



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 11 027 T2 2004.06.03**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 095 380 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 11 027.0**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US99/12210**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 926 123.3**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/00988**

(86) PCT-Anmeldetag: **02.06.1999**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **06.01.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **02.05.2001**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **03.09.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **03.06.2004**

(51) Int Cl.7: **H01B 1/08**

**H01B 1/20, C08K 9/02, C09C 1/00,
C09C 3/06**

(30) Unionspriorität:

108955 30.06.1998 US

(73) Patentinhaber:

**3M Innovative Properties Co., Saint Paul, Minn.,
US**

(74) Vertreter:

Vossius & Partner, 81675 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, IT

(72) Erfinder:

PALMGREN, M., Charlotte, Saint-Paul, US

(54) Bezeichnung: **EINE HELLE FARBE AUFWEISENDE, ELEKTRISCH LEITENDE BESCHICHTETE TEILCHEN UND DAMIT HERGESTELLTE VERBUNDKÖRPER**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung stellt elektrisch leitfähige, eine helle Farbe aufweisende, beschichtete Teilchen bereit, welche bei der Herstellung von statisch ableitenden Zusammensetzungen besonders nützlich sind. Diese Erfindung betrifft auch statisch ableitende Verbundmaterialien, welche aus diesen beschichteten Teilchen hergestellt wurden.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Statische Elektrizität ist ein allgemeines Problem. In der Industrie können Ereignisse von elektrostatischer Entladung (ESD, electrostatic discharge) für Störungen bei Anlagen, Herstellungsfehler und sogar Explosionen von Lösungsmitteln oder brennbaren Gasen verantwortlich sein. Ein Verfahren statische Elektrizität zu kontrollieren ist die Verwendung von statisch ableitenden Materialien. Statisch ableitende Materialien sind oft in der Fertigung, der Elektronikindustrie und in Krankenhausumgebungen erforderlich. Beispiele von statisch ableitenden Materialien schließen Bodenbeläge für Bereiche, in denen mit Lösungsmitteln gearbeitet wird, und geformte Kunststofftablets zur Handhabung von elektronischen Komponenten ein.

[0003] Statisch ableitende Materialien weisen einen elektrischen Widerstand zwischen isolierenden und leitfähigen Materialien auf. Im Allgemeinen gelten Materialien, welche einen Oberflächenwiderstand von mehr als 10^{12} Ohm pro Quadrat und/oder einen Volumenwiderstand von mehr als 10^{11} Ohm-cm aufweisen, als Nichtleiter oder Isolatoren. Materialien, welche einen Oberflächenwiderstand von weniger als 10^5 Ohm pro Quadrat und/oder einen Volumenwiderstand von weniger als 10^4 Ohm-cm aufweisen, gelten als leitfähig. Materialien, welche Oberflächenwiderstände oder Volumenwiderstände zwischen diesen Werten aufweisen, gelten als statisch ableitend. Genauer weisen statisch ableitende Materialien Oberflächenwiderstände zwischen 10^5 und 10^{12} Ohm pro Quadrat und/oder spezifische Volumenwiderstände zwischen 10^4 und 10^{11} Ohm-cm auf. Manche statisch ableitenden Anwendungen erfordern einen Oberflächenwiderstand zwischen 10^6 und 10^9 Ohm pro Quadrat und/oder einen Volumenwiderstand zwischen 10^5 und 10^8 Ohm-cm. (ESD Association Advisory for Electrostatic Discharge Terminology, ESD-ADV1,0-1994, veröffentlicht von der Electrostatic Discharge Association, Rome, NY 13440.)

[0004] Ein Oberflächenwiderstand wird auf der Oberfläche eines Materials gemessen. Ein typisches Verfahren zur Messung des Oberflächenwiderstandes eines Materials ist es, auf der Oberfläche Elektroden zu platzieren und dann den Widerstand zwischen den Elektroden zu messen. Die Ausmaße der Elektroden und der Abstand zwischen ihnen werden verwendet, um den Widerstand in den Oberflächenwiderstand, in Einheiten von Ohm pro Quadrat, umzuwandeln.

[0005] Ein Volumenwiderstand wird durch die Masse oder das Volumen eines Materials hindurch gemessen. Ein typisches Verfahren zur Messung des Volumenwiderstandes eines Materials ist, Elektroden an den unteren und oberen Oberflächen des Materials zu platzieren, und dann den Widerstand zwischen den Elektroden zu messen. Die Fläche der Elektroden und die Dicke des Verbundmaterials werden verwendet, um den Widerstand in den Volumenwiderstand, in Einheiten von Ohm-cm, umzuwandeln.

[0006] Viele allgemein verwendete Materialien sind nicht leitfähig. Beispiele dafür sind Polymere, wie Polyethylen oder Polysulfon, und Epoxidharze, wie Harze auf der Basis von Bisphenol A. Ein Verfahren, diese Materialien statisch ableitend zu machen, ist das Zugeben von leitfähigen Teilchen. Jene nicht leitfähigen Materialien, die durch Zugabe von leitfähigen Teilchen statisch ableitend gemacht werden, werden als statisch ableitende Verbundmaterialien bezeichnet. Um ein nicht leitfähiges Material statisch ableitend zu machen, müssen leitfähige Teilchen in einer ausreichenden Menge zugegeben werden, um ein Netzwerk von leitfähigen Pfaden durch das Material zu erzeugen. Diese Pfade werden durch die leitfähigen Teilchen, in elektrischem Kontakt miteinander, gebildet. Der Leitfähigkeitsgrad hängt von der Anzahl der leitfähigen Pfade ab, welche durch die Teilchen erzeugt werden. Wenn zu wenig Teilchen vorhanden sind, werden nicht genügend leitfähige Pfade vorhanden sein, um im zusammengesetzten Körper statisch ableitende Eigenschaften bereitzustellen.

[0007] Herkömmliche leitfähige Teilchen für statisch ableitende Verbundmaterialien schließen Kohlenstoff, Graphit und Metall ein. Diese Teilchen weisen mehrere Nachteile auf. Sie sind schwer zu dispergieren und die statisch ableitenden Eigenschaften sind stark von der Füllung der Teilchen abhängig. Dies macht es schwierig, zusammengesetzte Körper innerhalb des gewünschten Leitfähigkeitsbereichs herzustellen. Diese leitfähigen Teilchen weisen auch eine dunkle Farbe auf und verleihen dem statisch ableitenden Verbundmaterial eine dunkle Farbe.

[0008] JP SHO 53 (1978) 9806 und SHO 53 (1978) 9807 (Mizuhashi et al.) lehren Glasmikrokügelchen mit leitfähigen Indiumoxid- oder Zinnoxid- oder Indiumzinnoxid-Beschichtungen. Die Aufgabe von JP SHO 53 (1978) 9806 ist die Herstellung von Glasmikrokügelchen mit hoher Leitfähigkeit, ohne das Reflexionsvermögen von Licht zu stark zu erhöhen. Diese Druckschrift lehrt Glasmikrokügelchen aus transparentem Natronkalksi-

likatglas, Borsilikatglas, Bleisilikatglas, usw. mit einem niedrigen Brechungsindex oder einem hohen Brechungsindex, oder solche, die eine farbgebende Komponente enthalten. Das Herstellungsverfahren schließt ein Verfahren der Filmbildung ein, bei welchem eine Lösung, die ein Lösungsmittel, das Wasser und/oder einen niedrigen Alkohol umfasst, eine lösliche Indiumverbindung und ein organisches Verdickungsmittel enthält, auf die Oberfläche der Glasmikrokügelchen aufgetragen wird, um einen Film auf der Oberfläche der Glasmikrokügelchen zu bilden. Die nächste Stufe ist ein Trocknungsverfahren, bei dem die Glasmikrokügelchen mit einem Oberflächenfilm, der aus der vorstehend erwähnten Lösung gebildet wurde, getrocknet werden, um das Lösungsmittel im Film zu verdampfen, und um einen Film, der hauptsächlich aus der vorstehend erwähnten Indiumverbindung und einem organischen Verdickungsmittel zusammengesetzt ist, auf den Glasmikrokügelchen zu bilden. Darauf folgt ein Wärmebehandlungsverfahren, bei welchem die vorstehend erwähnten Glasmikrokügelchen in einer oxidierenden Atmosphäre bei einer hohen Temperatur wärmebehandelt werden, um eine transparente Beschichtung, die hauptsächlich aus Indiumoxid zusammengesetzt ist, auf der Oberfläche der Glasmikrokügelchen zu bilden. Eine lösliche Zinnverbindung kann auch in der löslichen Indiumverbindung eingeschlossen sein, um eine Indiumzinnoxid-Beschichtung zu bilden.

[0009] JP SHO 53 (1978) 9807 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Zinnoxid-beschichteten Mikrokügelchen, welches ein Lösungsherstellungsverfahren einschließt, bei dem eine organische Zinnverbindung, welche Sauerstoff enthält, in einem organischen Lösungsmittel gelöst wird, um eine Lösung herzustellen. Die nächste Stufe ist ein Lösungsbeschichtungsverfahren, bei welchem die vorstehend erwähnte Lösung auf die Oberfläche der Glasmikrokügelchen aufgetragen wird, um einen Film auf der Oberfläche der Glasmikrokügelchen zu bilden. Darauf folgt ein Trocknungsverfahren, bei welchem die vorstehend erwähnten Glasmikrokügelchen unter verringertem Druck getrocknet werden, um einen harzartigen Film, der die organische Zinnverbindung enthält, auf der Oberfläche der Glasmikrokügelchen zu bilden. Die letzte Stufe ist ein Wärmebehandlungsverfahren, bei welchem die vorstehend erwähnten Glasmikrokügelchen bei einer hohen Temperatur und unter verringertem Druck erwärmt werden, so dass eine thermische Zersetzung der organischen Zinnverbindung stattfindet, um einen transparenten Zinnoxid-Film auf der Oberfläche der Glasmikrokügelchen zu bilden.

[0010] Weder JP SHO 53 (1978) 9806 noch JP SHO 53 (1978) 9807 nehmen Bezug auf Teilchen, die Hohlräume enthalten, wie hohle Glasmikrokügelchen, noch offenbaren sie Teilchen, die keine kugelförmige Gestalt aufweisen, wie Glasfasern. Diese Druckschriften offenbaren auch nicht die Verwendung dieser Teilchen für statisch ableitende zusammengesetzte Körper. Diese beiden Druckschriften erklären, dass andere Verfahren zur Beschichtung von Teilchen mit Durchmessern von 1 mm oder weniger, wie Sputtern, Vakuumabscheidung und chemische Abscheidung „schwierig anzuwenden“ sind und stellen fest, dass „eine einheitliche Bildung des Films über der gesamten Oberfläche der Kugel nicht möglich ist“ und, dass „die Ausrüstungsanlagen für eine Herstellung teuer werden“.

[0011] JP SHO 58 (1983)-25363 (Tanaka) lehrt Pigmentteilchen, welche für Leitfähigkeit mit Indiumoxid oder Zinnoxid beschichtet sind. Die Teilchen sind als anorganische Pigmente beschrieben. Anorganische Pigmentteilchen vom in dieser Druckschrift aufgeführten Typ sind typischerweise sehr klein, in der Größenordnung von mehreren Mikrometern oder weniger. Diese Druckschrift nimmt keinen Bezug auf kugelförmige Teilchen, welche jene einschließen, die Hohlräume enthalten, wie hohle Glasmikrokügelchen. Andere Fasern als Asbest sind nicht aufgeführt. Die Aufgabe dieser Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung eines nicht teuren, leitfähigen Pigments, welches wirkungsvoll als ein Aufzeichnungsmaterial in elektrographischen oder elektrostatischen Aufzeichnungssystemen, oder in Aufzeichnungssystemen, in denen über den Durchfluss eines elektrischen Stroms eine Farbe gebildet wird, verwendet werden kann, und welches auch zur Bereitstellung antistatischer Eigenschaften bei Polymerfilmen, usw. verwendet werden kann. Diese Druckschrift lehrt nicht, wie man antistatische Eigenschaften bei Polymerfilmen bereitstellt, zum Beispiel durch eine Beschreibung der für antistatische Eigenschaften notwendigen Menge an leitfähigen Teilchen. Das Verfahren zur Herstellung dieser leitfähigen Pigmente beinhaltet eine Wärmebehandlung der Pigmente bei einer Temperatur zwischen 400°C und 1000°C in der Gegenwart von Indium- oder Zinnverbindungen.

[0012] U.S. Patent Nr. 4,373,013 und U.S. Patent Nr. 4,452,830 (beide Yoshizumi) lehren Teilchen aus Titanoxid, welche mit Antimon-dotiertem Zinnoxid (ATO, antimony doped tin oxide) beschichtet sind. Diese Erfindungen betreffen „... ein beschichtetes, elektrisch leitfähiges Pulver, welches geeignet ist zur Verwendung in Anwendungen, wie Bilden von elektrisch leitfähigen Schichten auf Papier für Reproduktion oder Duplikation, wie elektro-wärmeempfindliches Papier und elektrostatisches Aufzeichnungspapier, und für die Zugabe zu Harzen, um antistatische Harze bereitzustellen“. Die Titandioxid-Teilchen dieser Patente sind bevorzugt „im Allgemeinen fest und weisen eine spezifische Oberfläche (BET-Verfahren, N₂-Adsorption) im Bereich von 1 bis 20 Meter²/Gramm (m²/g) auf (entsprechend einer mittleren Teilchengröße von 0,07 bis 1,4 Mikrometern) ...“ Die Dicke der ATO-Beschichtung liegt bevorzugt im Bereich von 0,001 bis 0,07 Mikrometern (1 bis 70 Nanometern). Das Verfahren zur Herstellung dieser elektrisch leitfähigen Pulver schließt „... Bereitstellen einer wässrigen Dispersion von Titanoxid-Teilchen; Bereitstellen einer Lösung, welche ein hydrolysisierbares Zinnsalz und ein hydrolysisierbares Antimonsalz enthält, wobei die Lösung frei bleibt von hydrolysiertem Zinnsalz und hydrolysiertem Antimonsalz; Zugeben der Lösung zur Dispersion unter Bewegung, wobei die Dispersion bei einer

Temperatur von 60°C bis 100°C gehalten wird, um das Zinnsalz und das Antimonsalz, resultierend aus dem Kontakt zwischen der Lösung und der Dispersion, zu hydrolysieren, wobei Titanoxid-Teilchen hergestellt werden, die mit Antimon-enthaltendem Zinnoxid beschichtet sind; und Gewinnen der beschichteten Titanoxid-Teilchen" ein.

