

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-172232

(P2018-172232A)

(43) 公開日 平成30年11月8日(2018.11.8)

(51) Int. Cl. F 1 テーマコード (参考)
C O 1 B 33/18 (2006.01) C O 1 B 33/18 C 4 G O 7 2

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2017-70952 (P2017-70952)
 (22) 出願日 平成29年3月31日 (2017.3.31)

(71) 出願人 000190024
 日揮触媒化成株式会社
 神奈川県川崎市幸区堀川町580番地
 (74) 代理人 110001427
 特許業務法人前田特許事務所
 (72) 発明者 渡邊 慧
 福岡県北九州市若松区北湊町13番2号
 日揮触媒化成株式会社北九州事業所内
 (72) 発明者 榎本 直幸
 福岡県北九州市若松区北湊町13番2号
 日揮触媒化成株式会社北九州事業所内
 (72) 発明者 三好 康敬
 神奈川県川崎市幸区堀川町580番地 日
 揮触媒化成株式会社内

最終頁に続く

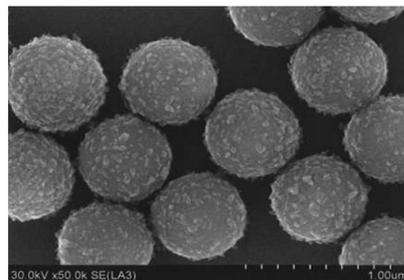
(54) 【発明の名称】 被覆粒子とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 粒径にかかわらず、感触特性に優れた無機酸化物粒子を提供する。

【解決手段】 無機酸化物粒子は、球状の核粒子に、酸化チタン層とシリカ層が順に被覆された被覆粒子である。核粒子はシリカを含有するシリカ系粒子であり、酸化チタン層は表面に酸化チタンで形成された疣状の突起が設けられている。また、BET法により測定された比表面積(SA1)と、動的光散乱法により求めた平均粒子径(D2)から換算した比表面積(SA2)の比(SA1/SA2)が、1.2以上2.0以下であり、BET法により測定された比表面積(SA1)が60m²/cm³未満である。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

球状の核粒子に、酸化チタン層とシリカ層が順に被覆された被覆粒子であって、前記核粒子はシリカを含有するシリカ系粒子であり、前記酸化チタン層は、表面に酸化チタンで形成された疣状の突起が設けられており、BET法により測定された比表面積(SA1)と、動的光散乱法により求めた平均粒子径(D2)から換算した比表面積(SA2)の比(SA1/SA2)が、1.2以上2.0以下であり、BET法により測定された比表面積(SA1)が $60\text{ m}^2/\text{cm}^3$ 未満であり、動的光散乱法で測定した粒子径変動係数(CV1)が20%以内であることを特徴とする被覆粒子。

10

【請求項 2】

赤外線吸収スペクトルにおける、 $3730\sim 3750\text{ cm}^{-1}$ の波長域の最大吸光度(I_1)と $3000\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ の波長域の最大吸光度(I_2)の比(I_1/I_2)が、0.5以上2以下である請求項1に記載の被覆粒子。

【請求項 3】

前記被覆粒子のサンセットイエロー退色率が10%未満である請求項1または2に記載の被覆粒子。

【請求項 4】

前記酸化チタンが結晶子径 $5\sim 50\text{ nm}$ のアナターゼ型である請求項1～3のいずれか一項に記載の被覆粒子。

20

【請求項 5】

前記被覆粒子の、動的光散乱法による個数換算の平均粒子径(D3)が $110\sim 1000\text{ nm}$ である請求項1～4のいずれか一項に記載の被覆粒子。

【請求項 6】

前記核粒子(A)と、前記酸化チタン層に含まれる酸化チタン成分(B)と、前記シリカ層に含まれるシリカ成分(C)の質量比率(A/B/C)が、 $(41\sim 94)/(1\sim 24)/(5\sim 45)$ である請求項1～5のいずれか一項に記載の被覆粒子。

【請求項 7】

球状のシリカ系粒子を固形分濃度で $15\sim 50$ 質量%含む分散液を用意する第一工程と、

30

前記分散液にチタン化合物水溶液を加え、前記シリカ系粒子の表面に粒子状の酸化チタンが被覆された第一粒子の分散液を作製する第二工程と、

前記第一粒子の分散液に、珪酸成分が固形分濃度 $1\sim 40$ 質量%含まれる珪酸溶液を添加し、前記第一粒子の表面にシリカ層が被覆された第二粒子の分散液を作製する第三工程と、

前記第三工程で得られた分散液を洗浄する第四工程と、

前記第四工程で得られた分散液を、 $100\sim 400$ で乾燥させ、乾燥粉体を得る第五工程と、

前記乾燥粉体を $700\sim 1000$ で焼成することにより、前記酸化チタンで疣状の突起を形成し、被覆粒子の焼成粉体を得る第六工程と、を有し、

40

前記第二工程において、前記チタン化合物水溶液は、シリカ系粒子成分と酸化チタン成分の質量比(シリカ系粒子/酸化チタン)が $99/1\sim 75/25$ の範囲になるように加えられることを特徴とする被覆粒子の製造方法。

【請求項 8】

前記第三工程において、前記第一粒子を構成する成分と前記シリカ層に含まれるシリカ成分との質量比((シリカ系粒子成分+酸化チタン成分)/シリカ成分)が $95/5\sim 55/45$ の範囲にあることを特徴とする請求項7に記載の被覆粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

本発明は、シリカを含有する核粒子の表面を酸化チタン層とシリカ層で被覆した粒子に関する。

【背景技術】

【0002】

核粒子の表面を酸化チタン層とシリカ層で被覆した粒子は、自然な発色や紫外線遮蔽のために化粧品に用いられている。例えば、特許文献1には、シリカ粒子の表面にチタニア層とシリカ層が順に被覆された被覆粉体をファンデーション用の化粧品に配合することが開示されている。

【0003】

また、シリカ粒子の表面に、チタニアとシリカを含む複合酸化物層とシリカ層が被覆された粒子を、化粧品に適用して紫外線防止機能を付与することが知られている（例えば、特許文献2を参照）。

