



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101044214 B

(45) 授权公告日 2012. 05. 23

(21) 申请号 200580035503. 1  
(22) 申请日 2005. 08. 11  
(30) 优先权数据  
102004040444. 5 2004. 08. 19 DE  
(85) PCT申请进入国家阶段日  
2007. 04. 17  
(86) PCT申请的申请数据  
PCT/EP2005/008710 2005. 08. 11  
(87) PCT申请的公布数据  
W02006/018213 DE 2006. 02. 23  
(73) 专利权人 埃卡特有限公司  
地址 德国弗尔斯  
(72) 发明人 T·舒斯特 H·魏斯  
(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所  
11247  
代理人 林柏楠 刘金辉

(56) 对比文件  
EP 0755563 B1, 2002. 11. 06, 说明书全文.  
DE 4237990 A1, 1994. 05. 19, 说明书第 2 页  
第 47 行至第 3 页第 7 行.  
EP 0622425 A1, 1994. 11. 02, 说明书第 2 页  
第 1 行至第 3 页第 10.  
CN 1505668 A, 2004. 06. 16, 说明书第 7 页第  
3 段至第 11 页第 2 行.  
CN 1459034 A, 2003. 11. 26, 权利要求 1 -  
15.

审查员 刘晓静

(51) Int. Cl.  
C09C 1/22 (2006. 01)  
C09C 1/24 (2006. 01)  
C09C 3/00 (2006. 01)  
C09C 1/00 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 5 页

(54) 发明名称  
具有铁磁芯的导电颜料、其制备方法及应用

(57) 摘要  
本发明涉及具有铁磁芯和至少一个导电涂层的导电颜料。所述导电涂层是或含有金属或金属合金, 或者所述导电涂层是或含有导电聚合物或者包含导电聚合物的塑料。本发明还涉及制备所述导电颜料的方法, 并涉及所述导电颜料的用途。

1. 导电颜料,其特征在于,所述颜料具有铁磁芯和至少一个导电涂层,其中所述导电涂层是或含有金属或金属合金,或者其中所述导电涂层是或含有导电聚合物或者包含导电聚合物的塑料材料,其中所述铁制铁磁芯从羰基铁粒通过湿法研磨而制得,以及具有小于150nm的厚度,并且所述铁磁芯是片状。

2. 如权利要求1所述的导电颜料,其特征在于,所述金属选自铈、镍、银、以及它们的混合物和包含这些金属的合金。

3. 如权利要求1所述的导电颜料,其特征在于,所述导电聚合物选自聚吡咯、聚噻吩、聚苯、聚苯胺、聚乙炔以及它们的混合物。

4. 如权利要求1所述的导电颜料,其特征在于,所述涂层的厚度为5~200nm。

5. 如权利要求4所述的导电颜料,其特征在于,所述涂层的厚度为10~100nm。

6. 如权利要求1所述的导电颜料,其特征在于,所述颜料的尺寸为2~500 $\mu\text{m}$ 。

7. 如权利要求6所述的导电颜料,其特征在于,所述颜料的尺寸为5~200 $\mu\text{m}$ 。

8. 如权利要求1所述的导电颜料,其特征在于,所述被涂布的颜料的总厚度为80~550nm。

9. 如权利要求8所述的导电颜料,其特征在于,所述被涂布的颜料的总厚度为100~350nm。

10. 制备导电颜料的方法,其特征在于,向铁磁性起始颜料施涂至少一种导电材料的至少一个涂层,其中所述导电材料是或含有金属或金属合金,或者其中所述导电材料是或含有导电聚合物或者包含导电聚合物的塑料材料,其中所述颜料通过研磨羰基铁粉而获得。

11. 如权利要求10所述的方法,其特征在于,所述铁颜料在施涂所述导电涂层之前被脱脂。

12. 如权利要求11所述的方法,其特征在于,所述脱脂通过用有机溶剂中的氢氧化钠处理所述铁颜料而进行。

13. 如权利要求12所述的方法,其特征在于所述有机溶剂为乙醇。

14. 如权利要求10所述的方法,其特征在于,通过化学湿法工艺经由在存在或不存在还原剂的情况下无电流沉积而施涂所述导电材料。

15. 如权利要求10所述的方法,其特征在于,在流化床工艺中从气相将所述导电材料施涂于所述颜料上。

16. 如权利要求10所述的方法,其特征在于,首先在不存在还原剂的情况下通过无电流沉积而施涂所述导电材料,然后用还原剂进行还原。

17. 如权利要求14或16所述的方法,其特征在于,所述还原剂选自肼、醛、甲醇、乙醇、糖、次磷酸盐、以及它们的混合物。

18. 如权利要求17所述的方法,其特征在于所述醛为甲醛。

19. 如权利要求10所述的方法,其特征在于,所述金属或金属合金选自铈、镍、银、它们的混合物以及合金。

20. 如权利要求10所述的方法,其特征在于,所述导电聚合物选自聚吡咯、聚噻吩、聚苯、聚苯胺、聚乙炔以及它们的混合物。

21. 如权利要求10所述的方法,其特征在于,所述导电颜料是片状。

22. 颜料混合物,其特征在于,所述颜料混合物含有如权利要求1~9任一项所述的片

状导电颜料的混合物。

23. 如权利要求 1 ~ 9 任一项所述的导电颜料或者如权利要求 22 所述的颜料混合物在导电涂层和 / 或导电物品中的用途。

24. 如权利要求 1 ~ 9 任一项所述的导电颜料或者如权利要求 22 所述的颜料混合物在起到屏蔽电磁辐射作用的涂层或物品中的用途。

25. 如权利要求 1 ~ 9 任一项所述的导电颜料或者如权利要求 22 所述的颜料混合物在智能开关或涂层中的用途,其中通过施加磁场和 / 或电场,可以使得所述导电颜料沿着希望的方向取向。

26. 物品,其特征在于,所述物品包含和 / 或具有如权利要求 1 ~ 9 任一项所述的导电颜料或者如权利要求 22 所述的颜料混合物。

27. 如权利要求 26 所述的物品,其特征在于,所述物品是安全组件、安全文件、安全物体或透明材料。

## 具有铁磁芯的导电颜料、其制备方法及其用途

[0001] 本发明涉及导电颜料、其制备方法及其用途。

[0002] 铁颜料通常用于装饰目的,但也可以用作功能颜料。主要具有光学效果的用途例如是涂料和瓷漆、塑料用着色剂、打印油墨以及玻璃和陶瓷用着色剂。

[0003] 片状铁颜料通常通过在添加润滑剂的情况下压碎或研磨细铁粒而制得。所述方法在 EP 673980 中有详细描述。以此方式,特别地获得具有宽粒径分布的相对粗的颗粒。

[0004] 用于生产片状铁颜料的另一方法是使用 PVD 工艺、优选地通过电子束进行的真空气相沉积法,其中铁薄膜沉积在基材上,然后可以将其粉碎成颜料。以此方式获得具有均匀厚度和高反射率的颗粒。

[0005] 从经历了还原处理的羰基铁粉生产铁颜料的方法在 DE 101 14 446A1 中有述。在可湿法或干法进行的研磨过程中,实质上仅有起始材料变形为片状物并不被粉碎。为了防止在研磨过程中对所述铁颗粒的冷焊作用,必须加入润滑剂,例如脂肪酸如硬脂酸或油酸。在 DE 101 14 446A1 中描述的发明的目标是提供可以用于高光学要求的涂层中的铁颜料。

[0006] 本发明的目的是寻找允许新应用可能性的导电颜料。本发明另一目的是提供在其被施涂于或引入目标体后具有可论证的磁性质和 / 或电性质的颜料。

[0007] 本发明人现已惊讶地发现,由于制备如权利要求 1 所述的一种导电颜料,因而可以带来更多的应用可能性,所述导电颜料具有铁磁芯和至少一个导电涂层。更具体而言,本发明涉及一种导电颜料,该导电颜料的特征在于,所述颜料具有铁磁芯和至少一个导电涂层,其中所述导电涂层是或含有金属或金属合金,或者其中所述导电涂层是或含有导电聚合物或者包含导电聚合物的塑料材料。

[0008] 在一个优选实施方案中,所述铁磁芯是片状或是球状。

[0009] 可选地,所述铁磁芯包含选自以下的一种或多种金属或金属复合体或者由其组成:铁、钴、镍、钆、含有上述金属的合金、 $\delta$ -FeOOH、EuS、CrO<sub>2</sub>、Cu<sub>2</sub>MnAl 以及它们的混合物。

[0010] 还优选所述铁磁芯由铁组成或包含铁。

[0011] 在另一个优选实施方案中,所述铁制铁磁芯从羰基铁粒通过湿法研磨而制得,以及优选具有小于 150nm 的厚度。

[0012] 在本发明的导电颜料中,所述金属优选可以选自铈、镍、银、以及它们的混合物和包含这些金属的合金。

[0013] 在本发明的导电颜料中,所述导电聚合物优选可以选自聚吡咯、聚噻吩、聚亚苯基、聚苯胺、聚乙炔以及它们的混合物。

[0014] 在本发明的导电颜料中,所述涂层的厚度可以为 5 ~ 200nm,优选为 10 ~ 100nm。

[0015] 在本发明的导电颜料中,所述颜料的尺寸可以为 2 ~ 500  $\mu$ m,优选为 5 ~ 200  $\mu$ m。

[0016] 在本发明的导电颜料中,所述被涂布的颜料的总厚度为 80 ~ 550nm,优选为 100 ~ 350nm。

[0017] 根据本发明的一个优选实施方式,本发明颜料的铁磁芯以片状存在。本发明的片状颜料优选地具有 2 ~ 500  $\mu$ m、优选 5 ~ 200  $\mu$ m、更优选 10 ~ 50  $\mu$ m 的尺寸。

[0018] 根据另一优选的实施方式,本发明颜料的铁磁芯以球状物形式存在。

[0019] 通常,片状颜料是在将所述导电涂层施涂于片状铁磁芯上之后获得的。一般而言,球状颜料是在将所述导电涂层施涂于球状铁磁芯上之后获得的。

[0020] 所述铁磁芯优选包含选自以下的一种或多种金属或金属化合物或者由其组成:铁、钴、镍、钐、含有这些元素的合金、 $\delta$ -FeOOH、EuS、CrO<sub>2</sub>、Cu<sub>2</sub>MnAl 以及它们的混合物。Cu<sub>2</sub>MnAl 型的合金也称为 Heusler 合金。

[0021] 所述铁磁芯优选由铁组成或包含铁。

[0022] 铁制铁磁芯更优选通过湿法研磨羰基铁粒而制得,以及优选具有小于 150nm 的厚度。例如,根据 DE 101 14 446A1 制得一种这样的颜料,通过引用将其并入本文。

[0023] 所述导电材料包含金属合金或者是金属合金。所述金属或金属合金优选选自铯、镍、银、它们的混合物,以及包含这些金属的合金。

[0024] 作为选择,导电聚合物或包含这些导电聚合物的塑料材料可以被用作导电材料。

[0025] 所述导电聚合物优选选自聚吡咯、聚噻吩、聚亚苯基、聚苯胺、聚乙炔以及它们的混合物。

[0026] 所述导电涂层的厚度优选为 5 ~ 200nm,更优选为 10 ~ 100nm。

[0027] 本发明的具有导电涂层的颜料,优选羰基铁的铁颜料,优选表现出 80 ~ 550nm、更优选 100 ~ 350nm、最优选 120 ~ 250nm 的总厚度。这些颜料的优点在于它们是特别薄的颜料,从而在电场或磁场中非常好地进行取向。

[0028] 根据本发明还制得不仅是导电的而且还具有铁磁性质的颜料。

[0029] 导电颜料,优选铁颜料,尤其鉴于它们的铁磁性质,可以被用于生产安全组件。因此,本发明的导电颜料显示出一定可论证的电性质和 / 或磁性质。

[0030] 上述安全组件通常被设计为扁平组件,其被平坦地设置在待保护的文件或物品上。本发明的颜料自然也可以是待保护物品的一部分,即,例如 它们可以被并入塑料材料中。在这些情况下,在所述周围介质固化之前,可以通过施加电场或磁场使本发明的颜料只发生一次取向。由于本发明导电颜料的取向,所述物品显示出良好限定的或可论证的磁性质和 / 或电性质。

[0031] 所述安全组件优选被用于所谓的智能开关中。智能开关的特征例如在于,通过施加磁场和 / 或电场,可以使涂层或物品中的铁磁性铁颜料沿着希望的方向取向。通过施加电场和 / 或磁场,可以实质上可逆地、优选完全可逆地改变所述涂层或物品的导电性和 / 或光学性能。所使用的应用介质是一种粘性介质,一方面,其允许颜料具有足够的移动性进行重新取向,但另一方面,其具有足够的恢复力使所述颜料移动回到初始位置。

[0032] 这意味着,通过向含有本发明导电铁颜料的涂层施加预先指定的电场和 / 或磁场,可以获得一定的电学效果和 / 或光学效果。于是,当施加预先指定的电场和 / 或磁场并且没有获得预期的电学效果和 / 或光学效果时,这表明所保护的物品是假冒的。

[0033] 在本发明范围内,所述安全组件例如全息图优选被用于鉴别安全文件例如银行票据、护照、ID 卡、支票保证卡、信用卡、有价证券以及被保护物品例如药物、数据储存介质等的真实性。

[0034] 本发明的导电颜料(其优选具有铁颜料芯)也可以被用作透明基材(例如玻璃或塑料材料板)上的涂层、或中间层。取决于所施加的电场,可以分别调节或改变本质上透明的基材的透明性或光学透明性。例如,玻璃或塑料材料板可以被制成不可透过可见光、UV 辐

射线和 / 或 IR 辐射线。

[0035] 因此可以向玻璃或塑料材料板施涂本发明的导电颜料（其优选具有铁颜料芯的那些）作为保护涂层，从而使得它们在施加电场后反射入射太阳光，由此防止建筑物变热。所述涂层在施加电场后也可以用于降低对可见光的透明性，因此也就是说，上光房间（verglaster Raum）的内部对第三方的眼睛而言不再是可见的。

[0036] 本发明的导电颜料也可以用于电磁屏蔽。例如，可以为电气装置或电子器件的壳体提供含有本发明导电颜料的涂层。所述导电颜料也可以被并入塑料材料中，由此可以制造可靠地屏蔽电磁辐射的塑料壳体。

[0037] 由于本发明导电颜料的电磁性质，因此可以可靠地屏蔽电磁辐射。

[0038] 因此，本发明的导电颜料可以用于导电涂层、导电物品、具有屏蔽电磁辐射性能的涂层或物品以及开关或智能开关中。

[0039] 本发明的基本目标还通过提供含有本发明的片状导电颜料和球状导电颜料的混合物的颜料混合物而实现。

[0040] 令人惊讶地表明，当例如以涂层形式向物品施涂本发明的颜料混合物时，或者当将其加入物品中时，其导电性可以得到改进。改进的导电性在此情况下源于由所述颜料混合物中的球状和片状颜料所提供的提高的接触可能性和增多的接触点数目。

[0041] 本发明的基本目标另外地通过如权利要求 11 所述的制备导电颜料的方法而实现，其中，向铁磁性起始颜料施涂至少一种导电材料的涂层。

[0042] 在从属权利要求 12 到 24 中限定了本发明方法的优选实施方式。

[0043] 对于在电磁屏蔽或所谓“智能开关”领域中的应用，通常不能原样使用通过研磨方法获得的颜料，优选铁颜料，因为所述颜料（优选铁颜料）上的润滑剂层非常牢固地附着于其上。

[0044] 如果所述起始颜料具有润滑剂层，则在为其施涂导电材料之前必须对其进行脱脂。

[0045] 特别是在优选使用的铁颜料情况下，所述颜料通常通过研磨制得，例如在球磨机中添加润滑剂，所述铁颜料表面覆盖有不希望的牢固附着的润滑剂层。所述润滑剂层通常由硬脂酸或油酸以及它们的铁盐和降解产物组成。所述铁颜料在该铁颜料表面上通常还具有氧化物层。所述润滑剂层和氧化物层具有使得相邻铁颜料颗粒之间不存在导电接触的效果。

[0046] 为了使通过研磨制得的颜料、尤其是铁颜料能够导电，根据本发明，为所述颜料、优选铁颜料提供导电涂层。

[0047] 然而，已经发现通过常规方法不可能或几乎不可能从颜料、优选铁颜料上除去显著量的润滑剂。例如在 EP 580 022B1 中描述了一种公知的方法，其中使得铝颜料在含氧气体中移动并任选另外用蒸汽进行处理，从而实质上除去润滑剂层。EP 580 022 中公开的方法也适合使得铁颜料脱脂。

[0048] 不过，优选地通过用有机溶剂中浓缩的 NaOH 进行处理而使得初始颜料、优选铁颜料脱脂。所使用的脱脂溶液优选为浓缩 NaOH 醇溶液，例如大约 10 重量%浓度的 NaOH 乙醇溶液。

