

[19]中华人民共和国专利局

[11] 授权公告号 CN 1028009C



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 90107924.3

[51]Int.Cl⁵

[45]授权公告日 1995 年 3 月 29 日

B32B 5 / 16

[24]颁证日 95.1.8

[21]申请号 90107924.3

[22]申请日 90.10.6

[30]优先权

[32]89.10.16[33]US[31]422,240

[73]专利权人 科尔-麦克基化学公司

地址 美国俄克拉荷马州

[72]发明人 罗德尼·大卫·斯特拉梅尔

[74]专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

B32B 15 / 08

代理人 程 伟

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 导电性颜料复合材料

[57]摘要

本发明涉及包含非导电性颜料金属氧化物基质和一种粘附于该基质上的导电性聚合物材料的导电性颜料复合材料。

本发明颜料复合材料可用作油漆和塑料中的颜料和填料,在各种电器和电子元件如电极、太阳能电池、电磁吸收装置的制造中都具有广泛的用途。

权利要求书

1、导电性颜料复合材料，它包括：

(a) 一种由非导电性颜料金属氧化物组成的基质材料和

(b) 一种粘附于所述基质材料上的导电性聚合物，其中，导电性颜料复合材料的特征为具有 $1 \times 10^{-10} - 1 \times 10^2 \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ 范围的导电率。

2、如权利要求 1 中所述的导电性颜料复合材料，其中所述的基质材料，由元素周期表中第 II A, III A, IV A 和 VI B 族中选出的金属的金属氧化物组成。

3、如权利要求 2 中所述的导电性颜料复合材料，其中所说的金属是钛，所述的金属氧化物是二氧化钛。

4、如权利要求 1 中所述的导电性颜料复合材料，其中所说的基质材料的含量为整个所述的颜料复合材料总重量的 50—99.9wt%。

5、如权利要求 1 中所述的导电性颜料复合材料，其中所说的基质材料的粒度范围为 0.1—0.4 微米。

6、如权利要求 1 中所述的导电性颜料复合材料，其中所说的粘附于所述基质材料上的导电性聚合物，包括至少一种选自吡咯、苯胺和噻吩及它们的取代衍生物的环境单体并通过化学氧化聚合而产生的一种同聚物或共聚物。

7、如权利要求 6 中所述的导电性颜料复合材料，其中所说的取代衍生物包括在碳原子位置上取代了烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、氨基、烷基胺基或芳胺基和在氮原子位置上取代了烷基或芳基的吡咯、苯胺和噻吩。

8、如权利要求 6 中所述的导电性颜料复合材料，其中所说的基质材料上的导电性聚合物的含量为颜料复合材料总重量的 0.1—50wt%。

9、导电性颜料复合材料，包括：

(a) 一种含量占颜料复合材料总重量的 50—99.9wt% 的非导电性颜料二氧化钛基质材料和

(b) 粘附于所述基质材料上的导电性聚合物，所说的导电性聚合物的含量为所述导电性颜料复合材料总重量的 0.1—50wt%，所述的聚合物材料包括由至少一种选自吡咯、噻吩、苯胺及它们的取代的衍生物的环境单体，通过化学氧化聚合而制

得的一种导电性同聚物或共聚物，所述导电性颜料复合材料的特征为具有 $1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^2 \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ 范围的导电率。

