



297040

申請日期	82 年 4 月 22 日
案 號	82103083
類 別	1096 1/2

A4
C4Int. Cl.⁽ⁱ⁾

(以上各欄由本局填註)

297040

發明
專利說明書
新型

一、發明 創作名稱	中 文	導電性顏料
	英 文	Electrically conductive pigments
二、發明人	姓 名	(1) 喬恩·岱茲 Dietz Johann (2) 克勞斯·法蘭茲 Franz Klaus (3) 傑哈德·法夫 Pfaff Gerhard
	籍 貫 (國籍)	(1) 德國 (2) 德國 (3) 德國
	住、居所	(1) 德國達木士塔 D-6100 法蘭克福特路 250 號 Frankfurter Str. 250, D-6100 Darmstadt, Germany (2) 德國達木士塔 D-6100 法蘭克福特路二五〇號 250 Frankfurter Strasse, Darmstadt D-6100 Germany (3) 德國達木士塔 D-6100 法蘭克福特街二五〇號 250 Frankfurter Strasse, D-6100 Darmstadt, Germany
	住、居所 (事務所)	
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 麥克專利有限公司 Merck Patent GmbH
	籍 貫 (國籍)	(1) 德國
	住、居所 (事務所)	(1) 西德達木士塔 D-6100 法蘭克福特路二五〇號 Frankfurter Strasse 250, D-6100 Darmstadt, West Germany
	代 表 人 姓 名	(1) 朱根·霍曼 Heumann Jurgen 瑞赫德·史卡特勒 Schuttler Reinhard

297040

申請日期	82 年 4 月 22 日
案 號	82103083
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明
專利說明書
新型

一、發明 創作名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(4) 雷勒·佛葛特 Vogt Reiner (5) 新田勝久 Nitta Katsuhisa
	籍 貫 (國籍)	(4) 德國 (5) 德國
	住、居所	(4) 德國達木士塔 D-6100 法蘭克福特路 25 0 號 250 Frankfurter Strasse, D-6100 Darmstadt, Germany (5) 日本福島縣磐城市相南台一丁目 3-2
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	籍 貫 (國籍)	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

五、發明說明 (1)

本發明有關一種淡色，導電性，片狀或非片狀顏料，此者係在具適當形狀之基板上塗覆導電層。

在許多工業中，皆需要導電性顏料，以產製，例如，導電性，抗靜電或電磁遮蔽性塑料，漆，塗料，纖維等。在此使用大量導電性碳黑，但是，此者在可見光區之吸光度極高，故不能用於透明，淡色或彩色之塗料。另一個問題是碳黑對 I R 光區亦有極強之吸光性，故在，例如，曝露於陽光下時，會使塗覆成品發熱，而此現象在許多情況下皆不適合。

E P 0 , 3 7 3 , 5 7 5 描述一種導電性之片狀顏料，其係在塗有一或多種金屬氧化物之片狀基質上覆以由摻雜矽之氧化錫所組成的導電膜，而導電膜與金屬氧化物膜間具有 $S i O_2$ 薄膜。但是，此類顏料之 I R 輻射反射性不能完全符合所需。而且，雖然可得到淡色及彩色顏料，但是，因為摻錫氧化錫層本身具有濃厚色調，故不能產製極具透明性之顏料。而後者為產製導電清漆時所最感興趣者。

U S - A - 4 4 3 1 7 6 4 描述一種透明，導電性塗料，其中包括膜形成粘合劑及摻有 0 . 1 至 2 0 % 重之錫 ($S b_2O_3$ 或 $S b_2O_5$ 型式) 的氧化錫細粉。

但是，此種導電性氧化錫亦有缺點，即其藍色強度依錫含量及煅燒溫度而定。此外，就健康及安全之觀點言之，含錫氧化錫，以及含氧化錫之物質目前顯然不安全。為了產製極淡色之產物並取代作為摻雜物之錫，目前使用摻

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

民國 84 年12月修正

五、發明說明 (2)

雜鹵素之氧化錫。

J P 6 0 / 2 2 3 , 1 6 7 及

J P 6 2 / 0 5 0 , 3 4 4 描述一種塗有銦 / 氧化錫 (I T O) 的雲母及高嶺土薄片，此者之特色為透明性極高且導電性極佳。但是，此種顏料之製法，其係將添加有 $I n C l _3$ 及 $S n C l _4$ 之基質醇懸浮液加熱蒸發該醇，極為複雜，且不能產生極均勻之 I T O 膜。

E P - A - 0 4 4 8 9 4 6 揭示一種含有不多於 2 % 重之二價錫及由 0 . 1 至 2 . 5 % 重之鹵化物的導電性，摻鹵素錫 (I V) 氧化物。此者用為塑料，漆，塗料，紙，織物及調色劑中之填料或顏料。錫 (I V) 氧化物之比電阻小於 $5 0 \Omega \cdot m$ 。

但是，缺點是所得產物依製法及摻雜物種類與量而呈灰色至淡色。而且，約略為球型之氧化錫顆粒難以摻雜於所施用之系統中。此外，已知只有在顏料添加量足以使彼此相鄰之顆粒彼此接觸，才能使應用系統具有高導電性。若為球形顆料，則需要量特別大，故對應用系統有不利之影響。

