

(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
2025年1月2日(02.01.2025)



(10) 国際公開番号

WO 2025/005144 A1

(51) 国際特許分類:

C01G 23/053 (2006.01) C09D 7/61 (2018.01)
C09C 1/36 (2006.01) C09D 17/00 (2006.01)
C09C 1/40 (2006.01) C09D 201/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/023201

(22) 国際出願日: 2024年6月26日(26.06.2024)

(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 2023-106407 2023年6月28日(28.06.2023) JP

(71) 出願人: 石原産業株式会社(ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD.) [JP/JP]; 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀一丁目3番15号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 滝本 理人 (TAKIMOTO Tadahiko); 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀一丁目3

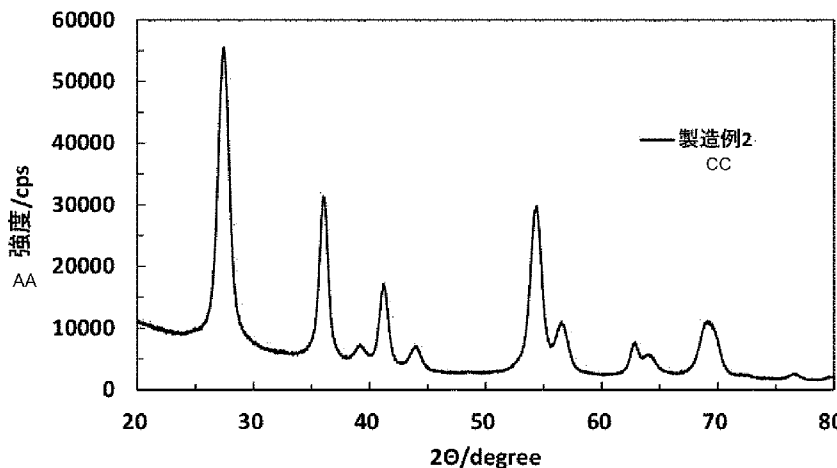
番15号 石原産業株式会社内 Osaka (JP). 後藤 晃司(GOTO Kouji); 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀一丁目3番15号 石原産業株式会社内 Osaka (JP). 鷲頭 寛紀(WASHIZU Hiroki); 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀一丁目3番15号 石原産業株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人浅村特許事務所(ASAMURA IP P.C.); 〒1000004 東京都千代田区大手町1-5-1 大手町ファーストスクエア ウエストタワー17F 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, CV, 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,

(54) Title: DISPERSION OF TITANIUM DIOXIDE FINE PARTICLES IN ORGANIC SOLVENT, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND USE OF SAME

(54) 発明の名称: 二酸化チタン微粒子の有機溶媒分散体及びその製造方法並びにその用途



AA Intensity (cps)
CC Production example 2

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing: a dispersion of titanium dioxide fine particles in an organic solvent, the dispersion having high dispersion stability; and a method for producing the same. The present invention provides a dispersion of titanium dioxide fine particles in an organic solvent, the dispersion containing: titanium dioxide fine particles in each of which a titanium component, a tin component, and an aluminum component are detected by X-ray fluorescence analysis measurement, and an X-ray diffraction peak derived from rutile titanium dioxide is observed but X-ray diffraction peaks derived from the tin component and the aluminum component are not observed by powder X-ray diffraction measurement; an organic solvent; a silane coupling agent; and a dispersant that has a basic adsorption group.

LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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.

- (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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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))

(57) 要約：高度な分散安定性を有する二酸化チタン微粒子の有機溶媒分散体及びその製造方法を提供することを課題とする。本発明は、蛍光X線分析測定によってチタン成分、スズ成分及びアルミニウム成分が検出され、かつ、粉末X線回折測定によってルチル型二酸化チタンに由来するX線回折ピークが観測され、スズ成分及びアルミニウム成分に由来するX線回折ピークが観測されない二酸化チタン微粒子と、有機溶剤と、シランカップリング剤と、塩基性吸着基を有する分散剤とを含む、二酸化チタン微粒子の有機溶媒分散体である。

明 細 書

発明の名称：

二酸化チタン微粒子の有機溶媒分散体及びその製造方法並びにその用途 技術分野

[0001] 本発明は、二酸化チタン微粒子の有機溶媒分散体及びその製造方法、並びにその用途に関する。

背景技術

[0002] 二酸化チタン微粒子は、可視光透過性（つまり、透明性）、紫外線遮蔽性、高屈折率などの優れた特性を有する材料である。その特性を用いるには、通常、二酸化チタン微粒子を有機溶剤に分散させて有機溶媒分散体やコーティング組成物を作製し、これらを基材に塗布したり吹き付けたりして、二酸化チタン微粒子を含む塗膜を形成する必要がある。

[0003] 二酸化チタン微粒子の有機溶媒分散体は、例えば、合成樹脂製レンズやフィルムなどの基材の表面に、高い可視光透過性（つまり、透明性）と高屈折率を有するハードコートや紫外線遮蔽塗膜などを形成するために使用される。それ以外にも、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、エレクトロルミネッセンスディスプレイなどのフラットパネルディスプレイの表示面には、光源や顔の映り込み防止などの目的で高屈折率層と低屈折率層を組み合わせた反射防止膜が設けられており、この高屈折率層にも二酸化チタン微粒子の有機溶媒分散体を用いられる。

[0004] しかしながら、二酸化チタン微粒子の有機溶媒分散体には、二酸化チタン微粒子が有機溶媒分散体中で凝集し易いという課題が残る。凝集した二酸化チタン微粒子を含む有機溶媒分散体は、透明性が低いため、これを用いて作製した塗膜も透明性が低下する。さらに、凝集した二酸化チタン微粒子を含む有機溶媒分散体は、その製造過程において二酸化チタン微粒子が沈降してしまうため、塗膜に使用できる有機溶媒分散体の収量が低下してしまう。

[0005] 上記理由により、分散安定性に優れた二酸化チタン微粒子の有機溶媒分散

体を得るための方法が検討されている。

[0006] 例えば、特許文献1には、二酸化チタン微粒子と、有機溶剤と、シランカップリング剤と、塩基性吸着基を有する分散剤とを含み、前記シランカップリング剤に対する前記分散剤の質量比が15質量%～75質量%である、二酸化チタン微粒子の有機溶媒分散体が記載されている。また、特許文献1の実施例2には、「四塩化チタン水溶液を四塩化スズ水溶液に対し $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2=1$ の割合となるように添加し、加熱加水分解することで、スズ含有ルチル型酸化チタンを得て、 Al_2O_3 換算で15質量%となるように、水酸化アルミニウムを析出させた水酸化アルミニウム表面処理ルチル型二酸化チタンスラリーを150℃で乾燥させた、未焼成の二酸化チタン微粒子と、シランカップリング剤と、分散剤と、有機溶剤とを湿式分散し、得られた分散液を2400G、13分間遠心分離し、その上澄みを回収し、二酸化チタン微粒子の有機溶剤分散体を得た。」との記載がある。

特許文献2には、ガリウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、ジルコニウム、アルミニウム、インジウムからなる群から選ばれる元素(M°)の1種以上、及びスズを固溶した正方晶系酸化チタン微粒子を核とし、当該核の外側に酸化ケイ素の殻を有するコアシェル型正方晶系酸化チタン固溶体を有機溶剤中に分散したコアシェル型正方晶系酸化チタン固溶体有機溶剤分散液が記載されている。また、実施例6には、塩化チタン(IV)水溶液に塩化スズ(IV)五水和物と塩化アルミニウム(III)を添加し、アンモニア水で中和、そして加水分解することによりスズとアルミニウムを含有する水酸化チタンの沈殿物を得、30質量%過酸化水素水を添加し、半透明のスズ含有ペルオキシチタン酸溶液を得、当該溶液をオートクレーブで200℃、1.5MPaの条件下、120分間水熱処理することによって酸化チタン分散液を得たことが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：国際公開第2021/106747号

特許文献2：特開2015-221742号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかし、特許文献1と2に記載の二酸化チタン微粒子の有機溶媒分散体はいずれも、分散安定性が不十分であり、より高度な分散安定性を有する二酸化チタン微粒子の有機溶媒分散体が求められている。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、二酸化チタン微粒子を含む有機溶媒分散体の分散安定性を向上するために鋭意検討したところ、スズ成分及びアルミニウム成分が検出され、かつ、粉末X線回折測定によってルチル型二酸化チタンに由来するX線回折ピーク（あるいは、ルチル型二酸化チタンに由来するX線回折ピークのみ）が観測され、スズ成分及びアルミニウム成分に由来するX線回折ピークが観測されない二酸化チタン微粒子を用いることが効果的であり、前記二酸化チタン微粒子と、シランカップリング剤と、塩基性吸着基を有する分散剤と、有機溶剤とを含む有機溶媒分散体とすることにより、より高度な分散安定性を有することを見出し、本発明を完成した。

[0010] すなわち、本発明は、

（1） 蛍光X線分析測定によってチタン成分、スズ成分及びアルミニウム成分が検出され、かつ、粉末X線回折測定によってルチル型二酸化チタンに由来するX線回折ピークが観測され、スズ成分及びアルミニウム成分に由来するX線回折ピークが観測されない二酸化チタン微粒子と、

有機溶剤と、

シランカップリング剤と、

塩基性吸着基を有する分散剤と、

を含む、二酸化チタン微粒子の有機溶媒分散体、

（2） 蛍光X線分析測定によってチタン成分、スズ成分及びアルミニウム成分が検出され、かつ、粉末X線回折測定によってルチル型二酸化チタンに由来するX線回折ピークのみが観測され、スズ成分及びアルミニウム成分に

由来するX線回折ピークが観測されない二酸化チタン微粒子と、

有機溶剤と、

シランカップリング剤と、

塩基性吸着基を有する分散剤と、

を含む、二酸化チタン微粒子の有機溶媒分散体、

(3) 前記二酸化チタン微粒子が、スズ成分とアルミニウム成分とを固溶した二酸化チタン微粒子を含む、(1)又は(2)に記載の二酸化チタン微粒子の有機溶媒分散体、

(4) 前記二酸化チタン微粒子のチタン成分の量に対する前記スズ成分の量と前記アルミニウム成分の量との合計量が、前記チタン成分の量を TiO_2 量、前記スズ成分の量を SnO_2 量、そして前記アルミニウム成分の量を Al_2O_3 量に換算して $[(SnO_2\text{量} + Al_2O_3\text{量}) / TiO_2\text{量}]$ の質量比で表した場合に、0.6質量%以上30質量%以下である、(1)～(3)の何れかに記載の二酸化チタン微粒子の有機溶媒分散体、

(5) 前記アルミニウム成分の量に対する前記スズ成分の量が、前記アルミニウム成分の量を Al_2O_3 量、そして前記スズ成分の量を SnO_2 量に換算して $[SnO_2\text{量} / Al_2O_3\text{量}]$ の質量比で表した場合に、0.01質量%以上40質量%以下である、(1)～(4)の何れかに記載の二酸化チタン微粒子の有機溶媒分散体、

(6) 前記シランカップリング剤に対する前記塩基性吸着基を有する分散剤の質量比が、15質量%以上75質量%以下である、(1)～(5)の何れかに記載の二酸化チタン微粒子の有機溶媒分散体、

(7) 前記二酸化チタン微粒子が、蛍光X線分析測定によって、さらにシリコン成分、コバルト成分およびマンガン成分からなる群より選ばれた1種以上の成分が検出され、かつ、粉末X線回折測定によってシリコン成分、コバルト成分およびマンガン成分からなる群より選ばれた1種以上の成分に由来するX線回折ピークが観察されない二酸化チタン微粒子を含む、(1)～

(6)の何れかに記載の二酸化チタン微粒子の有機溶媒分散体、

(8) 前記二酸化チタン微粒子が、前記シリコン成分、コバルト成分およびマンガン成分からなる群より選ばれた1種以上の成分を固溶した二酸化チタン微粒子を含む、(1)～(7)の何れかに記載の二酸化チタン微粒子の有機溶媒分散体、

(9) 前記二酸化チタン微粒子の表面に無機化合物を被覆している、(1)～(8)の何れかに記載の二酸化チタン微粒子の有機溶媒分散体、

(10) (1)～(9)の何れかに記載の二酸化チタン微粒子の有機溶媒分散体と、バインダー樹脂とを含むコーティング組成物、

(11) (1)～(9)の何れかに記載の二酸化チタン微粒子の有機溶媒分散体と、バインダー樹脂とを含む塗膜、

(12) (1)～(9)の何れかに記載の二酸化チタン微粒子の有機溶媒分散体と、バインダー樹脂とを含むナノインプリント用組成物、

(13) 蛍光X線分析測定によってチタン成分、スズ成分及びアルミニウム成分が検出され、かつ、粉末X線回折測定によってルチル型二酸化チタンに由来するX線回折ピークが観測され、スズ成分及びアルミニウム成分に由来するX線回折ピークが観測されない二酸化チタン微粒子と、シランカップリング剤と、塩基性吸着基を有する分散剤とを、有機溶剤に分散させる工程を含む、二酸化チタン微粒子の有機溶媒分散体の製造方法、

(14) 蛍光X線分析測定によってチタン成分、スズ成分及びアルミニウム成分が検出され、かつ、粉末X線回折測定によってルチル型二酸化チタンに由来するX線回折ピークのみが観測され、スズ成分及びアルミニウム成分に由来するX線回折ピークが観測されない二酸化チタン微粒子と、シランカップリング剤と、塩基性吸着基を有する分散剤とを、有機溶剤に分散させる工程を含む、二酸化チタン微粒子の有機溶媒分散体の製造方法、

(15) 前記有機溶媒分散体を更に遠心分離する工程を含む、(13)又は(14)に記載の二酸化チタン微粒子の有機溶媒分散体の製造方法、

(16) 前記二酸化チタン微粒子が、以下の工程によって製造される、(13)～(15)の何れかに記載の二酸化チタン微粒子の有機溶媒分散体の

製造方法：

工程（１）：（オキシ）塩化チタンと、スズ化合物との混合物を加水分解する工程であるか、又は、スズ化合物を加水分解して得た核粒子の存在下で（オキシ）塩化チタンを加水分解する工程；

工程（２）：前記加水分解後の生成物と、アルミニウム化合物とを混合する工程；および

工程（３）：前記加水分解後の生成物と、アルミニウム化合物を混合したものを 250°C 以上 1000°C 以下の温度で焼成することを含む工程、

（１７） 前記工程（１）が、（オキシ）塩化チタンと、スズ化合物と、カルボン酸又はその塩との混合物を加水分解する工程であるか、又は、スズ化合物を加水分解して得た核粒子の存在下で、（オキシ）塩化チタンと、カルボン酸又はその塩を添加して、前記（オキシ）塩化チタンを加水分解する工程である、（１６）に記載の二酸化チタン微粒子の有機溶媒分散体の製造方法。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、高度な分散安定性を有する二酸化チタン微粒子を含む有機溶媒分散体を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]製造例２の二酸化チタン微粒子のX線回折スペクトルである。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明は、蛍光X線分析測定によってチタン成分、スズ成分及びアルミニウム成分が検出され、かつ、粉末X線回折測定によってルチル型二酸化チタンに由来するX線回折ピークが観測され、スズ成分及びアルミニウム成分に由来するX線回折ピークが観測されない二酸化チタン微粒子と、有機溶剤と、シランカップリング剤と、塩基性吸着基を有する分散剤とを含む、二酸化チタン微粒子の有機溶媒分散体である。

[0014] 本発明は、蛍光X線分析測定によってチタン成分、スズ成分及びアルミニウム成分が検出され、かつ、粉末X線回折測定によってルチル型二酸化チタ

ンに由来するX線回折ピークのみが観測され、スズ成分及びアルミニウム成分に由来するX線回折ピークが観測されない二酸化チタン微粒子と、有機溶剤と、シランカップリング剤と、塩基性吸着基を有する分散剤とを含む、二酸化チタン微粒子の有機溶媒分散体である。

[0015] 本発明の有機溶媒分散体は、分散安定性に優れる。分散安定性とは、有機溶媒分散体の収率（分散収率とも称する）と透明性とから評価できる。

前記有機溶媒分散体の収率は、前記二酸化チタン微粒子を含む有機溶媒分散体を2400G、30分間の条件で遠心分離した際に得られる上澄み液中に残る二酸化チタン微粒子の濃度を、遠心分離前の前記有機溶媒分散体中に含まれる二酸化チタン微粒子の濃度で除することで算出する。

[0016] 前記分散収率が50%以上であれば、優れた収率であると判断できる。また、前記分散収率は、70%以上であればより好ましく、80%以上であればさらに好ましい。

[0017] 前記透明性は、可視光領域である380nmから780nmの範囲における前記有機溶媒分散体の平均分光透過率により評価する。前記平均分光透過率は、下記のようにして測定する。