10、如权利要求 9 中所述的导电性颜料复合材料，其中所说的非导电性颜料二氧化钛基质材料的含量为整个所述颜料复合材料总重量的 90—99.9wt%。

11、如权利要求 9 中所述的导电性颜料复合材料，其中所说的非导电性颜料二氧化钛基质材料的粒度范围为 0.2—0.3 微米。

12、如权利要求 9 中所述的导电性颜料复合材料，其中所说的粘附于非导电性颜料二氧化钛基质材料上的导电性聚合物材料包括化学氧化聚合制得的吡咯同聚物。

13、如权利要求 12 中所述的导电性颜料复合材料，其中所说的吡咯同聚物的含量为整个所述颜料复合材料总重量的 1—10wt%。

本发明涉及导电性颜料复合材料，更具体地说，本发明涉及含有非导电性的无机金属氧化物颜料基质材料和粘附于该基质材料上的导电性聚合物的导电性颜料复合材料。

一般来说，导电颜料的发明已经有了一些时候。这些颜料既包括那些颜料本身具有导电性材料，又包括那些颜料本身通常是非导体，但通过某种表面处理使之变成电导体的材料。颜料本身具有导电性的例子包括各种颜料炭黑，如灯黑，炉黑，槽法炭黑，热法炭黑，乙炔炭黑，石墨等等。颜料本身为非导体的例子包括无机金属氧化物和准金属氧化物如二氧化钛，氧化硅，氧化铝等，它们通过用金或银或掺有氧化锡的锡进行表面处理而具有导电性，于 1989 年 2 月 7 日颁布的美国专利 4, 803, 096 号描述了应用上述颜料的粉末制造一系列导电纤维和由此制得纤维织物制品。然而，根据这项专利，为了获得比较好的导电性，便相应需要很大数量的这些颜料粉末，而且这种大量的填充剂会显著影响纤维产品的性质。

除了应用上述导电颜料粉末以外，USP 4, 803, 096 也披露用某种导电聚合物即聚吡咯和聚苯胺来使由多种已知是绝缘材料或至多是半导体材料的合成聚合物制成的纤维、和薄膜织物具有

导电性。该专利所涉及的使纤维、薄膜、织物具有导电性的技术包括：将薄膜和纤维用吡咯和一种氧化剂浸渍，然后使吡咯处于化学氧化聚合条件下；或者在纤维复合材料中加入氧化催化剂，然后将它暴露在吡咯溶液或蒸汽气氛中；或者将导电的聚吡咯沉积在多孔的织物（如玻璃纤维）的孔隙中。

本发明涉及导电颜料，特别是涉及含非导电性的金属氧化物颜料基质材料和粘附于基质材料表面的导电性聚合物的导电性颜料复合材料。

本发明中的导电性颜料复合物其优选地含有：其颜料基质材料是其金属成分选自元素周期表中第ⅡA、ⅢA、ⅣA、ⅣB族中的金属氧化物所组成，而粘附于基质材料上的导电性聚合物包括至少一种化学氧化聚合而得的同聚物或共聚物，此聚合物由至少一种环状单体衍生而得，所说的环状单体选自吡咯、噻吩、苯胺及其取代的衍生物或类同物。大致来说，粘附于颜料基质材料上的导电性聚合物材料的量占颜料复合材料总重量的0.1—50wt%。基质材料上粘附如此量的这种导电性聚合物材料能使颜料复合材料具有 1×10^{-10} — $1 \times 10^2 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 的导电率。

正如以上的简短描述，本发明中的导电性颜料复合材料是基本上是由粘附有导电性聚合物的非导电性无机金属氧化物颜料基质的复合材料所组成，其中导电性聚合物将在后面描述。一般来说，基质材料可以包括至今已经发现的可以用于颜料、填料、填充剂等各种广泛用途的非导电性无机金属氧化物。然而，具体到本发明中，可以用于颜料复合材料的非导电性无机金属氧化物是那些从元素周期表中的第ⅡA、ⅢA、ⅣA、ⅣB族中挑选出的金属的氧化物。这些无机金属氧化物中的金属的典型，但非限定的例子包括锶、钛、锆、铝、镓、硅、锗等等，其中优选的基质材料是金属钛、硅、铝的无机金属氧化物，氧化钛（或二氧化钛）、氧化硅和氧化铝。

