



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 131 544**
B1

⑫

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift:
13.01.88

⑤① Int. Cl.*: **H 01 B 1/16, H 01 B 1/18**

②① Anmeldenummer: **84810326.3**

②② Anmeldetag: **02.07.84**

⑤④ **Elektrisch leitende Füllmittel.**

③⑩ Priorität: **08.07.83 CH 3766/83**
22.09.83 CH 5153/83
09.02.84 CH 617/84

⑦③ Patentinhaber: **CIBA- GEIGY AG, Klybeckstrasse**
141, CH- 4002 Basel (CH)

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.01.85 Patentblatt 85/3

⑦② Erfinder: **Bäbler, Fridolin, Dr., Route du Couchant**
12, CH- 1723 Marly (CH)
Erfinder: **Munk, Kurt, Dr., Muttenerstrasse 28,**
7889 Grenzach, (CH)

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
13.01.88 Patentblatt 88/2

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
FR-A-2 016 743

EP 0 131 544 B1

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

Beschreibung

Verschiedene Applikationsgebiete verlangen elektrisch leitende Kunststoffsysteme, welche neben guten elektrischen Eigenschaften zusätzlich gute mechanische Festigkeiten aufweisen. Bekannte elektrisch leitende Füllmittel, beispielsweise Metallpulver, weisen wohl sehr gute elektrische Leitfähigkeiten auf, lassen sich aber infolge ihrer schlechten Dispergierbarkeit schwer in Kunststoffe einarbeiten, ergeben inhomogene Systeme, können die mechanischen Eigenschaften negativ beeinflussen und die katalytische Zersetzung der Kunststoffe fördern.

Es wurde nun gefunden, dass man durch Pyrolysieren einer Mischung aus einem Metallphthalocyanin und einem bestimmten anorganischen Füllstoff elektrisch leitende Produkte erhält, die sich ausgezeichnet als elektrisch leitende Füllmittel für Kunststoffsysteme und für anorganisches Material eignen. Solche Produkte weisen die Vorteile der bereits heute mit Erfolg zur Verbesserung der mechanischen Festigkeit der Kunststoffe oder der anorganischen Materialien eingesetzten anorganischen Füllmittel auf und sind infolge der gut haftenden Beschichtung von pyrolysiertem Phthalocyanin elektrisch leitend. Sie lassen sich zudem einwandfrei einarbeiten, ergeben somit homogene Systeme und bewirken nicht deren Zersetzung.

Die Erfindung betrifft somit ein Verfahren zur Herstellung eines elektrisch leitenden Füllmittels, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Mischung aus mindestens einem Metallphthalocyanin und mindestens einem anorganischen Füllstoff pyrolysiert.

Geeignete Metallphthalocyanine sind z. B. Kupfer-, Eisen-, Nickel-, Aluminium-, Kobalt-, Mangan-, Zinn-, Silicium-, Germanium-, Blei-, Titan-, Chrom-, Uran-, Magnesium-, Vanadium-, Molybdän- oder Zinkphthalocyanine, wobei auch Gemische von zwei oder mehr verschiedenen Metallphthalocyaninen möglich sind. Die Metallphthalocyanine können auch mit metallfreien Phthalocyaninen vermischt sein. Ebenenfalls können beispielsweise mit Sulfonsäure-, Sulfonamid-, Sulfoester-, Alkyl-, Aryl-, Aryläther- oder Thioätherresten substituierte Metallphthalocyanine verwendet werden. Die Metallphthalocyanine können in feiner oder grober Form eingesetzt werden. Für die erfindungsgemässen elektrisch leitenden Füllmittel verwendet man als Metallphthalocyanin bevorzugt Kupfer-, Nickel-, Kobalt- oder Eisenphthalocyanin, ganz bevorzugt aber Kupferphthalocyanin, aus wirtschaftlichen Gründen insbesondere rohes β -Kupferphthalocyanin.