[0013] U.S. Patent Nr. 4,568,609 (Sato et al.) lehrt ein lichtdurchlässiges, elektrisch leitfähiges Material, welches ein lichtdurchlässiges Teilchen in der Gestalt einer Platte umfasst, zum Beispiel Glimmer- oder Glasflocken mit einer leitfähigen Beschichtung aus „mit verschiedenen Arten von Metallen dotierten Metalloxiden". Dieses Material „... ist, wenn es mit transparenten, synthetischen Harzfilmen oder Anstrichmitteln compoundiert wird, in der Lage einen Film oder einen Anstrichmittelfilm mit einer überlegenen Leitfähigkeit bereitzustellen, ohne die Transparenz des Films oder des Anstrichmittelfilms zu beeinträchtigen." Gemäß Sato, „ist es erforderlich, dass der in der vorliegenden Erfindung verwendete Plattenträger selbst lichtdurchlässig ist. Der hier verwendete Ausdruck ‚lichtdurchlässiger Träger‘ oder ‚lichtdurchlässiger Plattenträger‘ beinhaltet einen Plattenträger, bei dem wenn 2 Gew.-% der Plattensubstanz und 98 Gew.-% Ethylenglycol gemischt werden, das so erhaltene Gemisch in einer Quarzelle mit 1 mm optischer Weglänge platziert wird und seine Durchlässigkeit mit einem Trübungsmessgerät, hergestellt von SUGA Tester K. K. in Japan, auf der Basis des Standards ASTM D 1003 gemessen wird, die Durchlässigkeit mit 80% oder mehr bewertet wird." Typischerweise wird diese Messung als „Gesamtdurchlässigkeit" oder TLT (Total Luminous Transmission) bezeichnet. Deshalb ist es bei Sato erforderlich, dass diese Kernteilchen, welche die Gestalt einer Platte haben, eine TLT von mehr als 80% aufweisen.

[0014] Diese Druckschrift lehrt auch die Verwendung dieser Teilchen, compoundiert in Anstrichmitteln, Kunststoffen oder Epoxiden, bei der Bildung eines lichtdurchlässigen, leitfähigen Films.

[0015] Das Verfahren zur Herstellung dieser beschichteten Teilchen schließt die Herstellung einer Plattenträgerdispersion in einer wässrigen Salzsäurelösung ein. Eine Lösung wird durch Lösen von Zinn- und Antimonchlorid in konzentrierter Salzsäure hergestellt und diese Lösung wird langsam in die Glimmerdispersion getropft und gemischt. Metallhydroxide fallen aus der Lösung aus, wobei sie den Plattenträger beschichten. Die beschichteten Plattenträger werden gewaschen und getrocknet, dann bei 350°C bis 850°C gebrannt.

[0016] Diese Druckschrift stellt fest, „... ein kugelförmiges Teilchen; sogar wenn es leitfähig ist, weist eine beschränkte Oberfläche auf, verglichen mit Teilchen von unterschiedlicher Gestalt, und dementsprechend ist auch die Wahrscheinlichkeit von kugelförmigen Teilchen, sich gegenseitig zu berühren, gering. Deshalb ist es unmöglich, wenn man zum Beispiel beabsichtigt einen Film mit leitfähigen, kugelförmigen Teilchen zu compoundieren, um in dem Film Leitfähigkeit bereitzustellen, den Film zufriedenstellend leitfähig zu machen, ohne die Menge der zu compoundierenden Teilchen beträchtlich zu erhöhen." Dieses Patent nimmt keinen Bezug auf Fasern oder hohle Teilchen.

[0017] U.S. Patent Nr. 5,071,676 und U.S. Patent Nr. 5,296,168 (beide Jacobson) lehren "... eine elektrisch leitfähige Pulverzusammensetzung, welche Teilchen in der Größe von einem bis zu Dutzenden von Mikrometern mit einer Oberflächenbeschichtungsschicht aus Antimon-enthaltendem Zinnoxid, die leitfähig ist, und einer dünnen Außenschicht aus einem wasserhaltigen Metalloxid mit einer Dicke von einer partiellen Molekularschicht bis zu 5 molekularen Monoschichten, d. h. von ungefähr 5 bis 30 Angström, und einem isoelektrischen Punkt im Bereich von ungefähr 5 bis 9 umfasst." Beispiele der Teilchen sind Titandioxid und amorphe Kieselsäure. Gemäß Jacobson, „ist das wasserhaltige Metalloxid, welches zur Verwendung in der Erfindung in Betracht gezogen wird, ein im Wesentlichen nicht leitfähiges Oxid ...". Der isoelektrische Punkt ist der pH-Wert, bei dem die Oberfläche von jedem Teilchen keine elektrische Ladung aufweist, und bei dem Wechselwirkungen der einzelnen Teilchen mit den Harzen des Anstrichmittelsystems kontrolliert werden können. Diese elektrisch leitfähigen Pulver werden als „Pigmente oder Zusatzstoffe in Beschichtungssystemen, wie für antistatisch leitfähige Papp" verwendet. Zudem ist gemäß Jacobson „eine andere wichtige Verwendung der elektrisch leitfähigen Pulver jene, als eine Komponente des Pigments in Fahrzeuglackgrundierungszusammensetzungen ...".

[0018] U.S. Patent Nr. 5,104,583 (Richardson) lehrt ein eine helle Farbe aufweisendes, leitfähiges Elektrobeschichtungslackiermittel" oder „kathodische Beschichtungen". Gemäß Richardson ist „das elektrisch leitfähige Pigment der Erfindung ein zweidimensionales Netzwerk von Kristalliten aus Antimon-enthaltendem Zinnoxid, welches in einer einzigartigen Verbindung mit amorpher Kieselsäure oder einem Kieselsäure-enthaltendem Material vorliegt. Das Antimon-enthaltende Zinnoxid bildet ein zweidimensionales Netzwerk von dicht gepackten Kristalliten auf der Oberfläche der Kieselsäure oder des Kieselsäure-enthaltenden Materials."

[0019] U.S. Patent Nr. 5,284,705 (Cahill) lehrt „eine antistatische Beschichtungszusammensetzung, welche einen Pigmentanteil enthält, der in einem fließenden Anteil dispergiert ist, wobei der fließende Anteil ein härtbares, Film-bildendes Bindemittel enthält, der Pigmentanteil ein an Zinnoxid reiches, elektrisch leitfähiges Pigment enthält, das Verhältnis des Bindemittels relativ zu den Feststoffen des Pigmentanteils ausreichend hoch ist, um einen durch das Bindemittel zusammenhängenden Film bereitzustellen, wenn die Zusammensetzung als Film auf einem Träger abgeschieden und gehärtet wird, wobei die Zusammensetzung durch einen die elektrische Leitfähigkeit erhöhenden Anteil an harten, achromatischen Feinstfüllstoffmineralien, vermischt mit dem an Zinnoxid reichen Pigment, gekennzeichnet ist."

[0020] U.S. Patent Nr. 5,350,448 (Dietz et al.) lehrt elektrisch leitfähige Pigmentteilchen. Die Beschichtung, welche die Leitfähigkeit bereitstellt, ist ein Halogen-dotiertes Zinnoxid und/oder Titanoxid. Diese Pigmentteilchen weisen gegebenenfalls eine Beschichtung zwischen den Pigmentteilchen und der leitfähigen Beschichtung auf, welche ein Metalloxid sein kann. Diese gegebenenfalls vorhandene Beschichtung wird für ein farbiges oder permutterglänzendes Aussehen bereitgestellt. Die Herstellungsverfahren dafür schließen Wirbelschichten und nasschemische Bäder mit Zinn- oder Titanchloriden und Ammoniumhalogeniden ein.

[0021] U.S. Patent Nr. 5,376,307 (Hagiwara et al.) lehrt eine Perfluorkohlenstoff-Anstrichmittelzusammensetzung, welche eine „ausgezeichnete anti-elektrostatische Eigenschaft und Ablösungseigenschaft“ aufweist. Die Zusammensetzung ist „... eine Fluorkohlenstoff-Anstrichmittelzusammensetzung, welche ein Fluorkohlenstoff-Harz; und ein hohles, doppelschaliges, elektrisch leitfähiges Material, welches hohle innere Schalen und äußere Schalen, die auf der Oberfläche der inneren Schalen aufgetragen sind und im Wesentlichen aus einem elektrisch leitfähigen Oxid gebildet werden, enthält; wobei das Verhältnis des hohlen, doppelschaligen, elektrisch leitfähigen Materials in einer Beschichtungskomponente der Fluorkohlenstoff-Anstrichmittelzusammensetzung im Bereich von 1 Vol.-% bis 30 Vol.-% liegt ...“ Dieses hohle, doppelschalige, elektrisch leitfähige Teilchen wird dann als „mit hohlen inneren Schalen, gebildet im Wesentlichen aus amorpher Kieselsäure oder einem Kieselsäureenthaltendem Material, und äußerer Schale, gebildet im Wesentlichen aus Zinn-(IV)-oxid, welches ungefähr 1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, bevorzugt ungefähr 10 Gew.-%, Antimon enthält, oder damit dotiert ist“ beschrieben. Gemäß Hagiwara ist „das Anstrichmittel gemäß dieser Erfindung nicht nur für Sprüh-, Streich- oder Walzenbeschichten geeignet, sondern auch für Fließbeschichten oder Tauchen, bei Anwendungen, bei denen das Auftragen von Anstrichmitteln mit relativ niedriger Viskosität gewünscht wird.“ Zusätzlich berichtet Hagiwara, „typische Anwendungen der Fluorkohlenstoff-Anstrichmittelzusammensetzung der Erfindung sind Schmelzwalzen oder Schmelzbänder, welche in Kopiergeräten und Druckern verwendet werden, wobei die Anstrichmittelzusammensetzung Oberflächen sowohl mit Ablösungseigenschaft, als auch anti-elektrostatischen Eigenschaften bereitstellt ...“ Außerdem „kann die Anstrichmittelzusammensetzung der Erfindung zur Bereitstellung von Beschichtungsflächen, zum Beispiel bei Trichtern zum Befördern von Pulvermaterial, bei Schlichtwalzen bei der Papierherstellung, bei Beschichtungswalzen, die bei einem Kunststofffolienextruder verwendet werden, und bei Textilschlichtung und bei Trocknungswalzen, verwendet werden.“

[0022] U.S. Patent Nr. 5,398,153 (Clough) lehrt Fluor- und Antimon-dotierte Zinnoxid-Beschichtungen auf dreidimensionalen Trägern für eine Verwendung in statisch ableitenden Materialien. Beispiele dieser dreidimensionalen Träger schließen „Kugeln, Extrudate, Flocken, einzelne Fasern, Rovingfasern, geschnittene Fasern, Fasermatten, poröse Träger, Teilchen mit irregulärer Gestalt, ...“ ein. Cloughs Verfahren „umfasst in Kontakt bringen des Trägers mit Zinnchlorid in einer dampfförmigen Form und/oder in einer flüssigen Form, um eine Zinnchlorid-enthaltende Beschichtung auf dem Träger zu bilden; in Kontakt bringen des Trägers mit einer Fluorkomponente, d. h. einer Komponente, die freies Fluor und/oder gebundenes Fluor (wie in einer Verbindung) enthält, um eine Fluorkomponenten-enthaltende Beschichtung auf dem Träger zu bilden; und in Kontakt bringen des so beschichteten Trägers mit einem Oxidationsmittel, um eine Beschichtung von Fluor-dotiertem Zinnoxid, bevorzugt Zinndioxid, auf dem Träger zu bilden.“

[0023] U.S. Patent Nr. 5,476,613 (Jacobson) betrifft „ein elektrisch leitfähiges Material, welches ein inniges Gemisch von amorpher Kieselsäure und einem feinkristallinen Antimon-enthaltenden Zinnoxid umfasst, und ein Verfahren zu dessen Herstellung“. Gemäß Jacobson „können die elektrisch leitfähigen Pulver der Erfindung, wenn sie mit geeigneten Bindemitteln und Zusatzstoffen formuliert werden, auf einer Vielfalt an Oberflächen angewendet werden, um elektrische Leitfähigkeit und antistatische Eigenschaften zu verleihen ...“ Außerdem „sind diese ECPs zum Beschichten von Glas, Papier, Wellpappe, Kunststoffolie oder bei einem Flächengebilde, wie Polycarbonat, Polyester und Polyacrylat, in elektrisch leitfähigen Anstrichmittelbeschichtungen, unter vielen Anderen, nützlich.“ So wie der Ausdruck „ECP“ in der Druckschrift verwendet wird, bezieht er sich auf elektrisch leitfähiges Pulver (electroconductive powder).

[0024] U.S. Patent Nr. 5,585,037 und U.S. Patent Nr. 5,628,932 (beide Linton) lehren „... eine elektrisch leitfähige Zusammensetzung, welche ein zweidimensionales Netzwerk aus Kristalliten von Antimon-enthaltendem Zinnoxid umfasst, das in einer einzigartigen Verbindung mit amorpher Kieselsäure oder einem Kieselsäure-enthaltendem Material vorliegt.“ Eine Ausführungsform der Erfindung sind Teilchen aus amorpher Kieselsäure, welche mit einem zweidimensionalen Netzwerk aus Antimon-enthaltenden Zinnoxid-Kristalliten beschichtet sind. „Die Zusammensetzung dieser Erfindung umfasst in einer bevorzugten Ausführungsform ein Pulver, welches besonders als ein Pigment in Anstrichmittelformulierungen für Fahrzeuglacksysteme nützlich ist. Das fertige Pulver dieser Erfindung umfasst Teilchen, die in der Lage sind ein im Allgemeinen transparentes, leitfähiges Netzwerk mit dem Anstrichmittelfilm zu bilden ...“

[0025] U.S. Patent Nr. 5,631,311 (Bergmann et al.) lehrt transparente, statisch ableitende Formulierungen für Beschichtungen. Diese elektrisch leitfähigen Beschichtungen „umfassen oder bestehen aus Feinteilchen eines elektrisch leitfähigen Pulvers, einem thermoplastischen oder duroplastischen Harz, einem organischen Lösungsmittel ...“ Gemäß Bergman „umfasst, damit die Beschichtungen dieser Erfindung transparent sind, das leitfähige Pulver bevorzugt hauptsächlich Feinteilchen einer Größe von weniger als ungefähr 0,20 Mikron, was

kleiner ist, als die Hälfte der Wellenlänge des sichtbaren Lichts". Auch „sind die elektrisch leitfähigen Beschichtungen der vorliegenden Erfindung besonders nützlich bei Verpackungsmaterialien, welche zum Beispiel für die Beförderung von elektronischen Teilen verwendet werden können."

[0026] U.S. Patent Nr. 4,618,525 (Chamberlain et al.) lehrt Metall-beschichtete, hohle Glasmikrokügelchen. Dieses Patent offenbart Zinnoxid- und Aluminiumoxid-Beschichtungen als farblose Beschichtungen, stellt aber keine Beispiele für diese Beschichtungen bereit. Dieses Patent offenbart keine Zinnoxid- oder Aluminiumoxid-Beschichtungen, die leitfähig sind. Diese Druckschrift offenbart ein Verfahren zur Herstellung von beschichteten Teilchen entweder durch Sputterbeschichten oder Dampfabcheidung, wobei beides Formen von physikalischer Dampfabcheidung (PVD, physical vapor deposition) sind.