本发明中用于导电性颜料中的基质材料的一种特别优选的非导电性无机金属氧化物是二氧化钛，特别是具有金红石晶相结构的二氧化钛。众所周知，无论是锐钛矿型还是金红石型，二氧化钛是一种可用于包括油漆、纸张、涂料、塑料、橡胶、铺面材料等现代工业中的最重要的白色原料。

本发明中用于导电颜料基质的无论是什么特定

的非导电性无机金属氧化物，在作为颜料时都具有一定的粒度太小。因此，无机氧化物基质的典型的颗粒或晶粒大小范围为0.1—0.4微米，其中优选0.2—0.3微米。

大致来说，本发明中构成导电颜料基质材料的非导电性无机金属氧化物的含量为整个颜料复合材料总重量的50—99.9wt%。但是，当无机金属氧化物基质含量为颜料复合材料总重量的90—99wt%时能得到特别好的导电率。

如前所述，本发明的导电性颜料复合材料中除了无机氧化物颜料基质以外，还包括一种粘附于此基质表面的导电性聚合物材料。这种导电性聚合物可以是任何一种已知的导电有机聚合物，其特征是在这些聚合物的碳骨架或主链上具有共轭双键或自由离子（radical ions）。这些聚合物进一步的特征是可根据需要包含可与自由离子结合的反离子（counter ions）或掺杂离子（dopant ions）。

一般来说，具有上述特征的导电性有机聚合物通常包括从吡咯、噻吩、苯胺及其它们的取代的衍生物或类同物的环状物中选出的单体，通过化学氧化聚合合法所制得的五聚或六聚体。取代的衍生物或类同物既包括碳和氮原子位置取代的吡咯和苯胺单体，包括碳原子位置取代的噻吩单体。取代的吡咯、苯胺和噻吩衍生物或类同物包括那些具有一个或多个烷基，烷氧基，芳基，芳氧基，氨基，烷基，芳胺基等取代基团的吡咯，苯胺和噻吩。举例来说，本发明中一些对制备导电性颜料复合材料有用的吡咯、噻吩和苯胺的取代衍生物或类同物的典型的、但非限定的例子包括：碳原子位置取代的吡咯如2-甲基吡咯，2-乙基吡咯，2-异丙基吡咯，3-甲基吡咯，3，4-二甲基吡咯，3，5-二甲基吡咯，3-正丁氧基吡咯，2-苯基吡咯，3-甲基吡咯，3-甲氧基吡咯，3-苯氧基吡咯，3-氨基吡咯，3-二乙胺基吡咯等等；氮原子位置取代的吡咯如N-甲基吡咯，N-苯基吡咯，N-甲基-3-甲基吡咯等等；碳原子位置取代的苯胺单体如甲基苯胺、正丙基苯胺，苯基苯胺，氨基苯胺，二苯胺基苯胺，甲基苯基胺基苯胺（methylphenylamino aniline）等等；氮原子位置取代的苯胺单体如N-甲基苯胺，N,N-二甲基苯胺，N-异丙基苯胺，N-2-基-N-苯基苯胺等等；碳原子位置取代的噻吩单体如3-甲基噻吩，3-正丁基噻吩，2-甲氧基

噻吩, 3-正丁氧基噻吩, 3-苯基噻吩, 3-氨基噻吩, 2-二甲氨基噻吩, 3-苯胺基噻吩等等。上述这些典型的适合用作本发明颜料复合材料的粘附外壳或外膜的环状有机单体的聚合物中, 非取代的吡咯和苯胺更是优选的对象。

