



(10) 申请公布号 CN 118524990 A

(43) 申请公布日 2024. 08. 20

(21) 申请号 202380016515.8

(22) 申请日 2023.01.12

(30) 优先权数据

2022-003655 2022.01.13 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.07.08

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/000578 2023.01.12

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/136283 JA 2023.07.20

(71) 申请人 石原产业株式会社

地址 日本

(72) 发明人 田中祐树

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

专利代理师 吴克鹏

(51) Int.Cl.

C01F 7/021 (2006.01)

C08K 9/02 (2006.01)

C08L 101/00 (2006.01)

C09C 1/64 (2006.01)

C09C 3/06 (2006.01)

C09D 7/62 (2006.01)

H01B 1/20 (2006.01)

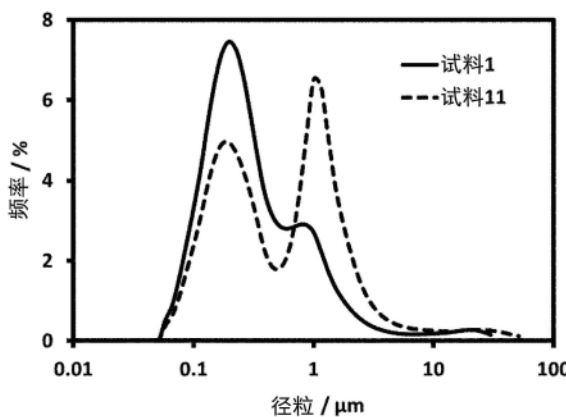
权利要求书2页 说明书14页 附图1页

(54) 发明名称

包覆氧化铝粒子及其制造方法和它的用途

(57) 摘要

提供一种具有充分的导电性的包覆氧化铝粒子及其制造方法。在氧化铝粒子的表面具有掺铟氧化锡,所述铟成分的含量相对于锡成分,以氧化物换算($\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$)计为26质量%以上且45质量%以下。在含有氧化铝粒子和溶剂的分散液中,混合以铟成分相对于锡成分按氧化物换算($\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$)计为26质量%以上且45质量%以下的方式含有所述成分的盐酸溶液、与碱,在所述氧化铝粒子的表面,使含有铟成分的氢氧化锡析出,接着,以400°C以上且800°C以下的温度烧成而包覆掺铟氧化锡。



1. 一种包覆氧化铝粒子,其中,在氧化铝粒子的表面具有掺锑氧化锡,所述锑成分的含量,相对于所述锡成分的含量,以氧化物换算的 $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 计为26质量%以上且45质量%以下。

2. 一种包覆氧化铝粒子,其中,在氧化铝粒子的表面具有掺锑氧化锡,所述锑成分的含量,相对于所述锡成分的含量,以氧化物换算的 $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 计为30质量%以上且45质量%以下。

3. 根据权利要求1或权利要求2所述的包覆氧化铝粒子,其中,所述掺锑氧化锡的含量,相对于所述氧化铝粒子的量,以氧化物换算的 Sb_2O_3 和 SnO_2 的总量计为10质量%以上且40质量%以下。

4. 根据权利要求1至权利要求3中任一项所述的包覆氧化铝粒子,其中,钠的含量相对于包覆氧化铝粒子的总构成成分的氧化物换算量,以氧化物换算的 Na_2O 计为0.3质量%以下。

5. 根据权利要求1至权利要求4中任一项所述的包覆氧化铝粒子,其中,在体积基准的粒度分布中,粒径大于 $1\mu\text{m}$ 的粒子的累积频率为21%以下。

6. 根据权利要求1至权利要求4中任一项所述的包覆氧化铝粒子,其中,在体积基准的粒度分布中,粒径大于 $1\mu\text{m}$ 的粒子的累积频率为20%以下。

7. 根据权利要求1至权利要求6中任一项所述的包覆氧化铝粒子,其中,粉体L值为70以上。

8. 一种导电性材料,其包含权利要求1至权利要求7中任一项所述的包覆氧化铝粒子。

9. 一种溶剂组合物,其包含权利要求1至权利要求7中任一项所述的包覆氧化铝粒子、和溶剂。

10. 一种树脂组合物,其包含权利要求1至权利要求7中任一项所述的包覆氧化铝粒子、和树脂。

11. 一种涂料组合物,其包含权利要求1至权利要求7中任一项所述的包覆氧化铝粒子、和涂料用树脂。

12. 一种涂膜,其包含权利要求11所述的涂料组合物。

13. 一种包覆氧化铝粒子的制造方法,其中,在含有氧化铝粒子和水性分散介质的分散液中,混合以锑成分相对于锡成分按氧化物换算的 $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 计为26质量%以上且45质量%以下的方式含有所述锑成分和所述锡成分的盐酸溶液、与碱,接着,以 400°C 以上且 800°C 以下的温度进行烧成。

14. 一种包覆氧化铝粒子的制造方法,其中,在含有氧化铝粒子和水性分散介质的分散液中,混合以锑成分相对于锡成分按氧化物换算的 $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 计为30质量%以上且45质量%以下的方式含有所述锑成分和所述锡成分的盐酸溶液、与碱,在所述氧化铝粒子的表面,使含有所述锑成分的氢氧化锡析出,接着,以 400°C 以上且 800°C 以下的温度烧成而包覆掺锑氧化锡。

15. 根据权利要求13或权利要求14所述的包覆氧化铝粒子的制造方法,其中,所述盐酸溶液中包含的所述锡成分和所述锑成分的总量,相对于所述氧化铝粒子的量,以氧化物换算的 Sb_2O_3 和 SnO_2 的总量计为10质量%以上且40质量%以下。

16. 根据权利要求13至权利要求15中任一项所述的包覆氧化铝粒子的制造方法,其中,

在混合含有所述锡成分和所述铈成分的盐酸溶液与所述碱的期间,将所述分散液的温度保持在50°C以上且95°C以下。

17.根据权利要求13至权利要求15中任一项所述的包覆氧化铝粒子的制造方法,其中,在混合含有所述锡成分和所述铈成分的盐酸溶液与所述碱的期间,将所述分散液的温度保持在50°C以上且90°C以下。

18.根据权利要求13至权利要求17中任一项所述的包覆氧化铝粒子的制造方法,其中,在混合含有所述锡成分和所述铈成分的盐酸溶液与所述碱的期间,将所述分散液的pH保持在4以上且10以下。

19.根据权利要求13至权利要求18中任一项所述的包覆氧化铝粒子的制造方法,其中,所述碱是氢氧化钠。

包覆氧化铝粒子及其制造方法和它的用途

技术领域

[0001] 本发明涉及包覆掺锑氧化锡而成的氧化铝粒子及其制造方法、和含有该粒子的导电性材料、溶剂组合物、树脂组合物、涂料组合物、涂膜。

背景技术

[0002] 在由二氧化钛粒子构成的基材上被覆有掺锑氧化锡等的导电物质的导电性材料,被用作地板和墙壁的抗静电用涂料、汽车的静电涂装时的底漆涂料的填料。另外,也被用于电子照相用途中的以调色剂的带电调整和流动化为目的的调色剂用外部添加剂。

[0003] 近年来,在IARC(国际癌症研究机构)的“致癌性的风险信息的一览表”中,二氧化钛粒子发生了等级变更,从第三类(对人类的致癌性未能分类)变更至第2B类(可能对人类存在致癌性)。由此令人担忧的是,使用二氧化钛粒子的导电性材料无法获得一部分环保认证制度的认证。

[0004] 在这一状况下,作为二氧化钛粒子的替代材料的候选,可列举氧化铝粒子。

[0005] 例如,在专利文献1中公开有一种基体粉末的表面被元素锑、锡所构成的氧化物包覆的白色导电性粉末,其中,氧化锡中掺杂的锑的含量相对于氧化锡作为锑为8~25重量%,在实施例记载有以Sb/SnO₂为0.14(以氧化物换算(Sb₂O₃/SnO₂)计为16.7质量%)的方式混合,在氧化铝粒子的表面,包覆掺锑氧化锡的导电层。