[0027] U.S. Patent Nr. 5,232,775 (Chamberlain et al.) offenbart Teilchen mit metallischen Beschichtungen mit Halbleitereigenschaften zur Verwendung bei statisch ableitenden, polymeren zusammengesetzten Körpern. Diese Beschichtungen sind bevorzugt Metalloxide, Metallcarbide und Metallnitride. Beispiele der nützlichen Teilchen schließen „... Teilchenasern, Kurzfasern, Glimmer- und Glasflocken, Glas- und polymere Mikrobläschen, Talk und (darauffolgend beschichtete) gebrochene Mikrobläschen" ein. Die Farbe der beschichteten Teilchen oder zusammengesetzten Körper, welche daraus hergestellt wurden, ist nicht offenbart. Tatsächlich würde man erwarten, dass die beschichteten Teilchen und zusammengesetzten Körper der Beispiele eine braune bis schwarze Farbe aufweisen. Die beschichteten Teilchen dieser Druckschrift wurden nach einem Sputterbeschichtungsverfahren hergestellt.

[0028] U.S. Patent Nr. 5,409,968 (Clatanoff et al.) offenbart Metall-beschichtete Teilchen zur Verwendung in statisch ableitenden, polymeren zusammengesetzten Körpern. Diese Teilchen sind mit einem hoch leitfähigen Metall beschichtet, gefolgt vom Ausbringen eines isolierenden Metalloxids. Beispiele für nützliche Metalle für die hoch leitfähige Metallschicht schließen Edelstahl und Aluminium ein. Ein Beispiel für eine nützliche isolierende Metalloxidschicht ist Aluminiumoxid. Beispiele von nützlichen Teilchen sind Glas, Kohlenstoff, Glimmer, Tonpolymere und Ähnliches. Die Teilchen weisen bevorzugt ein großes Seitenverhältnis auf, wie Fasern, Flocken, Stäbchen, Röhren und Ähnliches. Die Farben dieser zusammengesetzten Körper sind nicht offenbart. Die beschichteten Teilchen dieser Druckschrift wurden nach einem Sputterbeschichtungsverfahren hergestellt.

[0029] Die U.S. Patente mit den Nummern 4,612,242 (Vesley et al.); 5,245,151 (Chamberlain et al.); 5,254,824 (Chamberlain et al.); 5,294,763 (Chamberlain et al.); 5,389,434 (Chamberlain et al.); 5,446,270 (Chamberlain et al.); und 5,529,708 (Palmgren et al.) lehren Metall-beschichtete Teilchen und Metalloxid-beschichtete Teilchen für verschiedene Anwendungen. Diese Patente nehmen keinen Bezug auf Beschichtungen durch leitfähige Metalloxide mit heller Farbe.

[0030] Die Metall-beschichteten Teilchen, von denen in den U.S. Patenten mit den Nummern 4,618,525, 5,232,775 und 5,409,968 berichtet wird, und jene des vorstehenden Absatzes, wie Glasmikrokügelchen oder gemahlene Glasfasern, welche mit Stahl oder Aluminium beschichtet sind, können einfach in Harzen und Polymeren dispergiert werden. Diese haben auch den Vorteil, dass, wenn einmal ein minimaler Beladungsgrad erreicht ist, die statisch ableitenden Eigenschaften des zusammengesetzten Körpers nicht stark von der Füllstoffkonzentration abhängig sind. Dies ermöglicht einen besseren Verarbeitungsbereich für das gefüllte Material.

[0031] Ein anderer Vorteil von Metall-beschichteten Teilchen ist die wirkungsvolle Verwendung von Metallen. Das Kernteilchen ist wirkungsvoll ein Streckmittel des Metalls. Metall-beschichtete Teilchen können die Eigenschaften von Metallteilchen, zum Beispiel Leitfähigkeit, aufweisen, enthalten jedoch nur einen Bruchteil des Metalls. Dies ist besonders vorteilhaft, wenn teure Metalle, wie Indium, verwendet werden. Außerdem weisen Metall-beschichtete Teilchen, verglichen mit massiven Metallteilchen, eine niedrige Dichte auf. Metall-beschichtete, hohle Teilchen können Dichten unter 1 g/cm^3 aufweisen. Sogar Metallbeschichtungen auf massiven Kernteilchen, zum Beispiel Stahl-beschichtete Glasfasern, können Dichten von weniger als 3 g/cm^3 aufweisen, was niedriger ist, als die der meisten Metalle.

[0032] Kugelförmige Teilchen haben den zusätzlichen Vorteil, dass sie mit hoher Volumenbeladung verwendet werden können, ohne die Viskosität eines Harzes im Wesentlichen zu erhöhen. Dies ermöglicht die Formulierung von niederviskosen, selbst-verlaufenden Verbundmaterialien für Bodenbeläge und andere Beschichtungen. Diese Fähigkeit, eine hohe Volumenbeladung bei kugelförmigen Teilchen zu verwenden, ist auch nützlich, wenn flüchtige, organische Verbindungen (VOCs, volatile organic compounds) in einer Formulierung eines zusammengesetzten Körpers verringert werden müssen. Auch ordnen sich kugelförmige Teilchen nicht in einer Reihe an, wenn sie in einer Beschichtung zum Beispiel mit einer Bürste angewendet werden, oder wenn sie durch ein Extrusionsformwerkzeug gepresst werden, wie beim Herstellen eines geformten Teiles. Auf der anderen Seite weisen Fasern und Flocken, wenn sie angewendet oder extrudiert werden, eine Neigung auf, sich auszurichten. Diese Ausrichtung kann die Leitfähigkeit des zusammengesetzten Körpers nachteilig beeinflussen.

[0033] Die Metall-beschichteten Teilchen werden durch Ausbringen von leitfähigen Beschichtungen auf die Kernteilchen, unter Verwendung von physikalischer Dampfabcheidung, insbesondere Sputterabscheidung, hergestellt. Dieses physikalische Dampfabcheidungsverfahren ist bei der Herstellung von beschichteten Teil-

chen überraschend leistungsfähig und wirtschaftlich. Außerdem ist es ein für die Umwelt sauberes Verfahren, bei dem Lösungsmittel oder flüssiges Abfallmaterial keine Rolle spielen. Das Beschichtungsmaterial wird nahezu vollständig auf den Kernteilchen festgehalten. Wenn Sputterabscheidung verwendet wird, ist die Hauptabfallquelle das zurückgebliebene Metall des gebrauchten Sputterobjekts. Dieses Metall liegt in einer festen Form vor, die einfach wiedergewonnen und recycled werden kann. Bei alternativen Herstellungsverfahren, insbesondere bei nass-chemischen Verfahren, spielt eine Entsorgung oder Rückgewinnung von kontaminierten Flüssigkeiten oder Lösungsmitteln eine Rolle. Oft ist sehr viel Metall in diesen Flüssigkeiten vorhanden, dessen Rückgewinnung schwierig sein kann.

[0034] Metall-beschichtete Teilchen verleihen jedoch Verbundmaterialien Farbe. Die Farbe der beschichteten Teilchen kann variieren, von Grau bis Schwarz, oder die beschichteten Teilchen können eine metallische Farbe, wie Kupfer, aufweisen, abhängig vom Typ der Metallbeschichtung und der Dicke der Beschichtung. Dies war besonders bei Bemühungen einen Markt für Metall-beschichtete Teilchen für Bodenbeläge und Beschichtungen aufzubauen, insbesondere wenn helle Farben gewünscht werden, ein Nachteil.

Zusammenfassung der Erfindung

[0035] Diese Erfindung stellt eine Zusammensetzung bereit, welche beschichtete Teilchen umfasst, die überraschenderweise sowohl leitfähig (wodurch in den beschichteten Teilchen der gewünschte Volumenwiderstand bereitgestellt wird), als auch eine helle Farbe aufweisen. Diese beschichteten Teilchen werden durch Beschichten eines Kernteilchens mit einem leitfähigen Metalloxid hergestellt, um ein leitfähiges, beschichtetes Teilchen bereitzustellen, welches eine helle Farbe aufweist. Diese Erfindung betrifft auch statisch ableitende Verbundmaterialien, welche mit diesen beschichteten Teilchen hergestellt sind.

[0036] Die Eigenschaft „eine helle Farbe aufweisend“ wird hier unter Verwendung der CIELAB-Farbunterschiedsformel quantifiziert, in der Reinweiß als Bezugsgröße verwendet wird. Diese stellt eine einzelne Zahl ΔE_w^* bereit, welche den „Abstand von Weiß“ anzeigt. Je kleiner der ΔE_w^* -Wert ist, desto näher ist das Material an einer weißen Farbe. Dieses Verfahren wird hier später beschrieben. Materialien mit einem ΔE_w^* -Wert von weniger als ungefähr 50 gelten als hell. Der Ausdruck „eine helle Farbe aufweisend“ schließt zum Beispiel Weiß, gebrochenes Weiß, Hellgelb, Hellpink, Hellgrün, Hellbeige, Hellgrau und im Allgemeinen schwache Farbtöne neutraler Art ein.

[0037] Die beschichteten Teilchen der Erfindung stellen die bekannten Vorteile von Metallbeschichteten Teilchen, wie effiziente Verwendung von Metall, niedrige Dichte, Erleichterung von Dispersion und Verringerung des Verarbeitungsaufwandes, bereit. Jedoch stellen sie den zusätzlichen, stark wünschenswerten Vorteil bereit, den aus ihnen hergestellten Verbundmaterialien sehr wenig Farbe zu verleihen. Statisch ableitende zusammengesetzte Körper, welche eine helle Farbe aufweisen, können aus diesen beschichteten Teilchen bereitgestellt werden.

[0038] Das physikalische Dampfabscheidungsverfahren (PVD) zur Herstellung der beschichteten Teilchen der Erfindung ist leistungsfähig und wirtschaftlich. Es werden weder Lösungsmittel verwendet, noch werden flüssige Abfälle erzeugt. Bei Sputterbeschichtungs-PVD-Verfahren ist die Hauptabfallquelle das verwendete Metall- oder Metalloxid-Sputterobjekt. Dieses Metall oder Metalloxid kann einfach wiedergewonnen und recycled werden.

[0039] Wenn kugelförmige Teilchen der Erfindung zur Herstellung von statisch ableitenden Verbundmaterialien verwendet werden, ist ein Vorteil die Fähigkeit, hohe Volumenbelastungen der kugelförmigen, beschichteten Teilchen zu verwenden, um flüchtige, organische Verbindungen (VOC) zu verringern, ohne die Viskosität des nicht-gehärteten Gemisches stark zu erhöhen. Dies ist zusätzlich zum bevorzugten Vorteil heller Farbe.

[0040] Die Zusammensetzung der Erfindung umfasst eine Mehrzahl an beschichteten Teilchen, wobei jedes beschichtete Teilchen unabhängig voneinander umfasst:

(a) ein Kernteilchen, wobei das Kernteilchen aus Glasfasern, Keramikfasern, Keramikellipsoiden, welche einen Hohlraum bzw. Hohlräume enthalten, so dass das Gesamtvolumen des Hohlraums bzw. der Hohlräume 10 bis 98% des Gesamtvolumens der Keramikellipsoiden ausmacht, Glasellipsoiden, welche einen Hohlraum bzw. Hohlräume enthalten, so dass das Gesamtvolumen des Hohlraums bzw. der Hohlräume 10 bis 98% des Volumens der Glasellipsoiden ausmacht, ausgewählt ist;

(b) eine Beschichtung, umfassend ein leitfähiges Indiumzinnoxid, welche an dem Kernteilchen haftet; wobei die beschichteten Teilchen einen ΔE_w^* -Wert von weniger als 50 aufweisen und wobei die beschichteten Teilchen einen Volumenwiderstand von größer als 0,1 Ohm-cm und weniger als 1000 Ohm-cm aufweisen.

[0041] In einer Ausführungsform der Zusammensetzung weisen die beschichteten Teilchen einen Volumenwiderstand von größer als ungefähr 1 Ohm-cm und weniger als ungefähr 500 Ohm-cm auf.

[0042] In einer Ausführungsform der Zusammensetzung weisen die beschichteten Teilchen einen Volumenwiderstand von größer als ungefähr 10 Ohm-cm und weniger als ungefähr 300 Ohm-cm auf.

[0043] In einer Ausführungsform der Zusammensetzung weisen die beschichteten Teilchen einen ΔE_w^* -Wert

von weniger als ungefähr 40 auf.

[0044] In einer Ausführungsform der Zusammensetzung weisen die beschichteten Teilchen einen ΔE_w^* -Wert von weniger als ungefähr 30 auf.

[0045] In einer Ausführungsform der Zusammensetzung weisen die beschichteten Teilchen einen L^* -Wert von größer als ungefähr 60, einen a^* -Wert zwischen ungefähr -10 und $+10$ und einen b^* -Wert zwischen ungefähr 0 und ungefähr 30 auf.

[0046] In einer Ausführungsform der Zusammensetzung weisen die beschichteten Teilchen einen L^* -Wert von größer als ungefähr 70 , einen a^* -Wert zwischen ungefähr -10 und $+10$ und einen b^* -Wert zwischen ungefähr 0 und ungefähr 30 auf.

[0047] In einer Ausführungsform der Zusammensetzung weisen die beschichteten Teilchen einen L^* -Wert von größer als ungefähr 80 , einen a^* -Wert zwischen ungefähr -5 und $+5$ und einen b^* -Wert zwischen ungefähr 0 und ungefähr 25 auf.

[0048] In einer Ausführungsform der Zusammensetzung sind die Kernteilchen aus Keramikellipsoiden, welche einen Hohlraum bzw. Hohlräume enthalten, so dass das Gesamtvolumen des Hohlraums bzw. der Hohlräume ungefähr 25 bis ungefähr 95% des Gesamtvolumens der Keramikellipsoiden ausmacht und Glasellipsoiden, welche einen Hohlraum bzw. Hohlräume enthalten, so dass das Gesamtvolumen des Hohlraums bzw. der Hohlräume ungefähr 25 bis ungefähr 95% des Volumens der Glasellipsoiden ausmacht, und Gemischen davon ausgewählt.

[0049] In einer Ausführungsform der Zusammensetzung sind die Kernteilchen aus hohlen Glasmikrokügelchen, hohlen Keramikmikrokügelchen, Glasfasern und Keramikfasern ausgewählt.

[0050] In einer Ausführungsform der Zusammensetzung weisen die Kernteilchen eine Gesamlichtdurchlässigkeit von weniger als 80% auf.

[0051] In einer Ausführungsform der Zusammensetzung weisen die Beschichtungen (b) eine mittlere Dicke von ungefähr 2 Nanometern bis ungefähr 100 Nanometern auf.

[0052] Die vorliegende Erfindung stellt auch ein Verbundmaterial bereit, umfassend:

(a) ein polymeres Bindemittel; und

(b) eine Zusammensetzung, wobei die Zusammensetzung eine Mehrzahl von beschichteten Teilchen umfasst, wobei jedes beschichtete Teilchen unabhängig voneinander umfasst:

(i) ein Kernteilchen, wobei jedes Kernteilchen unabhängig voneinander ein aus anorganischen Materialien und polymeren Materialien ausgewähltes Material, umfasst; und

(ii) eine Beschichtung, umfassend ein leitfähiges Metalloxid, wobei die Beschichtung an dem Kernteilchen haftet;

wobei die beschichteten Teilchen einen ΔE_w^* -Wert von weniger als ungefähr 50 , aufweisen und wobei die beschichteten Teilchen einen Volumenwiderstand von größer als ungefähr $0,1$ Ohm-cm und weniger als ungefähr 1000 Ohm-cm aufweisen; und

wobei mindestens eines aus dem Nachfolgenden aus (I) und (II) zutrifft:

(I) das Verbundmaterial weist einen Oberflächenwiderstand von 10^5 bis 10^{12} Ohm pro Quadrat auf;

(II) das Verbundmaterial weist einen Volumenwiderstand von 10^4 bis 10^{11} Ohm-cm auf.