測定サンプルとして、二酸化チタン微粒子の濃度が12g/Lである有機溶媒分散体を調整する。調製した測定サンプルを10mmの石英セルに入れ、波長380nmから780nmの範囲における平均分光透過率を測定する。分光測定装置としては、例えば紫外・可視・近赤外分光光度計（日本分光製、V-770）を使用することができる。

[0018] 前記平均分光透過率が25%以上であれば、透明性に優れていると判断できる。また、前記平均分光透過率が28%以上であることがより好ましく、30%以上であることがさらに好ましい。

[0019] 本発明の有機溶媒分散体は、前記分散収率が50%以上かつ前記平均分光透過率が25%以上であれば、分散安定性に優れていると判断できる。また、前記収率が70%以上かつ前記平均分光透過率が28%以上であることがより好ましく、前記収率が80%以上かつ前記平均分光透過率が30%以上

であることがさらに好ましい。

[0020] 本発明の有機溶媒分散体における分散粒子径は、体積基準における累積50%径(D50)が10nm以上50nm以下であることが好ましく、10nm以上40nm以下であることがより好ましい。また、体積基準における累積90%径(D90)が30nm以上70nm以下であることが好ましく、30nm以上60nm以下であることがより好ましい。分散粒子径が前記範囲であれば、透明性の高い有機溶媒分散体とすることができる。

[0021] 有機溶媒分散体における分散粒子径は、動的光散乱式粒子径分布測定装置(NANOTRAC(登録商標) WAVE II EX150、マイクロトラックベル社製)等を用いて測定することができ、溶媒の屈折率及び粘度は、使用する溶媒に応じて、下記の値とする。尚、前記有機溶媒分散体における有機溶媒がプロピレングリコールモノメチルエーテルである場合の測定条件としては下記の通りである。

○測定条件：

(1) 溶媒(プロピレングリコールモノメチルエーテル、以下、PGMEとも表記する)の屈折率：1.4、粘度：1.75(25℃)－1.55(30℃)；

(2) 粒子屈折率：2.55；

(3) 粒子密度：4.2g/cm³；及び

(4) ローディングインデックス：0.1～0.3。

[0022] 有機溶媒分散体における分散粒子径は、動的光散乱式粒子径分布測定装置(NANOTRAC(登録商標) WAVE II EX150、マイクロトラックベル社製)等を用いて測定することができる。尚、前記有機溶媒分散体における有機溶媒がプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートである場合の測定条件としては下記の通りである。

○測定条件：

(1) 溶媒(プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、以下、PGMEAとも表記する)の屈折率：1.4、粘度：1.098(20℃)

−0.948 (30℃) ;

(2) 粒子屈折率 : 2.55 ;

(3) 粒子密度 : 4.2 g / cm³ ; 及び

(4) ローディングインデックス : 0.1 ~ 0.3。

[0023] また、本発明の有機溶媒分散体における分散粒子径は、前記D50とD90との比率(D50/D90)が0.3以上1.0以下であることが好ましく、0.5以上1.0以下であることがより好ましい。このように下限値については、0.3以上が好ましく、0.5以上であることがより好ましい。上限値については、1.0以下であることが好ましく、1.0未満であることがより好ましい。

D50/D90は、有機溶媒分散体中に含まれる粗大粒子の割合を示し、その値が1に近いほど、粗大粒子が少ないことを意味する。粗大粒子が少ないと分散安定性が優れるため、D50/D90は前記の範囲とするのが好ましい。

[0024] 本発明の有機溶媒分散体は、蛍光X線分析測定によってチタン成分、スズ成分及びアルミニウム成分が検出され、かつ、粉末X線回折測定によってルチル型二酸化チタンに由来するX線回折ピークが観測され、スズ成分及びアルミニウム成分に由来するX線回折ピークが観測されない二酸化チタン微粒子を含む。

[0025] 本発明の有機溶媒分散体は、蛍光X線分析測定によってチタン成分、スズ成分及びアルミニウム成分が検出され、かつ、粉末X線回折測定によってルチル型二酸化チタンに由来するX線回折ピークのみが観測され、スズ成分及びアルミニウム成分に由来するX線回折ピークが観測されない二酸化チタン微粒子を含む。

[0026] このような二酸化チタン微粒子を用いることで、有機溶媒分散体における二酸化チタン微粒子の分散安定性を向上させることができる。また、前記二酸化チタン微粒子を用いることで、有機溶媒分散体を作製する際のゲル化を防ぐことができる。

- [0027] 本願において、「X線回折ピークが観測されない」とは、X線回折ピークが、ルチル型二酸化チタン微粒子のメインピークである（110）面（約 27.5° ）からベースラインを差し引いて、 $1/100$ 以下となる強度の回折ピークであることと定義する。
- [0028] 前記ルチル型二酸化チタンに由来するX線回折ピークは、文献（RSC Adv., 2020, 10, 43592–43598.）に記載された値を参照し、少なくとも、強度の大きい方から3つ以上の回折ピークから同定を行う。また、前記X線回折ピークを得るための装置として、例えばX線回折装置（Ultima IV、リガク社製）を用いることができる。尚、測定精度の観点から、発現するピークそれぞれに対して $\pm 0.5^\circ$ の範囲内に発現するピークは測定誤差の範囲内とし、 $\pm 0.2^\circ$ の範囲内とするのが好ましい。
- [0029] 本発明に用いる二酸化チタン微粒子において、チタン成分、スズ成分及びアルミニウム成分を検出するために使用する蛍光X線分析装置としては、例えばリガク社製のZSX Primus IVを用いることができる。
- [0030] 尚、蛍光X線分析により検出された成分量は、二酸化チタン微粒子中に存在する全量であり、例えば、二酸化チタン微粒子に固溶している成分量、二酸化チタン微粒子の表面に存在する成分量などの総和である。
- [0031] 本発明に用いる二酸化チタン微粒子におけるスズ成分の割合は、当該スズ成分の量を SnO_2 量に換算し、二酸化チタン微粒子に含まれるチタン成分の量（具体的には、二酸化チタンの量（ TiO_2 量））に対して、酸化物換算の質量比（ SnO_2 量/ TiO_2 量）で表した場合に0.1質量%以上20質量%以下であることが好ましく、2質量%以上7質量%以下であることがより好ましい。
- [0032] 本発明に用いる二酸化チタン微粒子におけるアルミニウム成分の割合は、当該アルミニウム成分の量を Al_2O_3 量に換算し、二酸化チタン微粒子に含まれるチタン成分の量（具体的には、二酸化チタンの量（ TiO_2 量））に対して、酸化物換算の質量比（ Al_2O_3 量/ TiO_2 量）で表した場合に0.5

質量%以上10質量%以下であることが好ましく、2質量%以上8質量%以下であることがより好ましい。

[0033] 本発明に用いる二酸化チタン微粒子におけるスズ成分の量及びアルミニウム成分の量の合計量の割合は、当該スズ成分の量を SnO_2 量及び当該アルミニウム成分の量を Al_2O_3 量に換算し、二酸化チタン微粒子に含まれる二酸化チタンの量(TiO_2 量)に対して、酸化物換算の質量比($(\text{SnO}_2\text{量} + \text{Al}_2\text{O}_3\text{量}) / \text{TiO}_2\text{量}$)で表した場合に0.6質量%以上30質量%以下であることが好ましく、4質量%以上15質量%以下であることがより好ましい。

[0034] 本発明に用いる二酸化チタン微粒子中におけるアルミニウム成分に対するスズ成分の割合は、当該アルミニウム成分の量を Al_2O_3 量、そして当該スズ成分の量を SnO_2 量に換算し、酸化物換算の質量比($\text{SnO}_2\text{量} / \text{Al}_2\text{O}_3\text{量}$)で表した場合に、0.01質量%以上40質量%以下であることが好ましく、0.1質量%以上4.0質量%以下であることがより好ましい。

[0035] 本発明に用いる二酸化チタン微粒子を蛍光X線分析した際には、チタン成分、スズ成分及びアルミニウム成分に加えて、一種類又は二種類以上の第三成分が検出されてもよい。第三成分が検出されることで、耐光性の向上(つまり、光触媒活性の抑制)や焼成時の粒子形状制御が可能となる。第三成分の具体例としては、シリコン成分、ジルコニウム成分、亜鉛成分、コバルト成分、ニオブ成分、マンガン成分等が挙げられる。これらの中でも、特に、シリコン成分、コバルト成分、マンガン成分が好ましい。具体的な化合物としては、それぞれ SiO_2 、 ZrO_2 、 ZnO 、 CoO 、 Nb_2O_5 、 Co_2O_3 、 MnO などが挙げられ、 SiO_2 、 Co_2O_3 、 MnO が好ましい。

[0036] これらの第三成分の含有量は、二酸化チタン微粒子に含まれる二酸化チタンの量(TiO_2 量)に対して、当該二酸化チタン微粒子に含まれるスズ成分の量を SnO_2 量、アルミニウム成分の量を Al_2O_3 量、そして第三成分の量を当該第三成分の酸化物量に換算し、酸化物換算の質量比($(\text{SnO}_2\text{量} + \text{Al}_2\text{O}_3\text{量} + \text{第三成分の酸化物量}) / \text{TiO}_2\text{量}$)で表した場合に0.6質量%

以上30質量%以下であることが好ましく、4質量%以上15質量%以下であることがより好ましい。

[0037] 前記第三成分がシリコン成分である場合、当該成分量を SiO_2 量として計算し、 SiO_2 の含有量は二酸化チタン微粒子に含まれる二酸化チタンの量（ TiO_2 量）に対して、酸化物換算の質量比（ SiO_2 量/ TiO_2 量）で表した場合に0.5質量%以上10質量%以下であることが好ましく、1質量%以上5質量%以下であることがより好ましい。

[0038] 前記第三成分がコバルト成分である場合、当該成分量を Co_2O_3 量として計算し、 Co_2O_3 の含有量は二酸化チタン微粒子に含まれる二酸化チタンの量（ TiO_2 量）に対して、酸化物換算の質量比（ Co_2O_3 量/ TiO_2 量）で表した場合に0.05質量%以上5質量%以下であることが好ましく、0.07質量%以上3質量%以下であることがより好ましい。

[0039] 前記第三成分がマンガン元素である場合、当該成分量を MnO 量として計算し、 MnO の含有量は二酸化チタン微粒子に含まれる二酸化チタンの量（ TiO_2 量）に対して、酸化物換算の質量比（ MnO 量/ TiO_2 量）で表した場合に0.05質量%以上5質量%以下であることが好ましく、0.07質量%以上3質量%以下であることがより好ましい。

[0040] 本発明の有機溶媒分散体は、スズ成分及びアルミニウム成分が固溶した二酸化チタン微粒子を含むことが好ましい。つまり、本発明の有機溶媒分散体を構成する、蛍光X線分析測定によってチタン成分、スズ成分及びアルミニウム成分が検出され、かつ、粉末X線回折測定によってルチル型二酸化チタンに由来するX線回折ピークが観測され、スズ成分及びアルミニウム成分に由来するX線回折ピークが観測されない二酸化チタン微粒子は、スズ成分及びアルミニウム成分が固溶した二酸化チタン微粒子を含むことが好ましい。これは、蛍光X線分析測定によってチタン成分、スズ成分及びアルミニウム成分が検出され、かつ、粉末X線回折測定によってルチル型二酸化チタンに由来するX線回折ピークが観測され、スズ成分及びアルミニウム成分に由来するX線回折ピークが観測されない二酸化チタン微粒子の全微粒子が、スズ

成分及びアルミニウム成分が固溶した二酸化チタン微粒子であってもよいし、その一部の微粒子だけが、スズ成分及びアルミニウム成分が固溶した二酸化チタン微粒子であってもよいことを意味する。蛍光X線分析測定によってチタン成分、スズ成分及びアルミニウム成分が検出され、かつ、粉末X線回折測定によってルチル型二酸化チタンに由来するX線回折ピークが観測され、スズ成分及びアルミニウム成分に由来するX線回折ピークが観測されない二酸化チタン微粒子において、さらに当該スズ成分及び当該アルミニウム成分が固溶している二酸化チタン微粒子の割合は、高い方が好ましく、全微粒子が、スズ成分及びアルミニウム成分が固溶した二酸化チタン微粒子であることが特に好ましい。

[0041] 本願において「固溶」とは、ある一つの結晶相の格子点にある原子が別の原子と置換するか、格子間隙に別の原子が入り込んだ相、すなわち、ある結晶相に他の物質が溶け込んだとみなされる混合相を有する状態であり、結晶相としては均一相である状態をいう。

格子点にある溶媒原子が溶質原子と置換したものを置換型といい、格子間隙に溶質原子が入ったものを侵入型という。本明細書における「固溶」はこれらの何れの状態をも指す。

[0042] 具体的には、固溶状態が置換型の場合、二酸化チタン微粒子の結晶格子のチタンサイトがスズ原子やアルミニウム原子で置換される。固溶状態が侵入型の場合、二酸化チタン微粒子の結晶の格子間隙にスズ原子やアルミニウム原子が入る。

[0043] 前記二酸化チタン微粒子において、スズ成分及びアルミニウム成分が固溶されていることは、X線回折で二酸化チタンに由来するピークのシフトにより確認できる。

[0044] スズ成分とアルミニウム成分を固溶した二酸化チタン微粒子を用いると、それらの成分を固溶していない二酸化チタン微粒子を用いた場合と比較して、有機溶媒分散体の分散安定性を向上させることができる。

[0045] この要因として、二酸化チタン微粒子に上記成分を固溶させることで、粗

大粒子や、アスペクト比の大きな粒子などの存在量が少なくなることが推測される。これにより、粒度分布や粒子形状が均一になるため、有機溶媒分散体における二酸化チタン微粒子の分散安定性を向上させることができる。

[0046] 本発明に用いる二酸化チタン微粒子には、スズ成分及びアルミニウム成分に加えて、一種類又は二種類以上の第三成分が固溶していてもよい。第三成分が固溶していることで、耐光性の向上（つまり、光触媒活性の抑制）や焼成時の粒子形状制御が可能となる。固溶している第三成分の具体例としては、シリコン成分（S i）、ジルコニウム成分（Z r）、亜鉛成分（Z n）、コバルト成分（C o）、ニオブ成分（N b）、マンガン成分（M n）などが挙げられる。これらの中でも、特に、シリコン成分、コバルト成分、マンガン成分が好ましい。

[0047] 本発明の有機溶媒分散体は、蛍光X線分析測定によってチタン成分、スズ成分及びアルミニウム成分が検出され、かつ、粉末X線回折測定によってルチル型二酸化チタンに由来するX線回折ピークが観測され、スズ成分及びアルミニウム成分に由来するX線回折ピークが観測されない二酸化チタン微粒子として、スズ成分を固溶した二酸化チタン微粒子とアルミニウム化合物とを焼成することにより得られる二酸化チタン微粒子の焼成物を含んでいてもよい。

[0048] 本発明の有機溶媒分散体は、蛍光X線分析測定によってチタン成分、スズ成分及びアルミニウム成分が検出され、かつ、粉末X線回折測定によってルチル型二酸化チタンに由来するX線回折ピークのみが観測され、スズ成分及びアルミニウム成分に由来するX線回折ピークが観測されない二酸化チタン微粒子として、スズ成分を固溶した二酸化チタン微粒子とアルミニウム化合物とを焼成することにより得られる二酸化チタン微粒子の焼成物を含んでいてもよい。

[0049] 蛍光X線分析測定によってチタン成分、スズ成分及びアルミニウム成分が検出され、かつ、粉末X線回折測定によってルチル型二酸化チタンに由来するX線回折ピーク（あるいは、ルチル型二酸化チタンに由来するX線回折ピ

ークのみ)が観測され、スズ成分及びアルミニウム成分に由来するX線回折ピークが観測されない二酸化チタン微粒子として、前記スズ成分を固溶した二酸化チタン微粒子とアルミニウム化合物とを焼成することにより得られる焼成物である二酸化チタン微粒子を用いることで、有機溶媒分散体における二酸化チタン微粒子の分散安定性を向上させることができる。

[0050] また、本発明の有機溶媒分散体は、当該有機溶媒分散体に用いる二酸化チタン微粒子として、スズ成分を固溶した二酸化チタン微粒子と、アルミニウム化合物と、シリコン化合物、コバルト化合物及びマンガン化合物からなる群より選ばれた1種以上の化合物とを焼成することにより得られる二酸化チタン微粒子の焼成物を含んでいてもよい。

[0051] 前記スズ成分を固溶した二酸化チタン微粒子と、アルミニウム化合物と、シリコン化合物、コバルト化合物、マンガン化合物からなる群より選ばれた1種以上の化合物との焼成物である二酸化チタン微粒子を用いることで、耐光性の向上(つまり、光触媒活性の抑制)や焼成時の粒子形状制御が可能となる。

[0052] 焼成前の二酸化チタン微粒子において、アルミニウム化合物はどのような状態で存在していてもよく、例えば、スズ成分と共に二酸化チタン微粒子にアルミニウム成分として固溶していてもよいし、スズ成分を固溶した二酸化チタン微粒子の表面にアルミニウム化合物として存在していてもよい。

