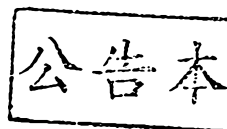


發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：96107667

※申請日期：96年03月06日

※IPC分類：C01G 23/087, (2006.01)

23/08, (2006.01)

23/08, (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 氧化鈦及導電性氧化鈦與其之製造方法

H01B1/08 (2006.01)

(英) Titanium oxide, electroconductive titanium oxide and method for preparing the same

二、申請人：(共 1 人)1. 姓名：(中) 石原產業股份有限公司
(英) ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD.代表人：(中) 1. 田村藤夫
(英) 1. TAMURA, FUJIO

地址：(中) 日本國大阪府大阪市西區江戶堀一丁目三番一五號

(英) 3-15, Edobori 1-chome, Nishi-ku, Osaka-shi, Osaka, Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 3 人)1. 姓名：(中) 磯部薰
(英) ISOBE, KAORU
國籍：(中) 日本
(英) JAPAN2. 姓名：(中) 千葉勝一
(英) CHIBA, KATSUICHI
國籍：(中) 日本
(英) JAPAN3. 姓名：(中) 坂本隆紀
(英) SAKAMOTO, TAKANORI
國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2006/03/07 ; 2006-061442 有主張優先權

(1)

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於具有柱狀粒子形狀之氧化鈦及其製造方法。又，關於以此氧化鈦粒子作為基材之導電性氧化鈦及其製造方法。

【先前技術】

一般使用作為白色顏料之二氧化鈦通常為粒狀形狀之粒子，但亦已知具有柱狀或針狀之特殊粒子形狀之二氧化鈦粒子。此類二氧化鈦為長軸徑大於短軸徑，且具有軸比（長軸徑/短軸徑），利用此異向性形狀，被使用作為導電材之基材、增強材、觸媒、觸媒載體、特殊顏料等。

作為具有此類異向性形狀之二氧化鈦的製造方法，已知例如，於通常之金紅石型二氧化鈦，混合氯化鈉、和羥基磷化合物後，加熱煅燒，取得短軸徑為 $0.01\sim 0.5\ \mu\text{m}$ 、軸比為 $3\sim 50$ 範圍之針狀粒子的方法（參照專利文獻 1），以及將含有鈦源、鹼金屬源及羥基磷化合物的混合物，於針狀二氧化鈦核晶存在下加熱煅燒，取得短軸之重量平均徑為 $0.05\sim 0.8\ \mu\text{m}$ 之範圍，長軸之重量平均徑為 $3\sim 7\ \mu\text{m}$ 之範圍，70 重量%以上之粒子為具有 $2\ \mu\text{m}$ 以上長軸徑之針狀粒子的方法（參照專利文獻 2）等。

〔專利文獻 1〕特公昭 47-44974 號公報

〔專利文獻 2〕特開平 1-286924 號公報

(2)

【發明內容】

(發明所欲解決之課題)

專利文獻 1 記載之方法雖取得針狀粒子，但因含有許多長軸徑小的微細粒子，故具有於使用場面無法充分發揮針狀形狀效果之問題。又，專利文獻 2 記載之方法，可輕易取得長軸徑較大之粒子，長軸徑小之粒子少，易取得粒度分佈整齊的針狀粒子。但是，若欲製造長軸徑更大之粒子，將大量鈦化合物暫時加熱煨燒，則即使使用配合鈦化合物量份量之鹼金屬化合物和羥基磷化合物，亦無法令生成之鈦酸鹼金屬鹽於長軸方向上充分成長。並且，於針狀二氧化鈦粒子之另外相中生成長軸徑小的針狀粒子，且粒度分佈廣，長軸徑更加變大，並且，於取得粒度分佈佳之針狀粒子上有極限。

(解決課題之手段)

本發明者等人為了解決此問題，重複致力研究之結果，發現將針狀二氧化鈦核晶、鈦源、鹼金屬源、羥基磷化合物之添加與加熱煨燒分成二次以上進行，則可於針狀核晶以階段性均勻成長下，令針狀核晶往長軸方向的成長為優先進行，針狀二氧化鈦粒子的長軸徑變得更大，並且抑制未使用於成長析出之微細粒子的生成，故取得粒度分佈更整齊的柱狀粒子。

又，發現若使用此二氧化鈦進行還原反應和氮化反應，則取得具有柱狀形狀之低次氧化鈦或氧氮化鈦，更且，

(3)

若於此二氧化鈦之粒子表面設置導電性覆被，則取得具有柱狀形狀之導電性氧化鈦，且因彼等為長軸徑更大，故於其使用場面中可更加活用形狀異向性的效果，並且完成本發明。

即，本發明為具有如下之構成。

(1) 一種二氧化鈦，其特徵為具有柱狀之粒子形狀，且其粒子之重量平均長軸徑為 $7.0\sim 15.0\ \mu\text{m}$ 之範圍，具有 $10\ \mu\text{m}$ 以上長軸徑之粒子為 15 重量%以上，

(2) 一種氧化鈦，其為具有柱狀之粒子形狀，且其粒子之重量平均長軸徑為 $7.0\sim 15.0\ \mu\text{m}$ 之範圍，具有 $10\ \mu\text{m}$ 以上長軸徑之粒子為 15 重量%以上，其特徵為其組成為以 TiO_x (組成式中，Ti 為表示鈦原子、O 為表示氧原子、X 為取得 $1\leq x<2$ 範圍之實數) 或 TiN_yO_z (組成式中，Ti 為表示鈦原子、N 為表示氮原子、O 為表示氧原子，y 為表示氮原子相對於鈦原子之比，z 為表示氧原子相對於鈦原子之比，y、z 為分別取得大於 0 且未滿 2 之實數) 表示，

(3) 一種導電性氧化鈦，其為具有柱狀之粒子形狀，且其粒子之重量平均長軸徑為 $7.0\sim 15.0\ \mu\text{m}$ 之範圍，具有 $10\ \mu\text{m}$ 以上長軸徑之粒子為 15 重量%以上，其特徵為於粒子表面具有導電性覆被，

又，本發明之製造方法為具有如下之構成。

(4) 一種二氧化鈦之製造方法，特徵為於具有 2 以上之軸比，且其粒子之重量平均長軸徑為 $3.0\sim 7.0\ \mu\text{m}$ 範

(4)

圍之二氧化鈦核晶存在下，將鈦化合物、鹼金屬化合物及羥基磷化合物加熱煨燒，製造粒子之重量平均長軸徑為 $7.0\sim 15.0\ \mu\text{m}$ 之範圍，具有 $10\ \mu\text{m}$ 以上長軸徑之粒子為 15 重量%以上之具有柱狀粒子形狀的二氧化鈦，

(5) 一種二氧化鈦之製造方法，其特徵為經過於具有 2 以上軸比之二氧化鈦核晶的存在下，將鈦化合物、鹼金屬化合物及羥基磷化合物加熱煨燒令二氧化鈦核晶成長的第一步驟、和於已成長之二氧化鈦核晶存在下，再添加鈦化合物、鹼金屬化合物及羥基磷化合物並且加熱煨燒的第二步驟，製造具有柱狀粒子形狀的二氧化鈦，

(6) 一種二氧化鈦之製造方法，其特徵為於具有 2 以上軸比之二氧化鈦核晶存在下，將鈦化合物、鹼金屬化合物及羥基磷化合物加熱煨燒，令二氧化鈦核晶成長的步驟重複 2 次以上，令二氧化鈦核晶成長，

(7) 一種氧化鈦之製造方法，其特徵為將如前述 (1) 之二氧化鈦於還原性化合物或含氮化合物存在下予以加熱煨燒，製造具有柱狀之粒子形狀，且其組成為 TiO_x (組成式中，Ti 為表示鈦原子，O 為表示氧原子，X 為取得 $1 \leq x < 2$ 範圍之實數) 或 TiN_yO_z (組成式中，Ti 為表示鈦原子、N 為表示氮原子、O 為表示氧原子、y 為表示氮原子相對於鈦原子之比，z 為表示氧原子相對於鈦原子之比，y、z 為分別取得大於 0 且未滿 2 之實數) 表示之氧化鈦，

(8) 一種導電性氧化鈦之製造方法，其特徵為於如

(5)

前述 (1) 之二氧化鈦之粒子表面形成導電性覆被，製造具有柱狀粒子形狀之導電性氧化鈦。

(發明之效果)

本發明之二氧化鈦、氧化鈦、導電性氧化鈦及其製造方法為達成如下之效果。

(1) 本發明之二氧化鈦為含有許多長軸徑的大粒子，並且，具有粒度分佈佳的柱狀形狀者，使用於導電材之基材、增強材、觸媒、觸媒載體、特殊顏料等時之效果更被改善，且可使用於各種用途。又，若根據本發明之製造方法，則可較簡便製造長軸徑更大，並且，具有粒度分佈佳之柱狀形狀的二氧化鈦。

(2) 本發明之低次氧化鈦、氧氮化鈦為含有許多長軸徑大的粒子，並且，具有粒度分佈佳的柱狀形狀者，使用於導電性賦予劑、增強材、觸媒、觸媒載體、黑色系顏料等時之效果更被改善。又，若根據本發明之製造方法，則可較簡便製造長軸徑更大，並且，具有粒度分佈佳之柱狀形狀的低次氧化鈦、氧氮化鈦。

(3) 本發明之導電性氧化鈦為含有許多長軸徑大的粒子，並且，具有粒度分佈佳的柱狀形狀者，使用於導電性賦予劑時之效果更被改善。因此，可用於作為防靜電塗料、靜電塗敷用導電性底漆等之導電性塗料劑、和汽車構件用和電子構件用之防靜電薄片、自我溫度控制性面狀發熱體等之塑膠樹脂組成物中配合的導電材。又，若根據本

(6)

發明之製造方法，則可較簡便製造長軸徑更大，並且，具有粒度分佈佳之柱狀形狀的導電性氧化鈦。

【實施方式】

本發明之二氧化鈦、低次氧化鈦、氧氮化鈦、導電性氧化鈦之各個粒子為長軸徑大於短軸徑，且具有軸比（長軸徑/短軸徑）者，具有柱狀之粒子形狀。於此柱狀形狀除了柱狀以外，亦包含具有所謂棒狀、紡錘狀、針狀、纖維狀等之軸比。此類粒子形狀為以電子顯微鏡照片加以確認，其大小為計測至少 100 個粒子的長軸徑、短軸徑，並將此些粒子假設為角柱相當體，根據下述算出重量平均長軸徑、重量平均短軸徑。

$$\text{重量平均長軸徑} = \frac{\sum (L_n \cdot L_n \cdot D_n^2)}{\sum (L_n \cdot D_n^2)}$$

$$\text{重量平均短軸徑} = \frac{\sum (D_n \cdot L_n \cdot D_n^2)}{\sum (L_n \cdot D_n^2)}$$

上述式中，n 為表示計測之各個粒子的編號， L_n 為表示第 n 個粒子之長軸徑、 D_n 為表示第 n 個粒子之短軸徑。

關於本發明之二氧化鈦、低次氧化鈦、氧氮化鈦、導電性氧化鈦的形狀特徵、組成、製造方法等為記於下。

(1) 二氧化鈦與其製造方法

本發明之二氧化鈦為具有柱狀之粒子形狀，其粒子之重量平均長軸徑為 5.0~15.0 μm ，較佳為 7.0~15.0 μm ，更佳為 8.0~14.0 μm 、最佳為 9.0~13.0 μm 之範圍，具有 10

(7)

