

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Offengelegt nach
§ 10 Abs. 3 ErstrG

(12) OFFENLEGUNGSSCHRIFT

(11) DD 301 905

A9

(51) Int. Cl.⁵: H 01 B 1/04

C 08 K 3/34

C 08 K 9/02

C 09 D 5/24

DEUTSCHES PATENTAMT

(21) Aktenzeichen:

DD H 01 B / 332 669 8

(22) Anmeldetag:

15. 09. 99

(41) Aufgebot zur

Akteneinsicht:

07. 05. 92

(43) Veröff.-tag

der Offenlegungsschrift:

30. 06. 94

(30) Unionspriorität:

(31) 245183

(32) 16. 09. 88

(33) US

(71) Anmelder bzw. Rechtsnachfolger:

E. I. Du Pont de Nemours u. Co., Wilmington, Delaware 19898, US

(72) Erfinder: Linton, Howard R., Ocean City, New Jersey 08226, US

(74) Vertreter: v. Fünér, Ebbinghaus, Finck, Pat.-Anwälte, PSF 950160, 81627 München

(54) Elektrisch leitfähiges Material und Verfahren zur Herstellung

(55) Elektrisch leitfähiges Material; Verfahren; Herstellung; zweidimensionales Netz; Antimon; Oxidkristallite; amorphes Siliziumdioxid

(57) Ein elektrisch leitfähiges Material, das ein zweidimensionales Netz aus antimonhaltigen Zinnoxidkristalliten Assoziation mit amorphem Siliziumdioxid einschließt, wobei die Verbindung entsprechend einem Aspekt der Erfindung ein Pulver mit einer Teilchengröße von Submikrons bis Zehnmikrons einschließt, die in der Lage sind, ein leitendes Netz innerhalb einer Trägergrundmasse zu bilden, wie beispielsweise eine dünne Filmgrundmasse, und ein Verfahren für die Herstellung der Erfindung.

Patentansprüche:

1. Elektrisch leitfähiges Material, **dadurch gekennzeichnet**, daß es amorphes Siliziumdioxid oder ein siliziumdioxidhaltiges Material in Assoziation mit einem zweidimensionalen Netz von antimonhaltigen Zinnoxidkristalliten einschließt, wobei der Antimongehalt sich von 1 bis etwa 30 Gew.-% Zinnoxid bewegt.
2. Verbindung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Material ein Pulver ist, das geformte Teilchen aus amorphem Siliziumdioxid oder einem siliziumdioxidhaltigen Material oder Teilchen einschließt, die ein inertes Kernmaterial einschließen, das eine amorphe Siliziumdioxidbeschichtung oder eine siliziumdioxidhaltige Beschichtung aufweist, die eine Oberflächenbeschichtung mit einem zweidimensionalen leitfähigen Netz aus antimonhaltigen Zinnoxidkristalliten verkörpert.
3. Material nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die geformten Teilchen ein Schlankheitsverhältnis von mindestens 2 aufweisen.
4. Material nach Anspruch 2 und 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die geformten Teilchen hohle Schalen aus amorphem Siliziumdioxid oder einem siliziumdioxidhaltigen Material sind.
5. Material nach Anspruch 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß das siliziumdioxidhaltige Material eine Verbindung ist, die aus den Metallsilikaten, siliziumdioxidhaltigem Glas und Material, das ein umfassendes konvalentes Netz, das SiO_4 -Einheiten einschließt, aufweist, ausgewählt wird.
6. Material nach Anspruch 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß das siliziumdioxidhaltige Material ein Siliziumdioxid-Boria-Material ist.
7. Material nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Kern im wesentlichen aus Bariumsulfat besteht.
8. Material nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Kern im wesentlichen aus Titandioxid besteht.
9. Material nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das siliziumdioxidhaltige Material Glimmer ist.
10. Material nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Beschichtung des amorphen Siliziumdioxids oder die siliziumdioxidhaltige Beschichtung kleiner ist als 20 nm, und daß das leitende Netz der antimonhaltigen Zinnoxidkristallite kleiner ist als 20 nm.
11. Material nach Anspruch 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie bis zu etwa 10 Gew.-% eines oder mehrerer Kornverfeinerer enthält, ausgewählt unter den Alkalimetallen, Erdalkalimetallen, Übergangsmaterialien und Seltenerdmetallen.
12. Material nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Kornverfeinerer unter Ca, Ba, Sr und Mg ausgewählt werden.
13. Verfahren zur Herstellung einer elektrisch leitfähigen Verbindung, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie amorphes Siliziumdioxid oder ein siliziumdioxidhaltiges Material in Assoziation mit einer Oberflächenbeschichtung enthält, die ein zweidimensionales leitendes Netz aus antimonhaltigen Zinnoxidkristalliten einschließt, das die folgenden Schritte umfaßt:
 - (a) Bereitstellen eines Substrates aus amorphem hydroxyliertem Siliziumdioxid oder einem siliziumdioxidhaltigen Material,
 - (b) Aufbringen einer Beschichtung, die im wesentlichen aus wasserhaltigen Oxiden des Antimons und Zinns besteht, auf die Substratoberfläche, und
 - (c) Kalzinieren des beschichteten Substrates bei einer Temperatur im Bereich von 400 bis 900 °C.
14. Verfahren nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Substrat aus amorphem hydroxyliertem Siliziumdioxid durch Ausfällen des Siliziumdioxids aus der Lösung vorgelegt wird.
15. Verfahren nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß das beschichtete Substrat bei einer Temperatur im Bereich von 400 bis 900 °C in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre kalziniert wird.
16. Verfahren nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß das amorphe hydroxylierte Siliziumdioxid- oder siliziumdioxidhaltige Substrat durch Beschichten eines fein verteilten Kernmaterials mit aktivem Siliziumdioxid oder einem siliziumdioxidhaltigen Material bereitgestellt wird.
17. Verfahren nach Anspruch 16, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Kernmaterial ein Karbonat ist, das unter BaCO_3 und CaCO_3 ausgewählt wird.
18. Verfahren nach Anspruch 16, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Kernmaterial unter BaSO_4 , CaSO_4 und TiO_2 ausgewählt wird.

19. Verfahren nach Anspruch 17 und 18, **dadurch gekennzeichnet**, daß es den zusätzlichen Schritt des Entfernens des Kernmaterials einschließt.
20. Verfahren nach Anspruch 16 bis 19, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Kernmaterial mit aktivem Siliziumdioxid wie folgt beschichtet wird:
 - (a) Aufschlännen des Kernmaterials in Wasser und Zusetzen einer Quelle von aktivem Siliziumdioxid, während der pH-Wert der Suspension auf einem Wert im Bereich von 8 bis 11 gehalten wird, und
 - (b) Neutralisieren des Alkali, das in der Siliziumdioxidquelle enthalten ist, indem eine verdünnte anorganische Säure der Suspension über eine vorherbestimmte Zeitdauer auf der Basis der Menge an Siliziumdioxid, die in der Suspension vorhanden ist, zugegeben wird.
21. Verfahren nach Anspruch 20, **dadurch gekennzeichnet**, daß die anorganische Säure unter H_2SO_4 , HCl und HNO_3 ausgewählt wird.
22. Verfahren nach Anspruch 20, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Kernmaterial durch Aufschlännen der siliziumdioxidbeschichteten Teilchen in Wasser und Zugabe eines Lösungsmittels, in dem das Kernmaterial in die Suspension löslich ist, entfernt wird.
23. Verfahren nach Anspruch 13 bis 22, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Beschichtung aus wasserhaltigen Oxiden des Antimons und Zinns auf das Siliziumdioxidsubstrat wie folgt aufgebracht wird:
 - (a) Zubereiten von separaten wäßrigen Lösungen von hydrolysierbaren tetravalenten Sn- und trivalenten Sb-Salzen,
 - (b) Kombinieren der Sn- und Sb-Salzlösungen und
 - (c) Zusetzen der kombinierten Lösung zu einer Aufschlännung des Siliziumdioxidsubstrates über eine vorherbestimmte Zeitdauer, während der pH-Wert der Aufschlännung im Bereich von 1,5 bis 3,5 und die Temperatur der Aufschlännung im Bereich von 25 bis 100°C unter kontinuierlichem Rühren gehalten werden.
24. Verfahren nach Anspruch 23, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Salzlösungen einer Aufschlännung zugesetzt werden, die eine Konzentration von bis zu 3 Mol eines Kornverfeinerers oder einer Mischung von Kornverfeinerern enthält, die unter den Alkalimetallen, Erdalkalimetallen, Übergangsmetallen und Seltenerdmetallen ausgewählt werden.
25. Verfahren nach Anspruch 24, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Kornverfeinerer unter Ca, Ba, Sr, Zn und Mg ausgewählt wird.

Hierzu 3 Seiten Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes elektrisch leitfähiges Material, das antimonhaltiges Zinnoxid einschließt, wobei das Zinnoxid vorherrschend kristallin ist und die Verbindung in einer eindeutigen Assoziation mit Siliziumdioxid oder einem siliziumdioxidhaltigen Material, beispielsweise Silikat, vorhanden ist. Genauer gesagt, die vorliegende Erfindung betrifft eine verbesserte elektrisch leitfähige Pulververbindung, die Teilchen von einer Größe im Bereich von Zehnmikrons bis Submikrons aufweist, die eine dünne Oberflächenschicht aus amorphem Siliziumdioxid oder siliziumdioxidhaltigem Material aufweisen, wobei das besagte Material eine dünne Oberflächenschicht besitzt, die ein Netz aus antimonhaltigen Zinnoxidkristalliten einschließt, und sie betrifft ein Verfahren für die Herstellung der Verbindung.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die US-PS 4 373 013 und 4 452 830 beschreiben die Herstellung eines elektrisch leitfähigen Pulvers, das einen Aufbau zeigt, der Titanoxidteilchen als Kerne umfaßt, und zwar mit einer Beschichtung aus antimonhaltigem Zinnoxid auf der Oberfläche der Titanoxidteilchen. Das Pulver wird durch Mischen einer wäßrigen Dispersion von Titanoxidteilchen mit einer Lösung hergestellt, die ein hydrolysierbares Zinnsalz und ein hydrolysierbares Antimonsalz enthält. Die Titanoxidteilchen werden mit antimonhaltigem Zinnoxid beschichtet und können danach durch Filtration zurückgewonnen werden.

„Journal of Materials Science“, 21 (1986), S. 2731–2734, beschreibt die Herstellung von antimongedopten SnO_2 -Filmen durch thermische Zersetzung von Zinn-2-äthylhexanoat auf Glassubstraten. Analysenreines Zinn-2-äthylhexanoat und Antimontributoxid wurden als Quellen des Zinns und Antimons verwendet, und die Aufbringung des Films auf das Substrat wurde durch Tauchen des Substrates in einer alkoholischen Lösung, die metallorganische Verbindungen enthält, und anschließendes Trocknen der aufgetragenen Lösung zustande gebracht. Das eingesetzte Substrat war Sodakalkglas, das vorher mit einer Schicht von etwa 30 nm aus TiO_2 , SiO_2 oder SnO_2 (mit 8 Gew.-% Sb) durch thermische Zersetzung der metallorganischen Verbindungen beschichtet wurde. Der spezifische elektrische Widerstand des resultierenden Filmes, bei dem das Substrat eine Grundierung aus SiO_2 aufwies, betrug ein Dreißigstel des spezifischen elektrischen Widerstandes des antimongedopten Zinnoxidfilms auf dem unbeschichteten Glassubstrat. Für den Bereich der hergestellten Filme wurden die elektrischen

Eigenschaften jedoch als mehr oder weniger schlecht beobachtet, verglichen mit den Filmen, die durch andere Methoden erhalten wurden, wie beispielsweise durch Spritzen oder chemisches Abscheiden von Feststoffen aus der Gasphase. Das JP-PS SHO 63 (1988) 20342 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von feinen elektrisch leitfähigen Glimmerteilchen durch deren Beschichtung mit einer Zinnoxid/Antimonoxidsmischung. Diese Beschichtung wird durch Behandlung des Glimmers mit Zinntetrachlorid, Antimontrichlorid und einer hydroxylhaltigen Fettsäure mit niedriger relativer Molekülmasse zustandegebracht.

Verbindungen, die in der Lage sind, dünnen Filmen elektrisch leitfähige Eigenschaften zu verleihen, wie beispielsweise in Polymerfilmen, Magnetaufzeichnungsbändern, Arbeitsflächen und in Farben, sind nicht immer ökonomisch attraktiv oder für eine bestimmte Verwendung zuverlässig. Elektrisch leitfähige Verbindungen, beispielsweise Pulver, die gegenwärtig für eine Verwendung als leitfähige Pigmente in Farbe verfügbar sind, leiden beispielsweise an einer Vielzahl von Mängeln. Ruß kann verwendet werden, um eine Leitfähigkeit zu verleihen, aber das kann die Farbe des Anstrichs auf schwarze, dunkelgraue und eng damit verwandte Farbtöne begrenzen. Titandioxidpulver, die mit antimongedoptem Zinnoxid nach Verfahren nach dem bisherigen Stand der Technik beschichtet wurden, erfordern normalerweise hohe Pigment/Bindemittel-Verhältnisse, beispielsweise 200/100, um eine minimal akzeptable Oberflächenleitfähigkeit zu erreichen. Eine derartige hohe Pigmentfüllung ist kostspielig und kann den Farbbereich und die Transparenz der resultierenden Farbe auf sehr helle Farbtöne und Pastellfarben begrenzen. Ein einfaches Pulver aus antimongedoptem Zinnoxid kann verwendet werden, aber die Kosten und die Farbbeschränkungen können ungünstig sein.