[0053] 前記焼成前の二酸化チタン微粒子におけるアルミニウム化合物の種類は特に限定されないが、アルミニウムの水酸化物であるのが好ましい。アルミニウムの水酸化物の結晶構造としては、例えば、ペーサイト、ギプサイト、擬ペーサイト、バイヤライトなどが挙げられ、アルミニウムの含水酸化物、水和酸化物を含む。これらの結晶構造が異なる複数種のアルミニウムの水酸化物が存在してもよい。

[0054] また、焼成前の二酸化チタン微粒子において、シリコン化合物、コバルト化合物及びマンガン化合物からなる群より選ばれた1種以上の化合物はどのような状態で存在していてもよく、例えば、スズ成分と共に二酸化チタン微

粒子にシリコン成分、コバルト成分及びマンガン成分からなる群より選ばれた1種以上の成分として固溶していてもよいし、スズ成分を固溶した二酸化チタン微粒子の表面にシリコン化合物、コバルト化合物及びマンガン化合物からなる群より選ばれた1種以上の化合物として存在していてもよい。それぞれの成分は、互いに異なる状態で存在していてもよい。

[0055] 上記二酸化チタン微粒子とアルミニウム化合物との焼成物は、アルミニウム成分の少なくとも一部が二酸化チタン微粒子に固溶した状態であってもよいし、二酸化チタン微粒子の表面にアルミニウム化合物が存在していてもよい。

[0056] また、前記二酸化チタン微粒子とアルミニウム化合物と、シリコン化合物、コバルト化合物及びマンガン化合物からなる群より選ばれた1種以上の化合物との焼成物は、上記に加え、シリコン成分、コバルト成分及びマンガン成分からなる群より選ばれた一種以上の成分の少なくとも一部が二酸化チタン微粒子に固溶した状態であってもよいし、二酸化チタン微粒子の表面に存在していてもよい。さらに、それぞれの成分は、互いに異なる状態で存在していてもよい。

[0057] 上述の「二酸化チタン微粒子の表面に・・・存在していてもよい」とは、前記二酸化チタン微粒子の全体を被覆していてもよいし、二酸化チタン微粒子の表面に存在する各化合物（アルミニウム、シリコン、コバルト、マンガン）が島状となって、その表面の一部分だけを覆っていてもよいことを意味する。

[0058] 本発明に用いる二酸化チタン微粒子の形状は特に限定されず、球状、棒状、針状、紡錘状、板状などの任意の形状のものを用いることができる。球状以外の形状の場合の上記平均一次粒子径については、棒状、針状、紡錘状粒子の場合は短軸側の長さの平均で規定し、板状の場合は面の対角線長さの平均で規定する。

[0059] 本発明に用いる二酸化チタン微粒子（二酸化チタン微粒子と各化合物との焼成物にあっては焼成後の二酸化チタン微粒子を意味する）の平均一次粒子

径は、1 nm以上50 nm以下が好ましく、3 nm以上40 nm以下がより好ましく、5 nm以上30 nm以下が更に好ましい。

[0060] 本発明に用いる二酸化チタン微粒子の平均一次粒子径は、電子顕微鏡下でランダムに選択した200個以上について、円相当径（Heywood径）としての一次粒子径を計測し、その粒子径の個数分布における中央値として算出する（これを、本願では「電子顕微鏡写真法」とも称する）。

上記二酸化チタン微粒子の平均一次粒子径を算出するにあたって、画像解析ソフトを使用してもよい。前記画像解析ソフトとしては、例えばMac View Version 4.0（株式会社マウンテック）を用いてもよい。

[0061] このような平均一次粒子径を有する二酸化チタン微粒子は、平均一次粒子径がより大きな二酸化チタン粒子（例えば、顔料用途に用いられる平均一次粒子径が約0.2以上0.5 μm 以下程度の二酸化チタン粒子）に比べて可視光透過性が高い。

[0062] 従って、上記の平均一次粒子径を有する二酸化チタン微粒子を用いることで、より透明性の高い有機溶媒分散体とすることができる。

[0063] また、本発明に用いる二酸化チタン微粒子のアスペクト比は、1.0以上2.5以下が好ましく、1.0以上2.0以下がより好ましい。

前記アスペクト比は、以下のように算出する。

電子顕微鏡下でランダムに選択した200個以上の一次粒子について、画像解析ソフトMac View Version 4.0（株式会社マウンテック）を用いて、長径（面積が最小となる外接する四角形の長辺の長さ）と短径（面積が最小となる外接する四角形の短辺の長さ）とを測定し、前記長径を前記短径で除することで（前記200個以上の一次粒子それぞれにおける）アスペクト比を算出する。前記アスペクト比の平均値を「本発明に用いる二酸化チタン微粒子のアスペクト比」とする。

[0064] 本発明に用いる二酸化チタン微粒子の比表面積は、40 m^2/g 以上300 m^2/g 以下であることが好ましく、70 m^2/g 以上200 m^2/g 以下であることがより好ましく、100 m^2/g 以上180 m^2/g 以下であることが

更に好ましい。このような比表面積を有する二酸化チタン微粒子を用いることで、より透明性が高い有機溶媒分散体とすることができる。

[0065] 二酸化チタン微粒子の比表面積は、流動式比表面積自動測定装置（Flow Sorb II 2300、島津製作所社製）を用いて窒素吸着法（BET法）により求めることができる。

[0066] 本発明に用いる二酸化チタン微粒子の結晶構造は特に限定されず、アナターゼ型、ルチル型、ブルッカイト型などのものを用いることができる。もっとも、ルチル型は、アナターゼ型に比べて光触媒活性が低く、屈折率が高いことから、塗膜に高い耐光性、及び高屈折率をより効果的に持たせるためには、ルチル型結晶を有する二酸化チタン微粒子を用いることが好ましい。

[0067] 二酸化チタン微粒子の結晶型がルチル型である場合に、前記二酸化チタン微粒子のルチル化率は90%以上が好ましく、95%以上がより好ましい。二酸化チタン微粒子のルチル化率は、次式に基づいて算出する。

$$\text{ルチル化率 (\%)} = (H_r / (H_r + H_a)) \times 100$$

H_r : X線回折スペクトルのルチル型結晶に対応する最大ピーク ($2\theta = 27.5^\circ \pm 0.5^\circ$) の高さ

H_a : X線回折スペクトルのアナターゼ型結晶に対応する最大ピーク ($2\theta = 25.2^\circ \pm 0.5^\circ$) の高さ

[0068] 本発明に用いる二酸化チタン微粒子は、通常は、その化合物種の構成が二酸化チタン (TiO_2) であるものを意味するが、二酸化チタン (TiO_2) のほかにも、メタチタン酸 ($TiO_2 \cdot nH_2O$) やオルトチタン酸 ($Ti(OH)_4$) で表される化合物種を構成の一部に有していてもよい。

[0069] 本発明に用いる二酸化チタン微粒子は、さらにその表面に無機化合物が存在していてもよい。

[0070] 二酸化チタン微粒子の表面に存在させる無機化合物としては、一般的な無機化合物が使用できる。例えば、シリコン成分 (Si)、ジルコニウム成分 (Zr)、亜鉛成分 (Zn)、コバルト成分 (Co)、鉄成分 (Fe)、ニオブ成分 (Nb)、チタン成分 (Ti)、セリウム成分 (Ce)、アルミニ

ウム成分（Al）、インジウム成分（In）、及び／又はマンガン成分（Mn）などを成分として有する無機化合物が挙げられる。前記無機化合物の状態は、金属、金属酸化物、水酸化物等が挙げられる。

[0071] これらの無機化合物は、1種類だけを二酸化チタン微粒子の表面に存在させてもよいし、複数種類を二酸化チタン微粒子の表面に存在させてもよい。複数種類の無機化合物を存在させる場合、異なる無機化合物が積層構造となるように交互に存在していてもよいし、二酸化チタン微粒子の表面に別々に存在していてもよい。

[0072] 前記表面に存在する無機化合物は、公知の方法で得られた表面処理物であってもよい、二酸化チタン微粒子の焼成物にあつては、アルミニウム化合物又は第三成分が残存したものであつてもよい。

[0073] 前記無機化合物の酸化物換算の被覆量は TiO_2 の質量基準で、0.3質量%以上15質量%が好ましく、0.5質量%以上10質量%以下がさらに好ましく、0.7質量%以上5質量%以下がより好ましい。

[0074] 本発明の有機溶媒分散体は、有機溶剤を含む。本発明に用いる有機溶剤は特に限定されず、公知の有機溶剤を用いることができる。

[0075] 本発明に用いる有機溶剤として、例えば、ケトン類又は（ポリ）アルキレングリコールモノアルキルエーテル類が挙げられる。有機溶剤は反応性を有するものでもよく、アクリレートモノマーを用いてもよい。

[0076] ケトン類としては、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、ジアセトンアルコール（4-ヒドロキシ-4-メチルペンタン-2-オン）、4-ヒドロキシ-4-メチルヘキサン-2-オン等が挙げられる。

[0077] （ポリ）アルキレングリコールモノアルキルエーテル類としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ- n -プロピルエーテル、エチレングリコールモノ- n -ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ- n -ブ

ロピルエーテル、ジエチレングリコールモノー n −ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノー n −プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノー n −ブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル等が挙げられる。

[0078] アクリレートモノマーとしては、ベンジルアクリレート、3−フェノキシベンジルアクリレート、4−フェニルベンジルアクリレート、エトキシ化オ−フェニルフェノールアクリレート、1, 6ヘキサンジオールジアクリレート、トリメチロールプロパンアクリレート等が挙げられる。

[0079] 上記有機溶剤を用いることで、本発明の有機溶媒分散体における二酸化チタン微粒子の分散性がより一層向上する。更に、上記有機溶剤であれば、コーティング組成物やナノインプリント用組成物を作製する際、有機溶媒分散体とバインダー樹脂との相溶性が向上し、基材への塗布性等が改善される。

[0080] 本発明の有機溶媒分散体は、シランカップリング剤を含む。本願において、「シランカップリング剤」とは、有機官能基 X と加水分解性基 OR との両方を、一つの分子中に併せ持つ有機ケイ素化合物をいう。

[0081] 有機官能基 X は、一般には、メタクリル基、アクリル基、ビニル基、エポキシ基、アミノ基、メルカプト基、スルフィド基、イソシアネート基等から選択される少なくとも一種が好ましい。シランカップリング剤の分子中に有機官能基 X が複数存在する場合、 X は同一であってもよいし、互いに異なってもよい。

[0082] 加水分解性基 OR において、 O は酸素原子であり、 R は水素原子又は炭素原子数が1以上22以下のアルキル基を表す。前記アルキル基は、直鎖状、分岐鎖状又は環状のいずれでもよい。シランカップリング剤の分子中に加水

分解性基ORが複数存在する場合、Rは同一であってもよいし、互いに異なってもよい。

[0083] 本発明に用いるシランカップリング剤としては、例えば、メタクリルシラン、アクリルシラン、ビニルシラン、エポキシシラン、アミノシラン、メルカプトシラン、イソシアネートシラン等が挙げられる。

[0084] メタクリルシランとして、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリロキシオクチルトリメトキシシランが挙げられる。

[0085] アクリルシランとして、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシランが挙げられる。

[0086] ビニルシランとして、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、オクテニルトリメトキシシランが挙げられる。

[0087] エポキシシランとして、グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、グリシドキシオクチルトリメトキシシランが挙げられる。

[0088] アミノシランとして、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシランが挙げられる。

[0089] メルカプトシランとして、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルトリメトキシシランが挙げられる。

[0090] イソシアネートシランとして、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシランが挙げられる。

[0091] 本発明の有機溶媒分散体は、塩基性吸着基を有する分散剤を含む。

[0092] 本発明に用いる塩基性吸着基を有する分散剤としては、アミノ基を有するアミン系分散剤が好ましい。具体的には、1級アミン、2級アミン及び3級アミン又はその塩、並びに、四級アンモニウム等が挙げられる。

[0093] これらのアミン系分散剤は、塩基性吸着基としてアミノ基、又はアミノ基の一つもしくは複数の水素がアルキル基等で置換された部分構造などを含む。

[0094] 前記塩基性吸着基を有する分散剤は、ASTM D2074やJIS K7237等で規定された公知の方法でアミン価を測定することができる。具体的なアミン価の測定方法を下記する。

なお、アミン価とは、分散剤試料中の有機溶剤を除いた固形分1gあたりの塩基量を当量のKOHの質量 (mg KOH/g) で表したものである。

[0095] (アミン価の測定方法)

100mLのビーカーに分散剤試料の0.5～1.5gを精秤し、50mLの酢酸で溶解する。次いで、pH電極を備えた自動滴定装置を使って、この溶液を0.1mol/LのHClO₄ (過塩素酸) 酢酸溶液にて中和滴定する。滴定pH曲線の変曲点を滴定終点とし次式によりアミン価を求める。

$$\text{アミン価 [mg KOH/g]} = (561 \times V) / (W \times S)$$

[但し、V：滴定終点での滴定量 [mL]、W：分散剤試料秤取量 [g]、S：分散剤試料の固形分濃度 [質量%] を表す。]

[0096] 本発明に用いる塩基性吸着基を有する分散剤としては、例えば、DISPERBYK (登録商標) -163 (ビッケミー社製、アミン価：10mg KOH/g)、ソルスパス (登録商標) 20000 (アミン価：32mg KOH/g)、ソルスパス (登録商標) 39000 (アミン価：25.7mg KOH/g)、ソルスパス (登録商標) 56000 (アミン価：39mg KOH/g) (以上、Lubrizol社製) 等の市販品や、2-ジエチルアミノエチルメタクリレート等を用いることができる。

[0097] 本発明に用いる塩基性吸着基を有する分散剤において、アミン価が5mg KOH/gより大きいと、その分散剤は十分に高い塩基性を有すると判断でき、本発明の有機溶媒分散体において、所望の分散効果を得ることができる。

[0098] 本発明の有機溶媒分散体では、シランカップリング剤に対する塩基性吸着

基を有する分散剤の質量比が 15 質量%以上 75 質量%以下であるのが好ましく、15 質量%以上 70 質量%以下がより好ましく、20 質量%以上 70 質量%以下であるのが更に好ましい。

[0099] 本発明の有機溶媒分散体において、シランカップリング剤は、凝集状態にある二酸化チタン微粒子を解凝集させ易くするための分散助剤として機能すると理解される。

[0100] また、塩基性吸着基を有する分散剤は、解凝集した後の二酸化チタン微粒子が有機溶剤中で再凝集することを抑制すると理解される。

[0101] 本発明の有機溶媒分散体においては、塩基性吸着基を有する分散剤と、シランカップリング剤とを併用することで、二酸化チタン微粒子の表面を確実に保護し、分散安定化を図ることができる。

[0102] このため、塩基性吸着基を有する分散剤は、シランカップリング剤に対して質量比で 15 以上 75 以下とするのが好ましい。シランカップリング剤に対する塩基性吸着基を有する分散剤の質量比を 75 質量%以下とすることで、シランカップリング剤の含有量が少なくなって、その機能、すなわち、有機溶剤中で凝集状態にある二酸化チタン微粒子を湿式分散等によって解凝集させ易くする機能が損なわれる効果を回避できるため好ましい。また、塩基性吸着基を有する分散剤の質量比を前記の 15 質量%以上とすることで、分散剤の含有量が少なくなって、その機能が十分発揮できなくなることを回避できるため好ましい。

[0103] 本発明の有機溶媒分散体は、蛍光 X 線分析測定によってチタン成分、スズ成分及びアルミニウム成分が検出され、かつ、粉末 X 線回折測定によってルチル型二酸化チタンに由来する X 線回折ピーク（あるいはルチル型二酸化チタンに由来する X 線回折ピークのみ）が観測され、スズ成分及びアルミニウム成分に由来する X 線回折ピークが観測されない二酸化チタン微粒子と、シランカップリング剤と、塩基性吸着基を有する分散剤とを、有機溶剤に分散して製造することができる。

[0104] 前記有機溶媒分散体を分散する際に、前記シランカップリング剤及び前記

塩基性吸着基を有する分散剤のほかに、分散助剤、分散安定化剤、消泡剤、増粘剤や二酸化チタン微粒子以外の無機酸化物微粒子等を加えてもよい。

[0105] 上記分散において、公知の分散機を用いることができる。例えば、ペイントシェーカー、ディゾルバー、高速攪拌機、混練機、超音波分散機、高圧ホモジナイザー、ボールミル、ビーズミル、サンドミル、横型メディアミル分散機、コロイドミル等が使用できる。

上記分散における分散時間は、使用する分散機やメディアの種類によって適宜調整すればよい。

[0106] 上記分散機の中でも、高い分散性を有する有機溶媒分散体を得るために、ビーズミルを用いることが好ましい。また、ビーズミルでの分散時において、ビーズメディアを用いることが好ましい。前記ビーズメディアは、直径1 mm以下であることが好ましく、直径0.5 mm以下であることがより好ましい。