μm 以上之長軸徑粒子為全體之 15 重量%以上，較佳為 25 重量%以上，更佳為 35 重量%以上。另一方面，長軸徑之小粒子含量少為佳，且未滿 $5.0\ \mu\text{m}$ 之粒子為 40 重量%以下為佳，較佳為 30 重量%以下，更佳為 20 重量%以下。關於短軸徑之重量平均短軸徑為 $0.25\sim 1.0\ \mu\text{m}$ 之範圍為佳，較佳為 $0.3\sim 0.8\ \mu\text{m}$ 之範圍。

又，本發明中，粒子之軸比（重量平均長軸徑/重量平均短軸徑）較佳為 3 以上，更佳為 5~40，再佳為 10~40。

更且，本發明之二氧化鈦為具有如前述之長軸徑的粒度分佈，但由其他觀點，本發明之二氧化鈦更佳之特徵為具有柱狀之粒子形狀，具有 $10\ \mu\text{m}$ 以上之長軸徑的粒子，較佳為長軸徑為 $10\sim 30\ \mu\text{m}$ 之粒子，更佳為長軸徑為 $10\sim 20\ \mu\text{m}$ 之粒子含有全體之 15 重量%以上，較佳為 25 重量%以上，更佳為 35 重量%以上。經由此粒子之存在，則可具有於樹脂中配合時優良的增強性等。

其組成除了 TiO_2 以外，亦可含有鹼金屬元素和磷元素等。鹼金屬元素之含量為換算成氧化物為 0.2 重量%以下為佳，且以 0.1 重量%為更佳。磷元素之含量為換算成 P_2O_5 為 1 重量%以下為佳，且以 0.5 重量%以下為更佳。以 X 射線繞射法所測定之 TiO_2 品質為 90 重量%以上為佳，95 重量%以上為較佳，99 重量%以上為更佳。本發明之二氧化鈦之結晶形為金紅石型、銳鈦礦型之任一種均可，或者，亦可為非晶質，但使用於導電材之基材、增強材、

(8)

特殊顏料等之情形中，以安定性高之金紅石型結晶為佳。若長軸徑更大，粒度分佈被改善，則二氧化鈦之比表面積變小，作為由此觀點之指標的比表面積值為 $1.0\sim 3.5\text{m}^2/\text{g}$ 左右之範圍為佳，且以 $1.5\sim 3.0\text{m}^2/\text{g}$ 左右為更佳。

本發明之二氧化鈦為根據於具有 2 以上軸比之二氧化鈦核晶存在下，將鈦化合物、鹼金屬化合物及羥基磷化合物加熱煨燒之方法，並且以下述方法製造。

(1-1) 於具有 2 以上軸比，其粒子之重量平均長軸徑為 $3.0\sim 7.0\ \mu\text{m}$ ，較佳為 $4.0\sim 6.0\ \mu\text{m}$ 範圍之二氧化鈦核晶存在下，將鈦化合物、鹼金屬化合物及羥基磷化合物加熱煨燒，製造粒子之重量平均長軸徑為 $7.0\sim 15.0\ \mu\text{m}$ 之範圍，具有 $10\ \mu\text{m}$ 以上長軸徑之粒子為全體之 15 重量%以上之具有柱狀粒子形狀的二氧化鈦。此方法為於可取得前述適切大小之二氧化鈦核晶的情形中為合適，二氧化鈦核晶可使用石原產業股份有限公司製之 FTL 系列，具體而言可使用 FTL-300 等之針狀二氧化鈦作為核晶。

(1-2) 經過於具有 2 以上軸比之二氧化鈦核晶存在下，將鈦化合物、鹼金屬化合物及羥基磷化合物加熱煨燒令二氧化鈦核晶成長的第一步驟、和於已成長之二氧化鈦核晶存在下，再添加鈦化合物、鹼金屬化合物及羥基磷化合物並且加熱煨燒的第二步驟，製造具有柱狀粒子形狀的二氧化鈦。此方法為重複 2 次二氧化鈦核晶存在下的加熱煨燒並且成長至所欲大小的方法。

此方法之實施態樣為於前述第一步驟中，令成長後之

(9)

二氧化鈦核晶相對於二氧化鈦核晶之重量平均長軸徑之比為 3~7 般成長，於其次之第二步驟中，所製造之二氧化鈦相對於二氧化鈦核晶之重量平均長軸徑之比為 2~5 般成長為佳。又，前述第一步驟中所用之二氧化鈦核晶的重量平均長軸徑為 1.0~4.0 μm ，於其次之第二步驟中所用之二氧化鈦核晶的重量平均長軸徑為 3.0~7.0 μm 為佳。又，於前述第一步驟中所用之二氧化鈦核晶為將鈦化合物、鹼金屬化合物及羥基磷化合物予以加熱煨燒製造為佳。根據此類態樣，則可製造長軸徑更大，並且，粒度分佈更加整齊的二氧化鈦。

(1-3) 於具有 2 以上軸比之二氧化鈦核晶存在下，將鈦化合物、鹼金屬化合物及羥基磷化合物加熱煨燒，令二氧化鈦核晶成長的步驟重複 2 次以上，較佳為 2 次~5 次左右，令二氧化鈦核晶成長，製造二氧化鈦。此方法為將二氧化鈦核晶存在下之加熱煨燒重複 2 次以上且成長至所欲大小的方法。

此方法之實施態樣為於前述各成長步驟中，令成長後之二氧化鈦核晶相對於所用之二氧化鈦核晶的重量平均長軸徑之比為 1.2~7、較佳為 2~7 般成長為佳。根據此類態樣，則可製造長軸徑更大，並且，粒度分佈更加整齊的二氧化鈦。

本發明所用之二氧化鈦核晶為令新的二氧化鈦析出且成長用之種晶，以長軸徑大於短軸徑，具有軸比（重量平均長軸徑/重量平均短軸徑），具有 2 以上軸比者為較佳

(10)

使用，且更佳為軸比為 3 以上，更再佳為 5~40，最佳為 10~40。其粒子形狀為亦包含具有被稱為針狀、棒狀、紡錘狀、纖維狀、柱狀等之軸比者。

二氧化鈦核晶於進行 1 次之加熱煨燒之情形中（前述 1-1 之方法），以使用重量平均長軸徑為 $3.0\sim 7.0\ \mu\text{m}$ 之範圍者為佳，且以 $4.0\sim 6.0\ \mu\text{m}$ 之範圍者為更佳。於進行二次以上之加熱煨燒之情形（前述 1-2、1-3 之方法），最初使用之二氧化鈦核晶以長軸之重量平均徑為 $1.0\sim 4.0\ \mu\text{m}$ 之範圍者為較佳使用，且以 $2.0\sim 4.0\ \mu\text{m}$ 之範圍為更佳。二氧化鈦核晶可使用金紅石型、銳鈦礦型等具有各種結晶形之物質，可根據最終所得之二氧化鈦的所欲大小和使用目的而適當選擇，且亦可一部分含有非晶質的氧化鈦。例如，導電材之基材和增強材以使用安定性高的金紅石型為佳，故於二氧化鈦核晶若亦使用金紅石型，則因易取得金紅石型二氧化鈦故為佳。以 X 射線繞射法所測定之金紅石型結晶含量若至少為 99% 則為更佳，若至少為 99.5% 則為最佳。此類二氧化鈦核晶可例如使用特公昭 47-44974 號公報等所記載之公知方法取得。特公昭 47-44974 號公報記載之方法為將（a）金紅石型二氧化鈦或含有金紅石型核晶之二氧化鈦、（b）氯化鈉或含 50 莫耳%氯化鈉之鹼金屬的氯化物及/或硫酸鹽之混合物、（c）羥基磷化合物，以成分（b）與（a）重量比 1:0.05~1:2 之範圍，將成分（b）與（c）以磷基準算出之重量比 5:1~130:1 之範圍混合，並以 $725\sim 1000^\circ\text{C}$ 範圍之溫度以 0.5~10 小時之

(11)

範圍加熱煨燒後，將可溶性鹽類洗淨，除去後進行固液分離的方法。所得之二氧化鈦核晶亦可適當粉碎，且亦可予以分級。

本發明所用之鈦化合物可列舉含氫氧化鈦 ($\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、氫氧化鈦 ($\text{Ti}(\text{OH})_4$)、氧化鈦 (TiO_2)、硫酸鈦 ($\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$)、硫酸鈦氧 (TiOSO_4)、氯化鈦 (TiCl_4)、鈦醇鹽 ($\text{Ti}(\text{OR})_4$ ：R 為烷基) 等，可由其中選出至少一種，特別以含氫氧化鈦為反應性高，且操作容易故為佳。含氫氧化鈦例如若為 $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，則可適當控制硫酸鈦氧之加熱水解、氯化鈦於高溫下的中和水解等，若為 $\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，則可適當控制硫酸鈦、氯化鈦於低溫下的中和水解，又，此等混合物可適當控制氯化鈦的中和水解溫度。前述含氫氧化鈦、氫氧化鈦、氧化鈦等之鈦化合物的結晶和大小並無特別限定，且氧化鈦亦可與二氧化鈦核晶相同者。

鹼金屬化合物為具有促進生成之二氧化鈦粒子之柱狀化的作用。鹼金屬化合物可列舉鈉、鉀、鋰等之氯化物、碳酸鹽、氫氧化物等，且可由其中選出使用至少一種。其中，以氯化鈉為柱狀化之促進效果高且為佳。

羥基磷化合物為稍含有磷和氧的化合物，具有抑制鈦酸鹽生成，整理二氧化鈦粒子之形狀的效果，認為亦具有促進所製造之二氧化鈦之金紅石化的作用。羥基磷化合物可列舉例如，(1) 磷酸 (正磷酸 (H_3PO_4)、焦磷酸 ($\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$)、鄰磷酸 ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$)、偏磷酸 ($(\text{HPO}_3)_n$)、

(12)

三多磷酸 ($H_5P_3O_{10}$)、亞磷酸 (H_3PO_3)、次磷酸 (H_3PO_2)、二亞磷酸 ($H_4P_2O_5$)、過氧基磷酸 ($H_4P_2O_8$) 等) 或其鹽 (第一磷酸鹽 (MH_2PO_4)、第二磷酸鹽 (M_2HPO_4)、第三磷酸鹽 (M_3PO_4)、焦磷酸鹽 ($M_4P_2O_7$)、焦磷酸二氫鹽 ($M_2H_2P_2O_7$)、三多磷酸鹽 ($M_5P_3O_{10}$)、偏磷酸 ($(MPO_3)_n$)、正亞磷酸鹽 (M_2HPO_3)、酸性亞磷酸鹽 (MH_2PO_3)、次磷酸鹽 (MH_2PO_2) 等; M 為 Na、K 等之鹼金屬)、(2) 磷酸銨 (第一磷酸銨 ($(NH_4)H_2PO_4$)、第二磷酸銨 ($(NH_4)_2HPO_4$)、第三磷酸銨 ($(NH_4)_3PO_4$) 或其鹽 ($M(NH_4)HPO_4$; M 為 Na、K 等之鹼金屬))、(3) 磷酸化物 (P_2O_5 、 P_2O_3 、 PO_2 、 P_2O_4 等)、(4) 鹵化羥基磷化合物 ($POCl_3$ 、 $POBr_3$ 等)、(5) 有機羥基磷化合物 (磷酸酯 ($PO(OR)_3$)、酸性磷酸酯 ($HOPO(OR)_2$ 、 $(HO)_2PO(OR)$) 等; R 為烷基) 等, 且可由其中選出使用一種以上。其中, 若為第一磷酸鈉、第二磷酸鈉、焦磷酸鈉、三多磷酸鈉, 則因效果高、常溫為粉末並且操作容易, 故為佳。

