



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 285 192**

(51) Int. Cl.:

**H01B 1/00** (2006.01)

**H01B 5/00** (2006.01)

**C23C 28/04** (2006.01)

**C08L 101/00** (2006.01)

**C08K 9/02** (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **03765300 .3**

(86) Fecha de presentación : **16.07.2003**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1553603**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **13.07.2005**

(54)

Título: **Compuesto electroconductor en forma de copos y composición electroconductora.**

(30)

Prioridad: **23.07.2002 JP 2002-214488**

(73)

Titular/es:  
**OTSUKA CHEMICAL COMPANY, LIMITED**  
**2-27, Otedori 3-chome**  
**Chuo-ku, Osaka-shi, Osaka 540-0021, JP**

(45)

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.11.2007**

(72)

Inventor/es: **Hareyama, Yukiya y**  
**Ogawa, Hidetoshi**

(45)

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.11.2007**

(74)

Agente: **García-Cabrerizo y del Santo, Pedro**

ES 2 285 192 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Compuesto electroconductor en forma de copos y composición electroconductora.

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un compuesto conductor en forma de copos y a una composición conductora.

**Antecedentes de la técnica**

10

De manera convencional se han usado diversas resinas sintéticas tales como resinas poliolefinicas, de poliamida y estirénicas para fabricar parachoques, correas laterales de las puertas, espejos de las puertas y otras partes del acabado exterior del automóvil con el fin de conseguir la reducción del peso de un automóvil y por consiguiente ahorrar en su consumo de combustible. Esto se ha convertido incluso en recientes ventas de turismos equipados con puertas hechas de resinas sintéticas.

15

Las partes del acabado exterior del automóvil hechas de resinas sintéticas (denominadas más adelante en el presente documento "partes del acabado exterior hechas de resina") están generalmente pintadas de un color que concuerda con el de la carrocería principal de un automóvil. En la aplicación de recubrimientos de pintura a tal parte de acabado exterior hecha de resina que generalmente tiene propiedades aislantes atribuidas a las resinas sintéticas, se utiliza generalmente un método que implica proporcionar sobre su superficie una capa de imprimación conductora que comprende una resina de matriz y un material conductor y después proporcionar de manera electrostática una capa pelicular de pintura sobre la capa de imprimación. En circunstancias en que se requiere la reducción de emisiones de gases de escape para evitar el calentamiento global, la reducción del espesor de la capa de imprimación conductora y la capa pelicular de pintura se está convirtiendo en uno de los objetivos técnicos importantes en un proceso de recubrimiento electrostático de este tipo para el ahorro adicional del consumo de combustible. Se espera que la capa de imprimación conductora, en particular, reduzca su espesor pelicular hasta el nivel de  $1 - 10 \mu\text{m}$  mientras que mantiene su resistividad superficial al nivel de  $10^4 - 10^8 \Omega$  que se necesita para la formación posterior de una capa pelicular de pintura fina y uniforme.

30

Ejemplos de materiales conductores contenidos en la capa de imprimación conductora incluyen materiales conductores en polvo tales como negro de humo, polvos de metal y grafito; materiales conductores fibrosos tales como fibra de carbono, fibra de titanato de potasio recubierta en su cara con negro de humo u otros materiales de carbono, y fibra de óxido de titanio; materiales conductores en copos tales como copos de metal y mica recubiertos de níquel; y otros (véanse, por ejemplo, las patentes japonesas abiertas a consulta por el público números Sho 57-180638, Sho 58-76266, Sho 61-218639, Hei 2-120373, Hei 2-194071, Hei 10-309513 y 2001-98092). Sin embargo, cuando se usan estos materiales conductores convencionales en la formación de una capa de imprimación conductora que tiene un nivel de resistividad superficial de  $10^4 - 10^8 \Omega$  que es adecuado para el recubrimiento electrostático posterior, las cargas necesarias de la misma hacen difícil reducir el espesor pelicular de la capa de imprimación conductora. En un intento de reducir su espesor pelicular, pueden disminuirse las cargas de los materiales conductores convencionales. Con tales cargas inferiores, puede que la resistividad superficial no alcance el nivel deseado y puede variar mucho en las posiciones. Esto produce posiblemente la aparición de recubrimiento irregular. Es decir, es difícil que la capa de imprimación conductora que contiene tales materiales conductores convencionales concilie el nivel de resistividad superficial de  $10^4 - 10^8 \Omega$  y el nivel de espesor pelicular de  $1 - 10 \mu\text{m}$ .

45

Se conoce un material conductor en copos hecho formando de manera secuencial una primera capa conductora que comprende óxido de estaño y óxido de antimonio y una segunda capa conductora que comprende óxido de estaño sobre una cara de un sustrato (patente japonesa abierta a consulta por el público número Hei 10 - 147891). También se conoce que el material del sustrato puede seleccionarse de copos tales como mica, talco, copos de vidrio, copos de alúmina y copos de titania (copos de óxido de titanio). Sin embargo, estos materiales conductores en copos tienen algo de color. En consecuencia, en el caso de que la capa pelicular de pintura presente un color beige, azul claro u otro color claro, la aplicación de tales materiales conductores en copos a la capa de imprimación estropea de manera desfavorable el color de la capa pelicular de pintura. Ninguno de estos materiales conductores en copos conocidos convencionalmente da como resultado una película fina que satisfaga tanto el nivel de resistividad superficial de  $10^4 - 10^8 \Omega$  como el nivel de espesor pelicular de  $1 - 10 \mu\text{m}$ .

55

**Descripción de la invención**

Un objeto de la presente invención es proporcionar un compuesto conductor en forma de copos que, incluso si se formula en una capa gruesa de  $1 - 10 \mu\text{m}$ , puede conferir buenas propiedades conductoras, así como proporcionar una composición conductora que comprende este compuesto incorporado en un aglutinante.

60

El compuesto conductor en forma de copos de la presente invención se caracteriza porque comprende óxido de titanio que tiene un diámetro mayor promedio de  $1 - 100 \mu\text{m}$  y un espesor promedio de  $0,01 - 1,5 \mu\text{m}$  y que contiene el  $0,3 - 5\%$  en peso de potasio en lo que se refiere al óxido de potasio ( $\text{K}_2\text{O}$ ), una primera capa conductora que comprende óxido de estaño que contiene antimonio y proporcionada sobre una superficie del óxido de titanio, y una segunda capa conductora que comprende óxido de estaño y proporcionada sobre la primera capa conductora.

65

En la presente invención, el diámetro mayor promedio y el espesor promedio pueden determinarse mediante observación bajo un microscopio electrónico de barrido (SEM, (scanning electron microscope)) o un microscopio electrónico de transmisión (TEM, (transmission electron microscope)). El diámetro mayor promedio puede medirse de manera aproximada mediante un dispositivo de medición de la distribución del tamaño de partícula por difracción láser. Los compuestos inorgánicos en forma de lámina, copos o placas, tales como el compuesto conductor en forma de copos de la presente invención, tienen generalmente formas de poligonales o cuadrilaterales. Debido a tales formas irregulares, miden diámetros de partícula diversos en diferentes posiciones de medida. El diámetro mayor, tal como se usa en el presente documento, se refiere al más largo entre tales diámetros de partícula.

En la presente invención, la primera capa conductora contiene preferiblemente el 0,1 - 50% en peso de un componente de antimonio en lo que se refiere al óxido de antimonio ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ), basándose en 100 partes en peso de un componente de estaño en lo que se refiere al óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ).

El compuesto conductor en forma de copos de la presente invención puede obtenerse permitiendo que un compuesto básico que tiene un efecto de hinchado entre capas actúe sobre el ácido titánico estratificado para delaminar así el ácido titánico estratificado en copos de ácido titánico, aplicando un compuesto estannico para formar una primera capa conductora sobre el ácido titánico en forma de copos, aplicando un compuesto estannoso para formar una segunda capa conductora sobre la primera capa conductora y sometiendo la combinación a tratamiento térmico.

La composición conductora de la presente invención se caracteriza porque comprende un aglutinante y el compuesto conductor en forma de copos de la presente invención incorporado al aglutinante.

Preferiblemente, el compuesto conductor en forma de copos se carga en la cantidad de 5 - 50 partes en peso, basándose en 100 partes en peso del aglutinante.

El aglutinante puede ser uno o más tipos seleccionados de resinas termoplásticas, resinas termoendurecibles, agregados inorgánicos y compuestos orgánicos que contienen metales.

### Descripción detallada de la invención

De manera característica, el compuesto conductor en forma de copos de la presente invención utiliza, como sustrato, ácido titánico en forma de copos (denominado más adelante en el presente documento simplemente "ácido titánico en forma de copos", a menos que se indique que lo contrario de manera explícita) que tiene un diámetro mayor promedio de 1 - 100  $\mu\text{m}$ , preferiblemente 1 - 10  $\mu\text{m}$ , tiene un espesor promedio de 0,01 - 1,5  $\mu\text{m}$ , preferiblemente 0,01 - 1,0  $\mu\text{m}$ , y contiene el 0,3 - 5% en peso de potasio en lo que se refiere al óxido de potasio ( $\text{K}_2\text{O}$ ).