本發明標的是提出一種導電性顏料，此者色料且對 I R 輻射之反射率高，在特定應用中具有最佳之隱藏能力。

達成本發明標的之淡色，導電性顏料係在基底基質上塗上一或多種金屬氧化物層，且此顏料在基質上尚有一層摻雜鹵化物之氧化錫及 / 或氧化鈦導電層。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (3)

本發明亦提供一種以本發明顏料調色之漆，印刷墨，塑料或塗料。

基質可為片狀或非片狀。後一種情況下，基質為不規則或規則之顆粒，例如大致為球型且平均直徑小於 $500\ \mu\text{m}$ ，尤其是不大於 $200\ \mu\text{m}$ 。較有利之片狀基質主要直徑之展幅小於 500 ，尤其是小於 $250\ \mu\text{m}$ ，且厚度較好小於 10 ，尤其是不大於 5 ，特佳者為 $0.1 - 3\ \mu\text{m}$ 。片狀基質主要直徑中之展幅對厚度之比例（縱橫比）大於 3 ，較好是大於 5 。

非片狀基質可包括，例如， SiO_2 或金屬氧化物，諸如，例如， Fe_2O_3 ， TiO_2 ， MTiO_3 （其中 M 為 Mg ， Ca ， Ba ， Sr ）或 Al_2O_3 ，另外亦可包括 BaSO_4 ， CaSO_4 ，及 CaCO_3 。片狀基質是以片狀為主且較好為由，例如，片狀矽酸塩，諸如雲母，滑石，高嶺土，玻璃或其他矽酸塩材料所組成之透明或半透明基質。此外，亦可使用金屬薄片，諸如，例如，鋁薄片或片狀金屬氧化物，諸如，例如，片狀氧化鐵或氯氧化鉍，以上所列舉者及非片狀基質材料之實例僅用以例示而非限制本發明。

基質可直接塗上包括摻有鹵素之氧化錫及／或氧化鈦的導電層，但是，若為非矽酸塩基質，則基質表面與導電層間較好存有水合或非水合之二氧化矽層或包括有不同之不可溶矽酸塩的薄層。在片狀及非片狀基質中，此絕緣層之較佳施用法為 $\text{EP } 0,375,575$ 所述者。但是，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝
訂
線

五、發明說明 (4)

在施加包括有摻雜鹵素之氧化錫及／或氧化鈦之導電性外層前，亦可在基板上先塗覆一或多層由，例如，氧化鉻，氧化鋯，氧化鋁，氧化錫及／或其他無色或彩色之金屬氧化物所組成之薄層。此情況下，通常較好亦在金屬氧化物膜及導電外層間提供 SiO_2 或矽酸塩層。

SiO_2 或矽酸塩中間層之較佳量至少約 5 % 之重（基於基質重且以 SiO_2 計算）。尤其是沒有上限，只是中間層太厚對顏料性質並沒有進一步之幫助，尤其是導電性不會再增加。因此，相對於基質重量， SiO_2 或矽酸塩中間層之重量比為 5 及 30 % 重間時特性。

較佳之本發明顏料，除了導電性外層及（若存在） SiO_2 或矽酸塩中間層外，所含之其他金屬氧化物膜不多於兩層。

所用之金屬氧化物不僅包括無色高折射率金屬氧化物，諸如，尤其，二氧化鈦及／或二氧化鋯，亦包括彩色金屬氧化物，諸如，例如，氧化鉻，氧化鎳，氧化銅，尤其是鐵氧化物，諸如，例如， Fe_2O_3 或 Fe_3O_4 ，或此類金屬氧化物之混合物。此種金屬氧化物／雲母顏料之市售商標為 Afflair® 及 Iriodin®（廠商：E. Merck, Darmstadt）。

特佳基質材料亦包括國際申請案 PCT / EP 92 / 0 2 3 5 1 所製之片狀顏料。

其係為透明，無機片狀基質，較好為二氧化矽，且可含不可溶色料。若，例如，欲產製高度透明之導電性顏料

五、發明說明(5)

時，則使用基質由二氧化矽單獨構成之片狀基質材料。

此種導電性顏料特別適於產製導電性清漆或透明之電極層。

但是，若需要具有高遮蔽力之淡色，導電性顏料，則在透明基質中摻入不可溶之色料，例如，二氧化鈦顆粒。此種有利於產製本發明顏料的基質材料之優點為已經具有高遮蔽力。

各個金屬氧化物膜之厚度較好不多於500nm，尤其是在80與300nm間。各個金屬氧化物膜相對於基質重量之重量比為20及150%重之間。

較佳者為以片狀基質為主的本發明導電性顏料。因為具有片狀結構，故此類顏料本身係彼此平行地排列成平面層，而此顏料顆粒上各層界產生之反射光與彼此平行之各顏料顆粒產生之反射光發生干涉，故產生依視角變動之干擾色，諸如，例如，L.M.Greenstein, Optical behaviour of nacreous abd interference pigments, Pigment Handbook, New York 1973, p. 357 ff所述。任何由有色物質及／或有色金屬氧化物膜所產生之吸收色皆被此干涉色重疊，使顏料具有極美觀，甚至可能不同顏色且明亮之閃光。