於加熱煨燒 (第一步驟) 前預先將二氧化鈦核晶、鈦化合物、鹼金屬化合物及羥基磷化合物混合。此些混合可將粉體以乾式混合, 且亦可以作為漿料予以濕式混合。二氧化鈦核晶之使用量為以 TiO_2 基準, 混合物中之全 TiO_2 分的 1~99 重量%範圍為佳, 且殘餘部分為鈦化合物。二氧化鈦核晶之使用量若為此範圍, 則難於核晶之另外相生成小粒子, 且可輕易於粒度分佈整齊的狀態下令核晶成長。

(13)

較佳之範圍為 3~60 重量份，更佳為 5~40 重量份。鹼金屬化合物的使用量為相對於混合物中之全 TiO_2 分 1 重量份，以鹼金屬元素基準為 0.03~7 重量份之範圍為佳。鹼金屬化合物之使用量若為此範圍，則核晶易於長軸方向上成長。更佳之範圍為 0.1~4 重量份。羥基磷化合物之使用量為相對於混合物中之全 TiO_2 分 1 重量份，以磷基準為 0.005~1 重量份之範圍為佳。羥基磷化合物之使用量若為此範圍，則易令核晶以整齊的形狀成長。更佳之範圍為 0.01~0.6 重量份。接著，將混合物加熱煨燒（第一步驟）。加熱煨燒溫度為 700~1000°C 之範圍為佳，加熱煨燒溫度若為此範圍，則鈦化合物易轉換成二氧化鈦，且成長之核晶彼此間難燒結。更佳之加熱煨燒溫度為 800~900°C 之範圍。加熱煨燒可使用流動爐、靜置爐、旋轉窯、隧道窯等公知的加熱煨燒爐。二氧化鈦核晶若令短軸之重量平均徑成長至 0.05~0.8 μm 之範圍，長軸之重量平均徑成長至 3~7 μm 之範圍，則易取得所欲之二氧化鈦故為佳。已成長的二氧化鈦核晶視需要於水中投入懸浮後，煮沸或於沸點以下之溫度加溫令可溶性鹽類溶解亦可，且亦可其後予以過濾、洗淨除去可溶性鹽類，並且因應燒結之程度進行分級和乾式粉碎亦可。

其次，於加熱煨燒（第二步驟）前，於已成長的二氧化鈦核晶，再添加鈦化合物、鹼金屬化合物及羥基磷化合物並混合。鈦化合物、鹼金屬化合物、羥基磷化合物之添加、混合為以乾式進行，且亦可以濕式進行。已成長之氧

(14)

化鈦核晶的使用量，以 TiO_2 基準於混合物中之全 TiO_2 分之 1~99 重量份之範圍為佳，且殘餘部分為鈦化合物。已成長之氧化鈦核晶的使用量若為此範圍，則長軸徑之小粒子少且易取得粒度分佈整齊之所欲的粒子。更佳之範圍為 3~60 重量份，更佳範圍為 5~40 重量份。鹼金屬化合物的使用量為相對於 TiO_2 基準之鈦化合物 1 重量份，以鹼金屬元素基準為 0.03~7 重量份之範圍為佳。鹼金屬化合物之使用量若為此範圍，則易取得長軸徑大的粒子。0.1~4 重量份為更佳的使用量範圍。羥基磷化合物之較佳使用量為相對於 TiO_2 基準之鈦化合物 1 重量份，以磷基準為 0.005~1 重量份之範圍。羥基磷化合物之使用量若為此範圍，則易取得整齊形狀的粒子，且以 0.01~0.6 重量份之範圍為更佳。鈦化合物、鹼金屬化合物、羥基磷化合物之添加、混合後，較佳以 700~1000℃ 範圍之溫度加熱煨燒（第二步驟）。加熱煨燒溫度若為此範圍，則鈦化合物易轉換成二氧化鈦，又，所得之粒子彼此間難燒結，有利於取得粒子形狀和粒度分佈更加整齊的粒子。更佳之加熱煨燒溫度為 800~900℃ 之範圍。加熱煨燒可使用同第一步驟之流動爐、靜電爐、旋轉窯、隧道窯等公知的加熱煨燒爐。取得二氧化鈦後視需要，投入水中懸浮後，煮沸或於沸點以下之溫度加溫令可溶性鹽類溶解亦可，且亦可其後予以過濾、洗淨除去可溶性鹽類，並且因應燒結之程度進行分級和乾式粉碎亦可。

此方法之實施態樣為分別調整二氧化鈦核晶、鈦化合

(15)

物、鹼金屬化合物及羥基磷化合物的混合量，於前述第一步驟中，令成長後之二氧化鈦核晶相對於二氧化鈦核晶的重量平均長軸比為 3~7 般成長，並於其次之第二步驟中，所製造之二氧化鈦相對於二氧化鈦核晶之重量平均長軸徑比為 2~5 般成長為佳，又，前述第一步驟中所用之二氧化鈦核晶的重量平均長軸徑為 1.0~4.0 μm ，於其次之第二步驟中所用之二氧化鈦核晶的重量平均長軸徑為 3.0~7.0 μm 為佳。若以前述比率之範圍成長，並且使用前述大小之粒子成長，則可令粒度分佈更佳。又，前述第一步驟中所用之二氧化鈦核晶為將鈦化合物、鹼金屬化合物及羥基磷化合物予以加熱煨燒製造為佳。

為了令前述第一步驟、第二步驟經由二次加熱煨燒所得的二氧化鈦成長更大，乃使用所得之二氧化鈦作為核晶，重複加熱煨燒。即，於具有 2 以上軸比之二氧化鈦核晶存在下，將鈦化合物、鹼金屬化合物及羥基磷化合物予以加熱煨燒，成長出二氧化鈦核晶的步驟重複 2 次以上，較佳為 2 次~5 次左右，則可令二氧化鈦核晶成長，製造二氧化鈦。於此方法中，調整二氧化鈦核晶、鈦化合物、鹼金屬化合物及羥基磷化合物的各混合量，且於各成長步驟中，令成長後之二氧化鈦核晶相對於所用之二氧化鈦核晶的重量平均長軸比為 1.2~7 般成長為佳，並且以 2~7 般成長為更佳。若以此類範圍成長則粒度分佈更佳。二氧化鈦核晶、鈦化合物、鹼金屬化合物及羥基磷化合物可使用第一步驟、第二步驟中記載之物質，且加熱煨燒之溫度等操作

(16)

條件亦可以第一步驟、第二步驟記載之條件進行。

如此處理製造二氧化鈦後，視需要根據公知之方法，進行乾式粉碎、或者予以漿料後，進行濕式粉碎、脫水、乾燥，並且乾式粉碎亦可。於濕式粉碎可使用縱型砂磨、橫型砂磨等，乾燥為使用帶式加熱器、批式加熱器等，乾式粉碎可使用錘磨、栓磨等之衝擊粉碎機、輥磨、粉碎機等之磨碎粉碎機、噴射磨等之氣流粉碎機、和噴霧乾燥機等機器。

本發明之二氧化鈦可使用於導電材之基材、增強材、觸媒、觸媒載體、特殊顏料等，使用於導電材之基材、增強材、特殊顏料等之情形中，在賦予對於配合樹脂之分散性和二氧化鈦本身之耐候性的目的下，亦可於粒子表面覆被無機化合物和有機化合物、或者組合覆被無機化合物和有機化合物。併用無機化合物和有機化合物時，若於最外部覆被有機化合物，則分散性的改良效果特別大且佳。無機化合物可列舉例如，矽、鋯、鋁、鈦之氧化物、水合氧化物，其可單獨使用，且亦可層合、混合併用二種以上。有機化合物可列舉例如，(I) 有機矽化合物、(II) 有機金屬化合物、(III) 多元醇類、(IV) 烷醇胺類或其衍生物、(V) 高級脂肪酸類或其金屬鹽、(VI) 高級烴類或其衍生物等。有機化合物可單獨、或層合或混合併用二種以上。

若更加具體列舉可使用的有機化合物，則

(I) 有機矽化合物可列舉 (1) 有機基聚矽氧烷類 (

(17)

(a) 直接型聚矽氧烷 (二甲基聚矽氧烷、甲基氫聚矽氧烷、甲基甲氧基聚矽氧烷、甲基苯基聚矽氧烷等)、(b) 改質性聚矽氧烷 (二甲基聚矽氧烷二醇、二甲基聚矽氧烷二氫、側鏈或兩終端胺基改質聚矽氧烷、側鏈或兩終端或單一終端環氧改質聚矽氧烷、兩終端或單一終端甲基丙烯基改質聚矽氧烷、側鏈或兩終端羧基改質聚矽氧烷、側鏈或兩終端或單一終端甲醇改質聚矽氧烷、兩終端酚改質聚矽氧烷、側鏈或兩終端氫硫基改質聚矽氧烷、兩終端或側鏈聚醚改質聚矽氧烷、側鏈烷基改質聚矽氧烷、側鏈甲基苯乙烯基改質聚矽氧烷、側鏈羧酸酯改質聚矽氧烷、側鏈氟烷基改質聚矽氧烷、側鏈烷基·甲醇改質聚矽氧烷、側鏈胺基·兩終端甲醇改質聚矽氧烷等) 等、或、其共聚物、(2) 有機基矽烷類 ((a) 胺基矽烷 (胺丙基三乙氧基矽烷、N- β (胺乙基) γ -胺丙基三乙氧基矽烷、N-苯基- γ -胺丙基三甲氧基矽烷等)、(b) 環氧矽烷 (γ -縮水甘油氧丙基三甲氧基矽烷、 β -(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷等)、(c) 甲基丙烯基矽烷 (甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷等)、(d) 乙烯基矽烷 (乙烯基三乙氧基矽烷等)、(e) 氫硫基矽烷 (3-氫硫丙基三甲氧基矽烷等)、(f) 氟烷基矽烷 (3-氟丙基三乙氧基矽烷等)、(g) 烷基矽烷 (正丁基三乙氧基矽烷、異丁基三甲氧基矽烷、正己基三甲氧基矽烷、正己基三乙氧基矽烷、環己基甲基二乙氧基矽烷、正辛基三甲氧基矽烷、正辛基三乙氧基矽烷、正癸基三甲氧基矽烷、正十六烷基三乙

(18)

氧基矽烷、正十八烷基三甲氧基矽烷、正十八烷基甲基二甲氧基矽烷等)、(h) 苯基矽烷(苯基三乙氧基矽烷等)、(i) 氟烷基矽烷(三氟丙基三甲氧基矽烷、三癸氟基辛基三甲氧基矽烷等)等、或、其水解產物、(3) 有機基矽氮烷類(六甲基矽氮烷、六甲基環三矽氮烷等)等。