[0107] また、上記ビーズメディアの材質はセラミックが好ましい。セラミックとすることで、分散体の着色やビーズメディア由来の不純物の混入（コンタミネーション）を防ぐことができる。前記セラミックスとしては、ジルコニア、アルミナ、ジルコンなどが挙げられる。

[0108] 上記分散は、1回だけ行ってもよいし、複数回行ってもよい。上記分散を複数回行う場合は、例えば、予備分散と本分散とに分けて行うことが好ましい。

[0109] 予備分散を行うことによって、有機溶媒分散体中の二酸化チタン微粒子の表面を濡らすことができ、これにより二酸化チタン微粒子の表面の空気層が有機溶剤と置き換えられる。次いで、本分散を行うことによって、有機溶媒分散体中の二酸化チタン微粒子が速やかに分散することができる。その結果、二酸化チタン微粒子の有機溶剤中での分散性が効果的に向上し、所望の分散粒子径までにかかる分散処理時間を短縮することができる。

[0110] 前記予備分散と前記本分散における分散条件は、同一の分散機及び分散条件を採用してもよいし、互いに異なる分散機及び分散条件を採用してもよい。

。本分散で用いるビーズメディアは、予備分散よりも直径の小さなビーズメディアを用いるのがより好ましい。こうすることで、二酸化チタン微粒子の有機溶剤中での分散性をより高めることができる。

[0111] 上記分散をした後に、遠心分離により有機溶媒分散体中に含まれる凝集した二酸化チタン微粒子を取り除くのが好ましい。

[0112] 前記遠心分離の条件は、2400G以上かつ30分間以上とするのが好ましい。こうすることで、有機溶媒分散体中に含まれる凝集した二酸化チタン微粒子を十分に取り除くことができ、有機溶媒分散体の透明性を向上させることができる。

[0113] 上記の蛍光X線分析測定によってチタン成分、スズ成分及びアルミニウム成分が検出され、かつ、粉末X線回折測定によってルチル型二酸化チタンに由来するX線回折ピーク（あるいは、ルチル型二酸化チタンに由来するX線回折ピークのみ）が観測され、スズ成分及びアルミニウム成分に由来するX線回折ピークが観測されない二酸化チタン微粒子は、例えば、下記の工程を含むようにして製造できる。

[0114] 本発明の有機溶媒分散体の製造方法は、工程（1）：（オキシ）塩化チタンと、スズ化合物との混合物を加水分解するか、又は、スズ化合物の核粒子（例えば、スズ化合物を加水分解して得た核粒子）の存在下で（オキシ）塩化チタンを加水分解する工程、工程（2）：前記加水分解後の生成物と、アルミニウム化合物とを混合する工程、工程（3）：前記加水分解後の生成物と、アルミニウム化合物の混合物を250℃以上1000℃以下の温度で焼成することを含む工程を含む。

[0115] これにより、蛍光X線分析測定によってチタン成分、スズ成分及びアルミニウム成分が検出され、かつ、粉末X線回折測定によってルチル型二酸化チタンに由来するX線回折ピーク（あるいは、ルチル型二酸化チタンに由来するX線回折ピークのみ）が観測され、スズ成分及びアルミニウム成分に由来するX線回折ピークが観測されない二酸化チタン微粒子を得ることができる。

[0116] また、好ましくは、スズ成分とアルミニウム成分とを固溶した二酸化チタン微粒子を得ることができる。

[0117] スズ成分、アルミニウム成分及びが固溶している二酸化チタン微粒子において、二酸化チタン微粒子にスズ成分とアルミニウム成分を固溶させる方法としては、後述する液相法や固相法を用いることが好ましく、液相法として共沈殿法、固相法として高温焼成法を用いることがより好ましい。

[0118] 更に好ましい方法は、二酸化チタン微粒子において、スズ成分を液相法で固溶させ、アルミニウム成分を固相法で固溶させる方法である。最も好ましい方法は、二酸化チタン微粒子において、スズ成分を共沈殿法によって固溶させ、アルミニウム成分を高温焼成法によって固溶させる方法である。

[0119] また、スズ成分、アルミニウム成分及び第三成分を固溶した二酸化チタン微粒子において、例えば、二酸化チタン微粒子にスズ成分、アルミニウム成分及び第三成分を固溶させる方法として、二酸化チタン微粒子において、スズ成分を液相法で固溶させ、アルミニウム成分及び第三成分を固相法で固溶させる方法であってもよい。

[0120] より好ましい方法は、二酸化チタン微粒子において、スズ成分を共沈殿法によって固溶させ、アルミニウム成分及び第三成分を固相法によって固溶させる方法である。更に好ましい方法は、二酸化チタン微粒子において、スズ成分を共沈殿法によって固溶させ、アルミニウム成分及び第三成分を高温焼成法によって固溶させる方法である。

[0121] <工程（１）>

本願における工程（１）は、（オキシ）塩化チタンと、スズ化合物との混合物を加水分解する工程であるか、又は、スズ化合物を加水分解して得た核粒子の存在下で（オキシ）塩化チタンを加水分解する工程である。この工程により、スズ成分とチタン成分を含む加水分解生成物が得られる。二酸化チタン微粒子の製造時にスズ成分を含有させると、ルチル型二酸化チタンが生成し易いため、好ましい。まずは工程（１）の一つの方法である、（オキシ）塩化チタンと、スズ化合物との混合物を加水分解する方法について説明す

る。

[0122] 前記（オキシ）塩化チタンとしては、四塩化チタン、三塩化チタン、オキシ塩化チタンなどを用いることができる。中でも四塩化チタンが好ましい。前記（オキシ）塩化チタンについては、水などに溶解した溶液を用いてもよい。尚、（オキシ）塩化チタンとは、塩化チタン及び／又はオキシ塩化チタンを意味する。

[0123] 前記（オキシ）塩化チタンの濃度は、 TiO_2 換算で 45 g/L 以上 250 g/L 以下であるのが好ましく、 100 g/L 以上 250 g/L 以下であるのがより好ましく、 150 g/L 以上 250 g/L 以下であるのがさらに好ましい。 45 g/L 以上とすることで、本発明に用いる二酸化チタン微粒子について、十分な生産量を確保することができる。 250 g/L 以下とすることで、（オキシ）塩化チタンの過度な加水分解を好ましく抑制でき、本発明に用いる二酸化チタン微粒子を好ましく安全に生産できる。

[0124] 前記スズ化合物としては、塩化スズ（Ⅱ）、塩化スズ（Ⅳ）、硫酸スズ、硝酸スズ、酢酸スズ、オキシ塩化スズ等を用いることができる。中でも塩化スズ（Ⅳ）が好ましい。また、前記スズ化合物としては、スズ化合物を水などの溶媒に溶解させた溶液を用いてもよい。なお、塩化スズ（Ⅳ）と、四塩化スズ（つまり、 $SnCl_4$ ）は同じ化合物を意味する。

[0125] 前記スズ化合物としては、スズ化合物と公知の酸との混合物を用いてもよい。前記酸としては、例えば塩酸、硫酸、硝酸を用いることができ、前記酸の水溶液を用いてもよい。前記スズ化合物と前記酸との混合順序に限定はなく、スズ化合物に前記酸を混合してもよいし、前記酸にスズ化合物を混合してもよいし、前記酸とスズ化合物とを同時に混合してもよい。

[0126] 前記酸中における前記スズ化合物の濃度は特に限定されず、酸化物換算（ SnO_2 ）で 0.1 g/L 以上 15 g/L 以下が好ましく、 2 g/L 以上 7 g/L 以下がより好ましい。例えば、後述する塩酸水溶液における塩化スズの濃度は特に限定されない。例えば、塩化スズは酸化物換算（ SnO_2 ）で 0.1 g/L 以上 15 g/L 以下が好ましく、 2 g/L 以上 7 g/L 以下がより

好ましい。スズ化合物（例えば、塩化スズ）の濃度が前記範囲であれば、スズ化合物（例えば、塩化スズ）が単独で加水分解して析出することを避けることができる。

[0127] 前記酸の濃度は特に限定されない。例えば、酸として塩酸水溶液を使用する場合は、塩酸の濃度が 1 g/L 以上 15 g/L 以下が好ましく、 3 g/L 以上 10 g/L 以下がより好ましい。前記塩酸の濃度が前記範囲であれば、スズ化合物（例えば、塩化スズ）が単独で加水分解して析出することを避けることができる。

[0128] 前記スズ化合物（例えば、塩化スズ）と（オキシ）塩化チタンの混合物を加水分解することにより、スズ成分とチタン成分を含む加水分解生成物を得られる。

[0129] 前記スズ化合物と前記（オキシ）塩化チタンとを混合する際、それらの混合順序は特に限定されない。前記スズ化合物（あるいはスズ化合物の水溶液）に前記（オキシ）塩化チタン（あるいは（オキシ）塩化チタンの水溶液）を混合してもよいし、前記（オキシ）塩化チタンに前記スズ化合物を混合してもよいし、前記スズ化合物と前記（オキシ）塩化チタンとを同時に混合してもよい。

前記スズ化合物（例えば、塩化スズ）は、当該スズ成分を酸化物である SnO_2 に換算した量（ SnO_2 量）が、前記（オキシ）塩化チタンのチタン成分を酸化物である TiO_2 に換算した量（ TiO_2 量）に対して、酸化物換算の質量比（ SnO_2 量 / TiO_2 量）で、 0.1 質量%以上 20 質量%以下となるように混合するのが好ましく、 2 質量%以上 7 質量%以下となるのが好ましい。

[0130] 前記加水分解の方法は、スズ化合物（例えば、塩化スズ）と（オキシ）塩化チタンの混合物を加熱して、加水分解を行うことが好ましい。前記混合物を加熱する温度としては、 40°C 以上 110°C 以下が好ましく、 50°C 以上 110°C 以下がより好ましく、 60°C 以上 110°C 以下がさらに好ましい。

[0131] 前記スズ化合物と前記（オキシ）塩化チタンの混合物を加熱する際、スズ

化合物（あるいは（オキシ）塩化チタン）を予め所定の温度に加熱した後に（オキシ）塩化チタン（あるいはスズ化合物）を混合してもよいし、両者を混合した後に所定の温度まで加熱してもよい。中でも、スズ化合物を予め所定温度に加熱しておき、そこに（オキシ）塩化チタンを混合するのが好ましい。

[0132] こうすると、スズ成分とチタン成分がほぼ同時に加水分解し、共沈殿する。加水分解の時間は適宜設定することができる。

[0133] 工程（１）の別の方法として、スズ化合物の核粒子（例えば、前記スズ化合物を加水分解して得た核粒子）の存在下で（オキシ）塩化チタンを加水分解することによっても、スズ成分とチタン成分を含む加水分解生成物を得られる。二酸化チタン微粒子の製造時にスズ成分を含有させると、ルチル型二酸化チタンが生成し易いため好ましい。

[0134] 前記核粒子としては、市販品を用いてもよいし、自ら合成してもよい。自ら合成する方法としては、例えば、スズ化合物の酸性水溶液を加熱する方法が挙げられる。例えば、塩化スズ（例えば、 SnCl_4 ）の塩酸水溶液を準備し、これを 40°C 以上 80°C 以下の温度で加熱することで、核粒子となるスズ化合物の微細粒子を得ることができる。スズ化合物や酸は、前述のものをを用いることができる。

[0135] 尚、前記塩酸水溶液におけるスズ化合物（例えば、塩化スズ）の濃度は特に限定されない。例えば、スズ化合物（例えば、塩化スズ）は酸化物換算（ SnO_2 ）で 0.1 g/L 以上 15 g/L 以下が好ましく、 2 g/L 以上 7 g/L 以下がより好ましい。

[0136] 塩酸の濃度は特に限定されない。例えば、 1 g/L 以上 15 g/L 以下が好ましく、 3 g/L 以上 10 g/L 以下がより好ましい。

[0137] 核粒子の存在下で（オキシ）塩化チタンを加水分解することにより、スズ成分とチタン成分を含む加水分解生成物を得られる。（オキシ）塩化チタンは前述のものをを用いることができる。（オキシ）塩化チタン水溶液を用いる場合、その濃度は前述の範囲とするのが好ましい。

- [0138] 前記加水分解の方法は、核粒子の存在下で（オキシ）塩化チタンを加熱して、加水分解を行うことが好ましい。前記混合物を加熱する温度としては、40℃以上110℃以下の温度で行うことが好ましく、50℃以上110℃以下の温度で行うことがより好ましい。
- [0139] こうすると、スズ化合物の微細粒子を核として、（オキシ）塩化チタンを十分に加水分解できる。加水分解の時間は適宜設定することができる。
- [0140] 上述した（オキシ）塩化チタンとスズ化合物との混合物を加水分解する工程、スズ化合物を加水分解する工程、核粒子の存在下で（オキシ）塩化チタンを加水分解する工程においては、羽根型攪拌機、ディスペー、ホモミキサーなどの公知の攪拌機を用いて、攪拌しながら行ってもよい。
- [0141] 前記加水分解反応の後、さらに、加水分解生成物を熟成させてもよい。
- [0142] 前記熟成工程の条件は、特に限定されない。前記熟成工程の条件は、特に限定されない。具体的には、加水分解反応（例えば、中和反応）の温度を維持して、1分間以上48時間以内の熟成を行うことが好ましい。より好ましい熟成時間は5分間以上24時間以内で、更に好ましくは、10分間以上12時間以内である。
- [0143] また、前記熟成工程後に、pHを調整する工程を設けてもよい。前記pHは5以上9以下とするのが好ましく、6以上8以下とするのがより好ましい。こうすることで、以降の工程における予期せぬ加水分解を抑制することができる。調整前のpHに応じて酸又はアルカリを使い分けてよい。酸であれば、例えば硫酸、塩酸、硝酸が挙げられる。アルカリであれば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニアが挙げられる。
- [0144] 前記工程（1）において、前記（オキシ）塩化チタンを加水分解する際に、カルボン酸又はその塩を混合してもよい。
- [0145] 具体的な工程としては、前記（オキシ）塩化チタンと、スズ化合物と、カルボン酸又はその塩との混合物を加水分解する工程であるか、又は、スズ化合物の核粒子（例えば、スズ化合物を加水分解して得た核粒子）の存在下で、（オキシ）塩化チタンと、カルボン酸又はその塩を添加して、加水分解す

る工程が挙げられる。

[0146] 前記カルボン酸又はその塩は、（オキシ）塩化チタンのチタン成分を TiO_2 の酸化物に換算した時の 1 mol の当該 TiO_2 に対して、 $0.3\text{ mol}\%$ 以上 $3\text{ mol}\%$ 以下となるように混合するのが好ましく、 $0.5\text{ mol}\%$ 以上 $2\text{ mol}\%$ 以下となるように混合するのがより好ましい。

[0147] 前述したカルボン酸又はその塩を含む製造方法によって得られる二酸化チタン微粒子は、後続する乾燥工程による二酸化チタン微粒子の凝集や、焼成工程による二酸化チタン微粒子の焼結を抑制することができる。このため、二酸化チタン微粒子を粉碎工程に供することなく、有機溶剤に分散させることができ、透明性の高い有機溶媒分散体を得ることができる。

[0148] 前記（オキシ）塩化チタンと、スズ化合物と、カルボン酸又はその塩を混合する順序は特に限定されず、（オキシ）塩化チタンと、カルボン酸又はその塩を混合し、次いで、スズ化合物と混合してもよいし、（オキシ）塩化チタンと、スズ化合物と、カルボン酸又はその塩を同時に混合してもよいし、スズ化合物と、カルボン酸又はその塩を混合し、次いで、（オキシ）塩化チタンと混合してもよい。

[0149] この中でも、事前に（オキシ）塩化チタンと、カルボン酸又はその塩を混合しておき、次いで、スズ化合物に添加することが好ましい。

[0150] 前記カルボン酸又はその塩は、モノカルボン酸、ポリ（多価）カルボン酸やこれらの塩を包含し、例えば下記（a）から（g）に記載のものが挙げられる：

（a）カルボン酸：例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸；

（b）ポリ（多価）カルボン酸：特に、ジカルボン酸、トリカルボン酸、例えば、シュウ酸、フマル酸；

（c）ヒドロキシポリ（多価）カルボン酸：特に、ヒドロキシカルボン酸、ヒドロキシトリカルボン酸、例えば、リンゴ酸、クエン酸又はタルトロン酸；

（d）ポリヒドロキシモノカルボン酸：例えば、グルコヘプトン酸、グルコ

ン酸；

(e) ポリ（多価）-ヒドロキシカルボン酸：例えば、酒石酸；

(f) ジカルボキシルアミノ酸及びその対応するアミド：例えば、アスパラギン酸、アスパラギン（2-アミノ-3-カルバモイルプロピオン酸）、グルタミン酸；及び

(g) ヒドロキシル化され又はヒドロキシル化されていないモノカルボキシルアミノ酸：例えば、リジン、セリン、トレオニン。

[0151] 上記カルボン酸としては、ヒドロキシポリ（多価）カルボン酸が好ましく、クエン酸がより好ましい。また、カルボン酸の塩としては、どのような塩でも制限なく用いることができ、例えば、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩などを用いることができる。

[0152] <工程（2）>

本願における工程（2）は、前記スズ成分とチタン成分を含む加水分解生成物と、アルミニウム化合物とを混合する工程である。これにより、次の工程（3）の焼成により、アルミニウム成分が前記加水分解生成物中に拡散し、蛍光X線分析測定によってチタン成分、スズ成分及びアルミニウム成分が検出され、かつ、粉末X線回折測定によってルチル型二酸化チタンに由来するX線回折ピークが観測され、スズ成分及びアルミニウム成分に由来するX線回折ピークが観測されない二酸化チタン微粒子を得ることができる。

混合状態には特に制限は無く、公知の混合方法を用い、任意の状態としてよい。例えば、加水分解生成物粒子とアルミニウム化合物粒子が均一に混合している状態であってもよく、加水分解生成物粒子表面にアルミニウム化合物が存在した状態であってもよい。後者としては、例えば、加水分解生成物粒子表面にアルミニウム化合物粒子が付着した状態であってもよく、加水分解生成物粒子表面にアルミニウム化合物層が被覆された状態であってもよい。特に、加水分解生成物粒子表面にアルミニウム化合物が存在した状態であると好ましく、中でも、加水分解生成物粒子表面にアルミニウム化合物層が被覆された状態であるとより好ましい。

- [0153] 前記混合工程において、その順序は特に限定されない。前記加水分解生成物に前記アルミニウム化合物を添加し混合してもよいし、前記アルミニウム化合物に前記加水分解生成物を添加し混合してもよいし、前記加水分解生成物と前記アルミニウム化合物とを同時に混合してもよい。中でも、前記加水分解生成物に前記アルミニウム化合物を添加し混合することが好ましい。このようにすることで、前記加水分解生成物の表面にアルミニウム化合物を存在させることができる。
- [0154] 前記加水分解生成物と、アルミニウム化合物とを混合する際、さらにシリコン化合物、コバルト化合物およびマンガン化合物からなる群より選ばれた1種以上の化合物を混合してもよい。
- [0155] シリコン化合物、コバルト化合物およびマンガン化合物からなる群より選ばれた1種以上の化合物を混合する場合、上記の加水分解生成物とアルミニウム化合物との混合と同様の方法で行ってもよい。
- [0156] 前記「表面に・・・存在させる」とは、前記加水分解生成物の全体を被覆していてもよく、あるいは島状となって、前記加水分解生成物の表面の一部だけを覆っていてもよいが、前記加水分解生成物の全体を被覆しているのが好ましい。
- [0157] 前記加水分解生成物の表面をアルミニウム化合物成分で被覆する方法として例えば、具体的には、上記加水分解生成物と、アルミニウム化合物とを混合する際、酸又はアルカリとを混合し、前記加水分解生成物の表面に、中和反応によりアルミニウムの水酸化物を析出させる方法が挙げられる。
- [0158] 前記アルミニウム化合物としては、塩化アルミニウム等のハロゲン化アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム等のアルミニウムと無機酸との化合物、アルミン酸ナトリウム等のアルミニウムのオキソ酸金属塩などが挙げられる。これらのアルミニウム化合物は、単独で用いてもよいし、二種以上のアルミニウム化合物を併用してもよい。前記アルミニウム化合物は、粉体のまま用いてもよいし、水などの溶媒に溶解させて溶液として用いてもよい。

- [0159] 前記シリコン化合物としては、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウムなどのケイ酸塩などが挙げられる。前記シリコン化合物は、粉体のまま用いてもよいし、水などの溶媒に溶解させて溶液として用いてもよい。
- [0160] 前記コバルト化合物としては、塩化コバルト (I)、塩化コバルト (II)、硫化コバルト (I)、硫酸コバルト (I)、硝酸コバルト (I)、炭酸コバルト (I)、酢酸コバルト (I) などが挙げられる。また、前記コバルト化合物については、水和物を用いてもよい。さらに、前記コバルト化合物は、粉体のまま用いてもよいし、水などの溶媒に溶解させて溶液として用いてもよい。
- [0161] 前記マンガン化合物としては、塩化マンガン (I)、硫化マンガン (I)、硫酸マンガン (I)、硝酸マンガン (I)、リン酸マンガン (I)、炭酸マンガン (I)、酢酸マンガン (I) などが挙げられる。また、前記マンガン化合物については、水和物を用いてもよい。さらに、前記コバルト化合物は、粉体のまま用いてもよいし、水などの溶媒に溶解させて溶液として用いてもよい。
- [0162] 前記アルミニウム化合物は、加水分解生成物中のチタン成分を酸化物 (TiO_2) として換算した量 (TiO_2 量) に対して、酸化物 (Al_2O_3) として換算した量 (Al_2O_3 量) で表した場合に、酸化物換算の質量比 (Al_2O_3 量 / TiO_2 量) で、0.5 質量%以上10質量%以下の割合となるように混合するのが好ましく、2 質量%以上8 質量%以下となるように混合するのが好ましい。
- [0163] 前記シリコン化合物は、加水分解生成物中のチタン成分を酸化物 (TiO_2) として換算した量 (TiO_2 量) に対して、酸化物 (SiO_2) として換算した量 (SiO_2 量) で表した場合に、酸化物換算の質量比 (SiO_2 量 / TiO_2 量) で、0.5 質量%以上10質量%以下の割合となるように混合するのが好ましく、1 質量%以上5 質量%以下となるように混合するのが好ましい。
- [0164] 前記コバルト化合物は、加水分解生成物中のチタン成分を酸化物 (TiO_2

）として換算した量（ TiO_2 量）に対して、酸化物（ Co_2O_3 ）として換算した量（ Co_2O_3 量）で表した場合に、酸化物換算の質量比（ Co_2O_3 量／ TiO_2 量）で、0.05質量%以上5質量%以下の割合となるように混合するのが好ましく、0.07質量%以上3質量%以下となるように混合するのが好ましい。

[0165] 前記マンガン化合物は、加水分解生成物中のチタン成分を酸化物（ TiO_2 ）として換算した量（ TiO_2 量）に対して、酸化物（ MnO ）として換算した量（ MnO 量）で表した場合に、酸化物換算の質量比（ MnO 量／ TiO_2 量）で、0.05質量%以上5質量%以下の割合となるように混合するのが好ましく、0.07質量%以上3質量%以下となるように混合するのが好ましい。

[0166] 前記酸としては、硫酸、塩酸、硝酸等の無機酸が挙げられ、これらの酸を単独で用いてもよいし、二種以上の酸を併用してもよい。前記アルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属の炭酸塩、アンモニア等の無機塩基が挙げられ、これらのアルカリを単独で用いてもよいし、二種以上のアルカリを併用してもよい。

[0167] 酸又はアルカリのどちらを用いるかは、混合するアルミニウム化合物により適宜選択すればよい。例えばアルミニウム化合物としてアルカリ性のアルミン酸ナトリウムを用いる場合は、酸を用いればよい。

[0168] 前記中和反応において、加水分解生成物と、アルミニウム化合物と、酸又はアルカリと、を混合する順序については、特に限定されない。

[0169] 例えば、アルミニウム化合物を加水分解生成物に添加し、次いで、酸又はアルカリを添加してもよいし、酸又はアルカリを加水分解生成物に添加し、次いでアルミニウム化合物を添加してもよいし、アルミニウム化合物と酸又はアルカリとを同時に加水分解生成物に添加してもよい。

[0170] この中でも、アルミニウム化合物を加水分解生成物に添加し、次いで、酸又はアルカリを添加するのが好ましい。

- [0171] 前記中和反応におけるpHは、4以上7以下にするのが好ましく、5以上6以下にするのがより好ましい。前記中和反応におけるpHをこのような範囲とすることで、アルミニウム化合物を水酸化物として十分析出させることができ、且つ、加水分解生成物の表面にアルミニウムの水酸化物を均一に被覆することができる。
- [0172] 中和反応におけるpHは、反応時における酸又はアルカリの添加量により調整することができる。
- [0173] 前記中和反応における反応温度は、40℃以上90℃以下で行うのが好ましく、55℃以上80℃以下とするのがより好ましい。前記中和反応における反応温度をこのような範囲とすることで、加水分解生成物の表面にアルミニウムの水酸化物を均一に被覆することができる。
- [0174] 上記中和反応においては、羽根型攪拌機、ディスパー、ホモミキサーなどの公知の攪拌機を用いて、攪拌しながら行ってもよい。
- [0175] 前記中和反応の後、さらに、アルミニウムの水酸化物が被覆された加水分解生成物を熟成させてもよい。
- [0176] 前記熟成工程の条件は、特に限定されない。具体的には、中和反応の温度を維持して、1分間以上48時間以内の熟成を行うことが好ましい。より好ましい熟成時間は5分間以上24時間以内で、更に好ましくは、10分間以上12時間以内である。
- [0177] 上記中和反応により得たアルミニウムの水酸化物が被覆された加水分解生成物は、必要に応じて公知の方法で固液分離してもよく、その固形分を乾燥して粉体を得てもよい。
- [0178] 前記使用する酸又はアルカリを選択する工程から、前記固液分離し固形分を乾燥してよい工程までの一連の工程について、シリコン化合物、コバルト化合物、およびマンガン化合物からなる群より選ばれた1種以上の化合物を使用する場合も、前記アルミニウム化合物における上記一連の工程で述べた方法と同様の方法で行えばよい。
- [0179] 前記固液分離には、公知のろ過方法を用いることができ、例えば、通常、

工業的に用いられるロータリープレス、フィルタープレス等の加圧ろ過によるろ過装置や、ヌッチェフィルター、ムーアフィルター等の真空ろ過装置等を用いることができる。

[0180] 前記固液分離の操作において、必要に応じて純水や各種有機溶剤等を用いて洗浄を行ってもよい。中でも、フィルタープレスやヌッチェフィルターを用いて、濾液の導電率が $1500\Omega\cdot\text{cm}$ 以上を目安にして、純水により洗浄することが好ましい。

[0181] 前記乾燥において、その条件は特に限定されない。例えば、乾燥温度としては、 100°C 以上 250°C 以下が好ましく、 120°C 以上 220°C 以下がより好ましく、 140°C 以上 180°C 以下がさらに好ましい。乾燥時間は、30分間以上72時間以内が好ましく、1時間以上48時間以内がより好ましく、6時間以上24時間以内がさらに好ましい。

[0182] <工程(3)>

本願における工程(3)は、前記加水分解後の生成物とアルミニウム化合物の混合物を 250°C 以上 1000°C 以下の温度で焼成する工程である。

[0183] 前記焼成における温度は、 300°C 以上 800°C 以下がより好ましく、 350°C 以上 750°C 以下がさらに好ましく、 420°C 以上 720°C 以下が最も好ましい。

[0184] 焼成時間や焼成雰囲気は適宜設定することができる。具体的には、焼成時間としては、30分間以上24時間以内が好ましく、1時間以上18時間以内がより好ましい。焼成雰囲気としては、大気雰囲気で好ましい。

[0185] 前記加水分解後の生成物とアルミニウム化合物に加え、シリコン化合物、コバルト化合物およびマンガン化合物からなる群より選ばれた1種以上の化合物を含む場合の焼成条件についても、上記焼成条件と同様にしてよい。

[0186] 上記焼成後に得られたサンプルについては、乾式粉碎、湿式粉碎に限定されずに公知の方法で粉碎してもよい。粉碎機としては、例えば、ペイントシェーカー、ディゾルバー、高速攪拌機、超音波分散機、高圧ホモジナイザー、ビーズミル、サンドミル、横型メディアミル分散機、コロイドミル、擂潰

機、ハンマーミル、ジェットミル、アトライタミル等が使用できる。

[0187] 前記粉砕工程としては、例えば、下記のように湿式粉砕を行ってもよい。

[0188] 焼成後に得られたサンプルを純水に混合し、スラリーを準備する。前記スラリーの濃度は特に限定されないが、 100 g/L 以上 300 g/L 以下が好ましい。 100 g/L 以上とすることは、収量を増加することができるため好ましく、 300 g/L 以下とすることはスラリーの増粘を効率的に抑制できるため好ましい。また、前記スラリーの分散性を向上させるために、公知の分散剤を添加したり、 pH 調整剤を添加して pH を調整したりしてもよい。

[0189] 前記粉砕工程の目安として、レーザー回折・散乱法により測定された前記スラリーの体積基準における累積 90% 径 (L a s e r D i f f r a c t i o n : L D 90) が、 $3.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下となるまで粉砕するのが好ましい。

[0190] こうすることで、有機溶媒分散体における二酸化チタン微粒子の粒子径分布を好ましい範囲とすることができる。前記粉砕工程は、1回だけでもよいし、2回以上してもよい。尚、前記レーザー回折・散乱法による測定条件は下記の通りである。

○測定条件：

装置：堀場製作所社製 LA-950、

条件：

(1) 粒子屈折率： 2.75 ；

(2) 溶媒屈折率： 1.333 ；

(3) 循環速度： 5 ；

(4) 超音波強度： 5 ；

(5) 超音波時間： 3 分；

(6) 攪拌強度： 5 ；及び

(7) 測定溶媒：ヘキサメタリン酸ソーダ 0.3% 水溶液を NaOH で pH 10 に調整したもの。

[0191] 上記スラリーを湿式粉砕した後は、必要に応じて公知の方法で固液分離し

てもよく、その固形分を乾燥して粉体を得てもよい。前記固液分離には、公知のろ過方法を用いることができ、例えば、通常、工業的に用いられるロータリープレス、フィルタープレス等の加圧ろ過によるろ過装置や、ヌッチェフィルター、ムーアフィルター等の真空ろ過装置等を用いることができる。

[0192] 前記固液分離の操作において、必要に応じて純水や各種有機溶剤等を用いて洗浄を行ってもよい。中でも、フィルタープレスやヌッチェフィルターを用いて、濾液の導電率が $1500\Omega\cdot\text{cm}$ 以上を目安にして、純水により洗浄することが好ましい。

[0193] 前記乾燥において、その条件は特に限定されない。例えば、乾燥温度としては、 100°C 以上 250°C 以下が好ましく、 120°C 以上 220°C 以下がより好ましく、 140°C 以上 180°C 以下がさらに好ましい。

[0194] 乾燥時間は、30分間以上72時間以内が好ましく、1時間以上48時間以内がより好ましく、6時間以上24時間以内がさらに好ましい。

[0195] 上記二酸化チタン微粒子は、当該微粒子中にスズ成分及びアルミニウム成分が固溶しているのが好ましい。スズ成分とアルミニウム成分とを二酸化チタン微粒子に固溶させる方法は特に限定されない。

[0196] 二酸化チタン微粒子にスズ成分とアルミニウム成分を固溶させる方法として、一般的に、気相法（化学蒸着（CVD）法、物理蒸着（PVD）法など）、液相法（水熱法、ゾル・ゲル法、共沈殿法など）、固相法（高温焼成法）などの公知の方法を用いることができる。

[0197] この中でもスズ成分、アルミニウム成分及び固溶している二酸化チタン微粒子において、二酸化チタン微粒子にスズ成分とアルミニウム成分を固溶させる方法として、前記の液相法や固相法を用いることが好ましく、液相法として共沈殿法、固相法として高温焼成法を用いることがより好ましい。

[0198] 更に好ましい方法は、スズ成分を液相法で固溶させ、アルミニウム成分を固相法で固溶させる方法である。最も好ましい方法は、スズ成分を共沈殿法によって固溶させ、アルミニウム成分を高温焼成法によって固溶させる方法である。

- [0199] 前記焼成工程（工程（3））の後に、得られた二酸化チタン微粒子について、さらに無機化合物で表面被覆してもよい。
- [0200] 前記焼成工程を経た二酸化チタン微粒子の表面に無機化合物を被覆する方法としては、公知の表面処理方法を用いることができる。具体的には、焼成後の二酸化チタン微粒子を含むスラリーを調整し、このスラリーに無機化合物を添加し、被覆することが好ましく、焼成後の二酸化チタン微粒子を含むスラリー中で無機化合物を中和し、二酸化チタン微粒子の表面上で無機化合物を析出させて被覆することがより好ましい。また、二酸化チタン微粒子の粉末と無機化合物とを乾式で混合して無機化合物を被覆させてもよい。
- [0201] 本発明のコーティング組成物は、上記の二酸化チタン微粒子の有機溶媒分散体と、バインダー樹脂とを含む。
- [0202] 本発明の有機溶媒分散体は高い透過率を有するので、この有機溶媒分散体を用いたコーティング組成物を用いることで、可視光透過性（透明性）の高い塗膜を形成することができる。また、二酸化チタン微粒子の屈折率が高いため、それを含むコーティング組成物を用いることで、屈折率の高い塗膜を形成することもできる。
- [0203] コーティング組成物に用いられるバインダー樹脂としては、コーティング組成物より得られる塗膜の安定性、高屈折率、及び可視光透過性（透明性）が確保される限り、特に限定されない。
- [0204] バインダー樹脂としては、例えばアルキッド系樹脂、アクリル系樹脂、メラミン系樹脂、ウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、シリコーン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド酸系樹脂、ポリイミド系樹脂、スチレンマレイン酸系樹脂、スチレン無水マレイン酸系樹脂等も使用することができる。
- [0205] 好ましい樹脂としては、ウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアミド酸系樹脂、ポリイミド系樹脂、スチレンマレイン酸系樹脂、スチレン無水マレイン酸系樹脂が挙げられる。
- [0206] バインダー樹脂は、一種を単独で使用してもよく、二種以上を組み合わせ使用してもよい。更に、各種のアクリル酸系モノマー、アクリレート系モ