Este ácido titánico en forma de copos puede obtenerse, por ejemplo, sometiendo el titanato estratificado (1) representado por la fórmula general  $\text{K}_x\text{M}_y\text{Ti}_{2-(y+z)}\text{O}_4$  (1) (en la que M representa un metal que tiene una valencia de 1 - 3,  $\square$  representa un sitio por defecto de Ti, x es un número real positivo y satisface  $0 < x < 1,0$ , e y y z son independientemente 0 o un número real positivo y satisfacen  $0 < y + z < 1,0$ .) a tratamiento con ácido de modo que se sustituya el 75 - 99% de los iones K y/o M por iones hidrógeno o iones hidronio para obtener el ácido titánico estratificado; y permitiendo que un compuesto básico que tiene un efecto de hinchado entre capas actúe sobre el ácido titánico estratificado para así delaminar el ácido titánico estratificado.

En la fórmula general (1), M es un metal distinto de K, tiene una valencia de 1 - 3 y es preferiblemente al menos uno seleccionado de Li, Mg, Zn, Cu, Fe, Al, Ga, Mn y Ni.

El titanato estratificado (1) puede producirse, por ejemplo, mediante métodos descritos en la bibliografía de la técnica anterior tal como la patente japonesa número 3062497. De manera específica, se prepara un material de partida a partir de los respectivos óxidos de los metales K, M y Ti o compuestos respectivos que cuando se calientan producen tales óxidos. Este material de partida y uno o más fundentes seleccionados de haluros o sulfatos de metales alcalinos o metales alcalinotérreos se mezclan de modo que la razón en peso de fundente / material de partida se lleve hasta 0,1 - 2,0. Posteriormente se calcina la mezcla a 700 - 1.200°C para proporcionar el titanato estratificado.

El tratamiento térmico del titanato estratificado (1) se lleva a cabo según un método conocido, por ejemplo, añadiendo un ácido a una suspensión acuosa del titanato estratificado (1), preferiblemente con agitación. La concentración del titanato estratificado (1) no se especifica particularmente y puede seleccionarse de manera adecuada de un amplio intervalo dependiendo del tipo de titanato estratificado (1) usado y similares. Considerando la sustitución eficaz de iones hidrógeno o hidronio por el 70 - 99% de iones potasio y/o iones M, su concentración se mantiene generalmente a un nivel del 0,01 - 10% en peso, preferiblemente del 0,1 - 5% en peso. No se especifica particularmente el tipo de ácido. Los conocidos en la técnica pueden usarse sin litación. Ejemplos de ácidos incluyen ácidos minerales tales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y ácido nítrico; ácidos orgánicos tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico y ácido oxálico; y similares. Entre ellos se prefieren los ácidos inorgánicos. Se prefiere particularmente el ácido clorhídrico. Tales ácidos pueden usarse solos o en combinación si es necesario. El ácido se usa generalmente en forma de su disolución acuosa. La concentración de ácido de la disolución acuosa no se especifica particularmente y puede elegirse de un amplio intervalo dependiendo del tipo de ácido usado y similares. Considerando la sustitución eficaz de los iones hidrógeno o hidronio por el 70 - 99% de iones potasio y/o iones M, la concentración de ácido se mantiene generalmente al nivel del 0,0001 - 10% en peso, preferiblemente del 0,001 - 0,1% en peso. Puede repetirse

## ES 2 285 192 T3

un tratamiento con ácido de este tipo. Esto da como resultado la sustitución de los iones hidrógeno o hidronio en el titanato estratificado (1) por el 70 - 99% de los iones K y/o iones M, obteniendo así un ácido titánico estratificado (1a).

Posteriormente, el compuesto básico que tiene un efecto de hinchado entre capas se lleva a actuar sobre este ácido titánico estratificado (1a) para la delaminación del mismo, obteniendo así ácido titánico en forma de copos. De manera más específica, el compuesto básico que tiene un efecto de hinchado entre capas puede añadirse con agitación a una suspensión acuosa del ácido titánico estratificado (1a), por ejemplo.

La concentración del ácido titánico estratificado (1a) en la suspensión acuosa no se especifica particularmente y puede elegirse de un amplio intervalo dependiendo de los tipos de ácido titánico estratificado (1a) y el compuesto básico, de las condiciones de reacción y similares.

Ejemplos de compuestos básicos que tienen un efecto de hinchado entre capas incluyen alquilaminas tales como metilamina, etilamina, n-propilamina, dietilamina, trietilamina, butilamina, pentilamina, hexilamina, octilamina y dodecilamina, y sus sales; alcanolaminas tales como etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, isopropanolamina, diisopropanolamina, triisopropanolamina y 2-amino-2-metil-1-propanol; hidróxidos de amonio cuaternario tales como hidróxido de tetrametilamonio, hidróxido de tetraetilamonio, hidróxido de tetrapropilamonio e hidróxido de tetrabutilamonio, y sus sales; sales de amonio cuaternario tales como sal de cetiltrimetilamonio, sal de esteariltrimetilamonio, sal de benciltrimetilamonio, sal de dimetildiestearilamina, sal de dimetilestearilbencilamonio; y similares. Estos compuestos básicos pueden usarse solos o en combinación. La carga del compuesto básico es preferiblemente del 5 - 40% en equivalentes de un equivalente total del ácido titánico estratificado (1a). Esto permite la delaminación del ácido titánico estratificado en los copos de ácido titánico que tienen un espesor promedio de 0,01 - 1,5  $\mu\text{m}$ .

Preferiblemente, se evita la aplicación de una alta fuerza de corte cuando se añade el compuesto básico con agitación. Esto da como resultado la obtención del ácido titánico en forma de copos que puede compararse respecto a la distribución del tamaño de partícula con el titanato estratificado como material de partida. Además, se evita que el ácido titánico en forma de copos resultante se divida finamente.

Tras la adición del compuesto básico, puede seguirse un tratamiento con ácido, cuando sea necesario, para eliminar la parte restante del compuesto básico de modo que se consigue que el ácido titánico en forma de copos contenga el 0,3 - 5% en peso de potasio en lo que se refiere al óxido de potasio ( $\text{K}_2\text{O}$ ).

El ácido titánico en forma de copos así obtenido consiste en varias decenas - varias centenas de capas, tiene un diámetro mayor promedio generalmente de 1 - 100  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 1 - 10  $\mu\text{m}$ , y un espesor promedio generalmente de 0,01 - 1,5  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 0,01 - 1  $\mu\text{m}$ , y contiene el 0,3 - 5% en peso de potasio en lo que se refiere al óxido de potasio ( $\text{K}_2\text{O}$ ).

Si el contenido en potasio se encuentra por debajo del 0,3% en peso, puede hacerse difícil que el ácido titánico en forma de copos conserve su forma deseable. Además, puede obtenerse un color desfavorable cuando se forma una resina que incorpora el ácido titánico en forma de copos en una capa fina. Si el contenido en potasio excede el 5% en peso, puede reducirse la conductividad del compuesto conductor en forma de copos formulado para dar como resultado el fallo en la obtención del nivel de conducción eléctrica deseado.

Las capas conductoras primera y segunda pueden recubrirse sobre el ácido titánico en forma de copos según el método descrito en la patente japonesa abierta a consulta por el público número Hei 10-147891, por ejemplo.

En un procedimiento a modo de ejemplo según este método, primero se dispersa en agua el ácido titánico en forma de copos. Mientras se mantiene el sistema generalmente a un pH de 2 - 5 añadiendo un agente alcalino, se añade al mismo un compuesto estánnico y un compuesto de antimonio para mezclarlos con el mismo (primera fase). Entonces, mientras se mantiene el sistema a un pH de 2 - 5 añadiendo un agente alcalino, de manera análoga a la primera fase, se añade al mismo un compuesto estannoso para mezclarlo con el mismo (segunda fase). La extracción de la materia sólida de la mezcla, seguido por secado y calentamiento, da como resultado la obtención del compuesto conductor en forma de copos de la presente invención.

En la primera fase, no se especifica particularmente la concentración de ácido titánico en forma de copos en la dispersión acuosa y puede seleccionarse de manera adecuada de un intervalo que permite que la reacción de la primera fase avance suavemente y que también disminuya la operación de la reacción.