【0004】

これらの特許文献では、被覆粒子の平均直径は600nm以上あり、ナノ材料に該当する懸念は低いですが、このような大きい粒子を化粧品に用いると、肌への接触に際し、摩擦抵抗が大きくなるため良好な感触特性が得られない。

【0005】

ここで、ナノ材料について簡単に説明する。欧州委員会より2011年10月18日付けの勧告で、以下のいずれかを満たすものがナノ材料に該当すると定義された。(1)1~100nmの粒度分布が50個数%を超えるもの。(2)単位体積当たりの比表面積(SA)が60m²/cm³を超えるもの(シリカの比重を2.2g/cm³とすると、単位重量当たりの比表面積が27m²/gを超えるものに相当する)。

近年、化粧品や日用品には、ナノ材料に該当する材料を規制する動きがあり、ナノ材料に該当しない粒子が市場から求められている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特許3605118号公報

【特許文献2】特許4841880号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

上述したように、特許文献に記載の化粧品で用いられた被覆粒子は、平均直径が600nm以上あり、ナノ材料に該当する懸念は低いですが、このような大きさの粒子を化粧品に用いると、肌への接触に際し、摩擦抵抗が大きくなるため良好な感触特性が得られないという課題があった。また、上記のような600nm程度の粒子の表面へ酸化チタン層を被覆することは開示されているが、凝集が起こりやすいという技術的な課題があった。さらに、凝集した被覆粒子を化粧品として使用した場合にも、良好な感触が得られないという課題があった。

そこで、本発明の目的は、粒径にかかわらず感触特性に優れた化粧品を実現する被覆粒子を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上述の目的を達成するために、本発明の被覆粒子は、球状の核粒子の表面に酸化チタン層とシリカ層が積層された構成であり、酸化チタン層に疣状の突起が設けられている。これにより、肌との接触面積が小さくなり、粒径にかかわらず良好な感触特性が得られる。すなわち、本発明の被覆粒子は、球状の核粒子に、酸化チタン層とシリカ層が順に被覆された被覆粒子であって、核粒子はシリカを含有するシリカ系粒子であり、酸化チタン層は表面に酸化チタンで形成された疣状の突起が設けられており、BET法により測定された比表面積(SA1)と、動的光散乱法により求めた平均粒子径(D2)から換算した比表

10

20

30

40

50

面積 (S A 2) の比 (S A 1 / S A 2) が、 1 . 2 以上 2 . 0 以下であり、 B E T 法により測定された比表面積 (S A 1) が $60 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ 未満であり、動的散乱法で測定した粒子径変動係数 (C V 1) が 20 % 以内であることとした。

【 0 0 0 9 】

また、本発明による被覆粒子の製造方法は、球状のシリカ系粒子を固形分濃度で 15 ~ 50 質量 % 含む分散液を用意する第一工程と、分散液にチタン化合物水溶液を加え、シリカ系粒子の表面に粒子状の酸化チタンが被覆された第一粒子の分散液を作製する第二工程と、第一粒子の分散液に、珪酸成分が固形分濃度 1 ~ 40 質量 % 含まれる珪酸溶液を添加し、第一粒子の表面にシリカ層が被覆された第二粒子の分散液を作製する第三工程と、第三工程で得られた分散液を洗浄する第四工程と、第四工程で得られた分散液を、 100 ~ 400 で乾燥させ、乾燥粉体を得る第五工程と、乾燥粉体を 700 ~ 1000 で焼成することにより、酸化チタンで疣状の突起を形成し、被覆粒子の焼成粉体を得る第六工程と、を有し、第二工程において、チタン化合物水溶液は、シリカ系粒子成分と酸化チタン成分の質量比 (シリカ系粒子 / 酸化チタン) が 99 / 1 ~ 75 / 25 の範囲になるように加えられることとした。

10

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 0 】

【 図 1 】 被覆粒子の S E M 写真である。

【 図 2 】 被覆粒子の表面を拡大して示す S E M 写真である。

【 発明を実施するための形態 】

20

【 0 0 1 1 】

本発明の被覆粒子は、球状の核粒子の表面に酸化チタン層とシリカ層が積層された構成であり、非凝集性の粒子である。核粒子の屈折率は 1 . 3 ~ 1 . 8 である。シリカ層は最外層であり、シリカ層と核粒子の間に酸化チタン層が設けられている。酸化チタン層の表面には、粒子状の酸化チタンによる疣状の突起が形成されている。この突起により、酸化チタン層の表面だけでなく、被覆粒子の表面にも凸部が形成されている。B E T 法により測定された被覆粒子の比表面積 (S A 1) は $60 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ 未満である。また、動的散乱法により求めた体積換算の平均粒子径 (D 2) から算出された比表面積 (S A 2) との比 (S A 1 / S A 2) は、 1 . 2 以上 2 . 0 以下である。この被覆粒子は、疣状の突起が全表面に散らばって形成されている。図 1 に被覆粒子の S E M 写真を示す。一つの被覆粒子の表面を拡大した S E M 写真を図 2 に示す。S E M 写真の画像を解析して疣状の突起の大きさ (D 4) を求めることができる。疣状の突起の大きさ (D 4) と、被覆粒子の平均粒子径 (D 2) との比 (D 4 / D 2) が 0 . 0 1 以上 0 . 2 以下である。また、被覆粒子の比表面積 (S A 1) から算出される面積換算平均粒子径 ($D_s = 6000 \div \text{「} S A 1 \text{」}$) と、被覆粒子の平均粒子径 (D 2) から算出される突起度合 ($(D 2 / D_s) - 1$) は 0 . 1 以上 1 . 0 以下である。また、被覆粒子を動的散乱法で測定した粒子径変動係数 (C V 1) は 20 % 以内である。

30

このような被覆粒子を化粧品に用いることにより、肌との接触面積が小さくなるため摩擦抵抗が低減し、際立つ感触特性が得られる。

【 0 0 1 2 】

40

このように積層された構成の被覆粒子は、層ごとの屈折率の違いにより、透過光の拡散が増幅される。特に、酸化チタン層は紫外光を効果的に散乱する。酸化チタン層を、アナターゼ型の酸化チタンで構成することが好ましい。その結晶子径は 5 ~ 50 nm が適している。50 nm を超えると透明性が低下する。