ノマーも適用可能である。

[0207] 本発明のコーティング組成物は、二酸化チタン微粒子の有機溶媒分散体及びバインダー樹脂に加え各種の添加剤を配合してもよい。具体的には、分散剤、顔料、充填剤、骨材、増粘剤、フローコントロール剤、レベリング剤、硬化剤、架橋剤、硬化用触媒、硬化重合開始剤等を配合することができる。

[0208] 本発明のコーティング組成物は、上述の二酸化チタン微粒子の有機溶媒分散体及びバインダー樹脂、更には必要に応じて上記添加剤を混合することにより、調製することができる。混合工程では、例えば、上述のディゾルバーや高速攪拌機を用いるのが好ましい。

[0209] 本発明の有機溶媒分散体又はコーティング組成物は、塗膜を形成することができる。具体的には、任意の方法により、基材に本発明の有機溶媒分散体又はコーティング組成物を塗布し、必要に応じて乾燥及び／又は焼成することで、基材上に塗膜を形成することができる。

[0210] 基材は特に限定されず、ガラス、ポリマー、セラミック、金属等の種々の材質を用いることができる。

[0211] 塗布方法は特に制限されず、公知の方法を使用することが可能である。例えば、スピンコーター、ディップコーター、ダイコーター、スリットコーター、バーコーター、グラビアコーター等により塗布する方法、LB（ラングミュアープロジェクト）膜法、自己組織化法、スプレー塗布等の方法が挙げられる。

[0212] 乾燥方法、焼成方法についても特に制限なく、公知の方法が用いられる。例えば、常圧下や減圧下での加熱乾燥、自然乾燥等が挙げられる。加熱乾燥、焼成における加熱方法としても特に限定されず、例えば、ホットプレート、オープン等の装置を用いて加熱する方法が挙げられる。乾燥温度は80℃以上150℃以内が好ましく、焼成温度は150℃以上400℃以下程度が好ましい。

[0213] 塗膜の厚みは、用途に応じて適宜設定することができるが、例えば、0.005μm以上2μm以下であることが好ましく、0.01μm以上1μm

以下がより好ましい。

- [0214] ヘーズ値は、膜厚にも影響されるが、5%以下が好ましく、2.5%以下がより好ましく、1.5%以下が更に好ましい。塗膜のヘーズは、ヘーズメーターにて、JIS K 7136に則り測定することができる。また、塗膜の屈折率は、塗膜を高屈折率層として用いるには1.60以上が好ましく、1.80以上が好ましい。屈折率はエリプソメトリーによって測定して算出することができる。
- [0215] 基材に形成した塗膜は、多層に積層してもよい。多層積層の場合、各層は同質の塗膜でも異なる塗膜の組合せでもよい。また、基材上に上記高屈折率層と低屈折率層とを交互に積層することで、基材上に反射防止膜を形成することができる。
- [0216] 反射防止膜は、上記高屈折率層を含む限りどのような構成としてもよく、例えば、基材上に、高屈折率層と、低屈折率層とをこの順で有する反射防止膜であってもよいし、基材上に、低屈折率層と、高屈折率層と、低屈折率層とをこの順で有する反射防止膜であってもよい。このような層構成において、各層の膜厚及び屈折率を調整することにより、所望の反射防止膜を設計することができる。
- [0217] 本発明のナノインプリント用組成物は、上記の二酸化チタン微粒子の有機溶媒分散体とバインダー樹脂とを含む。また、必要に応じて各種の添加剤を配合してもよい。
- [0218] 本願における「ナノインプリント用」とは、微細パターン形成方法として、所定のパターンを有するモールドを、基板上に形成された硬化性膜に押圧して、当該硬化性膜に前記モールドのパターンを転写するナノインプリントリソグラフィに用いられることを意味する。
- [0219] また「ナノインプリント」とは、数nmから数 μ mのサイズのパターン転写を意味し、ナノオーダーに限定されるものではない。
- [0220] 本発明のナノインプリント用組成物に使用されるバインダー樹脂及び各種添加剤は、上記コーティング組成物と同様の物を使用することができる。ま

た、ナノインプリント用組成物の調製方法も上記コーティング組成物の調製方法と同様にすることができる。

[0221] さらに、ナノインプリント用組成物を基材に塗布して使用する場合は、上記コーティング組成物を用いた塗膜と同様に使用することができる。

[0222] 本発明のナノインプリント用組成物は、上記の二酸化チタン微粒子の有機溶媒分散体を含むため、透明性が高く、屈折率も高い。そのため、自動運転用の3DセンサーやAR（拡張現実）ガラスのAR導波路などの高い透明性及び低いヘーズ値が求められる用途に使用することができる。

実施例

[0223] 以下に実施例と比較例を示すが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0224] 〔製造例1〕

SnO_2 に換算して3g/L、塩酸が5g/Lとなるように、四塩化スズ水溶液（日本化学産業社製）に塩酸（関東化学社製）を添加し、攪拌して、塩酸含有四塩化スズ水溶液を準備した。

前記塩酸含有四塩化スズ水溶液を60℃に加熱し、 TiO_2 が100質量部に対して SnO_2 が3質量部となるように、四塩化チタン水溶液（ TiO_2 に換算して50g/L、石原産業社製）を15分間かけて添加し、100℃に昇温し、100℃に到達してから1時間熟成した。

熟成後、放冷しながら液体のpHが7.0±0.2となるまで、20%の水酸化ナトリウム水溶液を添加した。尚、水酸化ナトリウム水溶液（高杉製薬社製）添加終了時の液温は70℃とした。

次に、液温を70℃維持にしたまま、 TiO_2 が100質量部に対して Al_2O_3 が6質量部となるようにアルミン酸ナトリウム水溶液を、20分間かけて添加し、その後20分間熟成した。

熟成後、20%硫酸水溶液（石原産業社製）を40分間かけて添加し、液体のpHを5.5±0.2に調整し、その後、1時間熟成した。

熟成後、フィルタープレスにて濾過を行い、純水にて濾液導電率が150

0 Ω・cm 以上になるまで洗浄し、固形分を回収した。回収した固形分を 150℃×8 時間で乾燥させ、得られた乾燥物を電気炉にて大気雰囲気下、室温から 510～550℃まで 7 時間かけて昇温し、510℃～550℃にて 2 時間焼成し、焼成物を得た。

純水に前記焼成物を 150 g/L となるよう分散させ、そこに P₂O₅ として 2 質量% となるようにピロリン酸ナトリウム（三井化学下関社製）を添加し、さらに水酸化ナトリウム水溶液（高杉製薬社製）を添加して、液体の pH を 10.5 に調整し、スラリーを準備した。

前記スラリーを、0.5 mm のジルコニアビーズ（東レ株式会社製）を充填した湿式粉碎機（アシザワファインテック社製、スターミル LME20）で、レーザー回折・散乱法により測定された体積基準における累積 90% 径（LD90）が 3 μm 以下となるまで、分散した。尚、前記湿式粉碎は、フィード量 3.2 L/min、滞留時間 2 分 30 秒の条件で実施した。分散後のスラリーに、20% の硫酸水溶液を添加し、スラリーの pH を 6.7 ± 0.2 に調整した。pH 調整後のスラリーは、フィルタープレスにて濾過を行い、純水にて濾液導電率が 1500 Ω・cm 以上になるまで洗浄し、固形分を回収した。回収した固形分を乾燥機にて、150℃×8 時間乾燥させた。乾燥後、ハンマーミル（ホソカワミクロン社製、マイクロパルペライザ AP-1SH）を用いて、粉碎して、製造例 1 の試料 1 を得た。尚、前記ハンマーミルは、フィード量 500 g/min、回転数 9500 rpm、スクリーン径 1 mm φ の条件で実施した。試料 1 の平均一次粒子径は 18 nm であった。

尚、上記レーザー回折・散乱法による測定条件は下記の通りであった。

○測定条件：

装置：堀場製作所社製 LA-950、

（1）粒子屈折率：2.75；

（2）溶媒屈折率：1.333；

- (3) 循環速度：5；
- (4) 超音波強度：5；
- (5) 超音波時間：3分；
- (6) 攪拌強度：5；及び
- (7) 測定溶媒：ヘキサメタリン酸ソーダ0.3%水溶液をNaOHでpH10に調整したもの。

[0225] 〔製造例2〕

SnO₂に換算して3g/L、塩酸が8g/Lとなるように、四塩化スズ水溶液（日本化学産業製）に塩酸（関東化学社製）を添加し攪拌して、塩酸含有四塩化スズ水溶液を準備した。また、TiO₂が1molに対して、クエン酸（昭和化工社製）1mol%となるようにクエン酸を添加した四塩化チタン（TiO₂に換算して200g/L）水溶液を準備した。

前記塩酸含有四塩化スズ水溶液を60℃に加熱し、TiO₂が100質量部に対してSnO₂が5質量部となるように、前記四塩化チタン水溶液を15分間かけて添加し、液温を60℃に維持したまま、1時間熟成した。熟成後、昇温しながら液体のpHが7.0±0.2となるまで、20%の水酸化ナトリウム水溶液（高杉製薬社製）を添加した。尚、水酸化ナトリウム水溶液添加終了後の液温は70℃とした。

次に、液温を70℃維持にしたまま、TiO₂が100質量部に対してAl₂O₃が4質量部となるようにアルミン酸ナトリウム水溶液を、20分間かけて添加し、その後20分間熟成した。

熟成後、20%硫酸水溶液（石原産業社製）を40分間かけて添加し、液体のpHを5.5±0.2に調整し、その後、1時間熟成した。

熟成後、ヌッチェフィルターにて濾過を行い、純水にて濾液導電率が1500Ω・cm以上になるまで洗浄し、固形分を回収した。回収した固形分を150℃×8時間で乾燥させた。得られた乾燥物を30g量り取り、それを50mLのるつぽに入れ、電気炉にて大気雰囲気下、450℃×2時間で焼成した。尚、前記焼成について、室温から450℃までは10℃/minの

条件で昇温し、 $450^{\circ}\text{C} \times 2$ 時間焼成後は自然冷却にて室温まで冷却した。得られた焼成物を 10 g 量り取り、擂潰機（石川工場社製、石川式攪拌擂潰機）にて 10 分間粉碎し、製造例2の試料2を得た。試料2の平均一次粒子径は 17 nm であった。

[0226] 〔製造例3〕

製造例2において、アルミン酸ナトリウム水溶液の添加量を TiO_2 が 100 質量部に対して Al_2O_3 が 2.3 質量部となるように変更し、アルミン酸ナトリウム水溶液を添加する前に、 TiO_2 が 100 質量部に対して、 SiO_2 が 2.3 質量部となるようにケイ酸ナトリウム水溶液を 20 分間かけて添加した以外は、製造例2と同様にして製造例3の試料3を得た。

[0227] 〔製造例4〕

TiO_2 が 1 mol に対して、クエン酸 $1\text{ mol}\%$ となるようにクエン酸（昭和化工社製）を添加した四塩化チタン（ TiO_2 に換算して 200 g/L 、石原産業社製）水溶液を準備した。

前記四塩化チタン水溶液の液温を 60°C に加温し、 60°C に維持したまま 1 時間熟成した。熟成後、液体の pH が 7.0 ± 0.2 となるまで、 20% の水酸化ナトリウム水溶液（高杉製薬社製）を添加した。尚、水酸化ナトリウム水溶液添加時の液温は 70°C とした。熟成後、 20% 硫酸水溶液（石原産業社製）を 40 分間かけて添加し、液体の pH を 5.5 ± 0.2 に調整し、その後、 1 時間熟成した。

熟成後、ヌッチェフィルターにて濾過を行い、純水にて濾液導電率が $1500\text{ }\Omega \cdot \text{cm}$ 以上になるまで洗浄し、固形分を回収した。回収した固形分を $150^{\circ}\text{C} \times 8$ 時間で乾燥させた。得られた乾燥物を 30 g 量り取り、それを 50 mL のるつぽに入れ、電気炉にて大気雰囲気下、 $450^{\circ}\text{C} \times 2$ 時間で焼成した。尚、前記焼成について、室温から 450°C までは 10°C/min の条件で昇温し、 $450^{\circ}\text{C} \times 2$ 時間焼成後は自然冷却にて室温まで冷却した。得られた焼成物を 10 g 量り取り、擂潰機（石川工場社製、石川式攪拌擂潰機）にて 10 分間粉碎し、製造例4の試料4を得た。

[0228] 〔製造例 5〕

SnO_2 に換算して 3 g/L 、塩酸が 8 g/L となるように、四塩化スズ水溶液（日本化学産業社製）に塩酸（関東化学社製）を添加し塩酸含有四塩化スズ水溶液を準備した。また、 TiO_2 が 1 mol に対して、クエン酸 1 mol %となるようにクエン酸（昭和化工社製）を添加した四塩化チタン（ TiO_2 に換算して 200 g/L 、石原産業社製）水溶液を準備した。

前記塩酸含有四塩化スズ水溶液を 60°C に加熱し、 TiO_2 が 100 質量部に対して SnO_2 が 5 質量部となるように、前記四塩化チタン水溶液を 15 分間かけて添加し、液温を 60°C に維持したまま、 1 時間熟成した。熟成後、液体の pH が 7.0 ± 0.2 となるまで、 20% の水酸化ナトリウム水溶液（高杉製薬社製）を添加した。尚、水酸化ナトリウム水溶液添加時の液温は 70°C とした。

熟成後、 20% 硫酸水溶液（石原産業社製）を 40 分間かけて添加し、液体の pH を 5.5 ± 0.2 に調整し、その後、 1 時間熟成した。

熟成後、ヌッチェフィルターにて濾過を行い、純水にて濾液導電率が $1500 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上になるまで洗浄し、固形分を回収した。回収した固形分を $150^\circ\text{C} \times 8$ 時間で乾燥させた。得られた乾燥物を 30 g 量り取り、それを 50 mL のるつぽに入れ、電気炉にて大気雰囲気下、 $450^\circ\text{C} \times 2$ 時間で焼成した。尚、前記焼成について、室温から 450°C までは 10°C/min の条件で昇温し、 $450^\circ\text{C} \times 2$ 時間焼成後は自然冷却にて室温まで冷却した。得られた焼成物を 10 g 量り取り、擂潰機（石川工場社製、石川式攪拌擂潰機）にて 10 分間粉碎し、製造例 5 の試料 5 を得た。

[0229] 〔製造例 6〕

TiO_2 が 1 mol に対して、クエン酸 1 mol %となるようにクエン酸（昭和化工社製）を添加した四塩化チタン（ TiO_2 に換算して 200 g/L 、石原産業社製）水溶液を準備した。

前記四塩化チタン水溶液を 60°C に加温し、液温を 60°C に維持したまま、 1 時間熟成した。熟成後、液体の pH が 7.0 ± 0.2 となるまで、 20

%の水酸化ナトリウム水溶液（高杉製薬社製）を添加した。尚、水酸化ナトリウム水溶液添加時の液温は70℃とした。

次に、液温を70℃維持にしたまま、 TiO_2 が100質量部に対して Al_2O_3 が4質量部となるようにアルミン酸ナトリウム水溶液を、20分間かけて添加し、その後20分間熟成した。

熟成後、20%硫酸水溶液（石原産業社製）を40分間かけて添加し、液体のpHを5.5±0.2に調整し、その後、1時間熟成した。

熟成後、ヌッチェフィルターにて濾過を行い、純水にて濾液導電率が1500Ω・cm以上になるまで洗浄し、固形分を回収した。回収した固形分を150℃×8時間で乾燥させた。得られた乾燥物を30g量り取り、それを50mLのるつぽに入れ、電気炉にて大気雰囲気下、450℃×2時間で焼成した。尚、前記焼成について、室温から450℃までは10℃/minの条件で昇温し、450℃×2時間焼成後は自然冷却にて室温まで冷却した。得られた焼成物を10g量り取り、擂潰機（石川工場社製、石川式攪拌擂潰機）にて10分間粉碎し、製造例6の試料6を得た。

[0230] [製造例7]