就導電性言之，本發明顏料之優點為，因為係薄片狀，故可輕易摻入應用系統中，諸如漆，塑料等。此使顏料顆粒間具有接觸區域，故使應用系統具有良好之導電性。

本發明顏料之特別設計係依所需之特定性能而定。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明(6)

在可見光區大體為透明之顏料係基於，例如，尤其是包括，例如，玻璃， SiO_2 ，雲母，高嶺土，滑石等的氧化矽基質，此者係直接塗上由摻雜鹵素之氧化矽及／或氧化鈦所組成之導電層；另一種可能是在基板上先塗上包括，例如，氧化錫，氧化銦及／或氧化鋁的無色金屬氧化物，若需要，則在此層上施加由 SiO_2 或其他不可溶矽酸塩所組成之中間薄層，接著施加導電外層。特佳顏料之特色為高透明性，高導電性及對IR光區之高反射力，且特別適於產製導電性清漆，透明電極層及類似應用。若為在可見光區為透明之片狀顏料，較佳顏料之性質可藉由導電層厚度所定之干涉色補充（參見，例如，L. Armanini, Pigment and Resin Technology, October 1988, p. 4 ff.）。

若，相對地，需要可能具更高遮蔽力之導電性，有色顏料時，則可使用，例如，包括有色金屬氧化物之基質或強反射性金屬基質及／或在基質上塗覆一或多層由一或多種氧化物所組成之薄層。

由，例如，玻璃， SiO_2 ，雲母，高嶺土，滑石或類似材料所構成之透明或半透明基質若先覆上一或多層有色氧化物薄膜，則得到之有色顏料具有高導電性且對IR輻射有高反射性，此外可具干涉色，但常有遮蔽力太低之特性。使用金屬基質或金屬氧化物基質時，在許多情況下皆得到極高之遮蔽力。

特佳者為以金屬薄片為基質的片狀顏料，該金屬薄片

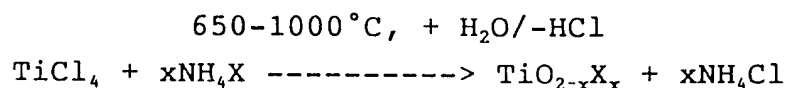
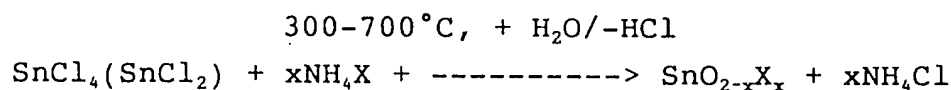
五、發明說明(7)

係製自，例如，Al，Cr，Fe，鋼等，該薄片先塗上由SiO₂或另一種矽酸塩所組成之薄層，此層之上再塗上包括摻雜有鹵素之氧化錫及／或氧化鈦的導電性外層。

特佳者為片狀顏料，此顏料係以由玻璃，SiO₂，雲母，滑石，高嶺土或類似材料所組成之透明或半透明基質為底質，該基質先以一或多種有色金屬氧化物膜著色，此膜上存有導電性外層，而中間可能以由SiO₂或另一種不同溶矽酸塩所構成之中間層分隔。此種顏料之特色為與視角無關之吸收色，與視角有關之干涉色（若存在），極低度至中度遮蔽力，高導電性及對IR輻射之高反射力。

本發明顏料與習用顏料間之決定性差異為使用摻雜有鹵素之氧化錫及／或氧化鈦形成之導電性外層。

此種表面塗層可藉，例如，流體化床法，例如依以下反應式，施用於未塗覆或預先塗覆之基質上。



該薄層較好是在所示之溫度範圍施加，在重疊溫度範圍內亦可能澱積混合層。SnO_{2-x}X_x之澱積溫度為300—600℃，而TiO_{2-x}X_x較好在800—

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

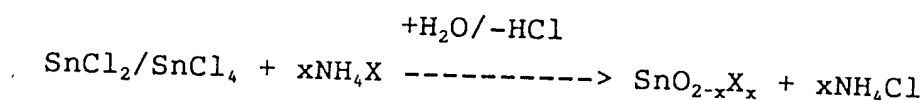
五、發明說明(8)

1 0 0 0 °C。

流體化床塗覆法為已知法；因此，例如，E.P. 0, 1 0 6, 2 3 5 描述一種以金屬氧化物塗覆片狀基質之方法且 D E 2, 4 5 4, 1 3 8 描述一種等軸顆粒之塗覆法。本發明方法使用其所述之改良方法作為原型，但亦可有極大之變化。

所用之反應式僅用以說明；亦可使用其他可水解之錫化合物及／或鈦化合物及鹵化物。

亦可依濕式化學法施加導電性之 $S_nO_{2-x}X_x$ 及／或 $TiO_{2-x}X_x$ 外層，反應依，例如，以下說明用之反應式進行：



以上反應式中，X 為鹵根，尤其是 I^- ， Br^- 或 Cl^- ，尤其是 F^- 。若為濕式化學塗覆法，則在許多情況下較好使用 2－及 4－價錫化合物或 3－及 4－價鈦化合物之混合物；濕式化學塗覆法中，使用 $SnCl_2$ 與 $SnCl_4$ 及／或 $TiCl_3$ 及 $TiCl_4$ 特佳。但是，濕式化學塗覆法以及尤其是流體化床塗覆法中，皆可使用僅有一種氧化態之錫化合物及鈦化合物。濕式化學澱積較好在酸性 pH 下進行，尤其是 pH 1.2 及 4 間。