また、高い紫外線遮蔽効果を得るために、固形分濃度 50 ppm の水溶液における被覆粒子の吸光度が、550 nm の波長で 0 . 1 以下、300 nm の波長で 0 . 2 以上であることが好ましい。この範囲にあれば、可視光領域での透過率が高いため、使用時の液中にて透明性が高く、紫外光領域では紫外線を遮蔽する効果が高くなる。

【 0 0 1 3 】

また、被覆粒子の表面、すなわち、シリカ層の表面に、反応活性の高い「孤立シラノー

50

ル基」や「ビジナルシラノール基」が多く存在することが好ましい。これにより、シランカップリング剤等の表面処理剤と反応しやすくなり、高い撥水性が得られる。このような被覆粒子の赤外線吸収スペクトルを測定すると、 $3,730 \sim 3,750 \text{ cm}^{-1}$ の最大吸光度(I_1)と、 $3,000 \sim 3,600 \text{ cm}^{-1}$ の最大吸光度(I_2)の比(I_1 / I_2)が0.5以上2以下の範囲にある。

【0014】

一方、酸化チタンの持つ光触媒活性を抑えるために、酸化チタン層を覆うようにシリカ層を設ける必要がある。さらに、シリカ層は酸化チタン層の突起が核粒子の表面から剥がれることを防いでいる。これらの目的を十分に果たすために、シリカ層を緻密化することが好ましい。緻密化されたシリカ層を持つ被覆粒子はサンセットイエロー退色率が10%未満である。また、シリカ層を非晶質シリカで構成することが特に好ましい。

10

【0015】

被覆粒子を構成する核粒子(A)・酸化チタン成分(B)・シリカ成分(C)の質量の比率(A/B/C)は、(41~94)/(1~24)/(5~45)[質量%]が適している。この範囲を外れると、核粒子の上に均一に酸化チタン層を被覆することが難しく、且つ酸化チタン層の上にシリカ層を緻密に被覆することが難しい。核粒子の表面上に均一に酸化チタン層を被覆できなければ、拡散光の増幅効果が低減してしまう。酸化チタン層の上にシリカ層を緻密に被覆できなければ、酸化チタンの光触媒活性を低減することができない。

【0016】

被覆粒子の平均粒子径(D3)は110~1000nm、粒子径変動係数(CV1)は20%以内が好ましい。被覆粒子の平均粒子径をこの範囲にするためには、平均粒子径(D1)が80~900nm、粒子径変動係数(CV値)が20%以内の核粒子を使用する。なお、平均粒子径(D1, D3)は動的光散乱法により求められる個数換算の平均粒子径であり、粒子径変動係数(CV1, CV値)は体積換算による粒度分布から算出される変動係数である。また、BET法により測定された被覆粒子の比表面積(SA1)は60m²/cm³未満である。このような特性の被覆粒子は、ナノマテリアルの定義に該当しない。そのため、様々な分野での使用が可能となる。

20

ここで、核粒子として用いるシリカ系粒子とは、シリカを含有する無機酸化物粒子である。シリカ、シリカ-アルミナ、シリカ-ジルコニア、シリカ-チタニアなどが例示できる。シリカ系粒子の組成の違いによって被覆粒子の製造条件を変更する必要はない。シリカ系粒子としては、特に非晶質シリカ粒子が好ましい。

30

【0017】

[被覆粒子の製造方法]

次に、本発明の被覆粒子の製造方法について説明する。

はじめに、球状のシリカ系粒子が固形分濃度で15~50質量%含まれる分散液を用意する。球状のシリカ系粒子は核粒子として用いられる。この分散液にチタン化合物の水溶液を加えて加水分解する。このとき、チタン化合物の水溶液は、シリカ系粒子成分とチタン成分との質量比(シリカ系粒子成分/酸化チタン成分)が99/1~75/25の範囲になるように加えられる。これにより、核粒子の表面に酸化チタンが粒子状に析出する。この質量比(シリカ系粒子成分/酸化チタン成分)が99/1~75/25の範囲にあれば、焼成時に酸化チタン層が目的とする大きさ、個数の疣状突起を形成させることができる。そして、被覆粒子の乾燥粉体を700~1000で焼成することにより、酸化チタン層の酸化チタン成分がアナターゼ型に結晶化、および結晶成長し、結晶が成長する過程で元々酸化チタン層に存在した酸化チタン成分が大きく成長し、疣状に突起させる。さらに、チタン化合物の水溶液を加えている間、液の温度を30以上70以下に維持することが好ましい。被覆される粒子状の酸化チタンが大きくなりやすく、焼成時に形成する疣状の突起が大きくなるのが期待できるからである。このようにして、粒子状の酸化チタンで表面が被覆された粒子(ここでは第一粒子と称す)の分散液が得られる。

40

【0018】

50

第一粒子の分散液に、珪酸成分が固形分濃度 1 ~ 40 質量% 含まれる珪酸溶液を添加する。ここで、第一粒子成分（すなわち、シリカ系粒子成分 + 酸化チタン成分）と珪酸溶液中のシリカ成分との質量比（第一粒子成分 / シリカ成分）は 95 / 5 ~ 55 / 45 の範囲が好ましい。これにより、第一粒子に最外層としてシリカ層が被覆される。すなわち、核粒子の表面に酸化チタン層とシリカ層が順に積層された被覆粒子の分散液が得られる。

【0019】

次いで、この被覆粒子の分散液を洗浄し、100 ~ 400 で乾燥させて、被覆粒子の乾燥粉体を得る。そして、この乾燥粉体を 700 ~ 1000 で焼成することにより、酸化チタンをアナターゼ型に結晶化させ、粒子状の酸化チタンを疣状に突起させる。これにより被覆粒子の焼成粉体を得られる。