SnO_2 に換算して3g/L、塩酸が8g/Lとなるように、四塩化スズ水溶液（日本化学産業社製）に塩酸（関東化学社製）を添加し攪拌して、塩酸含有四塩化スズ水溶液を準備した。また、 TiO_2 が1molに対して、クエン酸1mol%となるようにクエン酸（昭和化工社製）を添加した四塩化チタン（ TiO_2 に換算して200g/L）水溶液を準備した。

前記塩酸含有四塩化スズ水溶液を60℃に加熱し、 TiO_2 が100質量部に対して SnO_2 が5質量部となるように、前記四塩化チタン水溶液を15分間かけて添加し、液温を60℃に維持したまま、1時間熟成した。熟成後、昇温しながら液体のpHが7.0±0.2となるまで、20%の水酸化ナトリウム水溶液（高杉製薬社製）を添加した。尚、水酸化ナトリウム水溶液添加終了後の液温は70℃とした。

次に、液温を70℃に維持したまま、 TiO_2 が100質量部に対して Al

Co_2O_3 が4質量部となるようにアルミン酸ナトリウム水溶液を、20分間かけて添加し、その後20分間熟成した。

熟成後、20%硫酸水溶液を40分間かけて添加し、液体のpHを5.5±0.2に調整し、その後、1時間熟成した。

その後、液温を70℃に維持したまま TiO_2 が100質量部に対して、 Co_2O_3 が0.1質量部となるように硫酸コバルト(II)七水和物(関東化学社製)水溶液を一括で添加し、その後、20分間熟成した。

熟成後、ヌッチェフィルターにて濾過を行い、純水にて濾液導電率が1500Ω・cm以上になるまで洗浄し、固形分を回収した。回収した固形分を150℃×8時間で乾燥させた。得られた乾燥物を30g量り取り、それを50mLのるつぽに入れ、電気炉(共栄電気炉製作所社製)にて大気雰囲気下、425℃×2時間で焼成した。尚、前記焼成について、室温から425℃までは10℃/minの条件で昇温し、425℃×2時間焼成後は自然冷却にて室温まで冷却した。得られた焼成物を10g量り取り、擂潰機(石川工場社製、石川式攪拌擂潰機)にて10分間粉碎し、製造例7の試料7を得た。試料7の平均一次粒子径は19nmであった。

[0231] 〔製造例8〕

製造例7において、「 Co_2O_3 が0.1質量部となるように硫酸コバルト(II)七水和物(関東化学社製)」を「 MnO が0.1質量部となるように硫酸マンガン(II)五水和物(関東化学社製)」に変更した以外は、製造例7と同様にして製造例8の試料8を得た。試料8の平均一次粒子径は18nmであった。

[0232] 〔製造例9〕

製造例2において、450℃×2時間焼成後に、以下の工程を追加した以外は、製造例2と同様にして、製造例9の試料9を得た。試料9の平均一次粒子径は18nmであった。

450℃×2時間焼成したサンプルを、粉碎機を用いて、サンプル10gを10分間粉碎した。その後、前記サンプルが50g/Lとなるように純水

を加え、攪拌し、スラリーを作製した。前記スラリーを60℃に加熱した。60℃に到達後、pHが7.0±0.2となるまで、20質量%の水酸化ナトリウム水溶液（高杉製薬社製）を前記スラリーに添加した。その後、450℃×2時間焼成したサンプルが100質量部に対してZrO₂が1質量部となるように硫酸ジルコニウム水溶液（関東化学社製）を20分かけて添加し、液温を60℃に保持したまま、20分間熟成した。熟成後、450℃×2時間焼成したサンプルが100質量部に対してTiO₂が1質量部となるように四塩化チタン水溶液を20分かけて添加し、液温を60℃に保持したまま、20分間熟成した。熟成後、450℃×2時間焼成したサンプルが100質量部に対してAl₂O₃が1質量部となるようにアルミン酸ナトリウム水溶液（関東化学社製）を20分かけて添加し、液温を60℃に保持したまま、20分間熟成した。熟成後、ヌッチェフィルターにて濾過を行い、純水にて濾液導電率が1500Ω・cm以上になるまで洗浄し、固形分を回収した。回収した固形分を150℃×8時間で乾燥させた。得られた乾燥物を10g量り取り、擂潰機（石川工場社製、石川式攪拌擂潰機）にて10分間粉碎した。

[0233] <評価1：結晶型>

製造例1～3および製造例7～9の二酸化チタン微粒子を試料として、X線回折装置（Ultima IV、リガク社製）を用いて、X線管球：Cu Kα、管電圧：40kV、管電流：40mA、発散スリット：1/2°、散乱スリット：8mm、受光スリット：開放、サンプリング幅：0.020度、走査速度：10.00度/分の条件でX線回折スペクトルを測定した。参考までに、製造例2のX線回折スペクトルを図1に示す。図1に示されているように、製造例2の二酸化チタン微粒子では、ルチル型二酸化チタンに対応するピークが検出された。一方で、酸化スズや酸化アルミニウムに対応するピークは検出されないことが分かった。このことは、製造例1、3、7～9の試料においても同様であった（図示は省略）。

[0234] また、製造例1～3および7～9の二酸化チタン微粒子のXRDスペクト

ルを用いて、下記式より各製造例の二酸化チタン微粒子のルチル化率を算出し、表2にその結果を示す。

$$\text{ルチル化率 (\%)} = (H_r / (H_r + H_a)) \times 100$$

H_r : X線回折スペクトルのルチル型結晶に対応する最大ピーク ($2\theta = 27.5^\circ \pm 0.5^\circ$) の高さ

H_a : X線回折スペクトルのアナターゼ型結晶に対応する最大ピーク ($2\theta = 25.2^\circ \pm 0.5^\circ$) の高さ

[0235] <評価2：元素分析>

製造例1～9の二酸化チタン微粒子の粉末を圧成型にてペレット状の測定試料とし、蛍光X線分析装置 (ZSX Primus IV、リガク社製) にて全元素オーダー (半定量) 分析を行い、含有成分の各質量比について、それぞれ TiO_2 、 SnO_2 、 Al_2O_3 、 SiO_2 による換算値により求めた。評価2における各製造例の測定結果を表1に示す。

[0236] <評価3：BET比表面積>

製造例1～9の二酸化チタン微粒子の粉末について、流動式比表面積自動測定装置 (マックソーブ HM model-1220、マウンテック製) を用いて、窒素吸着法 (BET法) により BET比表面積 (m^2/g) を求めた。このとき、脱離は窒素ガス流通下、室温の温度条件で行い、吸着は 77 K の温度条件で行った。測定結果を表1に示す。

[0237] <評価4：一次粒子の平均粒子径>

製造例1～3および7～9の二酸化チタン微粒子の粉末について、以下のようにして一次粒子の平均粒子径を算出した。結果を表2に示す。

上記二酸化チタン微粒子について、透過型電子顕微鏡を用いて1視野当たりの一次粒子数が300個～700個になるように画像を撮影する。前記画像上の一次粒子300個以上について、円相当径 (Heywood径) としての一次粒子径を計測し、その粒子径の個数分布における中央値を算出し、これを一次粒子の平均粒子径とした。尚、前記平均粒子径を算出するにあたって、画像解析ソフト Macview Version 4.0 (マウンテック

ク社製）を用いた。

[0238] ＜評価5：一次粒子の平均アスペクト比＞

製造例1～3および7～9の二酸化チタン微粒子について、以下のようにしてアスペクト比を算出した。結果を表2に示す。

上記二酸化チタン微粒子について、透過型電子顕微鏡を用いて1視野当たりの一次粒子数が300個～700個になるように画像を撮影した。前記画像上の一次粒子300個以上について、画像解析ソフトMacview Version 4.0（マウンテック社製）を用いて、それぞれの一次粒子における長径（面積が最小となる外接する四角形の長辺の長さ）と短径（面積が最小となる外接する四角形の短辺の長さ）とを測定した。前記長径を前記短径で除して、前記300個以上の一次粒子それぞれにおけるアスペクト比を算出した。前記算出したアスペクト比の平均値を算出した。

[0239] [表1]

	SnO ₂ 量／ TiO ₂ 量 (質量%)	Al ₂ O ₃ 量／ TiO ₂ 量 (質量%)	SiO ₂ 量／ TiO ₂ 量 (質量%)	SnO ₂ 量／ Al ₂ O ₃ 量 (質量%)	(SnO ₂ 量＋ Al ₂ O ₃ 量) ／TiO ₂ 量 (質量%)	BET比 表面積 (m ² /g)
試料1	3	6	0	0.5	9	111
試料2	5	4	0	1	9	121
試料3	5	2	2	2	7	150
試料4	0	0	0	—	0	107
試料5	5	0	0	—	5	100
試料6	0	4	0	0	4	133
試料7	5	4	0	1	9	109
試料8	5	4	0	1	9	117
試料9	5	5	0	1	10	120

表中「—」は算出不可を意味する。

[0240]

[表2]

	二酸化チタン微粒子のルチル化率 (%)	一次粒子の平均粒子径 (nm)	アスペクト比
試料1	≥95	18	1.6
試料2	≥95	17	1.5
試料3	≥95	18	1.7
試料7	≥95	19	1.5
試料8	≥95	18	1.5
試料9	≥95	18	1.5

[0241] (実施例1)

70 mLのマヨネーズ瓶に二酸化チタン微粒子である試料1を12.8 gと、シランカップリング剤である3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン KBM-503 (信越シリコン社製) 1.92 gと、塩基性吸着基を有する分散剤であるアミノ系分散剤であるソルスパス (登録商標) 20000 (Lubrizol社製、アミン価32 mg KOH/g) 0.384 gと、有機溶剤であるプロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME) 24.896 gと、0.05 mmのジルコニアビーズ100 gを入れ、ペイントシェーカー (レッドデビル社製 5410型) にて、4時間湿式分散した。得られた分散体からジルコニアビーズを除去し、遠心分離機にて、2400 G、30分間の条件にて遠心分離し、上澄み液を回収し、実施例1の有機溶媒分散体を得た。

この有機溶媒分散体中のアミノ系分散剤の質量比はシランカップリング剤に対して20質量%であった。二酸化チタン微粒子に対して使用したシランカップリング剤は15質量%であり、アミノ系分散剤は3質量%であり、その両者の総量は18質量%であった。

[0242] (実施例2)

実施例1において、二酸化チタン微粒子を試料2に変更した以外は、実施例1と同様にして実施例2の有機溶媒分散体を得た。

[0243] (実施例3)

実施例1において、ソルスパス20000の使用量を0.640 gに、

P G M E の使用量を 24.640 g に変更した以外は、実施例 1 と同様にして実施例 3 の有機溶媒分散体を得た。

この有機溶媒分散体中のアミン系分散剤の質量比はシランカップリング剤に対して 33 質量%であった。二酸化チタン微粒子に対して使用したシランカップリング剤は 15 質量%であり、アミン系分散剤は 5 質量%であり、その両者の総量は 20 質量%であった。

[0244] (実施例 4)

実施例 1 において、二酸化チタン微粒子を試料 3 に変更した以外は、実施例 1 と同様にして実施例 4 の有機溶媒分散体を得た。

[0245] (実施例 5)

70 mL のマヨネーズ瓶に二酸化チタン微粒子である試料 2 を 12.8 g と、シランカップリング剤である 3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン KBM-503 (信越シリコン社製) 1.92 g と、アミン系分散剤であるソルスパス (登録商標) 20000 (Lubrizol 社製、アミン価 32 mg KOH/g) 0.435 g と、有機溶剤であるプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (P G M E A) 24.840 g と、0.05 mm のジルコニアビーズ 100 g を入れ、ペイントシェーカー (レッドデビル社製 5410 型) にて、4 時間湿式分散した。得られた分散体からジルコニアビーズを除去し、遠心分離機にて、2400 G、30 分間の条件にて遠心分離し、上澄み液を回収し、実施例 5 の有機溶媒分散体を得た。

この有機溶媒分散体中のアミン系分散剤の質量比はシランカップリング剤に対して 22.6 質量%であった。二酸化チタン微粒子に対して使用したシランカップリング剤は 15 質量%であり、アミン系分散剤は 3.4 質量%であり、その両者の総量は 18.4 質量%であった。

[0246] (実施例 6)

実施例 5 において、有機溶剤を P G M E に変更し、二酸化チタン微粒子を試料 7 に変更した以外は、実施例 5 と同様にして実施例 6 の有機溶媒分散体

を得た。

[0247] (実施例 7)

実施例 6 において、二酸化チタン微粒子を試料 8 に変更した以外は、実施例 6 と同様にして実施例 7 の有機溶媒分散体を得た。

[0248] (実施例 8)

実施例 6 において、二酸化チタン微粒子を試料 9 に変更した以外は、実施例 6 と同様にして実施例 8 の有機溶媒分散体を得た。

[0249] (比較例 1)

実施例 1 において、二酸化チタン微粒子を試料 4 に変更した以外は、実施例 1 と同様にして比較例 1 に有機溶媒分散体を得た。

[0250] (比較例 2)

実施例 1 において、二酸化チタン微粒子を試料 5 に変更した以外は、実施例 1 と同様にして比較例 2 に有機溶媒分散体を得た。

[0251] (比較例 3)

実施例 1 において、二酸化チタン微粒子を試料 6 に変更した以外は、実施例 1 と同様にして比較例 3 に有機溶媒分散体を得た。

[0252] (比較例 4)

実施例 2 において、アミン系分散剤を使用せず、シランカップリング剤の使用量を 2.304 g に変更した以外は、実施例 2 と同様にして比較例 4 の有機溶媒分散体を得た。

この有機溶媒分散体中のアミン系分散剤の質量比はシランカップリング剤に対して 0 質量%であった。二酸化チタン微粒子に対して使用したシランカップリング剤は 1.8 質量%であり、アミン系分散剤は 0 質量%であり、その両者の総量は 1.8 質量%であった。

[0253] <評価 6 : 分散収率>

実施例 1 ~ 8、比較例 1 ~ 4 の有機溶媒分散体のそれぞれについて、2400 G、30 分間の条件で遠心分離を行い、上澄み液を回収した。前記上澄み液を 150 °C で、少なくとも 1 時間以上、上澄み液からの重量減少がなく

なるまで乾燥を行い、得られる固形分量を測定した（具体的には、得られる固形分の重量を測定し、前記上澄み液中の固形分濃度を算出した）。前記分量（具体的には、上澄み液の固形分濃度）を、前記実施例 1～8、比較例 1～4 の有機溶媒分散体を作製時（すなわち遠心分離前）の固形分濃度で除することで、分散収率を算出した。

[0254] ＜評価 7：分散体の透過率＞

上記、遠心分離後の有機溶媒分散体の上澄み液について、分光光度計（V-770、日本分光製、石英セル厚さ 10 mm）を用いて、分散体の二酸化チタン微粒子の濃度を 12 g/L に調整して分散体の 380 nm から 780 nm の範囲における平均透過率を測定した。分散体の二酸化チタン微粒子の濃度は 800℃での加熱残分より求めた。結果を表 3 に示す。

[0255] ＜評価 8：D50、D90＞

上記、遠心分離後の有機溶媒分散体の上澄み液について、動的光散乱式粒子径分布測定装置（NANOTRAC（登録商標） WAVE II EX 150、マイクロトラックベル社製）等を用いて下記の条件により、体積基準における D50 及び D90 を測定した。

[0256] ○測定条件（溶媒が PGME の場合）：

- （1）溶媒（PGME）の屈折率：1.4、粘度 1.75（25℃）－1.55（30℃）；
- （2）粒子屈折率：2.55；
- （3）粒子密度：4.2 g/cm³；及び
- （4）ローディングインデックス：0.1～0.3。

[0257] ○測定条件（溶媒が PGMEA の場合）：

- （1）溶媒（PGMEA）の屈折率：1.4、粘度：1.098（20℃）－0.948（30℃）；
- （2）粒子屈折率：2.55；
- （3）粒子密度：4.2 g/cm³；
- （4）ローディングインデックス：0.1～0.3。

[0258] [表3]

	二酸化チタン 微粒子	シラン カップリング 剤	分散剤	分散収率 (%)	透過率 (%)	D50/D90 (nm)
実施例1	試料1	有	有	94	37	27/43
実施例2	試料2	有	有	95	47	24/40
実施例3	試料1	有	有	96	34	27/45
実施例4	試料3	有	有	94	48	26/44
実施例5	試料2	有	有	92	51	24/40
実施例6	試料7	有	有	92	41	26/42
実施例7	試料8	有	有	92	45	25/42
実施例8	試料9	有	有	94	45	25/40
比較例1	試料4	有	有	37	未測定 ^(※1)	未測定 ^(※1)
比較例2	試料5	有	有	測定不可 ^(※2)	測定不可 ^(※2)	測定不可 ^(※2)
比較例3	試料6	有	有	39	未測定 ^(※1)	未測定 ^(※1)
比較例4	試料2	有	無	94	23	33/55