[0053] In einer Ausführungsform des Verbundmaterials weist das Verbundmaterial einen ΔE_w^* -Wert von weniger als ungefähr 50 auf.

[0054] In einer Ausführungsform des Verbundmaterials weist das Verbundmaterial einen ΔE_w^* -Wert von weniger als ungefähr 40 auf.

[0055] In einer Ausführungsform des Verbundmaterials weist das Verbundmaterial einen ΔE_w^* -Wert von weniger als ungefähr 30 auf.

[0056] In einer Ausführungsform des Verbundmaterials weist das Verbundmaterial einen L^* -Wert von größer als ungefähr 60 , einen a^* -Wert zwischen ungefähr -10 und $+10$ und einen b^* -Wert von ungefähr 0 bis ungefähr 40 auf.

[0057] In einer Ausführungsform des Verbundmaterials weist das Verbundmaterial einen L^* -Wert von größer als ungefähr 70 , einen a^* -Wert zwischen ungefähr -10 und $+10$ und einen b^* -Wert von ungefähr 0 bis ungefähr 40 auf.

[0058] In einer Ausführungsform des Verbundmaterials weist das Verbundmaterial einen L^* -Wert von größer als ungefähr 80 , einen a^* -Wert zwischen ungefähr -5 und $+5$ und einen b^* -Wert von ungefähr 0 bis ungefähr 35 auf.

[0059] In einer Ausführungsform des Verbundmaterials ist das polymere Bindemittel (a) aus Polymerharzen ausgewählt.

[0060] In einer Ausführungsform des Verbundmaterials ist das Polymerharz aus Duroplasten und Thermoplasten ausgewählt.

[0061] In einer Ausführungsform des Verbundmaterials ist das Polymerharz aus Epoxiden, Urethanen, Polyester, Polycarbonaten, Polysulfonen, Polyethern, Polytetrafluorethylenen, Polyetherimiden, Polyvinylchlori-

den, Polyolefinen und Gemischen davon ausgewählt.

[0062] In einer Ausführungsform des Verbundmaterials ist das Verbundmaterial aus Bodenbelag, Formmassen, flüssig aufzutragenden Beschichtungen und Anstrichmittel ausgewählt.

[0063] In einer Ausführungsform des Verbundmaterials weisen die beschichteten Teilchen einen Volumenwiderstand von größer als ungefähr 0,1 Ohm-cm und weniger als ungefähr 1000 Ohm-cm auf.

[0064] In einer Ausführungsform des Verbundmaterials weisen die beschichteten Teilchen einen Volumenwiderstand von größer als ungefähr 1 Ohm-cm und weniger als ungefähr 500 Ohm-cm auf.

[0065] In einer Ausführungsform des Verbundmaterials weisen die beschichteten Teilchen einen Volumenwiderstand von größer als ungefähr 10 Ohm-cm und weniger als ungefähr 300 Ohm-cm auf.

[0066] In einer Ausführungsform des Verbundmaterials weisen die beschichteten Teilchen einen ΔE_w^* -Wert von weniger als ungefähr 50 auf.

[0067] In einer Ausführungsform des Verbundmaterials weisen die beschichteten Teilchen einen ΔE_w^* -Wert von weniger als ungefähr 40 auf.

[0068] In einer Ausführungsform des Verbundmaterials weisen die beschichteten Teilchen einen ΔE_w^* -Wert von weniger als ungefähr 30 auf.

[0069] In einer Ausführungsform des Verbundmaterials weisen die beschichteten Teilchen einen L^* -Wert von größer als ungefähr 60, einen a^* -Wert zwischen ungefähr -10 und +10 und einen b^* -Wert zwischen ungefähr 0 und ungefähr 30 auf.

[0070] In einer Ausführungsform des Verbundmaterials weisen die beschichteten Teilchen einen L^* -Wert von größer als ungefähr 70, einen a^* -Wert zwischen ungefähr -10 und +10 und einen b^* -Wert zwischen ungefähr 0 und ungefähr 30 auf.

[0071] In einer Ausführungsform des Verbundmaterials weisen die beschichteten Teilchen einen L^* -Wert von größer als ungefähr 80, einen a^* -Wert zwischen ungefähr -5 und +5 und einen b^* -Wert zwischen ungefähr 0 und ungefähr 25 auf.

[0072] In einer Ausführungsform des Verbundmaterials sind die beschichteten Teilchen mit dem polymeren Bindemittel (a) mit einer Volumenbeladung von 5% bis 65%, basierend auf dem Gesamtvolumen des zusammengesetzten Körpers, verbunden.

[0073] In einer Ausführungsform des Verbundmaterials sind die Kernteilchen anorganische Materialien, welche aus Glas, Keramik(en), Mineralien) und Gemischen davon ausgewählt sind.

[0074] In einer Ausführungsform des Verbundmaterials sind die Mineralien aus Wollastonit, Glimmer, Perlit und Gemischen davon ausgewählt.

[0075] In einer Ausführungsform des Verbundmaterials ist das polymere Material aus Polycarbonat, Nylon, Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer und Gemischen davon ausgewählt.

[0076] In einer Ausführungsform des Verbundmaterials weisen die Kernteilchen eine Gestalt auf, welche aus gekörnt, nadelförmig, Platten, Flocken, Stäbchen, ungleichmäßigen Fasern, ellipsoidisch und Gemischen davon ausgewählt ist.

[0077] In einer Ausführungsform des Verbundmaterials sind die Kernteilchen aus festen Keramikmikrokügelchen, Glasflocken, gefrittetem Glas, Perlit, Polymerkörnern, Mikrokügelchen oder Fasern und Gemischen davon ausgewählt.

[0078] In einer Ausführungsform des Verbundmaterials sind die Polymerkörner aus Polycarbonat, Nylon, Acrylnitril-Butadien-Styrol und Gemischen davon ausgewählt.

[0079] In einer Ausführungsform des Verbundmaterials sind die Kernteilchen aus Keramikellipsoiden, welche einen Hohlraum bzw. Hohlräume enthalten, so dass das Gesamtvolumen des Hohlraums bzw. der Hohlräume ungefähr 10 bis ungefähr 98% des Gesamtvolumens der Keramikellipsoiden ausmacht, Glasellipsoiden, welche einen Hohlraum bzw. Hohlräume enthalten, so dass das Gesamtvolumen des Hohlraums bzw. der Hohlräume ungefähr 10 bis ungefähr 98% des Volumens der Glasellipsoiden ausmacht, und Gemischen davon ausgewählt.

[0080] In einer Ausführungsform des Verbundmaterials sind die Kernteilchen aus Keramikellipsoiden, welche einen Hohlraum bzw. Hohlräume enthalten, so dass das Gesamtvolumen des Hohlraums bzw. der Hohlräume ungefähr 25 bis ungefähr 95% des Gesamtvolumens der Keramikellipsoiden ausmacht, Glasellipsoiden, welche einen Hohlraum bzw. Hohlräume enthalten, so dass das Gesamtvolumen des Hohlraums bzw. der Hohlräume ungefähr 25 bis ungefähr 95% des Volumens der Glasellipsoiden ausmacht, und Gemischen davon ausgewählt.

[0081] In einer Ausführungsform des Verbundmaterials sind die Kernteilchen aus hohlen Glasmikrokügelchen, hohlen Keramikmikrokügelchen, Glasfasern und Keramikfasern ausgewählt.

[0082] In einer Ausführungsform des Verbundmaterials weisen die Kernteilchen eine Gesamlichtdurchlässigkeit von weniger als 80% auf.

[0083] In einer Ausführungsform des Verbundmaterials umfassen die Beschichtungen (b) (ii) Indiumzinnoxid.

[0084] Die beschichteten Teilchen der Erfindung werden bevorzugt gemäß einem Verfahren hergestellt, welches die Stufen umfasst:

- (a) Bereitstellen einer Mehrzahl von Kernteilchen, wobei jedes Teilchen unabhängig voneinander ein Material umfasst, welches aus anorganischen Materialien und polymeren Materialien ausgewählt ist;
- (b) Auftragen einer leitfähigen Beschichtung, welche ein leitfähiges Metalloxid umfasst, auf jedes Teilchen durch physikalische Dampfabscheidung, so dass die leitfähige Oxidbeschichtung an jedem Kernteilchen haftet, um eine Zusammensetzung zu bilden, welche eine Mehrzahl an beschichteten Teilchen umfasst, wobei die beschichteten Teilchen einen ΔE_w^* -Wert aufweisen; und
- (c) gegebenenfalls Erwärmen der Zusammensetzung in einer Atmosphäre, welche Sauerstoff umfasst, um den ΔE_w^* -Wert der beschichteten Teilchen zu verringern; wobei die beschichteten Teilchen einen Volumenwiderstand von größer als ungefähr 0,1 Ohm-cm und weniger als ungefähr 1000 Ohm-cm aufweisen; und wobei mindestens eines aus dem Nachfolgenden (I) und (II) zutrifft:
 - (I) die beschichteten Teilchen weisen nach Stufe (b) einen ΔE_w^* -Wert von weniger als ungefähr 50 auf;
 - (II) die beschichteten Teilchen weisen nach Stufe (c), wenn eingeschlossen, einen ΔE_w^* -Wert von weniger als ungefähr 50 auf.

[0085] In einer bevorzugten Ausführungsform des vorstehenden Verfahrens trifft mindestens eines aus dem Nachfolgenden (I) und (II) zu:

- (I) die beschichteten Teilchen weisen nach Stufe (b) einen ΔE_w^* -Wert von weniger als ungefähr 40 auf;
- (II) die beschichteten Teilchen weisen nach Stufe (c), wenn eingeschlossen, einen ΔE_w^* -Wert von weniger als ungefähr 40 auf.

[0086] In einer noch mehr bevorzugten Ausführungsform des vorstehenden Verfahrens trifft mindestens eines aus dem Nachfolgenden (I) und (II) zu:

- (I) die beschichteten Teilchen weisen nach Stufe (b) einen ΔE_w^* -Wert von weniger als ungefähr 30 auf;
- (II) die beschichteten Teilchen weisen nach Stufe (c), wenn eingeschlossen, einen ΔE_w^* -Wert von weniger als ungefähr 30 auf.

[0087] Bevorzugt ist das physikalische Dampfabscheidungsverfahren ein Sputterbeschichtungsverfahren. Gemäß einer Ausführungsform des Verfahrens wird für das Sputterbeschichtungsverfahren ein Metalloxid-Sputtertarget angewendet und das Sputterbeschichtungsverfahren wird in der Abwesenheit von Sauerstoff durchgeführt. Gemäß einer anderen Ausführungsform der Erfindung wird für das Sputterbeschichtungsverfahren ein metallisches Sputtertarget angewendet und das Sputterbeschichtungsverfahren wird in der Gegenwart von Sauerstoff durchgeführt, wobei Stufe (c) durchgeführt wird.

Genauere Beschreibung der Erfindung

[0088] Die eine helle Farbe aufweisenden, leitfähigen, beschichteten Teilchen der Erfindung, deren Verfahren zur Herstellung und daraus hergestellte zusammengesetzte Körper sind hier genauer beschrieben.

Kernteilchen

[0089] Kernteilchen (d. h. unbeschichtete Teilchen), welche gemäß der vorliegenden Erfindung nützlich sind, umfassen ein Material, welches aus anorganischen Materialien und polymeren Materialien ausgewählt ist. Beispiele für nützliche anorganische Materialien schließen Glas; Keramik(en); Mineral(ien), wie Wollastonit, Glimmer, Perlit, usw. und Gemische davon ein, sind aber nicht darauf eingeschränkt. Beispiele für nützliche polymere Materialien schließen Polycarbonat, Nylon, Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer, usw. und Gemische davon ein, sind aber nicht darauf eingeschränkt.

[0090] Die Gestalt des Kernteilchens kann variieren. Gestaltbeispiele, welche für diese Erfindung nützlich sind, worauf sie aber nicht eingeschränkt ist, schließen Körner, Platten, Flocken, Nadeln, Stäbchen, Fasern, irregulär und ellipsoidisch, was kugelförmig (wie Mikrokügelchen) einschließt, aber nicht darauf eingeschränkt ist, ein. Diese Kernteilchen können massiv sein oder sie können hohl sein, d. h. sie können einen oder mehrere Hohlräume enthalten. Ein Hohlraum ist als eine Aushöhlung definiert, welche vollständig innerhalb des Teilchens enthalten ist. Ein hohles Teilchen ist als ein Teilchen definiert, welches einen oder mehrere Hohlräume enthält.

[0091] Kernteilchen, die hohl sind, d. h. die einen oder mehrere Hohlräume enthalten, können wirkungsvolle Mittel für Lichtstreuung sein, wenn ausreichend Gesamthohlraumvolumen vorhanden ist. Man nimmt an, dass die Hohlräume in diesen Teilchen das in sie einfallende Licht umorientieren. Dies verleiht den Anschein einer diffusen Helligkeit, was auch zu einer Minimierung jeder Farbe in den Teilchen und im Harz führt. Um diese Lichtstreuung zu erreichen, variiert das bevorzugte Gesamthohlraumvolumen in einem Teilchen in einem Bereich von ungefähr 10 bis ungefähr 98% an Volumengesamthohlräumen, stärker bevorzugt von ungefähr 25 bis ungefähr 95% an Volumengesamthohlräumen, basierend auf dem Gesamtvolumen des Teil-

chens. Der Hohlraumbereich kann im Wesentlichen ein Bereich sein, so wie in einem hohlen, geschlossenzelligen Teilchen, oder der Hohlraumbereich kann aus kleinen Mehrfachhohlräumen bestehen. Bevorzugt sind die hohlen Kernteilchen mit Hohlraumbereichen aus hohlen Glasmikrokügelchen, hohlen Keramikmikrokügelchen und Gemischen davon ausgewählt.

[0092] Beispiele von besonders nützlichen Kernteilchen schließen Polymerkörner, Polymermikrokügelchen, Polymerfasern, hohle Glasmikrokügelchen, massive Glasmikrokügelchen, hohle Keramikmikrokügelchen, massive Keramikmikrokügelchen, Glasfasern, Keramikfasern, Wollastonitfasern, Glimmerflocken, Glasflocken, gefrittetes Glas, Perlit, Polycarbonatkörner, Polycarbonatmikrokügelchen, Polycarbonatfasern, Nylonkörner, Nylonmikrokügelchen, Nylonfasern, Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS)-Körner, ABS-Mikrokügelchen, ABS-Fasern, usw. und Gemische davon ein; sind aber nicht darauf eingeschränkt.