(II) 有機金屬化合物可列舉(1) 有機鈦化合物((a) 胺烷氧基鈦(三(N-胺乙基-胺乙基)鈦酸異丙酯等)、(b) 磷酸酯鈦(三(二辛基焦磷酸酯)鈦酸異丙酯、雙(二辛基焦磷酸酯)羥基醋酸酯鈦酸酯、雙(二辛基焦磷酸酯)伸乙基鈦酸酯等)、(c) 羧酸酯鈦(三異硬脂醯鈦酸異丙酯等)、(d) 磺酸酯鈦(正十二烷基苯磺醯鈦酸異丙酯等)、(e) 鈦嵌合物(二異丙氧基雙乙醯乙酸鈦、二異丙氧基雙乙基乙醯乙酸鈦、辛二醇鈦酸酯等)等、(f) 亞磷酸酯鈦錯合物(四辛基雙(二(十三烷基)磷酸酯)鈦酸酯、四(2,2-二烯丙氧甲基-1-丁基)雙(二(十三烷基)磷酸酯鈦酸酯、四異丙基雙(二辛基磷酸酯)鈦酸酯等)、(2) 有機鋯化合物((a) 羧酸酯鋯(三丁氧基硬脂酸鋯等)、(b) 鋯嵌合物(三丁氧基乙醯乙酸鋯等)等)、(3) 有機鋁化合物(鋁嵌合物(乙醯乙酸酯二異丙酸鋁、乙基乙醯乙酸酯二異丙酸鋁、雙乙基乙醯乙酸酯單乙醯乙酸鋁、十八烯乙醯乙酸鋁二異丙酸酯等)等)。

(III) 多元醇類可列舉三羥甲基丙烷、三羥甲基乙烷

(19)

、季戊四醇等。

(IV) 烷醇胺類可列舉單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、單丙醇胺、二丙醇胺、三丙醇胺等，其衍生物可列舉其醋酸鹽、草酸鹽、酒石酸鹽、甲酸鹽、苯甲酸鹽等之有機酸鹽等。

(V) 高級脂肪酸類可列舉硬脂酸、月桂酸、油酸等，其金屬鹽可列舉其鋁鹽、鋅鹽、鎂鹽、鈣鹽、鋇鹽等。

(VI) 高級烴類可列舉石蠟、聚乙烯蠟等，其衍生物可列舉全氟化物等。

於二氧化鈦之粒子表面覆被無機化合物和有機化合物上，可在二氧化鈦乾式粉碎時，於溶劑中懸浮時或濕式粉碎時使用公知方法進行。

本發明之二氧化鈦若以增強材或白色顏料等型式，配合至塗料、油墨和薄膜等之塑膠成形物等之樹脂，則可作成利用其優良之增強性能或遮蔽性能的樹脂組成物。於此樹脂組成物中，配合任意份量，較佳為 20 重量%以上之二氧化鈦，此外配合各個領域所使用的形成組成物材料，並且再配合各種添加劑亦可。若於作成塗料和油墨之情形中，則配合形成塗膜材料或形成油墨膜材料、溶劑、分散劑、顏料、充填劑、增黏劑、控流劑、勻塗劑、硬化劑、交聯劑、硬化用觸媒等。形成塗膜材料可使用例如，丙烯酸系樹脂、醇酸系樹脂、胺基甲酸酯系樹脂、聚酯系樹脂、胺基系樹脂等之有機系成分、和有機基矽酸酯、有機基鈦酸酯等之無機系成分，形成油墨膜材料可使用胺基甲酸酯

(20)

系樹脂、丙烯酸系樹脂、聚醯胺系樹脂、鹽醋酸系樹脂、氯化丙烯系樹脂等。於此些形成塗膜材料、形成油墨膜材料中，可使用熱硬化性樹脂、常溫硬化性樹脂、紫外線硬化性樹脂等各種物質，無特別限制，若使用單體和低聚物的紫外線硬化性樹脂，配合光聚合引發劑和光增感劑，且於塗佈後照射紫外光令其硬化，則因為不會對基材造成熱負擔，且可取得硬度和密黏性優良的塗膜，故為佳。

又，若為塑膠成形物，則將塑膠、顏料、染料、分散劑、滑劑、抗氧化材、紫外線吸收劑、光安定劑、抗靜電劑、難燃劑、殺菌劑等與本發明之二氧化鈦共同混練，並且成形為薄膜狀等之任意形狀。塑膠可使用聚烯烴系樹脂、聚苯乙烯系樹脂、聚酯系樹脂、丙烯酸系樹脂、聚碳酸酯系樹脂、氟系樹脂、聚醯胺系樹脂、纖維素系樹脂、聚乳酸系樹脂等之熱可塑性樹脂、酚系樹脂、胺基甲酸酯系樹脂等之熱硬化性樹脂。

(2) 低次氧化鈦及氧氮化鈦與其製造方法

本發明之低次氧化鈦、氧氮化鈦為具有柱狀之粒子形狀，其粒子之重量平均長軸徑為 $5.0\sim 15.0\ \mu\text{m}$ ，較佳為 $7.0\sim 15.0\ \mu\text{m}$ 、更佳為 $8.0\sim 14.0\ \mu\text{m}$ ，最佳為 $9.0\sim 13.0\ \mu\text{m}$ 之範圍，具有 $10\ \mu\text{m}$ 以上長軸徑之粒子為全體的 15 重量%以上，較佳為 25 重量%以上，更佳為 35 重量%以上。另一方面，長軸徑小之粒子含量少為佳，未滿 $5.0\ \mu\text{m}$ 之粒子為 40 重量%以下為佳，較佳為 30 重量%以下，更佳為 20 重量%以下。關於短軸徑之重量平均短軸徑為 $0.25\sim 1.0$

(21)

μm 之範圍為佳，且較佳為 $0.3\sim 0.8\ \mu\text{m}$ 之範圍。

又，本發明中，粒子之軸比（重量平均長軸徑/重量平均短軸徑）較佳為 3 以上，更佳為 5~40，再佳為 10~40。

更且，本發明之低次氧化鈦、氧氮化鈦為具有如前述之長軸徑的粒度分佈，由另外之觀點而言，本發明之低次氧化鈦、氧氮化鈦較佳之特徵為具有柱狀之粒子形狀，且具有 $10\ \mu\text{m}$ 以上之長軸徑粒子，較佳為長軸徑為 $10\sim 30\ \mu\text{m}$ 之粒子，更佳為長軸徑為 $10\sim 20\ \mu\text{m}$ 之粒子為含有全體的 15 重量%以上，較佳為 25 重量%以上，更佳為 35 重量%以上。經由此粒子的存在，則可在配合樹脂時具有優良的導電性等。

低次氧化鈦、氧氮化鈦為將前述之二氧化鈦與還原性化合物或含氮化合物加熱煨燒而取得，其組成，於低次氧化鈦中為以 TiO_x （組成式中，Ti 為表示鈦原子、O 為表示氧原子、且 X 為取得 $1 \leq x < 2$ 範圍之實數）表示，且於氧氮化鈦中為以 TiN_yO_z （組成式中，Ti 為表示鈦原子、N 為表示氮原子、O 為表示氧原子，y 為表示氮原子相對於鈦原子之比，z 為表示氧原子相對於鈦原子之比，y、z 為分別取得大於 0 且未滿 2 之實數），且鹼金屬元素和磷元素等亦可以雜質型式含有。鹼金屬元素之含量，換算成氧化物為 0.2 重量%以下為佳，且以 0.1 重量%為更佳。磷元素之含量，換算成 P_2O_5 為 1 重量%以下為佳，且以 0.5 重量%以下為更佳。

(22)

本發明之低次氧化鈦、氧氮化鈦為令前述具有柱狀粒子形狀之二氧化鈦，於還原性化合物或含氮化合物存在下加熱煨燒則可製造。具體而言，還原性化合物可使用例如氫、金屬鈦、硼氫化鈉、硼氫化鉀等，含氮化合物可使用例如氨、和甲胺、二甲胺等之烷基胺、胼及硫酸胼、鹽酸胼等之胼系化合物等，其可使用一種或混合使用二種以上。其中以氨及烷基胺可以氣體狀型式與二氧化鈦接觸，令反應易均勻故為佳。更且，若於此些含氮化合物中添加微量氮、氫、碳化氫，則可促進氮化，且為佳。特別，碳化氫為與二氧化鈦中的氧反應，變成二氧化碳，且可抑制阻礙氫化反應的水生成，故為佳。於此類還原性化合物、含氮化合物之存在下，將裝填前述二氧化鈦之裝置的溫度升溫至 500~1200℃ 左右範圍的溫度並且加熱煨燒。加熱煨燒溫度為 600~1000℃ 左右之範圍為佳，且以 650~800℃ 左右為更佳。加熱煨燒溫度若低於 500℃，則難進行還原且難取得低次氧化物或氧氮化鈦且為不佳。又，若高於 1200℃ 則顯著進行燒結，且經由還原時之結晶形變化而令形狀崩潰，故為不佳。加熱煨燒時間為根據二氧化鈦和還原性化合物、含氮化合物之份量而異，故加以適當設定，但於操作上以 1~20 小時左右為適當，以 3~10 小時左右為佳。又，進行加熱煨燒後冷卻，其後再重複進行加熱煨燒亦可。加熱煨燒裝置可使用流動層裝置、旋轉窯、隧道窯等公知裝置，特別，以旋轉窯為佳。於此方法中，若於二氧化鈦之粒子表面覆被氧化矽後，進行加熱煨燒，則即使於前述

(23)

範圍之高溫下亦難令粒子燒結，更且於反應過程中難生成金紅石型二氧化鈦，故易進行氮化，又，難經由結晶形之變化而引起形狀變化，更易取得長軸徑大，粒度分佈佳的低次氧化鈦、氧氮化鈦，故為佳。氧化矽為以多孔質氧化矽型式覆被，或者以緻密氧化矽型式覆被亦可，但若以緻密氧化矽型式覆被，則易取得抑制燒結效果故為佳。氧化矽的覆被量為適當設定，相對於二氧化鈦則以 0.01~30 重量%左右為適當。

又，製造低次氧化鈦、氧氮化鈦後，視需要根據前述之公知方法，進行乾式粉碎亦可，或者予以漿料化後，進行濕式粉碎、脫水、乾燥，並且予以乾式粉碎亦可。又，於低次氧化鈦、氧氮化鈦的粒子表面覆被無機化合物和有機化合物，或者組合無機化合物和有機化合物，並且同二氧化鈦覆被亦可。於低次氧化鈦、氧氮化鈦的粒子表面覆被無機化合物和有機化合物上，可在乾式粉碎時，懸浮於溶劑時或濕式粉碎時使用公知方法進行。

本發明之低次氧化鈦、氧氮化鈦若以黑色顏料或導電性賦予劑型式，配合至塗料、油墨和薄膜等之塑膠成形物等樹脂，則可作成利用其優良之遮蔽性能（遮光性能）、黑色性能或導電性能的樹脂組成物。於此樹脂組成物中，配合任意份量、較佳為 20 重量%以上之低次氧化鈦、氧氮化鈦，此外配合各個領域所使用的形成組成物材料，並且再配合各種添加劑亦可。若作成塗料和油墨之情形中，則配合形成塗膜材料或形成油墨膜材料、溶劑、分散劑、顏

(24)

料、充填劑、增黏劑、控流劑、勻塗劑、硬化劑、交聯劑、硬化用觸媒等。形成塗膜材料可使用例如，丙烯酸系樹脂、醇酸系樹脂、胺基甲酸酯系樹脂、聚酯系樹脂、胺基系樹脂等之有機系成分、和有機基矽酸酯、有機基鈦酸酯等之無機系成分，形成油墨膜材料可使用胺基甲酸酯系樹脂、丙烯酸系樹脂、聚醯胺系樹脂、鹽醋酸系樹脂、氯化丙烯酸系樹脂等。於此些形成塗膜材料、形成油墨膜材料中，可使用熱硬化性樹脂、常溫硬化性樹脂、紫外線硬化性樹脂等各種物質，無特別限制，若使用單體和低聚物的紫外線硬化性樹脂，配合光聚合引發劑和光增感劑，且於塗佈後照射紫外光令其硬化，則因為不會對基材造成熱負擔，且可取得硬度和密黏性優良的塗膜，故為佳。