Preferiblemente, el compuesto estánnico usado en la primera fase es un compuesto de estaño trivalente. Ejemplos de compuestos de este tipo incluyen cloruro estánnico, sulfato estánnico, nitrato estánnico y similares. Estos compuestos estánnicos pueden usarse solos o en combinación. El compuesto de antimonio es un compuesto de antimonio trivalente y puede tomar diversas formas tales como cloruro, sulfato y nitrato. En general, su cloruro (triclورو de antimonio) está fácilmente disponible. Estos compuestos de antimonio pueden usarse solos o en combinación. Las cantidades de compuesto estánnico en esta fase no se especifican particularmente y pueden seleccionarse de amplios intervalos dependiendo de la capacidad conductora deseada y de los usos contemplados. Una cantidad total de estos compuestos (en lo que se refiere a sus óxidos,  $\text{SnO}_2$  y  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) es generalmente de al menos 3 partes en peso, preferiblemente de 5 - 20 partes en peso, basándose en 100 partes en peso del ácido titánico en forma de copos. Además, la razón de la cantidad del compuesto estánnico con respecto al compuesto de antimonio no se especifica particularmente y

## ES 2 285 192 T3

puede seleccionarse de un amplio intervalo dependiendo de diversas condiciones, por ejemplo, capacidad conductora deseada del compuesto conductor en forma de copos y usos contemplados del mismo. El compuesto de antimonio se usa generalmente en la cantidad de 0,1 - 50 partes en peso, preferiblemente de 1 - 30 partes en peso, basándose en 100 partes en peso del compuesto estannico, en lo que se refiere a sus respectivos óxidos. El compuesto estannico y el compuesto de antimonio se usan preferiblemente en la forma de una disolución acuosa. La concentración de cada compuesto en su disolución acuosa no se especifica particularmente y puede seleccionarse de manera adecuada de un intervalo que garantiza el avance suave de la reacción. Preferiblemente, se usan estos compuestos en la forma mixta.

El agente alcalino puede elegirse de los conocidos en la técnica. Ejemplos de agentes alcalinos incluyen hidróxidos de metales alcalinos tales como hidróxido de sodio e hidróxido de potasio; carbonatos de metales alcalinos tales como carbonato de sodio y carbonato de potasio; carbonato de amonio; amoniaco acuoso; y similares. Tales agentes alcalinos pueden usarse solos o en combinación cuando sea necesario. Preferiblemente, se usa el agente alcalino en forma de una disolución acuosa. La cantidad del agente alcalino usado puede seleccionarse de manera adecuada para el mantenimiento de un sistema a un pH de 2 - 5.

La primera fase puede llevarse a cabo, por ejemplo, añadiendo por goteo una disolución acuosa que contiene el compuesto estannico y el compuesto de antimonio a una dispersión acuosa de ácido titánico conductor en forma de copos con agitación mientras que se mantiene el sistema generalmente a un pH de 1 - 5 mediante la adición gota a gota de una disolución acuosa del agente alcalino. Esta reacción puede efectuarse a temperatura ambiente pero preferiblemente a una temperatura elevada de 50 - 80°C. La reacción puede terminarse al final de la adición por goteo. Preferiblemente, se deja que los reactivos permanezcan con agitación durante aproximadamente 0,5 - 5 horas después del final de la adición por goteo. Esta reacción produce un hidróxido estannico y un hidróxido de antimonio dentro del sistema. Éstos se depositan sobre la superficie del ácido titánico en forma de copos para formar una primera capa de deposición.

La segunda fase puede llevarse a cabo de la misma manera que la primera fase, con la excepción de que se usa el compuesto estannoso en lugar del ácido estannico y el compuesto de antimonio. Por ejemplo, la segunda fase puede llevarse a cabo añadiendo el compuesto estannoso a la dispersión acuosa del ácido titánico conductor en forma de copos que tiene la primera capa de deposición sobre su superficie, tal como se obtuvo en la primera fase, con agitación, mientras que el sistema se mantiene generalmente a un pH de 2 - 5 mediante la adición gota a gota de una disolución acuosa del agente alcalino.

El compuesto estannoso es un compuesto de estaño divalente. Ejemplos específicos incluyen cloruro estannoso; sulfato estannoso, nitrato estannoso nitrato y similares. Tales compuestos estannosos pueden usarse solos o en combinación. La cantidad de compuesto estannoso usado no se especifica particularmente y puede seleccionarse de manera adecuada de un amplio intervalo dependiendo de diversas condiciones, por ejemplo, los usos contemplados del compuesto conductor en forma de copos resultante, de la cantidad de la primera capa de deposición y de la proporción del hidróxido estannico e hidróxido de antimonio presentes en la capa de deposición. El compuesto estannoso puede añadirse generalmente en la cantidad de al menos 3 partes en peso, preferiblemente de 5 - 20 partes en peso, basándose en 100 partes en peso del ácido titánico en forma de copos como un material central. El compuesto estannoso se usa generalmente en forma de una disolución acuosa. La concentración del compuesto estannoso en la disolución acuosa no se especifica particularmente y puede seleccionarse de manera adecuada de un intervalo que garantiza el avance suave de la reacción con las condiciones de reacción usadas.

De la misma manera que la primera fase, la segunda fase también puede llevarse a cabo a temperatura ambiente, pero preferiblemente puede llevarse a cabo a una temperatura elevada de 50 - 80°C. La reacción puede terminarse al final de la adición por goteo. Preferiblemente, se deja que los reactivos permanezcan con agitación durante aproximadamente 0,5 - 5 horas después del final de la adición por goteo. Esta reacción produce un hidróxido estannoso dentro del sistema. Éste se deposita sobre la primera capa de deposición recubriendo el ácido titánico en forma de copos.

Los medios de separación conocidos en la técnica, tales como filtración o centrifugación, pueden utilizarse para extraer la materia sólida de la dispersión acuosa obtenida después del final de la segunda fase.

La materia sólida se seca generalmente a una temperatura de 50 - 200°C, preferiblemente de 90 - 120°C. El secado se realiza generalmente durante 1 - 30 horas, preferiblemente durante 10 - 20 horas.

Después del secado, se calienta la materia sólida mediante exposición a una temperatura de 200 - 1.000°C, preferiblemente de 300-600°C. El calentamiento continúa generalmente durante 30 minutos - 5 horas, preferiblemente 1 - 3 horas. Mediante este calentamiento, la parte de ácido titánico como material central se convierte en dióxido de titanio. Además, el hidróxido estannoso, hidróxido estannico e hidróxido de antimonio, se convierten en sus respectivos óxidos.

El compuesto conductor en forma de copos así obtenido de la presente invención es un material conductor que incluye óxido de titanio en forma de copos como sustrato, una primera capa que comprende óxido de estaño que contiene antimonio y proporcionada sobre la superficie del óxido de titanio en forma de copos, y una segunda capa que comprende óxido de estaño y proporcionada sobre la primera capa. En el ejemplo de fabricación descrito anteriormente, el óxido de estaño que existe tanto en la primera como en la segunda capa, comprende una combinación de óxido estannoso y óxido estannico. Una constitución de este tipo confiere propiedades conductoras mejoradas al

material de la presente invención. Sin embargo, esto no pretende excluir los casos en que las dos capas, primera y segunda, comprenden cualesquiera de óxido estannoso y óxido estánnico. El espesor de la primera capa no se especifica particularmente pero puede ser generalmente de 5 - 20 nm. El espesor de la segunda capa es generalmente de 5 - 20 nm.

Se cree que el antimonio, en la primera capa conductora del compuesto conductor en forma de copos de la presente invención, existe en forma de su óxido o una disolución de sólido con óxido de estaño.

El ácido titánico en forma de copos puede someterse a cualquier tratamiento superficial conocido o recubrimiento superficial con el fin de mejorar sus dispersibilidad. Cuando sea necesario puede añadirse un estabilizador de la dispersión a la dispersión del ácido titánico en forma de copos.

La composición conductora de la presente invención contiene un aglutinante y el compuesto conductor en forma de copos mencionado anteriormente. La proporción de la combinación de tales componentes no se especifica particularmente y puede seleccionarse de manera adecuada de un amplio intervalo dependiendo del tipo de aglutinante usado, de los usos contemplados de la composición resultante y de otros. Considerando la conductividad, la resistencia mecánica, la procesabilidad y las propiedades de formación de película fina de la composición resultante, el compuesto conductor en forma de copos se usa generalmente en la cantidad de 5 - 200 partes en peso, preferiblemente de 10 - 50 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso del aglutinante.

No se especifica particularmente el tipo de aglutinante. Los materiales de matriz conocidos en la técnica son útiles, siempre que puedan dispersar el compuesto conductor en forma de copos. Entre ellos se prefieren las resinas termoplásticas, resinas termoendurecibles, agregados inorgánicos, compuestos orgánicos que contienen metales y similares. Tales aglutinantes pueden usarse solos o en combinación cuando sea necesario.

Ejemplos específicos de resinas termoplásticas incluyen polietileno, polipropileno, poliisopreno, polietileno clorado, poli(cloruro de vinilo), polibutadieno, poliestireno, poliestireno de alto impacto, resina de acrilonitrilo-estireno (resina AS), resina de acrilonitrilo-butadieno-estireno (resina ABS), resina de metilmetacrilato-butadieno-estireno (resina MBS), resina de metilmetacrilato-acrilonitrilo-butadieno-estireno (resina MABS), resina de acrilonitrilo-caucho acrílico-estireno (resina AAS), resina acrílica, poliésteres (poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno), poli(naftalato de etileno) y similares), policarbonato, poli(éter de fenileno), poli(éter de fenileno) modificado, poliamida alifática, poliamida aromática, poli(sulfuro de fenileno), poliimida, poliéter éter cetona, polisulfona, poliariolato, poliéter cetona, poliéter cetona cetona, poliéter nitrilo, politioéter sulfona, poliéter sulfona, polibencimidazol, poliamideimida, poliéter imida, poliactal, polímero de cristal líquido y similares. Estas resinas termoplásticas pueden usarse solas o en combinación cuando sea necesario.

Ejemplos específicos de resinas termoendurecibles incluyen poliuretanos, resinas fenólicas, resinas de melamina, resinas de urea, resinas de poliéster insaturado, resinas de dialilftalato, resinas silicona, resinas epoxídicas (resinas epoxídicas de bisfenol A, resinas epoxídicas de bisfenol F, resinas epoxídicas-novolacas de fenol, resinas epoxídicas-novolacas de cresol, resinas epoxídicas alifáticas cíclicas, resinas epoxídicas de éster de glicidilo, resinas epoxídicas de glicidilamina, resinas epoxídicas heterocíclicas, resinas epoxídicas modificadas de uretano, resinas epoxídicas de bisfenol A bromado) y similares. Estas resinas termoendurecibles pueden usarse solas o en combinación cuando sea necesario.

Ejemplos específicos de agregados inorgánicos incluyen aglutinantes plásticos o no fundibles, insolubles preparados mediante curado de uno o más de silicato, fosfato, borato y otras sustancias inorgánicas curables, sus precursores o hidratos mediante la exposición a calor, luz, haz electrónico o catalizador. Estos agregados inorgánicos pueden usarse solos o en combinación cuando sea necesario.

Ejemplos específicos de compuestos orgánicos que contienen metales incluyen compuestos de organosilicio, compuestos de organotitanio, compuestos de organofósforo, compuestos de organoboro y similares. Estos compuestos orgánicos que contienen metales pueden usarse solos o en combinación cuando sea necesario.

Entre los aglutinantes citados anteriormente, las resinas termoplásticas y las resinas termoendurecibles se usan preferiblemente en la presente invención. Se prefiere particularmente el uso de resinas termoplásticas.

La composición conductora de la presente invención puede contener además uno o más de los siguientes en el intervalo que no afecta de manera adversa a sus propiedades deseables: los materiales conductores, distintos del compuesto conductor en forma de copos de la presente invención, que en particular tienen formas laminar (o de placa o de copo), fibrosa, granular y esférica; cargas inorgánicas; pigmentos; disolventes orgánicos; antioxidantes; agentes antiestáticos; agentes de liberación del molde; lubricantes; estabilizadores térmicos; retardadores de la llama; agentes antigoteo; absorbentes de ultravioleta; estabilizadores de la luz; agentes de cribado de la luz; inactivadores metálicos; agentes antienviejimiento; plastificantes; mejoradores de la resistencia al impacto y compatibilizadores.

La composición conductora de la presente invención puede prepararse mezclando y/o amasando el aglutinante y el compuesto conductor en forma de copos en las cantidades específicas, opcionalmente con otros aditivos en las cantidades adecuadas, mediante un método conocido en la técnica. Los componentes, respectivamente en forma de polvo, perla, copo o gránulo, pueden mezclarse mediante una extrusora tal como una extrusora de un único husillo

o de dos husillos, y/o amasarse mediante una amasador tal como una mezcladora Banbury, amasadora a presión o de dos rodillos para preparar así el material conductor de la presente invención, por ejemplo. La composición puede formarse en forma de película, lámina u otra forma arbitraria mediante medios de tratamiento conocidos tales como prensado, inyección, extrusión o colada. Además, la composición puede formularse en un adhesivo, pintura, tinta o pasta, dependiendo de su uso contemplado.

Aparte del uso como una imprimación para recubrimiento electrostático de partes de acabado de plástico, la composición conductora de la presente invención puede encontrar diversos usos que necesitan conductividad eléctrica seleccionando de manera adecuada los tipos de aglutinante, que sirve de matriz, y los otros componentes dependiendo de los usos particulares.

Los usos específicos incluyen composiciones de alojamiento y recubrimiento para máquinas de pinball y dispositivos eléctricos y electrónicos tales como pantallas, ordenadores personales, procesadores de texto, reproductores de CD, reproductores de MD, reproductores de DVD, auriculares estéreos, teléfonos portátiles, PHS, PDA (asistentes digitales portátiles, por ejemplo, organizadores electrónicos), transceptores, cámaras de vídeo, cámaras digitales, fotocopiadoras de papel planas, impresoras y facsímiles; partes estructurales (por ejemplo, correas, rodillos cojinetes de elementos giratorios, citas transportadoras, carretes para cintas y carretes para cintas magnéticas) y materiales de envasado (por ejemplo, bolsas, bandejas, depósitos y recipientes); tableros de trabajo para su uso en las piezas de transporte de dispositivos electrónicos y de precisión, por ejemplo, láminas, películas, bandejas, transportadores, cestas de obleas y envases para su uso en el transporte IC, LSI y otros elementos semiconductores; conectores y películas conductoras anisotrópicas para el envase plano IC, soporte para chip sin pastillas IC, placa impresa flexible y similares; pastas conductoras para la conexión eléctrica de placas de circuito impreso, para los agujeros necesarios para la conexión entre ambas caras (via holes) y agujeros pasantes y para la formación de patrones; pastas conductoras para inductores, condensadores y cajas de resonancia y otras estructuras cerámicas; películas antiestáticas para su uso en LCD, dispositivos electrocrómicos, dispositivos electroluminiscentes, células solares, películas de modulación luminosa y obturadores ópticos; adhesivos para el montaje de elementos semiconductores y diodos emisores de luz; películas protectoras de fugas de ondas magnéticas, recubrimientos y pastas para dispositivos de visualización tales como CRT (tubo de rayos catódicos), LCD (pantalla de cristal líquido) y PDP (pantalla de plasma); electrodos terminales para piezas electrónicas tales como electrodos, condensadores cerámicos de múltiples capas, inductores de múltiples capas, conductores piezoeléctricos, resistencias eléctricas y placas de circuito impreso; electrodos y composiciones de recubrimiento para células de película, células solares, células secundarias y otras células; cajas hidráulicas para su uso en la fabricación de dispositivos semiconductores y piezas electrónicas; barras de separación para dispositivos de formación de imágenes; cintas de transferencia conductora para la adhesión de contactos electrónicos o para apantallado electromagnético; pastillas de digitalización; convertidores de presión en resistencia; convertidores de presión en volumen; cables planos; juntas; materiales para suelos, paredes y techos para salas limpias, salas higiénicas para alimentos y salas de mediciones de hospitales; tanques de combustible; engranajes de corriente débil; poleas; cepillos para el cabello; tubos flexibles para disolventes orgánicos; composiciones de recubrimiento para contactos de soldadura; cintas magnéticas; compuestos o adhesivos para laminación protectora de cables de aislamiento eléctrico, cables de corriente directa y otros cables; dispositivos de PTC; papeles conductores; materiales textiles no tejidos conductores; guantes antiestáticos; y similares. La composición conductora de la presente invención también es útil como compuesto de conducción de calor o disipación de calor, composición de recubrimiento, pasta, adhesivo o lámina. Además, el compuesto conductor de la presente invención puede extenderse para proporcionar fibras. Los materiales textiles elaborados de tales fibras pueden utilizarse como alfombras, esteras, sábanas o materiales de acabado interior para herramientas de transporte, tales como coches de pasajeros o mobiliario; prendas de vestir conductoras; filtros; cintas secadoras para su uso en la fabricación de productos sanitarios tales como pañales y compresas higiénicas; entretelas secantes para máquinas de papel; y similares.

El compuesto conductor en forma de copos de esta invención puede formarse con un espesor controlado. El compuesto conductor también muestra propiedades electroconductoras superiores debido a que se obtiene sometiendo un material de base que tiene una forma específica y un contenido en óxido de potasio a un tratamiento particular que convierte al material de base en electroconductor. En un caso particular en el que se carga en una resina para preparar una composición de imprimación, la composición de imprimación puede aplicarse sobre una pieza de acabado de plástico para proporcionar una capa de imprimación que tiene un espesor de aproximadamente 1 - 10  $\mu\text{m}$ . Además, puede conferirse una resistividad superficial uniforme a un nivel aproximado de  $10^4$  -  $10^8 \Omega$ , adecuada para el recubrimiento electrostático, a la capa de imprimación. Como tal, el compuesto conductor en forma de copos de esta invención muestra características deseables que no se encuentran en los materiales conductores convencionales.

Además, el compuesto conductor en forma de copos de esta invención tiene propiedades opacificantes y de alta blancura debido a que su material de base comprende ácido tánico. El compuesto conductor, cuando se incorpora en una resina, puede proporcionar una película de recubrimiento que no sólo muestra propiedades de conducción, sino que también tiene propiedades opacificantes marcadamente altas. En general, cuando se requiere un color intenso, se aplica un imprimador antes del recubrimiento electrostático. En este caso, es muy frecuente que la superficie de la resina que se ha recubierto tenga un color negro. En consecuencia, es necesario aplicar al imprimador una capa de imprimador que pueda opacificar este color negro. A este respecto, el presente material que tiene propiedades de opacificación y blancura, atribuidas por el ácido tánico, es muy útil. El uso de este imprimador se hace más ventajoso cuando tiene un color blanco, porque puede aplicarse electrostáticamente un color intenso, tal como el rojo, el azul o el amarillo, así como un color claro, tal como el beige, el azul claro o el rosa. Este imprimador también puede utilizarse cuando se aplica electrostáticamente un color oscuro, tal como el negro o la plata.

La presente composición conductora que contiene el compuesto conductor en forma de copos de la presente invención generalmente muestra una conductividad superficial dentro de un nivel muy bajo de  $10^{-2}$  -  $10^{10} \Omega$  y muestra buenas propiedades de electroconducción. En particular, la composición de esta invención que contiene una resina de matriz muestra resistividad superficial que puede controlarse arbitrariamente sin afectar a sus propiedades de formación de película. Por tanto, la composición conductora proporciona fácilmente una película fina que tiene una resistividad superficial aproximada de  $10^4$  -  $10^8 \Omega$  y un espesor aproximado de 1 - 10  $\mu\text{m}$ .

Ventajosamente, la composición conductora de la presente invención presenta alta exactitud dimensional debido a su bajo coeficiente de consolidación del molde y proporciona alta resistencia mecánica.

## Descripción de los ejemplos preferidos

La presente invención se describe a continuación específicamente haciendo referencia a ejemplos de síntesis, ejemplos y ejemplos comparativos.

### Ejemplo de síntesis 1

Se molieron en seco 27,64 g de carbonato de potasio, 4,91 g de carbonato de litio, 69,23 g de dióxido de titanio y 74,56 g de cloruro de potasio y se mezclaron para proporcionar el material de partida que se calcinó posteriormente a 1.100°C durante 4 horas. Tras la calcinación, la muestra resultante se sumergió en 10 kg de agua pura, se agitó durante 20 horas, se separó, se lavó con agua y se secó a 110°C. Esto dio como resultado la obtención de un polvo blanco que se identificó como un titanato estratificado  $\text{K}_{0,80}\text{Li}_{0,266}\text{Ti}_{1,733}\text{O}_4$  con un diámetro mayor promedio de 44  $\mu\text{m}$  y un espesor promedio de 3  $\mu\text{m}$ .

Se dispersaron 65 g de este  $\text{K}_{0,80}\text{Li}_{0,266}\text{Ti}_{1,733}\text{O}_4$  con agitación en 5 kg de ácido clorhídrico al 3,5% para intercambiar iones K e iones Li con iones hidrógeno o iones hidronio. La posterior separación y lavado con agua dio como resultado la obtención de un ácido titánico estratificado. Se encontró que la cantidad de  $\text{K}_2\text{O}$  que permaneció en el ácido titánico estratificado era del 2,0% en peso. El porcentaje de intercambio de iones K fue del 92% y el porcentaje de intercambio de iones Li fue del 99% o superior. El porcentaje de intercambio de iones K e iones Li, en combinación, fue del 94%. Este ácido titánico estratificado se dispersó en 5 kg de agua. Posteriormente, se añadieron al mismo 250 g (11% en equivalentes) de una disolución acuosa al 1% en peso de n-propilamina con agitación. Tras aproximadamente 30 minutos de agitación, se añadió ácido clorhídrico al 3,5% para ajustar la dispersión hasta un pH de 2,0. Tras una hora de agitación, la dispersión se separó mediante filtración por succión. La torta húmeda resultante se dispersó en agua, se lavó con agua y se separó de nuevo. Este proceso se repitió tres veces para lograr un lavado suficiente. El producto resultante se secó a 110°C durante 15 horas y posteriormente se disgregó mediante una mezcladora para obtener ácido titánico en forma de copos. Se encontró que este polvo tenía un contenido en potasio del 1,1% en peso, en lo que se refiere al óxido de potasio ( $\text{K}_2\text{O}$ ), un diámetro mayor promedio de 30  $\mu\text{m}$  y un espesor promedio de 0,3  $\mu\text{m}$ .

### Ejemplo de síntesis 2

Se molieron en seco 27,64 g de carbonato de potasio, 4,91 g de carbonato de litio, 69,23 g de dióxido de titanio y 74,56 g de cloruro de potasio y se mezclaron para proporcionar el material de partida que se calcinó posteriormente a 950°C durante 4 horas. Tras la calcinación, la muestra resultante se sumergió en 10 kg de agua pura, se agitó durante 20 horas, se separó, se lavó con agua y se secó a 110°C. Esto dio como resultado la obtención de un polvo blanco que se identificó como un titanato estratificado  $\text{K}_{0,80}\text{Li}_{0,266}\text{Ti}_{1,733}\text{O}_4$  con un diámetro mayor promedio de 9  $\mu\text{m}$  y un espesor promedio de 1  $\mu\text{m}$ .

Se dispersaron 13 g de este  $\text{K}_{0,80}\text{Li}_{0,266}\text{Ti}_{1,733}\text{O}_4$  con agitación en 200 kg de ácido clorhídrico al 1,75% para intercambiar iones K e iones Li con iones hidrógeno o iones hidronio. La posterior separación y lavado con agua dio como resultado la obtención de un ácido titánico estratificado. Se encontró que la cantidad de  $\text{K}_2\text{O}$  que permaneció en el ácido titánico estratificado era del 6,0%. El porcentaje de intercambio de iones K fue del 76% y el porcentaje de intercambio de iones Li fue del 99% o superior. El porcentaje de intercambio de iones K e iones Li, en combinación, fue del 82%. Este ácido titánico estratificado se dispersó en 600 g de agua. Posteriormente, se añadieron al mismo 250 g (22% en equivalentes) de una disolución acuosa al 0,6% de 3-metoxipropilamina con agitación. Tras aproximadamente una hora de agitación, se añadieron 100 g de ácido clorhídrico al 3,5%. Tras la agitación a 60°C, la dispersión se separó mediante filtración por succión. La torta húmeda se dispersó en agua, se lavó con agua y se separó de nuevo. Este proceso se repitió tres veces para lograr un lavado suficiente. El producto resultante se secó a 110°C durante más de 15 horas y posteriormente se disgregó mediante una mezcladora para obtener un polvo de ácido titánico en forma de copos. Se encontró que este polvo tenía un contenido residual de  $\text{K}_2\text{O}$  del 2,1%, un diámetro mayor promedio de 6,2  $\mu\text{m}$  y un espesor promedio de 0,04  $\mu\text{m}$ .

### Ejemplo de síntesis 3

Se molieron en seco 27,64 g de carbonato de potasio, 4,91 g de carbonato de litio y 69,23 g de dióxido de titanio y se mezclaron para proporcionar el material de partida que se calcinó posteriormente a 850°C durante 4 horas. El titanato estratificado resultante se identificó como  $\text{K}_{0,80}\text{Li}_{0,266}\text{Ti}_{1,733}\text{O}_4$  y, tras la molienda, mostró un diámetro mayor promedio de 5  $\mu\text{m}$  y un espesor promedio de 2  $\mu\text{m}$ . Se dispersaron 65 g de este  $\text{K}_{0,80}\text{Li}_{0,266}\text{Ti}_{1,733}\text{O}_4$  con agitación en 5 kg de ácido clorhídrico al 3,5% y después se filtraron. El producto resultante se lavó con 5 kg ácido clorhídrico al



## ES 2 285 192 T3

2% en un embudo Buchner para obtener un ácido titánico estratificado que contenía iones hidrógeno o iones hidronio en intercambio con iones K e iones Li. El ácido titánico estratificado se lavó entonces con agua y se encontró que su contenido residual de  $K_2O$  era del 0,14%. El porcentaje de intercambio de iones K e iones Li, en combinación, fue del 99,6%. Este ácido titánico estratificado se dispersó en 5 kg de agua a la que posteriormente se añadieron 250 g (11% en equivalentes) de una disolución acuosa al 1% de n-propilamina con agitación. Tras aproximadamente 30 minutos de agitación, se añadió ácido clorhídrico al 3,5% para ajustar la dispersión hasta un pH de 2,0. Tras una hora de agitación, la dispersión se separó mediante filtración por succión. La torta húmeda resultante se dispersó en agua, se lavó con agua y se separó de nuevo. Este proceso se repitió tres veces para lograr un lavado suficiente. El producto resultante se secó a 110°C durante 15 horas y después se disgregó mediante una mezcladora para obtener un polvo de ácido titánico en forma de copos. Se encontró que este polvo consistía en una pila de capas de ácido titánico muy finas que tienen un espesor de 0,1  $\mu m$  o inferior y tienen una forma de una placa que tiene una dimensión mayor que el tamaño de partícula original. Se determinó que su diámetro mayor promedio y su espesor promedio eran de 10  $\mu m$  y 0,5  $\mu m$ , respectivamente.