[0093] Bevorzugt sind die Kernteilchen aus hohlen Glasellipsoiden, welche einen Hohlraum bzw. Hohlräume enthalten, so dass das Gesamtvolumen des Hohlraums bzw. der Hohlräume bevorzugt ungefähr 10 bis ungefähr 98% des Volumens der Glasellipsoiden, mehr bevorzugt ungefähr 25 bis ungefähr 95% des Volumens der Glasellipsoiden ausmacht; hohlen Keramikellipsoiden, welche einen Hohlraum bzw. Hohlräume enthalten, so dass das Gesamtvolumen des Hohlraums bzw. der Hohlräume bevorzugt ungefähr 10 bis ungefähr 98% des Volumens der Keramikellipsoiden, mehr bevorzugt ungefähr 25 bis ungefähr 95% des Volumens der Keramikellipsoiden ausmacht; Glasfasern; Keramikfasern und Gemischen davon ausgewählt. Stärker bevorzugt sind die Kernteilchen aus hohlen Glasmikrokügelchen, hohlen Keramikmikrokügelchen, Glasfasern, Keramikfasern und Gemischen davon ausgewählt.

[0094] Bevorzugt ist die Oberfläche des Kernteilchens nicht porös, damit sie besser in der Lage ist, eine Beschichtung eines bevorzugt mindestens im Wesentlichen geschlossenen (stärker bevorzugt geschlossenen) Films aufzunehmen und zu tragen. Zur Erleichterung des Aufbringens der Beschichtung ist es bevorzugt, wenn die Kernteilchen eine relativ geringe Oberfläche aufweisen, nicht zu übermäßiger Agglomeration neigen und kompatibel mit Vakuumverarbeitung sind. Für die Kernteilchen ist eine mittlere Oberfläche (typischerweise BET) von weniger als ungefähr 20 m²/g bevorzugt, weniger als ungefähr 10 m²/g ist stärker bevorzugt und weniger als ungefähr 5 m²/g ist am meisten bevorzugt. Wenn die mittlere Oberfläche zu groß ist, ist es schwierig eine Beschichtung zu erhalten, die dick genug ist die gewünschte Leitfähigkeit (um den gewünschten Volumenwiderstand der beschichteten Teilchen bereitzustellen) unter ökonomisch durchführbaren Herstellungsbedingungen bereitzustellen.

[0095] Die Ausmaße der Kernteilchen können variieren. Für Kernteilchen wird die Größe als das durchschnittliche Hauptteilchenausmaß definiert, zum Beispiel die durchschnittliche Länge einer Glasfaser. In einem anderen Beispiel für kugelförmige Teilchen wäre das durchschnittliche Hauptteilchenausmaß der durchschnittliche Teilchendurchmesser. Es ist bevorzugt, wenn das durchschnittliche Hauptteilchenausmaß der Kernteilchen und auch das durchschnittliche Hauptteilchenausmaß der beschichteten Teilchen kleiner als ungefähr ein Zentimeter, stärker bevorzugt ungefähr 1 bis ungefähr 2.000 Mikrometer, und am meisten bevorzugt ungefähr 10 bis ungefähr 1.000 Mikrometer, ist.

[0096] Die Kernteilchen weisen bevorzugt eine helle Farbe auf. Die Eigenschaften „eine helle Farbe aufweisend“ und Farbe werden hier unter Verwendung eines Spektrophotometers, wie ein Hunter Labscan™ 6000, quantifiziert. Ein Standardfarbmodell ist der CIE (International Commission on Illumination) 1976 (L*a*b*) Farbraum, der Werte für Helligkeit als L* liefert, wobei 100 sehr hell und 0 sehr dunkel ist. Der Wert a* ist ein Anzeigefaktor für rote oder grüne Farbe, wobei positive Zahlen Rot, und negative Zahlen Grün entsprechen. Der Wert b* zeigt Gelb und Blau an, wobei positive Zahlen Gelb anzeigen, und negative Zahlen Blau. Je näher die Werte sind und a* und b* bei Null liegen, desto neutraler oder schwächer ist die Farbe.

[0097] Um „eine helle Farbe aufweisend“ zu quantifizieren, wird hier die CIELAB 1976 L*a*b* Farbumterschiedsformel verwendet. Diese Formel ist die Vektorsumme der Unterschiede in den L*, a*- und b*-Werten von zwei Materialien. (Hunter, Richard S. und Harold, Richard W., The Measurement of Appearance, 2. Ausgabe, John Wiley and Sons, 1987). Die Formel lautet:

$$\Delta E^* = ((L_1^* - L_2^*)^2 + (a_1^* - a_2^*)^2 + (b_1^* - b_2^*)^2)^{1/2}$$

wobei: ΔE^* der Farbunterschied zwischen zwei Materialien ist;

L_1^* , a_1^* , b_1^* für die Vergleichsfarbe stehen, in diesem Fall für Reinweiß ($L_1^* = 100$, $a_1^* = 0$, $b_1^* = 0$); und

L_2^* , a_2^* , b_2^* für die Farbe des gemessenen Materials stehen.

[0098] Einsetzen der Werte von Vergleichsweiß und Weglassen der tiefgestellten Indizes ergibt:

$$\Delta E_w^* = ((100 - L^*)^2 + (a^*)^2 + (b^*)^2)^{1/2}$$

wobei: ΔE_w^* der „Abstand von Weiß“ ist und L^* , a^* und b^* für die Farbe des gemessenen Materials stehen.

[0099] Kleine Werte von ΔE_w^* stehen für Farben, die nahe dem Vergleichsweiß liegen, d. h. „eine helle Farbe

aufweisen" sind. Genauer, Kernteilchen mit heller Farbe bedeutet Kernteilchen mit einem ΔE_w^* -Wert von weniger als ungefähr 50, bevorzugt weniger als ungefähr 40 und stärker bevorzugt weniger als ungefähr 30.

[0100] Außerdem sind, um die gewünschten Werte von ΔE_w^* für die Kernteilchen zu erhalten, die bevorzugten Werte von L^* , a^* und b^* für die Kernteilchen L^* größer als ungefähr 60, a^* zwischen ungefähr -10 und ungefähr $+10$ und b^* zwischen ungefähr 0 und ungefähr 30 . Stärker bevorzugte Werte für Kernteilchen sind: L^* größer als ungefähr 70 , a^* zwischen ungefähr -10 und ungefähr $+10$ und b^* zwischen ungefähr 0 und ungefähr 30 . Die am meisten bevorzugte Werte für Kernteilchen sind: L^* größer als ungefähr 80 , a^* zwischen ungefähr -5 und ungefähr $+5$ und b^* zwischen ungefähr 0 und ungefähr 25 .

[0101] Die Kernteilchen (d. h. unbeschichtete Teilchen) sind bevorzugt nicht lichtdurchlässig, mit einer Gesamtlichtdurchlässigkeit, oder TLT, von bevorzugt weniger als 80% , wenn 2 Gew.-% der Kernteilchen und 98 Gew.-% Ethylenglycol gemischt werden, das so erhaltene Gemisch in einer Quarzzone mit 1 mm optischer Weglänge platziert wird und seine Durchlässigkeit über ein Trübungsmessgerät gemäß ASTM D1003 gemessen wird. Stärker bevorzugt ist es, wenn die Gesamtlichtdurchlässigkeit weniger als ungefähr 60% beträgt, noch stärker bevorzugt weniger als ungefähr 30% . Kernteilchen, die nicht lichtdurchlässig sind, sind wünschenswert, da sie beschichtete Teilchen und statisch ableitende Verbundmaterialien ermöglichen, die milchig-trüb oder nicht lichtdurchlässig sind. Dies ist ein Vorteil, wenn man eine statisch ableitende Bodenabdeckung herstellt, welche auf einer dunkleren Oberfläche, wie Beton oder einer schwarzen Grundierungsbeschichtung, aufgebracht wird.

Beschichtungen

[0102] Die hier verwendeten, leitfähigen Beschichtungen weisen bevorzugt eine helle Farbe auf. Die Beschichtungen, die gemäß dieser Erfindung nützlich sind, entstammen der Klasse der leitfähigen Metalloxide. Der Ausdruck „Metalloxid“, so wie er hier verwendet wird, schließt Oxide von einzelnen Metallen, Oxide von Metalllegierungen, Oxide von Metallen, die mit Halogenen dotiert sind, und Gemische davon ein. Repräsentative Beispiele von Metalloxiden schließen Indiumoxid, Zinnoxid und Zinkoxid ein. Repräsentative Beispiele von Oxiden von Metalllegierungen schließen Indiumzinnoxid (ITO, indium tin oxide), Antimonzinnoxid (ATO, antimony tin oxide) und Zinkaluminiumoxid (ZAO, zinc aluminum oxide) ein. Repräsentative Beispiele von dotierten Metalloxiden schließen Halogen-dotiertes Zinnoxid, wie Chlor-dotiertes Zinnoxid und Fluor-dotiertes Zinnoxid ein. Bevorzugt umfassen die Beschichtungen Indiumzinnoxid.

[0103] Das Metalloxid der Beschichtung sollte leitfähig genug sein (nicht alle Metalloxide sind leitfähig), damit es ein beschichtetes Teilchen bereitstellt, welches eine Leitfähigkeit aufweist, so dass die beschichteten Teilchen über den erforderlichen Volumenwiderstand verfügen. Zudem sollte das Metalloxid der Beschichtung eine ausreichend helle Farbe aufweisen, damit es ein beschichtetes Teilchen bereitstellt, welches die notwendige helle Farbe aufweist.

[0104] Bevorzugt ist die Beschichtung ausreichend dick, damit eine im Wesentlichen geschlossene, stärker bevorzugt geschlossene, Beschichtung gebildet wird, welche leitfähig ist. Wenn die Beschichtung zu dünn ist, wird die Beschichtung nicht die Leitfähigkeit aufweisen, die den beschichteten Teilchen den erforderlichen Volumenwiderstand verleiht. Wenn die Beschichtung zu dick ist, werden die beschichteten Teilchen mittelstark oder dunkel gefärbt sein, d. h. nicht die notwendigen ΔE_w^* -Werte aufweisen, und in einigen Fällen können sie eine dunkle, gelbliche Farbe aufweisen. Um die beste Kombination eines niedrigen ΔE_w^* -Wertes und eines geeigneten Volumenwiderstandes zu erhalten, variiert die Dicke der Beschichtung bevorzugt in einem Bereich von ungefähr 2 bis ungefähr 100 Nanometern, stärker bevorzugt von ungefähr 2 bis ungefähr 80 Nanometern und am meisten bevorzugt von ungefähr 5 bis ungefähr 50 Nanometern.

Beschichtete Teilchen

[0105] Die beschichteten Teilchen der Erfindung umfassen die Kernteilchen mit leitfähigen Metalloxid-Beschichtungen, welche an den Kernteilchen haften. Die Kernteilchen und die Metalloxid-Beschichtungen sind ausgewählt, um eine helle Farbe aufweisende, leitfähige, beschichtete Teilchen bereitzustellen. Für die beschichteten Teilchen der Erfindung ist es notwendig, dass sie eine helle Farbe aufweisen. Die Kernteilchen und die Beschichtungen selber können beide eine helle Farbe aufweisen oder es kann nur eines von Beiden eine helle Farbe aufweisen, solange die beschichteten Teilchen selber hellfarbig sind. Zum Beispiel muss das Kernteilchen keine helle Farbe aufweisen, so wie der Ausdruck hier definiert ist, solange die Beschichtung eine ausreichend helle Farbe aufweist und dick genug ist, so dass das beschichtete Teilchen selber eine helle Farbe aufweist. In einem anderen Beispiel kann das Kernteilchen so eine helle Farbe aufweisen, dass, wenn eine Beschichtung, welche keine helle Farbe aufweist, in einer ausreichend dünnen Beschichtung angewendet wird, das so erhaltene beschichtete Teilchen, wegen der Helligkeit der Kernteilchen, eine helle Farbe aufweisen kann.

[0106] Der ΔE_w^* -Wert der beschichteten Teilchen der Erfindung, wenn er wie hier früher beschrieben gemes-

sen wird, ist weniger als ungefähr 50, bevorzugt weniger als ungefähr 40 und stärker bevorzugt weniger als ungefähr 30. Um die gewünschten Werte von ΔE_w^* für die beschichteten Teilchen zu erhalten, sind die bevorzugten Werte von L^* , a^* und b^* für die beschichteten Teilchen: L^* größer als ungefähr 60, a^* zwischen ungefähr -10 und ungefähr +10 und b^* zwischen ungefähr 0 und ungefähr 30. Stärker bevorzugte Werte sind: L^* größer als ungefähr 70, a^* zwischen ungefähr -10 und ungefähr +10 und b^* zwischen ungefähr 0 und ungefähr 30. Die am meisten bevorzugte Werte sind: L^* größer als ungefähr 80, a^* zwischen ungefähr -5 und ungefähr +5 und b^* zwischen ungefähr 0 und ungefähr 25.

[0107] Da Leitfähigkeit der Kehrwert des Widerstandes ist, sind leitfähige, beschichtete Teilchen als beschichtete Teilchen mit einem niedrigen Volumenwiderstand definiert. Der Volumenwiderstand der beschichteten Teilchen, wenn er wie hier später beschrieben gemessen wird, sollte weniger als ungefähr 1000 Ohm-cm und größer als ungefähr 0,1 Ohm-cm, bevorzugt weniger als ungefähr 500 Ohm-cm und größer als ungefähr 1 Ohm-cm, und stärker bevorzugt weniger als ungefähr 300 Ohm-cm und größer als ungefähr 10 Ohm-cm sein. Wenn der Volumenwiderstand der beschichteten Teilchen zu hoch ist (d. h. die Teilchen sind nicht leitfähig genug), werden die aus diesen beschichteten Teilchen hergestellten zusammengesetzten Körper einen zu hohen Oberflächen- und/oder Volumenwiderstand aufweisen. Im Gegensatz dazu werden, wenn der Volumenwiderstand der beschichteten Teilchen zu niedrig ist (d. h. die Teilchen sind zu stark leitfähig), die aus diesen beschichteten Teilchen hergestellten zusammengesetzten Körper einen zu niedrigen Oberflächen- und/oder Volumenwiderstand aufweisen (d. h. die zusammengesetzten Körper werden zu stark leitfähig sein).

Verfahren zur Beschichtung von Teilchen

[0108] Bevorzugt wird die Beschichtung über physikalische Dampfabcheidung (physical vapour deposition PVD) auf die Teilchen aufgebracht. Stärker bevorzugt wird die Beschichtung über Sputterbeschichten auf die Teilchen aufgebracht, was eine Form der physikalischen Dampfabcheidung darstellt.

[0109] Die Kernteilchen können gegebenenfalls für eine Beschichtung vorbereitet werden, indem sie in einem Heißluftofen bei ungefähr 80 bis 250°C, typischerweise bei ungefähr 175°C für ungefähr 1 bis ungefähr 24 Stunden, typischerweise für ungefähr 2 Stunden, getrocknet werden. Dieser Schritt entfernt jede Feuchtigkeit, die auf der Oberfläche der Kernteilchen absorbiert sein kann. Ein Trocknen der Kernteilchen, bevor sie in der Vakuumkammer platziert werden, verringert die Zeit, die notwendig ist, das Vakuumsystem auf den gewünschten Ausgangsdruck leerzupumpen. Die Temperatur und die Trocknungszeit können, passend zum Typ der Kernteilchen, angepasst werden, zum Beispiel an Polymerkernteilchen, die durch eine hohe Temperatur beeinträchtigt werden können.

