(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
2014 年 1 月 3 日(03.01.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/003179 A1

(51) 国際特許分類:
C09C 1/36 (2006.01) *C09D 201/00* (2006.01)
C01G 23/047 (2006.01) *H01B 1/00* (2006.01)
C09C 3/06 (2006.01) *H01B 1/20* (2006.01)
C09D 5/24 (2006.01) *H01B 5/00* (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01) *H01B 13/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/067883

(22) 国際出願日: 2013 年 6 月 28 日(28.06.2013)

(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 2012-147235 2012 年 6 月 29 日(29.06.2012) JP

(71) 出願人: 三菱マテリアル株式会社(MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒 1008117 東京都千代田区大手町一丁目３－２ Tokyo (JP). 三菱マテリアル電子化成株式会社(MITSUBISHI MATERIALS ELECTRONIC CHEMICALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒0108585 秋田県秋田市茨島三丁目１－６ Akita (JP).

(72) 発明者: 白石 真也(SHIRAISHI, Shinya); 〒 0108585 秋田県秋田市茨島三丁目１－６ 三菱マテリアル電子化成株式会社内 Akita (JP). 梅田 洋利(UMEDA, Hirotoshi); 〒0108585 秋田県秋田市茨島三丁目１－６ 三菱マテリアル電子化成株式会社内 Akita (JP). 佐々木 鈴夫(SASAKI, Suzuo); 〒0108585 秋田県秋田市茨島三丁目１－６ 三菱マテリアル電子化成株式会社内 Akita (JP).

(74) 代理人: 青山 正和(AOYAMA, Masakazu); 〒 1010045 東京都千代田区神田鍛冶町３－３－９ 共同ビル（新千代田）３階 青陽特許事務所 Tokyo (JP).

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

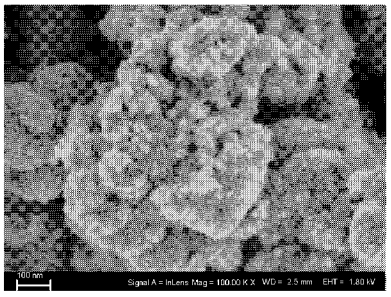
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,

[続葉有]

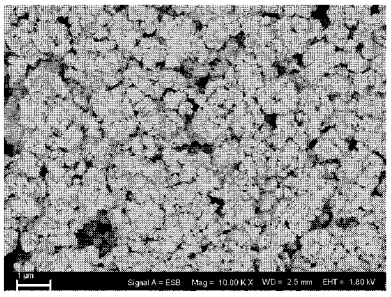
(54) **Title**: WHITE CONDUCTIVE POWDER, DISPERSION LIQUID THEREOF, COATING MATERIAL, FILM COMPOSITION, AND PRODUCTION METHOD OF WHITE CONDUCTIVE POWDER

(54) 発明の名称 : 白色導電性粉末、その分散液、塗料、膜組成物、および白色導電性粉末の製造方法

(A)



(B)



(57) **Abstract**: Provided is a white conductive powder which has excellent diffusion properties in resin and which can suppress the in-plane variation of the resistance value when used as a conductive film. This white conductive powder comprises a tin oxide covering layer provided on the surface of titanium oxide particles, wherein the mass ratio of tin oxide to titanium oxide is 0.5-1.2, and the water content ratio of the tin oxide is 2.0-4.6 mass%. This white conductive powder is produced by carrying out: a heat treatment step for heating in an inert atmosphere a precursor powder comprising tin hydroxide covering the surface of titanium oxide particles, thereby forming a conductive tin oxide covering layer on the surface of the titanium oxide particles; and, after the heat processing step, a humidification step for adding water content by holding in a humidified atmosphere.

(57) 要約: 樹脂に対する分散性が良好で、導電膜としたときの抵抗値の面内ばらつきを小さく抑えることができる白色導電性粉末を提供する。 酸化チタン粒子の表面に酸化錫の被覆層を備えた導電性粉末であって、酸化チタンに対する酸化錫の質量比が０．５～１．２であり、酸化錫中の水分含有率が２．０質量%以上４．６質量%以下であり、酸化チタン粒子の表面に水酸化錫を被覆した前駆体粉末を不活性雰囲気下で加熱することにより、酸化チタン粒子の表面に導電性を有する酸化錫被覆層を形成する熱処理工程と、熱処理工程後に加湿された雰囲気下に保持して水分を含有させる加湿工程とを実施することにより製造される。

WO 2014/003179 A1

MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

白色導電性粉末、その分散液、塗料、膜組成物、および白色導電性粉末の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、アンチモン等を含有せずに導電性を有し、優れた白色度を有する白色導電性粉末、その分散液、塗料、膜組成物、および白色導電性粉末の製造方法に関し、帯電防止・帯電制御・静電防止・防塵等の機能が要求される分野に適用される。

本願は、２０１２年６月２９日に出願された特願２０１２－１４７２３５号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 白色導電性粉末は帯電防止・帯電制御・静電防止・防塵等の機能が必要な分野に用いられ、さらに詳しくは、帯電防止フィルムや繊維の分野、ＩＣパッケージやテープの分野、インキ、帯電防止塗料や静電塗装材料の分野等に応用されている。白色導電性粉末は樹脂中に分散させた状態で利用される。

このような白色導電性粉末として、例えば、特許文献１には、酸化チタンの表面に水酸化錫の被覆層を有する前駆体を形成した後、所定の熱処理によって活性化した酸化錫の被覆層を形成することにより、導電性を付与した白色導電性粉末が開示されている。この白色導電性粉末は、体積抵抗率が10^4Ω・ｃｍ以下の高い導電性を有している。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開平２０１０－１５７４４８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] ところで、この種の白色導電性粉末を樹脂に練り込んで導電膜として使用する場合、その面方向における抵抗値のばらつきが小さいことが望まれており、その面内ばらつきの低減のためにさらなる改善が求められている。また、白色導電性粉末は長期にわたる環境安定性を有していること、更には光触媒活性を有して、有機ガスの放出がないことが要求される。

本発明は、上記事情に鑑み提案されたもので、樹脂に対する分散性が良好で、導電膜としたときの抵抗値の面内ばらつきを小さく抑えることができ、且つ導電性に優れ、我々が新たに見出した酸化錫層が光触媒活性も有する白色導電性粉末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

[0005] 本発明の白色導電性粉末は、酸化チタン粒子の表面に酸化錫の被覆層を備えた白色導電性粉末であって、前記酸化チタンに対する前記酸化錫の質量比が０．５～１．２であり、前記酸化錫中の水分含有率が２．０質量％以上４．６質量％以下であることを特徴とする。

また、本発明の白色導電性粉末は、酸化チタン粒子の表面に酸化錫の被覆層を備えた白色導電性粒子と、酸化錫よりなる導電性粒子とを含む白色導電性粉末において、前記酸化チタンに対する前記酸化錫の質量比が０．５～１．２であり、前記酸化錫中の水分含有率が２．０質量％以上４．６質量％以下であることを特徴とする。

さらに、本発明の白色導電性粉末は、酸化チタン粒子の表面に酸化錫の被覆層を備えた白色導電性粒子と、酸化錫よりなる導電性粒子とを含む白色導電性粉末において、前記白色導電性粒子の多くが前記酸化錫の前記被覆層を介して前記導電性粒子と接合され、前記酸化チタンに対する前記酸化錫の質量比が０．５～１．２であり、前記酸化錫中の水分含有率が２．０質量％以上４．６質量％以下であることを特徴とする。

[0006] 従来、白色導電性粉末は、導電性付与のために熱処理によって酸化錫に酸素欠損を生じさせており、表面の活性が強い状態となっている。このため、樹脂への分散性が低下し、導電膜の面内における抵抗値のばらつきとなって

いると考えられる。

本発明の白色導電性粉末は、所定量の水分を、被覆層の酸化錫に吸着・吸蔵させたことにより、白色導電性粉末の表面の活性を和らげて表面状態を安定化させることができ、樹脂への良好な分散性を有するものである。本発明の白色導電性粉末を用いることにより、表面抵抗値の面内ばらつきの小さい導電膜を得ることができる。

[0007] この場合、酸化錫中の水分含有率が２．０質量％未満あるいは４．６質量％を超えると、樹脂への分散性を向上して導電膜の抵抗値を安定させる効果に乏しい。また、酸化錫中の水分含有率が４．６質量％を超えると、疎水性の樹脂との練り込みにおいて、余分な水分が阻害となり、樹脂との分散性がさらに悪くなる。このため、酸化錫中の水分含有率を２．０質量％以上４．６質量％以下とした。なお、この水分は酸化錫中に含まれる。

[0008] 白色導電性粉末中の酸化チタンに対する酸化錫の質量比が０．５未満であると、白色導電性粉末の導電性および光触媒活性が低くなり、１．２を超えると、白色導電性粉末のＬａｂ表色系におけるＬ値が低くなり過ぎる場合があり、白色度が求められる場合に好ましくない。

[0009] さらに、酸化チタン粒子としては、結晶構造についてはルチル型でもアナターゼ型等のいずれでもよいが、白色度を求める場合は、ルチル型が好ましい。光触媒活性を求める場合には、アナターゼ型が好ましいが、本発明の新に見出した特異的な酸化錫層には光触媒活性があるため、ルチル型で十分である。

[0010] 酸化チタン粒子の表面に酸化錫の被覆層を備えた白色導電性粒子単独でも良いが、白色導電性粒子よりも小粒子径の酸化錫粒子を含ませることにより、次の利点が得られる。

酸化錫粒子が白色導電性粒子より大きい場合は、Ｌ値の低下をもたらす為好ましくないが、白色導電性粒子よりも小さい酸化錫粒子を添加した場合、白色導電性粒子の間隙に酸化錫粒子が入り込むため、Ｌ値の低下が生じにくい。さらに、導電膜を形成した際、酸化チタンに被覆された導電性の被覆層

同士のみの場合よりも、白色導電性粒子の間隙に酸化錫粒子が入り込むことにより、被覆層と酸化錫粒子が密度の高い導電層を形成し、導電性を向上させることができる。

[0011] 本発明の白色導電性粉末において、白色導電性粉末に含有されている水分は、全水分の５５％以下が物理的な吸着水であるとよい。

被覆層に吸着・吸蔵された水分は１００℃未満の環境でのみ存在する物理吸着水分と１００℃以上にても安定に存在する化学吸着・吸蔵水分とよりなるが、白色導電性粉末の長期にわたる化学的環境安定性を考えると１００℃以上で安定な化学吸着・吸蔵水分の割合を高めることが望ましい。化学的な環境安定と経済合理性から、１００℃未満で離脱する可能性がある物理的な吸着水は、酸化錫に含有されている全水分に対して５５％以下にすることが望ましい。

[0012] 本発明の白色導電性粉末において、体積抵抗率が２×１０^{4}Ω・ｃｍ以下であるとよい。

導電材料のため、体積抵抗率は低い方が好ましい。本発明の白色導電性粉末は、導電膜としたときの抵抗値のばらつきが小さいので、粉末の体積抵抗率としては２×１０^{4}Ω・ｃｍ程度までは実用上問題なく使用することができる。

[0013] 本発明の白色導電性粉末において、ＢＥＴ法による比表面積が４２ｍ^2／ｇ以上５５ｍ^2／ｇ以下であるとよい。

ＢＥＴ法による比表面積が４２ｍ^2／ｇ未満または５５ｍ^2／ｇを超えると、導電膜の外観が悪化し、グロス（光沢度）も低下するおそれがある。

[0014] 本発明の白色導電性粉末において、前記酸化錫被覆層および／または前記導電性粒子にＰが含有されているとよい。

酸化錫被覆層および／または導電性粒子にＰを含有させることは、抵抗値の低減に有効であり、導電性をより安定させることができる。

[0015] 本発明は、上記の白色導電性粉末を溶媒に分散させてなる分散液、その分散液とバインダーとを含有する塗料、その塗料を塗布してなる膜組成物とす

ることができる。

[0016] 本発明の白色導電性粉末の製造方法は、酸化チタン粒子の表面に水酸化錫を被覆した前駆体粉末を不活性雰囲気下で加熱することにより、前記酸化チタン粒子の表面に導電性を有する酸化錫被覆層を形成する熱処理工程と、該熱処理工程後に加湿された雰囲気下、１５０℃以下の温度に６０時間以下保持して水分を含有させる加湿工程とを実施することを特徴とする。

また、本発明の白色導電性粉末の製造方法は、酸化チタン粒子の表面に水酸化錫を被覆した被覆酸化チタン粉末と水酸化錫粉末との混合粉末を前駆体粉末とし、前記前駆体粉末を不活性雰囲気下で加熱することにより、前記酸化チタン粒子の表面に導電性を有する酸化錫被覆層を形成し、前記水酸化錫粉末から酸化錫を形成する熱処理工程と、該熱処理工程後に加湿された雰囲気下、１５０℃以下の温度に６０時間以下保持して水分を含有させる加湿工程とを実施することを特徴とする。

[0017] 加湿工程が、１５０℃を超える温度の場合、または、６０時間を超える場合、白色導電性粉末における酸化錫中の水分含有量が過剰となること、さらに、窒素雰囲気下で焼成することにより発現させた酸素欠陥が大幅に減少することで、粉体の体積抵抗率が高くなる弊害が生じる。

[0018] 本発明の白色導電性粉末の製造方法において、前記加湿工程の後に、減圧下で乾燥させる減圧乾燥工程を有するとよい。

酸化錫中の水分含有量が多いと樹脂への分散性が悪くなる傾向があるため、加湿工程で水分を多く含有した場合は、減圧乾燥により物理吸着した水分を除去することにより、水分含有量を調整する。また、加湿工程での水分含有量が上記の適切な範囲内であった場合でも、減圧乾燥工程を経ることにより、白色導電性粉末の分散性が良くなり、膜グロスが向上する。

減圧乾燥工程は、物理吸着の水成分を除去する目的から、１００℃以下で実施されるとよい。

[0019] 本発明の白色導電性粉末の製造方法において、前記熱処理工程は、６００℃以上７００℃以下の温度で実施するとよい。

熱処理温度が６００℃未満であると、導電性粉末のＢＥＴ比表面積が増大する傾向がある。７００℃を超えると、ＢＥＴ比表面積が過度に小さくなる傾向がある。

[0020] 本発明の白色導電性粉末の製造方法において、前記加湿工程は、５０～１５０℃の温度で実施されるとよく、１００～１５０℃の温度で実施されるとより好ましい。

本発明の白色導電性粒子は、比表面積が大きい為、製造工程中に大気中に含有する有機成分を吸着しやすく、このため、加湿工程で５０℃未満であると、この有機成分を除去することができない。

[0021] 本発明の白色導電性粉末の製造方法において、前記加湿工程は、大気雰囲気下で実施されるとよい。

導電性付与のために窒素雰囲気の熱処理によって酸化錫に酸素欠損を生じさせており、この表面の活性が強い状態になっているが、加湿工程を大気雰囲気下で実施する事により、より一層、活性を和らげる効果があり、樹脂への分散性が向上し、導電膜の面内における抵抗値のばらつきを改善する。

[0022] 本発明の白色導電性粉末の製造方法において、ｐＨ７～１１の範囲で前記酸化チタン粒子が分散した酸化チタン分散液に対して、ｐＨ７以上、温度５０～１００℃の範囲を維持しながら水酸化錫化合物を含む溶液を添加することにより、前記酸化チタン粒子に水酸化錫層を被覆した被覆酸化チタン粉末を前記前駆体粉末として作製できる。

一方、ｐＨ７～１１の範囲で前記酸化チタン粒子が分散した酸化チタン分散液に対して、ｐＨ２未満、温度５０～１００℃の範囲を維持しながら水酸化錫化合物を含む溶液を添加することにより、前記酸化チタン粒子に水酸化錫層を被覆した被覆酸化チタン粉末と水酸化錫粉末との混合粉末を前記前駆体粉末として作製できる。この場合、白色度を低下させることなく、導電性を向上させることができる。この製造方法を実施することで、酸化錫単独粒子と白色導電性粒子を混合する工程を省くことが可能である。

発明の効果

[0023] 本発明の白色導電性粉末は、樹脂に対する分散性が良好であり、この白色導電性粉末を用いて形成した導電膜において、表面抵抗値の面内ばらつきを小さく抑えることができる。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]実施例１の白色導電性粉末の走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）写真であり、（Ａ）が１０万倍、（Ｂ）が１万倍の写真である。

[図2]実施例１の白色導電性粉末のエネルギー分散形X線分光器(ＥＤＳ)観察結果であり、（Ａ）がＳＥＭ画像、（Ｂ）がＴｉマッピング像、（Ｃ）がＳｎマッピング像である。

[図3]実施例１９の白色導電性粉末のＳＥＭ写真であり、（Ａ）が１０万倍、（Ｂ）が１万倍の写真である。

発明を実施するための形態

[0025] 以下、本発明の実施形態に基づいて具体的に説明する。なお、含有量を示す単位の“％”は、特に示さない限り、質量％である。

[0026] 〔白色導電性粉末〕

本実施形態の白色導電性粉末は、酸化チタン粒子と、酸化チタン粒子の表面を被覆する酸化錫被覆層とを具備しており、酸化錫からなる導電性粒子が混合している場合もある。

[0027] 酸化チタン粒子は、アナターゼ型構造、ブルッカイト型、ルチル型構造のいずれでもよいが、ルチル型酸化チタンは屈折率ｎが高く（ルチル型　ｎ＝２．７２　アナターゼ型　ｎ＝２．５２）、白色度が優れるため、隠ぺい力を求める分野には好ましい。

この酸化チタン粒子の一次粒子径は、樹脂などに分散したときに良好な分散性を得るために２５０ｎｍ以下が好ましい。ここで、一次粒子径は、酸化チタンを走査電子顕微鏡等で観察される粒子径である。一次粒子径が２５０ｎｍを超えていると、白色導電性粉末のＢＥＴ比表面積が小さくなり、導電膜にしたときの外観が悪化し、グロスも低下するおそれがある。

なお、一次粒子径が１００ｎｍ未満であると、酸化チタン粒子および／ま

たは白色導電性粉末の凝集の問題が生じ、また多量の導電層用材料（すなわち、酸化錫）が必要になってコスト高になるため、１００ｎｍ以上の一次粒子径が好ましい。さらに、酸化チタンの隠蔽力は、酸化チタンの一次粒子径において２００～３００ｎｍが最も優れている。１００ｎｍ以下であると、隠蔽力がなくなり、また、５００ｎｍ以上でも隠蔽力がなくなる。

酸化チタン粒子の形状は、特に限定されるものではないが、膜の美観（光沢度）の観点から、鱗片状より、球状、棒状等が好ましい。

[0028] 酸化錫被覆層は、白色導電性粉末に導電性を付与するもので、酸化チタン粒子の表面に酸化錫粒子が付着して形成されたものである。導電性の点から、酸化錫被覆層および導電性粒子を形成する酸化錫粒子は、その一部が還元されて組成式が$SnO_{1.2\sim2.0}$であることが好ましい。

[0029] また、酸化錫粒子は、リン、フッ素、塩素等でドープされていることがより好ましい。これにより、還元されている酸化錫粒子の導電性等を安定化させることができる。特に酸化錫粒子は、リン（Ｐ）でドープされていることが最も好ましい。これにより、白色導電性粉末の体積抵抗率を低減して導電性をより安定させることができる。また、リンドープにより優れた光触媒活性も得られる。酸化錫粒子が、酸化錫とリンとの合計：１００質量部に対して、リンを０．１～１０質量部含むことが好ましく、リンの含有量は１～１０質量部がより好ましい。ここで、リンの定量は、ＩＣＰ発光分光分析法によりＳｎとＰの含有量を測定し、ＳｎはすべてSnO_2として存在すると仮定して酸化錫の含有量を算出し、酸化錫粒子中のＰの含有量を算出することにより、行うことができる。

[0030] 上記条件を満たす量のリンを含有することにより、無添加のものに比べ、粉体体積抵抗率を１／１０～１／２０程度低くすることができる場合がある。

なお、環境汚染防止の観点から、酸化錫粒子はアンチモン、インジウムを含まないものとする。

酸化錫粒子の一次粒子径は、導電性、膜強度等の観点から、５～１００ｎ

ｍが好ましく、１０～３０ｎｍがより好ましい。

なお、酸化チタン粒子上への酸化錫粒子のコーティングを均一にするために、酸化錫粒子中にＡｌ、Ｓｉ、ＭｇおよびＺｎをそれぞれ１質量％未満含有していてもよい。

[0031] 白色導電性粉末中の酸化錫と酸化チタンの質量比は、酸化錫／酸化チタン＝０．５～１．２であることが好ましく、０．６０～０．８５がより好ましい。酸化錫の割合が少な過ぎる（酸化錫／酸化チタンが０．５未満）と、白色導電性粉末の導電性および光触媒活性が低くなる場合がある。酸化錫の割合が多過ぎる（酸化錫／酸化チタンが１．２超）と、白色導電性粉末のＬａｂ表色系におけるＬ値が低くなり過ぎる場合があり、白色度が求められる場合に好ましくない。酸化錫と酸化チタンの定量は、以下の方法により行われる。ＩＣＰ発光分光分析法によりＳｎとＴｉの含有量を測定する。次いで、ＳｎはすべてSnO_2として存在し、ＴｉはすべてTiO_2として存在すると仮定して、酸化錫及び酸化チタンの含有量を算出する。

なお、白色導電性粉末は、酸化チタン粒子の表面に酸化錫被覆層が形成されたもの（白色導電性粒子と称す）と、酸化錫よりなる導電性粒子とが混合している場合も、酸化錫と酸化チタンの質量比は、酸化錫／酸化チタン＝０．５～１．２とされる。

[0032] 白色導電性粉末中の白色導電性粒子の平均粒子径は、特に限定されないが、導電性の点から、１１０～１０００ｎｍが好ましく、５００～１０００ｎｍがより好ましく、６００～９００ｎｍが最も好ましい。白色導電性粒子の形状は、粒状、棒状が好ましい。

なお、白色導電性粒子から走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）により、酸化チタン粒子及び酸化錫粒子を観察することができ、これらの粒子径を測定することができる。

白色導電性粉末のＢＥＴ法による比表面積は、４２m^2／ｇ以上５５m^2／ｇ以下とされる。この比表面積が４２m^2／ｇ未満または５５m^2／ｇを超えると、導電膜としたときの膜の外観が悪化し、グロス（光沢度）も低下する

おそれがある。

[0033] 本発明の白色導電性粉末は、酸化錫中に水分を含有しており、酸化錫中の水分含有率が２．０質量％以上４．６質量％以下である。酸素欠損により活性の強い白色導電性粉末の表面の活性を水分により和らげて表面状態を安定化させるので樹脂への分散性が良好で、樹脂と練り込んで導電膜としたときに、表面抵抗値の面内ばらつきを小さく抑えることができる。さらに、製造工程において、白色導電性粉末が、大気中に存在する微量の有機成分等を吸着する可能性がある。加湿処理工程を経ることで、その微量の有機成分を除去することができる。故に、当該白色導電性粉末を含有する膜は、加熱された際に有機成分が再放出されることがない為、電子部品等の信頼性が得られる。

[0034] 酸化錫の被覆層が酸化チタン粒子の表面全体を被覆しているため、白色導電性粉末中の水分は、酸化チタン粒子中には存在せず、酸化錫中に含まれる。この白色導電性粉末における酸化錫の水分含有量の測定は、ＴＧ－ＤＴＡ（示差熱・熱重量同時測定）法等による乾燥減量を測定することにより白色導電性粉末全体の水分量を測定するとともに、ＩＣＰ発光分光分析法により白色導電性粉末中の酸化錫の量を測定し、水分が酸化錫に含有されるものとして、酸化錫中の水分含有率を算出することにより、行うことができる。また、簡易な電子式水分計を用いても測定することができる。

[0035] この場合、酸化錫中の水分含有率が２．０質量％未満あるいは４．６質量％を超えると、樹脂への分散性を向上して導電膜の抵抗値を安定させる効果に乏しい。また、４．６質量％を超えていると、疎水性の樹脂との練り込みにおいて、余分な水分が阻害となり、樹脂との分散性がさらに悪くなる。このため、酸化錫中の水分含有率を２．０質量％以上４．６質量％以下とした。この水分含有率は、好ましくは２．４質量％以上３．８質量％以下であり、さらに好ましくは２．８質量％以上３．５質量％以下である。

[0036] 白色導電性粉末の導電性は、粉体体積抵抗率を測定することにより評価することができる。

白色導電性粉末の粉体体積抵抗率は、本実施形態の白色導電性粉末で想定される用途では、導電膜として10^{11}Ω／□（Ω／ｓｑ）以下の表面抵抗値を得るために、２×10^{4}Ω・ｃｍ以下であることが好ましく、５×10^{3}Ω・ｃｍ以下であることが、より好ましい。ここで、粉体体積抵抗率の測定は、試料粉末を圧力容器に入れて１０ＭＰａで圧縮し圧粉体を作製し、この圧粉体の抵抗率をデジタルマルチメータによって測定することにより行うことができる。

[0037] なお、本実施形態の白色導電性粉末においては、酸化錫（酸化錫の被覆層および／または酸化錫粒子）がアンチモン及びインジウムを含まないので、環境汚染を生じる懸念がない。また、アンチモン、インジウムを含まないので、白色導電性粉末を低コストで製造できる。なお、本実施形態において、アンチモン及びインジウムを含まないとは、アンチモン及びインジウムの原料を使用せずに製造されたことを意味し、検出限界が５００ｐｐｍの標準的な分析装置によって、これらの元素が検出されないことをいう。

[0038] 〔白色導電性粉末の製造方法〕

本実施形態の白色導電性粉末の製造方法を説明する。

まず、酸化チタン粒子の表面上に、加水分解法により水酸化錫化合物を析出させて被覆酸化チタン粉末を作製する。次いで、この被覆酸化チタン粉末、または被覆酸化チタン粉末と水酸化錫粉末との混合粉末を前駆体粉末として作製し、この前駆体粉末を乾燥し、不活性ガス雰囲気下で焼成（熱処理）する。この熱処理により得られた一次粉末に水分を含有させることにより、白色導電性粉末を製造することができる。

[0039] 詳細な製造方法の例を以下に示す。

酸化チタン粒子を水に投入し、分散させて、酸化チタン粒子スラリーを得る。このとき、分散剤として、珪酸ソーダ、ヘキサメタリン酸ナトリウム等を添加してもよい。酸化チタン粒子を分散させる程度は、分散機の分散強度、分散時間で調整することができる。酸化チタンの等電点の観点から、ｐＨ７以上で分散するのが好ましい。また、水中の電解質濃度が高くなると、分

散が不良となるため、ｐＨ１１以下で分散するのが好ましい。

[0040] 次に、酸化チタン粒子スラリー中に分散させた酸化チタン粒子に水酸化錫化合物を被覆させて、被覆酸化チタン粉末を作製する。

水酸化錫化合物の原料としては、塩化錫などのハロゲン化錫、酸化錫、水酸化錫、錫の硫酸塩、硝酸錫などの錫の無機酸塩（第一錫塩、第二錫塩）などが挙げられ、これらを単独で或いは２種以上混合して用いてもよい。第一錫塩としては、フッ化第一錫、塩化第一錫、ホウフッ化第一錫、硫酸第一錫、酸化第一錫、硝酸第一錫、ピロリン酸錫、スルファミン酸錫、亜錫酸塩などの無機系の塩、アルカノールスルホン酸第一錫、スルホコハク酸第一錫、脂肪族カルボン酸第一錫などの有機系の塩などが挙げられる。第二錫塩としては、上記第一錫塩のそれぞれの第二錫塩が挙げられるが、気体であるもの、難溶性のものなどがある。

[0041] 一般的には、水酸化錫化合物の原料としては、液体である塩化第二錫または塩化第一錫を用いる。特に、塩化第二錫または塩化第一錫の塩酸水溶液を用いることが、工業的にも望ましい。

水酸化錫化合物は、上記原料を加水分解させることによって得ることができ、この方法は、当業者に公知の方法でよい。具体的には、塩化錫水溶液とアルカリ水溶液を混合して加水分解させることにより、水酸化錫化合物は得られる。

[0042] このため、以下の方法により、酸化チタン粒子に水酸化錫化合物を被覆させる。分散処理によって得られた酸化チタン粒子スラリーを攪拌しながら、水酸化錫化合物の原料を含む溶液（水酸化錫溶液）とアルカリ溶液をスラリー中に滴下して加水分解させる。これにより、酸化チタン粒子表面上に水酸化錫化合物を析出、被覆させる。反応温度は、析出する水酸化錫化合物を適度の大きさにして良好な導電性を得るために、好ましくは５０～１００℃であり、より好ましくは７０～９８℃である。

[0043] 水酸化錫溶液の溶媒としては、上記第二錫塩や第一錫塩を溶解可能なものであればよく、水、アルコール等が挙げられる。アルコールとしては、メタ

ノール、エタノール等が挙げられる。なお、溶媒に水を用いる場合には、第二錫塩や第一錫塩を溶解した後であり、かつ第二錫塩や第一錫塩が自発的に加水分解を始める前に、アルカリ添加により加水分解させることが好ましい。

[0044] スラリー中に分散させた酸化チタン粒子に水酸化錫を被覆させる場合、ｐＨ７～１１の範囲で酸化チタン粒子が分散した酸化チタン分散液（酸化チタン粒子スラリー）に対して、ｐＨ７以上、温度５０～１００℃の範囲を維持しながら水酸化錫溶液およびアルカリ溶液を添加すると、酸化チタン粒子に水酸化錫が被覆された白色導電性粒子の前駆体粉末が得られる。

一方、ｐＨ７～１１の範囲で酸化チタン粒子が分散した酸化チタン分散液（酸化チタン粒子スラリー）に対して、ｐＨ２未満、温度５０～１００℃の範囲を維持しながら水酸化錫溶液およびアルカリ溶液を添加すると、白色導電性粒子と酸化錫単独の粒子の混合粉末の前駆体粉末を得ることができる。

[0045] 次に、酸化チタン粒子に水酸化錫化合物が被覆された被覆酸化チタン粉末、または被覆酸化チタン粉末と水酸化錫粉末との混合粉末からなる前駆体粉末に対して、通常の洗浄、乾燥、粉砕等の処理を行う。

[0046] 上記処理の後、アルゴンガス、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気下で、焼成（熱処理）を行う。焼成の温度は、６００℃以上７００℃以下が好ましい。この温度範囲で焼成することにより、酸化第二錫が生成し、酸化第二錫に酸素欠陥を形成できる。焼成温度が６００℃未満であると、白色導電性粉末のＢＥＴ比表面積が増大する傾向がある。７００℃を超えると、ＢＥＴ比表面積が過度に小さくなる傾向がある。また、熱処理（焼成）の時間は、１０分以上８時間以下が好ましく、２０分以上６時間以下が特に好ましい。ただし、焼成炉により、熱処理時間は適宜変更される。

[0047] なお、水酸化錫化合物にリンを含有させる方法としては、例えば、以下の方法が挙げられる。（１）水酸化錫化合物の原料として、リンを含む化合物を用いる方法。（２）予め、リンの原料を、水酸化錫化合物の原料を含有する溶液に溶解しておき、リンを含む水酸化錫化合物を形成する方法。（３）

水酸化錫の被膜を形成した後に、リンの原料を添加し、水酸化錫の被膜にリンを含有させる方法。

[0048] 水酸化錫化合物の被覆をより均一に形成するためには、上記（２）の方法がより好ましい。また、焼成前にリンの原料を散布し、焼成中にリンを酸化錫に拡散させる方法でも良い。

リンの原料としては、例えば、オルトリン酸、メタリン酸、ピロリン酸、トリポリリン酸、亜リン酸、次亜リン酸およびこれらのアンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等を使用することができる。

[0049] 以上のようにして酸化チタン粒子に水酸化錫化合物の被膜を形成した被覆酸化チタン粉末、または被覆酸化チタン粉末と水酸化錫粉末との混合粉末からなる前駆体粉末を焼成した後、必要に応じて粉砕等の処理を行うことにより、一次粉末として、酸化チタン粒子の表面に酸化錫被覆層を形成した粉末、またはこれに酸化錫粉末が混合した粉末が得られる。

[0050] 次に、このようにして得られた一次粉末に対して、加湿された雰囲気下に保持して水分を含有させる（加湿工程）ことにより、白色導電性粉末を製造する。加湿工程としては、酸化錫中の水分含有率が２．０質量％以上４．６質量％以下となる条件であればよく、例えば、湿度５０％以上９０％以下、温度５０℃以上１５０℃以下に維持された恒温恒湿槽内に１時間以上４８時間以下の時間保持することにより行われる。

[0051] また、この加湿工程後に、酸化錫中の水分含有率が４．６質量％を超えていた場合には、減圧下で白色導電性粉末を乾燥させる減圧乾燥工程を実施する。減圧乾燥工程としては、特に限定されるものではないが、含有水分量に応じて、温度が室温（１５℃）以上１００℃以下、圧力が１３ｋＰａ（１００ｍｍＨｇ）以下で、５時間以上４０時間以下の時間保持するとよい。

[0052] また、加湿工程後の白色導電性粉末における酸化錫中の含有水分率が４．６質量％以下であった場合でも、減圧乾燥工程を実施することにより、分散性が良くなり、導電膜にしたときのグロスをさらに向上させることができる。この膜グロス向上のための減圧乾燥工程としては、水分含有量が高い場合

に行う減圧乾燥工程の条件の範囲内で、含有水分量に応じて適宜に設定すればよい。

[0053] 本実施形態の白色導電性粉末は、安全な導電性材料として、導電性、静電防止、帯電防止、防塵等の機能が必要な分野に広く用いることができる。また、以下に示すように、白色導電性粉末を溶媒に分散させた分散液、その分散液とバインダーとを含有する塗料、その塗料を塗布してなる膜組成物として使用することができる。そして、導電性または静電防止用合成繊維・床材、帯電防止フィルム、ＩＣパッケージやテープ、帯電防止用プラスチック・インキ、帯電防止塗料や静電塗装材料、帯電制御添加剤、静電記録用紙、帯電防止ロール等の用途における導電材料として好適に使用される

[0054] 〔分散液〕

本実施形態の分散液は、溶媒と、前記溶媒に分散された本実施形態の白色導電性粉末を含有する。溶媒としては、エタノール、メタノール、イソプロピルアルコール、トルエン、メチルエチルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどが挙げられる。

[0055] 上記分散液の固形分濃度は、質量基準で１～７０％であり、好ましくは１０～５０％である。ここで、固形分には、白色導電性粉末、無機分散剤及び有機分散剤が含まれる。

[0056] 〔塗料〕

本実施形態の塗料は、上記分散液と、バインダーを含有する。バインダーとしては、樹脂、シリカゾルゲル、ソーダガラス等が挙げられる。樹脂、シリカゾルゲル、ソーダガラスは、単独で使用できるが、シリカゾルゲル、ソーダガラスを樹脂と共に使用しても良い。シリカゾルゲル又はソーダガラスを含有することによって、白色導電性粉末のパッキング（充填）効果が高められる。このため、塗料を基板に用いる場合、基板上での白色導電性粉末の充填効果が高められ、良好な導電性が得られる。また、シリカゾルゲルやソーダガラスは、耐熱性に優れる。このため、塗料を用いて形成された膜組成物が、デバイス化工程などの加熱処理を施される場合、熱による変質を防ぐ

ことができる。樹脂としては、例えば、ポリビニルアルコール樹脂、塩ビ－酢ビ樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アルキッド樹脂、ポリエステル樹脂、エチレン酢酸ビニル共重合体、アクリルースチレン共重合体、繊維素樹脂、フェノール樹脂、アミノ樹脂、フッ素樹脂、シリコーン樹脂、石油樹脂、セラック、ロジン誘導体、ゴム誘導体などの天然系樹脂などが挙げられる。

[0057] 塗料における白色導電性粉末の配合量は、樹脂１００質量部に対して、２０～４００質量部であり、好ましくは１００～３００質量部である。

[0058] 〔膜組成物〕

本実施形態の膜組成物は、本実施形態の白色導電性粉末を含有する。

本実施形態の膜組成物を導電性が要求される用途に使用する場合には、例えば上記実施形態の塗料をプラスチック成形体、紙、高分子フィルムなどの絶縁性基体に塗布する。基体への塗布は、常法により、例えば、ロールコート、スピンコート、スクリーン印刷、アプリケーター等の手法で行うことができる。その後、塗布組成物を、必要により加熱して水または溶媒を蒸発させ、塗膜を乾燥させて硬化させる。これにより、基体上に表面平滑性や密着性に優れた導電膜を形成できる。

[0059] 本実施形態の導電膜（膜組成物）の表面抵抗値は、平均で１×１０^{11}Ω／□以下とすることができる。表面抵抗値は、株式会社三菱化学アナリテック製抵抗率計（ハイレスタ）等を用いて測定する。また、その表面抵抗値のばらつきは、例えば導電膜の任意の３点の表面抵抗値を測定し、（３点の表面抵抗値の標準偏差）÷三点の表面抵抗値の平均値×１００により得られる変動係数によって評価することができる。このばらつきとしては、求められる帯電防止・帯電制御・静電防止・防塵等の機能を有効に発揮させるためには、５０％以下が好ましく、３０％以下がより好ましい。

[0060] また、この導電膜は、凝集粒がないか、凝集粒がほとんど目立たず、均一に塗布され、良好な外観を呈す。

さらに、導電膜の光沢度がよく、グロスチェッカーによる測定（測定角６

０°）で６０以上とされる。好ましくは光沢度６５以上である。この光沢度は例えば株式会社堀場製作所製光沢計（グロスチェッカーＩＧ３３１）にて測定することができる。

実施例

[0061] 以下に、実施例により、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

水：４００ｃｍ^{3}に、市販の二酸化チタン粉末（ＢＥＴ比表面積７．７ｍ^2／ｇ）：１００ｇとヘキサメタリン酸１ｇを加え、ビーズミルで分散してスラリーを作製した。分散中は使用する酸化チタンの等電点を避けたｐＨ（ｐＨ＝８～１０）を保持した。尚、二酸化チタン粒子径は、走査型電子顕微鏡にて観察をし、二酸化チタン粒子の粒子径を確認した。

[0062] このスラリー（二酸化チタン粒子の分散液）を９５℃に加温した。この分散液に、５０％$SnCl_4$水溶液（２８４ｇ）と８５％H_3PO_4水溶液（６．９ｇ）の混合液と、苛性ソーダ水溶液とを、ｐＨ１程度、温度は９５±５℃に維持しながら、同時に滴下し、中和反応を行い、二酸化チタン粒子表面にリンドープ酸化錫の水酸化物（水酸化錫化合物）の結晶を析出させた。

[0063] なお、一部の実施例・比較例においては、使用する混合液の配合を下記のように変更することで、酸化チタンに対する酸化錫の質量比を変更させた。各水溶液の濃度は実施例１と同様である。

実施例２：$SnCl_4$水溶液（２５０ｇ）とH_3PO_4水溶液（６．０ｇ）

実施例１６：$SnCl_4$水溶液（１７７ｇ）とH_3PO_4水溶液（４．３ｇ）

実施例１７：$SnCl_4$水溶液（３４１ｇ）とH_3PO_4水溶液（８．３ｇ）

実施例１８：$SnCl_4$水溶液（３９７ｇ）とH_3PO_4水溶液（９．７ｇ）

比較例３：$SnCl_4$水溶液（１５６ｇ）とH_3PO_4水溶液（３．８ｇ）

比較例４：$SnCl_4$水溶液（４３１ｇ）とH_3PO_4水溶液（１０．５ｇ）

[0064] 実施例１３では、分散液に、５０％$SnCl_4$水溶液（３０６ｇ）と苛性ソーダ水溶液とを、ｐＨ１程度、温度は９５±５℃に維持しながら、同時に滴下し、中和反応を行い、二酸化チタン表面にＰをドープしない酸化錫の水酸

化物（水酸化錫）の結晶を析出させた。

なお、この水酸化錫を析出させる際の分散液のｐＨ及び温度を表１の「反応」の欄に記載した。

[0065] この湿式処理した前駆体粉末を取り出して、上澄み液の電気伝導度が５００μＳ／ｃｍになるまで洗浄し、乾燥した。

この乾燥粉末：４０ｇを、石英管状炉に入れ、昇温速度１０℃／分で昇温し、表１の温度で２時間、窒素ガス雰囲気中にて焼成した。

焼成後に得られた一次粉末を、表に示す条件で、加湿処理を実施した。得られた白色導電性粉末について、下記にて、体積抵抗率、ＢＥＴ比表面積、水分含有率を測定した。

[0066] 「体積抵抗率」

試料粉末を圧力容器に入れて１０ＭＰａで圧縮し圧粉体を作製する。次いで、この圧粉体の抵抗率をデジタルマルチメータ（横河電機株式会社製：ＤＭ－７５６１）で測定した。

[0067] 「ＢＥＴ比表面積」

株式会社島津製作所製比表面積測定装置（フローソーブIII　２３１０）にて、ＢＥＴ比表面積を測定した。

[0068] 「水分含有率」

まず、株式会社リガク製示差熱天秤（ＴＧ８１２０）を使用し、ＴＧ－ＤＴＡ（示差熱・熱重量同時測定）法にて、白色導電性粉末全体の水分含有率を下記条件で測定した。

測定雰囲気：大気

測定パン：アルミ

比較試料：アルミナ

加熱条件：常温～４００℃、５．０℃/min、サンプリング幅１．０秒

試料重量：６ｇ

[0069] さらに、加熱減量した際に発生する成分が何であるかを調査するため、株式会社島津製作所製質量分析装置ＧＣ／ＭＳ－ＱＰ２０１０Ｐｌｕｓにて、

分析を実施し、H_2Oであることを確認した。さらに、株式会社島津製作所製の電子式水分計ＥＢ－３４０ＭＯＣにて、ヒーター設定温度３２０度、試料量３．３ｇを天秤にのせ、質量変化量が１０ｍｇ以内になった時点の減少量を測定した。ＴＧ－ＤＴＡと同一値が得られる事を確認後、実施例のデータは、電子式水分計にて、含水率を測定した。

[0070] また、酸化錫の重量との関係から、酸化錫中の水分含有率を算出した。また、酸化チタン中の水分が存在していないことの確認は、飛行時間型二次イオン質量分析法（ＴＯＦＦ－ＳＩＭＳ）にて測定した。さらに、水：４００ｃｍ^{3}に、市販の二酸化チタン粉末（ＢＥＴ比表面積７．７ｍ^2／ｇ）：１００ｇとヘキサメタリン酸１ｇを加え、ビーズミルで分散した。分散中は使用する酸化チタンの等電点を避けたｐＨ（ｐＨ＝８～１０）を保持した。この酸化チタン分散液を、酸化錫層を被覆せずに、乾燥し、実施例１記載の焼成条件にて焼成した。この試料の水分含有率を測定したところ、０．０１％であった。

[0071] 「物理的な吸着水及び化学的な吸着水のそれぞれの割合」

物理吸着水は、白色導電性粉末の試料２ｇを秤量し、１００℃で１０分、乾燥機で乾燥し、乾燥後の重量を測定した。乾燥前の重量と乾燥後の重量差から、物理吸着水の重量を算出した。こうして求めた物理吸着水の量と、電子式水分計で求めた全水分量とから、物理的な吸着水の割合を算出した。また、電子式水分計で求めた全水分量と物理的な吸着水の量との差は化学的吸着水の量とし、全水分量に対する化学的吸着水の割合を算出した。

[0072] 「Ｌ値」

試料３．５ｇを硝子セルに入れ、スガ試験機株式会社製測色計（Ｃｏｌｏｕｒ Ｃｕｔｅ ｉ ＣＣ－ｉ）にてＬ値を測定した。

[0073] 「分散性評価」

分散性が良いものは、一次粒子の凝集が少なくなる、即ち、二次粒子径のメジアン径が小さい値となる。そこで、試料５．０ｇとエタノール１００．０ｇをジルコニアビーズで分散し、レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置

（株式会社堀場製作所製、型番：ＬＢ－５５０）で分散液中の白色導電性粉末のメジアン径を測定した。

[0074] 次に、導電膜を以下のようにして形成した。

上記白色導電性粉末２０ｇ、ＤＩＣ株式会社製イソシアネート硬化用アクリル樹脂（アクリディックＡ１６８） １７ｇ（粉末：樹脂＝７：３）、トルエン １６３ｇを混ぜ合わせ、分散した。分散した液を回収し、バーコーターＮＯ．８にて、７５μｍ厚さのＰＥＴフィルムに塗布し、７０℃で１分乾燥した。

[0075] 形成した膜について、株式会社三菱化学アナリテック製抵抗率計（ハイレスタ）にて膜の表面抵抗値を測定した。また、膜の厚さは、重量と面積と理論密度から算出したところ、２μｍであった。さらに株式会社堀場製作所製光沢計（グロスチェッカーＩＧ３３１）にて光沢度（膜グロス）を６０度視野にて測定した。

[0076] 表面抵抗値のばらつきは、（３点の表面抵抗値の標準偏差）÷三点の表面抵抗値の平均値×１００で算出した。

膜外観は、目視により下記の基準で評価した。

◎：均一に塗布され、凝集粒が無い。

○：ややムラがあるが、凝集粒が目立たない。

△：ムラがある。凝集粒が目立つ。

[0077] なお、一次粉末に対して加湿処理をしなかったもの（比較例１）、水分含有率が過剰であるもの（比較例２）も用意した。

[0078] 次に、実施例１及び比較例２の粉末に対して、表１に示す条件の減圧乾燥工程を実施し、同様にして、体積抵抗率、ＢＥＴ比表面積、水分含有率を測定し、また、導電膜を形成して、膜の表面抵抗値及びそのばらつき、光沢度（膜グロス）を測定し、膜外観を評価した（実施例１４，１５）。

これらの結果を表１に示す。粉末の体積抵抗値に関して、指数での表示10^nは、Ｅ＋ｎとして表示する。

[0079]

[表1]

	TiO_2粒子径（nm）	酸化錫と酸化チタンの比（SnO2/TiO2）	Pドープ量 P/(P+Sn)モル比	酸化チタン分散時のpH	反応		窒素ガス中での焼成温度（℃）	加湿処理の条件			減圧乾燥	減圧乾燥前の含水率（%）
					反応pH	反応温度（℃）		湿度（%）	温度（℃）	時間（h）		
実施例1	210	0.821	10.1%	9～10	0.5～1.5	95～98	650	90	80	1	無し	-
比較例1	210	0.823	10.0%	9～10	0.5～1.5	95～98	650	無し			無し	-
実施例2	210	0.726	9.9%	9～10	0.5～1.5	95～98	650	90	50	1	無し	-
実施例3	210	0.823	10.2%	9～10	0.5～1.5	95～98	650	90	60	1	無し	-
実施例4	210	0.825	9.8%	9～10	0.5～1.5	95～98	650	90	70	1	無し	-
実施例5	210	0.820	10.1%	9～10	0.5～1.5	95～98	650	50	120	23	無し	-
実施例6	210	0.826	10.0%	9～10	0.5～1.5	95～98	650	50	110	48	無し	-
比較例2	210	0.826	10.0%	9～10	0.5～1.5	95～98	650	50	110	72	無し	-
実施例7	210	0.824	10.1%	9～10	0.5～1.5	95～98	580	50	110	23	無し	-
実施例8	210	0.825	10.1%	9～10	0.5～1.5	95～98	625	50	100	20	無し	-
実施例9	210	0.825	9.9%	9～10	0.5～1.5	95～98	640	50	100	20	無し	-
実施例10	210	0.825	9.9%	9～10	0.5～1.5	95～98	680	50	100	20	無し	-
実施例11	210	0.825	9.9%	9～10	0.5～1.5	95～98	750	50	110	23	無し	-
実施例12	290	0.825	10.0%	9～10	0.5～1.5	95～98	650	50	110	23	無し	-
実施例13	210	0.825	0.0%	9～10	0.5～1.5	95～98	650	50	110	23	無し	-
実施例14	210	0.825	10.0%	9～10	0.5～1.5	95～98	650	90	80	1	(76mmHg、20時間、40℃)	1.5
実施例15	210	0.826	10.0%	9～10	0.5～1.5	95～98	650	50	120	48	(76mmHg、20時間、80℃)	2.0
実施例16	210	0.511	10.1%	9～10	0.5～1.5	95～98	650	50	120	1	無し	-
実施例17	210	0.990	9.9%	9～10	0.5～1.5	95～98	650	50	120	6	無し	-
実施例18	210	1.151	9.9%	9～10	0.5～1.5	95～98	650	50	120	6	無し	-
比較例3	210	0.451	10.2%	9～10	0.5～1.5	95～98	650	80	90	1	無し	-
比較例4	210	1.253	9.9%	9～10	0.5～1.5	95～98	650	80	90	1	無し	-
比較例5	210	0.826	10.0%	9～10	0.5～1.5	95～98	650	10	160	2	無し	-
実施例19	210	0.820	9.9%	8～9	7～8	90～95	650	90	80	1	無し	-

[0080]

［表2］

	粉体物性値								塗布膜物性値				
	体積抵抗率（Ω･cm）	BET（m^2/g）	水分含有率（%）	物理吸着水（%）	化学吸着水（%）	物理吸着水の割合	酸化錫に対する水分含有率（%）	粉末L値	分散性（nm）	膜表面抵抗値（Ω／□） n=3		抵抗値のばらつき	抵抗値平均（Ω／□）	膜外観	膜グロス
実施例1	5.1E+03	45.8	1.5	0.8	0.7	53%	3.3	84.5	705	5E+09	5E+09	0%	5E+09	◎	70
比較例1	1.9E+03	45.0	0.4	0.1	0.3	25%	0.9	84.3	813	3E+08	2E+09	98%	2E+09	△	55
実施例2	7.9E+03	42.0	0.8	0.4	0.4	50%	2.0	84.6	743	1E+10	2E+10	35%	2E+10	◎	65
実施例3	4.8E+03	46.1	1.0	0.5	0.5	50%	2.2	84.8	728	5E+09	5E+09	0%	5E+09	◎	70
実施例4	4.7E+03	46.0	1.2	0.6	0.6	50%	2.7	84.6	699	5E+09	5E+09	0%	5E+09	◎	70
実施例5	7.0E+03	46.0	1.7	0.8	0.9	47%	3.8	84.9	676	9E+09	1E+10	6%	9E+09	◎	68
実施例6	9.0E+03	46.0	2.0	1.2	0.8	60%	4.4	84.2	738	1E+11	5E+10	34%	7E+10	○	61
比較例2	3.0E+04	45.7	2.3	1.4	0.9	61%	5.1	85.8	842	8E+10	1E+11	113%	3E+11	△	58
実施例7	2.0E+05	51.1	1.8	1.0	0.8	56%	4.0	87.2	749	1E+12	2E+12	35%	2E+12	○	63
実施例8	1.4E+04	47.2	1.6	0.7	0.9	44%	3.5	85.4	741	9E+10	8E+10	11%	9E+10	◎	69
実施例9	9.9E+03	46.0	1.5	0.7	0.8	47%	3.3	84.9	730	6E+09	7E+09	21%	7E+09	◎	69
実施例10	2.9E+03	42.8	1.1	0.4	0.7	36%	2.4	83.2	709	2E+09	3E+09	46%	3E+09	◎	70
実施例11	4.8E+02	37.8	1.0	0.5	0.5	50%	2.2	80.4	745	7E+08	1E+09	19%	9E+08	△	53
実施例12	6.1E+02	36.2	1.0	0.5	0.5	50%	2.2	81.5	765	6E+08	8E+08	16%	7E+08	△	50
実施例13	4.0E+04	44.5	1.1	0.5	0.6	45%	2.4	86.4	740	4E+11	6E+11	27%	6E+11	◎	65
実施例14	4.0E+03	46.3	0.9	0.0	0.9	0%	2.0	84.3	683	5E+09	5E+09	0%	5E+09	◎	73
実施例15	8.3E+03	45.9	0.9	0.0	0.9	0%	2.0	84.5	667	5E+09	5E+09	0%	5E+09	◎	71
実施例16	1.9E+04	38.2	1.0	0.5	0.5	50%	3.0	87.8	697	6E+10	1E+11	27%	8E+10	△	59
実施例17	8.0E+02	50.3	1.4	0.5	0.9	36%	2.8	81.3	711	8E+08	9E+08	7%	9E+08	◎	68
実施例18	6.9E+02	55.0	1.5	0.6	0.9	40%	2.8	80.2	746	1E+09	8E+08	48%	1E+09	○	65
比較例3	3.0E+04	32.4	1.0	0.5	0.5	50%	3.2	88.1	782	3E+11	7E+11	66%	4E+11	△	59
比較例4	6.5E+02	58.3	1.2	0.3	0.9	25%	2.2	79.0	894	9E+10	5E+09	115%	1E+11	△	55
比較例5	6.0E+05	45.0	2.2	1.4	0.8	64%	4.9	86.2	850	5E+11	9E+11	66%	5E+11	△	54
実施例19	1.0E+04	42.0	1.2	0.6	0.6	50%	2.7	84.0	683	7E+09	8E+09	8%	7E+09	◎	68

［0081］ 表１から明らかなように、２．０質量％以上４．６質量％の水分を含有す

る実施例の場合は、導電膜の抵抗値のばらつきが５０％以下と小さく、導電性が安定していることがわかる。

[0082] これに対して、比較例の場合は、水分の含有量が少ない比較例１も、水分含有量が多い比較例２，５も、分散性が低く（メジアン径が大きい）、導電膜の抵抗値のばらつきが大きかった。さらに、比較例５は、加湿処理工程の温度が高温の為、他の実施例と比べて体積抵抗値が高くなり、導電膜の抵抗値も高めになっていた。

比較例３は、酸化チタンに対する酸化錫の質量比が小さいため、白色導電性粉末の導電性が低い。比較例４は、酸化チタンに対する酸化錫の質量比が大きいため、Ｌ値が低い。また、比較例３，４は、分散性が低く（メジアン径が大きい）、導電膜の抵抗値のばらつきも大きかった。

[0083] また、実施例１４は、加湿工程後の水分含有率が１．５質量％で、実施例１と同じであるが、減圧乾燥工程を経ることにより、水分含有率が０．９質量％に低減し、膜グロスが実施例１のものより向上した。同様に、実施例１５も、減圧乾燥工程を経ることにより、水分含有率が、０．９質量％に低減し、膜グロスが向上した。

実施例６は、物理的な吸着水の割合が６０％と大きいため、実施例１，２，４等と比較すると膜のグロスが低い値を示した。

実施例７は、熱処理工程における焼成温度が低いため、他の実施例と比べて体積抵抗値が高めになり、導電膜の抵抗値も高めになっていた。

実施例１１は、熱処理工程における焼成温度が高いため、ＢＥＴ比表面積が小さくなり、他の実施例と比べると、膜外観、膜グロスにおいて劣っていることがわかる。

実施例１２は、酸化チタン粒子の平均粒子径が大きいため、白色導電性粉末のＢＥＴ比表面積が小さくなり、他の実施例と比べると、膜外観、膜グロスにおいて劣っていることがわかる。

実施例１３は、被覆層にＰがドープされていないため、他の実施例に比べて体積抵抗値が高めになり、導電膜の抵抗値も高めになっていた。

[0084] 実施例１のＳＥＭ写真を図１に示す。また、図２に、ＥＤＳによるマッピングを示す。図１，２から、酸化錫単独粒子と酸化錫層が被覆された酸化チタンが存在していることがわかる。図２において、白丸で囲んだ部分が、酸化錫からなる導電性粒子である。

[0085] また、各実施例・比較例の白色導電性粉末をＥＤＳで分析したところ、実施例１９は酸化チタン粒子の表面に酸化錫が被覆された白色導電性粒子からなり、その他は、白色導電性粒子にくわえて酸化錫よりなる導電性粒子が存在していることが確認された。また、白色導電性粒子の多くが酸化錫層を介して前記導電性粒子と接合されていることが確認された。

なお、実施例１９のＳＥＭ写真を図３に示す。

産業上の利用可能性

[0086] 樹脂に対する分散性が良好であり、表面抵抗値の面内ばらつきが小さい導電膜を形成できる。

請求の範囲

[請求項1] 酸化チタン粒子の表面に酸化錫の被覆層を備えた白色導電性粉末であって、

前記酸化チタンに対する前記酸化錫の質量比が０．５～１．２であり、

前記酸化錫中の水分含有率が２．０質量％以上４．６質量％以下である

ことを特徴とする白色導電性粉末。

[請求項2] 酸化チタン粒子の表面に酸化錫の被覆層を備えた白色導電性粒子と、

酸化錫よりなる導電性粒子とを含む白色導電性粉末において、

前記酸化チタンに対する前記酸化錫の質量比が０．５～１．２であり、

前記酸化錫中の水分含有率が２．０質量％以上４．６質量％以下である

ことを特徴とする白色導電性粉末。

[請求項3] 前記白色導電性粒子の多くが前記酸化錫の前記被覆層を介して前記導電性粒子と接合されている

ことを特徴とする請求項２記載の白色導電性粉末。

[請求項4] 白色導電性粉末に含有されている水分において、全水分の５５％以下が物理的な吸着水である

ことを特徴とする請求項１または２記載の白色導電性粉末。

[請求項5] 体積抵抗率が２×１０^{4}Ω・ｃｍ以下である

ことを特徴とする請求項１または２記載の白色導電性粉末。

[請求項6] ＢＥＴ法による比表面積が４２ｍ^{2}／ｇ以上５５ｍ^{2}／ｇ以下である

ことを特徴とする請求項１または２記載の白色導電性粉末。

[請求項7] 前記被覆層および／または前記導電性粒子にＰが含有されているこ

とを特徴とする請求項１または２記載の白色導電性粉末。

[請求項8] 請求項１または２記載の白色導電性粉末を溶媒に分散させてなる分散液。

[請求項9] 請求項８記載の分散液とバインダーとを含有する塗料。

[請求項10] 請求項１または２記載の白色導電性粉末を含有する膜組成物。

[請求項11] 請求項１記載の白色導電性粉末の製造方法であって、

酸化チタン粒子の表面に水酸化錫化合物を被覆した被覆酸化チタン粉末を前駆体粉末として不活性雰囲気下で加熱することにより、前記酸化チタン粒子の表面に導電性を有する酸化錫被覆層を形成する熱処理工程と、

該熱処理工程後に加湿された雰囲気下、１５０℃以下の温度に６０時間以下保持して水分を含有させる加湿工程とを実施する

ことを特徴とする白色導電性粉末の製造方法。

[請求項12] ｐＨ７～１１の範囲で前記酸化チタン粒子が分散した酸化チタン分散液に対して、ｐＨ７以上、温度５０～１００℃の範囲を維持しながら錫化合物を含む溶液を添加することにより、前記酸化チタン粒子に水酸化錫層を被覆した被覆酸化チタン粉末を前駆体粉末として作製することを特徴とする請求項１１記載の白色導電性粉末の製造方法。

[請求項13] 請求項２記載の白色導電性粉末の製造方法であって、

酸化チタン粒子の表面に水酸化錫化合物を被覆した被覆酸化チタン粉末と水酸化錫粉末との混合粉末を前駆体粉末とし、前記前駆体粉末を不活性雰囲気下で加熱することにより、前記酸化チタン粒子の表面に導電性を有する酸化錫被覆層を形成し、前記水酸化錫粉末から酸化錫を形成する熱処理工程と、

該熱処理工程後に加湿された雰囲気下、１５０℃以下の温度に６０時間以下保持して水分を含有させる加湿工程とを実施する

ことを特徴とする白色導電性粉末の製造方法。

[請求項14] 前記加湿工程の後に、減圧下で乾燥させる減圧乾燥工程を有するこ

とを特徴とする請求項１１又は１３記載の白色導電性粉末の製造方法。

[請求項15] 前記減圧乾燥工程は、１００℃以下で減圧乾燥することを特徴とする請求項１４記載の白色導電性粉末の製造方法。

[請求項16] 前記熱処理工程は、６００℃以上７００℃以下の温度で実施することを特徴とする請求項１１または１３記載の白色導電性粉末の製造方法。

[請求項17] 前記加湿工程は、５０～１５０℃の温度で実施することを特徴とする請求項１１または１３記載の白色導電性粉末の製造方法。

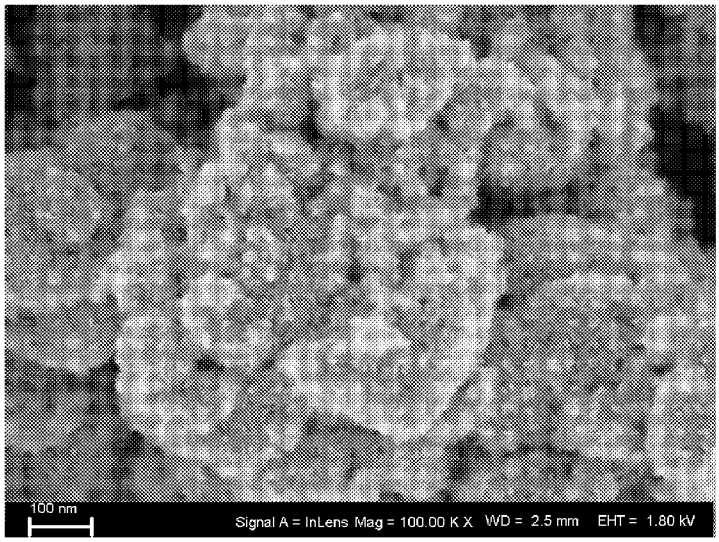
[請求項18] 前記加湿工程は、１００～１５０℃の温度で実施することを特徴とする請求項１１または１３記載の白色導電性粉末の製造方法。

[請求項19] 前記加湿工程は、大気雰囲気下で実施することを特徴とする請求項１１または１３記載の白色導電性粉末の製造方法。

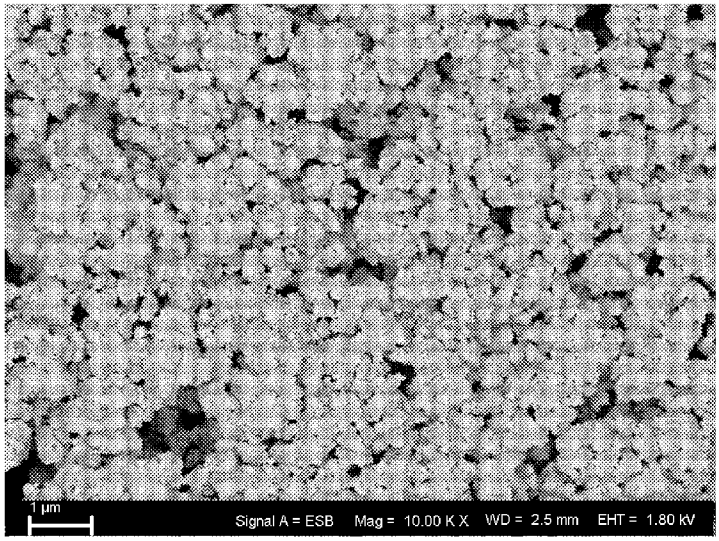
[請求項20] ｐＨ７～１１の範囲で前記酸化チタン粒子が分散した酸化チタン分散液に対して、ｐＨ２未満、温度５０～１００℃の範囲を維持しながら水酸化錫化合物を含む溶液を添加することにより、前記酸化チタン粒子に水酸化錫層を被覆した被覆酸化チタン粉末と水酸化錫粉末との混合粉末を前記前駆体粉末として作製することを特徴とする請求項１３記載の白色導電性粉末の製造方法。

[図1]

(A)

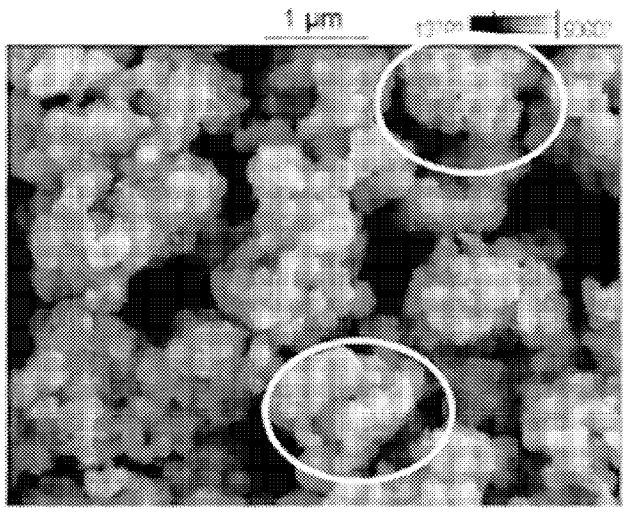

100 nm
Signal A = InLens Mag = 100.00 K X WD = 2.5 mm EHT = 1.80 kV

(B)

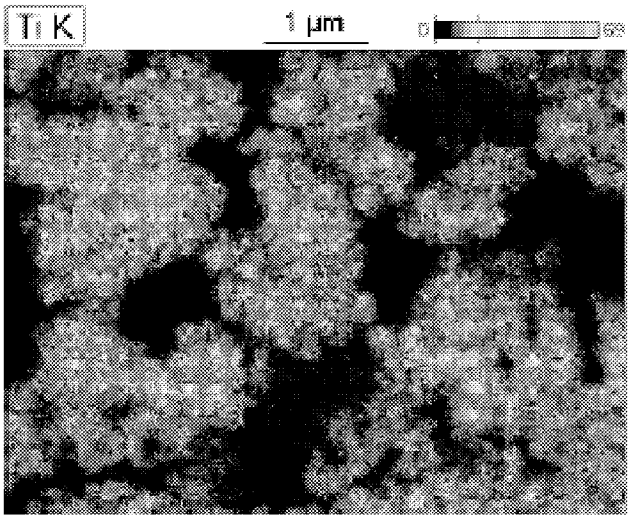

1 µm
Signal A = ESB Mag = 10.00 K X WD = 2.5 mm EHT = 1.80 kV

[図2]

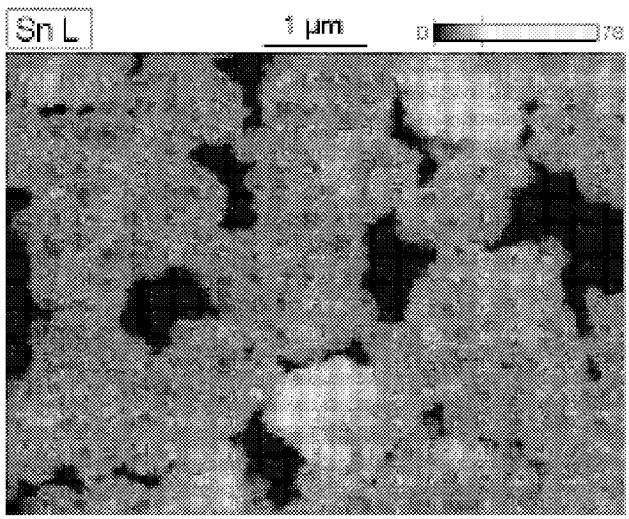
(A)



(B)

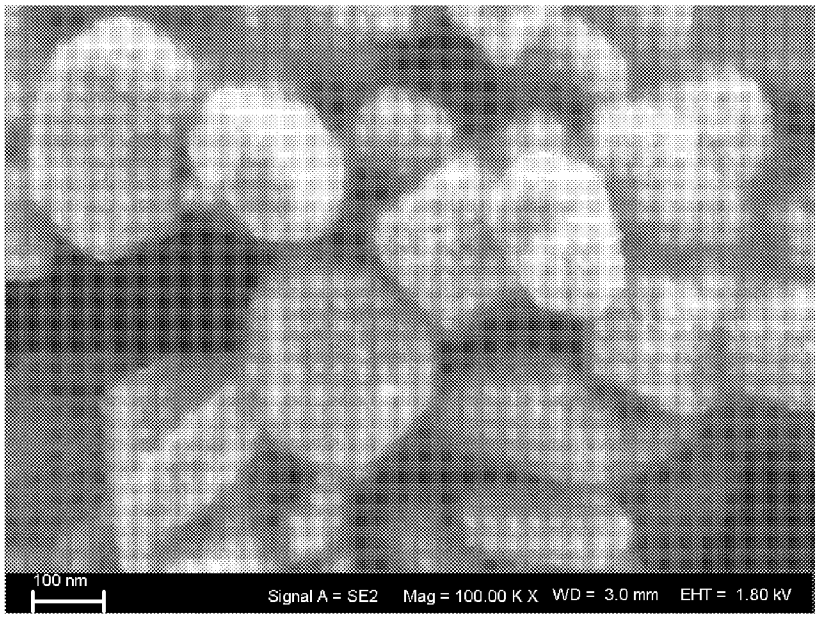


(C)

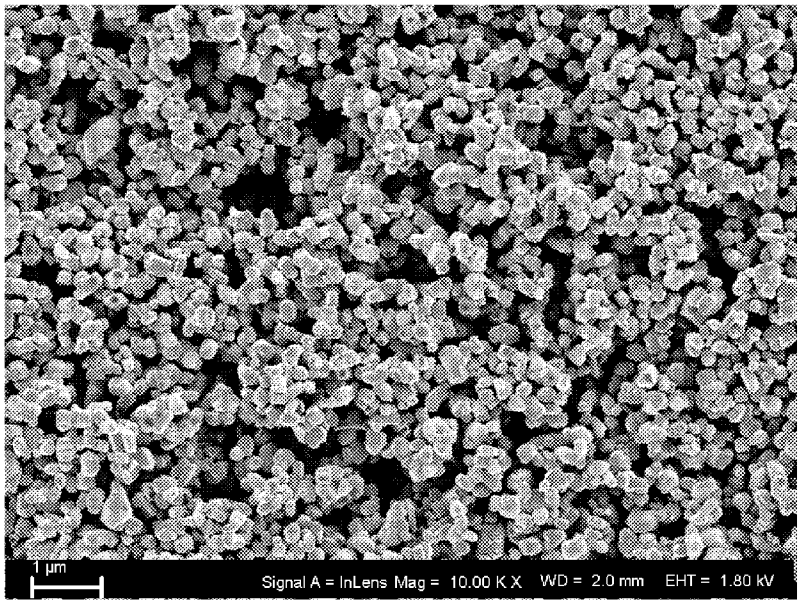


[図3]

(A)


100 nm
Signal A = SE2 Mag = 100.00 K X WD = 3.0 mm EHT = 1.80 kV

(B)


1 μm
Signal A = InLens Mag = 10.00 K X WD = 2.0 mm EHT = 1.80 kV

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/067883

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C09C1/36(2006.01)i, *C01G23/047*(2006.01)i, *C09C3/06*(2006.01)i, *C09D5/24*(2006.01)i, *C09D7/12*(2006.01)i, *C09D201/00*(2006.01)i, *H01B1/00*(2006.01)i, *H01B1/20*(2006.01)i, *H01B5/00*(2006.01)i, *H01B13/00*(2006.01)i
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)
C09C1/36, C01G23/047, C09C3/06, C09D5/24, C09D7/12, C09D201/00, H01B1/00, H01B1/20, H01B5/00, H01B13/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

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 2011-54508 A (Mitsubishi Materials Corp., Mitsubishi Materials Electronic Chemicals Co., Ltd.), 17 March 2011 (17.03.2011), claims 1, 4 (Family: none)	1-20
A	JP 2010-157448 A (Mitsubishi Materials Corp., Mitsubishi Materials Electronic Chemicals Co., Ltd.), 15 July 2010 (15.07.2010), claims; examples (Family: none)	1-20

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
15 August, 2013 (15.08.13)	27 August, 2013 (27.08.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/067883

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-179948 A (Titan Kogyo, Ltd.), 26 June 2002 (26.06.2002), claim 1; paragraph [0011] (Family: none)	1-20
A	JP 06-207118 A (Titan Kogyo, Ltd.), 26 July 1994 (26.07.1994), claim 1; paragraph [0012] (Family: none)	1-20
A	WO 2004/078861 A1 (Kansai Paint Co., Ltd.), 16 September 2004 (16.09.2004), claim 4 & JP 4463199 B & US 2006/0219980 A1 & EP 1600484 A1 & DE 602004009671 D & CA 2517099 A & KR 10-2005-0111343 A & CN 1756813 A	1-20
A	JP 63-285118 A (Teikoku Kako Kabushiki Kaisha), 22 November 1988 (22.11.1988), claim 1 (Family: none)	1-20

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０６７８８３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09C1/36(2006.01)i, C01G23/047(2006.01)i, C09C3/06(2006.01)i, C09D5/24(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D201/00(2006.01)i, H01B1/00(2006.01)i, H01B1/20(2006.01)i, H01B5/00(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i

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））

Int.Cl.　C09C1/36, C01G23/047, C09C3/06, C09D5/24, C09D7/12, C09D201/00, H01B1/00, H01B1/20, H01B5/00, H01B13/00

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　１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２０１３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 2011-54508 A（三菱マテリアル株式会社、三菱マテリアル電子化成株式会社）2011.03.17 請求項１、４ （ファミリーなし）	1-20
A	JP 2010-157448 A（三菱マテリアル株式会社、三菱マテリアル電子化成株式会社）2010.07.15 特許請求の範囲、実施例 （ファミリーなし）	1-20

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１５．０８．２０１３	２７．０８．２０１３

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｚ　３７７１
桜田　政美
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８０

Ｃ（続き）．　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 2002-179948 A（チタン工業株式会社）2002.06.26 請求項１、段落１１ （ファミリーなし）	1-20
A	JP 06-207118 A（チタン工業株式会社）1994.07.26 請求項１、段落１２ （ファミリーなし）	1-20
A	WO 2004/078861 A1（関西ペイント株式会社）2004.09.16 請求項４ & JP 4463199 B & US 2006/0219980 A1 & EP 1600484 A1 & DE 602004009671 D & CA 2517099 A & KR 10-2005-0111343 A & CN 1756813 A	1-20
A	JP 63-285118 A（帝国化工株式会社）1988.11.22 請求項１ （ファミリーなし）	1-20