### Ejemplo de síntesis 4

Se molieron en seco 27,64 g de carbonato de potasio, 4,91 g de carbonato de litio, 69,23 g de dióxido de titanio y 74,56 g de cloruro de potasio y se mezclaron para proporcionar el material de partida. El material de partida se empaquetó en un horno de sales doble que tiene un recipiente de platino interno, se calentó en él hasta 1.200°C y después se enfrió hasta 600°C a una velocidad de 4°C/h antes de extraerse del horno. Tras la calcinación, la muestra resultante se sumergió en 10 kg de agua pura, se agitó durante 20 horas, se separó, se lavó con agua y después se secó a 110°C. Esto dio como resultado la obtención de un polvo blanco que se identificó como un titanato estratificado  $K_{0,80}Li_{0,266}Ti_{1,733}O_4$  con un diámetro mayor promedio de 80  $\mu m$  y un espesor promedio de 5  $\mu m$ .

Se dispersaron 13 g de este  $K_{0,80}Li_{0,266}Ti_{1,733}O_4$  con agitación en 200 g de ácido clorhídrico al 1,75% para intercambiar iones K e iones Li con iones hidrógeno o iones hidronio, de modo que se obtuviera un ácido titánico estratificado. Tras lavarse con agua, el ácido titánico estratificado reveló un contenido residual de  $K_2O$  del 6,0%. El porcentaje de intercambio de iones K fue del 76% y el porcentaje de intercambio de iones Li fue del 99% o superior. El porcentaje de intercambio de iones K e iones Li, en combinación, fue del 82%. Este ácido titánico estratificado se dispersó en 600 g de agua. Posteriormente, se añadieron al mismo 250 g (22% en equivalentes) de una disolución acuosa al 0,6% de 3-metoxipropilamina con agitación. Tras aproximadamente una hora de agitación, se añadió ácido clorhídrico al 3,5%. Tras agitar a 60°C, la dispersión se separó mediante filtración por succión. La torta húmeda se dispersó en agua, se lavó con agua y se separó de nuevo. Este proceso se repitió tres veces para lograr un lavado suficiente. El producto resultante se secó a 110°C durante más de 15 horas y posteriormente se disgregó mediante una mezcladora para obtener un polvo de ácido titánico en forma de copos. Se encontró que este polvo tenía un contenido residual de  $K_2O$  del 4,5%, un diámetro mayor promedio de 80  $\mu m$  y un espesor promedio de 0,7  $\mu m$ .

### Ejemplo de síntesis 5

Se molieron en seco 28,3 g de carbonato de potasio, 11,7 g de hidróxido de magnesio, 64 g de dióxido de titanio y 75 g de cloruro de potasio y se mezclaron para proporcionar el material de partida que se calcinó posteriormente a 1.150°C durante 10 horas. Tras la calcinación, la muestra resultante se sumergió en 10 kg de agua pura, se agitó durante 20 horas, se separó, se lavó con agua y se secó a 110°C. Esto dio como resultado la obtención de un polvo blanco que tiene un diámetro mayor promedio de 5  $\mu m$  y un espesor promedio de 1  $\mu m$ .

Se dispersaron 65 g de este  $K_{0,80}Mg_{0,40}Ti_{1,60}O_4$  con agitación en 5 kg de ácido clorhídrico al 3,5% para intercambiar iones K e iones Li con iones hidrógeno o iones hidronio. Esta operación se repitió tres veces. La posterior separación y lavado con agua dio como resultado la obtención de un ácido titánico estratificado. Se encontró que las cantidades de  $K_2O$  y  $MgO$  que permanecían en el ácido titánico estratificado eran del 0,5% y el 1,0% respectivamente. El porcentaje de intercambio de iones K fue del 98% y el porcentaje de intercambio de iones Mg fue del 92%. El porcentaje de intercambio de iones K e iones Mg, en combinación, fue del 96%. Este ácido titánico estratificado se dispersó en 5 kg de agua. Posteriormente, se añadieron al mismo 500 g (23% en equivalentes) de una disolución acuosa al 1% de n-propilamina con agitación. Tras aproximadamente 30 minutos de agitación, se añadió ácido clorhídrico al 3,5% para ajustar la dispersión hasta un pH de 2,0. Tras una hora de agitación, se llevó a cabo la separación. La torta húmeda se dispersó en agua, se lavó con agua y se separó de nuevo. Esta operación se repitió tres veces para lograr un lavado suficiente. El producto resultante se secó a 110°C durante 15 horas y posteriormente se disgregó mediante una mezcladora para obtener un polvo de ácido titánico en forma de copos. Se encontró que este polvo tenía un contenido residual de  $K_2O$  del 0,5%, un diámetro mayor promedio de 5  $\mu m$  y un espesor promedio de 0,3  $\mu m$ .

### Ejemplo de síntesis 6

Se molieron en seco 28,3 g de carbonato de potasio, 11,7 g de hidróxido de magnesio, 64 g de dióxido de titanio y 75 g de cloruro de potasio y se mezclaron para proporcionar el material de partida que se calcinó posteriormente a 1.100°C durante 3 horas. Tras la calcinación, la muestra resultante se sumergió en 10 kg de agua pura, se agitó durante 20 horas, se separó, se lavó con agua y se secó a 110°C. Esto dio como resultado la obtención de un polvo blanco que tenía un diámetro mayor promedio de 23  $\mu m$  y un espesor promedio de 3  $\mu m$ .

## ES 2 285 192 T3

Se dispersaron 65 g de este  $K_{0,80}Mg_{0,40}Ti_{1,60}O_4$  con agitación en 5 kg de ácido clorhídrico al 3,5% para intercambiar iones K e iones Li con iones hidrógeno o iones hidronio. Esta operación se repitió tres veces. La posterior separación y lavado con agua dio como resultado la obtención de un ácido titánico estratificado. Se encontró que las cantidades de  $K_2O$  y  $MgO$  que permanecían en el ácido titánico estratificado eran del 1,2% y el 1,0%, respectivamente. El porcentaje de intercambio de iones K fue del 95% y el porcentaje de intercambio de iones Mg fue del 92%. El porcentaje de intercambio de iones K e iones Mg, en combinación, fue del 93%. Este ácido titánico estratificado se dispersó en 5 kg de agua. Posteriormente, se añadieron al mismo 500 g (23% en equivalentes) de una disolución acuosa al 1% de n-propilamina con agitación. Tras aproximadamente 30 minutos de agitación, se añadió ácido clorhídrico al 3,5% para ajustar la dispersión hasta un pH de 2,0. Tras una hora de agitación, se llevó a cabo la separación. La torta húmeda se dispersó en agua, se lavó con agua y se separó de nuevo. Esta operación se repitió tres veces para lograr un lavado suficiente. El producto resultante se secó a 110°C durante 15 horas y posteriormente se disgregó mediante una mezcladora para obtener un polvo de ácido titánico en forma de copos. Se encontró que este polvo tenía un contenido residual de  $K_2O$  del 1,0%, un diámetro mayor promedio de 20  $\mu m$  y un espesor promedio de 0,5  $\mu m$ .

En la tabla 1 se muestran la fórmula de composición, el diámetro mayor promedio y el espesor promedio, para cada titanato estratificado de los ejemplos de síntesis 1 - 6. Además, en la tabla 1 se muestran el diámetro mayor promedio, el espesor promedio y el contenido en potasio, en lo que se refiere al óxido de potasio ( $K_2O$ ), para cada ácido titánico en forma de copos.