[0110] Als Nächstes werden die trockenen Kernteilchen typischerweise in der Vakuumkammer platziert und die Luft wird aus der Kammer entfernt, indem sie abgepumpt wird. Ein Hintergründdruck im Bereich von ungefähr 10^{-6} Torr bis ungefähr 10^{-4} Torr ist typisch. Wenn das System einen geeigneten Hintergründdruck erreicht hat, wird ein Sputtergas, typischerweise Argon, in ausreichender Menge zugegeben, um einen Hintergründdruck von ungefähr 1 bis 10 Millitorr, typischerweise ungefähr 3 Millitorr, zu erhalten.

[0111] Die Quelle des Beschichtungsmaterials, im Allgemeinen als ein Sputtertarget bezeichnet, kann zum Beispiel in der metallischen Form vorliegen, wie Indiumzinnlegierung, oder die Quelle des Beschichtungsmaterials kann zum Beispiel in der Metalloxid-Form vorliegen, wie Indiumzinnoxid, wenn Sputterbeschichtungs-PVD angewendet wird.

[0112] Wenn das Sputterobjekt metallisch ist, zum Beispiel Indiumzinn-Metalllegierung, sollte Sauerstoff während des Sputterbeschichtungsverfahrens zugegeben werden, um eine Beschichtung herzustellen, welche mindestens teilweise oxidiert ist. Wenn während des Sputterbeschichtens mit einem metallischen Objekt kein Sauerstoff zum System gegeben wird, werden die Beschichtungen metallisch sein. Es kann dann schwierig sein, diese metallischen Beschichtungen in einem einfachen Oxidationsschritt zu oxidieren. Eine potentielle Ursache für diese Schwierigkeit ist, dass die Beschichtung nur auf der Oberflächenschicht oxidieren könnte, und nicht durch die Dicke der Metallbeschichtung hindurch. Diese Teilchen würden das Aussehen der dunklen Farbe des Metalls beibehalten. Eine andere mögliche Ursache für diese Schwierigkeit ist, dass, wenn erwärmt wird, die Geschlossenheit der Beschichtung in einem solchen Ausmaß abnehmen kann, dass sie nicht leitfähig ist.

[0113] Es ist möglich genügend Sauerstoff in das Sputterbeschichtungssystem einzubringen, wenn ein metallisches Sputtertarget verwendet wird, wobei Beschichtungen bereitgestellt werden, welche wünschenswerterweise eine helle Farbe aufweisen und leitfähig sind. Wenn jedoch zuviel Sauerstoff während des Sputterverfahrens zugegeben wird, können Probleme, wie „Target-Vergiftung“ mit einer Verringerung der Sputtergeschwindigkeit, auftreten. Es kann schwierig sein, die geeignete Menge an Sauerstoff beizubehalten, um Teilchen mit dem gewünschten Widerstand und ΔE_w^* -Wert zu erhalten, während gute Sputtergeschwindigkeiten und die Leistung der Anlagen aufrecht erhalten werden.

[0114] Deshalb stellte man fest, dass für Sputterbeschichten mit einem metallischen Sputtertarget das bevorzugte Verfahren, Bereitstellen von ausreichend Sauerstoff während der Stufe des Sputterns, um die Beschich-

tung teilweise zu oxidieren, dann Vervollständigung der Oxidation in einer Oxidationsstufe in einer Sauerstoff-enthaltenden Umgebung, wie Luft, nach der Beschichtungsstufe, ist.

[0115] Für Indiumzinnoxid-Targets ist das bekannte, herkömmliche Verfahren zur Herstellung von Indiumzinnoxid-Beschichtungen auf flachen Trägern, wie Glasplatten oder Walzen aus Polymerfolie, während des Sputterverfahrens Sauerstoff zuzugeben. Jedoch entdeckte ich überraschenderweise, dass es das bevorzugte Verfahren zur Beschichtung von Kernteilchen unter Verwendung eines Indiumzinnoxid-Objekts gemäß der vorliegenden Erfindung ist, keinen Sauerstoff während des Sputterverfahrens zuzugeben. Dies erzeugt beschichtete Teilchen mit geeignetem/geeigneter Volumenwiderstand und Farbe, ΔE_w^* -Wert. Man stellte fest, dass sogar durch die Zugabe von geringen Mengen Sauerstoff während des Sputterbeschichtens, wenn ein Indiumzinnoxid-Target verwendet wurde, beschichtete Teilchen hergestellt wurden, welche dunkel-gelb waren und welche einen ungeeigneten Volumenwiderstand aufwiesen.

[0116] Der Volumenwiderstand und ΔE_w^* -Wert von beschichteten Teilchen, welche unter Verwendung von entweder einem metallischen oder Metalloxid-Target hergestellt wurden, können weiter durch eine Erwärmungsstufe in der Gegenwart von Sauerstoff, wie Luft, nach dem Verarbeiten, verringert werden. Jedoch ist die Fähigkeit, durch Sputtern eines Metall- oder Metalloxid-Objekts eine Beschichtung herzustellen, welche ausreichend leitfähig ist, um beschichtete Teilchen mit dem gewünschten Volumenwiderstand und der hellen Farbe bereitzustellen, ohne eine Erwärmungsstufe nach dem Verarbeiten, sehr vorteilhaft. Dies ermöglicht die Beschichtung von wärmeempfindlichen Kernteilchen, wie Polymer-Beads, welche ansonsten durch einen solchen Erwärmungsschritt zerstört würden.

[0117] Um Halogen-dotierte Metalloxid-Beschichtungen herzustellen, kann das Sputterbeschichten in der Gegenwart eines Halogen-enthaltenden Gases, zum Beispiel CF_4 , durchgeführt werden, wobei entweder ein metallisches oder ein Metalloxid-Sputtertarget verwendet wird. Im System kann auch Sauerstoff verwendet werden.

[0118] Das Vakuumsputtersystem arbeitet typischerweise im Gleichstrom-Magnetron-Modus. Die Kernteilchen werden typischerweise unter dem Sputtertarget langsam bewegt. Die Sputterzeit und das Leistungsniveau werden so gewählt, dass Beschichtungen hergestellt werden, welche dick genug sind, um beschichtete Teilchen mit dem erforderlichen Volumenwiderstand bereitzustellen, und welche bevorzugt mindestens im Wesentlichen geschlossen (stärker bevorzugt geschlossen) auf im Wesentlichen allen (stärker bevorzugt allen) Teilchen sind. Typischerweise variiert die Sputterzeit im Bereich von ungefähr 2 bis ungefähr 24 Stunden und das Leistungsniveau beträgt ungefähr 1 bis ungefähr 8 Kilowatt. Die folgenden Beispiele stellen spezifische Einzelheiten von typischen Bedingungen bereit. Wie vorstehend beschrieben, wird Sauerstoff bevorzugt in die Kammer während des Sputterns gegeben, wenn ein metallisches Target verwendet wird. Jedoch wird bevorzugt kein Sauerstoff in die Kammer während des Sputterns gegeben, wenn ein Metalloxid-Target verwendet wird, das heißt, das Sputtern findet in einer Sauerstoff-freien Umgebung statt. Nach der Sputterbeschichtungsstufe; entweder mit einem metallischen oder Metalloxid-Target, können die beschichteten Teilchen weiter oxidiert werden, zum Beispiel durch Erwärmen in einer Sauerstoff-enthaltenden Atmosphäre, wie Luft, um den Volumenwiderstand zu verringern und den gewünschten ΔE_w^* -Wert bereitzustellen.

[0119] Dieses Sputterbeschichtungsverfahren ist überraschend effizient und wirtschaftlich bei der Herstellung von beschichteten Teilchen. Es stellt eine leitfähige Metalloxid-Beschichtung auf den Teilchen bereit, welche typischerweise geschlossen und einheitlich ist und fest am Kernteilchen haftet. Dieses Herstellungsverfahren ist ein Vakuumverfahren, welches trocken und für die Umwelt sauber ist. Dabei spielen Lösungsmittel oder flüssige Abfallmaterialien keine Rolle. Das Metall- oder Metalloxid-Beschichtungsmaterial wird nahezu vollständig von den Teilchen aufgenommen. Die Hauptabfallquelle ist das zurückbleibende Metall oder Metalloxid des gebrauchten Sputtertargets. Dieses Metall oder Metalloxid liegt in einer festen Form vor, die einfach wiedergewonnen und recycled werden kann.

Verbundmaterialien

[0120] Die statisch ableitenden Verbundmaterialien der Erfindung umfassen die eine helle Farbe aufweisenden, leitfähigen, beschichteten Teilchen in (einem) polymeren Bindemittelmaterial(ien). Das polymere Bindemittelmaterial kann zum Beispiel ein Polymerharz sein. Beispiele von nützlichen Polymerharzen schließen Duroplaste, wie Epoxide und Urethane; Thermoplaste, wie Polyester, Polycarbonate, Polysulfone, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyether, Polytetrafluorethylen (PTFE) und Polyetherimid (PEI); Polyolefine, wie Polyethylen, Polypropylen, Ethylen-Propylen-Copolymer und Gemische davon ein, sind aber nicht darauf eingeschränkt.

[0121] Die Verbundmaterialien der Erfindung weisen eine helle Farbe auf, mit einem ΔE_w^* -Wert, gemessen wie hier beschrieben, von bevorzugt weniger als ungefähr 50, stärker bevorzugt weniger als ungefähr 40 und am meisten bevorzugt weniger als ungefähr 30.

[0122] Außerdem sind, um die gewünschten ΔE_w^* -Werte zu erhalten, die bevorzugten Werte von L^* , a^* und b^* für die Verbundmaterialien: L^* größer als ungefähr 60, a^* zwischen ungefähr -10 und ungefähr +10 und b^* zwischen ungefähr 0 und ungefähr 40. Stärker bevorzugte Werte für die Verbundmaterialien sind: L^* größer

als ungefähr 70, a^* zwischen ungefähr -10 und ungefähr $+10$ und b^* zwischen ungefähr 0 und ungefähr 40 . Die am meisten bevorzugte Werte für die Verbundmaterialien sind: L^* größer als ungefähr 80 , a^* zwischen ungefähr -5 und ungefähr $+5$ und b^* zwischen ungefähr 0 und ungefähr 35 .

[0123] Die statisch ableitenden Verbundmaterialien der Erfindung weisen einen Oberflächenwiderstand zwischen 10^5 und 10^{12} Ohm pro Quadrat und/oder einen Volumenwiderstand zwischen 10^4 und 10^{11} Ohm-cm auf. Bevorzugt weisen die statisch ableitenden Verbundmaterialien der Erfindung einen Oberflächenwiderstand zwischen 10^6 und 10^9 Ohm pro Quadrat und/oder einen Volumenwiderstand zwischen 10^5 und 10^8 Ohm-cm auf.

[0124] Um den gewünschten statisch ableitenden spezifischen Widerstand zu erhalten, müssen die beschichteten Teilchen zum polymeren Material in ausreichender Menge gegeben werden, um ein Netzwerk von leitfähigen Pfaden durch das Material zu erzeugen. Die erforderliche Menge an beschichteten Teilchen wird abhängig von der Gestalt der Teilchen variieren. Kugelförmige beschichtete Teilchen, wie beschichtete Glas- oder Keramikmikrokügelchen, erfordern eine relativ hohe Volumenbeladung, typischerweise im Bereich von ungefähr 30 bis ungefähr 50% , basierend auf dem Gesamtvolumen des Verbundmaterials, um statisch ableitende Eigenschaften im Verbundmaterial zu erhalten. Zylindrische beschichtete Teilchen, wie beschichtete Glasfasern, erfordern eine niedrigere Volumenbeladung, typischerweise im Bereich von ungefähr 10 bis ungefähr 25% , basierend auf dem Gesamtvolumen des Verbundmaterials, um statisch ableitende Eigenschaften im Verbundmaterial zu erhalten. Das Seitenverhältnis, das Verhältnis der Faserlänge zum Faserdurchmesser, wird auch die erforderliche Volumenbeladung beeinflussen. Sehr kleine beschichtete Teilchen, insbesondere jene mit einer Größe von unter einem Mikrometer, können zur Agglomeration neigen und ein leitfähiges Netzwerk bei ziemlich niedrigen Volumenbeladungen bilden. Insgesamt erfordert ein Verbundmaterial typischerweise eine Volumenbeladung der beschichteten Teilchen von ungefähr 5 bis ungefähr 65% , basierend auf dem Gesamtvolumen der Verbundmaterialien, um statisch ableitende Eigenschaften zu erhalten.

[0125] Die eine helle Farbe aufweisenden, statisch ableitenden Verbundmaterialien dieser Erfindung werden vielfach verwendet, einschließlich als eine helle Farbe aufweisende, statisch ableitende Formmassen und flüssig aufzubringende Beschichtungen, welche über Bürste, Walze oder als Spray angewendet werden können, sind aber nicht darauf eingeschränkt. Ein Beispiel für einen Typ von flüssig aufzubringenden Beschichtungen ist ein statisch ableitender Bodenbelag. Die helle Farbe, oder der niedrige ΔE_w^* -Wert der beschichteten Teilchen ermöglicht die Herstellung von Bodenbelägen in ästhetisch attraktiven Schattierungen mit hellen Farben, wie Hellbeige oder in Cremefarben. Ein anderes Beispiel sind statisch ableitende Formmassen, die verwendet werden können, um geformte Teile herzustellen, wie Computergehäuse und Tablets oder Kästen für die Handhabung von elektronischen Komponenten. Für eine attraktive Verpackung oder für Farbcodierung von Tablets ermöglicht die helle Farbe, oder der niedrige ΔE_w^* -Wert der beschichteten Teilchen die Herstellung von statisch ableitenden geformten Teilen, welche helle Farben aufweisen, oder welche einfach mit Pigmenten gefärbt werden können.

DEFINITIONEN UND TESTVERFAHREN

Messen des Volumenwiderstandes von beschichteten Teilchen

[0126] Unter Verwendung des folgenden Verfahrens wurde der Volumenwiderstand der beschichteten Teilchen gemessen. Eine Testzelle wurde verwendet, welche einen Acetylblock umfasste, der einen zylindrischen Hohlraum mit einem kreisförmigen Querschnitt von $1,0 \text{ cm}^2$ enthielt. Der Boden der Aushöhlung war mit einer Messingelektrode bedeckt. Die andere Elektrode war ein Messingzylinder mit $1,0 \text{ cm}^2$ Querschnitt, welcher gut in die Aushöhlung passte. Die zu testenden, beschichteten Teilchen wurden im Hohlraum platziert und dann wurde der Messingzylinder eingesetzt. Am Kopf des Messingzylinders wurde ein Gewicht platziert, um auf die beschichteten Teilchen einen Gesamtdruck von 124 Kilopascal (18 Psi) auszuüben. Die Elektroden wurden zur Messung des Widerstandes mit einem digitalen Multimeter verbunden. Wenn die Schüttung der beschichteten Teilchen $1,0 \text{ cm}$ hoch war, war der beobachtete Widerstand gleich dem Volumenwiderstand der beschichteten Teilchen in Ohm-cm.