[0006] 另外,在专利文献2中公开有作为在芯材的表面具有由含掺杂剂元素的导电性氧化锡构成的包覆层的导电性粒子,包覆层整体中,包含掺杂剂元素相对于锡1mol为0.01mol且以上0.60mol以下,在实施例记载有在Al₂O₃基材上包覆有相对于1mol的Sn为0.01mol(以氧化物换算(Sb₂O₃/SnO₂)计为1.0质量%)的掺杂剂量。

[0007] 还有,所述所谓“氧化物换算(Sb₂O₃/SnO₂)”,是将锑成分的含量和锡成分的含量分别换算为作为Sb₂O₃的含量(也称为锑成分的Sb₂O₃换算值)和作为SnO₂的含量(也称为锡成分的SnO₂换算值),以作为Sb₂O₃的含量相对于作为SnO₂的含量的比例,表示锑成分的含量相对于锡成分的含量的比例,即用作为Sb₂O₃的含量除以作为SnO₂的含量,该值以质量%表示。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本特开平9—249820号公报

[0011] 专利文献2:国际公开第2015/060232号

发明内容

[0012] 发明所要解决的问题

[0013] 上述由现有技术制造的导电性材料,导电性尚未达到希望的水平,为了成为二氧化钛粒子所构成的导电性材料的替代材料,需要导电性的进一步改进。另外,作为具有导电性的白色颜料等使用时,需要在具有足够白度的同时,进一步改进导电性。另外,根据用途不同,有时也要求有优异的破碎性。

[0014] 解决问题的手段

[0015] 根据本发明人的研究判明,即使将对于二氧化钛粒子的导电处理技术直接应用于氧化铝粒子,也得不到希望的导电性。因此,本发明人经锐意研究发现,通过依据氧化铝粒子的性质而优化掺锑氧化锡包覆处理,即使以氧化铝粒子作为基材,也能够体现希望的导电性,从而完成了本发明。

[0016] 即,本发明包括以下的(1)到(19)的发明。

[0017] (1)一种包覆氧化铝粒子,其中,在氧化铝粒子的表面具有掺锑氧化锡,所述锑成分的含量相对于所述锡成分的含量,以氧化物换算($\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$)计为26质量%以上且45质量%以下。

[0018] (2)一种包覆氧化铝粒子,其中,在氧化铝粒子的表面具有掺锑氧化锡,所述锑成分的含量相对于所述锡成分的含量,以氧化物换算($\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$)计为30质量%以上且45质量%以下。

[0019] (3)根据(1)或(2)所述的包覆氧化铝粒子,其中,所述掺锑氧化锡的含量,相对于所述氧化铝粒子的量,以氧化物换算(Sb_2O_3 和 SnO_2 的总量)计为10质量%以上且40质量%以下。

[0020] (4)根据(1)至(3)中任一项所述的包覆氧化铝粒子,其中,钠的含量相对于包覆氧化铝粒子的总构成成分的氧化物换算量,以氧化物换算(Na_2O)计为0.3质量%以下。

[0021] (5)根据(1)至(4)中任一项所述的包覆氧化铝粒子,其中,在体积基准的粒度分布中,粒径大于 $1\mu\text{m}$ 的粒子的累积频率为21%以下。

[0022] (6)根据(1)至(4)中任一项所述的包覆氧化铝粒子,其中,在体积基准的粒度分布中,粒径大于 $1\mu\text{m}$ 的粒子的累积频率为20%以下。

[0023] (7)根据(1)至(6)中任一项所述的包覆氧化铝粒子,其中,粉体L值为70以上。

[0024] (8)一种导电性材料,其包含(1)至(7)中任一项所述的包覆氧化铝粒子。

[0025] (9)一种溶剂组合物,其包含(1)至(7)中任一项所述的包覆氧化铝粒子和溶剂。

[0026] (10)一种树脂组合物,其包含(1)至(7)中任一项所述的包覆氧化铝粒子和树脂。

[0027] (11)一种涂料组合物,其包含(1)至(7)中任一项所述的包覆氧化铝粒子和涂料用树脂。

[0028] (12)一种涂膜,其包含(11)所述的涂料组合物。

[0029] (13)一种包覆氧化铝粒子的制造方法,其中,在含有氧化铝粒子和水性分散介质的分散液中,混合以锑成分相对于锡成分按氧化物换算($\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$)计为26质量%以上且45质量%以下的方式包含所述锑成分和所述锡成分的盐酸溶液、与碱,接着,以 400°C 以上且 800°C 以下的温度烧成。

[0030] (14)一种包覆氧化铝粒子的制造方法,其中,在含有氧化铝粒子和水性分散介质的分散液中,混合以锑成分相对于锡成分以氧化物换算($\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$)计为30质量%以上且45质量%以下方式含有所述锑成分和所述锡成分的盐酸溶液、与碱,在所述氧化铝粒子的表面,使含有所述锑成分的氢氧化锡析出,接着,以 400°C 以上且 800°C 以下的温度进行烧成而包覆掺锑氧化锡。

[0031] (15)根据(13)或(14)所述的包覆氧化铝粒子的制造方法,其中,所述盐酸溶液含有的所述锡成分和所述锑成分的总量,相对于所述氧化铝粒子的量,以氧化物换算(Sb_2O_3 和

SnO₂的总量)计为10质量%以上且40质量%以下。

[0032] (16)根据(13)至(15)中任一项所述的包覆氧化铝粒子的制造方法,其中,在混合含有所述锡成分和所述锑成分的盐酸溶液与所述碱的期间,将所述分散液的温度保持在50℃以上且95℃以下。

[0033] (17)根据(13)至(15)中任一项所述的包覆氧化铝粒子的制造方法,其中,在混合含有所述锡成分和所述锑成分的盐酸溶液与所述碱的期间,将所述分散液的温度保持在50℃以上且90℃以下。

[0034] (18)根据(13)至(17)中任一项所述的包覆氧化铝粒子的制造方法,其中,在混合含有所述锡成分和所述锑成分的盐酸溶液与所述碱的期间,将所述分散液的pH保持在4以上且10以下。

[0035] (19)根据(13)至(18)中任一项所述的包覆氧化铝粒子的制造方法,其中,所述碱是氢氧化钠。

[0036] 发明的效果

[0037] 本发明的包覆掺锑氧化锡而成的氧化铝粒子,由于具有充分的导电性,所以能够适用为导电性二氧化钛粒子的代替材料。此外,也能够调整白度,用作导电性的白色颜料。另外,也可以提供一种破碎性优异的包覆有掺锑氧化锡的氧化铝粒子。

附图说明

[0038] 图1是以激光衍射/散射粒度分布测量装置测量试料1和试料11所得到的粒度分布。

具体实施方式

[0039] 本发明的包覆氧化铝粒子,以氧化铝粒子为基材,在此基材表面包覆有掺锑氧化锡。

[0040] 在本发明的包覆氧化铝粒子中,基材使用氧化铝。在此所说的氧化铝,是以化学式Al₂O₃表示的化合物,也称为alumina。氧化铝中存在三方晶系(α-氧化铝)和立方晶系(γ-氧化铝)这样的晶体结构,但可以是任意晶体结构。

[0041] 氧化铝粒子,优选体积基准的粒度分布中的累积50%粒径(D50)为0.1μm以上且1.0μm以下,更优选为0.1μm以上且0.5μm以下。通过使用这样的氧化铝粒子,能够使包覆氧化铝粒子的白度提高。累积50%粒径(D50),根据由激光衍射/散射式粒度分布测量装置测量分散在溶剂中的氧化铝粒子时所得到的粒度分布计算。作为激光衍射/散射式粒度分布测量装置,例如,能够使用LA-950系列、LA-960系列(以上,为株式会社堀场制作所制)、MT-3300(麦奇克拜尔(MicrotracBEL)株式会社制)等。