上述吡咯、苯胺和噻吩单体及其取代的衍生物或类同物可以利用已知能使导电性聚合物的聚合和生产得以实现的所有化学氧化剂来进行聚合。这些优学氧化剂具有可以改变价态的金属离子。广泛地说, 这些化学氧化剂包括任何一种美国专利 4, 204, 216; 4, 222, 903; 4, 521, 450; 4, 604, 427; 4, 617, 228; 4, 780, 246; 4, 795, 687; 和 4, 803, 096 中所提及的含金属和准金属的化合物。这些专利中涉及这种化学氧化剂的所有内容在此并入本发明以供参考。金属的化学氧化剂中典型的, 但非限定的例子包括, 多价金属离子化合物如 FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, CrO_3 , H_3PO_4 , Al_2MO_3 , CuCl_2 , AgNO_3 等等。在这些化合物中, 含三价铁离子的化合物是优选的。适用于制备本发明中导电性颜料复合材料的非金属化学氧化剂包括硝酸盐、醌、过氧化物、过酸、过硫酸盐、过硼酸盐、高锰酸盐、高氯酸盐、铬酸盐等等。这些非金属氧化剂的典型例子包括硝酸、1, 4-苯醌、过氧化氢、过氧化乙酸、过硫酸铵、过硼酸铵等等。另外, 上述非金属氧化剂的碱金属盐类如钠盐、钾盐和锂盐也可以用作氧化剂。

一般来说, 当任一种上述这些非金属氧化剂用作使五聚或六聚环状单体进行聚合的氧化剂时, 与非金属氧化剂一起加入一些反离子或掺杂离子也是优选的。在这方面, 可以利用的反离子包括如碘离子、氯离子和高氯酸根离子。这些离子可以从单质碘 (I_2), 氢氯酸 (HCl) 和高氯酸中得到。其它有用的反离子或掺杂离子有硫酸根 (SO_4^{2-}), 硫酸氢根 (HSO_4^-), 高氯酸根 (ClO_4^-), 氟硼酸根 (BF_4^-), 六氟磷酸根 (PF_6^-), 六氟砷酸根 (AsF_6^-) 和六氟锑酸根 (SbF_6^-) 等等。可以提供这些离子的示例化合物有硫酸、硫酸钠、硫酸氢钠、高氯酸钠、氟硼酸钠、六氟砷酸等等。

在上述环状单体的聚合中, 适用的某些材料既可以作为氧化剂起作用, 又可以提供反离子或掺杂离子, 这种双功能物质的典型的, 但非限定的例子

是氟硼酸盐及其类似物。

关于本发明中颜料复合材料的制备, 已经发现可以利用颜料无机金属氧化物基质材料的水浆液来方便地进行。广泛地说, 分散在水溶剂中的颜料金属氧化物基质占浆液总重量的 1—50wt%, 其中优选 10—35wt%。在本发明中的一个优选实施例中 (其中金属氧化物颜料基质是由已知的四氯化钛气相氧化法制得的金红石型二氧化钛颜料), 所述浆液能方便地构成一种“应时”浆液流 (“in-process slurry stream”), 二氧化钛初产品的湿法研磨 (Wet milling) 和水分级 (hydroclassification)。“二氧化钛初产品”一词是说在二氧化钛的研磨和分级后, 其表面下含任何水合金属氧化物 (如二氧化硅) 的那些二氧化钛。典型地, 这种应时浆液流中含有约占浆液总重量的 20—35wt% 所述二氧化钛初产品。

一般来说, 上述化学氧化剂可以直接或者以水溶液的方式加入到金属氧化物颜料基质的浆液中。当以水溶液方式加入时, 其溶液典型的浓度范围大约是 0.001—2.0 摩尔, 其中优选 0.05—1.2 摩尔。当用非金属氧化剂时, 其水溶液还可含有反离子或掺杂离子源, 这时要使氧化剂水溶液中反离子或掺杂离子的有效浓度为 0.002—4.0 摩尔, 其中优选 0.05—1.2 摩尔。另外, 反离子或掺杂离子也可与氧化剂分开配成水溶液来用, 这时所加反离子或掺杂离子的量应与上述浓度相同。

加入到悬浮状无机金属氧化物颜料基质的水浆液中的上述氧化剂水溶液的量在相当宽的范围内变化。典型的加入量是: 对每摩尔待聚合和将沉积到颜料金属氧化物上的环状单体要足以提供 0.1—5.0 摩尔氧化剂, 其中优选 0.2—3.0 摩尔。

一般来说, 加入到含无机金属氧化物颜料基质的浆液中的可以聚合的环状单体的量也可在一个宽限内变化。然而, 环状单体常用量是整个复合材料产物 (由无机氧化物颜料基质及粘附于基质上的导电性聚合物组成) 总重量的 0.1—50wt%, 其中优选 1—10wt%。

关于本发明中颜料复合材料的制备, 其中环状单体物质, 化学氧化剂及能提供反离子和掺杂离子的化合物加入到悬浮颜料金属氧化物浆液中的加料次序不是很要紧的。所以, 既可以往浆液中先加入环状单体物质然后加入化学氧化剂, 也可以先加入

化学氧化剂然后加入环状单体物质。含反离子或掺杂离子的化合物,当使用它们时,也可以在加入化学氧化剂或环状单体之前、之后或同时加入到水溶液中。同时,如前所述,含反离子或掺杂离子的化合物可以与化学氧化剂结合,在这种情况下,它将与化学氧化剂同时加入到水浆液中。

除了加入化学氧化剂,环状单体及根据需要加入含反离子或掺杂离子的化合物外,也可以在颜料金属氧化物浆液中加入助剂酸,以对化学氧化聚合过程起催化作用。这些助剂酸可以包括如硫酸、盐酸、醋酸等等。当用这助剂酸时,其用量大约是每摩尔化学氧化剂用 1—100 摩尔的助剂酸。

环状单体在浆液中的颜料金属氧化物基质上的沉积和聚合可以在室温下进行。然而广泛来说,这种沉积和聚合的温度可以为 0—100℃,其中优选的范围是 4—30℃。在这样的温度下,沉积和聚合所需的时间一般为 0.1—24 小时,其中优选 1—12 小时。

下面的实施例仅仅用于对本发明描述,而并不限制本发明的范围。

实施例 1

于一个带电动搅拌器的开口玻璃反应器中加入 183ml 水, 37ml (0.51 摩尔) 浓硫酸 (98wt%) 和 50g (0.626 摩尔) 由 TiCl_4 气相氧化法制备和湿法研磨和金红石二氧化钛颜料。打浆以后, 将此含有约 25wt% TiO_2 的浆液冷却至约 23℃ 在搅拌下往此冷却的浆液中加 2.9g (0.011 摩尔) 固体过硫酸钾和 0.25g (0.003 摩尔) 苯胺。让此混合物反应 12 小时, 然后过滤, 由此得到含有 98wt% 作为颜料基质的 TiO_2 和 2.0wt% 粘附于基质上的导电性聚苯胺的颜料复合材料, 此复合材料再经过蒸馏水洗涤并在 50℃ 下干燥 24 小时。

为了测定这种颜料复合材料的导电率, 将 0.2g 这种复合材料产品在 1800Psi (126.5K gcm^{-2}) 压力下压成一个圆柱形的小颗粒, 然后用数字万用表进行测量, 测得其导电率为 $4 \times 10^{-4} \text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 。

实施例 2

用一个与实施例 1 中同样的带有搅拌的开口玻璃反应器, 将 50 克 (0.626 摩尔) 与实施例 1 中同样的 TiO_2 用 220 毫升水制成浆液, 在此含 TiO_2 约为 22% (重量) 的浆液中加入约 4 毫升 (0.043 摩尔) 浓硫酸, 以使浆液的 pH 调至 1.5。当此浆液冷却至 23℃

左右后, 加入 14.5 克 (0.54 摩尔) 固体过硫酸钾和 5.0 克 (0.054 摩尔) 苯胺, 然后搅拌 12 小时, 以使苯胺单体在颜料 TiO_2 上完全沉积和聚合。再将此浆液混合物过滤, 将产物用蒸馏水洗涤并在 50℃ 下干燥 24 小时。