Messen des Oberflächenwiderstandes von statisch ableitenden Verbundmaterialien

[0127] Der Oberflächenwiderstand der statisch ableitenden zusammengesetzten Körper wurde unter Verwendung eines tragbaren Oberflächenwiderstands/Widerstandmessgerätes, Modell 272A, von Monroe Electronics (Lyndonville, New York, U.S.A.) gemessen. Das Testverfahren ist in ASTM D257 beschrieben. Die Messung wurde auf der Oberfläche eines Verbundmaterials durchgeführt, welches in einer Dicke von 1 Millimeter auf einem nicht leitfähigen Träger (weiße Leneta Form 2A Karte, Leneta Co., Mahwah, New Jersey, U.S.A.) ausgebreitet oder „aufgezogen“ wurde. Wie der Name anzeigt, wird ein Oberflächenwiderstand auf der Oberfläche eines Materials gemessen. Seine Einheiten sind in „Ohm pro Quadrat“ angegeben. Alle Messungen

wurden bei 10 Volt DC (Gleichstrom) durchgeführt.

[0128] Der Oberflächenwiderstand eines Verbundmaterials mit einer Dicke von mehr als einem Millimeter kann durch Abschneiden eines Teilstücks des zusammengesetzten Körpers mit einem Millimeter Dicke, Platzen von diesem auf einer isolierenden Oberfläche (zum Beispiel auf der vorstehend beschriebenen weißen Leneta Karte) und Durchführen des Oberflächenwiderstandstests auf dem einen Millimeter dicken Teilstück gemessen werden.

Messen des Volumenwiderstandes von statisch ableitenden Verbundmaterialien

[0129] Der Volumenwiderstand eines statisch ableitenden Verbundmaterials wurde unter Verwendung des Monroe-Messgerätes, Modell 272A, folgend der Monroe-Anwendungsanmerkung ES-41 „Practical Volume Resistivity Measurements“ („Praktische Volumenwiderstandsmessungen“) gemessen. Der Volumenwiderstand wurde durch die Dicke oder durch das Volumen eines Materials hindurch gemessen. Der Volumenwiderstand ist gleich dem gemessenen Widerstand, multipliziert mit der Fläche der Elektroden und dividiert durch die Dicke des zusammengesetzten Körpers. Er ist in „Ohm-cm“ angegeben. Alle Messungen wurden bei 10 Volt DC (Gleichstrom) durchgeführt.

Messung der Gesamlichtdurchlässigkeit

[0130] Die Gesamlichtdurchlässigkeit (TLT) der zu testenden Teilchen, wie zum Beispiel der Kernteilchen, wurde gemäß ASTM D1003-92 gemessen. Die Messungen wurden mit einem Perkin Elmer (Norwalk, Connecticut, U.S.A.) Lambda 19™ Spektrophotometer, ausgerüstet mit einem RSA-PE-19a-"integrating Sphere"-Zusatzgerät, durchgeführt. Diese Kugel hatte einen Durchmesser von 150 mm. Aus den zu testenden Teilchen wurden 2 Gew.-%ige Suspensionen in Ethylenglycol hergestellt. Spektren wurden unter Verwendung von optischen Glasprobenzellen mit 1,0 cm Weglänge, 5 cm Breite und 5 cm Höhe aufgenommen. Die Gesamlichtdurchlässigkeit ist die Gesamtheit des Lichts, welches durch die Probe tritt, ob gestreut oder nicht, ausgedrückt als Prozent des Lichts, welches in die Zelle eintritt.

Messung der CIELAB-Farbe

[0131] Die Farbe wurde unter Verwendung eines Hunter™ Labscan 6000 (Hunter Associates Laboratory, Reston, Virginia, U.S.A.) quantifiziert. Dieses Instrument misst das Lichtreflexionsvermögen von einer Probe und stellt drei Werte bereit: L*, a* und b*. Unter diesen ist L* ein Anzeigefaktor für die Helligkeit eines Materials, wobei 100 für sehr hell und 0 für sehr dunkel steht. Der Wert a* ist ein Anzeigefaktor für rote oder grüne Farbe, wobei positive Zahlen Rot, und negative Zahlen Grün entsprechen. Der Wert b* zeigt Gelb und Blau an, wobei positive Zahlen Gelb anzeigen, und negative Zahlen Blau.

[0132] Um „eine helle Farbe aufweisend“ zu quantifizieren, wird hier die CIELAB 1976 L*a*b* Farbumterschiedsformel, relativ zu Weiß, verwendet. (Diese Gleichung wird hier vorstehend abgeleitet.)

$$\Delta E_w^* = ((100 - L^*)^2 + (a^*)^2 + (b^*)^2)^{1/2}$$

wobei ΔE_w^* der „Abstand von Weiß“ ist und L*, a* und b* für die Farbe des gemessenen Materials stehen.

[0133] Verbundmaterialien, zum Beispiel Verbundmaterialien auf Epoxid-Basis, können für eine Messung durch Beschichten des ungehärteten Materials auf weiße Leneta Form 2A Karten (Leneta Co., Mahwah, New Jersey, U.S.A.) in einer Dicke von 1 Millimeter vorbereitet werden. Dieses lässt man vor der Messung härten. Die Messungen von L*, a* und b* werden unter Verwendung des CIELAB-Modells auf dem weißen Teil der Leneta Karten mit der F2 Lichtquelle (kaltes, weißes, fluoreszentes Licht), einem Blendendurchmesser von 13 mm (0,5") und einer 10° Standardbeobachtungsvorrichtung durchgeführt.

[0134] Verbundmaterialien mit einer Dicke von mehr als einem Millimeter können durch Abschneiden eines Teilstückes des Verbundmaterials mit einem Millimeter Dicke, Anhaften von diesem an einer Leneta Karte und Durchführen der CIELAB-Farbmessung an dem einen Millimeter dicken Teilstück vermessen werden.

[0135] Teilchen, zum Beispiel beschichtete Teilchen oder Kernteilchen, können vermessen werden, indem die Teilchen in einen flachen, transparenten Behälter bis zu einer Tiefe von etwa 13 mm gegeben werden. Eine weiße Trägerplatte (Hunter LS-13870) wird über dem Behälter, ungefähr 25 mm über den Teilchen, platziert. Die Messungen werden nach dem CIELAB-Modell, mit der F2 Lichtquelle, einem Blendendurchmesser von 13 mm (0,5") und einer 10° Standardbeobachtungsvorrichtung durchgeführt.

Berechnen der mittleren Beschichtungsdicke der beschichteten Teilchen

[0136] Unter Verwendung der folgenden Beziehung wurde die mittlere Dicke der leitfähigen Beschichtung von

einer Probe der beschichteten Teilchen abgeschätzt:

$$t = 10 \cdot C \cdot W / (D \cdot S)$$

wobei:

t für die mittlere Dicke der Beschichtung in Nanometern steht;

W für den mittleren Gewichtsprozentwert des Hauptmetalls (oder des Metalls in der größten Menge) in der Beschichtung von einer Probe der beschichteten Teilchen steht, basierend auf dem Gesamtgewicht der beschichteten Teilchen (das Verfahren zu dessen Messung ist nachstehend beschrieben);

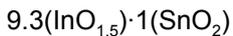
D für die Dichte der Beschichtung in Gramm pro Kubikzentimeter (g/cm^3) (zum Beispiel für Indiumzinnoxid 7,3 g/cm^3) steht;

S für die mittlere Oberfläche der beschichteten Teilchen in Quadratmeter pro Gramm (m^2/g) (das Verfahren zu deren Messung ist nachstehend beschrieben) steht; und

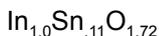
C ein Umwandlungsfaktor zur Umwandlung der Metalldicke in die Metalloxiddicke und zur Berücksichtigung des Vorhandenseins von mehrfachen Metallen, wie bei Indiumzinnoxid (das Verfahren zu dessen Bestimmung ist nachstehend beschrieben), ist.

Verfahren zur Bestimmung von C, Umwandlungsfaktor für die Metalloxiddicke

[0137] C ist ein Umwandlungsfaktor, um die Dicke einer Beschichtung zu erhalten, welche mehr als eine) Metall und/oder Metallverbindung, einschließlich Metalloxide, einschließen kann. Wenn die Metallzusammensetzung auf dem Gewicht basierend angegeben ist, wird die Formel auf Atombasis dargestellt. Dies wird erreicht indem man die Verhältnisse durch die Atomgewichte der Metalle dividiert. Zum Beispiel enthalten die Indiumzinn-Metalltargets 90 Gew.-% Indium und 10 Gew.-% Zinn. Über Dividieren durch die Atomgewichte von Indium und Zinn erhält man ein Verhältnis von 9,3 Atomen Indium für jedes Atom Zinn. Da Indiumoxid In_2O_3 und Zinnoxid SnO_2 ist, lautet die Formel für Indiumzinnoxid (aus einem 90% In/10% Sn Target):



[0138] Dies vereinfacht sich auf



[0139] Der Umwandlungsfaktor C ist das Verhältnis des Formelgewichts der Beschichtung (zum Beispiel Indiumzinnoxid) dividiert durch das Atomgewicht des Metalls, für welches die Gewichtsprozentdaten angegeben sind (zum Beispiel Indium). Weiter mit dem Beispiel Indiumzinnoxid, erhält man durch Addieren der Atomgewichte ein Formelgewicht für ITO von 155,54. Da das Atomgewicht von Indium 114,82 beträgt, ist der Umwandlungsfaktor C $155,54/114,82$ oder 1,35.

Verfahren zum Messen von W, Gewichtsprozent Metall in der Beschichtung von beschichteten Teilchen

[0140] Der mittlere Gewichtsprozentwert an Metall W in der Beschichtung kann durch Lösen der Beschichtung in Salzsäure bestimmt werden. Die Lösung wird dann über die Technik der induktiv gekoppelten Argonplasma-Atomemissionsspektroskopie, wie in M. Thompson und J. Walsh, Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry, Chapman and Hall, 1983 beschrieben, analysiert. Wenn mehr als eine An von Metall in der Beschichtung vorhanden ist, zum Beispiel in Indiumzinnlegierung, wird für W der Gewichtsprozentwert des Metalls verwendet, welches in der größten Gewichtsmenge vorhanden ist. Der Umwandlungsfaktor C, der vorstehend erklärt ist, berücksichtigt den Anteil von anderen Metallen in der Beschichtung.

Verfahren zum Messen von S, Mittlere BET-Oberfläche von beschichteten Teilchen

[0141] Die mittlere Oberfläche der Kernteilchen oder beschichteten Teilchen (wenn man versucht, die mittlere Beschichtungsdicke zu bestimmen) kann unter Verwendung des Brunauer, Emmett, Teller-Verfahrens (BET), wie in T. Allen, Particle Size Measurement, 3. Ausgabe, Chapman and Hall, 1981 beschrieben, bestimmt werden.

BEISPIELE

[0142] Die folgenden, nicht-einschränkenden Beispiele veranschaulichen die vorliegende Erfindung weitergehend.

BEISPIEL 1

[0143] Ein Kilogramm getrocknete, hohle 560/10000 SCOTCHLITE™ Glasmikrokügelchen von der Firma 3M (St. Paul, Minnesota, U.S.A.) wurden in einem Vakuumsystem platziert. Die Gesamlichtdurchlässigkeit (TLT) dieser hohlen Glasmikrokügelchen betrug 10%, wenn wie vorstehend beschrieben gemessen wurde. Diese Kernteilchen wurden in der Kammer bewegt, während sie mit Indiumzinnoxid (ITO) sputterbeschichtet wurden. Das Sputtertarget war eine Rechteckkathode mit 12,7 cm × 30,5 cm (5" × 12") mit einer Zusammensetzung von 90 Gew.-% Indium und 10 Gew.-% Zinn. Der Druck des Argongases beim Sputtern betrug ungefähr 3 Millitorr. Die Kathode arbeitete für 310 Minuten im Gleichstrom-Magnetron-Modus mit 2,0 Kilowatt. Mit einer Flussgeschwindigkeit von 80 Standardkubikzentimetern pro Minute (sccm) wurde Sauerstoff zum System zugegeben.

[0144] Die beschichteten Teilchen wiesen eine schwarze Farbe auf, wodurch angezeigt wurde, dass die Beschichtung nicht vollständig oxidiert worden war. Diese beschichteten Teilchen wurden in einem Ofen in Luft bei 400°C für 20 Minuten platziert. Die so erhaltenen beschichteten Teilchen wiesen einen Volumenwiderstand von 170 Ohm-cm auf, was einen wünschenswerten Grad des Volumenwiderstandes darstellt, und hatten einen ΔE_w^* -Wert von 22, was eine helle Farbe anzeigt. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse von verschiedenen Messungen an diesen beschichteten Teilchen aufgeführt.

[0145] Als Nächstes wurden 6,2 Gramm dieser mit Indiumzinnoxid (ITO) beschichteten Teilchen in 14,5 Gramm Epon™ 813 Epoxidharz von Shell (Houston, Texas, U.S.A.) gemischt. Dann wurden 2,61 Gramm Epicure™ 3271 Härtungsmittel, auch von Shell, zugegeben und vermischt. Dieses Gemisch wies 40 Vol.-% ITO-beschichtete, hohle Glasmikrokügelchen auf.

[0146] Das Epon™ 813 Harz ist ein modifiziertes Epoxidharz auf der Basis von Bisphenol A-Epichlorhydrin. Das Epicure™ 3271 Härtungsmittel ist Diethylentriamin in Bisphenol A. Die Dichte des Epon™ 813 Harzes mit Epicure™ 3271 Härtungsmittel beträgt nach Shell 1,14 g/cm³.

[0147] Dieses Gemisch aus beschichteten Teilchen und Epoxid wurde auf einer weißen Karte (Leneta Form 2A, von Leneta Co., Mahwah, New Jersey, U.S.A.) auf eine Dicke von einem Millimeter und eine Fläche von ungefähr 10 cm auf ungefähr 20 cm ausgebreitet. Dieses Gemisch lies man vor dem Testen für mindestens 24 Stunden in Luft bei Raumtemperatur härten. Dadurch wurde ein Verbundmaterial hergestellt, der einen ΔE_w^* -Wert von 22 aufwies, was eine helle Farbe anzeigt, und der über einen Oberflächenwiderstand von $9,5 \times 10^5$ Ohm/Quadrat verfügte, was statisch ableitend ist. In Tabelle 2 sind die Ergebnisse der an diesem Verbundmaterial durchgeführten Messungen aufgeführt.

[0148] Dieses Beispiel zeigt helle Farbe aufweisende, leitfähige, beschichtete Teilchen, welche aus hohlen Kernteilchen hergestellt wurden, und ein helle Farbe aufweisendes, statisch ableitendes Verbundmaterial, welches aus diesen beschichteten Teilchen hergestellt wurde. Zu beachten ist der niedrige ΔE_w^* -Wert dieses eine helle Farbe aufweisenden, statisch ableitenden Verbundmaterials.

