

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C09C 1/00

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 93104987.3

[45]授权公告日 2000 年 11 月 8 日

[11]授权公告号 CN 1058279C

[22]申请日 1993.4.24 [24]颁证日 2000.6.24

[21]申请号 93104987.3

[30]优先权

[32]1992.4.25 [33]DE [31]P4213747.0

[32]1992.12.19 [33]DE [31]P4243163.8

[73]专利权人 默克专利股份有限公司

地址 联邦德国达姆施塔特

[72]发明人 J·迪茨 K·福兰兹 G·发福

R·沃特 K·尼塔

[56]参考文献

EP-A10373575 1989.12.12 C09C1/00

EP-A10441426 1991.1.31 G03G9/097

审查员 殷朝辉

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 侯天军

权利要求书 2 页 说明书 19 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 导电颜料

[57]摘要

在基质基础上的浅色导电颜料的制备方法,这些基
质由一种或多种金属,金属 氧化物或含金属氧化物的材
料,氧化硅或硅酸盐材料组成,需要时在一层或多 层另
外的金属氧化物涂层和/或氧化硅涂层上面有一层以掺
杂卤素的氧化锡和 /或氧化钛为基础的外涂层。

ISSN 1000-4274

权 利 要 求 书

1. 基于一种薄片状基质的浅色导电性颜料，它含有氟掺杂的氧化锡和/或氧化钛作为导电层。

2. 按权利要求 1 的颜料，其中薄片状基质上涂有一层或多层金属氧化物层。

3. 按权利要求 1 所述的颜料，其中基质表面和外导电层之间有一层水合的或未水合的二氧化硅涂层或一层不溶解的硅酸盐层。

4. 按权利要求 1 所述的颜料，其中薄片状的基质由层状硅酸盐或玻璃薄片组成。

5. 按权利要求 1 至 4 中任一项所述的颜料，其中薄片状的基质由含有一种无机颜料的透明无机基体组成。

6. 按权利要求 5 所述的颜料，其中基体为二氧化硅。

7. 按权利要求 5 所述的颜料，其中无机颜料为二氧化钛。

8. 按权利要求 1 所述的颜料，其中薄片状的基质包括二氧化硅薄片。

9. 制备按权利要求 1-8 中任一项所述的颜料的方法，其特征在于：使多层其它金属氧化物层和/或氧化硅层在一个流化床反应器中、于升温下与一种气体混合物反应，该气体混合物是基于可水解的钛化合物和/或锡化合物、水和一种或多种氟化物而得到的。

10. 制备按权利要求 1-8 中任一项所述的颜料的方法，其特

在于：使基质悬浮在一种含水介质中，并在 pH 为 1.2-4 下加入一种或多种可水解的钛化合物和/或锡化合物和一种或多种能溶于水的氟化物，从而沉积上氟掺杂的氧化锡层和/或氧化钛层。

11. 按权利要求 10 的方法，其中基质被一层或多层金属氧化物层和/或氧化硅层覆盖。

12. 按权利要求 1-8 中任一项所述的颜料的应用，用于使清漆、印花色浆、塑料体系或涂料着色。

说 明 书

导 电 颜 料

本发明涉及在其相应造形的基质上涂有导电涂层的薄片状的或非薄片状的浅色导电颜料。

在许多技术领域需要导电颜料。用这些颜料例如可制成能导电的抗静电或屏蔽电磁波的塑料、漆、纤维或类似物品。在这方面可大量使用能导电的炭黑，但炭黑由于在可见光的光谱范围内大量吸收光，不能使用于透明的浅色或彩色涂层中。其它问题是炭黑在红外线范围强烈吸收红外线，这例如在阳光照射时经常造成不希望有的涂层物品升温。

EP 0, 373, 575 叙述了薄片状导电颜料。这些颜料的用一种或多种金属氧化物涂层的薄片状的基质是用一层掺杂锑的氧化锡导电层覆盖的，在导电层和金属氧化物层之间有一薄层 SiO_2 。但此颜料对红外射线的反射不能满足所有的要求。此外由于掺杂锑的金属氧化物的本色虽然颜色浅淡，但未获得尽可能透明的颜料。后者例如用来制备能导电的清漆涂层是有意义的。

US - A - 4 431 764 叙述了一些透明的导电涂层，这些透明涂层由可形成薄膜的粘合剂和掺杂 0.1 至 20 重量% Sb_2O_3 或 Sb_2O_5 形式的锑的细粒氧化锡组成。