Als organische Füllstoffe eignen sich insbesondere Glas, Quarz, Tonminerale, Feldspate, Silikate, Carbonate, Gesteinsmehle, Tonerde, Oxide oder Sulfate, wobei es sich um synthetische oder natürliche Materialien handeln kann, wie z. B. Quarzpulver, Glimmer, Talkum, Feldspat, Perlite, Basalt, Asbest, Schiefermehl, Kaolin, Wollastonit, Kreidepulver, Dolomit, Gips, Lava, Magnesiumcarbonat, Schwerspat, Bentone, Kieselsäureaerogel, Lithopone, Diatomeen, Metalloxide wie Magnesium-, Aluminium-, Titan-, Zink-, Eisen-, Bor-, Nickel-, Chrom-, Zirkon-, Vanadium-, Zinn-, Cobalt-, Antimon-, Wismuth- oder Manganoxide, sowie deren Mischoxide, ferner Metallsulfide wie Zink-, Silber- oder Cadmiumsulfid, Glaspulver, Glaskugeln, Glasfasern, Siliciumcarbid oder Cristobalit. Die genannten Füllstoffe können einzeln oder in Mischungen verwendet werden und können faserförmig, körnig oder pulverförmig beschaffen sein.

Als Füllstoff verwendet man bevorzugt Aluminiumoxid, Wollastonit, Titandioxid, Glimmer, Eisenoxid oder Quarz, insbesondere feinteiligen Quarz.

Von besonderem Interesse sind erfindungsgemäss hergestellte elektrisch leitende Füllmittel, worin der anorganische Füllstoff kristalliner oder amorpher Quarz mit einer Teilchengrösse von 0,01 bis 1000 μm , bevorzugt 2 bis 200 μm , ist.

Die erfindungsgemäss in Frage kommenden elektrisch leitenden Füllmittel können hergestellt werden, indem man das zu pyrolysierende Pigment und den anorganischen Füllstoff trocken oder in wässriger Suspension, gegebenenfalls unter Mahlen, innig miteinander vermischt, wobei, falls in wässriger Suspension gearbeitet wird, anschliessend filtriert und getrocknet wird. Gegebenenfalls kann der anorganische Füllstoff bereits bei der Synthese des Metallphthalocyanins zugesetzt werden.

Auf 100 Gew.-Teile trockene Ausgangsmischung setzt man bevorzugt 5 bis 99, insbesondere 10 bis 50 Gew.-Teile zu pyrolysierendes Pigment ein. Die so erhaltene Mischung aus anorganischem Füllstoff und Metallphthalocyanin wird anschliessend pyrolysiert, wobei der anorganische Füllstoff mit pyrolysiertem Pigment beschichtet wird. Die Pyrolyse kann bei 0,5 bis 20 bar, bevorzugt bei Normaldruck, in Luft, in Inertgas, in Luft mit erhöhtem Sauerstoffgehalt oder in Wasserstoffgas erfolgen. Druck, Gas und Temperaturerhöhung in Funktion der Zeit werden in der Regel so gewählt, dass das Pigment in möglichst hoher Ausbeute an Kohlenstoff und Metall pyrolysiert. Als Gas eignen sich insbesondere Luft oder Stickstoff. Das Pyrolysieren findet zweckmässig bei Temperaturen von 650 bis 2500°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 800 - 1200°C statt. Das erfindungsgemässe Verfahren findet bevorzugt bei Temperaturen von 650 bis zu 2500°C, bei einem Druck von 0,5 bis 20 bar und in Luft, Inertgas, in Luft mit erhöhtem Sauerstoffgehalt oder in Wasserstoffgas, ganz bevorzugt aber bei 800 bis 1200°C und bei Normaldruck in Luft, statt. Beispielsweise erhält man bei der Erhitzung einer 1 : 1 Mischung von Quarzmehl/Cu-Phthalocyanin in Luft auf 1050°C (bei Normaldruck) ein Produkt bestehend aus ca. 61 Gew.-% Siliciumdioxid, 30 Gew.-% Kohlenstoff, 6,4 Gew.-% Kupfer und 2,6 Gew.-% Stickstoff. Die elektrische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur beträgt etwa $10 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Das Pyrolyseprodukt fällt je nach Mischungsverhältnis Pigment/Füllstoff in zusammenhängender oder loser, dunkelgrauer bis schwarzer fester Masse an und wird in der Regel gebrochen und pulverisiert.