TABLA 1

		Ejemplo de síntesis					
		2	3	1	4	5 6	
Titanato estratificado	Fórmula de composición	$K_{0,80}Li_{0,266}Ti_{1,733}O_4$				$K_{0,80}Mg_{0,40}Ti_{1,60}O_4$	
	Diámetro mayor promedio ( $\mu m$ )	9	5	94	80	5	23
	Espesor promedio ( $\mu m$ )	1	2	3	5	1	3
Ácido titánico en forma de copos	Diámetro mayor promedio ( $\mu m$ )	6,2	10	30	80	5	20
	Espesor promedio ( $\mu m$ )	0,04	0,5	0,3	0,7	0,3	0,5
	Contenido en potasio (%)	2,1	3,6	1,1	4,5	0,5	1

### Ejemplos 1 - 6

El ácido titánico en forma de copos obtenido en cada uno de los ejemplos de síntesis 1 - 6, que pesaba 250 g, se dispersó en 2.500 ml agua. La dispersión se agitó mediante un agitador durante 10 minutos mientras se mantenía a 70°C para formar una suspensión. Se disolvieron 130 g (23% en peso, en lo que se refiere al Sn) de una disolución acuosa de cloruro estannico y 12,8 g de tricloruro de antimonio en 66,6 g de ácido clorhídrico al 12% en peso para preparar una disolución mixta. Esta disolución mixta se añadió gota a gota a la suspensión durante aproximadamente 1 hora. Simultáneamente, se añadió separadamente gota a gota una disolución acuosa al 15% en peso de hidróxido de sodio para mantener la disolución de reacción completa dentro del intervalo de pH de 1 - 4. Tras finalizar la reacción por goteo de la 1ª fase, el producto resultante se agitó durante 30 minutos mientras su temperatura y pH permanecían intactos.

A continuación, se añadió gota a gota una disolución mixta que contenía 130 g (23% en peso en lo que se refiere al Sn) de una disolución acuosa de cloruro estannoso y 100 g de ácido clorhídrico al 12% en peso durante aproximadamente una hora. Simultáneamente, se añadió gota a gota separadamente una disolución acuosa al 15% en peso de hidróxido de sodio para mantener la disolución de reacción completa dentro del intervalo de pH de 1 - 4, de manera análoga a la primera fase. Tras finalizar la reacción por goteo de la 2ª fase, el producto resultante se agitó durante 30 minutos mientras su temperatura y pH permanecían intactos, y después se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. A continuación, el producto de reacción se filtró, se lavó con agua, se deshidrató y se secó. El producto seco se trató con calor en el aire, es decir, en la atmósfera oxidante, bajo las condiciones de temperatura y tiempo especificadas en la tabla 2 para obtener el compuesto conductor en forma de copos de la presente invención.

## ES 2 285 192 T3

Los diámetros mayores promedio, los espesores promedio y los contenidos en potasio en lo que se refiere al óxido de potasio ( $K_2O$ ) de los compuestos conductores en forma de copos en los ejemplos 1 - 6 fueron idénticos en valores a los obtenidos para sus materiales de partida respectivos, es decir, muestras de ácido titánico en forma de copos, en los ejemplos de síntesis 1 - 6.

En la tabla 2 se enumera el valor del pH cuando se añadieron el cloruro estánnico y el tricloruro de antimonio, el valor del pH cuando se añadió el cloruro estannoso, y la duración y la temperatura del tratamiento térmico para cada uno de los ejemplos 1 - 6.

TABLA 2

	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 1	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6
pH cuando se añadieron el cloruro estánnico y el tricloruro de antimonio	3,1	2,8	1,6	2,0	3,8	1,2
pH cuando se añadió el cloruro estannoso	4,8	3,5	2,8	3,0	3,8	2,1
Temperatura del tratamiento térmico (°C)	375	425	400	450	475	500
Duración del tratamiento térmico (h)	2,0	0,5	1,0	1,5	2,0	1,0

La observación mediante TEM (microscopio electrónico de transmisión) confirmó que estos compuestos conductores en forma de copos eran materiales conductores que comprendían cada uno una primera capa conductora que comprendía óxido de estaño y óxido de antimonio y una segunda capa conductora que comprendía óxido de estaño sobre una cara de óxido de titanio como material central. El espesor promedio de la primera capa conductora era de 10 nm y el espesor promedio de la segunda capa conductora era de 8 nm. Se encontró que la primera capa conductora contenía 21,0 partes en peso de antimonio, en lo que se refiere al óxido de antimonio, basándose en 100 partes en peso de óxido de estaño.

### Ejemplo comparativo 1

Se siguió el procedimiento del ejemplo 1, excepto en que se utilizó óxido de titanio granular (nombre del producto: JR, producto de Teika Co., Ltd., diámetro de partícula promedio de  $0,27 \mu m$ ) en lugar del ácido titánico en forma de copos obtenido en el ejemplo de síntesis 1, para preparar un compuesto conductor granular.

### Ejemplo comparativo 2

Un precursor del producto obtenido en el ejemplo de síntesis 1, es decir, el ácido titánico estratificado, se extrajo antes de que diera lugar a capas más finas mediante la acción de la amina, se secó y se calcinó a  $500^\circ C$  durante 1 hora para obtener óxido de titanio en forma de copos (diámetro mayor promedio de  $30 \mu m$ , espesor promedio de  $2 \mu m$  y contenido en potasio del 1,9% en peso (en lo que se refiere al óxido de potasio ( $K_2O$ )). Se siguió el procedimiento del ejemplo 1, excepto en que se utilizó el óxido de titanio en forma de copos así obtenido en lugar del ácido titánico en forma de copos obtenido en el ejemplo de síntesis 1, para preparar un compuesto conductor en forma de copos.

### Ejemplo comparativo 3

Se siguió el procedimiento del ejemplo 1, excepto en que se utilizaron fibras de óxido de titanio (nombre del producto: FTL-200, producto de Ishihara Sangyo Co., Ltd., diámetro de la fibra promedio de  $0,2 \mu m$  y longitud de la fibra promedio de  $3 \mu m$ ) en lugar del ácido titánico en forma de copos obtenido en el ejemplo de síntesis 1, para preparar un compuesto conductor fibroso.

## Ejemplo comparativo 4

Se molieron en seco 27,64 g de carbonato de potasio, 4,91 g de carbonato de litio, 69,23 g de dióxido de titanio y 74,56 g de cloruro de potasio y se mezclaron para proporcionar el material de partida que se calcinó posteriormente a 1.100°C durante 4 horas. Tras la calcinación, la muestra resultante se sumergió en 10 kg de agua pura, se agitó durante 20 horas, se separó, se lavó con agua y se secó a 110°C. Esto dio como resultado la obtención de un polvo blanco que se identificó como un titanato estratificado  $K_{0,80}Li_{0,266}Ti_{1,733}O_4$  con un diámetro mayor promedio de 44  $\mu m$  y un espesor promedio de 3  $\mu m$ .

Se dispersaron 65 g de este  $K_{0,80}Li_{0,266}Ti_{1,733}O_4$  con agitación en 5 kg de ácido clorhídrico al 3,5% para intercambiar iones K e iones Li con iones hidrógeno o iones hidronio. La posterior separación y lavado con agua dio como resultado la obtención de un ácido titánico estratificado. La cantidad de  $K_2O$  que permaneció en el ácido titánico estratificado fue del 2,0% en peso. El porcentaje de intercambio de iones K fue del 92% y el porcentaje de intercambio de iones Li fue del 99% o superior. El porcentaje de intercambio de iones K e iones Li, en combinación, fue del 94%. Este ácido titánico estratificado se dispersó en 5 kg de agua. Posteriormente, se añadieron al mismo 250 g (11% en equivalentes) de una disolución acuosa al 1% en peso de n-propilamina con agitación. Tras aproximadamente 30 minutos de agitación, se añadió ácido clorhídrico al 3,5% para ajustar la dispersión hasta un pH de 2,0. Tras una hora de agitación, la dispersión se separó mediante filtración por succión. La torta húmeda resultante se dispersó en ácido clorhídrico 1 N, se calentó hasta 70°C y después se agitó. El producto resultante se dispersó en agua, se lavó con agua y se separó de nuevo. Esta operación se repitió tres veces para lograr un lavado suficiente. El producto resultante se secó a 110°C durante 15 horas y posteriormente se disgregó mediante una mezcladora para obtener ácido titánico en forma de copos. Se encontró que este polvo tenía un contenido en potasio del 0,2% en peso, en lo que se refiere al óxido de potasio ( $K_2O$ ), un diámetro mayor promedio de 0,8  $\mu m$  y un espesor promedio de 0,2  $\mu m$ .

Se determinó la resistividad volumétrica ( $\Omega \cdot cm$ ), el diámetro mayor promedio ( $\mu m$ ) y el espesor promedio ( $\mu m$ ) para los compuestos conductores obtenidos en los ejemplos 1 - 6 y los ejemplos comparativos 1 - 4, anteriores así como la resistencia superficial ( $\Omega$ ) para las composiciones conductoras respectivas, según los procedimientos siguientes. Los resultados se muestran en la tabla 1.

(1) Resistividad volumétrica ( $\Omega \cdot cm$ )

Se empaquetaron 0,5 g de cada muestra en polvo en un recipiente tubular de poliacetal (diámetro externo de 28 mm, diámetro interno de 10 mm y longitud de 30 mm). Dos varillas de cobre, que tienen cada una un diámetro de dimensión idéntica al diámetro interno del recipiente tubular y que sirven como un electrodo, se insertaron en el recipiente tubular desde sus extremos opuestos para situar el polvo de la muestra entre ellos. Las varillas de cobre se presionaron la una contra la otra para comprimir el polvo de la muestra a una presión de 100 kg/cm<sup>2</sup>. Se midieron los valores para la corriente y la tensión entre los electrodos (varillas de cobre). Se calculó un valor de resistencia R ( $\Omega$ ) a partir de las mediciones. Además, se calculó la resistividad volumétrica  $\rho$  ( $\Omega \cdot cm$ ) a partir del espesor de la muestra durante la medición y el área del electrodo, según la siguiente ecuación:

$$\text{Resistividad volumétrica } \rho = \text{resistencia } (\Omega) \times [\text{área del electrodo (cm}^2\text{)} / \text{espesor de la muestra (cm)}]$$

(2) Diámetro mayor promedio ( $\mu m$ ) y espesor promedio ( $\mu m$ )

El diámetro mayor promedio se determinó mediante un dispositivo de medición de distribución del tamaño de partícula por difracción láser. El espesor promedio se determinó colocando la muestra en observación o bien mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM) a 1.000 - 10.000 aumentos, o mediante un microscopio electrónico de transmisión (TEM) a 10.000 - 1.000.000 aumentos, y después leyendo las escalas para determinar los valores reales.

Las composiciones de resina conductoras de esta invención y las composiciones de resina comparativas se prepararon según el procedimiento siguiente. Cada uno de los compuestos conductores en forma de copos obtenido en los ejemplos 1 - 6 se añadió a un aglutinante acrílico (nombre del producto: Acrose Super FS Clear, contenido en sólidos del 40%, producto de Dai Nippon Toryo Co., Ltd.) en la cantidad del 30% en peso de los sólidos, y después se mezcló con agitación para preparar de esta manera las composiciones conductoras.

Se siguió el procedimiento anterior, con la excepción de que se utilizaron las composiciones conductoras de los ejemplos comparativos 1 - 4, en lugar de los compuestos conductores de los ejemplos 1 - 6, para preparar de esta manera las composiciones comparativas.

Cada una de las composiciones conductoras obtenidas anteriormente de la presente invención y las composiciones conductoras comparativas se recubrió con una película de PET (poli(tereftalato de etileno)) de 50  $\mu m$  de espesor para proporcionar una película seca de 5  $\mu m$  de espesor sobre ellas y después se secó. El valor de la resistencia de superficie ( $\Omega$ ) de la película de recubrimiento resultante se midió utilizando un dispositivo de medición (nombre del producto: Hiresta IP, para la alta resistencia de  $10^4$  -  $10^{12} \Omega$ , y nombre del producto: Lowresta GP, para la baja resistencia de  $10^{-5}$  -  $10^7 \Omega$ , ambos fabricados por Mitsubishi Chem. Corp.). Los resultados se muestran en la tabla 3.

## ES 2 285 192 T3

Además, las composiciones de resina conductoras de esta invención y las composiciones de resina comparativas se prepararon según el siguiente procedimiento. Cada uno de los compuestos conductores en forma de copos de los ejemplos 1 - 6 se incorporó en nylon 6,6 (nombre del producto: Zytel, producto de Du Pont) en la cantidad del 30% en peso y después se amasó para preparar gránulos de las composiciones conductoras de esta invención.

Se siguió el procedimiento anterior, excepto en que se utilizaron las composiciones conductoras de los ejemplos comparativos 1 - 4, en lugar de los compuestos conductores de los ejemplo 1 - 6, para preparar gránulos de las composiciones comparativas.

Mediante el uso de los gránulos obtenidos anteriormente de las composiciones conductoras de esta invención y las composiciones conductoras comparativas, se midió el tamaño (Mf) de cada producto moldeado tras 24 horas de moldeo y el tamaño (Mw) del molde, según el método DIN-16901 y después se calculó el coeficiente de consolidación (%) a partir de la siguiente ecuación. Los resultados se muestran en la tabla 3.

$$\text{Coeficiente de consolidación del molde (\%)} = (Mw - Mf) / Mw \times 100$$

En vista de la anisotropía durante el moldeo, cada valor enumerado en la tabla se obtuvo dividiendo la diferencia entre los valores medidos en la dirección del flujo durante el moldeo de la resina y en la dirección transversal al mismo por 2.

(Tabla pasa a página siguiente)

# ES 2 285 192 T3

TABLA 3

5		Ej.2	Ej.3	Ej.1	Ej.4	Ej.5	Ej.6
	Forma de la partícula	De copo	De copo	De copo	De copo	De copo	De copo
10	Diámetro mayor promedio ( $\mu\text{m}$ )	6,2	10	30	80	5	20
15	Espesor promedio ( $\mu\text{m}$ )	0,04	0,5	0,3	0,7	0,3	0,5
20	Resistividad volumétrica ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$8 \times 10^2$	$1 \times 10^2$	$8 \times 10^1$	$9 \times 10^1$	$7 \times 10^1$	$6 \times 10^1$
25	Resistencia superficial ( $\Omega$ )	$7 \times 10^6$	$8 \times 10^6$	$5 \times 10^6$	$6 \times 10^6$	$9 \times 10^6$	$7 \times 10^6$
30	Coeficiente de consolidación del molde (%)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
35		Ej. Comp.1	Ej. Comp.2	Ej. Comp.3	Ej. Comp.4		
40	Forma de la partícula	Granular	De copo	De copo	De copo		
45	Diámetro mayor promedio ( $\mu\text{m}$ )	0,3	30	30	0,8		
50	Espesor promedio ( $\mu\text{m}$ )	0,3	2	0,3	0,2		
55	Resistividad volumétrica ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$1 \times 10^2$	$2 \times 10^2$	$2 \times 10^2$	$5 \times 10^3$		
60	Resistencia superficial ( $\Omega$ )	Más de $10^{12}$	$6 \times 10^9$	$2 \times 10^{10}$	Más de $10^{13}$		
65	Coeficiente de consolidación del molde (%)	0,2	0,2	1,0	0,2		

## ES 2 285 192 T3

A partir de la tabla 3 está claro que la composición de resina que contiene cada composición conductora en forma de copo de esta invención, aun cuando está formada en una película muy fina que mide  $5\text{ }\mu\text{m}$ , muestra un buen valor de resistencia superficial. Por el contrario, está claro que las películas con  $5\text{ }\mu\text{m}$  de espesor formadas a partir de las composiciones conductoras de los ejemplos comparativos 1 - 4 muestran valores de resistencia de superficie muy malos, lo que demuestra la dificultad de la formación de películas finas.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

# REIVINDICACIONES

- 5 1. Compuesto conductor en forma de copos **caracterizado** porque comprende óxido de titanio que tiene un diámetro mayor promedio de 1 - 100  $\mu\text{m}$  y un espesor promedio de 0,01 - 1,5  $\mu\text{m}$  y que contiene el 0,3 - 5% en peso de potasio en lo que se refiere al óxido de potasio ( $\text{K}_2\text{O}$ ), una primera capa conductora que comprende óxido de estaño que contiene antimonio y proporcionada sobre una superficie del óxido de titanio, y una segunda capa conductora que comprende óxido de estaño y proporcionada sobre la primera capa conductora.
- 10 2. Compuesto conductor en forma de copos según la reivindicación 1, en el que la primera capa conductora contiene 0,1 - 50 partes en peso de un componente de antimonio en lo que se refiere al óxido de antimonio ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ), basándose en 100 partes en peso de un componente de estaño en lo que se refiere al óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ).
- 15 3. Compuesto conductor en forma de copos según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque puede obtenerse permitiendo que un compuesto básico que tiene un efecto de hinchado entre capas actúe sobre el ácido titánico estratificado para delaminar de ese modo el ácido titánico estratificado en copos de ácido titánico, aplicando un compuesto estannico para formar dicha primera capa conductora sobre el ácido titánico en forma de copos, aplicando un compuesto estannoso para formar dicha segunda capa conductora sobre la primera capa conductora y someter la combinación a un tratamiento térmico.
- 20 4. Compuesto conductor que comprende un aglutinante y el compuesto conductor en forma de copos según una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 3.
- 25 5. Composición conductora según la reivindicación 4, **caracterizada** porque contiene 100 partes en peso del aglutinante y 5 - 50 partes en peso del compuesto conductor en forma de copos según una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 3.
- 30 6. Composición conductora según la reivindicación 4 ó 5, en el que dicho aglutinante puede ser de uno o más tipos seleccionados de resinas termoplásticas, resinas termoendurecibles, agregados inorgánicos y compuestos orgánicos que contienen metales.