用此方法制得的颜料产品含 94wt% 作为基质的金红石 TiO_2 和 6wt% 粘附于基质上的导电性聚苯胺, 将 0.2 克这种颜料产品与实施例 1 中同样的方法测得其导电率为 $6.5 \times 10^{-2} \text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 。

实施例 3

本发明中另一种颜料复合材料的制备方法如下: 用 25 克 (0.313 摩尔) 由 TiCl_4 气相氧化法制备和湿法研磨的金红石 TiO_2 和 68 毫升水在玻璃反应器中制成浆液, 然后将此浆液等分成两份, 于一份中加入 2.5 克 (0.037 摩尔) 吡咯, 另一份中加入 30.5 克 (0.120 摩尔) 固体高氯酸铁, 让此两份浆液都冷却至 0℃ 然后在反应器中将它们混合, 混合后的浆液放置 12 小时并让其自然升温至 23℃, 放置期间一直搅拌。到放置时间后将此混合物过滤并用蒸馏水洗涤, 洗涤后得到的产品在 50℃ 下干燥 24 小时。

由此制得的干燥产品含有 90wt% 聚为基质的金红石 TiO_2 和 10wt% 粘附于基质上的导电性聚吡咯。用与前面的实施例中同样的方法测得本例中颜料复合材料产品的导电率为 $4.5 \times 10^{-1} \text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 。

实施例 4

向 55 加仑 (208.2 升) 搅拌的反应器中加入 2268 克上述实施例中同样的颜料 TiO_2 、167 升水和 833 毫升 36wt% 的浓盐酸, 加入浓盐酸是为了使制成的浆液稳定。浆液的制备在约 23℃ 的室温下进行。在搅拌下往此浆液中加入 227 克吡咯。含有吡咯的浆液再搅拌 15 分钟, 然后将由 1260 克无水三氧化铁溶解于 5 升水中所制成的溶液加入到此浆液中, 5 分钟内加完。由此制成的混合物继续搅拌 1 小时。然后将此混合物过滤。得到的产品用蒸馏水洗涤并在 110℃ 下完全干燥。此干燥的复合材料产品含有 93wt% 作为基质的 TiO_2 和 7wt% 粘附于基质上的导电性聚吡咯, 测得其导电率为 $2 \times 10^{-1} \text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 。

实施例 5

本发明中另一导电性颜料复合材料的制备方法如下: 在一个 5 加仑 (19 升) 的反应器中将 850 克湿法研磨的金红石 TiO_2 颜料, 用 5 升水打浆, 往此浆

液中加入 500 克固体六水合三氯化铁,将此浆液搅拌半小时,以使此氧化剂完全溶解。然后在搅拌下往此浆液加入 67.1 克吡咯并让此混合物反应一小时,反应完后将混合物过滤,过滤产物(含有 94wt% 作为基质的金红石 TiO_2 颜料和 6wt% 粘附于基质上的导电性聚吡咯)用蒸馏水洗涤并在 110°C 下干燥。用与上面实施例中同样的方法测得这种复合材料产品的导电率为 $1.0\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 。

上面的实施例描述了利用既以固体的形式又以溶解于溶剂(如水)的方式加入的各种氧化剂来制备导电性颜料复合材料。与其基质材料(如前面提到的本质上是非导电性或绝缘的无机金属氧化物,特别是金红石二氧化钛颜料)相比,这些制备出的颜料复合材料的导电性有明显的提高。因为本发明颜料复合材料的导电性质,它们可用作油漆和塑料中的颜料和填料,在各种电器和电子元件如电极、太阳能电池、电磁吸收装置等的制造中,颜料复合材料都具有广泛的用途。

在描述本发明中导电性颜料复合材料的优选实施例的同时,可以理解,在不偏离本发明之范围和精神的情况下可以对本发明进行某些改进和修改。