Glimmerpulver können durch direktes Beschichten der Teilchen mit antimongedoptem Zinnoxid leitfähig gemacht werden, aber die Herstellung derartiger Pulver kann wegen der schlechten Affinität der Zinn- und Antimonzwischenverbindungen für die Oberfläche des Glimmers kostspielig und schwierig sein. Organische Komplexbildner und/oder organische Lösungsmittel werden typischerweise eingesetzt, um die Reaktion der Zinn- und Antimonzwischenverbindungen mit der Glimmeroberfläche zu erleichtern. Selbst mit diesen Zusätzen verbleibt ein bedeutender Teil des Zinns und Antimons in Lösung oder als freie Teilchen. Das verringert die effektive Leitfähigkeit des Pulvers und erhöht die Kosten, da eine bedeutende Menge der Zinn- und Antimonwerte verlorengehen, wenn die beschichteten Teilchen aus dem Reaktionsmittel zurückgewonnen werden. Außerdem müssen die Zinn- und Antimonmengen, die in Lösung verbleiben, entfernt werden, bevor die Abfalllösung, die zurückbleibt, entleert wird. Schließlich wurde ermittelt, daß die antimongedopte Zinnoxidschicht eine schlechte Bindung mit dem Glimmer eingeht und sich während der anschließenden Verarbeitung ablösen kann, wie beispielsweise während des Rührens oder während der Einverleibung in ein polymeres Trägermaterial, beispielsweise eine Farbzusammensetzung oder eine Polyesterfolie.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die Nachteile des Standes der Technik zu beseitigen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die vorliegende Erfindung ist eine elektrisch leitfähige Verbindung, die ein zweidimensionales Netz von Kristalliten des antimonhaltigen Zinnoxides umfaßt, das in einer eindeutigen Assoziation mit amorphem Siliziumdioxid oder einem siliziumdioxidhaltigen Material existiert. Das antimonhaltige Zinnoxid bildet ein zweidimensionales Netz aus dicht gepackten Kristalliten auf der Oberfläche des Siliziumdioxides oder des siliziumdioxidhaltigen Materials. Das Siliziumdioxid oder das siliziumdioxidhaltige Material ist ein Substrat, und das Netz umfaßt eine im allgemeinen gleichmäßige Schicht aus Kristalliten, in der die Kristallite einen elektrisch leitenden Weg zu benachbarten Kristalliten bilden. Die Schicht der Zinnoxidkristallite zeigt typischerweise eine Dicke von etwa 5 bis 20 nm, bedeckt aber die Oberfläche eines Teilchens mit Hauptabmessungen, die typisch 10- bis 10 000mal so groß sind wie die Dicke der Zinnoxidschicht. Die Kristallite sind daher ein Teil einer kontinuierlichen leitenden Schicht in zwei Dimensionen.

Das Siliziumdioxidsubstrat kann praktisch irgendeine Form aufweisen. In der Form von Flocken oder hohlen Schalen können zufriedenstellende Ergebnisse erreicht werden, wenn das zweidimensionale Netz auf nur einer Seite des Siliziumdioxidsubstrates gebildet wird. Im allgemeinen jedoch werden die besten Ergebnisse erhalten, wenn praktisch die gesamte ausgesetzte Oberfläche des Siliziumdioxidsubstrates mit der Kristallschicht beschichtet wird.

Entsprechend einem Aspekt der Erfindung ist die Verbindung ein Pulver, das geformte Teilchen des amorphen Siliziumdioxids umfaßt, die mit einem zweidimensionalen Netz von antimonhaltigen Zinnoxid($\text{SnO}_2(\text{Sb})$)kristalliten beschichtet sind. Die fertigen Teilchen weisen im typischen Fall eine Größe von Zehnmikrons bis Submikrons auf, und sie sind wiederum in der Lage, ein elektrisch leitfähiges Netz innerhalb der Grundmasse eines dünnen Films zu bilden, wie beispielsweise innerhalb eines Farbfilms. Die geformten Teilchen aus amorphem Siliziumdioxid können in der Form von Nadeln, Täfelchen, Kugeln, dendritischen Strukturen oder unregelmäßigen Teilchen vorliegen. Diese liefern eine erweiterte Oberfläche für die Ablagerung des antimonhaltigen Zinnoxides.

Bei einer bevorzugten Ausführung umfaßt das amorphe Siliziumdioxidpulver dünne Schalen oder Täfelchen mit einer Dicke von weniger als etwa 20 nm. Das Pulver, wenn es in einem Trägermaterial dispergiert ist, ist im allgemeinen transparent, und sein Vorhandensein als Komponente des Pigmentes in der Farbe hat einen geringen Einfluß auf die Färbung und die verwandten Eigenschaften.

Bei einer weiteren Ausführung der Erfindung ist die Verbindung ein Pulver, das geformte Teilchen einschließt, von denen ein jedes einen Aufbau zeigt, der ein inertes Kernmaterial umfaßt, das eine Oberflächenbeschichtung aus amorphem Siliziumdioxid aufweist, das wiederum mit einem zweidimensionalen Netz aus antimonhaltigen Zinnoxidkristalliten beschichtet ist. Diese Pulver sind insbesondere für eine Einverleibung in Plaste und Elastomere nützlich, wo die Scherspannungen, die beim Formen von nützlichen Artikeln auftreten, anderweitige leitfähige Pulver, die hohle Schalen oder dünne Flocken umfassen, verschlechtern könnten.

Die vorliegende Erfindung umfaßt ebenfalls ein Verfahren für die Herstellung der elektrisch leitfähigen Verbindung, das Folgendes einschließt:

- (a) Vorlegen eines Substrates des amorphen hydroxylierten Siliziumdioxids oder aktiven siliziumdioxidhaltigen Materials,
- (b) Aufbringen einer Beschichtung auf die Substratoberfläche, die im wesentlichen aus wasserhaltigen Oxiden des Antimons und Zinns besteht, und
- (c) Kalzinieren des beschichteten Substrates bei einer Temperatur im Bereich von 400 bis 900°C in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre.

Die Beschichtung der wasserhaltigen Oxide des Antimons und Zinns wird auf die hydroxylierte Substratoberfläche durch Zugeben von wäßrigen Lösungen der hydrolysierbaren Sn- und Sb-Salze zu einer Aufschlämmung, die das Siliziumdioxid mit einem pH-Wert im Bereich von etwa 1,5 bis etwa 3,5, vorzugsweise mit einem pH-Wert von 2,0, enthält, aufgebracht. Das Kalzinieren des beschichteten Siliziumdioxidsubstrates vervollständigt die kristalline Phase der $\text{SnO}_2(\text{Sb})$ -Beschichtung, die die gewünschte elektrisch leitfähigen Eigenschaften den einzelnen Teilchen der Verbindung verleiht.

Entsprechend einem Aspekt des Verfahrens wird das Substrat des amorphen hydroxylierten Siliziumdioxids oder aktiven siliziumdioxidhaltigen Materials durch Beschichten eines fein verteilten festen Kernmaterials mit aktivem Siliziumdioxid und anschließendes Entfernen des Kernmaterials ohne übermäßiges Stören der Siliziumdioxidbeschichtung hergestellt. Das so hergestellte Substrat umfaßt hohle Siliziumdioxidteilchen, die im wesentlichen durchsichtig sind, und die im allgemeinen die übliche Form des Kernmaterials aufweisen. Es wird eingeschätzt, daß die Siliziumdioxidbeschichtung für diesen Zweck ausreichend dünn sein sollte, um nicht das Licht zu reflektieren. Das wird normalerweise eine Dicke von weniger als etwa 250 nm bedeuten. Für die meisten Verwendungen werden Dicken im Bereich von etwa 5 bis 20 nm bevorzugt.

Aktives Siliziumdioxid wird zweckmäßigerweise durch allmähliches Neutralisieren einer wäßrigen Lösung von Natriumsilikat oder Kaliumsilikat mit einer Mineralsäure, wie beispielsweise Schwefelsäure oder Salzsäure, hergestellt. Aktive siliziumdioxidhaltige Materialien können zweckmäßigerweise als Beschichtungen für ausgewähltes Kernmaterial durch Einschließen anderer Komponenten gemeinsam mit dem aktiven Siliziumdioxid in der Reaktionslösung aufgebracht werden. Beispielsweise kann durch Hinzufügen von Natriumborat gemeinsam mit Natrium- oder Kaliumsilikat eine Siliziumdioxid-Bor-Beschichtung erhalten werden. Derartige Beschichtungen sind bei der praktischen Durchführung dieser Erfindung so lange als Substrat wirksam wie die Oberfläche der Beschichtung hydroxylierte Siliziumdioxidfunktionalitäten enthält. Wenn die andere Komponente oder Komponenten, die im siliziumdioxidhaltigen Substrat vorhanden sind, die Retention der Hydroxylgruppen auf der Substratoberfläche verhindern, dann kann die folgende $\text{SnO}_2(\text{Sb})$ -Beschichtung nicht vollständig haften und kann daher weniger wirksam sein.

Entsprechend einem anderen Aspekt der Erfindung kann das Kernmaterial innerhalb der amorphen Siliziumdioxidbeschichtung so lange eingekapselt bleiben, wie seine Anwesenheit nicht nachteilig die vorgeschlagene Verwendung der fertigen Verbindung beeinflußt und so lange wie es während der anschließenden Verarbeitung stabil bleibt.

Bei einer bevorzugten Ausführung ist der Kern ein Glimmertäfelchen mit einer Dicke von weniger als 250 nm. Täfelchen dieser Art sind nahezu transparent, wenn sie in einer geeigneten Trägersubstanz dispergiert sind, und sie liefern dennoch eine Leitfähigkeit bei niedrigen Füllungen in der Trägersubstanz. Muskowit ist eine bevorzugte Form des Glimmers für einen Einsatz bei der Erfindung.

Bei einem noch weiteren Aspekt des Verfahrens wird die Beschichtung der wasserhaltigen Oxide des Antimons und Zinns auf die hydroxylierte Siliziumdioxidsubstratoberfläche in Gegenwart eines Kornverfeinerers oder einer Mischung von Kornverfeinerern, ausgewählt unter den löslichen Verbindungen der Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Übergangsmetalle und Seltenerdmetalle, aufgebracht. Erdalkalichloride und Zinkchlorid werden bevorzugt. In dieser Hinsicht schließt die vorliegende Erfindung elektrisch leitfähige Pulver ein, die durch Aufbringen, d. h., Ablagerung einer Beschichtung der wasserhaltigen Oxide des Antimons und Zinns auf der Oberfläche eines Substrates außer amorphem hydroxylierten Siliziumdioxid hergestellt werden, wobei die Ablagerung in Gegenwart von etwa 500 T./Mio. bis zu etwa 3 Mol eines Kornverfeinerers, wie er vorangehend definiert wurde, zustande gebracht wird. Die fertige Verbindung kann bis zu etwa 10 Gew.-% des Kornverfeinerers enthalten, obgleich eine Konzentration von 110 T./Mio. bis 1 Gew.-% bevorzugt wird.

Die Verbindung dieser Erfindung umfaßt bei einer bevorzugten Ausführung ein Pulver, das besonders als Pigment in Farbzusammensetzungen für Autolackiersysteme nützlich ist. Das fertige Pulver dieser Erfindung umfaßt Teilchen, die in der Lage sind, ein im allgemeinen transparentes leitfähiges Netz innerhalb des Farbfilms bei einem Pigment/Bindemittel-Füllungsverhältnis von nur 15/100 oder noch niedriger zu bilden, so daß der Übertragungswirkungsgrad verbessert werden kann, wenn ein anschließender Auftrag, beispielsweise die obere Schicht, elektrostatisch erfolgt. Entsprechend einem Aspekt der Erfindung sind die Teilchen geformt, und sie sind vorzugsweise nadelartig, was zu einer im allgemeinen niedrigen Pigmentvolumenkonzentration innerhalb der Farbträgersubstanz führt.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

Die Abbildung 1 ist eine elektronenmikroskopische Aufnahme, die eine Gruppe von elektrisch leitfähigen Teilchen in der Form von Schalen zeigt, die entsprechend dem Verfahren der Erfindung hergestellt wurden.

Die Abbildung 2 ist eine elektronenmikroskopische Aufnahme mit einer stärkeren Vergrößerung von einem Bruchstück einer Schale, die mit einer leitenden Schicht von antimonhaltigen Zinnoxidkristalliten entsprechend der Erfindung beschichtet ist.

Die Abbildung 3 ist eine Schnittdarstellung einer Vorrichtung, die benutzt wird, um die spezifischen elektrischen Widerstände des trockenen Pulvers an einzelnen Proben der Verbindungen, die als Trockenpulver entsprechend der Erfindung hergestellt wurden, zu messen.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

Die vorliegende Erfindung ist eine Verbindung, die ein zweidimensionales Netz von antimonhaltigen Zinnoxidkristalliten umfaßt, die in einer eindeutigen Assoziation mit amorphem Siliziumdioxid oder mit einem siliziumdioxidhaltigen Material existieren. Die Verbindung ist, wenn sie in der Form von Teilchen vorliegt, eindeutig in der Lage, ein verbindendes leitfähiges Netz zu bilden, wenn sie als Komponente innerhalb der Trägergrundmasse einverleibt wird oder als Lösung, die auf eine Oberfläche als dünner Film aufgebracht und getrocknet wird. Die Trägergrundmasse kann eine jede einer Vielzahl von Formen

annehmen, einschließlich eines Farbfilms, einer Faser oder eines anderen geformten Artikels. Die Teilchen verkörpern eine Assoziation des zweidimensionalen Netzes der antimonhaltigen Zinnoxidkristallite mit dem amorphen Siliziumdioxid oder einem siliziumdioxidhaltigen Material, was durch das Verfahren dieser Erfindung bewirkt wird und die folgenden Schritte einschließt:

- (a) Liefern eines Substrates des amorphen hydroxylierten Siliziumdioxids oder aktiven siliziumdioxidhaltigen Materials,
- (b) Aufbringen einer äußeren leitfähigen Beschichtung auf die Substratoberfläche, die im wesentlichen aus dem wasserhaltigen Oxid des Antimons und Zinns besteht, und
- (c) Kalzinieren des beschichteten Substrates bei einer Temperatur im Bereich von 400 bis 900°C in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre.

Der Begriff „siliziumdioxidhaltiges Material“, wie er hierin verwendet wird, bedeutet ein Material, d. h., eine Verbindung, wie beispielsweise ein Metallsilikat, amorphe siliziumdioxidhaltige Materialien oder im allgemeinen ein Material, das ein ausgedehntes kovalentes Netz aufweist, das SiO_4 -Tetraeder einschließt. Derartige Verbindungen bieten das Potential für die Oberflächenhydroxylybildung, ein Merkmal, von dem man glaubt, daß es bei der chemischen Wechselwirkung zwischen dem siliziumdioxidhaltigen festen Stoff und der wäßrigen Lösung der Zinn- und Antimonsalze bei der Bildung der Verbindungen dieser Erfindung wichtig ist.

Der Begriff „aktives siliziumdioxidhaltiges Material“, wie er hierin verwendet wird, bedeutet eine siliziumdioxidhaltige Verbindung, die durch die Bildung von Oberflächenhydroxylgruppen aktiviert wurde. Das wird am zweckmäßigsten durch eine direkte Ausfällung des amorphen Siliziumdioxides, der Erdalkalisilikate oder Übergangsmetallsilikate, wie beispielsweise Zinksilikat, auf der Oberfläche der Kernteilchen aus der wäßrigen Lösung bewirkt. Aktive Borsilikatverbindungen können ebenfalls auf diese Weise hergestellt werden. Im allgemeinen werden die Silikatoberflächen, die getrocknet wurden oder die umfassend erwärmt wurden, nicht länger wirksame Konzentrationen von Oberflächenhydroxylgruppen enthalten, und sie werden inaktiv sein. Derartige Oberflächen können jedoch durch eine ausgedehnte Behandlung mit reaktionsfähigen wäßrigen Lösungen, wie beispielsweise heißem Ätznatron, reaktiviert werden. Glimmeroberflächen können beispielsweise auf diese Weise aktiviert werden, aber diese Art der aktivierten Oberfläche ist typischerweise nicht mit den Zinn/

Antimonzwischenprodukten so reaktionsfähig wie die frisch ausgefällte aktive Siliziumdioxidbeschichtung. Im allgemeinen wird das aktive siliziumdioxidhaltige Material, das durch direkte Ausfällung aus der wäßrigen Lösung hergestellt wird, bevorzugt.

Allgemein gesagt, die maximale Nützlichkeit der Verbindung dieser Erfindung wird realisiert, wenn das Substrat ein Pulver umfaßt, d. h., fein verteilte Teilchen, die eine Größe von 10 Mikrons bis Submikrons aufweisen. Die Pulverteilchen bestehen aus amorphem Siliziumdioxid oder einem siliziumdioxidhaltigen Material, oder sie bestehen aus einem inerten Kernmaterial, das eine amorphe Siliziumdioxidbeschichtung oder eine Beschichtung aus einem siliziumdioxidhaltigen Material aufweist.

Entsprechend einem Aspekt der Erfindung sind die Pulverteilchen geformte Teilchen, die eher etwas länglich als kugelförmig oder gleichaxial sind, und die ein Schlankheitsverhältnis von mindestens etwa 2,0 bis zu etwa 50 aufweisen. Ein wichtiges Kriterium für die Siliziumdioxid- oder siliziumdioxidhaltigen Teilchen ist, daß sie als fertiges, trockenes Pulver in der Lage sind, ein verbindendes elektrisch leitfähiges Netz innerhalb eines dünnen Films zu bilden, wie beispielsweise innerhalb eines Farbfilms, oder wenn sie als Füllstoff in einem blockpolymeren Material eingesetzt werden.

Die Teilchenformen, die in der Lage sind, ein derartiges wirksames verbindendes Netz zu bilden, und die für einen Einsatz bei dieser Erfindung in Erwägung gezogen werden, werden unter Stäben, Nadelkristallen, Täfelchen, Fasern, Nadeln, Schalen und Schalentteilen und dergleichen ausgewählt. Die Teilchen dieser Erfindung, die in ihrer Form gleichaxial sind, können ebenfalls eingesetzt werden, und sie können sogar bei Anwendungen bevorzugt werden, wo eine sehr hohe elektrische Leitfähigkeit benötigt wird und höhere Pigment/Bindemittelverhältnisse toleriert werden können.

Bei einem Aspekt der Erfindung zeigen die Pulverteilchen die Form von Täfelchen. Diese Form begünstigt, daß die Teilchen ein verbindendes elektrisch leitfähiges Netz innerhalb eines dünnen Films bilden. Bei einer bevorzugten Ausführung der Erfindung sind die Teilchen Glimmertäfelchen mit einer Dicke von weniger als 250 nm. Diese Teilchen sind, wenn sie in ausgewählten Bindemitteln dispergiert sind, praktisch transparent, liefern aber dennoch eine elektrische Leitfähigkeit bei relativ niedrigen Pulverfüllungen.

Polymere Materialien können aus Gründen der Zweckmäßigkeit durch Füllen der Polymerverbindung mit einem Pulver aus gleichaxialen, d. h., im allgemeinen kugelförmigen, Teilchen dieser Erfindung leitfähig gemacht werden. Es wird eingeschätzt, daß die bevorzugte Teilchenform für eine spezifische Anwendung von vielen Faktoren abhängig sein wird. Während nadelartige Teilchen im allgemeinen für eine Verwendung in Farbfilmen bevorzugt werden und die gleichaxialen geformten Teilchen im allgemeinen für einen Einsatz in gefüllten Plastematerialien bevorzugt werden, können andere Faktoren zu einer anderen Bevorzugung bei einer spezifischen Verwendung führen.

In einer bevorzugten Ausführung dieser Erfindung ist das Substrat des amorphen Siliziumdioxids eine hohle Schale, die durch Beschichten eines fein verteilten Kernmaterials mit aktivem Siliziumdioxid und anschließendes Entfernen des Kernmaterials hergestellt wird, was eine Siliziumdioxidschale als Substrat für das Aufnehmen der antimonhaltigen Zinnoxidoberflächenbeschichtung zurückläßt. Eine Hauptfunktion des Kernmaterials ist nur, ein geformtes Teilchen zu liefern, auf dem das amorphe Siliziumdioxidsubstrat abgelagert werden kann. Das Kernmaterial muß natürlich im großen und ganzen seine physikalische Stabilität während des Siliziumdioxidbeschichtungsprozesses beibehalten.

Die Bildung des Siliziumdioxidsubstrates kann bewirkt werden, indem zuerst das Kernmaterial in Wasser aufgeschlümmt und danach aktives Siliziumdioxid zugegeben wird, während der pH-Wert der Suspension auf einem Wert von 8 bis 11 beibehalten wird. Diese Verfahrensweise wird detaillierter im US-Patent 2 885 366 (Iler) beschrieben, auf dessen Lehren man sich hierin bezieht. Im allgemeinen ist das aktive Siliziumdioxid ein Siliziumdioxid mit sehr niedriger relativer Molekülmasse, wie beispielsweise Kieselsäure oder Polykieselsäure oder Metallsilikate, die als solche der Suspension zugesetzt werden können oder an Ort und Stelle gebildet werden, wie durch die Reaktion einer Säure mit einem Silikat.

Geeignete Kernmaterialien sind Karbonate, wie beispielsweise BaCO_3 und CaCO_3 . Andere Materialien können ebenfalls verwendet werden, vorausgesetzt, daß sie ohne weiteres eine haftende Haut des amorphen hydroxylierten Siliziumdioxids akzeptieren werden, daß sie eine niedrige Löslichkeit bei den Beschichtungsbedingungen aufweisen, daß sie leicht aus der Siliziumdioxidschale durch eine Vielzahl von Verfahren, einschließlich der Extraktion, Reaktion und Oxidation, entfernt werden können, und/oder daß ihre chemische Zusammensetzung nicht die Anwendung der Zinnoxidbeschichtung stören wird. Die

Verwendung von BaCO_3 , CaCO_3 und SrCO_3 als Kernmaterial ist besonders vorteilhaft, weil ein jedes an Ort und Stelle eine Quelle des Kornverfeinerers liefern kann, dessen Bedeutung detaillierter hierin nachfolgend diskutiert wird.

Ein weiterer Aspekt der Erfindung ist, daß das Kernmaterial innerhalb der Schale des amorphen Siliziumdioxids oder siliziumdioxidhaltigen Materials eingekapselt bleibt, d. h., es wird nicht entfernt. Beispiele für geeignete Kernmaterialien für diese Ausführung umfassen TiO_2 , Glimmer, Kaolin, Talk und BaSO_4 . In beiden Fällen ist die Siliziumdioxidbeschichtung kohärent und wird am Kernmaterial gebunden, wobei eine Beschichtung gebildet wird, die im wesentlichen in der Dicke von etwa 5 bis 20 nm gleichmäßig ist. Bei Anwendungen, wo die Transparenz ein wünschenswertes Merkmal der Polymergrundmasse ist, oder wo die Anpassungsfähigkeit bei der Färbung der Polymergrundmasse wichtig ist, muß dann das Kernmaterial für das elektrisch leitfähige Pulver einen Brechungsindex aufweisen, der nicht höher ist als der des Glimmers.

In der Praxis wird eine wäßrige Suspension, d. h., eine Dispersion, des gewünschten Kernmaterials hergestellt, und die Dispersion wird durch Zugabe einer geeigneten Menge einer Alkalie, wie beispielsweise NaOH , KOH oder NH_4OH , auf einen pH-Wert von 10 gebracht. Die Teilchen, die das Kernmaterial einschließen, müssen im allgemeinen eine spezifische Oberfläche (BET Methode N_2 -Adsorption) im Bereich von 0,1 bis $50 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweisen, aber für die besten Ergebnisse wird eine spezifische Oberfläche von 2 bis $8 \text{ m}^2/\text{g}$ bevorzugt. Im allgemeinen wird die bevorzugte Oberfläche im unteren Abschnitt des vorangegangenen Bereichs bei Materialien mit hoher Dichte und im oberen Abschnitt des vorangegangenen Bereichs bei Materialien mit niedriger Dichte zu finden sein.

Die Konzentration des Kernmaterials in der Dispersion ist nicht besonders kritisch. Sie kann sich von 100 bis 400 g/l bewegen, aber für die besten Ergebnisse muß die Dispersion gleichmäßig sein. Nachdem man eine Dispersion des Kernmaterials hergestellt hat, wird ein lösliches Silikat, wie beispielsweise Natriumsilikat oder Kaliumsilikat, hinzugegeben, um die Bildung der Siliziumdioxidbeschichtung zu erleichtern. Eine zweckmäßige Form des Natriumsilikates ist eine klare wäßrige Lösung mit einem $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ -Mol-Verhältnis von 3,25/1, die filtriert wurde, um den gesamten unlöslichen Rückstand zu entfernen. Siliziumdioxid im Bereich von 2 bis 50 Gew.-%, basierend auf der Menge des Kernmaterials in der Dispersion, kann hinzugefügt werden, aber vorzugsweise sind es 6 bis 25 Gew.-% Siliziumdioxid. Um die Reaktionsgeschwindigkeit zu begünstigen, wird die Dispersion, d. h., die Aufschlämmung, auf eine Temperatur im Bereich von etwa 60 bis 100°C erwärmt.

Die Alkalikomponente des Natriumsilikates oder Kaliumsilikates wird als nächstes neutralisiert, indem eine schwache Säure langsam der Aufschlämmung über eine vorherbestimmte Zeitdauer zugesetzt wird, die von der Menge des vorhandenen Siliziumdioxids bestimmt wird, um die Bildung von „freiem“ Siliziumdioxid, d. h., Siliziumdioxidteilchen, zu vermeiden, die nicht am Kernmaterial gebunden sind. Mineralsäuren, ausgewählt unter H_2SO_4 , HCl , HNO_3 und dergleichen, sind für die Neutralisation geeignet. Saure Metallsalze, wie beispielsweise Kaliumchlorid, können ebenfalls eingesetzt werden. Bei dieser Verfahrensweise wird etwas Kalzium in die Siliziumdioxidbeschichtung einverleibt werden und wird später als Kornverfeinerer beim Zinnoxidbeschichtungsschritt verfügbar werden. Je größer die Menge des vorhandenen Siliziumdioxids ist, desto länger wird die Zeit sein, die für die Neutralisation erforderlich ist; eine Siliziumdioxidabscheidungs geschwindigkeit von 3 % der Masse des Grundpulvers pro Stunde ist normalerweise befriedigend, um die Bildung der Siliziumdioxidbeschichtung zu sichern. Die wichtige Überlegung ist, daß die Geschwindigkeit des Zugabens langsam genug gehalten wird, um ein Ausfällen von freiem Siliziumdioxid zu vermeiden. Die Aufschlämmung wird dann auf der Temperatur über mindestens eine halbe Stunde nach der Neutralisation gehalten, um eine vollständige Reaktion der hydroxylierten Siliziumdioxidbeschichtung zu sichern. Die mit Siliziumdioxid beschichteten Teilchen können dann isoliert, gewaschen und vor Beginn der nächsten Stufe des Prozesses getrocknet werden, oder sie können als Aufschlämmung zurückgehalten werden, und der Prozeß wird fortgesetzt.

Als Alternative dazu kann das amorphe hydroxylierte Siliziumdioxid durch gleichzeitiges Hinzufügen der Alkalisilikatlösung und der Säurelösung zu einer großen Menge, d. h. einer Menge, die bereits im Reaktionsapparat vorhanden ist, an alkalischem Wasser, das das zu beschichtende Pulver enthält, hergestellt werden. Bei diesem Verfahren kann der pH-Wert über den größten Teil der Reaktion konstant gehalten werden. Unter bestimmten Umständen kann das die gleichmäßige Beschichtung des Siliziumdioxides auf dem Substrat erleichtern.

Hydroxyliertes Siliziumdioxid ist Siliziumdioxid, das Hydroxylgruppen auf der Oberfläche besitzt. Das kann durch Ausfällen des Siliziumdioxids aus der wäßrigen Lösung unter alkalischen Bedingungen erhalten werden. Bevorzugte amorphe hydroxylierte Siliziumdioxide werden erhalten, indem die Ausfällung langsam (über 1 bis 3 Stunden) und bei erhöhten Temperaturen, beispielsweise um 90°C herum, durchgeführt wird. Unter diesen Verarbeitungsbedingungen ist das Siliziumdioxid kohärent, d. h., das Siliziumdioxid haftet am Substrat und nimmt die allgemeine Form des Substratteilchens an. Typischerweise werden die Teilchen, die mit der kohärenten Siliziumdioxidbeschichtung überzogen sind, durch die Stickstoffadsorption eine Oberfläche aufweisen, die annähernd die gleiche ist wie die Fläche des unbeschichteten Pulvers oder etwas kleiner als diese. Teilchen mit einer nicht kohärenten beispielsweise porösen Siliziumdioxidbeschichtung werden eine viel größere Oberfläche aufweisen, und zwar bis zu 10- bis 100mal größer. Während die kohärenten Beschichtungen bei der praktischen Durchführung der Erfindung bevorzugt werden, ist ein mäßiger Grad an Porosität in der Beschichtung nicht besonders schädlich. Insbesondere ist, wenn hohle Schalen gewünscht werden, ein geringer Grad an Porosität hinsichtlich des Erleichterns der Extraktion des Kernmaterials nützlich.

Wie vorangehend angeführt wurde, wird die Bildung des amorphen hydroxylierten Siliziumdioxids vorzugsweise bei einer Temperatur von 60 bis 90°C durchgeführt, um die Verdichtung des Siliziumdioxides zu erleichtern. Niedrigere Temperaturen im Bereich von 45 bis 75°C können jedoch angewendet werden, wenn ein Verdichtungshilfsmittel, wie beispielsweise B_2O_3 , in der Reaktionsmischung vorhanden ist.

Wenn der Prozeß von den vorher getrockneten siliziumdioxidbeschichteten Teilchen aus fortgesetzt wird, werden sie zuerst erneut in Wasser dispergiert, und die resultierende Aufschlämmung wird auf eine Temperatur im Bereich von etwa 40 bis 100°C erwärmt. Als nächstes kann das Kernmaterial aufgelöst und extrahiert werden, indem beispielsweise mit einer Säure behandelt wird. Das kann bewirkt werden, indem eine wäßrige Aufschlämmung der siliziumdioxidbeschichteten Teilchen auf 40 bis 100°C erwärmt wird, und indem Salzsäure zugegeben wird, während umgerührt wird, bis der pH-Wert einen Wert im Bereich von 1,5 bis 3,5 erreicht, aber vorzugsweise sollte der pH-Wert 2,0 für die besten Ergebnisse betragen. Das Kernmaterial löst sich auf, wobei hohl geformte Teilchen aus amorphem Siliziumdioxid zurückbleiben, die die Substrate sind, auf denen die antimongedopte Zinnoxidbeschichtung aufgebracht wird.

Das Kernmaterial kann mittels anderer Mittel extrahiert werden, wie beispielsweise durch Oxidation während des Kalzinierens, wo das Kernmaterial ein Graphitpulver ist. Andere Kernmaterialien, die für eine Verwendung entsprechend dieser Erfindung in Erwägung gezogen werden, umfassen fein verteilte Metallpulver, wie beispielsweise Aluminium und Kupfer, und Metalloxide, wie beispielsweise Eisenoxid.

Wo BaCO_3 das Kernmaterial ist, ist ein geeignetes Lösungsmittel HCl , die das BaCO_3 auflöst, wobei CO_2 und Ba^{++} -Ionen in der Lösung freigesetzt werden. Die Auswahl des Lösungsmittels ist in dem Maße kritisch, daß ein Lösungsmittel, das mit dem Kernmaterial reagieren wird, um ein unlösliches Reaktionsprodukt zu bilden, nicht verwendet werden darf.

Wie vorangehend erwähnt wurde, kann das Kernmaterial entsprechend einem Aspekt der Erfindung während der endgültigen Verarbeitung eingekapselt bleiben. Das Vorhandensein oder Nichtvorhandensein eines Kernmaterials bei der Durchführung der Erfindung kann bestimmte optische oder andere Eigenschaften verbessern und ist für den Arbeiter von Vorteil. Bei einer bevorzugten Ausführung dieser Erfindung erleichtert die Verwendung eines entfernbaren Kernmaterials, insbesondere von BaCO_3 oder CaCO_3 , die Bildung eines geformten amorphen Siliziumdioxidsubstrates. Alternativ kann irgendeine zweckmäßige Quelle von amorphem hydroxyliertem Siliziumdioxid oder hydroxyliertem siliziumdioxidhaltigem Material, vorzugsweise hydroxyliertem Siliziumdioxid, als Substrat für die praktische Durchführung dieser Erfindung eingesetzt werden.

Die äußere leitende Beschichtung kann auf das amorphe hydroxylierte Siliziumdioxidsubstrat aufgebracht werden, indem separate wäßrige Lösungen von hydrolysierbaren Zinn- und Antimonsalzen angefertigt und gleichzeitig zur Substrataufschlammung gemeinsam mit einer geeigneten Menge einer starken Base zugegeben werden, um den pH-Wert der Aufschlammung im gewünschten Bereich aufrechtzuerhalten. Während im allgemeinen bevorzugt wird, die Zinn- und Antimonlösungen gleichzeitig zuzusetzen, und tatsächlich können sie zweckmäßigerweise zuerst miteinander gemischt und danach als eine Lösung zugegeben werden, ist es ebenfalls möglich, die Lösungen aufeinanderfolgend zuzusetzen.

Lösungsmittel für die Herstellung der einzelnen Zinn- und Antimonsalzlösungen können irgendwelche Lösungsmittel sein, die das Salz ohne nachteilige Reaktion auflösen. Wasser oder saure wäßrige Lösungen sind bevorzugte Lösungsmittel. Die Zinnsalzlösung kann aus Gründen der Zweckmäßigkeit durch Auflösen von $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in Wasser hergestellt werden. Die Antimonsalzlösung kann aus Gründen der Zweckmäßigkeit durch Auflösen von SbCl_3 in einer nominellen 37%igen wäßrigen Lösung von HCl hergestellt werden. Sn- und Sb-Chloride sind die bevorzugten Salze, aber andere Salze, wie beispielsweise Sulfate, Nitrate, Oxalate und Azetate, können verwendet werden. Im allgemeinen werden tetravalente Zinnsalze und trivalente Antimonsalze als Ausgangsmaterialien bevorzugt. Obgleich die Konzentration der Salze in Lösung nicht kritisch ist, wird bevorzugt, daß die Konzentrationen innerhalb der praktischen Bereiche von 50 bis 500 g Zinnoxid/Liter und 0,5 bis 250 g Sb/Liter gehalten werden, um eine gleichmäßige Beschichtung zu erleichtern, während eine unnötige Verdünnung vermieden wird.

Entsprechend einem Aspekt der Erfindung können die einzelnen Sn- und Sb-Lösungen zu einer einzigen Lösung kombiniert werden, die danach der Aufschlammung langsam über eine vorherbestimmte Zeitdauer, basierend auf dem prozentualen $\text{SnO}_2(\text{Sb})$, das zugesetzt wird, zugegeben wird. Typischerweise kann eine Menge von 25% des gesamten SnO_2 und Sb pro Stunde zugegeben werden. Eine schnelle Zugabe der $\text{SnO}_2(\text{Sb})$ -Lösung wird zu einer ungleichmäßigen Beschichtung von $\text{SnO}_2(\text{Sb})$ auf dem Siliziumdioxidsubstrat führen, während ein sehr langsames Zugeben der $\text{SnO}_2(\text{Sb})$ -Lösung unnötig den Arbeitsgang verlängern wird. Die Temperatur der Aufschlammung während der Ablagerung der antimongedopten Zinnoxidbeschichtung wird im Bereich von 25 bis 100°C unter kontinuierlichem Umrühren gehalten.

Bei einer bevorzugten Ausführung, und das ist ein kritisches Merkmal der Erfindung, gleichzeitig mit der Zugabe der Salze zur Aufschlammung, wird der pH-Wert des Systems konstant auf einem Wert von 1,5 bis 3,5, vorzugsweise 2,0, gehalten, indem Alkali, beispielsweise NaOH , KOH oder dergleichen, während der Zugabe zugesetzt wird. Bei diesem pH-Bereich wird die aktive oder hydroxylierte Siliziumdioxidoberfläche des Substrates für eine Assoziation mit, d. h. die Ablagerung von wasserhaltigen Oxiden von Zinn und Antimon sehr empfänglich. Kurze Abwanderungen des pH-Wertes auf Niveaus oberhalb oder unterhalb des Bereichs von 1,5 bis 3,0 sind im allgemeinen nicht schädlich, aber eine umfassende Verarbeitung im wesentlichen außerhalb dieses Bereichs wird die Kontinuität des zweidimensionalen Netzes der antimongedopten Zinnoxidkristallite verschlechtern und daher nachteilig die leitfähigen Eigenschaften des resultierenden Pulvers beeinflussen. Die Zinn- und Antimonsalze hydrolysieren und lagern sich auf der Oberfläche des Siliziumdioxides ab und bilden eine im allgemeinen gleichmäßige Schicht, die typischerweise eine Dicke im Bereich von etwa 5 bis 20 nm aufweist und noch typischer eine Dicke von etwa 10 nm. Nach der Kalzinierung zeigen die $\text{SnO}_2(\text{Sb})$ -Kristalle typisch einen Durchmesser von etwa 10 nm, aber die einzelnen Kristalle können einen Durchmesser bis zu 20 nm oder größer aufweisen. Es wird wahrgenommen, daß einige Kristallite bedeutend größer als 20 nm sein können, wobei sie sich bis 50 oder 60 nm bewegen. Die begrenzte Menge dieser größeren Kristallite beeinflusst nicht die Gesamtdurchsichtigkeit des Pulvers. Es wurde beobachtet, daß, wenn die Menge des antimonhaltigen Zinnoxids in der äußeren Beschichtung zunimmt, der spezifische elektrische Widerstand des fertigen trockenen Pulvers abnehmen wird, d. h., die Leitfähigkeit ansteigen wird. Im allgemeinen kann sich der Antimongehalt der Zinnoxidschicht von 1 bis 30 Gew.-% bewegen, aber die besten Ergebnisse werden erreicht, wenn der Antimongehalt etwa 10 Gew.-% beträgt.

Die beschichteten Teilchen, die auf diese Weise erhalten werden, werden danach mittels einer zweckmäßigen Fest-Flüssig-Trennung isoliert, beispielsweise durch Filtration, und sie werden danach mit Wasser gewaschen, bis sie frei von Salzen sind, und getrocknet. Die Trocknung kann aus Gründen der Zweckmäßigkeit bei einer Temperatur von bis zu etwa 120°C durchgeführt werden; jedoch ist die Trocknung optimal, wenn die Teilchen unmittelbar im Anschluß an das Isolieren und Waschen kalzinieren sollen.

Die isolierten Teilchen werden als nächstes in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre bei einer Temperatur im Bereich von 400 bis 900°C, vorzugsweise 600 bis 750°C, über eine Zeitdauer kalzinieren, die ausreicht, um die Kristallinität der Zinnoxidphase zu entwickeln und die Leitfähigkeit zu bewirken. Die Zeit, die erforderlich ist, wird von der Temperatur und von der Geometrie des Ofens und von den Verarbeitungsbedingungen abhängen. In einem Ofen mit kleiner Füllung ist beispielsweise die Zeit, die für die Kalzinierung erforderlich ist, typischerweise 1 bis 2 Stunden. Die Kalzinierung ist für das Verfahren der Erfindung kritisch, weil sie dazu dient, die Kristallphase der antimonhaltigen äußeren Zinnoxidschicht zu vervollkommen, die wiederum die elektrisch leitfähigen Eigenschaften bei den Teilchen bewirkt.

Bei einem noch anderen Aspekt der Erfindung können die leitfähigen Eigenschaften der Verbindung dadurch verbessert werden, daß die Ablagerung der äußeren antimonhaltigen Zinnoxidschicht in Gegenwart eines Kornverfeinerers oder einer Mischung von Kornverfeinerern, ausgewählt unter den Alkalimetallen, Erdalkalimetallen, Übergangsmetallen und Seltenerdmetallen,

bewirkt wird, die die Gleichmäßigkeit der SnO_2 -Ablagerung auf der SiO_2 -Oberfläche verbessern und das Kornwachstum während der anschließenden Kalzinierung minimieren. Die exakte Funktion der Kornverfeinerer wird nicht vollständig verstanden, aber Konzentrationen von nur 500 T./Mio. oder bis zu etwa 3 Mol oder höher an einem Kornverfeinerer oder einer Mischung von Kornverfeinerern in der Aufschlämmung während der Ablagerung der Zinnoxidleitphase führen nach der Kalzinierung zu verbesserten elektrisch leitfähigen Eigenschaften der Verbindung. Bevorzugte Kornverfeinerer sind die löslichen Salze von Ba, Ca, Mg und Sr, obgleich die löslichen Salze der Alkalimetalle, Seltenerdmetalle, andere Erdalkalimetalle und bestimmter Übergangsmetalle, wie beispielsweise Fe und Zn, zufriedenstellende Ergebnisse liefern sollen.

Wenn die Beschichtung der wasserhaltigen Antimon- und Zinnoxide entsprechend dem Verfahren der Erfindung in Gegenwart eines Kornverfeinerers, wie er vorangehend definiert wird, aufgebracht werden soll, wurde ermittelt, daß Substrate außer amorphem hydroxyliertem Siliziumdioxid, beispielsweise ein Substrat, das unter BaSO_4 , SrSO_4 , ZaSO_4 , Graphit, Kohlenstoff und TiO_2 ausgewählt wird, verwendet werden können, die Pulver liefern, die unerwartete elektrisch leitfähige Eigenschaften zeigen. Bevorzugte Kornverfeinerer für derartige Substrate werden ausgewählt unter Ca^{++} , Ba^{++} und Sr^{++} . Derartige Nichtsiliziumdioxidsubstrate sind im allgemeinen Pulver, die eine niedrige Löslichkeit unter den angewandten Reaktionsbedingungen aufweisen, wenn die Beschichtung der wasserhaltigen Antimon- und Zinnoxide aufgebracht wird. Geeignete Substrate sind ebenfalls inert und im allgemeinen mit den Antimon- und Zinnoxiden während der Kalzinierung nichtreaktionsfähig. Elektrisch leitfähige Pulver auf der Basis eines Nichtsiliziumdioxidsubstrates werden im allgemeinen etwa 100 T./Mio. oder mehr des Kornverfeinerers oder der Mischung der Kornverfeinerer enthalten.

Die elektrisch leitfähigen Pulver dieser Erfindung sind durch eine große Oberfläche charakterisiert, wie sie durch die Stickstoffadsorption bestimmt wird, und zwar relativ zu der Oberfläche, die man für die mittlere Teilchengröße erwarten würde, die mittels der Elektronenmikroskopie beobachtet wird. Wie vorangehend bemerkt wurde, zeigt das elektrisch leitfähige Pulver dieser Erfindung typischerweise eine Teilchengröße von Submikron bis Zehnmikrons. Wie unter einem Elektronenmikroskop beobachtet wird, ist die Siliziumdioxidoberfläche dicht mit feinen Kristalliten des antimongedopten Zinnoxids besetzt, wobei ein jedes Kristallit typischerweise im Bereich von 5 bis 20 nm zu finden ist. Dieser Kristallitgrößenbereich wird durch die Röntgenbeugungslinienvbreiterung bestätigt. Die große Oberfläche ergibt sich aus der Besetzung der feinen Kristallite. Die tatsächliche Fläche, wie sie mittels der Stickstoffadsorption gemessen wird, liegt typischerweise im Bereich von 30 bis 60 m²/g. Bezieht man sich nun auf die Abbildungen, so ist die Abbildung 1 eine elektronenmikroskopische Aufnahme, die eine Gruppe von elektrisch leitfähigen Teilchen in der Form von Schalen zeigt, die entsprechend der Erfindung hergestellt wurden. Drei hellere Flächen sieht man, von denen man glaubt, daß es Löcher in den Schalen sind, die gebildet wurden, als das Kernmaterial während der Verarbeitung entfernt wurde. Die Oberflächen der Schalen, die man ein wenig in einer Querschnittsdarstellung sieht, sind gleichmäßig mit einem zweidimensionalen Netz von antimongedopten Zinnoxidkristalliten beschichtet. Die Abbildung 2 ist eine elektronenmikroskopische Aufnahme bei einer stärkeren Vergrößerung von einem Bruchteil einer Schale, die entsprechend der Erfindung hergestellt wurde. Das zweidimensionale Netz der antimongedopten Zinnoxidkristallite sieht man in dieser Darstellung. Einige der Kristallite erscheinen sehr dunkel, während die anderen als unterschiedliche hellere Farbtöne von Grau bis nahezu Weiß erscheinen. Diese Abweichung ist auf die wahllose Orientierung der Kristallite auf der Siliziumdioxidoberfläche zurückzuführen und zeigt nicht eine Abweichung hinsichtlich der Verbindung.

Die Abbildungen 1 und 2 zeigen dicht gepackte antimongedopte Zinnoxidkristallite auf der Oberfläche des amorphen Siliziumdioxids mit dem Ergebnis, daß die Zwischengitterplätze, d. h., die Poren, zwischen den Kristalliten sehr klein sind. Daher wird der elektrische Widerstand zwischen den Kristalliten und zwischen den einzelnen beschichteten Teilchen, die in Kontakt sind, minimiert. Der äquivalente Porendurchmesser, gemessen mittels der Stickstoffadsorption/desorption, liegt unterhalb 20 nm und vorzugsweise unterhalb 10 nm.

Die elektrisch leitfähigen Pulver dieser Erfindung werden weiterhin durch einen niedrigen isoelektrischen Punkt charakterisiert, d. h., im Bereich von 1,0 bis 4,0, typischerweise 1,5 bis 3,0. Im Gegensatz dazu werden die antimongedopten Zinnoxidpulver, die in Abwesenheit von Siliziumdioxid hergestellt wurden, einen isoelektrischen Punkt aufweisen, der im wesentlichen unter 1,0 liegt, und typischerweise unterhalb 0,5. Das Siliziumdioxid selbst zeigt einen isoelektrischen Punkt von 2 bis 3.

Elektrisch leitfähige Pulverproben, die entsprechend dieser Erfindung hergestellt wurden, wurden durch Vergleichen der Widerstände des trockenen Pulvers bewertet. Ein relativer Vergleich der trockenen Pulverproben wird so lange möglich gemacht, wie die Teilchengröße und die Form nicht wesentlich zwischen den Proben variieren. Im allgemeinen gilt, je niedriger der relative Widerstand bei der Bewertung des trockenen Pulvers ist, desto niedriger ist der spezifische elektrische Widerstand in einem Anwendungssystem, obgleich viele andere Faktoren, wie beispielsweise die Fähigkeit, ein verbindendes Netz in der Trägergrundmasse oder dem Trägersubstanzsystem für den Einsatz zu bilden, ebenfalls den elektrischen Leitwert bei der Verwendung beeinflussen können.

In einem Farbgrundiersystem kann das elektrisch leitfähige Pulver dieser Erfindung durch Messen der Oberflächenleitfähigkeit des trockenen Farbfilms, in dem das Pulver als Komponente des Farbpigmentes einverleibt wurde, bewertet werden. Ein einfaches Meßgerät wurde von der Ransburg Corporation entwickelt, um die Oberflächenleitfähigkeit von Farbfilmen zu messen. Dieses Meßgerät, das als das Ransburg Sprayability Meter bekannt ist, wird in Ransburg-Einheiten (RUs) von einem Wert von 65 bis zu einem Wert von 165 geeicht. Ein Farbfilm, der eine Oberflächenleitfähigkeit von mehr als 120 RUs zeigt, wird als eine zufriedenstellende Oberflächenleitfähigkeit aufweisend betrachtet.

Das Trockenpulververfahren, das für die frühzeitigen Bewertungen des leitfähigen Pulvers dieser Erfindung angewendet wurde, nutzt eine Vorrichtung, wie sie in der Teilschnittdarstellung in der Abbildung 3 gezeigt wird. Die Vorrichtung umfaßt einen hohlen Zylinder 10 aus einem nichtleitenden Material, wie beispielsweise Plaste, der einen Kupferkolben 12 an einem Ende angeordnet aufweist, und der mittels einer Abschlußkappe 14 an Ort und Stelle gehalten wird. Ein Kupferstab 16 von einer vorherbestimmten Länge, die kürzer ist als der Zylinder, ist im Inneren des Zylinders in Berührung mit dem Kolben angeordnet, wie gezeigt wird, und eine Pulverprobe 18, die zu messen ist, wird im hohlen Abschnitt des Zylinders, der übrigbleibt, angeordnet. Eine zweite Abschlußkappe 20 ist über dem Ende des Zylinders, das die Pulverprobe enthält, angeordnet, und Kupferleitungen sind an den Enden des Zylinders für einen Anschluß an ein Ohmmeter angeordnet. In der Praxis treibt der Kupferkolben den Kupferstab, um die einzelnen Pulverproben bis zu einer bestimmten Verdichtung zusammenzupressen, und der spezifische elektrische Widerstand wird mittels des Ohmmeters für jede Probe gemessen. In den Beispielen, die nachfolgend beschrieben werden, wurden die relativen Widerstände gemessen, indem der zylindrische Hohlraum (0,64 cm Durchmesser mal 1,72 cm Länge) mit Pulver gefüllt wurde, und indem die Abschlußkappen manuell angezogen wurden, um das Pulver zusammenzupressen.

Ausführungsbeispiele

Die elektrisch leitfähige Verbindung dieser Erfindung und das Herstellungsverfahren werden detaillierter in den folgenden Beispielen veranschaulicht. Aus Gründen der Zweckmäßigkeit werden die Beispiele in der Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1 (siehe Orig. S. 24)

1 – Säurequelle	7 – Zwischenverbindungsgewinnung
2 – Beispiel Nr.	8 – Filter, Filtration
3 – Silikatquelle	9 – Dekantieren
4 – Kernmaterial	10 – kein
5 – Siliziumdioxidablagerung	11 – mit
6 – Auslagern des Kernes	12 – ohne

Beispiel 1

(A) In einem Polyäthylenrührbecherglas von 18l wurden 3l Wasser mit Natriumhydroxid auf einen pH-Wert von 10,0 gebracht. Eine Stammlösung von Natriumsilikat wurde hergestellt und filtriert, um das unlösliche Material zu entfernen. Die Stammlösung zeigt ein $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ -Mol-Verhältnis von 3,25/1 und enthielt 398g SiO_2 pro Liter Lösung. 65ml dieser Lösung wurden dem 18-l-Becherglas zugegeben. Danach wurden 1350g BaCO_3 , das in einem Liter Wasser vordispersiert worden war, zugegeben, um eine Aufschlammung zu bilden. Die Aufschlammung wurde auf 90°C in einer halben Stunde durch die Einführung von Dampf erwärmt, wonach der pH-Wert 9,7 betrug. Als nächstes wurden eine Natriumsilikatlösung und eine Schwefelsäurelösung gleichzeitig über eine Zeitdauer von 3 Stunden zugegeben, während die Aufschlammung heftig gerührt wurde, und während der pH-Wert auf 9,0 gehalten wurde. Die Natriumsilikatlösung wurde hergestellt, indem 342ml der vorangehend angeführten Natriumsilikatstammlösung auf 600ml mit Wasser verdünnt wurden. Die Schwefelsäurelösung wurde hergestellt, indem 69g der 96%igen H_2SO_4 auf 600ml mit Wasser verdünnt wurden. Die gesamte Natriumsilikatlösung wurde der Aufschlammung zugesetzt. Ausreichend Schwefelsäure wurde zugegeben, um den pH-Wert auf 9,0 zu halten. Nachdem die gleichzeitige Zugabe beendet ist, wurde die Aufschlammung dann bei 90°C über eine halbe Stunde digeriert, und die resultierenden siliziumdioxidbeschichteten BaCO_3 -Teilchen wurden durch Filtration isoliert, mit Wasser gewaschen, um die löslichen Salze zu entfernen und über Nacht bei einer Temperatur von 120°C getrocknet. 1485g des trockenen Pulvers wurden zurückgewonnen.

(B) In einer Glasrührflasche (Glasrührkolben) von 3l wurden 250g des Pulvers, das vorangehend bei (A) hergestellt wurde, in 1l Wasser dispersiert, und die resultierende Aufschlammung wurde auf eine Temperatur von 90°C erwärmt. 164ml der nominellen 37%igen HCl wurden danach langsam der Aufschlammung zugesetzt, was den pH-Wert auf einen Wert von 2,0 absenkte, und das BaCO_3 -Material wurde aufgelöst. Als nächstes wurde eine $\text{SnCl}_4/\text{SbCl}_3/\text{HCl}$ -Stammlösung hergestellt, indem $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in Wasser aufgelöst wurde, und indem SnCl_4 in nomineller 37%iger HCl aufgelöst wurde. Diese wurden in einem Verhältnis kombiniert, um das Äquivalent von 10 T. SnO_2 zu 1 T. Sb zu liefern, und mit Wasser verdünnt, um eine Lösung zu liefern, die das Äquivalent von 0,215g SnO_2/ml und 0,0215g Sb/ml enthält. 256ml dieser Sn/Sb/HCl-Lösung wurden danach der Aufschlammung über eine Zeitdauer von 2 Stunden gleichzeitig mit ausreichender 10%iger NaOH zugesetzt, um den pH-Wert der Aufschlammung bei 2,0 zu halten. Die Aufschlammung wurde danach über eine halbe Stunde bei einem pH-Wert von 2,0 und bei einer Temperatur von 90°C digeriert, und danach wurden die resultierenden Teilchen filtriert, gewaschen, um die löslichen Salze zu entfernen, und über Nacht bei einer Temperatur von 120°C getrocknet. Die getrockneten Teilchen, aus denen ein Pulver besteht, wurden danach in Luft bei 750°C über 2 Stunden kalziniert. 106g des trockenen Pulvers wurden zurückgewonnen. Das fertige Pulverprodukt zeigte einen spezifischen elektrischen Widerstand des trockenen Pulvers von 5 Ohm. Mittels der Röntgenfluoreszenzanalyse wurde ermittelt, daß das Pulver 46% Sn (als SnO_2), 22% Si (als SiO_2), 18% Ba (als BaO) und 4% Sb (als Sb_2O_3) enthielt. Dieses Pulver, so wurde ermittelt, als eine Untersuchung unter dem Elektronenmikroskop erfolgte, bestand aus hohlen Schalen von Siliziumdioxid mit feinen Kristalliten des antimongedopten Zinnoxids, das ein gleichmäßiges, zweidimensionales Netz auf der Oberfläche des Siliziumdioxids bildet. Das Pulver wurde mit einem Versuchsfarbträger bei einer Pigment/Bindemittel-Füllung von 25/100 hergestellt und auf eine Versuchsfläche aufgebracht. Der resultierende trockene Farbfilm zeigte eine Oberflächenleitfähigkeit von 140 Ransburg-Einheiten.

Beispiel 2

(A) In einem Polyäthylenrührbecherglas von 18l wurden 3l Wasser mit NaOH auf einen pH-Wert von 10,0 gebracht. Eine Stammlösung von Kaliumsilikat wurde erhalten, die ein Mol-Verhältnis $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ von 3,29 zeigte und 26,5 Gew.-% SiO_2 enthielt. 100g dieser Stammlösung wurden der Lösung im 18-l-Becherglas zugesetzt, und danach wurden 1350g des ausgefallenen CaCO_3 -Pulvers mit einer Oberfläche von 4m²/g zugesetzt, um eine Aufschlammung zu bilden. Die Aufschlammung wurde in einer halben Stunde auf 90°C durch Einführung von Dampf erwärmt, wonach der pH-Wert 9,7 betrug. Als nächstes wurden 3875g der vorangehend angeführten Kaliumsilikatstammlösung mit 1000ml Wasser verdünnt und der Aufschlammung über eine Zeitdauer von 5 Stunden zugesetzt. Der pH-Wert wurde auf 9,0 während der Zugabe durch gleichzeitiges Zusetzen von Salzsäure gehalten. 262g der 37%igen HCl, die mit Wasser auf 1000ml verdünnt wurde, waren erforderlich, um den pH-Wert auf 9,0 zu halten. Die Aufschlammung wurde danach bei 90°C über eine halbe Stunde digeriert, wonach der pH-Wert der Aufschlammung auf einen Wert von 7,0 durch Zusatz von Salzsäure reguliert wurde, und die resultierenden siliziumdioxidbeschichteten Teilchen wurden durch Filtration isoliert, gewaschen, um die löslichen Salze zu entfernen, und bei 120°C über 24 Stunden getrocknet. 1607g des Pulvers wurden zurückgewonnen.

(B) In einem 3-l-Glasrührkolben wurden 250g des Pulvers, das vorangehend unter (A) hergestellt wurde, in 1l Wasser dispersiert, und die resultierende Aufschlammung wurde auf eine Temperatur von 90°C erwärmt. 355ml der nominellen 37%igen HCl wurden danach der Aufschlammung zugegeben, um den pH-Wert auf 2,0 einzustellen, und um das Kernmaterial aufzulösen. Als nächstes wurde eine wäßrige Lösung von SnCl_4 , SbCl_3 und HCl hergestellt, indem 158ml einer wäßrigen SnCl_4 -Lösung, die das Äquivalent von 0,286g SnO_2/ml enthält, mit 20ml einer wäßrigen HCl-Lösung von SbCl_3 , die das Äquivalent von

0,235 g Sb/ml enthält, kombiniert wurden. Diese Lösung wurde der Aufschlammung über eine Zeitdauer von 2 Stunden gleichzeitig mit ausreichender 10%iger NaOH zugesetzt, um den pH-Wert der Aufschlammung auf 2,0 zu halten. Die Aufschlammung wurde bei einer Temperatur von 90°C und einem pH-Wert von 2,0 über eine halbe Stunde digeriert, und danach wurden die resultierenden Teilchen filtriert, mit Wasser gewaschen, um die löslichen Salze zu entfernen, und bei 750°C über 2 Stunden kalziniert. Das fertige Pulverprodukt zeigte einen Widerstand des trockenen Pulvers von 18 Ohm. Wenn mittels der Röntgenfluoreszenz analysiert wurde, fand man, daß das Pulver 46% Sn (als SnO_2), 47% Si (als SiO_2), 6% Sb (als Sb_2O_3) und 0,3% Ca (als CaO) enthält. Wenn eine Untersuchung unter dem Elektronenmikroskop erfolgte, ermittelte man, daß das Pulver aus hohlen Schalen von Siliziumdioxid und aus Bruchstücken der Siliziumdioxidschalen bestand, und zwar mit feinen Kristalliten des antimongedopten Zinnoxids, das ein gleichmäßiges, zweidimensionales Netz auf der Oberfläche des Siliziumdioxids bildet. Mittels der Durchstrahlungselektronenmikroskopie ermittelte man eine durchschnittliche Kristallitgröße des antimongedopten Zinnoxids von 9 nm. Mittels der Röntgenbeugungslinienverbreiterung betrug die Kristallitgröße 8 nm. Das Pulver zeigte eine Oberfläche mittels der Stickstoffadsorption von $50 \text{ m}^2/\text{g}$ und eine mittlere Porengröße von 7,7 nm. Das Pulver zeigte eine relative Dichte von $3,83 \text{ g/cm}^3$ und eine scheinbare Dichte von $0,317 \text{ g/cm}^3$.

25,9 g eines Polyester/Melamin/Rizinusölharzes mit hohem Feststoffgehalt und 12,3 g des trockenen Pulvers dieses Beispiels wurden einem Glaskolben von 4 oz. zugegeben, um ein Mahlgut zu bilden. Der Glaskolben wurde abgedichtet und über 5 min in einem Farbschüttelapparat geschüttelt. 8,5 g des Butanol/Xylol/Diisobutylketonlösungsmittels und 160 g Zirkondioxidkugeln mit einer Maschenzahl von 20 bis 30 wurden dem Glaskolben zugegeben, und er wurde über weitere 10 min geschüttelt. Die Zirkondioxidkugeln wurden danach durch Sieben entfernt, und 22,8 g des Mahlgutes wurden zurückgewonnen. Eine 9,7 g Probe dieses Mahlgutes wurde danach mit 7,6 g des Harzes verdünnt, um eine Aufschlammung zu liefern, die ein Pigment (Trockenpulver)/Bindemittelverhältnis von 15/100 aufweist.

0,06 g des Katalysators (Cycat 600, ein Dodecylbenzolsulfonsäurekatalysator in einem Dimethyloxazolinlösungsmittel) wurden zugesetzt, und die Aufschlammung wurde umgerührt. Eine Aufschlammung, d. h., ein Farbfilm, wurde danach auf eine Glasplatte gegossen, wobei eine Ausziehrakel mit einer Lücke von 0,015 mil verwendet wurde. Der Film wurde durch Erwärmen auf 163°C über eine halbe Stunde ausgehärtet. Der resultierende ausgehärtete Film zeigte eine Ransburg-Ablesung von 158. Eine Wiederholung der Verfahrensweise bei Verwendung von 10,8 g des Mahlgutes, das mit 4,4 g des Bindemittels verdünnt wurde, um ein Pigment/Bindemittelverhältnis von 20 zu liefern, wurde ebenfalls durchgeführt. 0,05 g des Katalysators wurden zugegeben, und es wurde ein Film hergestellt, wie er vorangehend beschrieben wurde. Der resultierende ausgehärtete Film zeigte eine Leitfähigkeit, die die maximale Ransburg-Ablesung von 165 Einheiten überstieg.

Das Filtrat, das erhalten wurde, als das beschichtete Pulver aus der Reaktionsaufschlammung filtriert wurde, wurde auf Sn und Sb hin mittels induktiv gekoppelter Plasmaspektren analysiert, und es wurde ermittelt, daß es weniger als 1 T./Mio. (die Nachweisgrenze der Methode) an einem jeden Element enthielt.

18 g des leitfähigen Pulvers, wie es vorangehend hergestellt wurde, wurden mit 77,7 g einer kommerziellen Vinylakrylatexfarbe und 6 g Wasser gemischt. Die Bestandteile wurden zuerst manuell miteinander vermischt, und sie wurden danach in einem kommerziellen Farbschüttelapparat über 10 min gemischt, wobei 160 g der Zirkondioxidkugeln mit einer Maschenzahl von 20 bis 30 verwendet wurden. Die resultierende Farbe wurde auf kommerziellem Wellkarton mit einer Dicke von etwa 2 mil ausgezogen. Nach dem Trocknen zeigte die gestrichene Fläche eine Ransburg-Ablesung von über 120 Einheiten.

Beispiel 3

(A) In einem Polyäthylenrührbecherglas von 18 l wurden 3 l Wasser mit NaOH auf einen pH-Wert von 10,0 gebracht. 100 g Kaliumsilikat (26,5% SiO_2) wurden zugesetzt, um eine Lösung zu bilden. Danach wurden 1350 g CaCO_3 , das vorher in 1 l Wasser dispergiert worden war, zugesetzt. Die Aufschlammung wurde in einer halben Stunde durch Einführung von Dampf auf 90°C erwärmt, wonach der pH-Wert 9,9 betrug. Als nächstes wurden 1027 g der Kaliumsilikatlösung (26,5% SiO_2), vordispersiert in 1 l Wasser, und 262 ml der nominellen 37%igen HCl, auf 1 l mit Wasser verdünnt, gleichzeitig der Aufschlammung über eine Zeitdauer von 5 Stunden zugesetzt. Der pH-Wert wurde auf 9,0 während der Zugabe der zwei Lösungen gehalten. Die Aufschlammung wurde danach bei 90°C über eine halbe Stunde digeriert, der pH-Wert wurde mit Salzsäure auf 7,0 eingestellt, und nach der Sedimentation wurde die überstehende Substanz dekantiert, und die resultierende Mischung wurde erneut auf 90°C erwärmt.

(B) Als nächstes wurde die nominelle 37%ige HCl zugesetzt, bis der pH-Wert 2,0 erreichte. 1016 ml der wäßrigen SnCl_4 -Lösung, die das Äquivalent von 0,286 g SnO_2/ml enthält, und 129 ml der SbCl_3/HCl -Lösung, die das Äquivalent von 0,235 g Sb/ml enthält, wurden kombiniert und der Aufschlammung über eine Zeitdauer von 2 Stunden gleichzeitig mit ausreichender 30%iger NaOH zugegeben, um den pH-Wert der Aufschlammung auf 2,0 zu halten. Die Aufschlammung wurde bei einer Temperatur von 90°C über eine halbe Stunde digeriert, und die resultierenden Teilchen wurden filtriert, mit Wasser gewaschen, um die löslichen Salze zu entfernen, und danach bei einer Temperatur von 750°C über 2 Stunden kalziniert. Das fertige Pulverprodukt zeigte einen Widerstand des trockenen Pulvers von 3 Ohm. Man ermittelte mittels der Röntgenfluoreszenzanalyse, daß das Pulver 46% Sn (als SnO_2), 47% Si (als SiO_2), 6% Sb (als Sb_2O_3) und 0,2% Ca (als CaO) enthielt.

Beispiel 4

(A) In einem Polyäthylenbecherglas von 18 l wurden 3 l Wasser mit NaOH auf einen pH-Wert von 10,0 gebracht. 90 g Natriumsilikat wurden in der Form der Stammlösung des Beispiels 1 zugesetzt, um eine Lösung zu bilden, und danach wurden 1350 g des kalzinierten BaCO_3 mit einer Oberfläche von $2,3 \text{ m}^2/\text{g}$ zugesetzt. Die Aufschlammung wurde danach in einer halben Stunde auf 90°C erwärmt, wonach der pH-Wert 9,7 betrug. Als nächstes wurden 343 ml der Natriumsilikatstammlösung des Beispiels 1 auf 600 ml mit Wasser verdünnt und der Aufschlammung über eine Zeitdauer von einer halben Stunde zugesetzt. Danach wurden 143 ml der nominellen 37%igen HCl, mit Wasser auf 600 ml verdünnt, über eine Zeitdauer von 3 Stunden der Aufschlammung zugesetzt, bis der pH-Wert 7,0 erreichte. Die Aufschlammung wurde danach bei einer Temperatur von 90°C über eine halbe Stunde bei einem pH-Wert von 7,0 digeriert. Als nächstes wurde die überstehende Substanz nach der Sedimentation dekantiert, und die zurückbleibende Mischung wurde auf 90°C erneut erwärmt.

(B) Nominelle 37%ige HCl wurde danach zugesetzt, bis der pH-Wert der Reaktionsmasse 2,0 erreichte. Als nächstes wurden 909 ml einer SnCl_4 -Lösung hergestellt, die das Äquivalent von 0,286 g SnO_2/ml enthielt, und es wurden 111 ml einer SbCl_3 -Lösung

hergestellt, die das Äquivalent von 0,235 g Sb/ml enthielt, und diese Lösungen wurden gemischt und der Aufschlammung über eine Zeitdauer von 2 Stunden zugesetzt, während gleichzeitig 30%ige NaOH zugesetzt wurde, um den pH-Wert auf einem Wert von 2,0 zu halten. Die Aufschlammung wurde über eine halbe Stunde bei einer Temperatur von 90°C und einem pH-Wert von 2,0 digeriert. Die resultierenden Teilchen wurden danach filtriert, mit Wasser gewaschen, um die löslichen Salze zu entfernen, und bei einer Temperatur von 750°C über 2 Stunden kalziniert. Das fertige Pulver zeigte einen Trockenpulverwiderstand von 4 Ohm. 480 g des Pulvers wurden zurückgewonnen. Es wurde mittels der Röntgenfluoreszenzanalyse ermittelt, daß das Pulver 54,2% Sn (als SnO_2), 33,8% Si (als SiO_2), 6,4% Sb (als Sb_2O_3) und 4,0% Ba (als BaO) enthielt.

Beispiel 5

(A) In einem Polyäthylenbecherglas von 18 l wurden 3 l Wasser mit Natriumhydroxid auf einen pH-Wert von 10,0 gebracht. 100 g Kaliumsilikatstammmlösung des Beispiels 2 wurden zugesetzt, gefolgt von 1350 g Bariumkarbonatpulver mit einer Oberfläche von $2,3 \text{ m}^2/\text{g}$. Die Aufschlammung wurde in einer halben Stunde auf 90°C erwärmt, und zu diesem Zeitpunkt betrug der pH-Wert 9,0. 515 g der Kaliumsilikatstammmlösung wurden mit Wasser auf 600 ml verdünnt und der umgerührten Aufschlammung über eine Zeitdauer von einer halben Stunde zugesetzt. 139 ml der nominellen 37%igen HCl wurden mit Wasser auf 600 ml verdünnt und der umgerührten Aufschlammung über eine Zeitdauer von 3 Stunden zugesetzt, und zu diesem Zeitpunkt war der pH-Wert auf 7 abgesunken. Die Aufschlammung wurde über eine halbe Stunde auf 90°C und einem pH-Wert von 7 gehalten. Das Produkt wurde danach filtriert, von löslichen Salzen freigewaschen und bei 120°C getrocknet. 1498 g des Pulvers wurden zurückgewonnen.

(B) 250 g des Pulvers, das vorangehend unter (A) hergestellt wurde, wurden in 1 l Wasser durch Mischen in einem Hochleistungsmischer über 2 min dispergiert. Die Aufschlammung wurde auf 90°C erwärmt, und die nominelle 37%ige HCl wurde zugesetzt, bis der pH-Wert auf 2 abgesunken war. 185 ml der nominellen 37%igen HCl waren erforderlich. Eine $\text{SnCl}_4/\text{SbCl}_3/\text{HCl}$ -Stammmlösung wurde wie im Beispiel 1 hergestellt, enthielt aber das Äquivalent von 0,254 g SnO_2/ml und 0,064 g Sb/ml der Lösung. 178 ml dieser Lösung wurden der umgerührten Aufschlammung über eine Zeitdauer von 3 Stunden gemeinsam mit ausreichender 10%iger NaOH zugesetzt, um den pH-Wert auf 2 zu halten. Die Aufschlammung wurde danach bei 90°C und einem pH-Wert von 2 über eine weitere halbe Stunde gehalten. Das Produkt wurde filtriert, gewaschen, so daß es frei von löslichen Salzen war, und bei 120°C getrocknet sowie in Luft bei 750°C über 2 Stunden kalziniert. 79 g des Pulvers wurden zurückgewonnen. Dieses Pulver zeigte einen Trockenpulverwiderstand von 22 Ohm. Es zeigte mittels der Stickstoffadsorption eine Oberfläche von $49,8 \text{ m}^2/\text{g}$ und einen mittleren Porendurchmesser von 9,4 nm. Wenn es unter dem Elektronenmikroskop untersucht wurde, ermittelte man, daß das Produkt aus hohlen Schalen von Siliziumdioxid mit feinen Kristalliten des antimongedopten Zinnoxids, das ein gleichmäßiges, zweidimensionales Netz auf der Oberfläche des Siliziumdioxids bildet, bestand. Mittels der Durchstrahlungselektronenmikroskopie betrug die mittlere Kristallitgröße 10 nm. Mit Hilfe der Röntgenbeugungslinienverbreiterung betrug die mittlere Kristallitgröße 8 nm. Mittels der Röntgenfluoreszenzanalyse enthielt das Pulver 57% Sn (als SnO_2), 34% Si (als SiO_2), 7% Sb (als Sb_2O_3) und 1,3% Ba (als BaO). Das Pulver zeigte eine relative Dichte von $4,31 \text{ g/cm}^3$ und eine entnommene scheinbare Dichte von $0,333 \text{ g/cm}^3$. Das Pulver zeigte einen isoelektrischen Punkt von 2,3.

Beispiel 6

(A) In einem Polyäthylenrührbecherglas von 18 l wurde 13000 g des 97%igen reinen Rutil-Titandioxidpulvers mit einer Oberfläche von $6,8 \text{ m}^2/\text{g}$ in 6 l Wasser dispergiert. Der pH-Wert wurde mit NaOH auf 10,0 gebracht. 454 ml der Natriumsilikatstammmlösung des Beispiels 1 wurden der umgerührten Aufschlammung zugesetzt. Die Aufschlammung wurde in einer halben Stunde durch direkte Einführung von Dampf auf 90°C erwärmt. Danach wurden 10% Schwefelsäure allmählich über einen Zeitraum von 2 Stunden zugesetzt, bis ein pH-Wert von 7 erreicht war. Die Aufschlammung wurde danach über eine weitere halbe Stunde auf 90°C und einem pH-Wert von 7 gehalten, und die resultierenden siliziumdioxidbeschichteten Titandioxidteilchen wurden durch Filtration isoliert, gewaschen, um die löslichen Salze zu entfernen, und über Nacht bei einer Temperatur von 120°C getrocknet. 3108 g des Pulvers wurden zurückgewonnen.