若使用醇為溶劑，則濕式化學塗覆中可單獨使用四價錫化合物。此情況下，錫鹽，例如四氯化錫，及特定之鈦

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝訂線

五、發明說明(9)

鹵化物之醇溶液係以使片狀基質上之水解及沈澱同時發生之方式送入 pH 為 1.0 至 7.0，較好為 1.8 至 3.5，溫度為 40 至 90 °C，較好為 60 °C 至 90 °C 之基質懸浮水溶液中。

在兩法中以 NH_4X 及 $\text{SnCl}_2/\text{SnCl}_4$ 及 / 或 TiCl_4 之重量比表示之摻雜度較好小於 10%，尤其是不大於 5%；特佳者是摻雜度為 1 及 5% 間之摻雜層；在使用其他錫化合物及 / 或鈦化合物時，亦適用相同之較佳範圍。除了所例示之錫化合物或鈦化合物外，亦可使用其他可水解錫化合物或鈦化合物。亦可用其他在流體化床反應器條件下為揮發性之水溶性鹵化物取代 NH_4X 。

經摻雜之氧化錫及 / 或氧化鈦層在上述反應式中於為 $\text{SnO}_{2-x}\text{X}_x$ 及 $\text{TiO}_{2-x}\text{X}_x$ ，上式亦包括（若需要）水合之氧化錫及 / 或氧化鈦層。在 SnO_2 及 TiO_2 中摻雜鹵素以得到導電性係已知法，如 T. Endo, N. Moriata, T. Sato, M. Shimada, J. Mater. Res. 3(1988)392-397 所述。但是，摻雜鹵素之氧化錫及氧化鈦以往僅用以塗覆具有大面積之基質，諸如，例如，玻璃表面，因此，令人意外的是用於塗覆微米或次微米級之小顆粒時，竟產生牢固之表面塗層。尤其令人意外的是塗覆片狀基質時，產生具有均勻厚度之平滑牢固膠粘層，而此者為此種系統獲得特定光學性質的必要條件，即珠光及干涉色。

外層可由摻雜鹵素之氧化錫或氧化鈦或此 2 種經摻雜之金屬氧化物的混合物所組成；此類氧化物之混合比不嚴

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (10)

格，但可使用只有任何所需之組成的 $S_nO_{2-x}X_x$ 及 $TiO_{2-x}X_x$ 混合氧化物。

此外，除了 $S_nO_{2-x}X_x$ 及 / 或 $TiO_{2-x}X_x$ 外，外層中亦可含其他金屬氧化物。例如，較好在外層中添加其他金屬氧化物，諸如，例如，氧化鋁，氧化鈦，氧化鋯，氧化鉻或其他氧化物，以增加熱或機械安定性，以產生特定顏色效果或其他緣故。因為此種添加物通常增加顏料之電阻，且在許多情況下，會降低對 IR 輻射之反射能力及外層對可見光之透明性，故選擇之外層重量比較好不要太高，尤其是小於 25 % 重。更佳顏料為添加物之量少於 10 % 重，尤其是少於 5 % 重者，特佳顏料為外層單由摻有鹵素之氧化錫及 / 或氧化鈦所構成者。

外層厚度較好不太大，尤其是小於 300 nm。外層相對於基質重量之重量比較好為 20 及 200 間，尤其是 60 及 150 % 重間。

導電層中個別或混合鹵化物之含量為 0.1 至 2.5 % 重，較好為 0.5 至 1 % 重。摻雜物之較佳使用型式為錫 (IV) 或鉍鹵化物。依使片狀基質材料上之水解及沈澱同時發生之方式，將錫塩，例如四氯化錫，及各鉍鹵化物之醇塩之醇溶液加入 pH 為 1.0 至 7.0，較好為 1.8 至 3.5，溫度為 40 至 90 °C，較好為 60 至 90 °C 之基質材料水性懸浮液中，可輕易使導體層中之錫及鹵化物分佈均勻。分離經塗覆之基質並在 300 °C 至 900 °C 煅燒 5 min 至 120 min。依基質材料而定

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(1)

，較好以習用方式在基質上施加額外之二氧化錫前塗層。

外層使本發明之顏料具有極高之導電性，且其電阻通常為 5 及 $2 \times 10^5 \Omega \text{ cm}$ 間，依外層之組成而定。

為測量顏料之電阻，以兩金屬活塞間之 10 kg 法碼將少量約 0.5 g 顏料壓於直徑 2 cm 之丙烯酸管中。測量所壓製之顏料的電阻 R。依下式由經壓製之顏料之層厚 L 產生電阻係數 ρ

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

較佳者為電阻係數不大於 50 k $\Omega \text{ cm}$ ，尤其是電阻係數不大於 25 k $\Omega \text{ cm}$ 的本發明顏料。

此外，外層使本發明之顏料對 IR 產生高反射力，依外層之組成而定，在 4,000 及 20,000 nm 波長範圍中平均值大於 75% 且在許多情況下，甚至大於 85%。特佳者為在所述波長範圍中平均反射力大於 90% 之顏料。