【0020】

以下に、製造方法を工程ごとに詳細に説明する。

< 第一工程 >

まず、球状のシリカ系粒子の分散液（第一分散液）を用意する。この分散液にはシリカ系粒子が固形分濃度で 15 ~ 50 質量% 含まれている。シリカ系粒子の真球度は、0.85 ~ 1.00 が適している。真球度とは、透過型電子顕微鏡により写真撮影して得られる写真投影図から任意の 50 個の粒子を選択し、それぞれの最大径（DL）と、これに直交する短径（DS）との比（DS / DL）を算出して得られる平均値である。

【0021】

また、シリカ系粒子の平均粒子径（D1）は 50 nm より大きく 1000 nm 以下が、粒子径変動係数（CV 値）は 20 % 以下が適している。ここで平均粒子径（D1）は動的光散乱法により求められる個数換算の平均粒子径である。このようなシリカ系粒子を核粒子として作製された被覆粒子は、ナノマテリアルの定義に適合することがない。特に、平均粒子径（D1）は、80 ~ 900 nm の範囲が好ましく、さらに、120 ~ 550 nm の範囲が望ましい。

なお、真球度 0.85 ~ 1.00 のシリカ系粒子では、粒子径変動係数（CV 値）が 5 % 未満であることが望ましいものの、このような粒度分布のシリカ系粒子を工業的に得ることは容易ではない。そのため、現実的には、粒子径変動係数（CV 値）は 5 ~ 20 % の範囲にある。

【0022】

また、分散液を脱アルカリ処理して、pH を 6 以下に調整することが好ましい。pH がこの範囲にあると、次の第二工程で使用する酸溶液の使用量が低減し、経済的である。pH は 4 以下がさらに好ましい。

【0023】

< 第二工程 >

第一工程で用意したシリカ系粒子の分散液（第一分散液）に、チタン化合物の水溶液を加えて加水分解する。このとき、チタン化合物水溶液は、シリカ系粒子成分と酸化チタン成分の質量比（シリカ系粒子 / 酸化チタン）が 99 / 1 ~ 75 / 25 の範囲になるように加えられる。この加水分解によって、シリカ系粒子の表面に粒子状の酸化チタン成分が析出する。これにより、シリカ系粒子（核粒子）の表面に酸化チタン層が被覆され、第一粒子の分散液（第二分散液）が得られる。このとき、チタン化合物の水溶液に含まれるチタン成分は固形分濃度として 0.05 ~ 30 重量% が適している。特に、0.1 ~ 20 重量% が好ましい。固形分濃度が低いと生産効率が低下する。固形分濃度が高すぎると、加水分解が不均一になったり、洗浄が困難になったりすることがある。酸化チタン層を厚くしたければ、上述の範囲でチタン化合物の量を増やせばよく、薄くしたければ、上述の範囲でチタン化合物の量を減らせばよい。

【0024】

シリカ系粒子（核粒子）の表面に酸化チタン層が被覆される過程では、負電荷を帯びたシリカ系粒子の表面に、正電荷を帯びた酸化チタン成分が被覆される。この際、一時的に表面電位がゼロとなる状態があるために、第一粒子同士が凝集しやすくなる。また一時的

10

20

30

40

50

には、核粒子表面の一部にのみ酸化チタン成分で被覆された粒子が存在するため、ヘテロ凝集が発生しやすい状態となる。第一粒子が凝集した状態で、第三工程以降に進むと、凝集した被覆粒子が得られてしまう。凝集した被覆粒子は、水などへの良好な再分散性が得られない。第二分散液の段階で、第一粒子が単分散していれば、易分散性に優れた被覆粒子を得ることができる。

【0025】

第一分散液にチタン化合物を添加する間、第一分散液に超音波を印加することが好ましい。さらに、添加中に、第一分散液の温度を5～50℃、pHを2～5に維持することが好ましい。この範囲を維持することで、凝集の発生を抑制することと、疣状の突起を形成することが両立できる。なお、添加中の第一分散液の電気伝導度は100mS/m以上500mS/m未満の範囲にあることが好ましい。

pH2未満では酸化チタン成分が析出しにくく、被覆粒子に疣状の突起を形成させることができない。それどころか、酸化チタン成分が溶解成分として除去される虞がある。pHが5以上であると、酸化チタン成分の等電点付近となるために、第一粒子の表面電位が小さくなり、凝集が発生する虞がある。pHを維持する際、酸としては、塩酸、硝酸、硫酸、有機酸などを用いることができ、アルカリとしては、アンモニア、有機アミン、NaOH、KOHなどを用いることができる。

電気伝導度が100mS/m未満では、析出した酸化チタン成分の粒子が小さく、疣状の突起が形成されにくい。500mS/m以上であると、分散液中の不純分イオン濃度が高く、凝集が発生しやすい。

液温が5℃未満の場合には析出した酸化チタン成分の粒子が小さく、疣状に突起が形成されない虞がある。50℃を超えると、分散液中で核粒子の表面に酸化チタン層が被覆される過程で、第一粒子同士の凝集が発生しやすくなる。特に、5～40℃が好ましい。

また、第一分散液に超音波を照射することで、酸化チタン層が被覆される過程での凝集を抑制しながら、酸化チタン成分を析出させることができる。照射する超音波は、20Hz以上40Hz未満が好ましい。20Hz以下は一般的に金属等に穴をあけることが知られており、現実的ではない。40Hzを超えると、分散に関与する振動数とはいえ、凝集を抑制する効果が得られない。超音波の照射は、従来公知の方法を採用することができる。また、高圧分散機、ホモジナイザー等を使用してもよい。これにより、易分散性に優れた被覆粒子を得ることができる。

【0026】

また、5～20時間かけてチタン化合物を第一分散液に添加することが好ましい。これにより、シリカ微粒子の表面に、酸化チタンを緻密に析出させることができ、且つ、第一粒子が単分散した状態で酸化チタン成分を被覆することができる。

また、チタン化合物を添加したのち、アルカリを用いて中和し、pHを6～8にすることが好ましい。この範囲まで中和すれば、製造装置の素材が制限されない。この範囲を超えると、洗浄が困難になることがある。