(B) 100 g des Pulvers, das vorangehend unter (A) hergestellt wurde, wurden in 1 l dispergiert, wobei ein Hochleistungsmischer benutzt wurde. Die Aufschlammung wurde in einen Glasrührkolben von 3 l gebracht, und es wurden 200 g Bariumkarbonatpulver zugesetzt. Die Aufschlammung wurde danach auf 90°C erwärmt, und der pH-Wert wurde auf 2,0 durch Zugabe von Salzsäure eingestellt. Danach wurden 197 ml einer $\text{SnCl}_4/\text{SbCl}_3/\text{HCl}$ -Lösung der Aufschlammung über eine Zeitdauer von 2 Stunden zugesetzt, während der pH-Wert auf 2,0 durch gleichzeitige Zugabe einer 10%igen NaOH-Lösung gehalten wurde. Die $\text{SnCl}_4/\text{SbCl}_3/\text{HCl}$ -Lösung enthielt das Äquivalent von 0,254 g SnO_2/ml , 0,0262 g Sb/ml und wurde wie im Beispiel 1 hergestellt. Die Aufschlammung wurde über eine weitere halbe Stunde auf 90°C und bei einem pH-Wert von 2,0 nach Abschluß der gleichzeitigen Zugaben gehalten. Die resultierenden Teilchen wurden filtriert, gewaschen, um die löslichen Salze zu entfernen, und über Nacht bei einer Temperatur von 120°C getrocknet. Das Pulver wurde danach in Luft bei 600°C über 2 Stunden kalziniert. 155 g des Pulvers wurden zurückgewonnen. Der spezifische elektrische Widerstand des trockenen Pulvers betrug 3 Ohm. Mittels der Röntgenfluoreszenzanalyse enthielt das Pulver 32% Sn (als SnO_2), 4% Si (als SiO_2), 4% Sb (als Sb_2O_3) und 60% Ti (als TiO_2). Die Untersuchung des Pulvers unter dem Elektronenmikroskop offenbarte, daß die Titandioxidteilchen mit Siliziumdioxid beschichtet waren, und daß die Siliziumdioxidoberfläche mit feinen Kristalliten von Zinnoxid beschichtet war. Die Kristallite des antimongedopten Zinnoxids waren gleichmäßig als zweidimensionales Netz auf der Siliziumdioxidoberfläche dispergiert. Der isoelektrische Punkt dieses Pulvers wurde mit 3,1 ermittelt. Die Oberfläche mittels der Stickstoffadsorption betrug $15,4 \text{ m}^2/\text{g}$, und die mittlere Abmessung des Porendurchmessers betrug 9 nm. Mittels der Röntgenbeugungslinienverbreiterung wurde die Kristallitgröße des Zinnoxids mit 15 nm ermittelt. Mit Hilfe des Durchstrahlungselektronenmikroskops wurde die Kristallitgröße des antimongedopten Zinnoxids im Durchschnitt mit 9 nm ermittelt. Das fertige Produkt zeigte einen Trockenpulverwiderstand von 3,2 Ohm.

30 g des kalzinierten Pulvers wurden danach in 70 g Polyäthylen von niedriger Dichte durch Mischen und Extrudieren mittels eines Banbury-Mischers einverleibt. Das Polyäthylenharz zeigte einen Schmelzpunkt von 105 bis 107°C, und die Mischung wurde in der Anlage über 2 min bei 110 bis 120°C bei 230 U/min gemischt. Die Mischung wurde mit einem Kolbendruck von 50 bis 60 psi extrudiert, und die extrudierte Mischung wurde zu Platten von 10 mil Dicke gepreßt. Die Platten zeigten eine spezifische Leitfähigkeit von $0,68 \text{ Ohm-cm}$.

Beispiel 6 wurde ohne Zugabe von BaCO_3 im Abschnitt B wiederholt, und der Trockenpulverwiderstand stieg auf 166 Ohm. Die Untersuchung des Pulvers unter dem Elektronenmikroskop zeigte eine weniger komplette Herausbildung des zweidimensionalen Netzes der Zinnoxidkristallite auf der Siliziumdioxidoberfläche. Der isoelektrische Punkt dieses Pulvers betrug 5,0, und die Oberfläche lag bei $20,4 \text{ m}^2/\text{g}$. Die SnO_2 -Kristallitgröße mittels der Röntgenlinienverbreiterung betrug 11 nm. Das Beispiel 6 wurde wiederholt, aber es wurde sowohl die Siliziumdioxidbeschichtung als auch das BaCO_3 vom Verfahren ausgeschlossen. Der Trockenpulverwiderstand des resultierenden Pulvers betrug 3000 Ohm, und die Untersuchung des Pulvers unter dem Elektronenmikroskop zeigte eine unvollständige Ausbildung des Oberflächennetzes der Zinnoxidkristallite. Ein großer Teil des Zinnoxids schien in eine feste Lösung mit dem Titandioxid eingetreten zu sein.

Beispiel 7

(A) In einem Polyäthylentrührbecherglas von 18l wurden 3000g Bariumsulfat (Blanc Fixe) mit einer Oberfläche von $3,3 \text{ m}^2/\text{g}$ in 6l Wasser dispergiert. Der pH-Wert wurde mit Natriumhydroxid auf 10,0 eingestellt, und 454 ml der Natriumsilikatstammlösung aus dem Beispiel 1 wurden zugesetzt. Die Aufschlämmung wurde in einer halben Stunde durch die Einführung von Dampf auf 90°C erwärmt. Danach wurden 1% Schwefelsäure mit einer Geschwindigkeit von 1000 ml/Stunde zugesetzt, bis der pH-Wert 7,0 erreichte. Die Teilchen wurden filtriert, gewaschen, um die löslichen Salze zu entfernen, und über Nacht bei 120°C getrocknet. 3130g des trockenen Pulvers wurden zurückgewonnen.

(B) In einem Polyäthylentrührbecherglas von 18l wurden 500g des Pulvers, das vorangehend unter (A) hergestellt wurde, und 500g CaCO_3 in 5000ml Wasser dispergiert. Die Aufschlämmung wurde auf 90°C erwärmt, und der pH-Wert wurde mit Salzsäure auf 2,0 eingestellt. 325 ml einer $\text{SnCl}_4/\text{SbCl}_3/\text{HCl}$ -Lösung wurden danach der Aufschlämmung über eine Zeitdauer von 2 Stunden zugesetzt, während der pH-Wert bei 2,0 durch gleichzeitige Zugabe einer 10%igen Lösung von NaOH gehalten wurde. Die Temperatur wurde über diese Zugabe hinweg bei 90°C gehalten. Die $\text{SnCl}_4/\text{SbCl}_3/\text{HCl}$ -Lösung wurde wie im Beispiel 1 hergestellt und enthielt das Äquivalent von 83g SnO_2 und 8,3g Sb. Die Aufschlämmung wurde bei 90°C und einem pH-Wert von 2,0 über eine weitere halbe Stunde gehalten. Das Produkt wurde danach filtriert, gewaschen, um die löslichen Salze zu entfernen, über Nacht bei 120°C getrocknet und in Luft bei 750°C über 2 Stunden kalziniert. 557g des Produktes wurden zurückgewonnen, und es zeigte einen Trockenpulverwiderstand von 12 Ohm. Mittels der Röntgenfluoreszenzanalyse enthielt das Pulver 14% Sn (als SnO_2), 2% Sb (als Sb_2O_3), 5% Si (als SiO_2) und 79% Ba (als BaSO_4).

Das Beispiel wurde ohne Zugabe von Kalziumkarbonat wiederholt, und der spezifische elektrische Widerstand des trockenen Pulvers betrug 1200 Ohm. Das Beispiel wurde wiederum ohne entweder die Siliziumdioxidbeschichtung oder die Kalziumkarbonatzugabe wiederholt, und der Trockenpulverwiderstand stieg auf 1400 Ohm.

Beispiel 8

2l entionisiertes Wasser wurden in ein Becherglas von 3l gebracht und auf 90°C erwärmt. 25g CaCl_2 wurden dem Bad zugesetzt. Über eine Zeitdauer von 2 Stunden wurden 400g der Kaliumsilikatlösung mit einem $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ -Mol-Verhältnis von 3,29/1, die 24 Gew.-% SiO_2 enthielt, der Lösung zugesetzt, während der pH-Wert auf 9,5 mit nomineller 37%iger HCl gehalten wurde. Während der Siliziumdioxidausfällung wurde ein gutes Rühren beibehalten. Im Anschluß an die Zugabe der Kaliumsilikatlösung wurde der pH-Wert mit HCl auf 7,0 eingestellt und über eine halbe Stunde gehalten. Der pH-Wert wurde danach mit konzentrierter HCl auf 2,0 abgesenkt. Eine Lösung von $\text{SnCl}_4/\text{SbCl}_3$ wurde wie folgt hergestellt: 2000g $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ wurden in Wasser aufgelöst und auf ein Gesamtvolumen von 3000 ml eingestellt. 250g SbCl_3 wurden in 500 ml der nominellen 37%igen HCl aufgelöst. Für die Stammlösung wurden 600 ml der SnCl_4 -Lösung gemeinsam mit 73 ml der SbCl_3 -Lösung gemischt. Die Stammlösung wurde der kalziummodifizierten Siliziumdioxidaufschlämmung über eine Zeitdauer von 2 Stunden zugesetzt, während die Aufschlämmung auf einem pH-Wert von 2,0 durch Zugabe von 20%iger NaOH gehalten wurde. Die Temperatur wurde bei 90°C gehalten. Nach einem Aushärten über eine halbe Stunde wurde das Produkt durch Filtrieren isoliert, und es wurde gewaschen, um frei von löslichen Salzen zu sein. Das Produkt wurde danach über 12 Stunden bei 120°C getrocknet. Das getrocknete Produkt wurde danach in einer Siliziumdioxidschale bei 750°C über 2 Stunden kalziniert. 296g des trockenen Pulvers wurden zurückgewonnen. Die Oberfläche des getrockneten Produktes betrug $80 \text{ m}^2/\text{g}$, und die Oberfläche des kalzinierten Produktes betrug $48 \text{ m}^2/\text{g}$. Das kalzinierte Pulver zeigte einen Trockenwiderstand von 6 Ohm. Die Pulverzusammensetzungen, als Oxide vorgelegt, betrug 55% SnO_2 , 7% Sb_2O_3 , 37% SiO_2 und 0,3% CaO. Wenn es unter dem Elektronenmikroskop untersucht wurde, zeigte sich, daß das Pulver aus Teilchen von Siliziumdioxid mit feinen Zinnoxidkristalliten, die in einem kontinuierlichen zweidimensionalen Netz auf der Oberfläche des Siliziumdioxids dispergiert waren, bestand. Das Pulver zeigte einen isoelektrischen Punkt von 2,3. Wenn das vorangegangene Beispiel ohne Kalziumchlorid wiederholt wurde, betrug der Trockenpulverwiderstand 8 Ohm. Das kalzinierte Pulver zeigte eine Oberfläche von $60 \text{ m}^2/\text{g}$.

Beispiel 9

2l entionisiertes Wasser wurden in ein Becherglas von 3l gebracht und auf 90°C erwärmt. 15g $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurden dem erwärmten Wasser zugesetzt. Über eine Zeitdauer von 2 Stunden wurden 400g der Kaliumsilikatlösung des Beispiels 8 der Lösung zugesetzt, während der pH-Wert auf 9,5 mit nomineller 37%iger HCl gehalten wurde. Während der Siliziumdioxidausfällung wurde ein gutes Rühren beibehalten. Im Anschluß an die Zugabe der Kaliumsilikatlösung wurde der pH-Wert auf 7,0 eingestellt und über eine halbe Stunde gehalten. Der pH-Wert wurde danach mit nomineller 37%iger HCl auf 2,0 abgesenkt. Eine Stammlösung von $\text{SnCl}_4/\text{SbCl}_3$ wurde wie folgt hergestellt: 2000g $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ wurden in Wasser aufgelöst und mit entionisiertem Wasser auf ein Gesamtvolumen von 3000 ml eingestellt. 250g SbCl_3 wurden in 500 ml der nominellen 37%igen HCl aufgelöst. 600 ml der SnCl_4 -Lösung und 73 ml der SbCl_3 -Lösung wurden für eine Stammlösung für die Zugabe zum ausgefällten Siliziumdioxid gemischt. Die Stammlösung wurde über eine Zeitdauer von 2 Stunden bei einem pH-Wert von 2 und 90°C zugesetzt, wobei eine 20%ige NaOH-Lösung verwendet wurde, um den pH-Wert zu steuern. Nach dem Aushärten über eine halbe Stunde wurde das Produkt durch Filtrieren isoliert, und es wurde gewaschen, um frei von löslichen Salzen zu sein. Das Produkt wurde über 12 Stunden bei 120°C getrocknet. Das getrocknete Produkt wurde in Luft in einer Siliziumdioxidschale bei 750°C über 2 Stunden kalziniert. 295g des trockenen Pulvers wurden zurückgewonnen. Die Oberfläche des getrockneten Produktes betrug $83 \text{ m}^2/\text{g}$, und die Oberfläche des kalzinierten Produktes betrug $39 \text{ m}^2/\text{g}$. Die Pulverzusammensetzung, als Oxide vorgelegt, betrug 58% SnO_2 , 7% Sb_2O_3 , 35% SiO_2 und 0,4% BaO. Das Pulver zeigte einen isoelektrischen Punkt von 2,0.

Dieses Beispiel wurde ohne das Vorhandensein von Siliziumdioxid oder Barium wiederholt, indem einfach die $\text{SnCl}_4/\text{SbCl}_3/\text{HCl}$ -Stammlösung dem Wasser bei 90°C zugegeben wird, während der pH-Wert auf 2,0 durch Zugabe von NaOH gehalten wird. Das resultierende trockene Pulver zeigte einen isoelektrischen Punkt von 0,5.

Beispiel 10

(A) 3000 ml entionisiertes Wasser wurden in einem Becherglas von 5 l, das mit einem Balkenrührer ausgestattet war, angeordnet. Der pH-Wert wurde mit einer 20%igen NaOH-Lösung auf 10,5 eingestellt, und die Temperatur der Mischung wurde bei Benutzung einer Heizplatte auf 75°C angehoben. Separat wurde eine Stammbeschichtungslösung hergestellt, indem 615 g der Kaliumsilikatlösung (24 % SiO_2) mit 200 g $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ gemischt wurden. 150 g der Stammbeschichtungslösung wurden der umgerührten Lösung in einem Becherglas von 5 l über eine Zeitdauer von 2 min zugegeben. Unmittelbar im Anschluß an die Zugabe der Stammbeschichtungslösung wurden 1350 g BaCO_3 -Pulver über eine Zeitdauer von etwa 2 min zugegeben. Der Rest der Stammbeschichtungslösung (665 g) wurde danach der Aufschlämmung zugesetzt. Über eine Zeitdauer von 3 Stunden wurden, während eine Temperatur von 75°C beibehalten wurde, insgesamt 1660 ml der 6N HCl der umgerührten Aufschlämmung zugesetzt. Als die HCl-Zugabe abgeschlossen war, wurde die Aufschlämmung über eine halbe Stunde auf einem pH-Wert von 7 und bei 75°C gehalten. Das $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ -beschichtete BaCO_3 wurde durch Filtrieren mit einem groben gesinterten Glasfilter isoliert. Das Produkt wurde mit entionisiertem Wasser auf 7000 Mikrohm gewaschen und danach 12 Stunden bei 120°C getrocknet. Das Produkt enthält 12 % $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$.

(B) 250 g des BaCO_3 -Pulvers, das mit 12 % $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ beschichtet wurde, wie es vorangehend bei (A) hergestellt wurde, wurden in einem Waring-Mischer mit 500 ml entionisiertem Wasser angeordnet und über 2 min gemischt. Das Material wurde den 1300 ml Wasser in einem 4-l-Becherglas, das mit einem Balkenrührer ausgestattet ist, zugegeben. Die Aufschlämmung wurde auf 60°C erwärmt, und es wurde eine nominelle 37%ige HCl tropfenweise der umgerührten Aufschlämmung zugegeben, um den BaCO_3 -Kern zu entfernen. 187 ml der nominellen 37%igen HCl waren erforderlich. Der pH-Wert stabilisierte sich auf 2,0, als das gesamte vorhandene BaCO_3 entfernt worden war. Eine Stammlösung von $\text{SnCl}_4/\text{SbCl}_3$ wurde der Aufschlämmung bei einem pH-Wert von 2,0 über eine Zeitdauer von 2 Stunden zugesetzt. Der pH-Wert wurde durch gleichzeitiges Zusetzen einer 20%igen Lösung von NaOH auf 2,0 gehalten. Das Produkt wurde danach filtriert und auf 7000 Mikrohm gewaschen. Das gewaschene Produkt wurde 12 Stunden bei 120°C getrocknet, und es wurde in Luft bei 750°C über 2 Stunden kalziniert. 84 g des trockenen Pulvers wurden zurückgewonnen. In der Trockenpulverzelle zeigte das Produkt einen Widerstand von 8 Ohm. Das Produkt zeigte eine Oberfläche von 128,9 m²/g.

Beispiel 11

(A) 300 g Bariumsulfat (Blanc Fix) wurden in 1 l Wasser in einem Glasrührkolben von 3 l dispergiert und auf 90°C erwärmt. Über eine Zeitdauer von 2 Stunden wurden 197 ml einer $\text{SnCl}_4/\text{SbCl}_3/\text{HCl}$ -Lösung, die das Äquivalent von 50 g SnO_2 und 5,0 g Sb enthält, und die entsprechend der Verfahrensweise aus dem Beispiel 1 hergestellt wurde, der Aufschlämmung zugesetzt. Wenn der pH-Wert 2 erreichte, wurde 10%iges Natriumhydroxid gemeinsam mit der $\text{SnCl}_4/\text{SbCl}_3/\text{HCl}$ -Lösung zugesetzt, um den pH-Wert auf 2 für der Rest der Zugabe zu halten. Die Aufschlämmung wurde danach eine weitere halbe Stunde auf einem pH-Wert von 2 und bei einer Temperatur von 90°C gehalten. Das Produkt wurde filtriert, gewaschen, so daß es frei von löslichen Salzen wurde, und in Luft bei 750°C über 2 Stunden kalziniert. 354 g des trockenen Produktes wurden zurückgewonnen.

(B) Der Teil (A) wurde wiederholt, außer daß 333 g CaCl_2 in 1 l aufgelöst wurden, was benutzt wurde, um die BaSO_4 -Aufschlämmung zu bilden. 354 g des trockenen Produktes wurden zurückgewonnen.

(C) 3000 g BaSO_4 wurden in 6 l Wasser in einem Polyäthylenrührbecherglas von 18 l dispergiert. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 10%iger NaOH auf 10,0 eingestellt. 628 g der Natriumsilikatlösung, die 28,7 % SiO_2 und 8,9 % Na_2O enthält, wurden zugesetzt, und die Aufschlämmung wurde danach in einer halben Stunde auf 90°C erwärmt. Der pH-Wert betrug dann 10,15. Eine 25%ige H_2SO_4 -Lösung wurde danach mit einer Geschwindigkeit von 100 ml/Stunde zugegeben, bis der pH-Wert 7,0 erreichte. Die Aufschlämmung wurde über eine halbe Stunde bei einem pH-Wert von 7 und 90°C gehalten. Das resultierende Produkt wurde filtriert, gewaschen, so daß es frei von löslichen Salzen wurde, und über Nacht bei 120°C getrocknet. 3098 g des trockenen Pulvers wurden zurückgewonnen.

(D) In einem Glasrührkolben von 3 l wurden 300 g des Pulvers von der vorangegangenen Stufe (C) in 1 l Wasser dispergiert und danach auf 90°C erwärmt. Über eine Zeitdauer von 2 Stunden wurden 197 ml der $\text{SnCl}_4/\text{SbCl}_3/\text{HCl}$ -Lösung vom Teil (A) der Aufschlämmung zugesetzt. Wenn der pH-Wert auf 2,0 absank, wurde ausreichendes 10%iges Ätznatron gemeinsam mit der $\text{SnCl}_4/\text{SbCl}_3/\text{HCl}$ -Lösung zugegeben, um den pH-Wert auf 2 zu halten, und die Temperatur wurde auf 90°C gehalten. Das resultierende Produkt wurde gefiltert, gewaschen, so daß es frei von löslichen Salzen wurde, und danach in Luft über 2 Stunden bei einer Temperatur von 750°C kalziniert. 356 g des trockenen Pulvers wurden zurückgewonnen.

(E) Der Teil (D) wurde wiederholt, außer daß 333 g CaCl_2 in 1 l Wasser aufgelöst wurden, was benutzt wurde, um die Aufschlämmung zu bilden. 154 g des trockenen Pulvers wurden gewonnen.

Die Trockenpulverwiderstände, Porendurchmesser und Oberflächen für die Pulver, die in den Stufen (A), (B), (C) und (D) hergestellt wurden, wurden gemessen, und die Ergebnisse werden in der Tabelle 2 gezeigt.

Tabelle 2

1 – Teil	4 – Oberfläche
2 – Widerstand	5 – nein
3 – Porendurchmesser	6 – ja

Tabelle 3

1 – Teil	2 – als
----------	---------

Beispiel 12

(A) 188 g des naß gemahlenden Muskowitglimmers mit einer Oberfläche von $8,7 \text{ m}^2/\text{g}$ wurden mit 0,8 % Triäthanolamin in 2000 ml destilliertem Wasser dispergiert. Die Prozeßtemperatur wurde auf 90°C angehoben und dort für den Rest der wäßrigen Verarbeitung gehalten. Der pH-Wert wurde mit 20%iger NaOH auf 10,0 eingestellt, und 50 g des Kaliumsilikates (25 % SiO_2) mit einem Verhältnis von 3,29 wurden der umgerührten Aufschlämmung über 2 min zugesetzt. 20%ige HCl wurde danach der Aufschlämmung über eine Zeitdauer von 2 Stunden zugegeben, wodurch der pH-Wert auf 9,0 gebracht wurde. Der pH-Wert wurde danach weiter mit 20%iger HCl auf 7,0 eingestellt, und die Aufschlämmung wurde 30 min lang gerührt. Der pH-Wert wurde danach mit 20%iger HCl auf 2,0 eingestellt, und 220 g CaCl_2 wurden dem Bad über eine Zeitdauer von 5 min zugesetzt. 220 ml einer SnCl_4 -Lösung (0,445 g SnO_2/ml) und 42 ml einer SbCl_3 -Lösung (0,235 g Sb/ml) wurden gemischt und der Aufschlämmung über 2 Stunden zugesetzt, wobei der pH-Wert durch Zugabe von 20%iger NaOH auf 2,0 gehalten wurde. Die Aufschlämmung wurde bei 90°C und einem pH-Wert von 2 über 30 min gehalten. Sie wurde danach filtriert, gewaschen, so daß sie frei von löslichen Salzen wurde, und bei 120°C über 12 Stunden getrocknet. Das getrocknete Produkt wurde bei 750°C über 2 Stunden kalziniert. Mittels der Röntgenfluoreszenzanalyse ermittelte man, daß das Pulver 33,1 % Sn (als SnO_2), 4,0 % Sb (als Sb_2O_3), 31,2 % Si (als SiO_2), 22,0 % Al (als Al_2O_3) und 6,3 % K (als K_2O) enthielt. Mittels der Röntgenbeugungslinienverbreiterung betrug die mittlere SnO_2 -Kristallitgröße 7 nm. Eine Polyester/Melamin/Rizinusöl-Grundanstrichfarbe wurde wie im Beispiel 2 hergestellt. (B) Die Verfahrensweise vom Abschnitt (A) wurde wiederholt, außer daß die Siliziumdioxidbeschichtung eliminiert wurde. Nach dem Dispergieren des Glimmers in Wasser und Triäthanolamin wurde der pH-Wert durch Zugabe von 20%iger HCl auf 2,0 abgesenkt. Das Kalziumchlorid wurde zugesetzt, und die Verfahrensweise des Abschnittes (A) wurde von jenem Punkt an befolgt. (C) Die Verfahrensweise des Abschnittes (A) wurde wiederholt, außer daß die Kalziumchloridlösung nicht verwendet wurde. Die Zusammensetzung und die elektrische Leitfähigkeit der resultierenden Pulver wurden wie folgt ermittelt. Die Zusammensetzungen wurden mittels der Röntgenfluoreszenzanalyse ermittelt, und die Kristallitgröße wurde mit Hilfe der Röntgenbeugungslinienverbreiterung bestimmt.

Tabelle 4

1 – T./Mio.	4 – Leistung hinsichtlich der Farbleitfähigkeit, Ransburg-Einheiten
2 – Pulver	5 – über
3 – Kristallitgröße des SnO_2 -Sb	

Beispiel 13

Das Beispiel 12, Abschnitt (A), wurde wiederholt, außer daß 188 g des gespaltenen Kaolinit-Tons für die 188 g Glimmer eingesetzt wurden, die Menge der SnCl_4 -Lösung auf 252 ml erhöht wurde, und die Menge der SbCl_3 -Lösung auf 48 ml erhöht wurde. Das Kaolinit zeigte eine Oberfläche von $12,7 \text{ m}^2/\text{g}$. Eine Probe des Pulvers wurde in eine Polyester/Melamin/Rizinusölfarbe wie im Beispiel 2 einverleibt. Der resultierende Farbfilm zeigte eine Leitfähigkeit von 135 Ransburg-Einheiten bei einem P/B von 50.

FIG. 1



10 μm

11 46 90

-16- 301 905

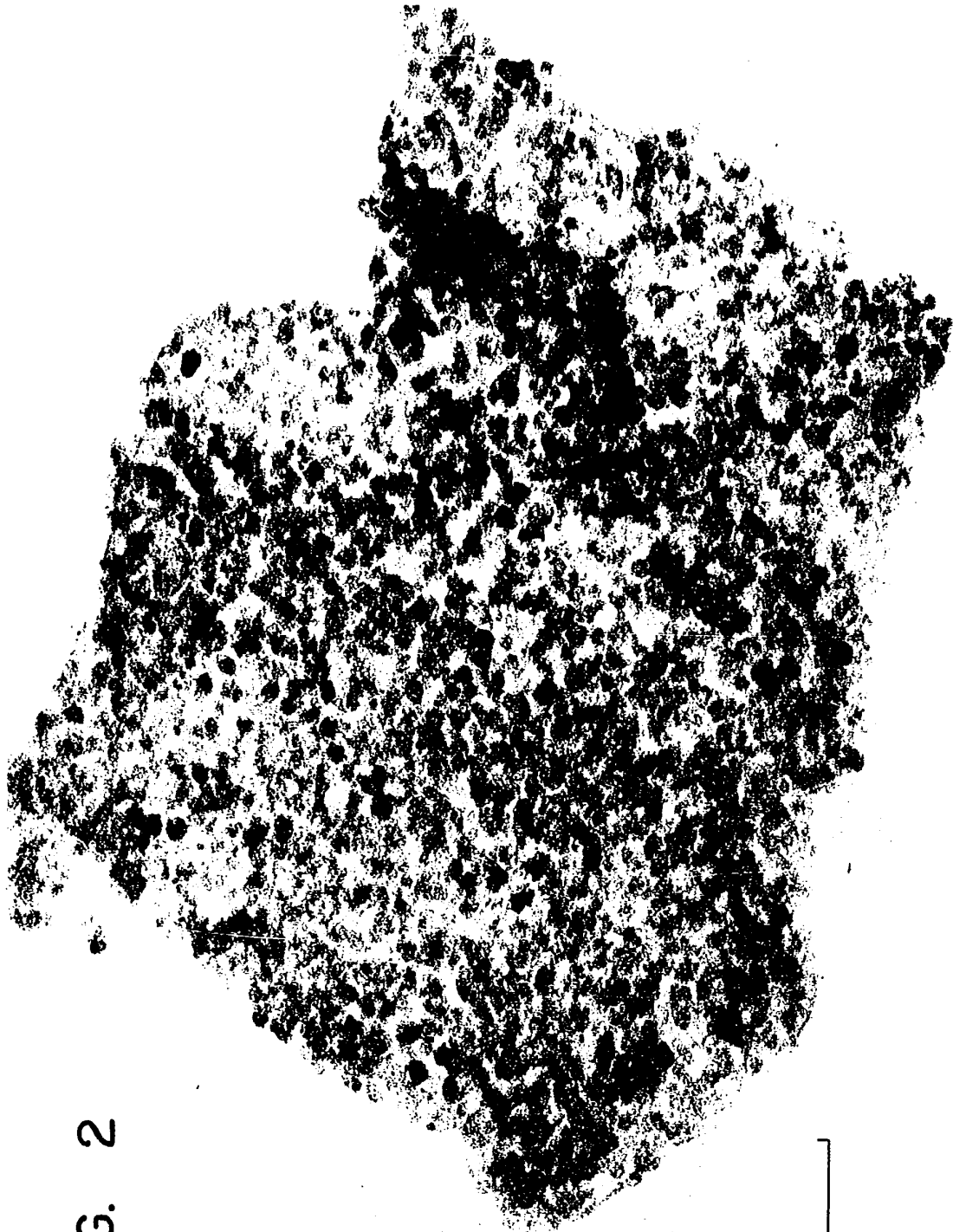


FIG. 2

11 48 90

-17- 301 905

F I G. 3