[0042] 氧化铝粒子也可以包含制造上不可避免的各种杂质。作为杂质,例如,可列举铁、硅、钙、镓、铬、镍、锌、铅、镁、铜、钠等。在此,钠如后述,因为使本发明的包覆氧化铝粒子的导电性降低,所以作为杂质包含的钠成分(换算所Na₂O)的含量,以氧化铝的质量基准计优选为500ppm以下,更优选为100ppm以下,进一步优选为50ppm以下。杂质的含量,例如,通过ICP发射光谱分析法、原子吸收光谱分析法或X射线荧光分析法等测量。

[0043] 氧化铝粒子也可以用其他的无机化合物包覆其粒子表面而成的。包覆材料能够使

用公知的无机表面处理材料,例如,能够使用锌、硅、钛、铝、锆、锡、铈之中的至少一种的氧化物或氢氧化物等。在此所谓的包覆,可以是所述无机化合物层状地包覆整个氧化铝粒子的状态,也可以是包覆的一部分开有孔的状态,例如,可以是所述无机化合物在所述氧化铝粒子表面呈岛状存在这样的不连续的包覆状态,包覆的状态没有特别限制。

[0044] 氧化铝粒子能够以公知的方法合成。另外,氧化铝粒子也可以使用各种市售产品。作为市售产品,例如,能够使用SMM-22(日本轻金属株式会社制)、AKP-15、AKP-20、AKP-30、AKP-50、AKP-53、AKP-700、AKP-3000、AL-41-01、AL-43A、AL-420A(以上、住友化学株式会社制)、APA-0.5、AHPA-0.5(以上、SASOL公司制)、SAO-020A、SAO-020E、SAO-020N(以上、SINOCERA公司制)等。

[0045] 本发明的包覆氧化铝粒子,在基材的氧化铝粒子的表面具有掺锑氧化锡的包覆。在此所谓的包覆,可以是掺锑氧化锡粒子层状地包覆整个氧化铝粒子的状态,也可以是在包覆的一部分开孔的状态,例如,可以是所述掺锑氧化锡在所述氧化铝粒子表面呈岛状存在这样的不连续的包覆的状态,包覆的状态没有特别限制,但从导电性的观点出发,优选为掺锑氧化锡粒子层状地包覆整个氧化铝粒子的状态。掺锑氧化锡在氧化锡的晶体内部固溶有锑,由此能够赋予氧化锡以导电性。

[0046] 本发明的包覆氧化铝粒子,掺锑氧化锡的包覆中的锑成分的含量,相对于锡成分的含量,以氧化物换算($\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$)计为26质量%以上且45质量%以下,优选为30质量%以上且45质量%以下。

[0047] 还有,所述所谓“氧化物换算($\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$)”,如上述,意思是将锑成分的含量和锡成分的含量分别换算为作为 Sb_2O_3 的含量和作为 SnO_2 的含量,以作为 Sb_2O_3 的含量相对于作为 SnO_2 的含量的比例,表示锑成分的含量相对于锡成分的含量比例,即,用作为 Sb_2O_3 的含量除以作为 SnO_2 的含量,该值以质量%表示。因此,上述范围的锑成分的含量,意思是包覆氧化铝粒子的该掺锑氧化锡所包含的锑成分的 Sb_2O_3 换算量相对于掺锑氧化锡所包含的锡成分的 SnO_2 换算量的比例(质量%)。

[0048] 使锑成分为上述含量的理由如下。

[0049] 根据本发明人的研究判明,将氧化铝用于基材时,与将二氧化钛用于基材的情况相比,难以确保作为导电性材料的导电性。虽尚不确定其机制,但推测是由于基材所包含的铝成分的一部分移动到掺锑氧化锡的包覆中,从而对导电性造成不良影响。因此,在将氧化铝用于基材时,需要使有助于体现导电性的锑成分的含量,与将二氧化钛用于基材时相比更多。因此,从导电性的观点出发,锑成分的含量相对于锡成分的含量以氧化物换算计为26质量%以上是重要的。另一方面,关于锑成分的含量上限,从导电性的观点出发没有特别限定,但即使高于45质量%,也无法期望导电性提高,因此锑成分的含量相对于锡成分的含量,以氧化物换算计为45质量%便已足够。

[0050] 将本发明的包覆氧化铝粒子作为白色导电性材料使用时,从白度的观点出发,优选锑成分的含量相对于锡成分的含量以氧化物换算计为45质量%以下。

[0051] 锑成分的含量对于锡成分的含量,分别换算成氧化物基准(锑成分: Sb_2O_3 ,锡成分: SnO_2),用锑成分的含量除以锡成分的含量来计算。如此计算出的锑成分的含量相对于锡成分的含量,在本申请中,有时也表述为“氧化物换算($\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$)”或“ $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ ”。

[0052] 本发明的包覆氧化铝粒子,优选掺锑氧化锡的包覆量,相对于由氧化铝(Al_2O_3)构

成的基材粒子(即,氧化铝粒子)的量,以氧化物换算(Sb_2O_3 和 SnO_2 的总量)计,为10质量%以上且40质量%以下,更优选为20质量%以上且35质量%以下。为10质量%以上,是相对于氧化铝所构成的基材粒子掺铟氧化锡包覆的质量比例为充分的,因此,从更有效地避免若不充分则得不到希望的导电性的观点出发而优选。另一方面,即使掺铟氧化锡的包覆量过多,也无法期等有效的导电性的提高,因此优选为40质量%以下。

[0053] 还有,所述“氧化物换算(Sb_2O_3 和 SnO_2 的总量)”,在本申请中有时也表述为“ $\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$ ”,这意味着,将铟成分的含量和锡成分的含量分别换算为作为 Sb_2O_3 的含量和作为 SnO_2 的含量,将两者相加。因此,上述范围的掺铟氧化锡的包覆量,意味着包覆氧化铝粒子的掺铟氧化锡所包含的铟成分的 Sb_2O_3 换算量和锡成分的 SnO_2 换算量之和(合计)相对于该包覆氧化铝粒子中的氧化铝(Al_2O_3)粒子的含量(即,包覆氧化铝粒子中的 Al_2O_3 成分的含量)的比例(质量%)。

[0054] 掺铟氧化锡的包覆量,是将本发明的包覆氧化铝粒子中包含的铟成分、锡成分的含量分别换算成氧化物基准(铟成分: Sb_2O_3 ,锡成分: SnO_2),并用铟成分的含量与锡成分的含量之和除以氧化铝的含量来计算。如此计算出的掺铟氧化锡的包覆量,在本申请中,有时也表述为“ $(\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2) / \text{Al}_2\text{O}_3$ ”。

[0055] 本发明的包覆氧化铝粒子,优选钠成分的含量,相对于包覆氧化铝粒子的总构成成分的氧化物换算量(即,将总构成成分元素分别换算成氧化物的含量的量)以氧化物换算(Na_2O)计为0.3质量%以下,更优选为0.2质量%以下,进一步优选为0.01质量%以下。如果钠成分的含量在所述范围,则能够更有效地避免因钠成分包含在包覆氧化铝粒子中造成导电性降低。因此,钠成分优选为所述范围。

[0056] 本发明的包覆氧化铝粒子所包含的锡成分、铟成分、钠成分、氧化铝成分的各含量,例如,使用X射线荧光装置测量。作为这样的装置,例如,能够使用ZSX Primus IV, RIX-2100(株式会社Rigaku制)。

[0057] 本发明的包覆氧化铝粒子,优选由激光衍射/散射法得到的体积基准的粒度分布中的累积50%粒径(D50)为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $1.0\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $0.5\mu\text{m}$ 以下。处于所述范围,包覆氧化铝粒子的白度提高。

[0058] 还有,掺铟氧化锡的包覆造成的粒径增加极少,可以无视对基材(原料)的氧化铝粒子的粒径的影响,因此可以视为该包覆不会改变氧化铝粒子的粒径。

[0059] 本发明的包覆氧化铝粒子,在由激光衍射/散射法得到的体积基准的粒度分布中,优选粒径大于 $1\mu\text{m}$ 的粒子的累积频率为21%以下,更优选为20%以下,进一步优选为18%以下。所述大于 $1\mu\text{m}$ 的粒子,可认为是包覆氧化铝粒子多个凝聚而成的。通过减少这样的凝聚粒子(即,粒径大于 $1\mu\text{m}$ 的包覆氧化铝粒子)的比例,能够缩短将包覆氧化铝粒子破碎至希望的粒径的时间(破碎时间)。

[0060] 破碎时间以包覆氧化铝粒子的累积50%粒径(D50)被破碎至 $0.4\mu\text{m}$ 以下的时间作为指标。在该指标中,优选破碎时间低于20分钟,更优选为15分钟以内。如果破碎时间如所述,则可以说具有良好的破碎性。所述大于 $1\mu\text{m}$ 的粒子的比例,根据由激光衍射/散射式粒度分布测量装置测量分散在溶剂中的本发明的包覆氧化铝粒子时所得到的粒度分布来计算。另外,破碎时间是分别称量包覆氧化铝粒子5g、纯水30g、玻璃珠30g,将其放入玻璃容器中,用分散机(涂料振动机(paint shaker), Red Devil公司制)破碎,测量累积50%粒径(D50)

达到0.4 μm 以下的时间。

[0061] 本发明的包覆氧化铝粒子,也可以根据需要包覆有机化合物。有机化合物的包覆量可适宜设定。作为有机化合物,例如,可列举:

[0062] (1) 有机硅化合物 ((a) 有机聚硅氧烷类(二甲基聚硅氧烷、甲基氢聚硅氧烷、甲基甲氧基聚硅氧烷、甲基苯基聚硅氧烷、二甲基聚硅氧烷二醇、二甲基聚硅氧烷二氢等或其共聚物), (b) 有机硅烷类(氨基硅烷、环氧硅烷、甲基丙烯酸硅烷、乙烯基硅烷、苯基硅烷、巯基硅烷、氯烷基硅烷、烷基硅烷、氟代烷基硅烷等或其水解生成物), (c) 有机硅氮烷类(六甲基硅氮烷、六甲基环三硅氮烷等)等),

[0063] (2) 有机金属化合物 ((a) 有机钛化合物(三异硬酯酸钛酸异丙酯、氨基烷氧基钛、磷酸酯钛、羧酸酯钛、磺酸酯钛、钛螯合物、亚磷酸酯钛络合物等), (b) 有机锆化合物(羧酸酯锆、锆螯合物等)等),

[0064] (3) 多元醇类(三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、季戊四醇等),

[0065] (4) 烷醇胺类(单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、单丙醇胺、二丙醇胺、三丙醇胺等)或其衍生物(醋酸盐、草酸盐、酒石酸盐、甲酸盐、安息香酸盐等的有机酸盐等),

[0066] (5) 高级脂肪酸类(硬脂酸、月桂酸、油酸等)或其金属盐(铝盐、锌盐、镁盐、钙盐、钡盐等),

[0067] (6) 高级烃类(固体石蜡、聚乙烯蜡等)或其衍生物(全氟化物等)。

[0068] 本发明的包覆氧化铝粒子的制造方法,包括如下工序,在含有氧化铝粒子和水性分散介质的分散液中,混合以锑成分相对于锡成分按氧化物换算($\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$)计成为26质量%以上且45质量%以下的方式含有所述成分的盐酸溶液、与碱,接着,以400 $^{\circ}\text{C}$ 以上且800 $^{\circ}\text{C}$ 以下的温度进行烧成。

[0069] 首先,准备含有氧化铝粒子和水性分散介质的分散液(该分散液也称为“氧化铝分散液”)。氧化铝粒子能够使用上述这样的粒子。另外,氧化铝粒子也可以由公知的分级装置和粉碎装置等适宜进行粒度调整。作为分级装置,例如,能够使用振动筛装置、重力式分级装置、水力式分级装置、离心式分级装置等。作为粉碎装置,例如,能够使用珠磨机、砂磨机等的湿法粉碎装置,和锤式粉碎机、钉盘式粉碎机、辊磨机、气流粉碎机等等的干法粉碎装置。

[0070] 所述所谓水性分散介质,是以水作为主要成分的介质,即,水的含量为50质量%以上。水性分散介质的水的含量,优选为80质量%以上,更优选为90质量%以上,进一步优选为95质量%以上。作为水以外的成分,可列举溶解于水的各种有机溶剂(甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇、丙酮、甲乙酮、四氢呋喃等)。

[0071] 所述氧化铝分散液,也可以使用以公知的方法使氧化铝粒子和水性分散介质进行了分散的。作为分散方法,例如,可以使用叶片型搅拌机、分散设备、均质混匀机等,也可以使用珠磨机、砂磨机等的湿法粉碎装置,也可以将其组合使用。另外,根据需要也可以含有分散剂、乳化剂,增稠剂、消泡剂、表面调整剂、防沉降剂、pH调节剂等添加剂。

[0072] 所述氧化铝分散液中的氧化铝粒子的浓度,优选为10质量%以上且40质量%以下,更优选为15质量%以上且35质量%以下。在能够更有效地避免包覆氧化铝粒子的生成量减少方面,优选为10质量%以上。另一方面,在能够更有效地避免因所述分散液增稠导致掺锑氧化锡难以在氧化铝粒子表面形成包覆方面,优选为40质量%以下。

[0073] 另外,也可以包括在氧化铝粒子表面包覆无机化合物的工序。包覆的方法,能够使

用公知的方法,例如,可以在所述氧化铝分散液中加入锌、硅、钛、铝、锆、锡、铈之中的至少一种化合物,其中添加酸和/或碱而在氧化铝粒子表面包覆无机化合物。

[0074] 其次,准备含有锡成分和铈成分的盐酸溶液。作为锡成分,可列举氯化锡等的卤化锡、氧化锡、氢氧化锡,或锡的硫酸盐、硝酸锡等的锡的无机酸盐(第一锡盐,第二锡盐)等,其可以单独使用或两种以上混合使用。其中,从抑制包覆氧化铝粒子中的钠成分含量的观点出发,优选并非是例如锡酸钠这种含钠的锡化合物,而是使用例如卤化锡这样不含钠的锡化合物。

[0075] 作为铈成分,可列举氯化铈等的卤化铈、氧化铈、氢氧化铈,或铈的硫酸盐等的无机酸盐等,其可以单独使用或两种以上混合使用。其中,从抑制包覆氧化铝粒子中的钠成分含有的观点出发,优选不使用例如铈酸钠这种含钠的铈化合物,而是使用例如卤化铈这样不含钠的铈化合物。

[0076] 使锡成分和铈成分溶解于盐酸溶液中的方法没有特别限定。可以使锡成分和铈成分同时溶解于盐酸溶液中,也可以分别准备使锡成分溶解于盐酸溶液中和使铈成分溶解于盐酸溶液中的溶液,再将其混合,也可以使锡成分或铈成分的任意一个溶解于盐酸溶液,再在其中溶解另一个成分。其中,优选使铈成分溶解于盐酸溶液,再使锡成分溶解于其中。这样做能够抑制铈化合物在所述盐酸溶液中析出,由此能够均匀地进行掺铈氧化锡对氧化铝粒子的包覆。还有,所述盐酸溶液的盐酸的浓度没有特别限定。另外,可以使用叶片型搅拌机、分散设备、均质混匀机等公知的搅拌机,一边搅拌一边使之溶解。

[0077] 使锡成分和铈成分溶解于盐酸溶液时,在锡成分和铈成分中,使铈成分相对于锡成分以氧化物换算($\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$)计为26质量%以上且45质量%以下,优选为30质量%以上且45质量%以下,更优选为30质量%以上且40质量%以下,进一步优选为30质量%以上且35质量%以下。这样,关于包覆氧化铝粒子中的锡成分和铈成分,能够使铈成分对于锡成分的含量以氧化物换算($\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$)计而处于上述的范围,由此能够提高包覆氧化铝粒子的导电性,另外,能够具有适当的白度。

[0078] 接着,在所述氧化铝分散液中,混合含有锡成分和铈成分的盐酸溶液、与碱,使含有铈成分的氢氧化锡在氧化铝粒子的表面析出。盐酸溶液中所包含的锡成分和铈成分的总量的比例,相对于该氧化铝粒子的氧化铝(Al_2O_3)成分,以氧化物换算(Sb_2O_3 和 SnO_2 的总量)计,优选为10质量%以上且40质量%以下,更优选为20质量%以上且35质量%以下。这样做,能够使掺铈氧化锡对于氧化铝粒子的包覆量处于上述的范围。

[0079] 还有,所述“氧化物换算(Sb_2O_3 和 SnO_2 的总量)”,在本申请中也有时表述为“ $\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$ ”,这意味着,将铈成分的含量和锡成分的含量分别换算成作为 Sb_2O_3 的含量和作为 SnO_2 的含量,将两者相加。因此,上述范围的盐酸溶液中所包含的锡成分和铈成分的总量的比例,意思是该盐酸溶液中的铈成分的 Sb_2O_3 换算量和锡成分的 SnO_2 换算量之和(合计)相对于所述氧化铝分散液中所包含的氧化铝(Al_2O_3)粒子的量的比例(质量%)。所述盐酸溶液所包含的锡成分和铈成分的总量,是将该铈成分、该锡成分的含量分别换算成氧化物基准(铈成分: Sb_2O_3 ,锡成分: SnO_2),用铈成分的含量与锡成分的含量之和(合计)除以所述氧化铝分散液中所包含的氧化铝(Al_2O_3)粒子的量来计算。如此计算出的盐酸溶液中所包含的锡成分和铈成分的总量,在本申请中,有时也表述为“ $(\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2)/\text{Al}_2\text{O}_3$ ”。

[0080] 作为碱,例如,可列举氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾等的碱金属的氢氧化

物、碳酸盐和氨等,可以将其单独使用或两种以上混合使用。另外,所述碱可以作为粉体使用,也可以与水等溶剂混合而作为溶液使用,但为了能够与所述盐酸溶液均匀地混合,优选所述碱作为溶液使用。特别是优选使用碱金属的氢氧化物,其中优选使用氢氧化钠。通过使用氢氧化钠,能够减小在所述氧化铝粒子表面析出的含有铈成分的氢氧化锡的比表面积,这样做,能够抑制由含铈氢氧化锡包覆的氧化铝粒子(将该氧化铝粒子称为“含铈氢氧化锡包覆氧化铝粒子”)彼此的凝聚。其结果是,在所述粒子经烧成的包覆氧化铝粒子中,凝聚也得到抑制,能够缩短达到希望的粒径的破碎时间。

[0081] 不过,使用氢氧化钠作为碱,包覆氧化铝粒子中会残留钠成分,可能导致导电性降低。针对于此,通过用纯水等充分清洗含铈氢氧化锡包覆氧化铝粒子,能够去除所述含铈氢氧化锡包覆氧化铝粒子包含的钠成分。

[0082] 关于在所述氧化铝分散液中混合含有锡成分和铈成分的盐酸溶液、与碱的方法没有特别限定。可以在所述氧化铝分散液中,添加含有锡成分和铈成分的盐酸溶液,接着添加碱,也可以在所述氧化铝分散液中添加碱,接着添加含有锡成分和铈成分的盐酸溶液,也可以同时添加含有锡成分和铈成分的盐酸溶液、与碱。其中,优选同时添加含有锡成分和铈成分的盐酸溶液、与碱。这样做,能够在所述氧化铝分散液的pH保持在固定范围的状态下进行含铈氢氧化锡对氧化铝粒子的包覆,由此,能够使掺铈氧化锡的导电性提高。另外,可以使用叶片型搅拌机、分散设备、均质混匀机等公知的搅拌机,一边搅拌一边使之混合。还有,关于混合时间没有特别限制,但从能够使掺铈氧化锡粒子包覆整个氧化铝粒子的角度出发,优选所述的混合时间为10分钟以上且120分钟以下。

[0083] 另外,在所述氧化铝分散液中混合含有锡成分和铈成分的盐酸溶液、与碱的期间,优选所述氧化铝分散液的液温加热至50℃以上且95℃以下,更优选为55℃以上且95℃以下,进一步优选为60℃以上且95℃以下。所述氧化铝分散液的液温也可以加热至50℃以上且90℃以下,55℃以上且90℃以下,60℃以上且90℃以下。所述氧化铝分散液的液温在50℃以上且95℃以下的温度范围时,含有铈成分的氢氧化锡的析出速度不会放慢,另外,铈与锡的析出速度的差异不大,掺铈氧化锡包覆的组成比较均匀,结果是能够更有效地避免导电性降低,因此优选。

[0084] 此外,在所述氧化铝分散液中混合含有锡成分和铈成分的盐酸溶液、与碱的期间,优选pH保持在4以上且10以下,更优选保持在5以上且9以下,进一步优选保持在6以上且8以下。如果在这样的pH范围,则能够抑制作为基材的氧化铝粒子的凝聚,这样能够在氧化铝粒子表面形成均匀的掺铈氧化锡包覆,能够更有效地提高导电性。

[0085] 另外,如此得到的含铈氢氧化锡包覆氧化铝粒子的分散体,也可以根据需要进行老化处理。老化处理的条件没有特别限定,但作为温度条件优选为50℃以上且95℃以下。另外,也可以加热至60℃以上且80℃以下。作为老化时间优选为10分钟以上且120分钟以下。另外,优选在老化处理期间将pH保持在2以上且8以下,更优选保持在2以上且5以下。通过处于所述pH范围,能够抑制包覆氧化铝粒子中含有钠成分。也可根据需要,使用公知的pH调节剂等,调节含铈氢氧化锡包覆氧化铝粒子的分散体的pH值。另外,也可以使用叶片型搅拌机、分散设备、均质混匀机等公知的搅拌机,一边搅拌一边使之老化。

[0086] 另外,含铈氢氧化锡包覆氧化铝粒子的分散体,也可以根据需要进行固液分离。固液分离能够使用公知的过滤方法,例如,能够使用通常在工业上使用的旋转挤压、压滤等的

加压过滤装置,或Nutsche、Moore过滤器等的真空过滤装置等。另外,也可以采用离心分离等。另外,所述固液分离时,也可以使用纯水等,以公知的方法对固体成分进行清洗。

[0087] 另外,也可以包括使经由固液分离所得到的固体成分干燥的工序。包括干燥工序时,干燥温度和干燥时间可适宜设定。例如,干燥温度优选为30℃以上且120℃以下,干燥时间优选为0.5小时以上且10小时以下。在干燥工序中,例如,能够使用干燥机、烘箱、电炉等的加热设备。

[0088] 接着,将如此得到的含铈氢氧化锡包覆氧化铝粒子送至烧成工序。这样做,含铈氢氧化锡包覆氧化铝粒子变成掺铈氧化锡包覆氧化铝粒子。所述烧成工序的烧成温度为400℃以上且800℃以下,优选为450℃以上且750℃以下,更优选为500℃以上且700℃以下。通过处于上述温度范围,可得到具有希望粒径的掺铈氧化锡包覆氧化铝粒子。另外,烧成时间没有特别限定,但优选为30分钟以上且10小时以下,更优选为1小时以上且4小时以下。

[0089] 关于所述烧成工序的烧成气氛没有特别限定,但工业上优选在大气气氛中进行烧成。

[0090] 由上述的方法制造的包覆氧化铝粒子,也可以使用公知的粉碎机或分级机等,适宜进行粒度调整。

[0091] 另外,也可以包括对于由上述的方法制造的包覆氧化铝粒子,根据需要而实施用于在其表面设置硅、钛、铝、锆、锡等的氧化物和氢氧化物或其磷酸盐等的无机化合物和/或有机化合物的包覆的表面处理的工序。这时,作为无机化合物和/或有机化合物可以使用上述的。作为所述表面处理的方法,能够采用二氧化钛颜料等的现有的表面处理方法。具体来说,如果是无机化合物包覆,则优选在包覆氧化铝粒子的分散体中添加无机化合物进行包覆,更优选在浆料中将无机化合物中和,使之析出进行包覆。如果是有机化合物包覆,则优选在包覆氧化铝粒子的粉末中,添加所述有机化合物进行包覆,更优选包括加热工序。所述加热工序的条件可适宜设定,例如,加热温度优选为50℃以上且200℃以下,加热时间优选为10分钟以上且120分钟以下。

[0092] 本发明的包覆氧化铝粒子,利用其具有的导电特性,能够用作导电性材料,优选其体积电阻率为 $50\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以下,更优选为 $30\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以下,进一步优选为 $15\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以下。如果是所述这样的体积电阻率,则能够用作导电性材料。所述体积电阻率能够使用公知的测量装置,根据所测量的体积电阻值计算。作为所述测量装置,可使用例如数字万用表(横河计测株式会社制)。

[0093] 另外,本发明的包覆氧化铝粒子,利用其具有的白度,能够用作白色颜料。所述白度,能够由Lab表色系的粉体的L值和b值评价。本发明的包覆氧化铝粒子,优选粉体的L值为60以上,更优选为70以上。另外,粉体的b值优选为-4.0以上且0.3以下,更优选为-2.0以上且0.0以下。如果是所述这样的粉体的L值和b值,则能够作为白色颜料使用。所述粉体的L值和b值,能够用比色色差计等测量,例如,能够使用日本电色工业株式会社制分光测色计SD5000。

[0094] 此外,本发明的包覆氧化铝粒子,利用所述导电性和所述白度,还能够用作白色导电性材料。作为白色导电性材料使用时,也可以将本发明的包覆氧化铝粒子与其以外的着色剂和导电剂并用。

[0095] 本发明的包覆氧化铝粒子和含有它的导电性材料,与溶剂混合,能够制成溶剂组

合物(分散体或悬浮液)。作为用于溶剂组合物的溶剂,例如,可列举水溶剂、醇(甲醇、乙醇、丁醇、异丙醇、乙二醇等)、酯(乙酸乙酯等)、醚(丁基溶纤剂、丙二醇-1-单甲醚等)、酮(丙酮、甲乙酮等)、芳香族碳氢化合物(甲苯、二甲苯、矿物油精等)、脂肪族碳氢化合物等的非水溶剂,或它们的混合溶剂。在溶剂组合物中,也可以根据需要,含有分散剂、乳化剂、防冻剂、pH调节剂、增稠剂、消泡剂等添加剂。这样的溶剂组合物的固体成分的浓度可适宜设定。

[0096] 在制作上述的溶剂组合物时的混合工序中,能够使用公知的混合机。另外,在所述混合时,也可以根据需要进行去泡沫。作为混合机,例如,可列举通常在工业上使用的双轴搅拌机、三辊研磨机、砂磨机、行星搅拌机等,如果是实验室规模,则能够使用搅拌机、混合搅拌机、均质机和涂料振动机等。这时,也可以根据需要,使用以玻璃、氧化铝、氧化锆、硅酸锆等为成分的粉碎介质。

[0097] 本发明的包覆氧化铝粒子,可与树脂混合,制成树脂组合物。作为用于树脂组合物的树脂,可列举热塑性树脂、热固性树脂、热塑性弹性体等。

[0098] 作为热塑性树脂,可例示如下:

[0099] (1) 通用塑料树脂(例如,(a) 聚烯烃树脂(聚乙烯、聚丙烯等),(b) 聚氯乙烯树脂,(c) 丙烯腈丁二烯苯乙烯树脂,(d) 聚苯乙烯树脂,(e) 甲基丙烯酸树脂,(f) 聚偏二氯乙烯树脂等),

[0100] (2) 工程塑料树脂(例如,(a) 聚碳酸酯树脂,(b) 聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂,(c) 聚酰胺树脂,(d) 聚缩醛树脂,(e) 改性聚苯醚,(f) 氟树脂等),

[0101] (3) 超级工程塑料树脂(例如,(a) 聚苯硫醚树脂(PP),(b) 聚砜树脂(PSF),(c) 聚醚砜树脂(PES),(d) 非晶聚芳酯树脂(PAR),(e) 液晶聚合物(LCP),(f) 聚醚醚酮树脂(PEEK),(g) 聚酰胺酰亚胺树脂(PAI),(h) 聚醚酰亚胺树脂(PEI)等)等。

[0102] 作为热固性树脂,可例示(a) 环氧树脂,(b) 酚醛树脂,(c) 不饱和聚酯树脂,(d) 聚氨基甲酸乙酯树脂,(e) 三聚氰胺甲醛树脂,(f) 硅树脂等。

[0103] 作为热塑性弹性体,可例示苯乙烯系、烯烃/链烯系、氯乙烯系、聚氨酯系、酰胺系等。

[0104] 另外,在上述的树脂组合物中,根据需要,能够使之含有润滑剂、光稳定剂、抗静电剂、灭菌剂、分散剂、填充剂、阻燃剂、防冻剂、pH调节剂、增稠剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂等各种添加剂。这样的树脂组合物的包覆氧化铝粒子的浓度可以适宜设定,也能够为高浓度的母粒。

[0105] 上述的树脂组合物,可使用混炼机,在熔融的树脂中调合本发明的包覆氧化铝粒子而取得。作为混炼机,可以是通常所使用的,可列举例如单轴挤出机、双轴挤出机、班拍里混炼机等强力混合机、滚压成型机等。

[0106] 本发明的包覆氧化铝粒子和含有它的导电性材料,能够与涂料用树脂混合,制成涂料组合物。作为涂料用树脂,如果是涂料用途中通常使用的,便没有特别限定,例如,能够使用酚醛树脂、醇酸树脂、丙烯酸醇酸树脂、丙烯酸树脂、丙烯酸乳液树脂、聚酯树脂、聚氨酯树脂、聚醚树脂、聚烯烃树脂、聚氨基甲酸乙酯树脂、丙烯酸聚氨酯树脂、环氧树脂、改性环氧树脂、硅树脂、丙烯酸硅树脂、氟树脂、乙烯醋酸乙烯共聚物、丙烯酸-苯乙烯共聚物、氨基树脂、甲基丙烯酸树脂、聚碳酸酯树脂、聚氯乙烯树脂等各种涂料用树脂。

[0107] 本发明的涂料组合物,根据需要,能够含有各种添加剂、溶剂等。作为添加剂,可列举各种一般使用的分散剂、乳化剂、防冻剂、pH调节剂、增稠剂、消泡剂、成膜助剂等。作为溶剂,可列举水溶剂、醇(甲醇、丁醇、乙二醇等)、酯(乙酸乙酯等)、醚、酮(丙酮、甲乙酮等)、芳香族碳氢化合物(甲苯、二甲苯、矿物油精等)、脂肪族碳氢化合物等的非水溶剂,或它们的混合溶剂。这样的涂料组合物的包覆氧化铝粒子的浓度能够适宜设定。

[0108] 在与上述的树脂的混合工序中,能够使用与上述溶剂组合物的制作时的混合工序同样的方法。

[0109] 将本发明的溶剂组合物和涂料组合物涂布在基材上并使之固化,能够形成涂膜。该涂膜能够作为白色涂膜,另外,作为导电性涂膜,或作为白色导电性涂膜使用。

[0110] 作为本发明的溶剂组合物和涂料组合物的涂布方法,能够不受限制地使用旋涂、喷涂、辊涂、浸渍涂布、淋涂、刮涂、静电涂装、棒涂、狭缝式涂布、刷涂、滴下液滴的方法等通常的方法。用于溶剂分散体和涂料组合物的涂布的器具,能够从喷枪、辊、毛刷、涂布线棒、刮刀等公知的器具中适宜选择。若涂布后使之干燥固化,则能够得到涂膜。另外,也可以在干燥后进行烘烤。烘烤条件可以适宜设定,例如可以在氧化气氛中,在40℃以上且200℃以下的温度范围,花费1分钟以上且120分钟以下左右的烘烤时间。通过采取此设定条件,可以用卷材涂装线的干燥炉进行充分的烘烤。

[0111] 作为涂布溶剂组合物和涂料组合物的基材,可列举陶瓷制品、玻璃制品、金属制品、塑料制品、纸制品等。

[0112] **【实施例】**

[0113] 结合实施例和比较例详细说明本发明,但本发明不受其限定。

[0114] <化学组成的测量>

[0115] 使用X射线荧光分析装置ZSX Primus IV(株式会社理学制)进行测量。称量实施例和比较例中取得的试料10g,使用磨床粉碎10分钟。将其塞进铝环(外径38mm,内径34mm,厚5mm)中,用液压压力机以15tf压力成型,使用如此得到的试样进行测量。

[0116] <粒度分布>

[0117] 称量实施例和比较例中取得的试料10g,用磨床粉碎10分钟。在其中加入纯水,使用超声波清洗机使之分散而制成分散体。对于所述分散体,使用激光衍射/散射式粒径分布测量装置LA-950(株式会社堀场制作所制),按以下的条件测量粒度分布。

[0118] 试样折射率:1.66(氧化铝)

[0119] 溶剂折射率:1.33(纯水)

[0120] 循环速度:3

[0121] 超声波强度:4

[0122] 超声波时间:4分30秒

[0123] 搅拌强度:3

[0124] <体积基准的粒度分布中的粒径大于1 μ m的粒子的累积频率>

[0125] 根据以上述方式获得的粒度分布进行计算。

[0126] <体积电阻率>

[0127] 称量实施例和比较例中取得的试料10g,用磨床粉碎10分钟。对其以9.8MPa的压力进行压缩成型,用数字万用表DM7560(横河计测株式会社制)测量体积电阻值,运用下式(1)

计算体积电阻率。

[0128] 体积电阻率 ($\Omega \cdot \text{cm}$) = 体积电阻值 (Ω) $\times$ 电极面积 (cm^2) / 试料的厚 (cm) $\cdots$ 式 (1)

[0129] <白度的评价>

[0130] 称量实施例和比较例中取得的试料5g,填充到铝环(外径38mm,内径34mm,厚5mm)中,用加压成型机以10tf压力成型,使用日本电色工业株式会社制的分光测色计SD5000,测量粉体的L值和b值。

[0131] <实施例1>

[0132] 用搅拌机使200g氧化铝粒子(住友化学株式会社制, AKP-30)分散在1L的纯水中,得到pH7到8的氧化铝分散液。一边用搅拌机对此分散液进行搅拌,一边将其加温至70°C。氧化铝分散液的液温维持至老化工序结束。另外,使20.7g三氯化锑溶解在118g的35质量%盐酸中,其中混合四氯化锡50质量%水溶液138.3g,得到盐酸溶液。在所述盐酸溶液中, $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2 = 33.0$ 质量%, $(\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2)/\text{Al}_2\text{O}_3 = 26.6$ 质量%。接着,使所述氧化铝分散液的pH为7到8,液温维持在70°C,一边用搅拌机搅拌所述氧化铝分散液,一边花费60分钟将所述盐酸溶液和氢氧化钠水溶液同时添加到所述氧化铝分散液中,得到含锑氢氧化锡包覆氧化铝粒子的分散体。接着,作为老化工序而在所述含锑氢氧化锡包覆氧化铝粒子的分散体中加入35质量%盐酸,将pH调节到4,在70°C下搅拌20分钟。过滤经由所述老化工序所得到的分散体,以纯水清洗固体成分直至滤液的比电导率达到50 $\mu\text{S}/\text{cm}$,以110°C干燥所述固体成分24小时。对于所述干燥后的固体成分,用电炉(株式会社协荣电炉制造厂(KYOEI ELECTRIC KILNSCO., LTD)制),在大气中,以600°C烧成1小时,得到实施例1的试料1。对于试料1,计算粒径大于1 μm 的粒子的累积频率时,为12.5%。

[0133] <实施例2>

[0134] 在实施例1,将盐酸溶液中的 $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 变更为33.3质量%,将 $(\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2)/\text{Al}_2\text{O}_3$ 变更为33.3质量%,除此以外,均以实施例1同样的方式取得试料2。对于试料2,计算粒径大于1 μm 的粒子的累积频率时,为13.8%。

[0135] <实施例3>

[0136] 在实施例1中,将盐酸溶液中的 $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 变更为35.0质量%,将 $(\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2)/\text{Al}_2\text{O}_3$ 变更为33.0质量%,除此以外,均以实施例1同样的方式得到试料3。对于试料3,计算粒径大于1 μm 的粒子的累积频率时,为20.1%。

[0137] <实施例4>

[0138] 在实施例1中,将盐酸溶液中的 $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 变更为40.0质量%,将 $(\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2)/\text{Al}_2\text{O}_3$ 变更为28.0质量%,除此以外,均以实施例1同样的方式得到试料4。对于试料4,计算粒径大于1 μm 的粒子的累积频率时,为19.8%。

[0139] <实施例5>

[0140] 在实施例1中,将盐酸溶液中的 $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 变更为29.7质量%,将 $(\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2)/\text{Al}_2\text{O}_3$ 变更为19.5质量%,除此以外,均以实施例1同样的方式得到试料5。对于试料5,计算粒径大于1 μm 的粒子的累积频率时,为16.3%。

[0141] <实施例6>

[0142] 在实施例1中,将老化工序中的pH变更为5,除此以外,均以实施例1同样的方式得到试料6。对于试料6,计算粒径大于1 μm 的粒子的累积频率时,为15.5%。

[0143] <实施例7>

[0144] 在实施例1中,将老化工序中的pH变更为6,除此以外,均以实施例1同样的方式得到试料7。对于试料7,计算粒径大于 $1\mu\text{m}$ 的粒子的累积频率时,为16.2%。

[0145] <实施例8>

[0146] 在实施例1中,将老化工序中的pH变更为7,除此以外,均以实施例1同样的方式得到试料8。对于试料8,计算粒径大于 $1\mu\text{m}$ 的粒子的累积频率,为15.8%。

[0147] <实施例9>

[0148] 在实施例1中,将氧化铝分散液的液温变更为 90°C ,并维持到老化工序结束,除此以外,均以实施例1同样的方式得到试料9。

[0149] <实施例10>

[0150] 在实施例1中,将氧化铝分散液的液温变更为 50°C ,并维持到老化工序结束,除此以外,均以实施例1同样的方式得到试料10。对于试料10,计算粒径大于 $1\mu\text{m}$ 的粒子的累积频率时,为10.5%。

[0151] <比较例1>

[0152] 用搅拌机使300g氧化铝粒子(住友化学株式会社制,AKP-30)分散在2L的纯水中,得到pH8的分散液。一边用搅拌机对此氧化铝分散液进行搅拌一边加温至 70°C 。接着,使18.1g三氯化锑溶解在2.4N盐酸779.8g中,并在其中溶解160.5g四氯化锡五水合物,得到盐酸溶液。在所述盐酸溶液中, $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2=16.7$ 质量%。一边将所述氧化铝分散液的pH维持在8,一边花60分钟同时添加该盐酸溶液1/5量和氨水溶液之后,一边将pH维持在8,一边花120分钟同时添加剩余4/5量的盐酸溶液和氢氧化钠水溶液,得到含锑氢氧化锡包覆氧化铝粒子的分散体。还有,将各溶液添加到氧化铝分散液的期间,用搅拌机搅拌氧化铝分散液。接着,作为老化工序,在所述含锑氢氧化锡包覆氧化铝粒子的分散体中加入2.4N盐酸,将pH调节至4,并在 70°C 下搅拌60分钟。过滤经由老化工序而得到的分散体,并用纯水清洗固体成分直至滤液的比电导率达到 $50\mu\text{S}/\text{cm}$,以 110°C 干燥所述固体成分24小时。对于所述干燥后的固体成分,用电炉(株式会社协荣电炉制造厂(KYOEI ELECTRIC KILNS CO., LTD)制),在大气中,以 700°C 烧成1小时,得到比较例1的试料11。对于试料11,计算粒径大于 $1\mu\text{m}$ 的粒子的累积频率时,为21.6%。