また、加水分解した後、必要に応じて洗浄する。洗浄後の分散液の電気伝導度は、10mS/m以下であることが好ましい。この範囲にあれば、第一粒子の分散液中に含まれる不純物イオンを低減できているといえ、第三工程以降の凝集を抑制できる。電気伝導度の測定は、分散液の固形分濃度を5%になるように蒸留水を使用して調整し、25℃に調温して測定する。

第一粒子の分散液に含まれる不純物イオンを低減できれば洗浄方法に制限はなく、従来公知の方法を採用できる。例えば、第一粒子の分散液を濾過した後、十分な水、温水等を掛けることによって洗浄できる。また、限外濾過膜法、イオン交換樹脂法等を採用することもできる。

また、第一粒子を分散液中で分散させることが好ましい。分散方法には、従来公知の方法を採用することができる。例えば、第一粒子の分散液に、超音波を照射し分散させる。また、高圧分散機、ホモジナイザー等を使用してもよい。これにより、易分散性に優れた被覆粒子を得ることができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 7 】

なお、チタン化合物は、水溶性であればよく、四塩化チタン、三塩化チタン、硫酸チタン、硫酸チタニル、水素化チタン等が例示できる。あるいは、チタンアルコキシドまたはこれらの部分加水分解物を用いてもよい。特に、 $Ti(OR)_4$ (R:炭化水素基)で表されるチタンアルコキシドが適している。例えば、テトライソプロピルチタネート、テトラノルマルブチルチタネート、テトラ(2-エチルヘキシル)チタネート等が挙げられる。チタンアルコキシドはそのまま用いても、アルコール溶液として用いてもよい。

【 0 0 2 8 】

< 第三工程 >

第二工程で得られた第一粒子の分散液に珪酸溶液を加えて第一粒子の表面にシリカ成分を析出させる。このとき、酸またはアルカリを加えてもよい。これにより、第一粒子の最外周にシリカ層が被覆される。すなわち、核粒子であるシリカ系粒子の表面の酸化チタン層を覆うようにシリカ層が形成される。

珪酸溶液に含まれる珪酸成分の固形分濃度は0.05~30重量%が適している。0.1~20重量%の範囲が特に好ましい。固形分濃度が低いと生産効率が低下する。固形分濃度が高すぎると、シリカ成分が酸化チタン層の表面で析出する前に液中で析出し、シリカ単独の粒子が発生してしまう。基本的に、シリカ層の厚みは珪酸成分の量に比例する。

【 0 0 2 9 】

珪酸溶液を添加する間、pHは8~10、温度は5~80の範囲に維持することが好ましい。これにより、第一粒子の表面に、シリカ成分が緻密に析出される。そのため、緻密なシリカ層で被覆された被覆粒子を得ることができる。pHを制御する際、酸として、塩酸、硝酸、硫酸、有機酸を用いることができ、アルカリとして、アンモニア、有機アミン、NaOH、KOHを用いることができる。

また、5~20時間かけて珪酸溶液を添加することが好ましい。時間をかけて添加することにより、第一粒子の表面に析出するシリカ成分が緻密になる。

【 0 0 3 0 】

珪酸溶液には、アルカリ金属珪酸塩、有機塩基の珪酸塩等の珪酸塩溶液を利用できる。アルカリ金属珪酸塩として珪酸ナトリウムや珪酸カリウムが、有機塩基の珪酸塩として第4級アンモニウムシリケートが挙げられる。この珪酸塩溶液を脱アルカリ処理して用いることが好ましい。特に、珪酸ナトリウム水溶液(水ガラス)を陽イオン交換樹脂で脱アルカリ処理(Naイオンの除去等)して得られる溶液が好ましい。脱アルカリ処理後の溶液のpHは1~8が好ましく、1.5~4がより好ましい。

【 0 0 3 1 】

< 第四工程 >

次に、第三工程で得られた被覆粒子の分散液に水や温水を十分に掛けて洗浄する。これにより、被覆粒子の洗浄分散液が得られる。

【 0 0 3 2 】

< 第五工程 ; 乾燥工程 >

第四工程で得られた洗浄分散液を100~400で乾燥させる。これにより、被覆粒子の乾燥粉体を得られる。市販のスラードライヤーを用いた乾燥が適している。スラードライヤーは、液状の被乾燥物を流動中のセラミックボール層に連続的に供給して乾燥させる装置である。スラードライヤーに供給された分散液は、加熱されたボールから熱伝導と流動化熱風からの対流伝熱により瞬時に乾燥される。流動しながら乾燥することで、分散性に優れた被覆粒子を得ることができる。

【 0 0 3 3 】

この他にも、ドラムドライヤーによる回転乾燥、ジェットドライヤーによる気流式乾燥がある。スラリーの乾燥温度は100~500である。100未満では乾燥効率が低く経済的ではない。

【 0 0 3 4 】

< 第六工程 ; 焼成工程 >

10

20

30

40

50

次いで、被覆粒子の乾燥粉体を500～1000で、1～24時間焼成する。焼成温度が500未満、あるいは焼成時間が1時間未満では、酸化チタン層を構成する酸化チタンがアナターゼ型の結晶型にならないだけでなく、疣状の突起が形成されない。また、酸化チタン層を被覆するシリカ層中のシロキサン結合が十分でないため、シリカ層が緻密にならず、サンセットイエロー退色率が上昇する。焼成温度が1000を超えると、結晶性シリカ（クオーツ等）が生成することがあるので好ましくない。また、焼成時間が24時間を超えても、格別の効果が得られないので、経済的ではない。

なお、必要に応じて、焼成後に粉碎工程を設けてもよい。被覆粒子の焼成粉体を粉碎することにより、被覆粒子の粒径分布を適切な範囲にすることができる。所望の粒径分布に応じて粉碎装置は選択される。

【0035】

このような工程を経て、核粒子に酸化チタン層とシリカ層が被覆され、被覆粒子が得られる。前述の通り、シリカ層は緻密に形成されることが好ましい。そのため、被覆粒子のゼータ電位が、pH5.0～9.0の範囲で-10～-90mVの負のゼータ電位を有することが好ましい。この範囲のゼータ電位を有していれば、シリカ層が緻密に形成されているといえる。また、このようなゼータ電位を有することにより、水への分散性が高く、非凝集性となる。

【0036】

[実施例]

以下、シリカ粒子を酸化チタン層とシリカ層で被覆した粒子について、具体的に説明する。なお、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0037】

実施例1

市販のコロイダルシリカ（日揮触媒化成（株）製：SS-550、シリカ濃度18質量%）20.0kgをロータリーエバポレーターで濃縮して、シリカ濃度22質量%のシリカゾル16.4kgとする。このシリカゾルに、陽イオン樹脂（三菱化成社製、SK-1B）を一気に加えてpHを2.7とする。その後、陽イオン交換樹脂を分離する。これにより、脱アルカリ処理（Naイオンの除去等）がなされ、固形分濃度20.0質量%のシリカ粒子の分散液Aが得られる。シリカ粒子の平均粒子径を、動的光散乱法により測定された粒度分布から求めた。ここでは、粒子径分布測定装置UPA（日機装（株）製）を用いてシリカ粒子の粒度分布を測定し、個数換算の平均粒子径（D1）を算出した。このシリカ粒子の平均粒子径（D1）は440nmであった。また、粒子変動係数（CV値）は10%であり、真球度は0.98であった。このシリカ粒子は核粒子として用いられる。

【0038】

この分散液Aを、35%塩酸を用いてpH2.3に調整し、液温を30に調温した。この分散液に、超音波ホモジナイザー（ヤマト科学LUH300、20Hz）を用いて超音波を照射しながら、四塩化チタン水溶液（酸化チタン濃度10質量%）1.9kgを16時間かけて添加した。このとき、pHを2.3、液温を30に維持した。添加開始直後の電気伝導度が150mS/m、添加が終了した時点での電気伝導度が420mS/mであった。pHを維持する際のアルカリとして、アンモニア水（濃度15質量%）を1kg使用した。四塩化チタン水溶液の添加終了後、アンモニア水0.5kgを使用して液のpHを7.5に調整した。その後、限外膜（旭化成（株）製MICROZAMFPM-P-202）を使用し、純水400Lを適宜添加することで洗浄、濃縮を完了させ、分散液B（固形分濃度30質量%）を得た。この分散液Bには、シリカ粒子を核粒子とし、粒子状の酸化チタンが表面に被覆された粒子（第一粒子）が含まれている。第一粒子に含まれるシリカ成分と酸化チタン成分の質量比は95/5であった。

【0039】

次に、珪酸ナトリウム水溶液を陽イオン交換して得られる珪酸液（4.5質量%）を用意する。この珪酸液（4.5質量%）9.3kgを16時間かけて分散液Bに添加した。添加中、pHを9.3、液温を70度に維持した。pHを維持する際のアルカリとして、

アンモニア水（濃度 15 質量%）を 3 kg 使用した。珪酸液の添加後、限外膜（旭化成（株）製 MICROZA MF PMP - 202）を使用し、純水 400 L を適宜添加することで洗浄・濃縮を行い、分散液 C（固形分濃度 30 質量%）を得た。この分散液 C には、第一粒子の表面にシリカ層が被覆された粒子（第二粒子）が含まれている。このとき、核粒子のシリカ成分（A）と、酸化チタン成分（B）と、シリカ層のシリカ成分（C）との比（A/B/C）は、85.5/4.5/10.0 であった。

【0040】

この分散液 C をスラリードライヤー（乾燥温度 200）で乾燥し、乾燥粉体を得た。これは、シリカ粒子の表面に酸化チタン層とシリカ層が順に被覆された被覆粒子の乾燥粉体である。乾燥粉体を 800 で 3 時間焼成し、焼成粉体を得た。その後、粉碎機（ホソカワミクロン（株）製 マイクロパルペライザ）で焼成粉体を粉碎し、被覆粒子を得た。本実施例の被覆粒子の製造条件を表 1 にまとめた。また、得られた被覆粒子の物性を以下のように測定・評価した。その結果を表 2 に示す。

10

【0041】

[1] 被覆粒子の平均粒子径（ D_2 、 D_3 ）、粒子径変動係数（ CV_1 ）

平均粒子径は、動的光散乱法により測定された粒度分布から求められる。ここでは、粒子径分布測定装置 UPA（日機装（株）製）を用いて被覆粒子の粒度分布を測定し、体積換算の平均粒子径（ D_2 ）、粒子径変動係数（ CV_1 ）、および個数換算の平均粒子径（ D_3 ）を測定した。

【0042】

[2] 比表面積（ SA_1 ）

被覆粒子の粉体を磁性ルツボ（B-2 型）に約 30 ml 採取し、105 で 2 時間乾燥させた後、デシケーターに入れて室温まで冷却する。次に、サンプルを 1 g 取り、全自動表面積測定装置（湯浅アイオニクス社製、マルチソープ 12 型）を用いて、単位質量当たりの比表面積（ m^2/g ）を BET 法にて測定した。この値を、真比重（ g/cm^3 ）を用いて単位体積当たりの比表面積（ m^2/cm^3 ）に換算した。

20

真比重の測定方法は次の通りである。被覆粒子を磁性ルツボ（B-2 型）に約 30 ml 採取し、105 で 2 時間乾燥後、デシケーターに入れて室温まで冷却する。次に、サンプルを 15 ml 採取し、全自動ピクノメーター（QUANTACHROME 社製：UltraPy 1200e）を用いて真比重を測定した。

30

【0043】

[3] 比表面積（ SA_2 ）

前述の被覆粒子の平均粒子径（ D_2 ）から比表面積（ SA_2 ）を算出した。

【0044】

[4] 形状

走査型電子顕微鏡を用いて撮影した SEM 写真を観察し、被覆粒子の形状を評価する。SEM 写真で、無作為に選択した粒子 100 ~ 200 個の画像を解析して突起の突起の大きさを求めた。5 nm 以上の大きさの突起をカウントしたところ、一個分の被覆粒子の投影部に 10 個以上形成されていた。