※1 分散収率が50%未満であるため、透過率並びにD50及びD90は測定していない。

※2 ゲル化して、測定することができなかった。

[0259] 実施例1～3および実施例5の有機溶媒分散体に含まれる二酸化チタン微粒子は、何れもスズ成分とアルミニウム成分を含んでおり、且つ、有機溶媒分散体には、シランカップリング剤と塩基性吸着基を有する分散剤とを含む。このような実施例1～3および実施例5の有機溶媒分散体は、分散収率が50%以上であり、かつ透過率が25%以上であり、分散安定性に優れることが分かる。

[0260] また、スズ成分及びアルミニウム成分に加えシリコン成分を含む二酸化チタン微粒子を用いた実施例4の有機溶媒分散体についても、実施例1～3および実施例5と同等の分散収率及び透明性を有していることも分かる。

[0261] さらに、スズ成分及びアルミニウム成分に加え、コバルト成分、あるいはマンガン成分を含む二酸化チタン微粒子を用いた実施例6、あるいは実施例7の有機溶媒分散体についても、実施例1～3および実施例5と同等の分散収率及び透明性を有していることも分かる。

[0262] また、スズ成分及びアルミニウム成分を含み、表面に無機化合物の被膜を

有する二酸化チタン微粒子を用いた実施例 8 の有機溶媒分散体についても、実施例 1 ～ 3 および実施例 5 と同等の分散収率及び透明性を有していることも分かる。

[0263] 一方、スズ成分及び／又はアルミニウム成分を含まない二酸化チタン微粒子を用いた比較例 1 ～ 3 の有機溶媒分散体は、分散収率と透過率の何れかが 50 % 未満、25 % 未満となっているかゲル化しており、分散安定性が十分ではない。

[0264] また、スズ成分及びアルミニウム成分を含む二酸化チタン微粒子を用いるものの、塩基性吸着基を有する分散剤を含まない比較例 4 の有機溶媒分散体は、透過率が 25 % 未満となっており、分散安定性が十分ではない。

[0265] (実施例 9)

[コーティング組成物の作製]

実施例 1 に記載の有機溶媒分散体において、固形分 70 質量部に対し、紫外線硬化樹脂としてライトアクリレート（登録商標）POB-A（共栄社化学社製、アクリルモノマー）とアロニックス（登録商標）M-309（東亜合成社製、トリメチロールプロパントリアクリレート）をそれぞれ 14.3 質量部、硬化重合開始剤として、Omni rad（登録商標）-907（IGM RESINS B. V. 社製）1.4 質量部を混合して、コーティング組成物を得た。なお、有機溶媒分散体の固形分は、150℃の加熱残分により求めた。

[0266] [塗膜の作製]

洗浄したガラス板に上記コーティング組成物をスピンコート（1000 rpm × 8 秒）で塗布し、90℃にて 3 分乾燥した後、高圧水銀灯を 3 J / cm² の積算光量となるよう照射して実施例 9 の塗膜を得た。

[0267] (実施例 10)

実施例 9 において、実施例 2 に記載の有機溶媒分散体を使用した以外は、実施例 9 と同様にして実施例 10 の塗膜を得た。

[0268] (実施例 11)

実施例 9 において、実施例 4 に記載の有機溶媒分散体を使用した以外は、実施例 9 と同様にして実施例 1 1 の塗膜を得た。

[0269] (実施例 1 2)

実施例 9 において、実施例 5 に記載の有機溶媒分散体を使用した以外は、実施例 9 と同様にして実施例 1 2 の塗膜を得た。

[0270] (実施例 1 3)

実施例 9 において、実施例 6 に記載の有機溶媒分散体を使用した以外は、実施例 9 と同様にして実施例 1 3 の塗膜を得た。

[0271] (実施例 1 4)

実施例 9 において、実施例 7 に記載の有機溶媒分散体を使用した以外は、実施例 9 と同様にして実施例 1 4 の塗膜を得た。

[0272] (実施例 1 5)

実施例 9 において、実施例 8 に記載の有機溶媒分散体を使用した以外は、実施例 9 と同様にして実施例 1 5 の塗膜を得た。

[0273] <評価 7 : 塗膜のヘーズ及び屈折率>

実施例 9 ~ 1 5 で得た塗膜について、ヘーズメーター (COH-7700 (日本電色工業社製)) で J I S K 7 1 3 6 に則り塗膜のヘーズを測定した。

[0274] また、塗膜の膜厚及び測定波長 5 8 9 n m での屈折率を、可視分光エリプソメーター (S m a r t S E (堀場製作所製)) で測定した。その結果を表 4 に示す。

[0275] [表4]

	ヘーズ (%)	屈折率	膜厚 (μ m)
実施例 9	0 . 1 6	1 . 8 3	1 . 8 2
実施例 1 0	0 . 0 9	1 . 8 3	1 . 8 2
実施例 1 1	0 . 1 0	1 . 8 3	1 . 9 0
実施例 1 2	0 . 0 8	1 . 8 1	1 . 3 2
実施例 1 3	0 . 0 8	1 . 8 3	1 . 6 9
実施例 1 4	0 . 0 9	1 . 8 3	1 . 7 0
実施例 1 5	0 . 0 9	1 . 8 1	1 . 7 2

[0276] 表4より実施例9～15で得られたいずれの塗膜もヘーズが5%以下であり、屈折率が1.60以上であった。この結果より得られた塗膜は、高透明で且つ高屈折率な塗膜であることが分かる。

産業上の利用可能性

[0277] 本発明の二酸化チタン微粒子を含む有機溶媒分散体は、分散安定性に優れる。本発明の有機溶媒分散体は収量が高く、透明性も高い。また本発明の有機溶媒分散体を用いれば、透明性が高く、また高屈折率な塗膜を形成できる。

請求の範囲

- [請求項1] 蛍光X線分析測定によってチタン成分、スズ成分及びアルミニウム成分が検出され、かつ、粉末X線回折測定によってルチル型二酸化チタンに由来するX線回折ピークが観測され、スズ成分及びアルミニウム成分に由来するX線回折ピークが観測されない二酸化チタン微粒子と、
有機溶剤と、
シランカップリング剤と、
塩基性吸着基を有する分散剤と、
を含む、二酸化チタン微粒子の有機溶媒分散体。
- [請求項2] 蛍光X線分析測定によってチタン成分、スズ成分及びアルミニウム成分が検出され、かつ、粉末X線回折測定によってルチル型二酸化チタンに由来するX線回折ピークのみが観測され、スズ成分及びアルミニウム成分に由来するX線回折ピークが観測されない二酸化チタン微粒子と、
有機溶剤と、
シランカップリング剤と、
塩基性吸着基を有する分散剤と、
を含む、二酸化チタン微粒子の有機溶媒分散体。
- [請求項3] 前記二酸化チタン微粒子が、前記スズ成分と前記アルミニウム成分とを固溶した二酸化チタン微粒子を含む、請求項1又は2に記載の二酸化チタン微粒子の有機溶媒分散体。
- [請求項4] 前記二酸化チタン微粒子のチタン成分の量に対する前記スズ成分の量と前記アルミニウム成分の量との合計量が、前記チタン成分の量を TiO_2 量、前記スズ成分の量を SnO_2 量、そして前記アルミニウム成分の量を Al_2O_3 量に換算して $[(SnO_2 \text{ 量} + Al_2O_3 \text{ 量}) / TiO_2 \text{ 量}]$ の質量比で表した場合に、0.6質量%以上30質量%以下である、請求項1又は2に記載の二酸化チタン微粒子の有機溶媒分

散体。

- [請求項5] 前記アルミニウム成分の量に対する前記スズ成分の量が、前記アルミニウム成分の量を Al_2O_3 量、そして前記スズ成分の量を SnO_2 量に換算して $[\text{SnO}_2\text{量} / \text{Al}_2\text{O}_3\text{量}]$ の質量比で表した場合に、 0.01 質量%以上 40 質量%以下である、請求項 1 又は 2 に記載の二酸化チタン微粒子の有機溶媒分散体。
- [請求項6] 前記シランカップリング剤に対する前記塩基性吸着基を有する分散剤の質量比が、 15 質量%以上 75 質量%以下である、請求項 1 又は 2 に記載の二酸化チタン微粒子の有機溶媒分散体。
- [請求項7] 前記二酸化チタン微粒子が、蛍光X線分析測定によって、さらにシリコン成分、コバルト成分およびマンガン成分からなる群より選ばれた 1 種以上の成分が検出され、かつ、粉末X線回折測定によってシリコン成分、コバルト成分およびマンガン成分からなる群より選ばれた 1 種以上の成分に由来するX線回折ピークが観察されない二酸化チタン微粒子を含む、請求項 1 又は 2 に記載の二酸化チタン微粒子の有機溶媒分散体。
- [請求項8] 前記二酸化チタン微粒子が、前記シリコン成分、コバルト成分およびマンガン成分からなる群より選ばれた 1 種以上の成分を固溶した二酸化チタン微粒子を含む、請求項 1 又は 2 に記載の二酸化チタン微粒子の有機溶媒分散体。
- [請求項9] 前記二酸化チタン微粒子の表面に無機化合物を被覆している、請求項 1 又は 2 に記載の二酸化チタン微粒子の有機溶媒分散体。
- [請求項10] 請求項 1 又は 2 に記載の二酸化チタン微粒子の有機溶媒分散体と、バインダー樹脂とを含むコーティング組成物。
- [請求項11] 請求項 1 又は 2 に記載の二酸化チタン微粒子の有機溶媒分散体と、バインダー樹脂とを含む塗膜。
- [請求項12] 請求項 1 又は 2 に記載の二酸化チタン微粒子の有機溶媒分散体と、バインダー樹脂とを含むナノインプリント用組成物。

[請求項13] 蛍光X線分析測定によってチタン成分、スズ成分及びアルミニウム成分が検出され、かつ、粉末X線回折測定によってルチル型二酸化チタンに由来するX線回折ピークが観測され、スズ成分及びアルミニウム成分に由来するX線回折ピークが観測されない二酸化チタン微粒子と、シランカップリング剤と、塩基性吸着基を有する分散剤とを、有機溶剤に分散させる工程を含む、二酸化チタン微粒子の有機溶媒分散体の製造方法。

[請求項14] 蛍光X線分析測定によってチタン成分、スズ成分及びアルミニウム成分が検出され、かつ、粉末X線回折測定によってルチル型二酸化チタンに由来するX線回折ピークのみが観測され、スズ成分及びアルミニウム成分に由来するX線回折ピークが観測されない二酸化チタン微粒子と、シランカップリング剤と、塩基性吸着基を有する分散剤とを、有機溶剤に分散させる工程を含む、二酸化チタン微粒子の有機溶媒分散体の製造方法。

[請求項15] 前記有機溶媒分散体を更に遠心分離する工程を含む、請求項13又は14に記載の二酸化チタン微粒子の有機溶媒分散体の製造方法。

[請求項16] 前記二酸化チタン微粒子が、以下の工程によって製造される、請求項13又は14に記載の二酸化チタン微粒子の有機溶媒分散体の製造方法：

工程（1）：（オキシ）塩化チタンと、スズ化合物との混合物を加水分解する工程であるか、又は、スズ化合物を加水分解して得た核粒子の存在下で（オキシ）塩化チタンを加水分解する工程；

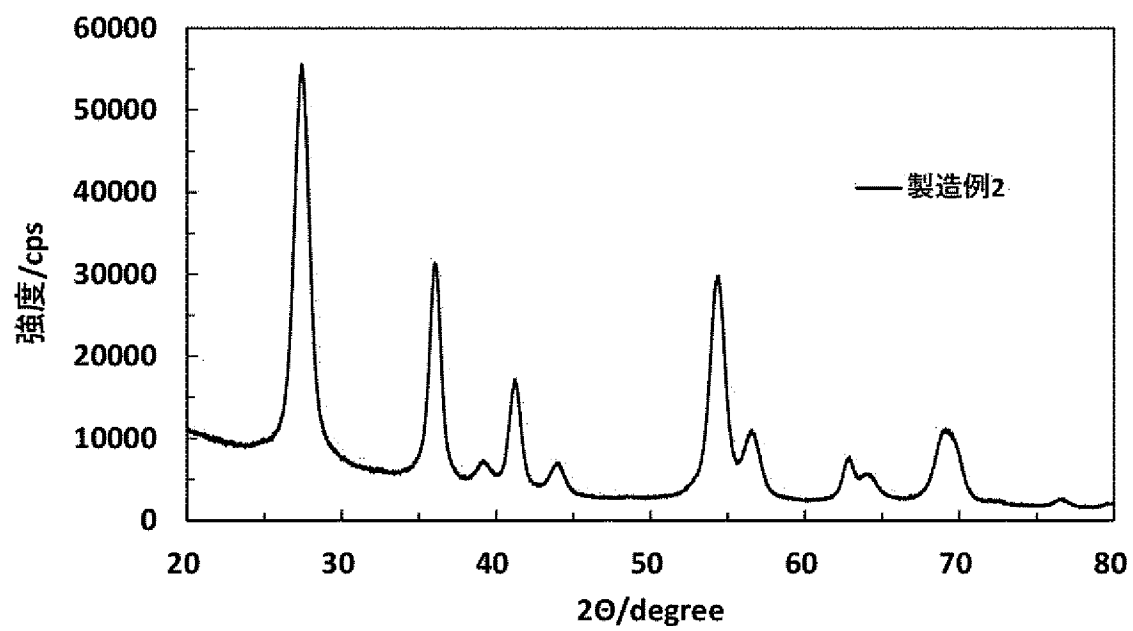
工程（2）：前記加水分解後の生成物と、アルミニウム化合物とを混合する工程；および

工程（3）：前記加水分解後の生成物と、アルミニウム化合物を混合したものを250℃以上1000℃以下の温度で焼成することを含む工程。

[請求項17] 前記工程（1）が、（オキシ）塩化チタンと、スズ化合物と、カル

ボン酸又はその塩との混合物を加水分解する工程であるか、又は、スズ化合物を加水分解して得た核粒子の存在下で、（オキシ）塩化チタンと、カルボン酸又はその塩を添加して、前記（オキシ）塩化チタンを加水分解する工程である、請求項 16 に記載の二酸化チタン微粒子の有機溶媒分散体の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/023201

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C01G 23/053</i> (2006.01)i; <i>C09C 1/36</i> (2006.01)i; <i>C09C 1/40</i> (2006.01)i; <i>C09D 7/61</i> (2018.01)i; <i>C09D 17/00</i> (2006.01)i; <i>C09D 201/00</i> (2006.01)i FI: C01G23/053; C09D17/00; C09C1/36; C09C1/40; C09D7/61; C09D201/00 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) C01G23/053; C09C1/36; C09C1/40; C09D7/61; C09D17/00; C09D201/00 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 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024 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.
A	JP 2009-227500 A (TAYCA CORP.) 08 October 2009 (2009-10-08) entire text	1-17
A	JP 2013-203929 A (ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD.) 07 October 2013 (2013-10-07) entire text	1-17
A	WO 2022/239788 A1 (JGC CATALYSTS AND CHEMICALS LTD.) 17 November 2022 (2022-11-17) entire text	1-17
A	JP 2003-327430 A (ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD.) 19 November 2003 (2003-11-19) entire text	1-17
☐ 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 “D” document cited by the applicant in the international application “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 17 September 2024		Date of mailing of the international search report 01 October 2024
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/JP2024/023201

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2009-227500	A	08 October 2009	(Family: none)	
JP	2013-203929	A	07 October 2013	(Family: none)	
WO	2022/239788	A1	17 November 2022	EP 4339159 A1	
				entire text	
				CN 117295691 A	
JP	2003-327430	A	19 November 2003	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
C01G 23/053(2006.01)i; C09C 1/36(2006.01)i; C09C 1/40(2006.01)i; C09D 7/61(2018.01)i;
C09D 17/00(2006.01)i; C09D 201/00(2006.01)i
FI: C01G23/053; C09D17/00; C09C1/36; C09C1/40; C09D7/61; C09D201/00

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））
C01G23/053; C09C1/36; C09C1/40; C09D7/61; C09D17/00; C09D201/00

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 1971-2024年
日本国実用新案登録公報 1996-2024年
日本国登録実用新案公報 1994-2024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 請求項の番号
A	JP 2009-227500 A（テイカ株式会社）08.10.2009（2009-10-08） 全文	1-17
A	JP 2013-203929 A（石原産業株式会社）07.10.2013（2013-10-07） 全文	1-17
A	WO 2022/239788 A1（日揮触媒化成株式会社）17.11.2022（2022-11-17） 全文	1-17
A	JP 2003-327430 A（石原産業株式会社）19.11.2003（2003-11-19） 全文	1-17

☐ 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
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“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
17.09.2024

国際調査報告の発送日
01.10.2024

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）

青木 千歌子 4G 9351

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/JP2024/023201

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2009-227500	A	08.10.2009	(ファミリーなし)	
JP	2013-203929	A	07.10.2013	(ファミリーなし)	
WO	2022/239788	A1	17.11.2022	EP 4339159 A1	
				全文	
				CN 117295691 A	
JP	2003-327430	A	19.11.2003	(ファミリーなし)	