本發明顏料在可見光區之光學性質可廣泛變化並可用於特定應用中。

因此，例如，在可見光區高度透明之顏料係使用直接塗有外層之製自，例如，玻璃或其他矽酸塩材料之透明基板得到。具有此種性質之片狀顏料極適於產製導電性，透明塗層。若為含此種顏料之清塗層配方，則將彼簡單噴於

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (12)

特定基質，例如玻璃板，金屬片等之上，形成薄膜，而習用之由摻雜鹵素氧化錫及／或氧化鈦所組成之塗層係以蒸汽澱積產製，然後塗上用以作機械性保護的薄塑料膜。在，例如，鋁基質上塗以含有摻雜氧化錫或氧化鈦之外層，鋁基質對水解之敏感性巨幅減低，故此種顏料可用為，例如，以水為主之配方。如所述者，若為非矽酸鹽基質，則通常較好在基質及外層間提供 SiO_2 層或包括不可溶矽酸鹽之料層。除了鋁基質外，亦可使用製自，例如，鉻，鐵或鋼之其他金屬基質，較佳者為片狀金屬基質。

例如，儀器外殼所用之靜電塗層，或抗靜地板覆層之上色，以及其他應用，常需要在 IR 中具有高反射力之有色，導電性顏料，而此顏料（如所述者）係使用有色基質及／或有色金屬氧化物膜，而此膜係位於基質表面與外層間，且／或可在外層中摻入有色之金屬氧化物，以使遮蔽力廣泛變化。亦常在金屬氧化物膜與其他導電性層間提供製自 SiO_2 或其他不可溶矽酸鹽材料的中間層。

在此所列之本發明顏料的可能應用僅用以說明，而不構成限制。但是，不論特定應用中所需之特性為何，熟習此技藝者可在廣泛範圍內變動顏料之性質，並就特定應用使其最佳化。

本發明顏料之製法係在所選定之基質上先塗覆（若需要）一或多種由，例如，氧化鉻，氧化鐵，氧化鋅，氧化鋁及／或其他金屬氧化物之其他金屬氧化物膜。其他金屬氧化物在片狀基質上之澱積法係述於，例如，DE

五、發明說明 (13)

1 , 9 5 9 , 9 9 8 , D E 2 , 2 1 5 , 1 9 1 ,
D E 2 , 2 4 4 , 2 9 8 , D E 2 , 3 1 3 , 3 3 1 ,
D E 2 , 5 2 2 , 5 7 2 , D E 3 , 1 3 7 , 8 0 8 ,
D E 3 , 1 5 1 , 3 4 3 , D E 3 , 1 5 1 , 3 5 5 ,
D E 3 , 2 1 1 , 6 0 2 或 D E 3 , 2 3 5 , 0 1 7 所述者。已發現所示之方法亦可用以塗覆非片狀基質。

在片狀基質上施用由 SiO_2 或其他不可溶矽酸塩材料所組成之中間薄層的方法述於 E P 0 , 3 7 3 , 5 7 5 中。此法顯然亦可應用於非片狀基質。此種中間層（若需要則較好直接排列於外層之前）之導電層，雖然金屬氧化物膜間亦可能存在有矽酸塩中間層。

所製之經塗覆或未塗覆基質以上述法製得導電性外表層。除了摻有鹵素之氧化錫及／或氧化鈦以外，另含有一或多種其他金屬氧化物的外層之製法為使其他金屬氧化物及／或羰基金屬依上述氣相反應反應之流體化床法；相對地，在濕式化學反應中，含有氯化錫及氯化鈦與（若需要）其他金屬氯化物之溶液以適當方式與可溶之氟化物反應。

本發明顏料之特色為導電性高，對 I R 輻射之反射力高及可依特定用途最佳化之遮蔽性及最佳顏色。依其特定設計而定，本發明顏料之應用廣泛，諸如，例如，控制液晶顯示器之透明電極，抗靜電塗層或抗靜電塑料，地板等。本發明通常比習用顏料更能滿足特定應用之需求，而在任一情況下皆使熟習此技藝者對此種化合物共同使用之認

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明(14

識大幅擴展。因此，本發明化合物極有經濟價值。

以下實施例用以說明而非限制本發明。

實施例 1

使 1 0 0 g 粒徑為 1 0 - 6 0 μ m 之雲母懸浮於 2 0 0 0 m ℓ 完全去離子之水中，懸浮液熱至 7 5 $^{\circ}$ C，在 6 0 0 r p m 之攪拌下以 4 小時連續添加含有 8 4 . 6 g $S_nC_{14} \cdot 5 H_2O$ ，6 . 0 g $S_nC_{14} \cdot 2 H_2O$ 及 1 0 0 m ℓ 濃 H C ℓ 之 4 0 0 m ℓ 鹽酸水溶液。以 4 小時同時由不同容器將 NH_4F 溶液（在 3 0 0 m ℓ H_2O 中之 4 . 0 g NH_4F ）同時置入雲母懸浮液中。在整個反應時間內，藉 1 5 % 氫氧化鈉溶液使 p H 保持固定在 1 . 8。反應期間，使氮通過反應懸浮液之上方。在 7 5 $^{\circ}$ C 持續攪拌 3 0 分鐘，然後使混合物沈降 1 0 小時。濾出固體，以約 2 0 ℓ 水洗滌至無氟化物並在 1 1 0 $^{\circ}$ C 乾燥。所得產物在 3 0 0 - 7 0 0 $^{\circ}$ C 溫度空氣或氮氣氛中煅燒。產生在雲母表面上之導電層中含有足以得到特定導電度之量的氟化物的淡色顏料。