BEISPIEL 2

[0149] Eineinhalb Kilogramm getrocknete, gemahlene Glasfasern (3016) von Fibertec aus Bridgewater, Massachusetts, U.S.A. wurden wie in Beispiel 1 beschrieben, außer mit den folgenden Unterschieden, mit Indiumzinnoxid beschichtet. Die TLT dieser unbeschichteten Glasfasern betrug 60%, wenn wie vorstehend beschrieben gemessen wurde. Das Sputtertarget war Indiumzinnoxid mit einem Verhältnis von 90 Gew.-% Indiumoxid und 10 Gew.-% Zinnoxid. Das Leistungsniveau lag bei 3,0 Kilowatt, die Sputterzeit bei 148 Minuten. Es wurde kein Sauerstoff während des Sputterns zugegeben. Die beschichteten Glasfasern wurden in einem Ofen in Luft bei 400°C für 20 Minuten platziert. Die so erhaltenen ITO-beschichteten Glasfasern wiesen einen Volumenwiderstand von 110 Ohm-cm auf, was einen wünschenswerten Grad des Volumenwiderstandes darstellt, und hatten einen ΔE_w^* -Wert von 25, was eine helle Farbe anzeigt. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse von verschiedenen Messungen an diesen leitfähigen, beschichteten Teilchen aufgeführt.

[0150] Dreizehn Gramm dieser ITO-beschichteten Glasfasern wurden in 19,3 Gramm Epoxidharz (Shell Epon™ 813) und 3,5 Gramm Härtungsmittel (Shell 3271™) gemischt, um ein Gemisch mit 20 Vol.-% beschichteten Glasfasern herzustellen. Dieses Gemisch wurde auf einer weißen Leneta™ Karte ausgebreitet und man lies es härten, wie in Beispiel 1 beschrieben, auf eine Dicke von einem Millimeter. Dadurch stellte man ein Verbundmaterial her, mit einem ΔE_w^* -Wert von 40, was eine helle Farbe anzeigt, und einem Oberflächenwiderstand von $2,0 \times 10^{10}$ Ohm/Quadrat, was statisch ableitend ist. In Tabelle 2 sind die Ergebnisse von Messungen an diesem Verbundmaterial aufgeführt.

BEISPIEL 3

[0151] Zweieinhalb Kilogramm getrocknete Zeeosphere™ W610 Keramikmikrokügelchen von 3M (St. Paul, Minnesota, U.S.A.) wurden wie in Beispiel 1 beschrieben, außer mit den folgenden Unterschieden, beschich-

tet. Die TLT dieser unbeschichteten Keramikmikrokügelchen betrug 34%. Das Sputtertarget war Indiumzinnoxid mit einem Verhältnis von 90 Gew.-% Indiumoxid und 10 Gew.-% Zinnoxid. Die Beschichtungszeit betrug 16 Stunden, bei einem Leistungsniveau von 3,0 Kilowatt. Diese beschichteten Keramikmikrokügelchen wurden in einem Ofen in Luft bei 400°C für 20 Minuten platziert. Die so erhaltenen ITO-beschichteten Keramikmikrokügelchen wiesen einen Volumenwiderstand von 260 Ohm-cm auf, was einen wünschenswerten Grad des Volumenwiderstandes darstellt, und hatten einen ΔE_w^* -Wert von 22, was eine helle Farbe anzeigt. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse von verschiedenen Messungen an diesen ITO-beschichteten Keramikmikrokügelchen aufgeführt.

[0152] Vierundzwanzig Gramm dieser beschichteten Keramikmikrokügelchen wurden in 14,0 g Epoxidharz (Shell Epon™ 813) und 2,5 g Härtemittel (Shell 3271™) gemischt, um ein Gemisch mit 40 Vol.-% beschichteten Keramikmikrokügelchen herzustellen. Dieses Gemisch wurde auf einer weißen Leneta™ Karte ausgebreitet und man lies es härten, wie in Beispiel 1 beschrieben, auf eine Dicke von einem Millimeter. Dadurch stellte man ein Verbundmaterial her, mit einem ΔE_w^* -Wert von 45, was eine helle Farbe anzeigt, und einem Oberflächenwiderstand von $3,0 \times 10^{10}$, was statisch ableitend ist. In Tabelle 2 sind die Ergebnisse von Messungen an diesem Verbundmaterial aufgeführt.

VERGLEICHBSBEISPIEL 4

[0153] Getrocknete, hohle 560/10000 SCOTCHLITE™ Glasmikrokügelchen von der Firma 3M (St. Paul, Minnesota, U.S.A.) wurden; wie im U.S. Patent Nr. 5,529,708 (Palmgren et al.) beschrieben, sputterbeschichtet. Die Beschichtungsbedingungen wurden so gewählt, dass man eine Beschichtungsdicke von 9 bis 10 Nanometern (nm) erhielt. Das Sputtertarget war 304 Edelstahl. Während des Verarbeitens wurde kein Sauerstoff zugegeben. Die Teilchen wurden nicht darauffolgend wärmebehandelt. Die so erhaltenen Edelstahl-beschichteten, hohlen Glasmikrokügelchen wiesen einen Volumenwiderstand von 9,1 Ohm-cm auf, was einen wünschenswerten Grad des Volumenwiderstandes darstellt, jedoch hatten sie einen ΔE_w^* -Wert von 63, was eine dunkle Farbe anzeigt. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse von verschiedenen Messungen an diesen beschichteten Teilchen aufgeführt.

[0154] Als Nächstes wurden 6,1 Gramm dieser Edelstahl-beschichteten, hohlen Glasmikrokügelchen in 14,4 Gramm Shell Epon™ 813 Epoxidharz und 2,7 Gramm Shell Epicure™ 3271 Härtemittel gemischt, um ein Gemisch mit 40 Vol.-% beschichteten Teilchen herzustellen. Dieses Gemisch wurde auf einer weißen Leneta™ Karte ausgebreitet und man lies es härten, wie in Beispiel 1 beschrieben, auf eine Dicke von einem Millimeter. Dadurch stellte man ein Verbundmaterial her, das einen Oberflächenwiderstand von $9,0 \times 10^9$ Ohm/Quadrat aufweist, was statisch ableitend ist; der ΔE_w^* -Wert betrug jedoch 78, was eine dunkle Farbe anzeigt. In Tabelle 2 sind die Ergebnisse von Messungen an diesem Verbundmaterial aufgeführt.

[0155] Dieses Beispiel zeigt, dass diese Metall-beschichteten Teilchen nach dem Stand der Technik keine helle Farbe aufweisen und dass sie kein eine helle Farbe aufweisendes Verbundmaterial bereitstellen.

BEISPIEL 5

[0156] Aus den Indiumzinnoxid-beschichteten, hohlen Glasmikrokügelchen von Beispiel 1 wurde auch eine Probe hergestellt, welche für Volumenwiderstandsmessungen geeignet war. Zuerst wurden 6,2 Gramm dieser ITO-beschichteten Teilchen in 14,5 Gramm Epon™ 813 Epoxidharz von Shell gemischt. Als Nächstes wurden 2,61 Gramm Epicure™ 3271 Härtemittel, auch von Shell, zugemischt. Dieses Verbundmaterial wies 40 Vol.-% ITO-beschichtete, hohle Glasmikrokügelchen auf. Dann wurde dieses Verbundmaterial auf einer Trennlage auf eine Dicke von 2,3 Millimetern und eine kreisförmige Fläche mit ungefähr 10 cm Durchmesser ausgebreitet und man lies ihn an Luft bei Raumtemperatur für mindestens 24 Stunden härten. Der Volumenwiderstand dieser Probe wurde unter Verwendung des vorstehend beschriebenen Verfahrens gemessen. Der Volumenwiderstand betrug $6,3 \times 10^8$ Ohm-cm, was einen statisch ableitenden Widerstand anzeigt. Der ΔE_w^* -Wert dieses Verbundmaterials, das bei dieser Dicke milchig-trüb war, betrug 28 (mit $L^* = 85$, $a^* = -2,9$ und $b^* = 23$), was eine helle Farbe anzeigt.

Bei- spiel	Beschreibung von beschichteten Teilchen	Volumen- wider- stand von beschich- teten Teilchen (Ohm- cm)	Mittlere BET- Ober- fläche (m ² /g)	Mittlere Gew.-% Metall (basierend auf dem Gewicht der Teilchen)	Mittlere Beschich- tungsdicke (Nano- metern)	CIELAB für beschichtete Teilchen			
						ΔE_w^*	L*	a*	b*
1	ITO auf hohlen Glas- mikro- kugeln	170	0,76	3,2 Indium	7,9	22	87	-2,3	17
2	ITO auf Glasfasern	110	0,21	1,0 Indium	8,8	25	83	-2,5	18
3	ITO auf Keramik- mikro- kugeln	260	1,28	2,4 Indium	3,5	22	91	-1,9	20
Ver- gleich 4	Stahl auf hohlen Glas- mikro- kugeln	31	0,45	2,3 Eisen	9,1	63	37	-0,2	0,9

Tabelle 1. Daten von beschichteten Teilchen.

Bei- spiel	Beschreibung von beschichteten Teilchen im Verbundmaterial	Volumenbeladung von beschichteten Teilchen im Verbundmaterial (%)	Oberflächen- widerstand (Ohm pro Quadrat) vom Verbundmaterial	CIELAB vom Verbundmaterial			
				ΔE_w^*	L^*	a^*	b^*
1	ITO auf hohlen Glasmikro- kugeln	40	$9,5 \times 10^5$	22	86	-2,6	17
2	ITO auf Glasfasern	20	$2,0 \times 10^{10}$	40	77	-3,9	33
3	ITO auf Keramikmikro- kugeln	40	$3,0 \times 10^{10}$	45	72	-1,9	35
Ver- gleich 4	Stahl auf hohlen Glasmikro- kugeln	40	$9,0 \times 10^9$	78	22	0,0	0,6

Tabelle 2. Daten von statisch ableitenden Verbundmaterialien.

[0157] Obwohl diese Erfindung über spezielle Ausführungsformen beschrieben wurde, sollte es als selbstverständlich angesehen werden, dass man sie weiter modifizieren kann. Mit den hier aufgeführten Ansprüchen ist beabsichtigt, jene Variationen abzudecken, die der Fachmann als das Äquivalent von dem, was hier beschrieben wurde, erkennt.

Patentansprüche

1. Zusammensetzung, wobei die Zusammensetzung eine Mehrzahl von beschichteten Teilchen umfasst, wobei jedes beschichtete Teilchen unabhängig voneinander umfasst:

(a) ein Kernteilchen, wobei das Kernteilchen aus Glasfasern, Keramikfasern, Keramikellipsoiden, welche einen Hohlraum bzw. Hohlräume enthalten, so dass das Gesamtvolumen des Hohlraums bzw. der Hohlräume 10 bis 98% des Gesamtvolumens der Keramikellipsoiden ausmacht, Glasellipsoiden, welche einen Hohlraum bzw. Hohlräume enthalten, so dass das Gesamtvolumen des Hohlraums bzw. der Hohlräume 10 bis 98% des Volumens der Glasellipsoiden ausmacht, ausgewählt ist;

(b) eine Beschichtung, umfassend ein leitfähiges Indiumzinnoxid, welche an dem Kernteilchen haftet; wobei die beschichteten Teilchen einen ΔE_w^* -Wert von weniger als 50 aufweisen und wobei die beschichteten Teilchen einen Volumenwiderstand von größer als 0,1 Ohm-cm und weniger als 1000 Ohm-cm aufweisen.

2. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei die Kernteilchen aus hohlen Glasmikrokugeln, hohlen Keramikmikrokugeln, Glasfasern und Keramikfasern ausgewählt sind.

3. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei die Kernteilchen eine Gesamtdurchlässigkeit von weniger als 80% aufweisen.

4. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei die Beschichtungen (b) eine mittlere Dicke von 2 Nanometern bis 100 Nanometern aufweisen.

5. Verbundmaterial, umfassend:

(b) ein polymeres Bindemittel; und

(c) eine Zusammensetzung, wobei die Zusammensetzung eine Mehrzahl von beschichteten Teilchen umfasst, wobei jedes beschichtete Teilchen unabhängig voneinander umfasst:

(i) ein Kernteilchen, wobei jedes Kernteilchen unabhängig voneinander ein aus anorganischen Materialien und polymeren Materialien ausgewähltes Material, umfasst; und

(ii) eine Beschichtung, umfassend ein leitfähiges Metalloxid, wobei die Beschichtung an dem Kernteilchen haftet;

wobei die beschichteten Teilchen einen ΔE_w^* -Wert von weniger als 50 aufweisen und wobei die beschichteten Teilchen einen Volumenwiderstand von größer als 0,1 Ohm-cm und weniger als 1000 Ohm-cm aufweisen; und wobei mindestens eines aus dem Nachfolgenden aus (I) und (II) zutrifft:

(I) das Verbundmaterial weist einen Oberflächenwiderstand von 10^5 bis 10^{12} Ohm pro Quadrat auf;

(II) das Verbundmaterial weist einen Volumenwiderstand von 10^4 bis 10^{11} Ohm-cm auf.

6. Verbundmaterial gemäß Anspruch 5, wobei das Verbundmaterial einen ΔE_w^* -Wert von weniger als 50 aufweist.

7. Verbundmaterial gemäß Anspruch 5, wobei das polymere Bindemittel (a) aus Polymerharzen ausgewählt ist.

8. Verbundmaterial gemäß Anspruch 5, wobei die beschichteten Teilchen einen Volumenwiderstand von größer als 0,1 Ohm-cm und weniger als 1000 Ohm-cm aufweisen.

9. Verbundmaterial gemäß Anspruch 5, wobei die beschichteten Teilchen mit dem polymeren Bindemittel (a) mit einer Volumenbeladung von 5% bis 65%, basierend auf dem Gesamtvolumen des Verbundmaterials, verbunden sind.

10. Verbundmaterial gemäß Anspruch 5, wobei die Kernteilchen aus Keramikellipsoiden, welche einen Hohlraum bzw. Hohlräume enthalten, so dass das Gesamtvolumen des Hohlraums bzw. der Hohlräume etwa 10 bis etwa 98% des Gesamtvolumens der Keramikellipsoiden ausmacht, Glasellipsoiden, welche einen Hohlraum bzw. Hohlräume enthalten, so dass das Gesamtvolumen des Hohlraums bzw. der Hohlräume etwa 10 bis etwa 98% des Gesamtvolumens der Glasellipsoiden ausmacht, und Gemischen davon ausgewählt sind.

11. Verbundmaterial gemäß Anspruch 5, wobei die Kernteilchen anorganische Materialien sind, welche aus Glas, Keramik(en), Mineralien) und Gemischen davon ausgewählt sind, und wobei die Mineralien aus Wollastonit, Glimmer, Perlit und Gemischen davon ausgewählt sind.

12. Verbundmaterial gemäß Anspruch 5, wobei die Kernteilchen eine Gestalt aufweisen, welche aus gekörnt, nadelförmig, Platten, Flocken, Stäbchen, irregulären Fasern, ellipsoidisch und Gemischen davon ausgewählt ist, und wobei die Kernteilchen aus festen Keramikmikrokügelchen, Glasflocken, gefrittetem Glas, Perlit, Polymerkörnern, Mikrokügelchen oder Fasern und Gemischen davon ausgewählt sind.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen