

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6121908号

(P6121908)

(45) 発行日 平成29年4月26日(2017.4.26)

(24) 登録日 平成29年4月7日(2017.4.7)

(51) Int.Cl. F I
C09C 3/06 (2006.01) C O 9 C 3/06
C09C 1/00 (2006.01) C O 9 C 1/00
C09C 1/36 (2006.01) C O 9 C 1/36
C09C 1/28 (2006.01) C O 9 C 1/28
C09C 1/40 (2006.01) C O 9 C 1/40

請求項の数 19 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-541227 (P2013-541227)
 (86) (22) 出願日 平成23年11月2日(2011.11.2)
 (65) 公表番号 特表2014-505120 (P2014-505120A)
 (43) 公表日 平成26年2月27日(2014.2.27)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2011/005521
 (87) 国際公開番号 W02012/072173
 (87) 国際公開日 平成24年6月7日(2012.6.7)
 審査請求日 平成26年10月31日(2014.10.31)
 (31) 優先権主張番号 102010052888.9
 (32) 優先日 平成22年12月1日(2010.12.1)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

前置審査

(73) 特許権者 591032596
 メルク パテント ゲゼルシャフト ミッ
 ト ベシュレンクテル ハフツング
 Merck Patent Gesell
 schaft mit beschrae
 nkter Haftung
 ドイツ連邦共和国 デー-64293 ダ
 ルムシュタット フランクフルター シュ
 トラーセ 250
 Frankfurter Str. 25
 O, D-64293 Darmstadt
 , Federal Republic o
 f Germany

(74) 代理人 100123788
 弁理士 宮崎 昭夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 顔料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ドーブされた二酸化スズ層からなる層を表面に有し、スズ：ドーパントのモル比が、99.99：0.01から97：3であり、

ドーブされた二酸化スズ層が、半導電性層である

薄片状基材をベースとする顔料であって、

顔料が、50から80重量%の基材および20から50重量%のドーブされた二酸化スズ層からなり、ここで基材とドーブされた二酸化スズ層の合計が100重量%であり、

顔料の粉体比抵抗が、100kΩ・cmから100MΩ・cmの範囲にある

顔料。

【請求項2】

スズ：ドーパントのモル比が、99.8：0.2から99：1であることを特徴とする、請求項1に記載の顔料。

【請求項3】

白色を有することを特徴とする、請求項1または2に記載の顔料。

【請求項4】

ドーパントが、カチオンまたはアニオンまたは二以上のカチオンの混合物または少なくとも一のカチオンと少なくとも一のアニオンの混合物または少なくとも二のアニオンの混合物であることを特徴とする、請求項1から3のいずれかに記載の顔料。

【請求項5】

ドーパントが、アンチモン、コバルト、タングステン、モリブデン、チタン、鉄、クロム、銅、アルミニウム、リンおよびヒ素の群からのカチオンであることを特徴とする、請求項 1 から 4 のいずれかに記載の顔料。

【請求項 6】

基材が、 TiO_2 薄片、合成雲母薄片、天然雲母薄片、ガラス薄片、 SiO_2 薄片、セリサイト、カオリン、タルク、 Al_2O_3 薄片、またはそれらの混合物の群から選択されることを特徴とする、請求項 1 から 5 のいずれかに記載の顔料。

【請求項 7】

薄片状基材の形状因子、厚さに対する粒子の最長軸の比が、 ≥ 4 であることを特徴とする、請求項 1 から 6 のいずれかに記載の顔料。

10

【請求項 8】

基材が、雲母薄片であることを特徴とする、請求項 1 から 7 のいずれかに記載の顔料。

【請求項 9】

基材が、粒径 $< 15 \mu m$ を有する雲母薄片であることを特徴とする、請求項 1 から 8 のいずれかに記載の顔料。

【請求項 10】

二酸化スズが、アンチモンカチオンでドーブされていることを特徴とする、請求項 1 から 9 のいずれかに記載の顔料。

【請求項 11】

TiO_2 、 ZnO 、 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 、または SiO_2 の群から選択される一または複数の酸化物層が、ドーブされた二酸化スズ層上に位置することを特徴とする、請求項 1 から 10 のいずれかに記載の顔料。