但这些导电氧化锡具有缺点是：它们视锑的含量和烘焙温度而定被染成不同程度的深兰色。此外还有：含锑的氧化锡以及一般含锑的

物质目前在工业医学上出现不能不叫人担心的问题。为了获得尽可能浅色的产物和作为掺杂物取代锑，当然可使用掺杂卤素的氧化锡。

J P 6 0 - 2 2 3 1 6 7 和 J P 6 2 - 0 5 0 3 4 4 叙述了用铟一氧化锡 (I T O) 涂层的云母薄片和高岭石薄片，它们的特点是透明度比较高和导电性比较好。但所述的制备这种颜料的方法，即通过把掺入 InCl_3 和 SnCl_4 的基质的醇悬浮体加热和蒸发醇来进行涂层是很昂贵的，而且得到的是不很均匀的 I T O 涂层。

E P - A - 0 4 4 8 9 4 6 公开了一些最多掺杂 2 重量% 二价锡和 0.1 至 2.5 重量% 卤化物的能导电的四价锡氧化物。它们作为填料或颜料使用于塑料、漆、纤维、纸张、纺织品和调色剂中。四价锡氧化物的比电阻小于 50 欧姆·米 ($\Omega \cdot m$)。

但不利的是，视其制法，性能和掺杂量而定，获得的产品为灰色至浅色，而且只有以很大的费用才可将此几乎球形的氧化锡粒子加进所考虑的使用系统中。此外已知的是：只有当把大量的颜料加入使用系统中，使得许多彼此相邻的粒子接触时，才能给予使用系统高度导电性。这要求球形材料的使用量特别多，该使用量能对使用系统的特性起不良影响。

本发明的任务是提供一种导电颜料，这种颜料是浅色的，具有对红外线射线的高度反射能力，而且能使其对各自用途的覆盖能力达到最佳化程度。

按本发明，此任务通过在可能用一层或多层金属氧化物覆盖的基质基础上的和具有掺杂卤化物的氧化锡和/或氧化钛作为导电层的一种能导电的浅色颜料得到解决。

本发明的对象还有用本发明的颜料染色的一些漆、印花色浆、塑

料或涂料。

基质可能是薄片状的或者也可能是非薄片状的。后一种情况是不规则的或规则的，例如或多或少为球形粒子，这些粒子具有平均直径为小于 $500\ \mu m$ ，特别是不大于 $20\ \mu m$ 。优选的薄片状的基质具有主要尺寸范围为小于 $500\ \mu m$ ，特别是小于 $250\ \mu m$ ，厚度为优选小于 $10\ \mu m$ ，特别是不大于 $5\ \mu m$ ，最好是 $0.3\sim 3\ \mu m$ 。薄片状基质的主要尺寸范围对厚度的比（长宽比）大于3，优选的是大于5。

非薄片状的基质例如可由 SiO_2 ，或金属氧化物如 Fe_2O_3 ， TiO_2 ， $MTiO_3$ （其中M=镁、钙、钡、锶），或 Al_2O_3 组成，此外也可由 $BaSO_4$ ， $CaSO_4$ 和 $CaCO_3$ 组成。薄片状的基质以由例如层状硅酸盐如云母、滑石、高岭土，由玻璃或其它硅酸盐矿物制成的薄片状的和最好是透明的或半透明的基质为基础。此外还可考虑金属薄片例如铝薄片或薄片状的金属氧化物例如薄片状的氧化铁或氯化氧铋，这里的列举也和只是作为范例列举出用于非薄片状基质的材料一样，不应限制本发明。

可直接在基质上涂一层由掺杂卤素的氧化锡和/或氧化钛组成的导电涂层，但若在基质表面和导电涂层之间有一层可能水合的氧化硅层或一层其它不溶解的硅酸盐层，则此导电涂层在非硅酸盐基质的情况下才是优选的。在薄片状的和非薄片状的基质上涂绝缘层最好按 EP 0, 375, 575 中所述的方法进行。但也可首先在基质上涂一层或多层由例如氧化铬，氧化铁，氧化锆，氧化锡和/或其它无色的或有色的金属氧化物组成的涂层，然后作为外层涂上由掺杂卤素的氧化锡和/或氧化钛组成的导电层。在此情况下经常优选的是，在此

氧化物层或一些氧化物层和外导电层之间涂一层 SiO_2 层或硅酸盐层。

SiO_2 中间层或硅酸盐中间层最好至少共计约为基质物料的 5 重量%，以 SiO_2 计算。按上面所述是没有规定限度的，但事实证明：很厚的中间层常常不再促使颜料性能的改进，特别是不再提高导电性。因此特别优选的是， SiO_2 中间层或硅酸盐中间层为基质物料量的 5 重量%和 30 重量%之间。

除了导电外涂层和可能情况下 SiO_2 中间层或硅酸盐中间层之外不具有多于 2 个附加层的本发明颜料是优选的。

作为金属氧化物这里不仅使用高折射率的无色金属氧化物，特别是如氧化钛和/或氧化锆，而且使用有颜色的金属氧化物，例如氧化铬，氧化镍，氧化铜，特别是氧化铁，例如 Fe_2O_3 或 Fe_3O_4 ，或这些金属氧化物的混合物。这种金属氧化物/云母颜料的商品名称为 Afflair® 和 Iriodin® (生产厂家：E. MERCK, Darmstadt)，在市场上是可买到的。

作为载体特别优选的也是按照国际申请 PCT/EP 92/02 3 5 1 制备的薄片状颜料。

这些载体由一种透明的无机薄片状基体，最好是由可含有一种不溶解的色料的氧化硅组成。如果例如要制备一种透明度高的导电颜料，就使用其基体只是由氧化硅组成的薄片状载体。

这种导电颜料特别适合于制备导电清漆或电极的透明涂层。

但如果要求具有高覆盖能力的能导电的浅色颜料，就把不溶解的色料例如二氧化钛粒子加进透明的基质中。优选的载体的优点在于：为了制备本发明的颜料，已可从具有高覆盖能力的载体出发。

各金属氧化物涂层较好不厚于 500 nm ，最好在 80 nm 和 300 nm 之间。各金属氧化物涂层的物料量较好是在基质物料量的 20% 和 200% 之间，最好是在 20% 和 150% 之间。

优选的是，本发明的导电颜料在薄片状基质上。这些颜料由于它们的薄片状结构，彼此平行地排列在平坦的涂层中。在这些颜料粒子的不同涂层的界面上反射的光和从彼此平行，取向不同的粒子上反射的光干涉，因此产生取决于视角的干涉色，这例如在 L. M.

Greenstein, Optical behaviour of nacreous and interference pigments (有彩色和干涉的颜料的光学特性), Pigment Handbook (颜料手册), New York (纽约) 1973, 第357页下页中说明的那样。这些干涉色被可能存在的吸收色叠加，这些吸收色可由着了色的基质和/或有色的金属氧化物涂层引起并使颜色具有一种美观迷人的，有时还有其它颜色的鲜艳光泽。

关于导电性，本发明颜料的优点在于：由于颜料的薄片形状，可将它们顺利地加进使用体系中，例如加进漆、塑料等物料中，此外还产生颜料粒子之间的接触点，这就再次使使用体系中有良好的导电性。

本发明颜料的特殊成形取决于各自的要求外形。

在可见光的光谱范围尽可能透明的颜料尤其以硅酸盐基质为基础，这些硅酸盐基质由例如玻璃， SiO_2 ，云母，高岭土，滑石等这些物料组成，在这些物料上直接涂上由掺杂卤素的氧化锡和/或氧化钛组成的导电涂层；此外也可在此基质上首先涂一层无色的金属氧

化物例如氧化锡，氧化锆和/或氧化铝，在这层金属氧化物上需要时涂有一薄层 SiO_2 。中间层或其它不溶解的硅酸盐中间层，然后紧接着有能导电的外层。这种特别优选的颜料的特征是透明度高，导电性强，对红外辐射的反射能力强，并特别适合于用来生产能导电的清漆，电极的透明涂层和类似的用途。对在可见光区透明的薄片状的优选颜料来说，在这些特性上还加上本质上由导电层厚度确定的干涉色的特性（见例如 L. Armanini, Pigment and Resin Technology, Oktober 1988, 第4页下页）。

而如果希望导电彩色颜料需要时具有高覆盖能力，就可使用例如由有颜色的金属氧化物组成的基质或反射能力强的金属基质和/或可在基质上涂由一种或多种金属氧化物组成的一层或多层有颜色的涂层。

如果在由例如玻璃，云母，高岭土，滑石或类似材料组成的透明或半透明的基质上首先涂一层或多层有颜色的金属氧化物涂层，则产生有时还有干涉色导电性高，对红外线辐射反射能力强的彩色颜料，但该彩色颜料常常只具有较小的覆盖能力。而通过使用金属基质或金属氧化物基质经常可得到很高的覆盖能力。

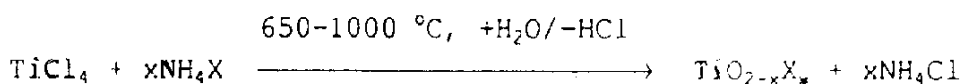
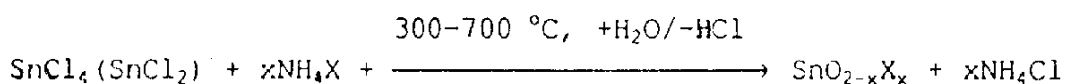
特别优选的是以例如铝、铬、铁、钢或类似的金属薄片为基础的薄片状颜料，在这些金属薄片上首先覆盖一薄层 SiO_2 或其它硅酸盐，在此薄层 SiO_2 或其它硅酸盐上涂有一层由掺杂卤素的氧化锡和/或氧化钛组成的外导电层。

此外，特别优选的是以由玻璃， SiO_2 ，云母，滑石，高岭土或类似材料组成的透明或半透明的基质为基础的薄片状颜料，在此基质上首先覆盖一层或多层有颜色的金属氧化物涂层，在此氧化物涂层

上涂有有时有别于 SiO_2 中间层或其它不溶解的硅酸盐中间层的外导电层。这样的一些颜料的特征是：吸收色取决于视角，干涉色有时取决于视角，覆盖能力由比较小至中等，导电性强，对红外线辐射的反射能力强。

本发明颜料之间的重大差别在于由掺杂卤素的氧化锡和/或氧化钛组成的外导电层。

把此涂层涂覆到有时经过预涂层的基质上例如可用沸腾床法，比方说按以下方程式进行：

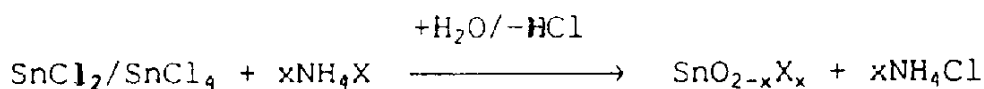


涂覆涂层最好在所述温度间隔内进行，在此情况下在重叠的温度范围内混合涂层沉积也是可能的。 $\text{SnO}_{2-x}\text{X}_x$ 沉积特别是在 $300 \sim 600^\circ\text{C}$ 下进行， $\text{TiO}_{2-x}\text{X}_x$ 沉积最好在 $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ 下进行。

沸腾床涂层法本身是已知的，例如在 EP 0, 1 0 6, 2 3 5 中叙述了用金属氧化物涂覆薄片状基质的方法，而在 DE 2 4 5 4 1 3 8 中指出了等大的粒子的涂层方法。本发明方法参照在这些专利中所述方法的异种方案，但也可能有较大的不一致。

所述反应方程式可作为范例理解；也可使用其它可水解的锡化合物和/或钛化合物及卤化物。

通过例如按以下作为范例理解的反应方程式进行反应，也可用湿化学法涂上由 $\text{SnO}_{2-x}\text{X}_x$ 和/或 $\text{TiO}_{2-x}\text{X}_x$ 组成的外导电层。



在上述反应方程式中 X 为卤化物，尤其是 I^- ， Br^- 或 Cl^- ，特别优选的是 F^- 。在湿化学涂层时，使用 2 价和 4 价锡化合物的混合物或 3 价和 4 价钛化合物的混合物（或相继进行加入）经常是优选的；在湿化学涂层时特别优选的是使用 SnCl_2 及 SnCl_4 和/或 TiCl_3 及 TiCl_4 。但不仅在湿化学涂层时而且在沸腾床涂层时都使用只在氧化阶段的锡化合物或钛化合物。湿化学沉积最好在酸性的，特别是在 pH 值为 1.2 和 4 之间的范围内进行。

如果使用醇作溶剂，在湿化学涂层时只可能使用 4 价锡化合物。在这种情况下将锡盐例如四氯化锡的醇溶液和当时的卤化铵计量加到 pH 值为 1.0 至 7.0，最好是 1.8 至 3.5 和温度在 40 至 90°C 范围内，最好在 60 至 90°C 范围内的基质的水悬浮体中，使得当时立刻进行水解并沉积到薄片状的基质上。

通过 NH_4X 和 SnCl_2 / SnCl_4 和/或 TiCl_3 的质量得出的掺杂比，对所有三种方法来说最好少于 10%，尤其不多于 5%；特别优选的是用在 1% 和 5% 之间的掺杂比进行掺杂；同样的优选范围对使用其它的锡化合物或钛化合物也有效。除了已明确地提到的锡化合物或钛化合物以外，也可使用其它可水解的锡化合物或钛化合物。不用 NH_4X 也可使用其它水溶性的或在沸腾床反应器条件

下挥发的卤化物。

在上述反应方程式中已说明掺杂的氧化锡涂层和/或氧化钛涂层是 SnO_2-xX_x 或 TiO_2-xX_x ，这些化学式中有时也包括水合的氧化锡涂层和/或氧化钛涂层。为了获得导电性而用卤素掺杂 SnO_2 和/或 TiO_2 是已知的，例如在 *J. Mater. Res.* 3 (1988) 392-397 中得到了说明（作者：T. Endo, N. Moriata, T. Sato, M. Shimada）。但掺杂卤素的氧化锡或氧化钛迄今只用来涂覆大面积的基质例如玻璃表面。令人惊异的是，在涂覆其大小在微米或亚微米范围内的小粒子时得到附着牢固的涂层。特别令人惊异的是，在涂覆薄片状的基质时产生附着牢固的光滑涂层，这对于系统的特别光学性能，即光泽和干涉色是绝对必要的前提。

外涂层不仅只由掺杂卤素的氧化锡或氧化钛组成而且也可能是这两种掺杂的金属氧化物的混合物；这里的混合比是无关紧要的，可使用由 SnO_2-xX_x 和 TiO_2-xX_x 任意组成的混合氧化物。

此外，此涂层除了 SnO_2-xX_x 和/或 TiO_2-xX_x 之外也可含有其它金属氧化物。因此例如有好处的是，为了提高对热或机械的稳定性，为了产生特殊的彩色效应或由于其它原因把其它金属氧化物例如氧化铝，氧化铁，氧化铬或其它氧化物掺入此外涂层中。因为通过这些添加剂一般可提高此颜料的比电阻并也经常降低对红外线辐射的反射能力和降低外涂层的可见光透明度，所以添加剂在外涂层中所占物料量不要选择得太高，尤其要少于 25 重量%。特别优选的是这样的添加剂在其中共计少于 10 重量%，尤其是少于 5 重量%的颜料。更特别优选的是其外涂层只由掺杂卤素的氧化锡和/或氧化钛组成的颜料。

外涂层的厚度最好不要太大，尤其要小于 300 nm。外涂层所占物料最好在基质物料量的 20 重量%和 200 重量%之间，尤其要在 60 重量%和 150 重量%之间。

在导电涂层中单独的或在混合物中的卤化物含量为 0.1 至 2.5 重量%，最好为 0.5 至 1 重量%。适当地是使用掺杂材料为四卤化锡或卤化铵。将锡盐例如四氯化锡的醇溶液和当时的卤化铵定量加到 pH 值为 1.0 至 7.0，最好是 1.8 至 3.5，温度在 40 至 90°C 的范围内，最好是在 60 至 90°C 的范围内的载体的水悬浮体中，使得当时立刻进行水解并沉积在薄片状的载体上，这样来达到所要求的锡和卤化物在能导电的涂层中均匀分布是不成问题的。分离出已被涂层的载体并在 300°C 至 900°C 下焙烧 5 至 120 分钟。需要时视载体而定，按已知方法用二氧化锡在载体上附加预涂层证明是实用的。

通过外涂层使本发明的颜料具有高导电性。比电阻视外涂层的组成而定，一般在 5 和 $2 \cdot 10^5$ 欧姆厘米 (Ωcm) 之间。

为了测量颜料的比电阻，在一根直径为 2 厘米的玻璃管中借助于两个金属冲头之间的 10 公斤重量将约 0.5 克颜料进行压缩。测量如此压实的颜料的电阻。按下面的关系式从压缩的颜料层厚度 L 得出比电阻 P：

$$\zeta = R \cdot \frac{\pi \cdot (d/2)^2}{L} \quad [\text{Ohm} \cdot \text{cm}]$$

特别优选的是本发明颜料的比电阻不大于 50 千欧姆厘米 ($k \Omega \text{cm}$), 尤其不大于 25 千欧姆厘米 ($k \Omega \text{cm}$)。

外涂层还使本发明的颜料在红外线区具有高反射能力, 此反射能力视外涂层的组成而定, 在 4000 和 20000 nm 之间的波长范围内平均高于 70%, 在多数情况下甚至高于 85%。特别优选的是, 本发明的颜料在上述波长范围内具有平均反射能力大于 90%。

考虑到各自的用途, 可使本发明颜料在可见光光谱范围内的光学特性在宽阔的范围内变动并确定所需数值。

因此, 如果使用直接用外涂层覆盖的由例如玻璃或其它硅酸盐材料组成的透明基质, 就可获得例如在可见光范围内高度透明的颜料。尤其是具有如此特性的薄片状颜料非常适合用来制造能导电的透明涂层。在此情况下可在各基质上, 例如在玻璃板, 金属工件或类似物上直接喷涂一薄层含有这种颜料的清漆调配料, 而传统的由掺杂卤素的氧化锡和/或氧化钛组成的涂层是气相喷镀的, 喷镀后紧接着用一层薄塑料覆盖作为机械保护, 这是十分复杂的。通过在铝基质上涂覆一层含有掺杂卤素的氧化锡或氧化钛的外涂层可大大降低铝基质对水解的敏感性, 这样的颜料例如可用于水溶漆调配料中。正如已经提到的那样, 如果在基质和外涂层之间安置一层 SnO_2 或一层不溶解的硅酸盐, 这对非硅酸盐基质常常是有好处的。除了铝基质外也可使用例如铬、铁或钢这些金属基质, 薄片状金属基质是优选的。

对例如代表外壳的静电涂层, 抗静电的铺地织物的染色和其它应用来说, 经常需要在红外线范围内反射能力高, 导电彩色颜料, 正如已提到的那样, 这通过使用有颜色的基质和/或涂在基质表面和外涂层之间的有颜色的金属氧化物涂层和/或通过将有颜色的金属氧化物

掺合到外涂层中就能实现，而且可以在宽范围内改变颜料的覆盖能力。这里也常有好处的是，在金属氧化物涂层和可导电的外涂层之间涂一层由 SiO_2 或其它不溶解的硅酸盐材料组成的中间层。

所列举的本发明颜料的这些用途只可作为范例来理解，只应说明本发明，而非限制本发明。但不管对某种应用的特殊要求形式显得怎样，专业人员能够在宽的范围内改变这些颜料的特性并考虑到各自的应用使这种特性达到最佳程度。

需要时首先用例如氧化铬，氧化钛，氧化锆，氧化铝中的一种或其它几种金属氧化物涂层和/或另外的金属氧化物涂覆当时挑选出的基质，制备本发明的颜料。使其它金属氧化物沉积到薄片状基质的方法，例如在DE 1 9 5 9 9 9 8，DE 2 2 1 5 1 9 1，DE 2 2 4 4 2 9 8，DE 2 3 1 3 3 3 1，DE 2 5 2 2 5 7 2，DE 3 1 3 7 8 0 8，DE 3 1 5 1 3 4 3，DE 3 1 5 1 3 5 5，DE 3 2 1 1 6 0 2或DE 3 2 3 5 0 1 7这些专利文献中得到了说明，而且结果表明了上述文献所介绍的方法也可用来涂覆非薄片状的基质。

在EP 0, 3 7 3, 5 7 5中叙述了把由 SiO_2 或其它不溶解的硅酸盐材料组成的薄中间涂层涂覆到薄片状基质上的方法，而且已证明：这种方法也可用于非薄层的基质上。如果需要，尤其可把这样的中间层安排在紧靠于导电外涂层前面，虽然也可能是，在金属氧化物涂层之间有一层或多层硅酸盐中间涂层。

接着按上述方法在如此制成的，需要时经过涂层的基质上涂覆能导电的外涂层。除了掺杂卤素的氧化锡和/或氧化钛之外还含有一种或多种其它金属氧化物的外涂层是用沸腾床方法通过使其它金属氯化

物和/或羰基金属按上述的气相反应进行反应制成的；而湿化学反应是用合适的方法使含有氯化锡或氯化钛以及需要时还含有其它金属氯化物的溶液与可溶解的氟化物进行反应。

本发明的颜料的特征是：导电性强，对红外线辐射的反射能力强，在各种应用上的最佳覆盖能力和最佳的色彩。本发明的颜料视其特殊的成形而定可用于许多不同的用途，例如用于控制液晶显示的透明电极，用于抗静电的涂层和抗静电的塑料，铺地织物等。本发明的颜料比传统的颜料较好地满足在各种应用中出现的要求，并在各种情况下显示大大扩展可供专业人员使用的这种化合物的备用物，因此给本发明的化合物带来很大的经济意义。

以下实施例应说明本发明，而非限制本发明。

实施例 1

将粒度为 $10 \sim 60 \mu m$ 的 100 克云母悬浮在 2000 毫升全脱盐的水中，加热到 $75^\circ C$ 并在 4 小时内于搅拌下连续加入含有 84.6 克 $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ ，6.0 克 $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 和 100 毫升浓 HCl 的 400 毫升盐酸溶液。在这 4 小时后从另一容器把 NH_4F 溶液（4.0 克 NH_4F 溶于 300 毫升水中）计量加到云母悬浮体中。在全部反应时间内借助于 15% 的氢氧化钠溶液保持 pH 值恒定在 1.8。反应期间在反应悬浮体上面通入氮气。在 $75^\circ C$ 下再搅拌 30 分钟，紧接着使反应产物沉降 10 小时。然后滤清固体物质，用约 20 毫升水洗去氯化物并在 $110^\circ C$ 下烘干。将这样得到的产品在 $300 \sim 700^\circ C$ 的温度范围内于空气中或在氮气保护下进行焙烧，得到浅色的颜料，该浅色染料在云母表面的导电涂层中含有对于电导率来说已足够的氟化物。

下面的表中列出了在不同的焙烧温度下测定的比电阻：

焙烧温度/°C	比电阻/千欧姆·厘米
300	2.000
500	9
600	25
700	150

用上面所述的装置测量颜料的电阻。有机玻璃管的内径 $d = 2$ 厘米。将约 0.5 克制成的颜料在两个金属冲头之间的负荷为 10 公斤的条件下进行压缩。

实施例 2

类似实施例 1 将粒度为 $10 \sim 60 \mu m$ 的 100 克云母悬浮在 2000 毫升全脱盐的水中，加热到 $75^\circ C$ 并在 4 小时内于搅拌下连续加入含有 37.2 克 $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ ，6.7 克 $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 和 100 毫升浓 HCl 的 400 毫升盐酸溶液中。在这 4 小时后从另一容器把 NH_4F 溶液（2.0 克 NH_4F 溶于 300 毫升水中）计量加到云母悬浮体中。在全部反应时间内借助于 15% 的氢氧化钠溶液保持 pH 值恒定在 1.8。反应期间在悬浮体的上面通入氮气。在 $75^\circ C$ 下再搅拌 30 分钟，紧接着使反应产物沉降 10 小时。然后滤清固体物，用约 20 毫升水洗去氯化物并在 $110^\circ C$ 烘干。将这样得到的产品在 $300 \sim 700^\circ C$ 的温度范围内于空气中或在氮气保护下进行焙烧，得到浅色的颜料，该浅色颜料在云母表面的导电涂层中含有对于导电率来说已足够量的氟化物。

下面的表中列出了在不同的焙烧温度下测定的比电阻：

焙烧温度/°C	比电阻/千欧姆·厘米
3 0 0	1 4 0
4 0 0	4
5 0 0	1
6 0 0	4 5

用实施例 1 所述的装置测定颜料的电阻。

实施例 3

类似实施例 1 将粒度为 $10 \sim 60 \mu m$ 的 100 克云母悬浮在 2000 毫升全脱盐的水中，加热到 $75^\circ C$ 并在 4 小时内于搅拌下连续加入含有 37.2 克 $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ ，6.7 克 $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 和 100 毫升浓 HCl 的 400 毫升盐酸溶液。在这 4 小时后从另一个容器把氢氟酸溶液（2.63 克 38—40% 的最纯的氢氟酸溶于 300 毫升水中）加到云母悬浮体中。在全部反应时间内借助于 15% 的氢氧化钠溶液保持 pH 值恒在 1.8。反应期间在反应悬浮体上面通入氮气。在 $75^\circ C$ 下再搅拌 30 分钟，紧接着使反应产物沉降 10 小时，然后滤清固体物质，用约 20 毫升水洗去氯化物并在 $110^\circ C$ 中烘干。将这样得到的产品在 $300 \sim 700^\circ C$ 的温度范围内于空气中或在氮气保护下进行焙烧，得到浅色的颜料，该浅色颜料在云母表面的导电涂层中含有对于电导率来说已足够量的氟化物。

下面的表中列出了在不同的焙烧温度下测定的比电阻：

焙烧温度/°C	比电阻/千欧姆·厘米
3 0 0	5 0 0
4 0 0	1 9 0

5 0 0	2 2
6 0 0	1 1
7 0 0	5 0

用实施例 1 中所述的装置测量颜料的电阻。

实施例 4

类似实施例 1 将粒度为 $10 \sim 60 \mu m$ 的 100 克云母悬浮在 2000 毫升全脱盐的水中，加热到 $75^\circ C$ 并在 4 小时内于搅拌下连续加入含有 76.0 克 $TiCl_4$ ，13.4 克 $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 和 100 毫升浓 HCl 的 400 毫升盐酸溶液。在这 4 小时后从另一容器把 NH_4F 溶液（4.0 克 NH_4F 溶在 300 毫升水中）计量加到云母悬浮体中。在全部反应时间内借助于 15% 的氢氧化钠溶液保持 pH 值恒定在 1.8。反应期间在反应悬浮体上面通入氮气。在 $75^\circ C$ 下再搅拌 30 分钟，紧接着使反应产物沉降 10 小时。然后滤清固体物质，用约 20 毫升水洗去氯化物并在 $110^\circ C$ 烘干。将这样得到产品在 $300 \sim 700^\circ C$ 的温度范围内于空气中或在氮气保护下进行焙烧，得到浅色的颜料，该浅色颜料在云母表面的导电涂层中含有对于电导率来说已足够量的氟化物。

下面的表中列出了在不同的焙烧温度下测定的比电阻：

焙烧温度/ $^\circ C$	比电阻/千欧姆·厘米
5 0 0	2 0 . 0 0 0
6 0 0	7 0 . 0 0 0

用实施例 1 中所述的装置测量颜料的电阻。

实施例 5

类似实施例 1 将粒度为 $10 \sim 60 \mu m$ 的 100 克云母悬浮在 2000 毫升全脱盐的水中，加热到 $75^\circ C$ 并在 4 小时内于搅拌下连续加入含有 76.0 克 $TiCl_4$ ，105 克 15% 的 $TiCl_3$ 溶液和 100 毫升浓 HCl 的 400 毫升盐酸溶液。在这 4 小时之后从另一个容器把 $NH_4 F$ 溶液（4.0 克 $NH_4 F$ 溶于 300 毫升水中）计量加到云母悬浮体中。在全部反应时间内借助于 15% 的氢氧化钠溶液保持 pH 值恒定在 1.8。反应期间在反应悬浮体上面通入氮气。在 $75^\circ C$ 再搅拌 30 分钟，紧接着使反应产物沉降 10 小时。然后滤清固体物质，用约 20 毫升水洗去氯化物并在 $110^\circ C$ 下烘干。将这样得到的产品在 $300 \sim 700^\circ C$ 的温度范围内于空气中或在氮气保护下进行焙烧，得到浅色的颜料，该浅色颜料在云母表面的导电涂层中含有对于电导来说已足够量的氟化物。

下面的表中列出了在不同的焙烧温度下测定的比电阻。

焙烧温度/ $^\circ C$	比电阻/千欧姆·厘米
500	80.000
600	130.000

用实施例 1 中所述的装置测量颜料的电阻。

实施例 6

将粒度为 $10 \sim 60 \mu m$ 的 100 克云母悬浮在含有 25.0 克 $NH_4 F$ 的 2000 毫升水溶液中。把悬浮体加热到 $85^\circ C$ 。紧接着把由 40.8 克 $TiCl_4$ ，600 毫升乙醇，100 毫升浓盐酸和 300 毫升水制成的溶液在强烈搅拌下迅速而均匀地滴入前面的悬浮

体中。在加入此溶液的过程中借助于氨水将 pH 值提高到7.0并在三小时的再搅拌阶段内于85℃保持此 pH 。反应器这时是敞开的，因此大部分乙醇和水被蒸发。从现在起让反应产物沉降10小时，然后按实施例1中所述方法加工此产品。

下面的表中列出了在不同的焙烧温度下测定的比电阻：

焙烧温度/℃	比电阻/千欧姆·厘米
500	130.000
600	200.000

用实施例1中所述的装置测量颜料的电阻。

实施例7

通过以600转/分钟的速度进行搅拌把按国际专利申请PCT/EP 92/02 351制成的用 TiO_2 染色的20克 SiO_2 薄片悬浮在1升水中，加热到75℃，通过加入稀盐酸调节到 pH 值为1.8并以2毫升/分钟的速度计量加入由2.95克 $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ 和5毫升浓盐酸溶于50毫升水中组成的四氯化锡水溶液。通过加入氨水溶液保持 pH 值恒定。紧接着加入由30克 NH_4F 溶于50毫升水中组成的氟化铵溶液，加热到85℃并用稀盐酸调节 pH 值到3.5。然后以2毫升/分钟的速度加入25克无水四氯化锡溶于500毫升乙醇中的溶液。通过加氨水溶液保持 pH 值恒定。紧接着吸滤悬浮体，洗去盐分，在干燥箱中烘干并于500℃在空气中焙烧15分钟，得到淡黄白色颜料，它具有粉末电阻为420千欧姆·厘米。

实施例 8

把用 TiO_2 染色的 50 克 SiO_2 薄片悬浮在 500 毫升水中。紧接着为了用 SnO_2 涂覆薄片表面，在 75°C ， pH 值为 1.8，搅拌速度为 500 转/分钟和计量加入速度为 0.8 毫升/分钟条件下加入由 2.9 克 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 5 毫升浓盐酸溶于 40 毫升水中组成的溶液。通过加入 25% 的氨水溶液保持 pH 值恒定。第一次涂覆结束后加入 25 克 NH_4F 并用 HCl 调节 pH 到 3.5。然后以 2 毫升/分钟的计量加入速度将 55 克 SnCl_4 溶于 400 毫升乙醇中的溶液加入当时加热到 85°C 的悬浮体中，同样用 25% 的氨水溶液保持 pH 值恒定。结束加入之后，让物料稍许冷却，为的是紧接着用过滤器吸滤悬浮体。将在干燥箱中烘干的试样在 500°C 下焙烧 30 分钟；其中有的试样在氮气保护下焙烧，有的试样在空气中焙烧。两种试样在制成后的三周具有粉末电阻约为 20 千欧姆·厘米。