[0153] <比较例2>

[0154] 在实施例1中,将盐酸溶液中的 $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 变更为20.0质量%,将 $(\text{Sb}_2\text{O}_3+\text{SnO}_2)/\text{Al}_2\text{O}_3$ 变更为24.0质量%,除此以外,均以实施例1同样的方式得到比较例2的试料12。

[0155] <比较例3>

[0156] 在实施例1中,将盐酸溶液中的 $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 变更为50.0质量%,将 $(\text{Sb}_2\text{O}_3+\text{SnO}_2)/\text{Al}_2\text{O}_3$ 变更为30.0质量%,除此以外,均以实施例1同样的方式得到比较例3的试料13。

[0157] 试料1至13的锑成分的含量对于锡成分的含量($\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$)、锡成分的含量和锑成分的含量总量的总量对于氧化铝粒子 $(\text{Sb}_2\text{O}_3+\text{SnO}_2)/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、钠成分的含量(Na_2O)的分析值、体积电阻率显示在表1中。还有,应该注意的是,表1所述的 $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ (质量%) 和 $(\text{Sb}_2\text{O}_3+\text{SnO}_2)/\text{Al}_2\text{O}_3$ (质量%)的各值,是作为最终生成物的试料1至13的分析值,并非表述盐酸溶液中的值。

[0158] 【表1】

[0159]

	Sb_2O_3 / SnO_2 (质量%)	$(\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2)$ / Al_2O_3 (质量%)	Na_2O (质量%)	体积 电阻率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	L值	b值
试料1	31.4	30.1	0.00	6.5	76.84	-1.08
试料2	32.3	37.9	0.00	6.1	73.50	-0.85
试料3	33.0	33.0	0.00	5.2	75.38	-0.95
试料4	39.0	33.0	0.00	7.1	74.49	-0.58
试料5	28.3	21.7	0.00	31.9	81.41	-1.49
试料6	31.7	30.2	0.10	14.6	76.91	-0.79
试料7	31.4	30.4	0.22	26.0	77.70	-2.16
试料8	31.7	30.1	0.29	39.4	78.78	-3.58
试料9	31.7	31.1	0.00	6.2	77.43	-0.46
试料10	31.5	31.2	0.00	41.1	73.13	-3.18
试料11	16.2	30.3	0.02	62.7	未测量	未测量
试料12	19.0	25.0	0.00	62.7	86.65	-0.22
试料13	46.0	37.0	0.00	13.5	73.80	0.43

[0160] 由表1可知,在 $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 为26质量%以上且45质量%以下而制造的试料1至10中,体积电阻率为 $50 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下,具有充分的导电性。另外还可知,在同试料中,L值为60以上,b值为0.3以下,具有充分的白度。另一方面,若 $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 低于26质量%(试料11,12),则体积电阻率大于 $50 \Omega \cdot \text{cm}$,不具备充分的导电性。另外可知,若 $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 高于45质量%(试料13),则b值高于0.3,不具备充分的白度。

[0161] <破碎性的评价>

[0162] 分别在100ml的美乃滋挤压瓶(mayonnaise bottle)中称量试料1和试料11各5g。接着,在各个美乃滋挤压瓶中称量30g纯水和30g玻璃珠(UNIBEADS(注册商标)UB-2224LN,UNITIKA株式会社制)。对于各个美乃滋挤压瓶,使用分散机(涂料振动机,Red Devil社制),测量体积基准的粒度分布的累积50%粒径(D50)达到 $0.4 \mu\text{m}$ 以下所需要的时间,作为破碎时间。

[0163] 关于试料1,经过15分钟的破碎处理,所述累积50%粒径(D50)计为 $0.4 \mu\text{m}$ 以下。另一方面,关于试料11,经过20分钟的破碎处理,所述累积50%粒径(D50)计为 $0.4 \mu\text{m}$ 以下。由此可知,若粒径大于 $1 \mu\text{m}$ 的粒子的累积频率为21%以下,则破碎性优异。另外,试料2至8和试料10确认到其破碎性与试料1同样优异。

[0164] 【产业上的可利用性】

[0165] 根据本发明,能够得到具有充分的导电性的包覆氧化铝粒子。如果是这样的材料,则能够用作由二氧化钛粒子构成的导电性材料的替代材料。另外,由于具有充分的白度,所以也能够用作白色导电性材料。另外,也能够用作破碎性优异的包覆氧化铝粒子。

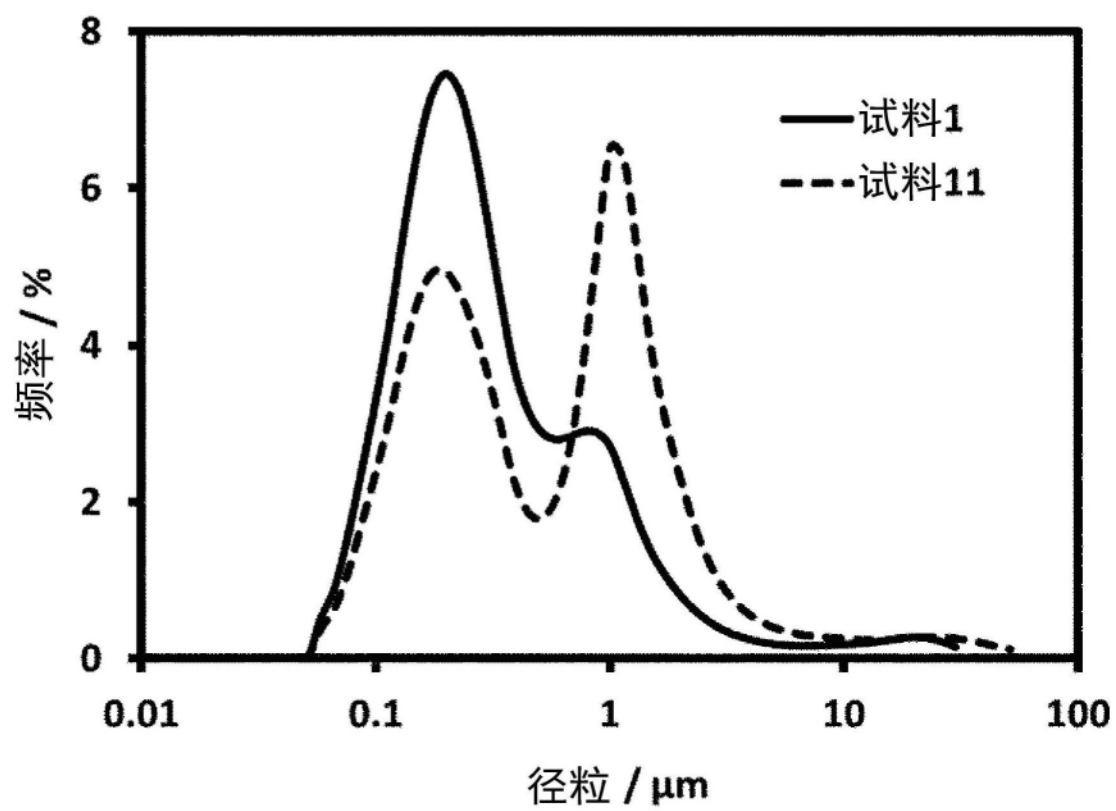


图1