20

【請求項 12】

酸化物層が、 TiO_2 層であることを特徴とする、請求項 11 に記載の顔料。

【請求項 13】

以下の層構造

基材 + (ドーブされた) SnO_2

基材 + (ドーブされた) $SnO_2 + TiO_2$

基材 + (ドーブされた) $SnO_2 + SiO_2$

基材 + (ドーブされた) $SnO_2 + ZnO$

30

基材 + (ドーブされた) $SnO_2 + Al_2O_3$

基材 + (ドーブされた) $SnO_2 + Cr_2O_3$

が、基材上に位置することを特徴とする、請求項 1 から 12 のいずれかに記載の顔料。

【請求項 14】

顔料が、以下の構造

雲母薄片 + (ドーブされた) SnO_2

雲母薄片 + (ドーブされた) $SnO_2 + TiO_2$

雲母薄片 + (ドーブされた) $SnO_2 + SiO_2$

雲母薄片 + (ドーブされた) $SnO_2 + ZnO$

雲母薄片 + (ドーブされた) $SnO_2 + Cr_2O_3$

40

雲母薄片 + (ドーブされた) $SnO_2 + Al_2O_3$

Al_2O_3 薄片 + (ドーブされた) SnO_2

Al_2O_3 薄片 + (ドーブされた) $SnO_2 + TiO_2$

Al_2O_3 薄片 + (ドーブされた) $SnO_2 + SiO_2$

Al_2O_3 薄片 + (ドーブされた) $SnO_2 + ZnO$

Al_2O_3 薄片 + (ドーブされた) $SnO_2 + Cr_2O_3$

Al_2O_3 薄片 + (ドーブされた) $SnO_2 + Al_2O_3$

を有することを特徴とする、請求項 1 から 13 のいずれかに記載の顔料。

【請求項 15】

ドーブされた二酸化スズ層での薄片状基材のコーティングが、湿式化学法によって、ゾ

50

ルゲル法、CVDおよび／またはPVD法を用いて、実行されることを特徴とする、請求項1から14のいずれかに記載の顔料の調製のための方法。

【請求項16】

基材薄片を水中に懸濁し、そして、金属酸化物、金属水酸化物または金属酸化物水和物が、二次沈殿が起こることなく、基材薄片上に直接沈殿するように選択された、加水分解にとって適切なpHで、一または複数の加水分解性の金属塩を添加し、ここで前記pHが塩基または酸の同時計量添加によって一定に保持され、そして、顔料を、ドープされた二酸化スズ層を付けた後に分離し、乾燥し、場合によって空気中または不活性ガスもしくは還元条件下で焼することを特徴とする、請求項15に記載の方法。

【請求項17】

金属酸化物または金属酸化物水和物の層が、ドープされた二酸化スズ層での薄片状基材のコーティング後に付けられることを特徴とする、請求項15または16に記載の方法。

【請求項18】

塗料、コーティング、印刷用インク、プラスチック、センサー、保安用途、床敷物、フィルム、配合物、セラミック材料、ガラス、紙における、レーザーマーキングのための、熱保護における、乾燥調製物における、顔料調製物における、光半導体としての、および機能材料におけるバリスタ顔料としての、請求項1から14のいずれかに記載の顔料の使用。

【請求項19】

高電圧技術のための機能材料におけるバリスタ顔料としての、請求項18に記載の顔料の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、表面上に半導体層 (semiconductor layer) を有する薄片 (flake) 状の基材をベースとする (based on) 半導電性顔料に関するものであり、塗料、コーティング、印刷用インク、プラスチック、センサー、保安用途 (security applications)、床敷物 (floor-coverings)、フィルム、配合物 (formulations)、セラミック材料、ガラス、紙における、レーザーマーキングのための、熱保護 (thermal protection) における、乾燥調製物における、顔料調製物における、光半導体としての、および特に、高電圧技術 (high-voltage technology) のための機能材料 (functional materials) におけるバリスタ顔料 (varistor pigment) としての、顔料の使用に関する。

【0002】

導電性顔料は、様々な応用分野、例えば、帯電防止コーティング、帯電防止床敷物、防爆室の帯電防止処理またはプラスチックの塗装のための導電性下塗りのために、今日使用されている。

【0003】

これらの用途において、表面および体積抵抗が低いことは、操作上安全な電気的狀態を確実にするために必要である。したがって、使用される顔料に関して、可能な最善の導電率が要求される。カーボンブラックまたはグラファイトは、誘電性材料の導電率を増加させるために、通常使用される。これらの物質は、高い導電率に対する要求を満たすが、黒であり、したがって、添加された材料を暗くするという結果を常にもたらす不利益を有する。したがって、このあり得る解決法は、暗色から黒の適用物に制限され、この制限のために、常に実行可能とは限らない。

【0004】

透明な薄片状の基材をベースとする導電性顔料が知られている。これらの顔料は、(Sn, Sb)O₂で、またはTiO₂/SiO₂/(Sn, Sb)O₂層シーケンス (例えば、Merck KGaAからのMinathec (登録商標) 31CMもしくは30CM) でコーティングされた薄い雲母薄片をベースとする。この種類の顔料は、例えば、特許DE 38 42 330、DE 42 37 990、EP 0 139 557、EP 0 359 569、EP 0 743 654およびU.S.7,

10

20

30

40

50

416,688において記載されている。かかる顔料は、透明であり、淡色のマストーンを有し、高い導電率を有する。キロオーム・cmの領域の表面比抵抗 (specific surface resistance) を有する淡色のまたは透明な導電性コーティングは、これらの顔料によって入手可能である。前記値は、直流電圧および低周波の交流電圧に適用される。

【0005】

誘電性マトリックスにおける顔料体積濃度が、浸透閾値 (percolation threshold) を超える場合、低い抵抗が、顔料含有材料において達成される。浸透閾値は、連続的な導電路を形成できる誘電体における導電性顔料の最小濃度である。この濃度範囲において、材料の電気抵抗は、顔料体積濃度の変化が小さいときに、10の数乗、変化する。この閾値は、典型的には、調製物において顔料10~20体積%である。顔料体積濃度がこの閾値未満である場合、電気抵抗は、誘電性マトリックス材料によって、本質的に決定される。塗料または成形物の形態にかかる材料の表面比抵抗は、典型的には、乾燥雰囲気においてテラオームの領域の中にある。

10

【0006】

$10^8 \sim 10^{12}$ オーム・cmの範囲の中の比抵抗を有するコーティングまたは機能材料は、例えば、高電圧技術においてまたはセンサー素子において、大いに興味深い。

【0007】

非線形特性を有する半導電性機能材料は、電気部品の機能の調節のための電気工学において、特に使用される。非線形特性の例は、電圧依存抵抗である。この種類の適用は、例えば、Andreas Kuchler、「Hochspannungstechnik」[High-Voltage Technology]、Springer Verlag、第3版、2009において、またはETG Specialist Reports 110および112、第3回ETG Congress、Wurzburg、2008において記載されている。電圧依存抵抗を有する材料は、例えばバリスタとして使用される。

20

【0008】

電圧依存抵抗を有する半導電性コーティングおよびテープは、高電圧絶縁における電界の調節のために、例えばケーブル付属品における抵抗性電界の調節 (resistive field control) のために使用される。従来技術は、塗料またはテープの形態の炭化ケイ素と誘電性バインダーの複合体を含む。

【0009】

ここに、改善された材料特性に対する恒常的な需要がある。DE 19839285は、発電機における端面コロナシールドリング(end corona shielding)のためのテープにおいて、アンチモンドープ酸化スズでコーティングされた導電性顔料を使用することを提唱している。この発明の場合、高い導電率を有する顔料が使用され、処方量は、浸透閾値の領域の中にある。顔料は、アンチモンドープ酸化スズ中にアンチモン12~15モル%を含み、テープの抵抗は、樹脂マトリックス中の顔料の濃度を通じて調整される。

30

【0010】

しかし、機能材料の高い抵抗のために、調製物が浸透閾値の領域の中の顔料濃度で調合されなければならないので、 $10^8 \sim 10^{12}$ オーム・cmの範囲の中の比抵抗は、高い導電率の導電性顔料を使用する困難を伴ってしか設定できない。この濃度領域において、電気特性の突然の変化が起こる。小さな濃度の変動、架橋の度合い、残留溶媒もしくは水の含有量、または、温度などの外部パラメータも、機能材料の抵抗を、10の数乗、変動させることがある。安定した状態は、かなりの努力によってしか達成および維持できない。導電性顔料の低い濃度によって正確に誘電性材料中の高い抵抗を調節する方法は、実際には使用できない。したがって、容易に調整可能および安定した電気特性を有する半導電性機能材料に到達することを可能とする顔料に対する差し迫った需要がある。

40

【0011】

したがって、本発明の目的は、 $10^8 \sim 10^{12}$ オーム・cmの範囲の中の比抵抗および浸透閾値を超える顔料体積濃度における抵抗の規定された電圧依存性を有する半導電性コーティングおよび機能材料を調合することができる、半導電性顔料を見出すことである。本発明のさらなる目的は、弱い生来の色、高い機械的安定性および容易な分散性を有す

50

る半導電性顔料を提供することにある。

【0012】

驚いたことに、本発明による顔料が、この要求プロファイルを満たすことが見出された。

【0013】

従来技術からの導電性顔料と比較して、本発明による顔料は、特に、高抵抗によって、抵抗の調整可能な非線形性、それらの白いマストーン、小さな粒径および容易な分散性によって、区別される。暗色の導電性顔料と比較して、本発明による顔料は、適用系の色に関する自由度が必要である用途（塗料、プラスチック、印刷用インク）の場合、著しい優位性を示す。したがって、色および導電率は、非常に良好な様式で組み合わせることができるが、一方、カーボンブラックの使用については、暗色への制限が常にある。しかし、全体的に見て、淡色の半導電性顔料、特にバリスタ特性を有する白い半導電性の顔料に対する需要は、今まで満足させられなかった。

10

【0014】

本発明は、ドーピングされた二酸化スズ層からなる導電性層を表面上に有し、スズ：ドーパントのモル比が、99：99：0.01～97：3であることを特徴とする、薄片状の基材をベースとする顔料に関する。

【0015】

本発明はさらにまた、本発明による顔料の使用に関する。白いマストーンを有する半導電性顔料は、塗料、コーティング、印刷用インク、プラスチック、センサー、例えば平面接触センサー(flat contact sensor)の場合、安全用途(safety applications)、床敷物、フィルム、配合物、セラミック材料、ガラス、紙における、乾燥調製物における、顔料調製物における、光半導体としての、および特に好ましくは、特に高電圧技術のための機能材料におけるバリスタ顔料としての使用にとって、特に適切である。

20

【0016】

本特許出願における半導電性顔料は、以下の特性を有する顔料を意味すると理解される：粉体比抵抗(specific powder resistance) 100キロオーム・cm未満、好ましくは1キロオーム・cm未満を有する導電性顔料と対照的に、半導電性顔料の粉体比抵抗は、100キロオーム・cmから100メガオーム・cmの範囲の中にある。半導電性顔料を含むコーティングの抵抗範囲は、メガオーム～テラオームの範囲の中の比抵抗を有する絶縁材料のより低い抵抗の範囲の中にある。

30

【0017】

本発明による半導電性顔料は、半導電性層でコーティングされている薄片状の基材をベースとする。適切な薄片状の基材は、基本的に、当業者にとって既知の全ての透明な薄片状の基材である。特に適切なものは、TiO₂薄片、合成雲母薄片、天然雲母薄片、ガラス薄片、SiO₂薄片、タルク、カオリン、セリサイト、Al₂O₃薄片、またはそれらの混合物の群から選択される基材である。とりわけ好ましい基材は、天然または合成雲母薄片、さらにAl₂O₃薄片である。薄片状の半導電性顔料は、球状の顔料と比較して、かなりの適用上の(applicational)利点を有する。したがって、その材料の所望の電気抵抗は、球状の顔料による場合と比べて、薄片状の半導電性顔料によって、著しく低い顔料体積濃度で達成できる。

40

【0018】

ベースの基材のサイズは、それ自体は重大でなく、各々の用途にあわせることができる。一般的に、薄片状の基材は、0.02と5μmの間、特に0.05と4.5μmの間の厚さを有する。その他の2つの寸法(dimensions)におけるサイズは、通常1と250μmの間、好ましくは2と200μmの間、および特に5と150μmの間である。ガラス薄片は、好ましくは、層厚さ≤1.0μm、特に≤0.8μm、およびとりわけ好ましくは≤0.5μmを有する。薄片状の基材の形状因子(form factor)、すなわち厚さに対する粒子の最長軸(the longest axis)の比は、少なくとも4、好ましくは10超である。

50

【0019】

本発明における半導電性層は、ドーパされた二酸化スズである。

【0020】

ドーパントは、好ましくは、カチオンまたはアニオンまたは2種以上のカチオンの混合物または少なくとも1種のカチオンと少なくとも1種のアニオンの混合物または少なくとも2種のアニオンの混合物である。

【0021】

好ましいカチオンは、アンチモン、コバルト、タングステン、モリブデン、クロム、銅、チタンおよび鉄、さらにガリウム、アルミニウム、インジウム、タリウム、ゲルマニウム、スズ、リンおよびヒ素の群から選択される。

10

【0022】

好ましいアニオンは、フッ素、塩素およびリン酸塩 (phosphate) の群から選択される。

【0023】

特に好ましい実施形態において、使用される半導電性層は、

- －アンチモンドープ二酸化スズ、
 - －フッ素ドーパ二酸化スズ、
 - －塩素ドーパ二酸化スズ、
 - －タングステンドープ二酸化スズ、
 - －モリブデンドープ二酸化スズ、
 - －アンチモンおよびチタンドープ二酸化スズ、
 - －アンチモンおよび鉄ドーパ二酸化スズ、または
 - －アンチモンおよびリンドーパ二酸化スズ
- である。

20

【0024】

特に好ましいのは、アンチモンドープ二酸化スズからなる半導電性層である。この好ましい実施形態におけるスズ対ドーパント、特にアンチモンのモル比は、99.99:0.01~97:3、特に99.8:0.2~99:1である。

【0025】

本発明による顔料は、好ましくは、基材50~80重量%および半導電性層20~50重量%で構成され、ここで基材と半導電性層の合計が100重量%である。

30

【0026】

本発明による顔料は、特に好ましくは、雲母50~80%およびドーパされた二酸化スズ層20~50重量%からなる。ここにおける二酸化スズの量は、使用される基材の比表面積に依存する。

【0027】

とりわけ好ましい顔料は、粒径<15 μmを有する、顔料全体を基準として、一般的に35~50重量%のドーパされた二酸化スズでコーティングされた雲母薄片からなる。対照的に、雲母薄片が粒径10~60 μmを有する場合、顔料は、好ましくは、顔料全体を基準として、二酸化スズ20~35重量%を含む。

40

【0028】

雲母薄片は、天然雲母または合成雲母のいずれでもよい。

【0029】

言及された粒径は、例えばMalvern Mastersizer 2000を使用して測定される、レーザー回折を用いた体積加重測定 (volume-weighted measurement) における、 d_{90} のことである。特に好ましい顔料の平均粒径 d_{50} は、2~8 μmの範囲の中にある。この種類の顔料は、硬化挙動 (setting behaviour)、分散性および/またはコーティングの均一性に関して、適用 (applications) における利点をしばしば示す。

【0030】

半導電性層の層厚さは、好ましくは20~70 nm、特に30~40 nmである。

50

【0031】

誘電性またはさらなる半導電性の材料の薄い層での本発明による顔料のコーティングは、比較的高い抵抗の達成にとってしばしば有利である。

【0032】

特に好ましいのは、 TiO_2 、 ZnO 、 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 または SiO_2 を含む半導電性層への薄い層の適用である。その層厚さは、一般的に $<0.1\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $<0.05\text{ }\mu\text{m}$ である。誘電性または半導電性の材料の量は、導電性層を基準として、好ましくは0.5～5重量%である。

【0033】

本発明による特に好ましい顔料は、以下の層構造

10

基材+（ドーパされた） SnO_2
 基材+（ドーパされた） $\text{SnO}_2 + \text{TiO}_2$
 基材+（ドーパされた） $\text{SnO}_2 + \text{SiO}_2$
 基材+（ドーパされた） $\text{SnO}_2 + \text{ZnO}$
 基材+（ドーパされた） $\text{SnO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$
 基材+（ドーパされた） $\text{SnO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$
 基材+ SiO_2 +（ドーパされた） SnO_2
 基材+ TiO_2 +（ドーパされた） SnO_2
 を有する。

【0034】

20

本発明によるとりわけ好ましい顔料は、以下の構造

雲母薄片+（ドーパされた） SnO_2
 雲母薄片+（ドーパされた） $\text{SnO}_2 + \text{TiO}_2$
 雲母薄片+（ドーパされた） $\text{SnO}_2 + \text{SiO}_2$
 雲母薄片+（ドーパされた） $\text{SnO}_2 + \text{ZnO}$
 雲母薄片+（ドーパされた） $\text{SnO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$
 Al_2O_3 薄片+（ドーパされた） SnO_2
 Al_2O_3 薄片+（ドーパされた） $\text{SnO}_2 + \text{TiO}_2$
 Al_2O_3 薄片+（ドーパされた） $\text{SnO}_2 + \text{SiO}_2$
 Al_2O_3 薄片+（ドーパされた） $\text{SnO}_2 + \text{ZnO}$
 Al_2O_3 薄片+（ドーパされた） $\text{SnO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$
 を有する。

30

【0035】

好ましい実施形態において、ドーピングは、酸化アンチモンを好ましくは含む。

【0036】

特に好ましい実施形態において、低抵抗のバリスタ顔料を調製することが可能であり、このバリスタ顔料は、基材を基準として70重量%の半導電性層、好ましくは二酸化スズで覆われている雲母薄片、特には粒径 $<15\text{ }\mu\text{m}$ を有する雲母薄片、を好ましくはベースとしていて、この半導電性層は、半導電性層を基準として1重量%のアンチモンでドーピングされている。このようにして、コーティングにおける表面比抵抗 10^8 オームおよび非線形係数（nonlinearity coefficient）アルファ4.5を有する低抵抗バリスタ顔料が得られる。

40

【0037】

本発明による高抵抗顔料は、最初に、基材を基準として70重量%の半導電性層、好ましくは二酸化スズで覆われている、粒径 $<15\text{ }\mu\text{m}$ を有する雲母薄片から好ましくはなり、この半導電性層は半導電性層を基準として0.25重量%のアンチモンでドーピングされていて、引き続き TiO_2 層を有し、この TiO_2 含有量は基材を基準として1.4重量%である。この顔料を含むコーティングの比抵抗は、 10^{12} オームであり、非線形係数アルファは、4である。

【0038】

50

本出願において、低抵抗は、誘電性絶縁材料の抵抗に関連し、以下の通り定義される：バインダーおよび顔料体積濃度（PVC）11～20%の半導電性顔料からなるコーティングの比抵抗が、 $10^7 \sim 10^9$ オーム・cmである。

【0039】

本出願において、高抵抗は、以下の通り定義される：バインダーおよびPVC12～20%の顔料からなるコーティングの比抵抗が、 $10^{11} \sim 10^{13}$ オーム・cmである。

【0040】

本発明を用いて、低抵抗および高抵抗顔料を特に調製することが可能である。本発明による低抵抗および高抵抗顔料が混合される場合、総顔料濃度を変化させる必要なく、 10^8 から 10^{12} オームのコーティングの所望の比抵抗を、コーティングにおいて具体的に設定することが可能である。抵抗は、正確に設定することができ、安定している。

【0041】

本発明の特に好ましい顔料は、アンチモンドープ二酸化スズ層でコーティングされた雲母薄片、またはアンチモンドープされた二酸化スズ層および金属酸化物層、特に酸化チタン層でコーティングされた雲母薄片を含む。

【0042】

二酸化チタンでのコーティングは、半導電性二酸化スズのバンドギャップを増加させ、顔料がより白くなり、自由電荷キャリアの密度が低下するために導電率がかなり低下することを引き起こす。このようにして、その抵抗レベルが、例えばアンチモンでのドーピングだけを通じては困難を伴ってしか調整できない、特に高抵抗半導電性顔料に到達することが可能である。

【0043】

同様に、本発明は、半導電性層による、および場合によって次に続く金属酸化物層、好ましくは二酸化チタンによる、薄片状基材のコーティングを含む、本発明の顔料の調製方法に関する。この方法は、半導電性層での薄片状基材のコーティングが、従来技術から既知のコーティング法によって、好ましくは湿式化学法（wet-chemical methods）によって実行されることを特徴とする。

【0044】

本発明による方法の最も単純な実施形態において、ドーピングされた金属酸化物、金属水酸化物または金属酸化物水和物の層は、適切な前駆物質から薄片状の基材に付けられる。金属酸化物およびドーピングのための前駆物質は、好ましくは終始（continuously）、分けられていることができ、またはお互いに混合され、すなわち溶液中に一緒に存在することができ、これらのいずれでもよい。適切な前駆物質は、対応するハロゲン化物、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩またはシュウ酸塩であり、対応するハロゲン化物が、好ましくは使用される。この種類の方法は、例えば、DE 42 37 990、DE 38 42 330、EP 0 139 557、U.S. 7,416,688に記載されていて、その開示内容は、参照により本明細書に組み込まれる。上記の付ける際の条件の最適化は、専門家のノウハウの範囲内である。

【0045】

ウェットコーティングの場合、通常基材を水中に懸濁し、金属酸化物、金属水酸化物または金属酸化物水和物が、二次沈殿（secondary precipitation）が起こることなく、薄片上に直接沈殿するように選択された、加水分解にとって適切なpHで、1つまたは複数の加水分解性の金属塩を添加する。pHは、通常、塩基または酸の同時計量添加（simultaneous metered addition）によって一定に保持される。顔料を、導電性層を付けた後に分離し、乾燥し、一般的に、空气中または不活性ガスもしくは還元条件下、通常、温度300～900℃で、好ましくは650～850℃でか焼する（calcine）。

【0046】

本発明による方法のさらなる実施形態において、金属酸化物または金属酸化物の水和物の層は、半導電性層での薄片状の基材のコーティング後に、付けられる。ここにおける単一または複数の層の適用は、湿式化学法によって、ゾルゲル法、CVDおよび／またはP

10

20

30

40

50

V D法を用いて、実行することができる。金属酸化物でのコーティングは、湿式化学法によって、好ましくは実行される。

【0047】

望まれる場合、顔料は、導電性または半導電性層を付けた後に分離され (separated of f)、乾燥され、場合によってか焼され、次に、金属酸化物層を沈殿させるために、再び懸濁されることができる。代替の実施形態において、全ての所望の層をまず沈殿させ、その後、全体としてか焼することもできる。

【0048】

有利な特性のために、本発明による顔料は、広い範囲の用途に好適である。

【0049】

したがって、本発明はまた、塗料、コーティング、印刷用インク、プラスチックにおける、保安用途、床敷物、フィルム、配合物、セラミック材料、ガラス、紙における、乾燥調製物における、センサーにおける、光半導体としての、または顔料調製物における、および高電圧技術における電界の調節のため、例えば、高電圧用ケーブルもしくはケーブルブッシングのシーリング端 (sealing end) におけるグロー放電の抑制のためのバリスタ顔料としての、本発明による顔料の使用に関する。

【0050】

配合物の場合、本発明による顔料は、規定された (defined) 低い導電率を有することを意図される配合物、例えば導電性ペーストにとって特に適切である。本発明による顔料はもちろんまた、配合物において、任意の種類の原材料および補助物 (assistants) のと組み合わせることができる。これらは、とりわけ、油、脂肪、ワックス、フィルム形成剤 (film former)、保存剤、ならびに、例えばベントナイト、ヘクトライト、二酸化ケイ素、ケイ酸カルシウム、ゼラチンおよび／または界面活性補助物等などの、例えば増粘剤およびレオロジー添加剤などの一般的に適用特性を決定する補助物を含む。

【0051】

塗料およびコーティングにおける顔料の使用において、例えば、粉体コーティング、自動車塗料、グラビア、オフセット、スクリーンまたはフレキソ印刷のための印刷用インク、および屋外用途における塗料などの当業者にとって既知の全ての応用分野が可能である。多様なバインダー、特に水溶性の種類は、例えば、アクリレート、メタクリレート、ポリエステル、ポリウレタン、ニトロセルロース、エチルセルロース、ポリアミド、ポリビニルブチレート、フェノール樹脂、マレイン酸樹脂、デンプンまたはポリビニルアルコールをベースにした、印刷用インクの製造にとって適切である。塗料は、水または溶媒ベースの塗料であることができ、塗料成分の選択は、当業者の一般的な知識に従う。

【0052】

さらに、本発明による顔料は、導電性フィルムおよびプラスチックの製造のために、例えば、導電性のフィルムおよびシート、プラスチック容器、ならびに導電性を必要とする当業者にとって既知の全ての用途のための成形物のために、特に使用することができる。適切なプラスチックは、本発明による導電性顔料の組み込みのための全ての一般的なプラスチック、例えば熱硬化性プラスチック (thermoset) または熱可塑性プラスチック (thermoplastic) である。可能な用途、ならびに使用できるプラスチック、加工方法および添加物の記載は、例えば、RD 472005においてまたはR. Glausch、M. Kieser、R. Maisch、G. Pfaff、J. Weitzel、「Perlglanzpigmente」[Pearlescent Pigments]、Curt R. Vincentz Verlag、1996、83ページ以降において示され、その開示内容は、本明細書に組み込まれる。

【0053】

同様に、本発明による顔料は、有機染料、顔料および／または例えば、カーボンブラック、透明なおよび不透明な白い、有色の、および黒い顔料などのさらなる導電性材料とのブレンド物、ならびに薄片状の酸化鉄、有機顔料、ホログラフィック顔料、L C P (液晶ポリマー) および雲母、金属、ガラス、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 SiO_2 等をベースとした金属酸化物コーティングされた薄片をベースとする従来の透明な、有色の、および黒

10

20

30

40

50

い光沢顔料などとのブレンド物における使用にとって適切である。本発明による顔料は、市販の顔料および充填剤と、任意の比率で混合できる。

【0054】

挙げることでできる充填剤は、例えば、天然および合成雲母、ナイロン粉、純粋なまたは充填されたメラミン樹脂、タルク、ガラス、カオリン、亜鉛、カルシウム、マグネシウム、アルミニウムの酸化物または水酸化物、 BiOCl 、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭素、ならびにこれらの物質の物理的または化学的組合せである。

【0055】

本発明による顔料は、本発明による1つまたは複数の顔料、バインダーおよび場合によって1つまたは複数の添加物を含む、流動性顔料調製物および乾燥調製物の調製にとって、さらに適切である。乾燥調製物はまた、水および／または溶媒もしくは溶媒混合物の0～8重量%、好ましくは2～8重量%、特に3～6重量%を含む調製物を意味すると理解される。乾燥調製物は、好ましくは、ペレット、顆粒、チップ、ソーセージまたはブリケットの形であり、粒径0.2～80mmを有する。

【0056】

本発明はまた、塗料、コーティング、印刷用インク、プラスチック、センサー、保安用途、床敷物、フィルム、配合物、セラミック材料、ガラス、紙における、レーザーマーキングのための、熱保護における、乾燥調製物における、顔料調製物における、光半導体としての、および高電圧技術のための機能材料におけるバリスト顔料としての、本発明による顔料の使用に関する。

【0057】

以下の例は、より詳細にはあるが、制限することなく、本発明を説明することを意図する。

【0058】

例

例1：低抵抗半導電性顔料

最大粒径 $15\mu\text{m}$ を有する雲母薄片100gを、5リットル攪拌反応器において水2リットル中に懸濁する。 SnCl_4 120gおよび SbCl_3 1.09gを含む塩酸溶液590gを、攪拌しながら75℃で2時間にわたって計量して入れる。pHは、水酸化ナトリウム溶液の同時計量添加によって、 $\text{pH}=2$ に一定に保持する。添加が完了したとき、混合物を、さらに半時間、75℃で攪拌する。その後、pHを、 NaOH を使用して4に調整し、懸濁液を、室温まで冷却する。顔料を濾過で取り出し、塩がなくなるまで水で洗浄し、乾燥し、30分間、750℃で焼して、白っぽい粉体として、顔料170gを得る。二酸化スズ層中のアンチモン含有量は、 $\text{Sn}+\text{Sb}$ の合計に対して、1モル%である。

【0059】

例2：高抵抗半導電性顔料

最大粒径 $<15\mu\text{m}$ を有する雲母薄片100gを、5リットル攪拌反応器において水2リットル中に懸濁する。 SnCl_4 121gおよび SbCl_3 0.273gを含む塩酸溶液590gを、攪拌しながら75℃で2時間にわたって計量して入れる。pHは、水酸化ナトリウム溶液の同時計量添加によって、 $\text{pH}=1.6$ に一定に保持する。添加が完了したとき、オキシ塩化チタンの40重量%塩酸溶液、10.6gを、 $\text{pH}=2$ で添加し、混合物をさらに半時間、75℃で攪拌する。その後、pHを、 NaOH を使用して4に調整し、懸濁液を、室温まで冷却する。顔料を濾過で取り出し、塩がなくなるまで水で洗浄し、乾燥し、30分間、750℃で焼して、白い光沢のある粉体として、顔料171gを得る。二酸化スズ層中のアンチモン含有量は、 $\text{Sn}+\text{Sb}$ の合計に対して、0.25モル%である。

【0060】

例3：電界調節のための電圧依存抵抗を有する、部分的に導電性の (partially conduc

tive) コーティングの製造

例2による顔料を、水性PU塗料（バインダー：BayerからのBayhydrol UH2952/1、硬化剤（hardner）Cytac IndustriesからのCymel 327 Resin、充填剤BaSO₄、Blache Fixe micro、Sachtleben、バインダーを基準として9重量%）の中へ入れて攪拌する。顔料質量濃度（重量%での、塗料の総固形分における顔料の割合）は、45%である。ポリプロピレンシートを、この塗料でコーティングし、塗料を乾燥し、140℃でベークして、白っぽい光沢を有する塗料層を得る。その層厚さは、40 μmである。

【0061】

測定電圧500 Vから5000 Vで、スプリングタング電極（spring-tongue electrode）およびGossen Metrawatt高電圧オーム計を使用して、表面抵抗を、この塗料層上で測定する。電極間隔は1 cmであり、結果として生じる電界強度は、印加される測定電圧に対応して、500 V/cmと5000 V/cmの間である。

【0062】

500 Vでの比抵抗は、 $1.07 \cdot 10^{12}$ オームであり、電界強度5000 V/cmでの比抵抗は、 $4 \cdot 10^{10}$ オームである。

【0063】

実験は、得られた塗料層が、電界強度に依存する抵抗を有することを示す。高い電界強度依存の抵抗を有する、この種類の混合誘電材料は、例えば、高電圧用ケーブルまたはケーブルブッシングのシーリング端におけるグロー放電の抑制のために使用できる。

【0064】

例4：コーティングの抵抗の調整のための異なる導電率の2つの顔料との混合シリーズニトロセルロース/アクリレート塗料の調製：

コロジウムウール（collodium wool）0.5 kgを、酢酸n-ブチル2.1 kgと酢酸エチル1.5 kgの混合物中に溶解する。その後、酢酸エチル0.65 kgおよびトルエン0.6 kg中のAcronal 700L 0.65 kgの溶液を入れて攪拌する。その後、塗料の粘度を測定し、必要な場合、酢酸n-ブチル1.4部と酢酸エチル1部の混合物の添加によって、1.9と2.1 Pa·sの間の値に調整する。

【0065】

例2からの顔料の割合が0、20、40、60、80および100%という様々な割合で、例1および2からの顔料を、上に述べたニトロセルロース/アクリレート塗料の中へ攪拌して入れる。ここでは例1からの顔料（1）と例2からの顔料（2）が、常に100%を与える。2つの顔料の合計において、顔料質量濃度57%が、常に設定される。PETフィルムを、塗料でコーティングする。乾燥した層は、厚さ50 μmを有する。2日後、乾燥した塗料層の表面比抵抗を測定する。結果は、下の図表に示される。顔料体積濃度は、約17%である。

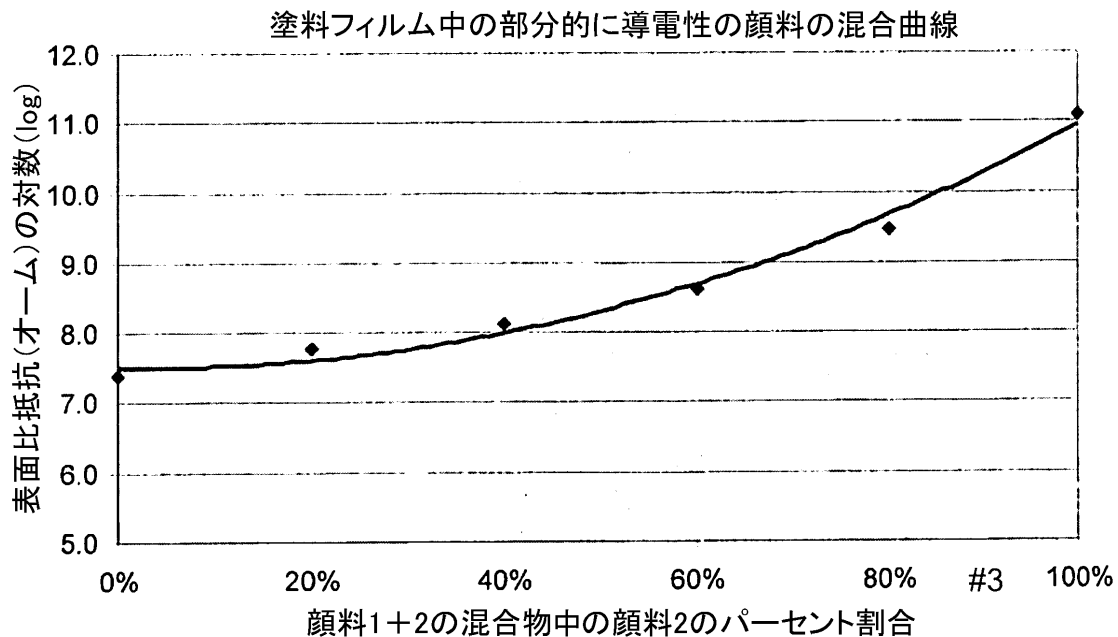
【0066】

10

20

30

【表 1】



10

20

【0067】

実験は、2つの顔料によって網羅される $3 \cdot 10^7 \sim 10^{11}$ オームの抵抗範囲の中の任意の抵抗を、PMCを変化させることなく設定できることを示す。したがって、PMCにおける変化によるときと比較して、著しくより正確な調整が可能である。

【0068】

例5：

例1による顔料（樹脂を基準として50重量%）および赤い酸化鉄顔料（チタン工業株式会社からのTarox AM200）、樹脂を基準として6重量%を、
 -HexionからのEPON（商標）3002、Novolakエポキシ樹脂、メチルエチルケトン中50%、
 -ベンジルアルコール（樹脂を基準として5重量%）、
 -ジシアナミド（樹脂を基準として8重量%）および
 -EvonikからのUrone 300、尿素誘導体（樹脂を基準として3重量%）
 からなる熱架橋性エポキシド塗料の中に入れて攪拌する。ガラスプレートを、塗料でコーティングする。塗料層を乾燥し、最初80℃、次に150℃の2段階で、30分間バークする。光沢のある赤茶色の塗料層が得られる。

30

【0069】

この塗料層の表面抵抗を、測定電圧500V～5000Vで、例3に記載された通り測定する。

40

【0070】

500Vで、比抵抗は、 $9.5 \cdot 10^8$ オームであり、電界強度5000V/cmで、比抵抗は、 $6 \cdot 10^7$ オームである。実験は、得られた塗料層が、電界強度に依存する抵抗とまた観察者にとって魅力的な色との両方を有することを示す。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

<i>H 0 1 B</i>	<i>5/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 B</i>	<i>5/00</i>	<i>D</i>
<i>H 0 1 B</i>	<i>13/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 B</i>	<i>5/00</i>	<i>H</i>
<i>H 0 1 B</i>	<i>1/20</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 B</i>	<i>13/00</i>	<i>5 0 1 Z</i>
<i>H 0 1 B</i>	<i>1/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 B</i>	<i>1/20</i>	<i>Z</i>
<i>H 0 1 B</i>	<i>5/14</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 B</i>	<i>1/00</i>	<i>D</i>
<i>C 0 9 D</i>	<i>201/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 B</i>	<i>5/14</i>	<i>Z</i>
<i>C 0 9 D</i>	<i>7/12</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 9 D</i>	<i>201/00</i>	
<i>C 0 9 D</i>	<i>11/037</i>	<i>(2014.01)</i>	<i>C 0 9 D</i>	<i>7/12</i>	
<i>C 0 9 D</i>	<i>11/322</i>	<i>(2014.01)</i>	<i>C 0 9 D</i>	<i>11/037</i>	
<i>C 0 9 K</i>	<i>3/22</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 9 D</i>	<i>11/322</i>	
<i>B 4 2 D</i>	<i>25/00</i>	<i>(2014.01)</i>	<i>C 0 9 K</i>	<i>3/22</i>	
<i>C 0 4 B</i>	<i>35/80</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 4 2 D</i>	<i>15/10</i>	
<i>D 2 1 H</i>	<i>21/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 4 B</i>	<i>35/80</i>	
			<i>D 2 1 H</i>	<i>21/00</i>	

(74)代理人 100127454

弁理士 緒方 雅昭

(72)発明者 リュガー、 ラインホルト

ドイツ連邦共和国 6 3 3 2 2 レーデルマルク シラーシュトラッセ 1 1

(72)発明者 クンツ、 マティアス

ドイツ連邦共和国 6 4 3 4 2 ゼーハイム-ユーゲンハイム イム ベルグガルテン 1 6

審査官 仁科 努

(56)参考文献 特開昭 6 3 - 0 2 0 3 4 2 (J P, A)

特表 2 0 0 3 - 5 3 0 4 5 7 (J P, A)

国際公開第 2 0 0 9 / 0 7 7 1 2 3 (W O, A 1)

特表 2 0 1 1 - 5 0 6 7 0 0 (J P, A)

米国特許第 0 4 5 6 8 6 0 9 (U S, A)

特開昭 6 0 - 0 5 0 8 1 3 (J P, A)

特開昭 6 3 - 2 8 5 1 1 9 (J P, A)

特開平 0 2 - 2 1 4 7 8 2 (J P, A)

特開 2 0 0 5 - 3 3 6 4 8 5 (J P, A)

特表 2 0 1 1 - 5 0 6 6 9 9 (J P, A)

米国特許出願公開第 2 0 0 3 / 0 0 9 2 8 1 5 (U S, A 1)

欧州特許出願公開第 0 1 2 7 2 5 7 1 (E P, A 1)

国際公開第 2 0 0 1 / 0 7 7 2 3 5 (W O, A 1)

中国特許出願公開第 1 4 2 2 3 0 9 (C N, A)

米国特許出願公開第 2 0 1 0 / 0 2 7 0 5 1 0 (U S, A 1)

欧州特許出願公開第 0 2 2 2 0 1 7 1 (E P, A 1)

中国特許出願公開第 1 0 1 9 0 3 4 7 1 (C N, A)

韓国特許第 1 0 - 2 0 1 0 - 0 1 1 4 0 2 9 (K R, B 1)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)

C 0 9 C 3 / 0 6

C 0 9 C 1 / 0 0

C 0 9 C 1 / 2 8

C 0 9 C	1 / 3 6
C 0 9 C	1 / 4 0
H 0 1 B	5 / 0 0
H 0 1 B	1 / 0 0