[0049] 本发明人现已惊讶地发现，具有铁磁性质的导电颜料可以通过为铁磁颜料、优选

脱脂颜料、更优选脱脂铁颜料提供导电涂层而制得。

[0050] 所有铁磁颜料都是合适的起始材料,优选通过已知生产方法之一制得的铁颜料。

[0051] 优选使用羰基铁的铁颜料,因为,由于它们的厚度比常规铁颜料小,因此在涂层中或者在物品中或物品上表现出更好的取向行为。

[0052] 当使用铁颜料作为起始颜料时,后者优选通过研磨铁粉、优选羰基铁粉而获得。

[0053] 铁颜料特别适合用作生产本发明导电颜料的起始颜料,因为铁颜料可以相对经济地制备,以及表现出良好的应用工程性质。

[0054] 本发明颜料的本质特征在于尽管涂布有导电材料,所述芯的铁磁性质得以保持。

[0055] 原则上也可以使用通过 PVD 方法制得的颜料、优选铁颜料。不过,PVD 颜料由于生产成本高而非常昂贵,因此它们仅在特殊情况下适合用作具有铁磁性质的导电颜料。

[0056] 所述导电材料可以例如从合适的前体(例如羰基金属)在流化床工艺中被施涂于起始颜料上。

[0057] 导电金属材料 M 也可以在化学湿法工艺中通过无电流沉积而施涂于优选使用的铁起始颜料上,根据式 (I) 进行:



[0059] 和 / 或 - 如果 M 比铁更贵重,根据式 (II) 进行:



[0061] 其中,“Red”表示被转化为氧化形式“Ox”的还原剂。

[0062] 所使用的还原剂可以例如是选自以下的一种或多种物质:肼、醛、甲醇、乙醇、糖、次磷酸盐和 / 或甲醛。

[0063] 在一种可能的实施方式中,首先,可以在不存在还原剂的情况下沉积所述更贵重的金属,随后可以在还原剂存在下进行还原。由于以下事实,这可能是必要的:在根据式 (II) 的无电流沉积过程中,一旦所述涂层达到超过该厚度和密度时铁不再可用作反应参与者的厚度和密度,所述反应会停止。尽管如此,为了获得希望的层厚度,可以通过采用还原剂根据式 (I) 使得金属化合物还原而进行附加沉积。

[0064] 优选地将用作光泽形成剂的附加添加剂添加至所述金属的无电流化学湿法沉积中。例如在此情况下可以使用乳酸。

[0065] 本发明的基本目标还通过本发明的导电颜料或颜料混合物在导电涂层和 / 或导电物品中的用途而实现。

[0066] 根据本发明的导电颜料或颜料混合物优选被用于屏蔽电磁辐射的涂层或物品中。

[0067] 本发明还涉及本发明的导电颜料或颜料混合物在智能开关或涂层中的用途,其中可以通过施加磁场和 / 或电场使得所述导电颜料沿着希望的方向取向。

[0068] 本发明的目标还通过含有本发明的导电颜料或颜料混合物和 / 或由其组成的物品而实现。所述物品优选是安全组件、安全文件、安全物体或透明材料。

[0069] 以下所示的实施例目的是说明本发明,但并非对其进行限制。

[0070] 实施例

[0071] 在 50°C 下将 100g 铁颜料 (VP 58031/G) 在 500g 10% w/w 浓度的 NaOH 乙醇溶液中搅拌 1 小时。然后吸滤所述产物,用乙醇洗涤多次,并在热空气中干燥。

[0072] 将 100g 如此脱脂的铁颜料悬浮于 300g 去离子水中。然后加入 200g NiSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O、

30g 乳酸和 5g 硫酸肼在 2 升去离子水中的溶液,将该混合物加热到 60℃。然后加入 150g 次磷酸钠在 500ml 去离子水中的溶液。通过 调节加入 1M NaOH 溶液而将 pH 调节为恒定的 5.4。搅拌 2 小时后,对所述反应批料进行吸滤,并用乙醇洗涤滤饼数次。然后将其在真空干燥箱中干燥过夜。

[0073] 将 2.5g 颜料完全预分散在 2.5g 的乙酸乙酯和乙醇的 1 : 1 w/w 混合物中,并将其与 2.5g 的共聚丙烯酸固体树脂 neocryl B 725 在乙酸丁酯和异丙醇 1 : 1 v/v 混合物中 40%浓度的溶液进行混合,并搅拌数次。使用 100 μ m 刮刀片将该物料施涂于双轴取向聚酯 Hostaphan 箔上。5 分钟的自然干燥时间后,在 60℃下将该箔干燥 30 分钟。在样品上的三个不同地方通过两点测量法测量电阻。平均值为  $1.1 \times 10^{-3} \Omega$ 。