下表中，列出在不同煅燒溫度下所測得之電阻係數：

裝

訂

綴

五、發明說明(15)

煅燒溫度 / °C

電阻係數 / kiloohm · cm

300	2,000
500	9
600	25
700	150

顏料之電阻係數使用上述裝置測得。塑膠玻璃管 d 之內徑為 1 cm，在兩金屬活塞間 10 kg 負荷下壓製約 0.5 g 所製顏料。

實施例 2

同於例 1，使 100 g 粒徑為 10 - 60 μ m 之雲母懸浮於 2000 ml 完全去離子之水中，懸浮液熱至 75 °C，在 600 rpm 之攪拌下以 4 小時連續添加含有 37.2 g $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，6.7 g $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及 100 ml 濃 HCl 之 400 ml 鹽酸水溶液。以 4 小時同時由不同容器將 NH_4F 溶液（在 300 ml H_2O 中之 2.0 g NH_4F ）同時置入雲母懸浮液中。在整個反應時間內，藉 15% 氫氧化鈉溶液使 pH 保持固定在 1.8。反應期間，使氮通過反應懸浮液之上方。在 75 °C 持續攪拌 30 分鐘，然後使混合物沈降 10 小時。濾出固體，以約 20 l 水洗滌至無氯化物並在 110 °C 乾燥。所得產物在 300 - 700 °C 溫度空氣或氮氣氛中煅燒。產生在雲母表面

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(16)

上之導電層中含有足以得到特定導電度之量的氟化物的淡色顏料。

下表中，列出在不同煅燒溫度下所測得之電阻係數：

煅燒溫度 / °C	電阻係數 / kilohm · cm
300	140
400	4
500	1
600	45

顏料之電阻係數使用例 1 所述裝置測得。

實施例 3

同於例 1，使 100 g 粒徑為 10 - 60 μ m 之雲母懸浮於 2000 ml 完全去離子之水中，懸浮液熱至 75 °C，在 600 rpm 之攪拌下以 4 小時連續添加含有 37.2 g $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，6.7 g $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及 100 ml 濃 HCl 之 400 ml 鹽酸水溶液。以 4 小時同時由不同容器將氫氟酸溶液（在 300 ml H_2O 中之 2.63 g 氫氟酸，38 - 40%，高純級）同時置入雲母懸浮液中。在整個反應時間內，藉 15% 氫氧化鈉溶液使 pH 保持固定在 1.8。反應期間，使氮通過反應懸浮液之上方。在 75 °C 持續攪拌 30 分鐘，然後使混合物沈降 10 小時。濾出固體，以約 200 ml 水洗滌至無氟化物並在 110 °C 乾燥。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(17)

所得產物在 3 0 0 - 7 0 0 °C 溫度空氣或氮氣氛中煅燒。產生在雲母表面上之導電層中含有足以得到特定導電度之量的氟化物的淡色顏料。

下表中，列出在不同煅燒溫度下所測得之電阻係數：

煅燒溫度 / °C	電阻係數 / kilohm · cm
300	500
400	190
500	22
600	11
700	50

顏料之電阻係數使用例 1 所述裝置測得。

實施例 4

同於例 1，使 1 0 0 g 粒徑為 1 0 - 6 0 μ m 之雲母懸浮於 2 0 0 0 m ℓ 完全去離子之水中，懸浮液熱至 7 5 °C，在 600rpm 之攪拌下以 4 小時連續添加含有 7 6 . 0 g $TiCl_4$ 1 3 . 4 g $SnCl_4 \cdot 2H_2O$ 及 1 0 0 m ℓ 濃 HCl 之 4 0 0 m ℓ 鹽酸水溶液。以 4 小時同時由不同容器將 NH_4F 溶液（在 3 0 0 m ℓ H_2O 中之 4 . 0 g NH_4F ）同時置入雲母懸浮液中。在整個反應時間內，藉 1 5 % 氫氧化鈉溶液使 pH 保持固定在 1 . 8。反應期間，使氮通過反應懸浮液之上方。在 7 5 °C 持續攪拌 3 0 分鐘，然後使混合物沈降 1 0 小時。濾出

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(18)

固體，以約 200 公克水洗滌至無氯化物並在 110 °C 乾燥。所得產物在 300 - 700 °C 溫度空氣或氮氣氛中煅燒。產生在雲母表面上之導電層中含有足以得到特定導電度之量的氯化物的淡色顏料。