又，若為塑膠成形物，則將塑膠、顏料、染料、分散劑、滑劑、抗氧化材、紫外線吸收劑、光安定劑、抗靜電劑、難燃劑、殺菌劑等與本發明之低次氧化鈦、氧氮化鈦共同混練，並且成形為薄膜狀等之任意形狀。塑膠可使用聚烯烴系樹脂、聚苯乙烯系樹脂、聚酯系樹脂、丙烯酸系樹脂、聚碳酸酯系樹脂、氟系樹脂、聚醯胺系樹脂、纖維素系樹脂、聚乳酸系樹脂等之熱可塑性樹脂、酚系樹脂、胺基甲酸酯系樹脂等之熱硬化性樹脂。

(3) 導電性氧化鈦及其製造方法

本發明之導電性氧化鈦為具有柱狀之粒子形狀，其粒子之重量平均長軸徑為 $5.0\sim 15.0\ \mu\text{m}$ ，較佳為 $7.0\sim 15.0\ \mu\text{m}$ ，更佳為 $8.0\sim 14.0\ \mu\text{m}$ ，再佳為 $9.0\sim 13.0\ \mu\text{m}$ 之範圍，具

(25)

有 $10\ \mu\text{m}$ 以上長軸徑之粒子為全體的 15 重量%以上，較佳為 25 重量%以上，更佳為 35 重量%以上。另一方面，長軸徑小之粒子含量少為佳，未滿 $5.0\ \mu\text{m}$ 之粒子為 40 重量%以下為佳，較佳為 30 重量%以下，更佳為 20 重量%以下。關於短軸徑之重量平均短軸徑為 $0.25\sim 1.0\ \mu\text{m}$ 之範圍為佳，且較佳為 $0.3\sim 0.8\ \mu\text{m}$ 之範圍。

又，本發明中，粒子之軸比（重量平均長軸徑 / 重量平均短軸徑）較佳為 3 以上，更佳為 5~40，再佳為 10~40。導電性氧化鈦為將前述之二氧化鈦使用作為導電材的基材，於其粒子表面具有導電性覆被，且經由此覆被而具有導電性。

更且，本發明之導電性氧化鈦為具有如前述之長軸徑的粒度分佈，由另外之觀點而言，本發明之導電性氧化鈦較佳之特徵為具有柱狀之粒子形狀，且具有 $10\ \mu\text{m}$ 以上之長軸徑粒子，較佳為長軸徑為 $10\sim 30\ \mu\text{m}$ 之粒子，更佳為長軸徑為 $10\sim 20\ \mu\text{m}$ 之粒子為含有全體的 15 重量%以上，較佳為 25 重量%以上，更佳為 35 重量%以上。經由此粒子的存在，則可在配合樹脂時具有優良的導電性。

導電性覆被可使用各種公知材料，例如，若含有銻、磷、鎢、氟、銱、鉍所選出之至少一種元素予以固溶之氧化錫或未令前述元素固溶的氧化錫、和金屬質材料、導電性聚合物、導電性碳，則具有優良之效果故為佳，且以銻、磷、鎢、氟、銱、鉍所選出之至少一種元素予以固溶的氧化錫為呈現白色，故為佳，且以易取得優良導電性之銻

(26)

固溶氧化錫為佳，並且以安全性高且導電性亦較優良的磷固溶氧化錫為更佳。

本發明之導電性氧化鈦為於具有前述柱狀粒子形狀之二氧化鈦的粒子表面，形成導電性覆被則可製造。形成導電性覆被上，如先前，可使用先前公知的技術，具體而言，可使用於懸浮二氧化鈦之懸浮液中，加入含有錫化合物的溶液、或者加入含有錫化合物的溶液和含有銻、磷、鎢、氟、銱、鉍所選出之至少一種元素之化合物的溶液，令其沈澱，其次，將所得之產物予以加熱煅燒，形成含有銻、磷、鎢、氟、銱、鉍所選出之至少一種元素予以固溶的氧化錫或未令前述元素固溶之氧化錫的導電性覆被的方法，和於懸浮二氧化鈦之懸浮液中，添加銅、銀、金、鎳、鉑、鈷等之金屬化合物和還原性化合物令金屬化合物還原，形成含有金屬質材料之導電性覆被的方法和在二氧化鈦存在下，合成聚乙炔、聚吡咯、聚噻吩、聚苯胺等之導電性聚合物或導電性碳，形成含有導電性聚合物或導電性碳之導電性覆被的方法等。

於形成導電性覆被前，若將前述具有柱狀粒子形狀之二氧化鈦以酸和鹼予以濾取，除去雜質，特別為二氧化鈦調製中所使用的鹼金屬化合物、羥基磷化合物後供使用，則可提高導電性，故為佳。鹼金屬化合物之含量換算成氧化物為 0.2 重量%以下為佳，且以 0.1 重量%為更佳。羥基磷化合物之含量換算成 P_2O_5 為 1 重量%以下為佳，且更佳為 0.5 重量%以下。過濾中所用之酸以鹽酸、硫酸、硝酸

(27)

、氟酸等之無機酸為佳，鹼以氫氧化鈉、氫氧化鉀等為佳。特別，使用後述之磷固溶氧化錫作為導電性覆被時，二氧化鈦所含之雜質型式之原子價 4 以下的金屬元素含量，若以下述 (1) 式所求出值 (A) 為 0.02 以下，則易取得更優良的導電性，故為佳。

$$(1) \text{ 式： } (A) = (M'_1) \times (4 - n'_1) + (M'_2) \times (4 - n'_2) \\ + (M'_3) \times (4 - n'_3) + (M'_4) \times (4 - n'_4) + \\ \cdots + (M'_Y) \times (4 - n'_Y)$$

[此處， M'_1 、 M'_2 、 M'_3 、 M'_4 、 \cdots 、 M'_Y 為相對於二氧化鈦之 Ti 之原子價 4 以下之金屬元素的各個原子比， n'_1 、 n'_2 、 n'_3 、 n'_4 、 \cdots 、 n'_Y 為表示具有 M'_1 、 M'_2 、 M'_3 、 M'_4 、 \cdots 、 M'_Y 原子比之金屬元素的各個價數， M'_Y 、 n'_Y 的 Y 為表示二氧化鈦所含之前述金屬元素數，且取得 1 以上之自然數。]

形成導電性覆被時，首先，調製二氧化鈦於水等之溶劑中懸浮的懸浮液。於漿料化時，因應二氧化鈦的凝集程度，使用縱型砂磨、橫型砂磨、球磨等之濕式粉碎機，令其適當分散亦可。懸浮液之濃度並無特別限制，可根據製造設備，製造能力等而適當設定，於工業上以 25~600g/l 之範圍為佳，且以 50~400g/l 之範圍為更佳。懸浮液的 pH 若調整至酸性區域或鹼性區域，則可令二氧化鈦粒子安定分散，故為佳，若為鹼性區域則因設備的腐蝕少，故為更佳，pH 為 10~11 之範圍則為再佳。又，視需要亦可使用分散劑，可列舉磷酸鈉、焦磷酸鈉、正磷酸鈉、偏磷酸鈉

(28)

、三多磷酸鈉等之磷酸化合物、單乙醇胺等之含氮化合物、矽酸鈉等之水溶性矽化合物等。分散劑之使用量可適當設定，若為磷酸化合物，則相對於二氧化鈦換算成磷為0.01~3重量%之範圍為佳。

其次，於二氧化鈦之粒子表面形成導電性覆被上，可使用公知之方法。具體而言，銻固溶氧化錫的覆被為例如可使用特開昭 63-233016 號公報 (US 4,880,703) 中記載的方法。特開昭 63-233016 號公報中記載的方法為於二氧化鈦之懸浮液中，添加氯化錫溶液和氯化銻溶液，將氯化錫、氯化銻水解，於二氧化鈦之粒子表面形成氧化錫水合物及氧化銻水合物之覆被層後，予以固液分離，並且加熱煅燒之方法。此方法中，氯化錫、氯化銻的水解為一邊添加鹼一邊令懸浮液的 pH 保持於 2~6 之範圍則可進行，但亦可於懸浮液之 pH 為 8~12 之範圍予以中和。覆被層中所含之氧化錫水合物的份量為二氧化鈦粒子之表面積每 1m^2 ，換算成 SnO_2 以 0.005~0.25 克之範圍為佳，且以 0.025~0.15 克之範圍為更佳。又，氧化銻水合物之份量為相對於氧化錫水合物，以 Sb/Sn 原子比為 0.008~0.40 之範圍為佳，且更佳之範圍為 0.04~0.32。於加熱煅燒上，可使用流動爐、靜置爐、旋轉窯、隧道窯等公知的加熱煅燒爐，且以 400~800°C 範圍之溫度予以加熱煅燒為佳，且以 500~700°C 為更佳。又，煅燒時的環境氣體為於氧化性氛圍下、還原氛圍下、惰性氛圍下之任一者均可，且於大氣中亦可。氧化錫的覆被量為如上述，必須因應二氧化鈦之

(29)

比表面積而變化，氧化錫的覆被量若以重量%表示，則相對於二氧化鈦以 SnO_2 型式為 1~50 重量%左右為佳，且更佳為 5~30 重量%左右。銻之含量為相對於氧化錫 (SnO_2) 以 Sb_2O_3 型式為 1~30 重量%左右為佳，且更佳為 5~25 重量%左右。

磷固溶氧化錫的覆被為例如使用 WO2005/008685 號說明書中記載的方法。WO2005/008685 號說明書中記載之方法為於二氧化鈦之懸浮液中，添加氯化錫等之錫化合物溶液和磷酸等之磷化合物溶液，令錫化合物、磷化合物共沈，於粒子表面形成氧化錫水合物及磷之覆被層後，予以固液分離，並且加熱煨燒的方法。於此方法中，錫化合物、磷化合物的共沈為使用鹼，較佳於 pH 為 2~6 之範圍，或 pH 為 8~12 之範圍中和進行。覆被層中所含之氧化錫水合物的份量為柱狀氧化鈦粒子之表面積每 1m^2 ，換算成 SnO_2 以 0.015~0.3 克之範圍為佳，且以 0.03~0.3 克之範圍為更佳，以 0.05~0.2 克之範圍為再佳。又，磷的份量為相對於氧化錫水合物，以 P/Sn 原子比為 0.10~0.50 之範圍為佳，且以 0.13~0.40 之範圍為更佳。於加熱煨燒上，可使用流動爐、靜置爐、旋轉窯、隧道窯等公知的加熱煨燒爐，且以 600~950℃ 範圍之溫度予以加熱煨燒為佳，且以 800~900℃ 為更佳。又，煨燒時的環境氣體為於氧化性氛圍下、還原氛圍下，惰性氛圍下之任一者均可，但有時必須注意煨燒後之冷卻時的氛圍氣。即，急冷之情況，可為氧化性氣圍下、還原氣圍下、惰性氣圍下之任一者均可並

(30)

不必要特別控制氧濃度，但於徐冷之情況，於低氧濃度、還原氛圍下、惰性氛圍下進行為佳。氧化錫的覆被量為相對於二氧化鈦以 SnO_2 型式為 1~50 重量%左右為佳，且更佳為 5~30 重量%左右。磷含量相對於氧化錫以 P/Sn 原子比為 0.10~0.50 左右為佳，且較佳為 0.13~0.40 左右。

另外，pH 調整、中和等所用之酸、鹼不使用公知的化合物。此類化合物可列舉硫酸、鹽酸、氟酸等之無機酸、醋酸、甲酸等之有機酸、氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鈣等之鹼金屬或鹼土金屬之氫氧化物、碳酸鈉、碳酸鉀等之鹼金屬或鹼土金屬之碳酸鹽、氨、碳酸銨、硝酸銨等之銨化合物等。

關於將鎢、氟、銻、鉍所選出之至少一種元素予以固溶之氧化錫或未令前述元素固溶之氧化錫，亦可與固溶銻和磷之氧化錫同樣之方法形成導電性覆被。又，鎳、銅、銀、金、鉑、鈷等之金屬質材料的導電性覆被，可經由無電解鍍敷和電解鍍敷之公知方法形成，且於懸浮二氧化鈦之懸浮液中，視需要，可在緩衝劑、pH 調整劑、促進劑、安定劑、檸檬酸鈉、醋酸鈉、乙二醇等之錯化劑存在下，添加鎳、銅、銀、金、鉑、鈷等之金屬化合物、和胼、硼氫化鈉、甲醛、酒石酸、葡萄糖、次磷酸鈉、N-N-二乙基甘胺酸鈉等之還原性化合物，並將金屬化合物予以還原等之方法則可進行。又，聚乙炔、聚吡咯、聚噻吩、聚苯胺等之導電性聚合物或導電性碳的導電性覆被，為於二氧化鈦存在下，將導電性聚合物或導電性碳以公知方法予以

(31)

合 成 形 成 。

如此處理形成導電性氧化鈦後，例如，於改善分散性之目的下，於導電性覆被的表面將無機化合物和有機化合物、或者組合無機化合物與有機化合物，於不阻礙導電性之範圍下進一步覆被亦可。於併用無機化合物和有機化合物之情況，若於最外部覆被有機化合物則易取得優良的分散性，故為佳。無機化合物可列舉例如矽、銦、鋁、鈦之氧化物、水合氧化物，其可單獨使用，且亦可層合二種以上，混合併用亦可，有機化合物可列舉例如，有機矽化合物（前述）、有機金屬化合物（前述）、多元醇類（前述）、烷醇胺類或其衍生物（前述）、高級脂肪酸類或其金屬鹽（前述）、高級烴類或其衍生物（前述）等。有機化合物可單獨、或層合或混合併用二種以上。於導電性氧化鈦之粒子表面覆被無機化合物和有機化合物上，於乾式粉碎時，懸浮於溶劑時或濕式粉碎時可使用公知方法進行。又，因應導電性氧化鈦之燒結程度等，亦可適當進行乾式粉碎，可使用錘磨、栓磨等之衝擊粉碎機、輥磨、粉碎機等之磨碎粉碎機、噴射磨、糾結磨等之氣流粉碎機、噴霧乾燥機等。

本發明之導電性氧化鈦因含有許多長軸徑大的粒子，故於導電性組成物中粒子彼此間易接觸，且可輕易確保電的導通路徑，故可在少配合量下取得優良的導電性，可用作為抗靜電塗料、靜電塗敷用導電性底漆等之導電性塗料劑、和汽車構件用和電子構件用之抗靜電薄片、自我溫

(32)

度控制性面狀發熱體等之塑膠樹脂組成物中配合的導電材。例如，靜電塗敷至塑膠時，近年來，於令步驟合理化之目的下，乃以分別進行導電性底漆塗敷、表面塗敷後予以燒結硬化之所謂的 wet-on-wet 塗敷成爲主流。因此，wet-on-wet 塗敷中所用的導電性底漆，於含有硬化前之揮發性成分之狀態下要求導電性。若令硬化前塗膜以取得所欲導電性之濃度般配合導電性二氧化鈦，則硬化後塗膜的濃度過高，故塗膜的密黏性、平滑性降低等之塗膜物性受到阻礙。但是，本發明之柱狀導電性二氧化鈦爲具有優良的導電性，故即使減低配合濃度亦可應付 wet-on-wet 塗敷，且適於底漆用電極沈積塗料。另一方面，自我溫度控制性面狀發熱體被使用於地毯加熱器、屋頂加熱器。自我溫度控制性面狀發熱體的自我溫度控制機構爲於常溫狀態下，樹脂矩陣中導電性材彼此間爲以接觸狀態，且電於導電材中流動而發熱。若經由發熱，樹脂矩陣膨脹，則導電性材接觸變難，電流動停止且溫度降低。若溫度降低樹脂矩陣收縮，則再度令導電性材接觸令電流動。若於此自我溫度控制面狀發熱體使用本發明的柱狀導電性二氧化鈦，則因爲其長軸之長度令柱狀粒子的接觸、非接觸可有效率進行，可賦予精密的自我溫度控制性、長期安定性等。

將導電性氧化鈦使用於導電性塗料、抗靜電塗料之情形中，通常，與導電性氧化鈦共同配合黏結劑用樹脂及溶劑。黏結劑用樹脂可列舉例如醇酸系樹脂、丙烯酸系樹脂、聚酯系樹脂、環氧系樹脂、胺基系樹脂、氟系樹脂、改

(33)

質聚矽氧系樹脂、胺基甲酸酯系樹脂、乙烯基系樹脂、氯化聚烯烴等。溶劑可列舉醇類、酯類、醚類、酮類、芳香族烴類、脂肪族烴類等之有機溶劑、水或其混合溶劑，可因應與黏結劑用樹脂的相溶性而選擇。塗料組成物為溶解型、乳狀液型、膠體分散型等，無特別限制，硬化方式亦可為加熱硬化型、常溫硬化型、紫外線硬化型、電子射線硬化型等，並無特別限制。此外，亦可根據目的含有有機顏料、無機顏料、染料等之著色劑、增量劑、界面活性劑、可塑劑、硬化輔助劑、乾燥劑、消泡劑、增黏劑、乳化劑、流動調整劑、防止皮擴張劑、防止色分散劑、紫外線吸收劑、防黴劑等之各種添加劑、充填劑等。或者，將硬化劑、硬化輔助劑、硬化性樹脂成分另外作成硬化液，且於塗敷時於塗料中混合使用作成二液性塗料亦可。使用於導電性塑膠組成物時，可配合導電性氧化鈦與塑膠樹脂，例如，聚烯烴系樹脂、氯乙烯系樹脂、醋酸乙烯酯系樹脂、聚苯乙烯系樹脂、ABS樹脂、PET樹脂、聚酯系樹脂、芳香族系樹脂、尼龍系樹脂、聚碳酸酯系樹脂、聚縮醛系樹脂、纖維素系樹脂、聚乳酸系樹脂等之熱硬化性樹脂、和醇酸系樹脂、丙烯酸系樹脂、酚系樹脂、胺基甲酸酯系樹脂、不飽和聚酯系樹脂、聚矽氧系樹脂等之熱可塑性樹脂。除了導電性氧化鈦、塑膠樹脂以外，亦可根據目的含有有機顏料、無機顏料、染料等之著色劑、增量劑、界面活性劑、可塑劑、滑劑、安定劑、抗靜電劑、抗氧化劑、紫外線吸收劑、光安定劑、難燃劑、增白劑、殺菌劑、增

(34)

強材等之各種添加劑、充填劑等。導電性氧化鈦之配合量為相對於樹脂 100 重量份，以 10~300 重量份之範圍為佳，且以 20~250 重量份之範圍為更佳。

本發明之導電性氧化鈦可以粉末狀態使用，亦可作成預先於溶劑中分散的分散體。若使用分散體調製導電性塗料組成物，則可輕易取得高度分散性故為佳。分散體之溶劑可選擇與目的組成物所配合之溶劑同種、或者相溶性高者。又，於分散體中亦可配合分散劑，且分散劑為根據溶劑適當選擇。例如，若溶劑為水系溶劑，則使用磷酸鈉、焦磷酸鈉、正磷酸鈉、偏磷酸鈉、三多磷酸鈉等之磷酸化合物、矽酸鈉等之水溶性矽化合物、胺甲基丙醇、胺甲基丙二醇等之胺類，若為非水溶劑系，則使用羧酸鹽、硫酸酯鹽、磺酸鹽、磷酸酯鹽等之陰離子系分散劑、羧酸胺鹽、羧酸胺的四級銨鹽、芳香族四級銨鹽、雜環四級銨鹽等之陽離子系分散劑、甜菜鹼型、胺基酸型、烷基胺氧化物、含氮雜環型等之兩性分散劑、醚型、醚酯型、酯型、含氮型等之非離子系分散劑等。對於非水溶劑系分散體所用之導電性氧化鈦，於其表面亦可覆被前述之有機矽化合物和有機金屬化合物或其水解產物。

[實施例]

以下示出本發明之實施例，但本發明並非限定於此。

1. 柱狀二氧化鈦粒子的製造方法

(35)

實施例 1

(第一步驟)

使用二氧化鈦溶膠之乾燥粉碎物 (換算成 TiO_2) 40 重量份，作為鹼金屬化合物之氯化鈉 40 重量份及作為羥基磷化合物之第二磷酸鈉 (Na_2HPO_4) 10 重量份，將其均勻混合，放入坩堝，以電爐於 825°C 下煨燒 3 小時。其次，將煨燒物投入脫離子水中，煮沸 1 小時後過濾，洗淨除去可溶性鹽類，乾燥、粉碎，取得短軸之重量平均徑為 $0.25\ \mu\text{m}$ 、長軸之重量平均徑為 $3.4\ \mu\text{m}$ 的針狀二氧化鈦核晶。

接著，將二氧化鈦溶膠之乾燥粉碎物 (換算成 TiO_2) 38 重量份，作為鹼金屬化合物之氯化鈉 40 重量份，作為羥基磷化合物之第二磷酸鈉 (Na_2HPO_4) 10 重量份及前述所得之針狀二氧化鈦核晶 2 重量份均勻混合，投入坩堝，並以電爐於 825°C 之溫度下煨燒 3 小時，令針狀氧化鈦核晶成長。其次，將已成長的針狀二氧化鈦核晶投入脫離子水中，煮沸 1 小時後過濾、洗淨除去可溶性鹽類，乾燥、粉碎，取得成長之針狀二氧化鈦核晶 (試料 a)。此物質的電子顯微鏡照片示於圖 1。

另外，此處所使用之二氧化鈦溶膠為將 TiO_2 計 $200\ \text{g/l}$ 濃度之四氯化鈦水溶液一邊保持於 30°C ，一邊以氫氧化鈉水溶液中和令膠體狀之非晶質氫氧化鈦析出，並將此膠體狀氫氧化鈦於 70°C 下熟化 5 小時作成金紅石型的微小二氧化鈦溶膠。

(36)

(第二步驟)

使用前述之二氧化鈦溶膠的乾燥粉碎物 (換算成 TiO_2) 85 重量份，作為鹼金屬化合物之氯化鈉 50 重量份，作為羥基磷化合物之焦磷酸鈉 10 重量份，並將其與已成長的針狀二氧化鈦核晶 (試料 a) 15 重量份均勻混合，放入坩堝，並以電爐於 825°C 之溫度下煨燒 3 小時，令針狀二氧化鈦核晶更加成長。其次，將煨燒物投入脫離子水中作成懸浮液，並於其中添加氫氧化鈉水溶液 (200g/l) 將系內之 pH 調整至 13.0。其後於 90°C 中加熱攪拌 2 小時進行鹼處理，其次添加鹽酸水溶液 (100g/l) 將系內之 pH 調整至 7.0 後，過濾、洗淨。將所得之餅狀物再度投入水中作成水懸浮液後，添加鹽酸水溶液 (100g/l) 將 pH 調整至 1.0，並於 90°C 中加熱攪拌 2 小時後，過濾、洗淨、乾燥、粉碎，取得柱狀二氧化鈦粒子 (試料 A)。

試料 A 中所含之原子價 4 以下之雜質，相對於二氧化鈦之 Ti 的原子比為鈉 (1 價) 含有 0.0002，其他原子價 4 以下之金屬元素未被檢測出，式 (1) 所求出之 (A) 為 0.0006。又，原子價 4 以下以外之金屬元素以外的元素 (氧除外)，磷 (5 價、非金屬元素) 為以 P_2O_5 型式含有 0.06 重量%，且 TiO_2 純度為 99.6 重量%。此物質的電子顯微鏡照片示於圖 2。

評價 1 (粉體特性之測定)

(37)

關於實施例 1 (試料 A) 及第一步驟所得之已成長的針狀二氧化鈦核晶 (試料 a)，由電子顯微鏡照片測定短軸徑、長軸徑、其粒度分佈。又，根據 BET 法測定比表面積。結果示於表 1。判定根據本發明可取得長軸徑大、且長軸徑小之粒子少之粒度分佈整齊的柱狀二氧化鈦粒子。

〔表 1〕

| | 試料 A | 試料 a |
|------------------------------------|------|------|
| 重量平均短軸徑(μm) | 0.51 | 0.42 |
| 重量平均長軸徑(μm) | 9.7 | 5.0 |
| 長軸徑為未滿 $5\mu\text{m}$ 之粒子的含量(重量%) | 8.9 | 49.7 |
| 長軸徑為 $10\mu\text{m}$ 以上之粒子的含量(重量%) | 46.6 | 2.9 |
| 比表面積(m^2/g) | 2.4 | 3.9 |

2. 柱狀導電性氧化鈦之製造方法

實施例 2

將實施例 1 所得之柱狀二氧化鈦，投入脫離子水作成濃度 100g/l 的懸浮液，將此懸浮液 1 公升於 70°C 之溫度中加熱後，於其中將 50% 氯化錫水溶液 23.5 克、氯化銻 1.3 克溶解於 35% 鹽酸水溶液 59 克的溶液、及、17% 之氫氧化鈉水溶液以懸浮液之 pH 維持於 2~3 般，歷 60 分鐘並行添加，於柱狀二氧化鈦之表面形成氧化錫及氧化銻之水合物所構成的覆被層。其後過濾，洗淨至濾液的比電阻為 $50\mu\text{S/cm}$ 為止之後，於 120°C 之溫度下乾燥一晝夜，其次，以電爐於 600°C 下煅燒 1 小時，取得以換算成 SnO_2 為 6.3 重量%， Sb_2O_5 計含有 0.8 重量% 之銻固溶氧化錫的導

(38)

電層（柱狀粒子之表面積每 1m^2 SnO_2 量：0.028 克， $\text{Sb}/\text{Sn}=0.12$ ）所覆被的柱狀導電性氧化鈦（試料 B）。

此試料 B 之重量平均長軸徑為約 $9\mu\text{m}$ 左右，重量平均短軸徑為約 $0.5\mu\text{m}$ 左右。又， $10\mu\text{m}$ 以上之長軸徑含量，未滿 $5\mu\text{m}$ 之長軸徑含量亦與實施例 1 之試料 A 的柱狀二氧化鈦大約相同程度。

實施例 3

將實施例 1 所得之柱狀二氧化鈦，投入脫離子水作成濃度 100g/l 的懸浮液，將此懸浮液 1 公升於 70°C 之溫度中加熱後，於其中將 50% 氯化錫水溶液 36.9 克、氯化銻 4.2 克溶解於 35% 鹽酸水溶液 59 克的溶液、及、17% 之氫氧化鈉水溶液以懸浮液之 pH 維持於 2~3 般，歷 60 分鐘並行添加，於柱狀二氧化鈦之表面形成氧化錫及氧化銻之水合物所構成的覆被層。其後過濾，洗淨至濾液的比電阻為 $50\mu\text{S/cm}$ 為止之後，於 120°C 之溫度下乾燥一晝夜，其次，以電爐於 600°C 下煨燒 1 小時，取得以換算成 SnO_2 為 10.1 重量%， Sb_2O_5 計含有 2.7 重量% 之銻固溶氧化錫的導電層（柱狀粒子之表面積每 1m^2 SnO_2 量：0.052 克， $\text{Sb}/\text{Sn}=0.25$ ）所覆被的柱狀導電性氧化鈦（試料 C）。

此試料 C 之重量平均長軸徑為約 $9\mu\text{m}$ 左右，重量平均短軸徑為約 $0.5\mu\text{m}$ 左右。又， $10\mu\text{m}$ 以上之長軸徑含量，未滿 $5\mu\text{m}$ 之長軸徑含量亦與實施例 1 之試料 A 大約相同程度。

(39)

實施例 4

將同實施例 2 處理所得之懸浮液 1 公升於 70°C 之溫度中加熱後，於其中將 50% 氯化錫水溶液 53.7 克、75% 正磷酸 2.2 克溶解於 35% 鹽酸水溶液 59 克的溶液、及、17% 之氫氧化鈉水溶液以 pH 維持於 9~10 般，歷 60 分鐘並行添加於柱狀二氧化鈦之表面形成氧化錫之水合物及磷所構成的覆被層。其後過濾，洗淨至濾液的比電阻為 $50 \mu S/cm$ 為止之後，於 120°C 下乾燥一晝夜，其次，以電爐於氮中由室溫升溫至 900°C 1 小時，且於 900°C 保持 1 小時後，歷 3 小時冷卻至室溫，取得 SnO_2 計含有 13.4 重量%， P_2O_5 計含有 1.0 重量% 之磷固溶氧化錫的導電層（柱狀粒子之表面積每 $1m^2$ SnO_2 量：0.065 克， $P/Sn=0.16$ ）所覆被的柱狀導電性氧化鈦（試料 D）。

此試料 D 之重量平均長軸徑為約 $9 \mu m$ 左右，重量平均短軸徑為約 $0.5 \mu m$ 左右。又， $10 \mu m$ 以上之長軸徑含量，未滿 $5 \mu m$ 之長軸徑含量亦與實施例 1 之試料 A 大約相同程度。

比較例 1

將實施例 1 所得之柱狀二氧化鈦，投入脫離子水作成濃度 100g/l 的懸浮液，將此懸浮液 1 公升於 70°C 之溫度中加熱後，於其中將 50% 氯化錫水溶液 38.0 克、氯化銻 2.0 克溶解於 35% 鹽酸水溶液 59 克的溶液、及、17% 之氫

(40)

氧化鈉水溶液以懸浮液之 pH 維持於 2~3 般，歷 60 分鐘並行添加，於柱狀二氧化鈦之表面形成氧化錫及氧化銻之水合物所構成的覆被層。其後過濾，洗淨至濾液的比電阻為 $50 \mu \text{ S/cm}$ 為止之後，於 120°C 之溫度下乾燥一晝夜，其次，以電爐於 600°C 下煨燒 1 小時，取得以換算成 SnO_2 為 9.8 重量%， Sb_2O_5 計含有 1.3 重量%之銻固溶氧化錫的導電層（柱狀粒子之表面積每 1m^2 SnO_2 量：0.028 克， $\text{Sb/Sn}=0.12$ ）所覆被的柱狀導電性氧化鈦（試料 E）。

此試料 E 之重量平均長軸徑為約 $5 \mu \text{ m}$ 左右，重量平均短軸徑為約 $0.4 \mu \text{ m}$ 左右。又， $10 \mu \text{ m}$ 以上之長軸徑含量，未滿 $5 \mu \text{ m}$ 之長軸徑含量亦與實施例 1 之試料 a 大約相同程度。

評價 2（塗膜之表面電阻率的測定）

將實施例 2、3、4 所得之柱狀導電性氧化鈦（試料 B、C、D）及比較例 1 所得之針狀導電性氧化鈦（試料 E）各 6 克與氯化聚丙烯樹脂（Supperclone 822、固形成分 20 重量%、日本製紙 Chemical 公司製）18.75 克、觸變性賦予劑（ASAT-75F、伊藤製油公司製）1.35 克，二甲苯 7.5 克及玻璃珠粒 20 克混合後，以油漆振盪器（Red devil 公司、#5110）振盪 30 分鐘調製各研磨基劑。另一方面，另外，將氯化聚丙烯樹脂（Supperclone 822、固形成分 20 重量%，日本製紙 Chemical 公司製）186.5 克、氯化石蠟（A-40A、東梭公司製）19.5 克，環氧樹脂（Epiccoat 828、

(41)

Japan Epoxy Resin 公司製) 1.1 克混合，調製樹脂溶液。

其次以表 2 之配合攪拌，混合調製塗料。將此塗料對 PET 薄膜 (東雷 Lumilar 75 μ m 厚 -T60) 以乾燥膜厚為 22.5 μ m 般塗佈，並以 80°C x 5 分鐘燒結，取得試驗用之塗膜。以數位歐姆計 (R-506 型，川口電氣製作所公司製成 TR-8601 型、Adobantest 公司製) 測定試驗用塗膜的表面電阻，取得表 3 之結果。本發明所得之柱狀導電性氧化鈦為根據其形狀效果，判定塗膜為顯示優良的導電性。

[表 2]

| PWC (%) | 30 | 35 |
|---------|--------|--------|
| 研磨基劑 | 4.48 g | 4.48 g |
| 樹脂溶液 | 4.26 g | 2.89 g |
| 二甲苯 | 2.68 g | 1.89 g |

PWC : Pigment Weight Concentration

[表 3]

| | 表面電阻值 (Ω / \square) | |
|---------|------------------------------|-------------------|
| PWC (%) | 30 | 35 |
| 試料 B | 3.4×10^9 | 3.4×10^7 |
| 試料 C | 1.5×10^9 | 1.0×10^7 |
| 試料 D | 2.4×10^9 | 1.3×10^8 |
| 試料 E | 2.3×10^{10} | 1.9×10^8 |

PWC : Pigment Weight Concentration

將實施例 1 所得之柱狀二氧化鈦，於氨氣中以 650°C 之溫度加熱煅燒 5 小時，製造具有柱狀形狀，且其組成為

(42)

以 $TiNyOz$ 表示的氧氮化鈦。此試料之重量平均長軸徑為約 $9\mu m$ 左右，重量平均短軸徑為約 $0.5\mu m$ 左右。又， $10\mu m$ 以上之長軸徑含量，未滿 $5\mu m$ 之長軸徑含量亦與實施例 1 之試料 A 大約相同程度。

(產業上之可利用性)

本發明之具有柱狀形狀的氧化鈦可用於作為導電材的基材、增強材、觸媒、觸媒載體、顏料等，特別可用於作為導電材的基材。又，本發明之導電性氧化鈦可用於作為抗靜電塗料、靜電塗敷用導電性底漆等之導電性塗料劑、和汽車構件用和電子構件用之抗靜電薄片、自我溫度控制性面狀發熱體等之塑膠樹脂組成物中配合的導電材。

【圖式簡單說明】

圖 1 為試料 a 之電子顯微鏡照片。

圖 2 為試料 A 之電子顯微鏡照片。

圖 3 為試料 B 之電子顯微鏡照片。

圖 4 為試料 C 之電子顯微鏡照片。

圖 5 為試料 E 之電子顯微鏡照片。

五、中文發明摘要

發明之名稱：氧化鈦及導電性氧化鈦與其之製造方法
提供含有許多長軸徑之大粒子，並且，具有粒度分佈佳之柱狀形狀之二氧化鈦、導電性氧化鈦。

於具有 2 以上軸比之二氧化鈦核晶存在下，將鈦化合物、鹼金屬化合物及羥基磷化合物予以加熱煨燒令二氧化鈦核晶成長，其次，於前述已成長之二氧化鈦核晶存在下，再添加鈦化合物、鹼金屬化合物及羥基磷化合物並且加熱煨燒，製造具有柱狀之粒子形狀、其粒子之重量平均長軸徑為 7.0~15.0 μm 之範圍，具有 10 μm 以上長軸徑之粒子為全體之 15 重量%以上的二氧化鈦。

又，於懸浮前述二氧化鈦之懸浮液中，加入含有錫化合物之溶液和含有銻、磷等化合物之溶液，令其沈澱，其次，將所得之產物予以加熱煨燒，製造於前述二氧化鈦表面形成導電性被膜的導電性氧化鈦。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

圖 1

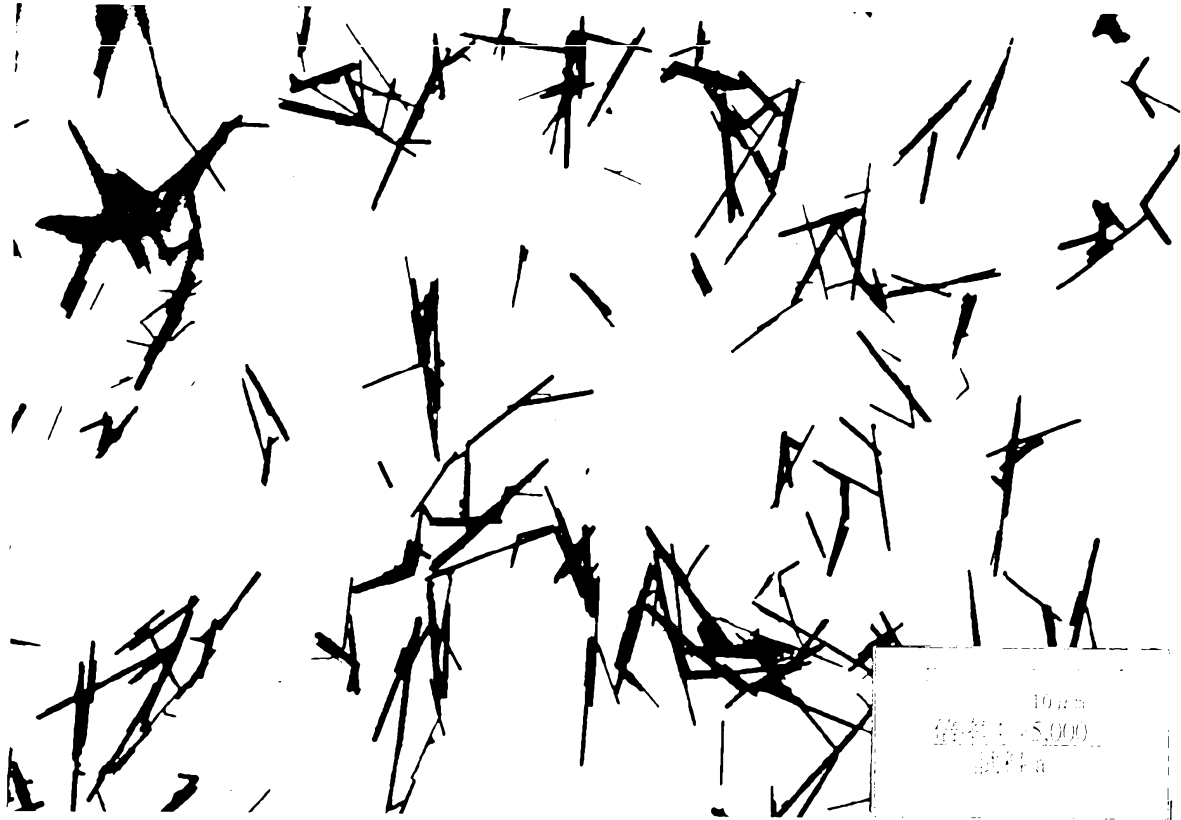


圖 2

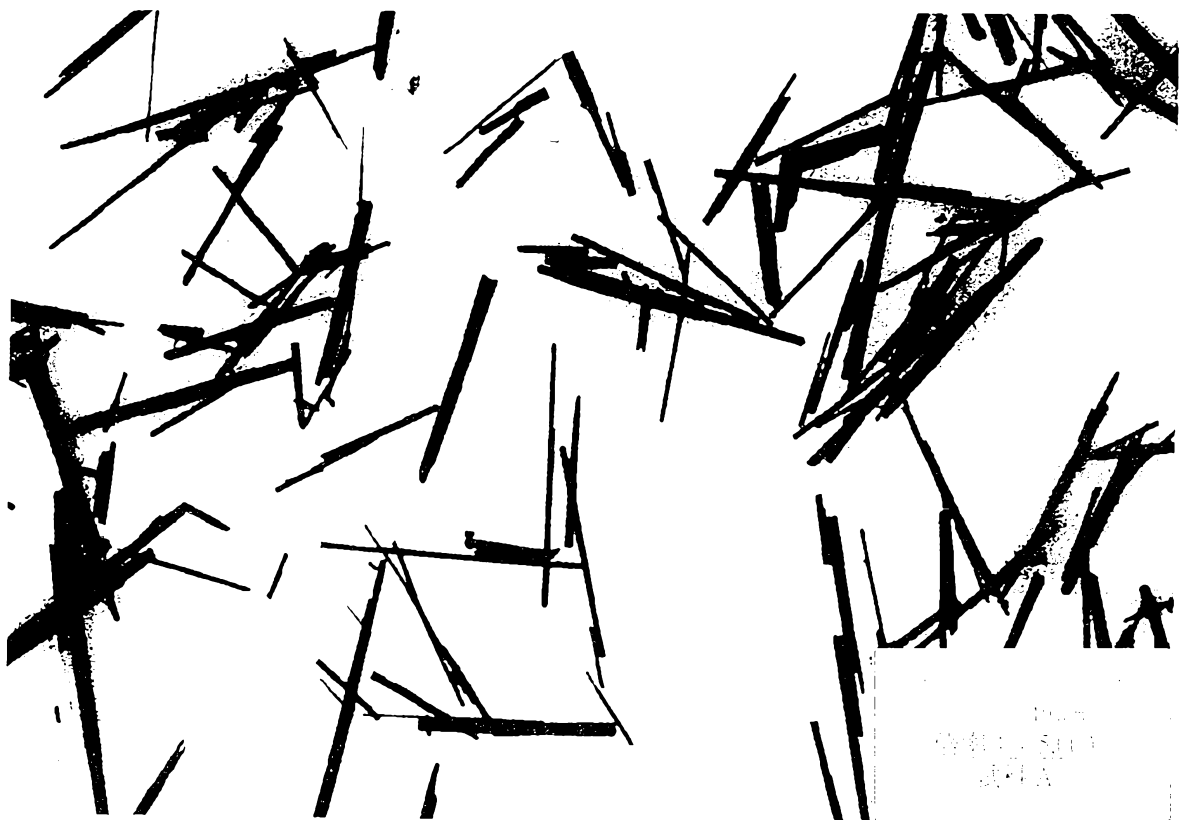


圖 3



圖 4



圖 5



七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：第 (2) 圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

十、申請專利範圍

1. 一種二氧化鈦之製造方法，其特徵為包含：將具有 2 以上之軸比，且其粒子之重量平均長軸徑為 $3.0\sim 7.0\ \mu\text{m}$ 範圍之二氧化鈦核晶、鈦化合物、鹼金屬化合物及羥基磷化合物予以乾式或濕式混合的步驟、及將所得到之混合物在 $700^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$ 之範圍加熱煨燒之步驟，以製造粒子之重量平均長軸徑為 $7.0\sim 15.0\ \mu\text{m}$ 之範圍，具有 $10\ \mu\text{m}$ 以上長軸徑之粒子為 15 重量%以上之具有柱狀粒子形狀的二氧化鈦。

2. 一種二氧化鈦之製造方法，其特徵為經過於具有 2 以上軸比之二氧化鈦核晶的存在下，將鈦化合物、鹼金屬化合物及羥基磷化合物加熱煨燒令二氧化鈦核晶成長的第一步驟、和於已成長之二氧化鈦核晶存在下，再添加鈦化合物、鹼金屬化合物及羥基磷化合物並且加熱煨燒的第二步驟，製造具有柱狀粒子形狀的二氧化鈦。

3. 如申請專利範圍第 2 項之二氧化鈦之製造方法，其中於該第一步驟中，令成長後之二氧化鈦核晶相對於二氧化鈦核晶之重量平均長軸徑比為 3~7 般成長，且於其次之第二步驟中，令所製造之二氧化鈦相對於二氧化鈦核晶之重量平均長軸徑比為 2~5 般成長。

4. 如申請專利範圍第 2 項之二氧化鈦之製造方法，其中於該第一步驟中所用之二氧化鈦核晶的重量平均長軸徑為 $1\sim 4\ \mu\text{m}$ ，且於其次之第二步驟中所用之二氧化鈦核晶的重量平均長軸徑為 $3\sim 7\ \mu\text{m}$ 。

5. 如申請專利範圍第 2 項之二氧化鈦之製造方法，其為將鈦化合物、鹼金屬化合物及羥基磷化合物加熱煨燒製造該第一步驟中所用的二氧化鈦核晶。

6. 一種二氧化鈦之製造方法，其特徵為於具有 2 以上軸比之二氧化鈦核晶存在下，將鈦化合物、鹼金屬化合物及羥基磷化合物加熱煨燒，令二氧化鈦核晶成長的步驟重複 2 次以上，令二氧化鈦核晶成長。

7. 如申請專利範圍第 6 項之二氧化鈦之製造方法，其中於各成長步驟中，令成長後之二氧化鈦核晶相對於所用之二氧化鈦核晶的重量平均長軸徑比為 1.2~7 般成長。

8. 一種導電性氧化鈦之製造方法，其特徵為包含：

將具有 2 以上之軸比，且其粒子之重量平均長軸徑為 3.0~7.0 μm 範圍之二氧化鈦核晶、鈦化合物、鹼金屬化合物及羥基磷化合物予以乾式或濕式混合的步驟、

將所得到之混合物在 700 $^{\circ}\text{C}$ ~1000 $^{\circ}\text{C}$ 之範圍加熱煨燒，得到粒子之重量平均長軸徑為 7.0~15.0 μm 之範圍，具有 10 μm 以上長軸徑之粒子為 15 重量%以上之具有柱狀粒子形狀的二氧化鈦的步驟、

於將所得到之該柱狀二氧化鈦懸浮的懸浮液中，添加含有錫化合物之溶液，或添加含有錫化合物之溶液與含有由銻、磷、鎢、氟、銱、鉍所選出之至少一種元素之化合物的溶液以進行沈澱的步驟、

將所得到之生成物加熱煨燒，於該柱狀二氧化鈦之粒子表面形成含有固溶有由銻、磷、鎢、氟、銱、鉍所選出

之至少一種元素之氧化錫或不固溶有前述元素之氧化錫的
導電性覆被的步驟，

以製造具有柱狀粒子形狀之導電性氧化鈦。