また、突起の突起の大きさ（ D_4 ）と、被覆粒子の平均粒子径（ D_2 ）との比（ D_4/D_2 ）は、0.01 以上 0.2 以下の範囲に存在していた。さらに、被覆粒子の比表面積（ SA_1 ）から算出される面積換算平均粒子径（ $D_s = 6000 \div \text{「}SA_1\text{」}$ ）と、被覆粒子の平均粒子径（ D_2 ）から算出された「突起度合（ $D_2/D_s - 1$ ）」が 0.1 以上 1.0 以下の範囲に存在していた。

40

【0045】

[5] 赤外線吸収スペクトル

赤外線吸収スペクトルは、FT-IR 6300（日本分光社製）を用いて、波数（ cm^{-1} ）とクベルカムンク式で計算した吸光度との関係を示すグラフを作成して求めた。得られたグラフから、3730 ~ 3750 cm^{-1} における最大吸光度（ I_1 ）と 1160 ~ 1260 cm^{-1} における最大吸光度（ I_2 ）を読み取り、吸光度比（ I_1/I_2 ）を算出した。

50

【 0 0 4 6 】

[6] ゼータ電位

被覆粒子を固形分濃度 0.05 質量% に懸濁し、1% NaOH と 1% HCl を使用して pH を 7 に調整した。ゼータ電位測定装置 (ゼータサイザーナノ Z Malvern 社製) を使用して、この懸濁液を測定した (測定範囲: pH 5.0 ~ 9.0)。

【 0 0 4 7 】

[7] サンセットイエロー退色率

以下の手順でサンセットイエロー退色率を求めた。

(A) 比較用試料として、グリセリン 9.45 に対し蒸留水 0.55 の比でブランク溶液を調整する。

10

(B) 分散液中の TiO₂ 濃度が 1.211% になるよう、被覆粒子と蒸留水量を計算で求める。

(C) 計算量の被覆粒子と蒸留水を計量し、混合する。

(D) 混合液を超音波洗浄機で 1 時間、分散処理を行う。

(E) サンセットイエロー 0.02% 液に対し、D) の分散液を 5.5% 量添加する。

(F) (A) のブランク溶液と (E) の溶液をそれぞれ超音波洗浄機で 1 時間、分散処理を行う。石英製セル (ジーエルサイエンス製 光路長 1 mm) にそれぞれ移液する。

(G) 試料入りセルを分光光度計で波長 490 nm の吸光度を測定する。

(H) UV 照射器 (365 nm) を使用し、セルに 3 時間の UV 照射を行う。(9.7 ~ 9.8 kJ/m²/15 分)

(I) UV 照射後の試料入りセルを分光光度計で 490 nm の吸光度を測定する。

20

(J) 測定した UV 照射前後の吸光度から、減少率を算出し、その値をサンセットイエロー退色率とする。

【 0 0 4 8 】

[8] 吸光度

8.5% のグリセリン溶液中に、50 ppm の濃度に懸濁した被覆粒子を、分光光度計 (UV-2000 日立製) にて測定し、550 nm、300 nm の波長の吸光度を求めた。

【 0 0 4 9 】

実施例 2

実施例 1 で使用したコロイダルシリカの代わりに、日揮触媒化成 (株) 製: SS-300 (シリカ濃度 20%) を用いて、核粒子 (A) と酸化チタン層に含まれる酸化チタン成分 (B) とシリカ層に含まれるシリカ成分 (C) の質量比率が 69.3 / 7.7 / 23 になるように四塩化チタンと珪酸液を添加した。これ以外は、実施例 1 と同様に被覆粒子を調製し、実施例 1 同様に測定した。

30

【 0 0 5 0 】

実施例 3

実施例 1 で使用したコロイダルシリカの代わりに、日揮触媒化成 (株) 製: SS-160 (シリカ濃度 16%) を用いて、核粒子 (A) と酸化チタン層に含まれる酸化チタン成分 (B) とシリカ層に含まれるシリカ成分 (C) の質量比率が 62.9 / 11.1 / 26 になるように四塩化チタンと珪酸液を添加した。これ以外は、実施例 1 と同様に被覆粒子を調製し、実施例 1 同様に測定した。

40

【 0 0 5 1 】

実施例 4

実施例 1 で使用したコロイダルシリカの代わりに、日揮触媒化成 (株) 製: SS-140 (シリカ濃度 40%) を用いて、核粒子 (A) と酸化チタン層に含まれる酸化チタン成分 (B) とシリカ層に含まれるシリカ成分 (C) の質量比率が 59.8 / 12.2 / 28 になるように四塩化チタンと珪酸液を添加した。これ以外は、実施例 1 と同様に被覆粒子を調製し、実施例 1 同様に測定した。

【 0 0 5 2 】

比較例 1

50

実施例 1 で使用したコロイダルシリカの代わりに、日揮触媒化成（株）製：S I - 8 0 P（シリカ濃度 4 0 %）を用いて、核粒子（A）と酸化チタン層に含まれる酸化チタン成分（B）とシリカ層に含まれるシリカ成分（C）の質量比率が 8 5 . 5 / 4 . 5 / 1 0 . 0 になるように四塩化チタンと珪酸液を添加した。これ以外は、実施例 1 と同様に被覆粒子を調製し、実施例 1 同様に測定した。

【 0 0 5 3 】

比較例 2

実施例 1 で使用したコロイダルシリカの代わりに、日揮触媒化成（株）製：S I - 4 5 P（シリカ濃度 4 0 %）を用いて、核粒子（A）と酸化チタン層に含まれる酸化チタン成分（B）とシリカ層に含まれるシリカ成分（C）の質量比率が 8 5 . 5 / 4 . 5 / 1 0 . 0 になるように四塩化チタンと珪酸液を添加した。これ以外は、実施例 1 と同様に被覆粒子を調製し、実施例 1 同様に測定した。

10

【 0 0 5 4 】

比較例 3

第五工程で焼成を実施しない以外は、実施例 1 と同様に被覆粒子IIIを調製し、実施例 1 同様に測定した。

【 0 0 5 5 】

比較例 4

核粒子（A）と酸化チタン層に含まれる酸化チタン成分（B）とシリカ層に含まれるシリカ成分（C）の質量比率が 4 9 . 5 / 0 . 5 / 5 0 になるように四塩化チタンと珪酸液を添加した。これ以外は、実施例 1 と同様に被覆粒子を調製し、実施例 1 同様に測定した。

20

【 0 0 5 6 】

比較例 5

核粒子（A）と酸化チタン層に含まれる酸化チタン成分（B）とシリカ層に含まれるシリカ成分（C）の質量比率が 4 9 . 5 / 4 9 . 5 / 1 になるように四塩化チタンと珪酸液の量を添加した。これ以外は、実施例 1 と同様に被覆粒子を調製し、実施例 1 同様に測定した。

【 0 0 5 7 】

比較例 6

分散液 A を 5 に調整し、四塩化チタン水溶液の添加中も液温を 5 に維持した。これ以外は、実施例 1 と同様に被覆粒子を調製し、実施例 1 同様に測定した。

30

【 0 0 5 8 】

比較例 7

四塩化チタン水溶液を添加するときに、超音波を照射しなかった以外は、実施例 1 と同様に被覆粒子を調製し、実施例 1 同様に測定した。

【 0 0 5 9 】

【表 1】

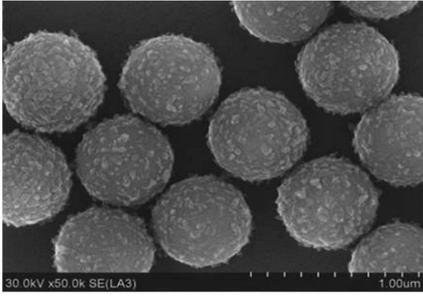
	核粒子			第一粒子における、核粒子成分(A)と酸化チタン成分(B)の質量比率(A/B)	チタン化合物添加時の液温(°C)	チタン化合物添加時の超音波照射	第二粒子における、核粒子成分(A)と酸化チタン成分(B)とシリカ成分(C)の質量比	乾燥工程		焼成工程	
	D1 (nm)	CV値 (%)	真球度					乾燥装置	乾燥温度(°C)	焼成温度(°C)	焼成時間(Hr)
実施例1	440	10	0.98	95 / 5	30	あり	85.5/4.5/10.0	スラリードライヤー	200	800	3
実施例2	240	10	0.98	90 / 10	30	あり	69.3/7.7/23.0	スラリードライヤー	200	800	3
実施例3	128	9	0.98	85 / 15	30	あり	62.9/11.1/26.0	スラリードライヤー	200	800	3
実施例4	112	9	0.98	83 / 17	30	あり	59.8/12.2/28.0	スラリードライヤー	200	800	3
比較例1	64	7	0.98	95 / 5	30	あり	85.5/4.5/10.0	スラリードライヤー	200	800	3
比較例2	41	7	0.98	95 / 5	30	あり	85.5/4.5/10.0	スラリードライヤー	200	800	3
比較例3	440	10	0.98	95 / 5	30	あり	85.5/4.5/10.0	スラリードライヤー	200	-	-
比較例4	440	10	0.98	99 / 1	30	あり	49.5/0.5/50	スラリードライヤー	200	800	3
比較例5	440	10	0.98	50 / 50	30	あり	49.5/49.5/1	スラリードライヤー	200	800	3
比較例6	440	10	0.98	95 / 5	5	あり	85.5/4.5/10.0	スラリードライヤー	200	800	3
比較例7	440	10	0.98	95 / 5	30	なし	85.5/4.5/10.0	スラリードライヤー	200	800	3

【 0 0 6 0 】

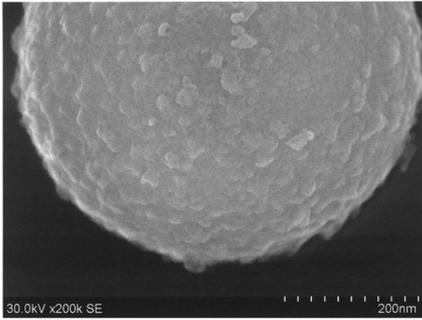
【表 2】

	D2	D3	CV1	SA1	真比重	SA1/SA2	D4	D4/D2	Ds	D2/Ds-1	$I_{1/2}$	pH7.0におけるゼータ電位(mV)	サンセットイエロー退色率(%)	酸化チタンの結晶子径(nm)	吸光度	
	nm	nm	%	m ² /cm ³	g/cm ³		nm		nm					nm	550 nm	300 nm
実施例1	577	560	12	20	2.28	1.9	20	0.03	296	0.95	0.8	45	2.4	26	0.05	0.21
実施例2	339	310	13	29	2.33	1.6	20	0.06	198	0.71	1.2	51	7	21	0.05	0.31
実施例3	187	180	14	44	2.39	1.4	10	0.05	126	0.49	1.3	55	5.5	19	0.02	0.36
実施例4	167	152	14	55	2.41	1.5	5	0.03	113	0.47	0.7	54	7	18	0.02	0.28
比較例1	87	89	18	80	2.28	1.1	20	0.23	75	0.16	0.8	56	8	11	0.05	0.32
比較例2	47	60	21	140	2.28	1.1	15	0.32	43	0.10	0.7	56	8	12	0.05	0.36
比較例3	577	560	12	33	2.24	3.2	-	-	-	-	0.4	40	13	測定不可	0.02	0.09
比較例4	765	750	12	18	2.21	2.3	2	0.003	340	1.25	0.6	50	2	7	0.01	0.07
比較例5	657	640	30	30	3.04	3.3	60	0.09	200	2.29	0.2	15	25	32	0.12	0.52
比較例6	550	522	10	11	2.28	1.0	-	-	545	0.03	0.8	44	1	5	0.05	0.17
比較例7	1810	782	40	19	2.28	1.7	20	0.01	316	4.73	0.8	40	1	25	0.12	0.05

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(72)発明者 白石 元気

福岡県北九州市若松区北湊町 1 3 番 2 号 日揮触媒化成株式会社北九州事業所内

F ターム(参考) 4G072 AA25 AA37 AA41 BB05 BB07 DD05 DD06 GG02 HH17 HH21

KK09 MM06 MM14 MM26 MM31 MM36 MM40 QQ09 TT01 TT06

TT30 UU30