下表中，列出在不同煅燒溫度下所測得之電阻係數：

煅燒溫度 / °C	電阻係數 / kilohm · cm
500	20,000
600	70,000

顏料之電阻係數使用例 1 所述裝置測得。

實施例 5

同於例 1，使 100 g 粒徑為 10 - 60 μ m 之雲母懸浮於 2000 ml 完全去離子之水中，懸浮液熱至 75 °C，在 600rpm 之攪拌下以 4 小時連續添加含有 76.0 g $TiCl_4$ ，105 g 15% $TiCl_3$ 溶液及 100 ml 濃 HCl 之 400 ml 鹽酸水溶液。以 4 小時同時由不同容器將 NH_4F 溶液（在 300 ml H_2O 中之 4.0 g NH_4F ）同時置入雲母懸浮液中。在整個反應時間內，藉 15% 氫氧化鈉溶液使 pH 保持固定在 1.8。反應期間，使氮通過反應懸浮液之上方。在 75 °C 持續攪拌 30 分鐘，然後使混合物沈降 10 小時。濾出固體，以約 200 公克水洗滌至無氯化物並在 110 °C 乾燥。所得產物在 30

裝

訂

線

五、發明說明(19)

0 - 7 0 0 °C 溫度空氣或氮氣氛中煅燒。產生在雲母表面上之導電層中含有足以得到特定導電度之量的氟化物的淡色顏料。

下表中，列出在不同煅燒溫度下所測得之電阻係數：

煅燒溫度 / °C	電阻係數 / kilohm · cm
500	80,000
600	130,000

顏料之電阻係數使用例 1 所述裝置測得。

實施例 6

1 0 0 g 粒徑為 1 0 - 6 0 μ m 之雲母懸浮於含 2 5 . 0 g NH_4F 之 2 0 0 0 m l 水溶液中。懸浮液加熱至 8 5 °C。然後在劇烈攪拌下，在初導入之懸浮液中迅速逐滴添加由 4 0 . 8 g TiCl_4 ，6 0 0 m l 乙醇，1 0 m l 濃塩酸及 3 0 0 m l 水所製成之溶液。添加此液之期間，使用 1 5 % 氨溶液使反應介質之 pH 保持固定在 3 . 5。添加含鈦溶液後，以氨溶液將 pH 調至 7 . 0，且在 8 5 °C 600rpm 之攪動之 3 小時內皆保持此值。此期間，反應器係開啓者，故將實質量之乙醇及水蒸發。現在使混合物沈降 1 0 小時，產物如例 1 般加工。

下表列出在不同煅燒溫度下所測之電阻係數：

裝

訂

線

五、發明說明 (20)

煅燒溫度 / °C	電阻係數 / kilohm · cm
500	130,000
600	200,000

以例 1 所述之裝置測量顏料之電阻係數。

實施例 7

國際申請案 P C T / E P 9 2 / 0 2 3 5 1 所製之 5 0 g 經 T i O₂ 著色之 S i O₂ 薄片在 6 0 0 r p m 攪拌下懸浮於 1 ℓ 水中，熱至 7 5 °C，以稀鹽酸調至 p H 1 . 8，並以 2 m ℓ / m i n 之速率與由 2 . 9 5 g S n C l₄ × 5 H₂O 及 5 m ℓ 濃鹽酸在水中所組成之四氯化錫水溶液摻和。以 N H₃ 溶液使 p H 保持定值。添加由在 1 5 0 m ℓ 水中之 3 0 g N H₄F 所組成之氟化銨溶液，懸浮液熱至 8 5 °C 且 p H 以稀鹽酸調至 3 . 5。之後，以 2 m ℓ / m i n 之速率添加在 5 0 0 m ℓ 乙醇中之 2 5 g 無水四氯化錫溶液。p H 以 N H₃ 溶液保持固定。將懸浮液抽氣過濾，殘留物洗至無塩，在乾燥箱中乾燥並在 5 0 0 °C 空氣中煅燒 1 5 m i n。

所得產物為粉末電阻係數為 4 2 0 kilohm · cm 的微黃白色顏料。

實施例 8

使 5 0 g 經 T i O₂ 著色之 S i O₂ 薄片懸浮在 5 0 0

五、發明說明 (21)

m l 水中。然後在 75°C pH 1.8 下，以 500 rpm 攪拌速率添加 2.9 g $\text{SnCl}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ 及 5 ml 濃 HCl 在 40 ml 水中之溶液，以塗覆 SnO_2 之表面。以 25% 強度之 NH_3 溶液使 pH 保持固定。首次塗覆完成後，添加 25 g NH_4F 並以 HCl 將 pH 設定在 3.5。然後以 2 ml/min 之速率將 55 g SnCl_4 在 400 ml 乙醇中之溶液添加於懸浮液中，再加熱至 85°C ，然後再以 25% NH_3 溶液使 pH 保持固定。添加完成後，使懸浮液稍加冷卻，並抽氣過濾。在乾燥室中將試樣乾燥，並在 500°C 煅燒 30 min；其中一試樣係在氮下，另一試樣則為空氣中。製備後三週後，此兩試樣之粉末電阻係數約 $20 \text{ kilohm} \cdot \text{cm}$ 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

四、中文發明摘要（發明之名稱：

導電性顏料

本發明有關一種淡色，導電性顏料，此顏料係以展幅不大於 $500\ \mu\text{m}$ 之基質之底質，此顏料係由一或多種金屬，金屬氧化物或含金屬氧化物之材料，氧化矽或矽酸鹽材料所組成，且依需要可在一或多種其他金屬氧化物及／或氧化矽層上，具有以摻有鹵素之氧化錫及／或氧化鈦為主之外層。

英文發明摘要（發明之名稱：Electrically conductive pigments

Process for the preparation of light-coloured, electrically conductive pigments based on substrates having an expansion of not more than $500\ \mu\text{m}$, which pigments consist of one or more metals, metal oxides or materials containing metal oxide, silicon oxide or silicate materials and contain, if desired above one or more other metal oxide and/or silicon oxide layers, an outer layer based on halogen-doped tin oxide and/or titanium oxide.

附註：本案已向

德

國（地區）申請專利、申請日期：

1992.4.25

P

案號：

42 13 747.0

1992.12.19

P

42 43 163.8

六、申請專利範圍

1．一種淡色~~○~~導電性顏料，此顏料係以隨意塗有一或多種金屬氧化物層且含有摻雜鹵素之氧化錫及／或氧化鈦導電層的基質為基底。

2．如申請專利範圍第1項之顏料，其中水合或非水合二氧化矽層或不可溶矽酸塩層係排列在基質表面與導電性外層間，該基質表面隨意塗有一或多層之一或多種金屬氧化物。

3．如申請專利範圍第1或2項之顏料，其中片狀基質包括片狀矽酸塩或玻璃片。

4．如申請專利範圍第1或2任一項之顏料，其中片狀基質包括包含有無機顏料之透明，無機基質。

5．如申請專利範圍第3項之顏料，其中片狀基質包括包含有無機顏料的透明，無機基質。

6．如申請專利範圍第3項之顏料，其中基質為二氧化矽。

7．如申請專利範圍第4項之顏料，其中無機顏料為二氧化鈦。

8．如申請專利範圍第1項之顏料，其中片狀基質包括二氧化矽薄片。

9．一種如申請專利範圍第1至8項之任一項顏料的製法，其特徵為基質（此者可覆以一或多種其他金屬氧化物及／或氧化矽薄層）在高溫下流體化床反應器中與以可水解鈦化合物及／或錫化合物為主之氣體混合物，水及一或多種鹵化物反應。

六、申請專利範圍

1 0 . 一種如申請專利範圍第 1 至 8 項 之任一項顏料的製法，其特徵為使覆有一或多種其他金屬氧化物及／或氧化矽層之基質懸浮於水性介質中，且在適於澱積摻有鹵素之氧化錫及／或氧化鈦層之 p H 下添加一或多種可水解鈦化合物及／或錫化合物及一或多種水溶性鹵化物。

1 1 . 如申請專利範圍第 1 至 8 項 之任一項顏料，其可用於將漆，印刷墨，塑料系統或塗覆著色。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

附件二 (A) :

第 82103083 號 專利 申請 案

中文 申請 專利 範圍 修正 本

民國 85 年 11 月 修正

1. 一種淡色導電性顏料，此顏料係以隨意塗有一或多種金屬氧化物層，且此顏料在基質上尚有一層摻雜鹵素之氧化錫及／或氧化鈦導電層，其中該一或多種金屬氧化物層之量相對於基質總重為 20 至 200 % 重，而導電層之量相對於基質總重為 20 至 200 % 重。

2. 如申請專利範圍第 1 項之顏料，其中在基質表面(該基質表面可有選擇地塗有一或多層之一或多種金屬氧化物)與導電性外層之間，排列者水合或非水合二氧化矽層或不可溶矽酸塩層。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之顏料，其中基質為片狀。

4. 如申請專利範圍第 3 項之顏料，其中片狀基質包括片狀矽酸塩或玻璃片。

5. 如申請專利範圍第 2 項之顏料，其中二氧化矽層或矽酸塩層之量相對於基質總重為 5 至 30 % 重。

6. 如申請專利範圍第 3 項之顏料，其中片狀基質包括包含有無機顏料之透明，無機基質。

7. 如申請專利範圍第 4 項之顏料，其中片狀基質包括包含有無機顏料的透明，無機基質。

8. 如申請專利範圍第 6 項之顏料，其中基質為二氧

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

裝

六、申請專利範圍

化矽。

9. 如申請專利範圍第6項之顏料，其中無機顏料為二氧化鈦。

10. 如申請專利範圍第3項之顏料，其中片狀基質包括二氧化矽薄片。

11. 一種製造如申請專利範圍第1或2項之顏料的方法，其特徵為基質（此者可覆以一或多種其他金屬氧化物及／或二氧化矽薄層）在流體化床反應器中與以可水解鈦化合物及／或錫化合物為主之氣體混合物，水及一或多種鹵化物反應，其中當與錫化合物反應時溫度為300至700℃，當與鈦化合物反應時溫度為650至1000℃。

12. 一種製造如申請專利範圍第1或2項之顏料的方法，其特徵為使覆有一或多種其他金屬氧化物及／或二氧化矽層之基質懸浮於水性介質中，其pH為1.8至3.5，溫度為60°至90℃，再將錫鹽及／或鈦鹽之醇性及／或水性溶液，以及鹵化銨之水溶液，計量加入該基質之水性懸浮液中，同時加入NH₃溶液保持pH之恒定，然後分離出經塗覆之基質材料，以水洗至不含鹵化物，再於300℃至900℃中煅燒5至120分鐘。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