

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6329526号
(P6329526)

(45) 発行日 平成30年5月23日 (2018. 5. 23)

(24) 登録日 平成30年4月27日 (2018. 4. 27)

(51) Int. Cl.

C O 1 G 23/00

(2006.01)

F I

C O 1 G 23/00

B

請求項の数 2 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2015-506740 (P2015-506740)
 (86) (22) 出願日 平成26年3月14日 (2014. 3. 14)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2014/056861
 (87) 国際公開番号 W02014/148374
 (87) 国際公開日 平成26年9月25日 (2014. 9. 25)
 審査請求日 平成29年2月28日 (2017. 2. 28)
 (31) 優先権主張番号 特願2013-54886 (P2013-54886)
 (32) 優先日 平成25年3月18日 (2013. 3. 18)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 390007227
 東邦チタニウム株式会社
 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目3番5号
 (74) 代理人 110002538
 特許業務法人あしたば国際特許事務所
 (74) 代理人 100098682
 弁理士 赤塚 賢次
 (74) 代理人 100131255
 弁理士 阪田 泰之
 (74) 代理人 100125324
 弁理士 渋谷 健
 (72) 発明者 堀 直通
 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3-3-5 東邦
 チタニウム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 チタン酸カリウムの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

チタン原子換算したチタン化合物のモル数 / カリウム原子換算したカリウム化合物のモル数で表わされるモル比が 2 . 7 ~ 3 . 3 となるようにチタン化合物およびカリウム化合物を含む原料混合物を、

1 0 0 0 を超え 1 3 0 0 以下の最高焼成温度まで昇温する際に、1 0 0 0 から最高焼成温度まで昇温速度が 1 5 / 分以下になるように昇温して加熱、焼成した後、

最高焼成温度から 5 0 0 まで 1 0 0 / 分以上の降温速度になるように冷却し、得られた冷却物を粉碎処理すること

を特徴とするチタン酸カリウムの製造方法。

10

【請求項 2】

前記粉碎処理を振動ロッドミルにより行う請求項 1 に記載のチタン酸カリウムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、チタン酸カリウムの製造方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

チタン酸カリウムは、自動車、鉄道車両、航空機および産業機械類等における制動装置

20

を構成する、ブレーキライニング、ディスクパッド、クラッチフェージング等の摩擦摺動部材用の摩擦材として有用な材料である。特に、一般式 $K_2O \cdot nTiO_2$ (n は 1 ~ 12 の整数) で示されるチタン酸カリウムのうち、 n が 6 である 6 チタン酸カリウムは、トンネル構造の結晶構造を有し、上記 6 チタン酸カリウムの繊維状物 (繊維状粒子) を含有する摩擦材は特に耐熱性等に優れることが知られている。

【0003】

しかしながら、繊維状のチタン酸カリウムは、嵩高いために成形性に劣るばかりか、流動性が低いために摩擦材中に均一に分散させることが困難であり、取り扱い難かった。

【0004】

そこで、繊維状のチタン酸カリウムに代えて粒子状のチタン酸カリウムを得る方法として、50 以上に加温した、シュウ酸等の二塩基性または三塩基性のカルボン酸の水溶液に四塩化チタン水溶液を注加し、生成する水和酸化チタン ~ 有機酸の反応縮合物をろ過、水洗し、次いで、この水懸濁液に水酸化カリウムを添加し、pH 8 以上、50 以上の温度で反応させた後、ろ過、水洗、乾燥する方法が提案されている (特許文献 1 (特開平 4 - 280815 号公報) 参照)。

【0005】

しかしながら、通常摩擦材に使用されるチタン酸カリウム粉末の比表面積は、 $5 \sim 10 \text{ m}^2 / \text{g}$ が好ましいとされているところ、特許文献 1 に記載されているチタン酸カリウム粉末は、比表面積が $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上と大きいため、摩擦性能を十分に向上させることができなかった。

【0006】

このため、繊維状のチタン酸カリウムに代えて、棒状または柱状のチタン酸カリウムを得る方法として、チタン化合物およびカリウム化合物を混合し、焼成する方法が検討されているが、本法においては、チタン酸カリウム結晶の長手方向 (長径方向) の成長を抑制することができず、生成物中に繊維状のチタン酸カリウムが相当量含まれるとともに、焼成後に pH 調整や酸洗浄等による成分調整を行う必要があることから、目的とするチタン酸カリウムを簡便に製造することができなかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献 1】特開平 4 - 280815 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

このような状況下、本発明は、熱安定性が高く、繊維状物の含有量が高度に低減されたチタン酸カリウムを簡便かつ安価に製造す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】

【0009】

上記技術課題を解決すべく、本発明者等が鋭意検討を行ったところ、チタン原子換算したチタン化合物のモル数 / カリウム原子換算したカリウム化合物のモル数で表わされるモル比が $2.7 \sim 3.3$ となるようにチタン化合物およびカリウム化合物を含む原料混合物を、1000 を超える最高焼成温度まで昇温する際に、1000 から最高焼成温度まで昇温速度が $15 / \text{分}$ 以下になるように昇温して加熱、焼成した後、最高焼成温度から 500 まで $100 / \text{分}$ 以上の降温速度になるように冷却し、得られた冷却物を粉碎処理することにより、上記技術課題を解決し得ることを見出し、本知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0010】

すなわち、本発明は、

(1) チタン原子換算したチタン化合物のモル数 / カリウム原子換算したカリウム化合物のモル数で表わされるモル比が $2.7 \sim 3.3$ となるようにチタン化合物およびカリウム

10

20

30

40

50

化合物を含む原料混合物を、

1000 を超え1300 以下の最高焼成温度まで昇温する際に、1000 から最高焼成温度まで昇温速度が15 /分以下になるように昇温して加熱、焼成した後、

最高焼成温度から500 まで100 /分以上の降温速度になるように冷却し、得られた冷却物を粉碎処理すること

を特徴とするチタン酸カリウムの製造方法、

(2) 前記粉碎処理を振動ロッドミルにより行う上記(1)に記載のチタン酸カリウムの製造方法

を提供するものである。

10

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、熱安定性が高く、繊維状物の含有量が高度に低減されたチタン酸カリウムを簡便かつ安価に製造する方法を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明のチタン酸カリウムの製造方法は、チタン原子換算したチタン化合物のモル数 / カリウム原子換算したカリウム化合物のモル数で表わされるモル比が2 . 7 ~ 3 . 3 となるようにチタン化合物およびカリウム化合物を含む原料混合物を、1000 を超える最高焼成温度まで昇温する際に、1000 から最高焼成温度まで昇温速度が15 /分以下になるように昇温して加熱、焼成した後、最高焼成温度から500 まで100 /分以上の降温速度になるように冷却し、得られた冷却物を粉碎処理することを特徴とするものである。

20

【0013】

本発明の製造方法において、チタン化合物は、焼成によりチタン酸カリウムを生成するチタン源となるものであり、チタン酸カリウムとして、6チタン酸カリウムを好適に調製し得るものであることが好ましい。

【0014】

チタン化合物としては、例えば、二酸化チタン、亜酸化チタン、オルトチタン酸またはその塩、メタチタン酸またはその塩、水酸化チタン、ペルオクソチタン酸またはその塩等の化合物や、イルメナイト等のチタン鉱石から選ばれる一種以上を挙げることができ、これ等のチタン化合物のうち二酸化チタンが好ましい。

30

二酸化チタンは、カリウム化合物との混合性および反応性に優れ、また安価であることから、チタン化合物として好適に使用することができる。

【0015】

二酸化チタンとしては、結晶型がルチル型の二酸化チタンまたはアナターゼ型の二酸化チタンが好ましく、アナターゼ型の二酸化チタンがより好ましい。

チタン化合物としてルチル型の二酸化チタンを使用することにより、結晶径が大きい(比表面積が小さい)チタン酸カリウムを容易に得ることができる。

40

【0016】

本発明の製造方法において、チタン化合物の平均粒径は、取扱いが容易なことから、0 . 1 ~ 10 mmであることが好ましく、0 . 5 ~ 10 mmであることがより好ましく、0 . 5 ~ 1 mmであることがさらに好ましい。

なお、本出願書類において、チタン化合物の平均粒径は、JIS K0069の化学製品のふるい分け試験方法に従って測定した値を意味する。

【0017】

本発明の製造方法において、チタン化合物の形態は、粒子状であることが好ましく、凝集体または造粒体であることがより好ましい。チタン化合物が凝集体または造粒体の形態を採ることにより、カリウム化合物と均一に混合することができる。

50

チタン化合物の凝集体または造粒体としては、二酸化チタンの凝集体（顆粒を含む）または造粒体が好ましい。

【0018】

本出願書類において、チタン化合物の凝集体とは、チタン化合物の一次粒子が凝集した二次粒子や、チタン化合物の二次粒子が凝集した三次粒子等、チタン化合物の n 次粒子が凝集した $n+1$ 次粒子（ n は1以上の整数）と表現される粗大粒子（顆粒を含む）であって、平均粒径が 0.1 mm 以上であるものを意味する。

また、本出願書類において、チタン化合物の造粒体とは、チタン酸カリウム粉末を造粒してなる平均粒径が 0.1 mm 以上であるものを意味する。

【0019】

本発明の製造方法において、チタン化合物の凝集体または造粒体は、平均粒径が、 0.1 mm 以上であるものであり、 $0.5\sim 10\text{ mm}$ であるものが適当であり、 $0.5\sim 1\text{ m}$ であるものがより適当である。

なお、本出願書類において、チタン化合物の凝集体または造粒体の平均粒径は、JIS K 0069の化学製品のふるい分け試験方法に従って測定した値を意味する。

【0020】

二酸化チタンの凝集体としては、硫酸チタンや硫酸チタニルから製造されるもの（硫酸法酸化チタン）や、四塩化チタンを気相で酸化あるいは加水分解して製造されるもの（気相法酸化チタン）や、四塩化チタン水溶液あるいはアルコキシチタンを中和または加水分解して製造されるものを挙げることができる。

【0021】

上記硫酸法酸化チタン、気相法酸化チタン、四塩化チタン水溶液あるいはアルコキシチタンを中和または加水分解して製造される二酸化チタンは、通常、製造過程で得られた凝集粒子（クリンカー）を粉砕、解砕あるいは分級処理等して粒度調整を行い、粗大粒子を除去した上で、顔料用酸化チタン等の最終製品を調製しているが、本発明の製造方法において、チタン化合物として二酸化チタンの凝集体を使用する場合は、上記クリンカーをそのまま使用することが好ましい。

【0022】

二酸化チタンの凝集体として上記クリンカーを使用した場合、上記クリンカーは、カリウム化合物と混合する際に混合物の固着を抑制して均一混合することができ、その結果、成分調整等の処理を行うことなく目的とするチタン酸カリウムを製造することができる。

【0023】

二酸化チタンの造粒体としては、市販の微粒酸化チタンをスプレードライにより造粒したものや、市販の微粒酸化チタンにバインダーを添加して混練し造粒したもの等を挙げることができる。

【0024】

チタン化合物として二酸化チタンの造粒体を採用することにより、振動ミル等の粉砕エネルギーの大きい機械的な混合装置を用いてカリウム化合物と混合した場合であっても、振動ミル等の混合装置の内壁への混合物の付着や固着等を効果的に抑制することができ、均一に混合することができる。

【0025】

本発明の製造方法において、カリウム化合物としては、焼成によりチタン酸カリウムを生成する際にカリウム源となるものであり、チタン酸カリウムとして、6チタン酸カリウムを好適に調製し得るものであることが好ましい。

【0026】

本発明の製造方法において、カリウム化合物としては、例えば、酸化カリウム、炭酸カリウム、水酸化カリウム、シュウ酸カリウム等から選ばれる一種以上を挙げることができ、炭酸カリウムであることが好ましい。これ等のカリウム化合物は、焼成反応時に溶融あるいは分解してチタン化合物と反応を生じ易く、また分解後も炭酸ガスや水等を生成するだけで製品中に不純物を残存させ難い。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 7 】

本発明の製造方法において、カリウム化合物は粒子状であるものが好ましい。カリウム化合物の平均粒径は、取扱いが容易なことから、 $0.1 \sim 10 \text{ mm}$ であることが好ましく、 $0.5 \sim 10 \text{ mm}$ であることがより好ましく、 $0.5 \sim 1 \text{ mm}$ であることがさらに好ましい。

なお、本出願書類において、カリウム化合物の平均粒径は、J I S K 0 0 6 9の化学製品のふるい分け試験方法に従って測定した値を意味する。

【 0 0 2 8 】

本発明の製造方法において、原料混合物は、チタン原子換算したチタン化合物のモル数 / カリウム原子換算したカリウム化合物のモル数で表わされるモル比が $2.7 \sim 3.3$ となるように (カリウム原子換算したカリウム化合物 1 モルに対するチタン原子換算したチタン化合物のモル数が $2.7 \sim 3.3$ モルとなるように) チタン化合物およびカリウム化合物を含むものである。

10

【 0 0 2 9 】

本発明の製造方法においては、原料混合物は、チタン原子換算したチタン化合物のモル数 / カリウム原子換算したカリウム化合物のモル数で表わされるモル比が $2.7 \sim 3.3$ になるようにチタン化合物およびカリウム化合物を含むものであり、チタン原子換算したチタン化合物のモル数 / カリウム原子換算したカリウム化合物のモル数で表わされるモル比が $2.7 \sim 3.0$ になるようにチタン化合物およびカリウム化合物を含むものであることがより好ましい。

20

本発明の製造方法において、原料混合物がチタン化合物およびカリウム化合物を上記モル比で含むものであることにより、チタン酸カリウムとして6チタン酸カリウム ($\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{TiO}_2$) を含むものを好適に調製することができる。

【 0 0 3 0 】

本発明の製造方法において、原料混合物は、後述するように、チタン化合物とカリウム化合物とともに、さらに金属チタン粉あるいは水素化チタン粉を含むものであってもよいが、上記金属チタン粉あるいは水素化チタン粉は酸化され、チタン酸カリウムを構成する二酸化チタンとなるため、本発明の製造方法においては、後述する金属チタン粉あるいは水素化チタン粉も得られるチタン酸カリウムのチタン源に含めて、上記混合比率を調整する。

30

【 0 0 3 1 】

本発明の製造方法においては、原料混合物中における、チタン化合物とカリウム化合物との混合割合を調整することにより、最終製造物であるチタン酸カリウムの組成を容易に制御することができる。

【 0 0 3 2 】

本発明の製造方法において、原料混合物は、固形分換算したときに、チタン化合物およびカリウム化合物を、 $85 \sim 100$ 質量% 含むものであることが好ましく、 $85 \sim 97$ 質量% 含むものであることがより好ましい。

【 0 0 3 3 】

本発明の製造方法において、原料混合物は、チタン化合物およびカリウム化合物に加えて、炭酸リチウムなどのリチウム化合物や、マグネシウム化合物やバリウム化合物などのアルカリ土類金属化合物をさらに含むものであってもよい。

40

【 0 0 3 4 】

原料混合物が、炭酸リチウムなどのリチウム化合物を含むものであることにより、得られるチタン酸カリウムの形状を容易に所望形状に制御することができる。

また、原料混合物が、マグネシウム化合物やバリウム化合物などのアルカリ土類金属化合物を含有するものであることによっても、後述する焼成処に繊維状結晶の生成を抑制しつつ、得られるチタン酸カリウムの形状を容易に所望形状に制御することができる。

【 0 0 3 5 】

本発明の製造方法において、原料混合物は、チタン酸カリウムの生成に影響しない程度

50

に、チタン化合物およびカリウム化合物に加えて、さらに他の化合物、例えば無機酸化物などを微量含有するものであってもよい。

ここで無機酸化物としては、例えば、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 CeO_2 、 WO_3 、 ZrO_2 、 $\text{Zr}(\text{CO}_3)_2$ 、 CaCO_3 等から選ばれる一種以上が挙げられる。

【0036】

本発明の製造方法において、原料混合物が、チタン化合物およびカリウム化合物に加えて、さらに上記無機酸化物を含有するものである場合、混合物中における上記無機酸化物の含有割合は、固形分換算したときに、合計で、5質量%以下であることが好ましく、3質量%以下であることがより好ましく、1質量%以下であることがさらに好ましい。

10

【0037】

本発明の製造方法において、原料混合物は、調製時に所定量のアルコール類を添加してなるものであることが好ましい。

【0038】

上記アルコール類としては、メタノール、エタノール、アミルアルコール、アリルアルコール、プロパギルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、エリトロール、2-ブテン-1,4-ジオール、グリセリン、ペンタエリトリット、アラビット、ソルビット、ペプチット、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリグリセリン等から選ばれる一種以上を挙げることができ、これらのなかでも沸点の比較的低いメタノールまたはエタノールが好ましい。

20

【0039】

本発明の製造方法において、原料混合物は、後述するように所望量のチタン化合物、カリウム化合物および必要に応じて上記無機酸化物等を混合することにより調製することができるが、チタン化合物とカリウム化合物とを粉碎・混合する際に、混合装置内部の温度を添加するアルコール類の沸点以上に加熱して行い、アルコール類を気化させながら粉碎混合することが好ましい。これにより装置内部におけるチタン化合物等の付着や固着を抑制しつつ、チタン化合物とカリウム化合物とがより均一に分散した原料混合物を得ることができる。

【0040】

本発明の製造方法において、原料混合物は、所定量の凝集防止剤や潤滑剤等の添加剤をさらに含むものであることが好ましい。

30

【0041】

上記添加剤としては、チタン化合物およびカリウム化合物を含む原料混合物を焼成する際に、分解、燃焼あるいは気化することにより、得られるチタン酸カリウム中に残存しないものが好ましく、このような添加剤としては、例えば、セルロース類、脂肪酸類、糖類、穀物物、尿素類、ポリマー等を挙げることができる。

【0042】

上記添加剤として、具体的には、メチルセルロース、リグニン、木粉、パルプ粉、天然繊維粉、ステアリン酸、ステアリン酸アンモニウム、ソルビタンジステアレート、キシロース、ブドウ糖、ガラクトース、ショ糖、澱粉、デキストリンなどの糖類、小麦粉、大豆粉、米粉、糖、尿素、ビウレア、セミカルバジッド、炭酸グアニジン、アミノグアニジン、アゾジカルボンアミド、アクリル樹脂粉、ポリプロピレン粉末、ポリエチレン粉末、ポリスチレン粉末等から選ばれる一種以上を挙げることができ、特に固体粉末状あるいは固体ペレット状である木粉、パルプ粉、天然繊維粉から選ばれる一種以上が好ましい。

40

【0043】

本発明の製造方法において、原料混合物が、チタン化合物およびカリウム化合物以外に、上記アルコール類や添加剤をさらに含有するものである場合、上記アルコール類および添加剤の混合物中の含有割合は、その合計が、0.1~3.0質量%であることが好ましく、0.3~1.0質量%であることがより好ましい。

【0044】

50

本発明の製造方法において、原料混合物は、必要により、さらに金属チタン粉あるいは水素化チタン粉を含むものであってもよい。

原料混合物中における金属チタン粉または水素化チタン粉の含有量は、チタン化合物中のチタン原子 1 モルに対して 0.01 ~ 0.2 モルであることが好ましく、0.03 ~ 0.1 モルであることがより好ましい。

【0045】

本発明の製造方法において、原料混合物が金属チタン粉や水素化チタン粉を含むものであることにより、後述する焼成時に反応容器内で同時に燃焼して反応容器内部における温度分布の偏りを抑制し、反応をより均一に行うことができ、結果として目的組成のチタン酸カリウムを容易に得ることができる。

10

【0046】

本発明の製造方法において、原料混合物は、チタン化合物、カリウム化合物および必要に応じて上記無機酸化物等を混合することにより調製することができ、これ等の成分を混合する方法としては、乾式混合法または湿式混合法のいずれも採用することができるが、工程簡略化の観点から乾式混合法が好ましい。

【0047】

チタン化合物およびカリウム化合物と、必要に応じて加えられる無機酸化物等の混合は、公知の混合手段を用いて行うことが好ましく、当該混合手段としては、振動ミル、振動ロッドミル、振動ボールミル、ピーズミル、ターボミル、遊星ボールミル等の機械的粉碎手段から選ばれる一種以上が好ましく、粉碎メディアとして棒状のロッドを充填した振動ロッドミルがより好ましい。

20

振動ロッドミルを用いて混合する場合、混合条件は、振幅幅が 2 mm ~ 6 mm、処理時間が 10 分 ~ 120 分であることが好ましい。

【0048】

振動ロッドミルを用いて混合することにより、チタン化合物とカリウム化合物とを共粉碎しながら混合することができ、ロッド間である程度粒径の大きい粉末を粉碎できる一方、ボールミルで処理した場合のように細かい粉末の過粉碎を抑制することができる。

【0049】

特にチタン化合物として酸化チタンを使用する場合、酸化チタンは、元来、表面に存在する水酸基のために付着性が強く、また粒径が小さくなるほど比表面積も大きくなるため、過粉碎されると装置内部に粉碎物が固着され易くなるが、振動ロッドミルを用いて混合することにより、このような粉碎物の固着が抑制され、他の混合方法に比較して均一に粉碎混合することができる。

30

【0050】

また、振動ロッドミルを用いて混合することにより、チタン化合物として二酸化チタンの凝集体または造粒体を用いた場合においても、二酸化チタンの粗大粒子を粉碎して解砕し、一次粒子等の微細粉末の過粉碎が抑制されるため、二酸化チタンの装置内部での固着が抑制され、均一に混合することができる。

【0051】

本発明の製造方法において、チタン化合物、カリウム化合物、および必要に応じて無機酸化物等を湿式混合法により混合して原料混合物を調製する場合、混合溶媒としては、純水、アルコール、アセトン、MEK、THF等の通常使用される有機溶媒等から選ばれる一種以上が挙げられるが、混合粉末の分散性を向上させて均一に混合させるために、界面活性剤や分散剤を併用することが好ましい。

40

【0052】

本発明の製造方法においては、チタン化合物およびカリウム化合物を含む原料混合物を、1000 を超える最高焼成温度まで昇温する際に、1000 から最高焼成温度まで昇温速度が 15 / 分以下になるように昇温して加熱、焼成する。

【0053】

本発明の製造方法において、上記焼成を行う方法としては、反応容器内に混合物を装入

50

した状態で焼成する方法、上記混合物にバインダーなどを添加して所望形状の成型体に成形した上で焼成する方法や、上記混合物をロータリーキルン等に導入して流動状態で焼成する方法を挙げることができ、本発明の製造方法における焼成プロファイルを考慮した場合、ロータリーキルン等のような流動状態で焼成する方法が好ましい。

【0054】

本発明の製造方法において、上記焼成時に用いられる反応容器や炉材としては、セラミックス製のものが好ましく、具体的には、アルミナ等のセラミックス材料からなるものを挙げることができる。上記焼成時に用いられる反応容器や炉材の形状としては、円筒状物、凹部を有する円柱状物、凹部を有する方形状物、皿状物等が挙げられる。

【0055】

また、上記セラミックス製反応容器や炉材に上記混合物を接触させるにあたり、セラミックス製反応容器や炉材との接触部に焼成時に炭化する材質からなるシート材を介在させることが好ましい。

【0056】

焼成時に炭化する材質からなるシート材は、焼成時に焼失すると共に軟化物または流動物を生成しない材質からなるものが好ましく、具体的には、紙、天然繊維、樹皮または熱硬化性樹脂等から選ばれる一種以上を挙げることができる。

【0057】

焼成時に炭化する材質からなるシート材が紙である場合、例えば、塩化ビニール等のように炭化し難く軟化するものが張り合わされていないものが好ましく、いわゆる未晒クラフト紙、両更晒クラフト紙、片艶晒などの包装用紙、段ボール原紙、新聞用紙、上質紙、中質紙、再生紙、書籍用紙、キャストコート紙、アート紙、PPC用紙などの情報用紙等が挙げられる。

【0058】

また、焼成時に炭化する材質からなるシート材が天然繊維である場合、例えば、綿、麻、絹等が挙げられ、焼成時に炭化する材質からなるシート材が熱硬化性樹脂である場合、例えば、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂等が挙げられる。

【0059】

焼成時に炭化する材質からなるシート材の形態は、シート、織布、不織布または袋等を挙げることができる。

【0060】

本発明の製造方法において、混合物の焼成時に、セラミックス製反応容器や炉材との接触部に焼成時に炭化する材質からなるシート材を介在させることにより、焼成時に混合物中のカリウム化合物が溶融して原料ロスを生じたり、セラミックス製反応容器や炉材に溶融したカリウム化合物が浸透することを回避することができる。

【0061】

本発明の製造方法において、上記シート材は、例えば、セラミックス製反応容器に設けられる凹部内側の底部に静置した上で混合物を導入することにより、カリウム化合物のロスや、カリウム化合物のセラミックス製反応容器への浸透を好適に回避することができる。

【0062】

また、上記シート材は、例えば、セラミックス製反応容器に設けられる凹部の内壁全体に設置した上で混合物を導入することにより、カリウム化合物のロスや、カリウム化合物のセラミックス製反応容器への浸透をより好適に回避することができる。

【0063】

本発明の製造方法においては、得られた混合物を1000 を超える最高焼成温度まで昇温して焼成する。

本発明の製造方法において、最高焼成温度は、通常1000 を超え1300 以下であることが好ましく、1100 ~ 1250 であることがより好ましく、1180 ~ 1230 であることがさらに好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 4 】

本発明の製造方法においては、最高焼成温度を上記範囲内に制御することにより、得られるチタン酸カリウムの結晶サイズを調整することができる。

最高焼成温度が 1 0 0 0 以下であると、反応を十分に進行させることができなくなる。また、最高焼成温度が高い程、結晶サイズが大きなチタン酸カリウムを得ることができるが、最高焼成温度が 1 3 0 0 を超えると、当該温度に耐え得る炉が必要になることから、製造コストが増大するばかりか、チタン酸カリウムの融点（6チタン酸カリウムで 1 3 1 0 ~ 1 3 5 0 ）に近接するために得られるチタン酸カリウムが溶融して得られるチタン酸カリウムの形状も制御し難くなる。

【 0 0 6 5 】

10

本発明の製造方法において、1 0 0 0 から最高焼成温度までの昇温速度が 1 5 /分以下であり、1 0 /分以下であることが好ましく、5 /分以下であることがより好ましい。また、効率を考慮した場合、上記昇温速度は 1 /分以上であることが好ましい。

【 0 0 6 6 】

本発明の製造方法においては、最高焼成温度および最高焼成温度までの昇温速度を上記のとおり規定することにより、チタン酸カリウムの長手方向（長径方向）の粒子成長が阻害され、太さ（短径）方向の長さがより増大した、柱状の結晶を容易に生成することができ、この結果、繊維状のチタン酸カリウムの含有率を低減することができる。

【 0 0 6 7 】

本発明の製造方法においては、最高焼成温度で 1 0 分間以上焼成することが好ましく、2 0 ~ 6 0 分間焼成することがより好ましい。

20

【 0 0 6 8 】

本発明の製造方法においては、最高焼成温度で上記の時間焼成することにより、得られるチタン酸カリウム中に含有される繊維状物の含有率をより低減することができる。

【 0 0 6 9 】

本発明の製造方法においては、最高焼成温度から 5 0 0 まで 1 0 0 /分以上の降温速度になるように冷却する。

本発明の製造方法において、上記降温速度は、1 0 0 ~ 2 0 0 /分であることが好ましく、1 0 0 ~ 1 5 0 /分であることがより好ましい。

【 0 0 7 0 】

30

本発明の製造方法においては、最高焼成温度からの降温速度を上記のとおり規定することにより、チタン酸カリウムの長手方向（長径方向）の粒子成長をより一層阻害され、太さ（短径）方向の長さがより増大した、柱状の結晶をさらに容易に生成することができ、この結果、繊維状物の含有率を一層低減することができる。

【 0 0 7 1 】

本発明の製造方法においては、上記焼成処理により、柱状、粒状等のチタン酸カリウム結晶を有する焼成物を得ることができる。

【 0 0 7 2 】

本発明の製造方法においては、上記焼成処理によって得られた焼成物を粉砕する。

【 0 0 7 3 】

40

本発明の製造方法において、上記粉砕を行う粉砕手段としては、上記チタン化合物およびカリウム化合物の混合時に使用する混合手段と同様のものを挙げることができ、振動ミル、振動ボールミル、振動ロッドミル、ピーズミル、ターボミル、遊星ボールミル、ハンマーミルやピンミルなどの衝撃式粉砕機等から選ばれる一種以上を挙げることができ、振動ロッドミルが好ましい。

【 0 0 7 4 】

振動ロッドミルを用いて焼成物を粉砕する場合、粉砕条件は、振幅幅 2 ~ 6 m m、処理時間 1 0 ~ 1 2 0 分であることが好ましい。

【 0 0 7 5 】

上記焼成処理により得られた焼成物は、柱状の太さ（短径）方向の長さが増大したチタ

50

ン酸カリウム結晶を含むものであるが、その多くが比較的強く密着した凝集体であることから、上記粉碎処理により、所望の粒径まで粉碎することができる。

【0076】

上記粉碎処理によって得られる粉碎物は、必要に応じてさらに分級処理または篩分け処理することにより、所望の粒度分布を有するチタン酸カリウムを得ることができる。

【0077】

本発明の製造方法で得られるチタン酸カリウムは、平均粒径が、 $20 \sim 120 \mu\text{m}$ であるものが好適であり、 $40 \sim 80 \mu\text{m}$ であるものがより好適である。

本発明の製造方法で得られるチタン酸カリウムは、平均太さ（平均短径）が、 $2 \sim 6 \mu\text{m}$ であるものが好適であり、 $3 \sim 5 \mu\text{m}$ であるものがより好適である。また、本発明の製造方法で得られるチタン酸カリウムは、長手方向の平均長さ（平均長径）は、 $3 \sim 10 \mu\text{m}$ であるものが好適であり、 $4 \sim 8 \mu\text{m}$ であるものがより好適である。

また、本発明の製造方法で得られるチタン酸カリウムは、アスペクト比（長手方向の長さ（長径）／太さ（短径））の平均値が、 $1 \sim 3$ であるものが好適であり、 $1 \sim 2$ であるものがより好適である。

【0078】

なお、本出願書類において、チタン酸カリウムの平均粒径は、得られたチタン酸カリウム粒子10000個程度について、粒度・形状分布測定器（（株）セイシン企業製 PITA-2型）を用いて各粒子の投影像の面積を測定し、その面積と同じ面積を有する円の直径と、当該直径を有する球に換算した時の体積頻度分布を求めたときの、累積体積が50%となる直径を意味するものとする。

また、チタン酸カリウムの平均太さ（平均短径）および長手方向の平均長さ（平均長径）は、得られたチタン酸カリウム粒子10000個程度について、粒度・形状分布測定器（（株）セイシン企業製 PITA-2型）を用いて各粒子の投影像を測定したときに、粒子の最大長（粒子の投影像の輪郭線上任意の2点間における最大長さ）を長径とし、前記長径に垂直な方向の最大長を短径として測定したときの、各算術平均値（個数平均値）を意味するものとする。

さらに、本出願書類において、チタン酸カリウムのアスペクト比の平均値は、上記チタン酸カリウム粒子10000個程度について、上記の方法により短径と長径を各々測定して両者の比率（長径／短径）を各々求めたときの、算術平均値を意味するものとする。

【0079】

本発明の製造方法において、得られるチタン酸カリウム中に含有される繊維状物の含有割合は、3質量%以下であることが好ましく、1質量%以下であることがより好ましく、0.5質量%以下であることがさらに好ましく、0.1質量%以下であることが一層好ましい。

【0080】

なお、本出願書類において、繊維状物とは、上記の方法で測定した太さ（短径）が $3 \mu\text{m}$ 未満で、長手方向の長さ（長径）が $5 \mu\text{m}$ より長く、アスペクト比（長径／短径）が3以上の粒子を意味するものとする。

また、本出願書類において、得られるチタン酸カリウム中の繊維状物の含有割合（質量%）は、上記方法により特定された各繊維状物において、上記粒度・形状分布測定器（（株）セイシン企業製 PITA-2型）を用いて各繊維状物の投影像の周長を測定し、その周長と同じ円周を有する円を断面とする球換算した体積と目的とするチタン酸カリウムの真密度から各繊維状物の質量を算出し、この質量を積算して全繊維状物の質量を求め、測定に使用した全チタン酸カリウムの質量に占める割合を算出することにより算出した値を意味するものとする。

【0081】

本発明の製造方法において、得られるチタン酸カリウム中に含有される柱状物及び粒状物の含有割合は、80～100質量%であることが好ましく、90～100質量%であることがより好ましく、95～100質量%であることがさらに好ましく、99.5～100

10

20

30

40

50

0 質量%であることが一層好ましい。

なお、本出願書類において、柱状とは、上記方法で測定したアスペクト比（長径／短径）の平均値が2以上3未満であり、円柱形状、角柱形状、短冊形状、略円柱形状、略角柱形状、略短冊形状などの形状を含めて、全体としての形状が略柱状のものを意味するものとする。

また、本出願書類において、粒状とは、上記方法で測定したアスペクト比（長径／短径）の平均値が1以上2未満であり、顆粒状、粉末状、薄片状、ブロック状などの形態を含み、全体としての形状が略球形状であるものを意味するものとする。

【0082】

本発明の製造方法により得られるチタン酸カリウムとしては、一般式 $K_2O \cdot 6TiO_2$ で表される6チタン酸カリウムが好適であり、6チタン酸カリウムと TiO_2 との混合物、6チタン酸カリウムと4チタン酸カリウム等の他のチタン酸カリウム相との混合物、6チタン酸カリウムと4チタン酸カリウム等の他のチタン酸カリウム相と TiO_2 の混合物であってもよい。

10

また、本発明の製造方法により得られるチタン酸カリウムは、上述した特定の形状、即ち柱状の形状を有するチタン酸カリウムその他、粉末状のチタン酸カリウムとの混合物であってもよい。特に、本発明の製造方法では、6チタン酸カリウムにおいて、繊維状物の含有割合を低減したチタン酸カリウムを収率良く得ることができるため、好適である。

本発明の製造方法により得られるチタン酸カリウムは、耐熱性に優れることから、摩擦調整剤等として好適に使用することができる。

20

【0083】

本発明によれば、チタン化合物およびカリウム化合物を含む原料混合物を特定の温度プロファイルで焼成反応を行い、次いで粉碎するものであるため、結晶性および純度に優れた所望組成を有するチタン酸カリウム化合物を得ることができる。

また、本発明によれば、チタン酸カリウムの製造において、従来焼成反応後に行われていた、pH調整や酸洗浄などによる成分調整を行うことなく、目的とする6チタン酸カリウム等のチタン酸カリウムを単に焼成するだけで簡便かつ安価に製造することができる。

このため、本発明によれば、熱安定性が高く、繊維状物の含有量が高度に低減されたチタン酸カリウムを簡便かつ安価に製造することができる。

【実施例】

30

【0084】

次に、実施例および比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、以下の例により何ら制限されるものではない。

なお、以下の実施例および比較例においては、得られたチタン酸カリウムの形状、平均粒径、繊維状物の含有割合は、粒度・形状分布測定器（（株）セイシン企業製 PITA-2型）を用いて上述した方法により求めたものであり、上記繊維状物の含有割合は、チタン酸カリウムの真比重を（6チタン酸カリウムの真比重である） 3.5 g/cm^3 として上述した方法により算出したものである。

【0085】

（実施例1）

40

（1）平均粒径0.8mmの酸化チタンの凝集体350.7g、平均粒径0.5mmの炭酸カリウム粉末109.5g、チタン粉末10.5gおよび木屑（木質ペレット）17.0gを、振動ロッドミル（中央化工機（株）製 試験研究用小型振動ミル、内容積1リットル、直径19mm、長さ218mm、464g/ロッド、ステンレス鋼（SS）製の円柱状ロッドメディア11.6kg）中に充填し、さらにメタノールを0.5質量%添加して、振幅5mm、内温60～80℃で15分間処理することにより、原料混合物（以下、「原料混合物M」と略す）を得た。

【0086】

（2）上記の操作を繰り返し得られた原料混合物M5000gを、上部が開放されたセラミックス製反応容器内に充填し、これを電気炉に入れ、5時間かけて室温から1000℃

50

まで昇温し、引き続き最高焼成温度である 1 1 8 0 まで昇温して同温度で 0 . 5 時間焼成した。

このとき 8 5 0 ~ 1 0 0 0 迄の昇温速度は 3 5 / 分、1 0 0 0 から最高焼成温度までの昇温速度は 6 / 分とした。

【 0 0 8 7 】

(3) その後、1 0 分間かけて 1 0 0 まで冷却し、常温まで冷却した後、得られた焼成物を取り出した。このとき、最高焼成温度から 5 0 0 まで到達する降温速度は 1 0 8 / 分に制御した。

【 0 0 8 8 】

(4) 得られた焼成物は凝集状の粒子を成しており、この焼成物を上記の振動ロッドミル (中央化工機社製、試験研究用小型振動ミル) で粉碎した後、分級機を内蔵した衝撃式粉碎機 (ホソカワミクロン (株) 製 A C M パルベライザ) で粉碎し、平均粒径 5 0 μ m のチタン酸カリウム粒子を調製した。

得られたチタン酸カリウム粒子は X 線粉末回折測定の結果、6 チタン酸カリウム単相であった。得られたチタン酸カリウム粒子の分析結果を表 1 に示す。

【 0 0 8 9 】

(比較例 1)

最高焼成温度から 5 0 0 まで到達する降温速度を 5 / 分とした以外は、実施例 1 と同様にして平均粒径 1 0 μ m のチタン酸カリウム粒子を調製した。

得られたチタン酸カリウム粒子は X 線粉末回折測定の結果、6 チタン酸カリウム単相であった。得られたチタン酸カリウム粒子の分析結果を表 1 に示す。

【 0 0 9 0 】

(比較例 2)

1 0 0 0 から最高焼成温度まで到達する昇温速度を 2 0 / 分とした以外は、実施例 1 と同様にして平均粒径 1 5 μ m のチタン酸カリウム粒子を調製した。

得られたチタン酸カリウム粒子は X 線粉末回折測定の結果、6 チタン酸カリウム単相であった。得られたチタン酸カリウム粒子の分析結果を表 1 に示す。

【 0 0 9 1 】

(実施例 2)

実施例 1 (1) と同様の方法で調製した原料混合物 M 2 0 k g を、レトルト内壁がアルミナ製のロータリーキルンへ 2 0 k g / 時で供給した。ロータリーキルン入口温度は 8 0 0 、最高焼成温度は 1 1 8 0 、ロータリーキルン出口温度は 1 0 0 0 であり、ロータリーキルン内の合計滞留時間は 4 0 分間、最高焼成温度下での滞留時間は 1 0 分間とした。

このとき、1 0 0 0 から最高焼成温度まで到達する昇温速度を 1 2 . 6 / 分、最高焼成温度から 5 0 0 まで到達する降温速度を 1 0 8 / 分とした。

得られた焼成物は、実施例 1 と同様に振動ロッドミル (中央化工機 (株) 製、M B - 1) で粉碎した後、分級機を内蔵した衝撃式粉碎機 (ホソカワミクロン (株) 製、A C M パルベライザ) で粉碎し、平均粒径 6 0 μ m のチタン酸カリウム粒子を得た。得られたチタン酸カリウム粒子は X 線粉末回折測定の結果、6 チタン酸カリウム単相であった。得られたチタン酸カリウム粒子の分析結果を表 1 に示す。

【 0 0 9 2 】

(実施例 3)

実施例 1 (3) において、最高焼成温度から 5 0 0 まで到達する降温速度を 1 2 0 / 分とした以外は、実施例 1 と同様にして、平均粒径 4 5 μ m のチタン酸カリウム粒子を調製した。

得られたチタン酸カリウム粒子は X 線粉末回折測定の結果、6 チタン酸カリウム単相であった。得られたチタン酸カリウム粒子の分析結果を表 1 に示す。

【 0 0 9 3 】

(実施例 4)

10

20

30

40

50

実施例 1 (2) において、850 ~ 1000 の昇温速度を25 / 分とした以外は、実施例 1 と同様にして平均粒径 55 μm のチタン酸カリウム粒子を調製した。

得られたチタン酸カリウム粒子は、X 線粉末回折測定の結果、6 チタン酸カリウム単相であった。得られたチタン酸カリウム粒子の分析結果を表 1 に示す。

【 0 0 9 4 】

(実施例 5)

実施例 2 において、ロータリーキルンへの原料供給速度を 20 kg / 時から 15 kg / 時に変更した以外は、実施例 2 と同様にして平均粒径 65 μm のチタン酸カリウム粒子を得た。

得られたチタン酸カリウム粒子は X 線粉末回折測定の結果、6 チタン酸カリウム単相であった。得られたチタン酸カリウム粒子の分析結果を表 1 に示す。

【 0 0 9 5 】

なお、表 1 において、「チタン化合物 / カリウム化合物 (モル比) 」は、反応に供した原料混合物において、チタン原子換算したチタン化合物のモル数 / カリウム原子換算したカリウム化合物のモル数で表わされるモル比 (カリウム原子換算したカリウム化合物 1 モルに対するチタン原子換算したチタン化合物のモル数) を意味し、昇温速度 (/ 分) は、1000 から最高焼成温度までの昇温速度 (/ 分) を意味し、降温速度 (/ 分) は、最高昇温速度から 500 までの降温速度 (/ 分) を意味する。

【 0 0 9 6 】

【 表 1 】

	チタン化合物／カリウム化合物 (モル比)*	昇温 速度 (°C/分)	降温 速度 (°C/分)	主構成物	平均 粒径 (μm)	繊維状物の 含有割合** (質量%)
実施例 1	2.9	6	108	柱状物	50	0.3(○)
比較例 1	2.9	6	5	柱状物と 繊維状物 の混合物	10	10(x)
比較例 2	2.9	20	108	同上	15	5(x)
実施例 2	2.9	12.6	108	柱状物	60	0.5(○)
実施例 3	2.9	6	120	同上	45	0.4(○)
実施例 4	2.9	6	108	同上	55	0.5(○)
実施例 5	2.9	12.6	108	同上	65	0.06(○)

* 反応に供した原料混合物における、「チタン原子換算したチタン化合物のモル数 / カリウム原子換算したカリウム化合物のモル数で表わされるモル比」(カリウム原子換算したカリウム化合物 1 モルに対するチタン原子換算したチタン化合物のモル数) を意味する。

** 繊維状物の含有割合が 0.5 質量% 以下のものを ○、0.5 質量% より多く 3 質量%

以下のものを、3.0質量%より多いものを×と評価して、括弧内に付記した。

【0097】

表1より、実施例1～実施例5においては、チタン化合物及びカリウム化合物を、チタン原子換算したチタン化合物のモル数／カリウム原子換算したカリウム化合物のモル数で表わされるモル比が2.7～3.3になるように混合し、得られた混合物を1000℃を超える最高焼成温度まで昇温する際に、1000℃から最高焼成温度まで昇温速度が15℃/分以下になるように昇温して加熱、焼成した後、最高焼成温度から500℃まで100℃/分以上の降温速度になるように冷却し、得られた冷却物を粉碎することにより、熱安定性が高く、繊維状物の含有量が高度に低減されたチタン酸カリウムを簡便かつ安価に製造することができることが分かる。

10

【0098】

一方、表1より、比較例1においては最高焼成温度から500℃までの降温速度が5℃/分と遅く、比較例2においては、1000℃から最高焼成温度までの昇温速度が20℃/分と早すぎるために、得られるチタン酸カリウムにおいて、繊維状物の含有割合が高くなることが分かる。

【産業上の利用可能性】

【0099】

本発明によれば、熱安定性が高く、繊維状物の含有量が高度に低減されたチタン酸カリウムを簡便かつ安価に製造することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 吉田 琢磨

神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎 3 - 3 - 5 東邦チタニウム株式会社内

審査官 手島 理

(56)参考文献 特開 2 0 0 8 - 1 1 0 9 1 8 (J P , A)

特開昭 6 3 - 2 6 0 8 2 1 (J P , A)

特開昭 6 3 - 0 9 5 1 1 6 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 1 G 1 / 0 0 - 2 3 / 0 8