINING & CHEMICAL CO [JP]) 15 November 1989 (1989-11-15)  column 3, line 20 - column 4, line 28; example 1 column 5, line 7 - line 25	1-3, 7, 9, 10, 15, 16, 21, 22, 25-27
X	US 5 494 652 A (ROBERT JEAN C [FR]) 27 February 1996 (1996-02-27) cited in the application column 2, line 5 - column 3, line 7	1, 4, 16, 21, 22

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2007/026328

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1204601	A	09-09-1970	DE 1767021 A1	19-08-1971
			FI 47458 B	31-08-1973
			FR 1561551 A	28-03-1969
US 3728443	A	17-04-1973	NONE	
EP 0341703	A	15-11-1989	CA 1340573 C	01-06-1999
			DE 68908464 D1	23-09-1993
			DE 68908464 T2	05-01-1994
			JP 1286924 A	17-11-1989
			JP 1899158 C	23-01-1995
			JP 6024977 B	06-04-1994
US 5494652	A	27-02-1996	DE 69215883 D1	23-01-1997
			DE 69215883 T2	26-06-1997
			WO 9306040 A1	01-04-1993
			EP 0605500 A1	13-07-1994
			FR 2681850 A1	02-04-1993

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(特許庁注：以下のものは登録商標)

- 1 . P Y R E X
- 2 . テフロン

(72)発明者 カーマイン・トラルディ

アメリカ合衆国デラウェア州 1 9 8 1 0 . ウィルミントン . ウェストデイルロード 2 4

Fターム(参考) 4G047 CA02 CB04 CB05 CC01 CD04 CD07