Die erfindungsgemäss hergestellten, elektrisch leitenden Füllmittel eignen sich insbesondere zur Einarbeitung in hochmolekulares organisches oder anorganisches Material. Als hochmolekulares organisches

Material eignen sich z. B. Celluloseäther und -ester, wie Äthylcellulose, Acetylcellulose, Nitrocellulose, Polyamide, Copolyamide, Polyäther und Polyätheramide, Polyurethane oder Polyester, natürliche Harze oder Kunstharze, insbesondere Harnstoff- und Melamin/Formaldehydharze, Epoxidharze, Alkydharze, Phenoplaste, Polyacetale, Polyvinylalkohole, Polyvinylacetat-, -stearat-, -benzoat-, -maleat, Polyvinylbutyral, Polyallylphthalat, Polyallylmelamin und deren Copolymere, Polyphenyloxide, Polysulfone, halogenhaltige Vinylpolymere wie Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylfluorid sowie Polychloropren und Chlorkautschuke, ferner Polycarbonate, Polyolefine, wie Polyäthyl^{en}, Polypropylen und Polystyrol, Polyacrylnitril, Polyacrylsäureester, thermoplastische oder härtbare Acrylharze, Gummi, Bitumen, Casein, Silikon und Silikonharze, einzeln oder in Mischungen. Die erwähnten hochmolekularen Verbindungen können als plastische Massen, Schmelzen oder Lösungen vorliegen. Die erfindungsgemäss hergestellten, leitenden Füllmittel können nach den in der Technik üblichen Methoden, vor oder während der Formgebung, oder auch als Dispersion oder in Form von Präparaten zum hochmolekularen organischen Material zugegeben werden. Dabei kann man je nach Verwendungszweck noch weitere Stoffe zufügen, wie z. B. Lichtschutzmittel, Hitzestabilisatoren, Weichmacher, Bindemittel, Pigmente und/oder Farbstoffe, Russe, Flammenschutzmittel oder weitere Füllstoffe. Bezogen auf das hochmolekulare organische Material setzt man das erfindungsgemässe elektrisch leitende Füllmittel vorzugsweise in einer Menge von 0,5 bis 70, bevorzugt 15 bis 60 Gewichtsprozenten (pro Gesamt Mischung) ein. Die Zusätze können auch vor oder während der Polymerisation zugegeben werden.

Als Harz-/Härterkomponenten dienen bevorzugt Epoxidharze, die mit Dicarbonsäureanhydriden gehärtet werden.

Als anorganische Material, in welches sich die erfindungsgemäss hergestellten, elektrisch leitenden Füllmittel einarbeiten lassen, seien z. B. Zement, Beton, Gläser, keramische Materialien, anorganische Polymere, wie Polykieselsäure oder Polyphosphorsäurederivate, allein oder in Mischung mit organischen Polymeren, wie beispielsweise Asphalt, erwähnt. Bezogen auf das anorganische Material setzt man die erfindungsgemässe hergestellten, elektrisch leitenden Füllmittel vorzugsweise in einer Menge von 5 bis 70, bevorzugt 15 bis 60 Gewichtsprozenten (pro Gesamt Mischung) ein.

Mit den erfindungsgemäss hergestellten Füllmitteln lassen sich auf wirtschaftliche Art Kunststoffsysteme mit ausgezeichneten mechanischen und elektrischen Eigenschaften herstellen. Sie wirken auf das Trägermaterial verstärkend und zeichnen sich durch eine gute elektrische Leitfähigkeit aus. Gewisse Kunststoffe, beispielsweise Epoxidharze, enthaltend die erfindungsgemässen Füllmittel, weisen zudem über einen weiten Temperaturbereich eine konstante elektrische Leitfähigkeit auf.

Giessharzmassen, beispielsweise Epoxidgiessharze, enthaltend die erfindungsgemäss hergestellten Füllmittel, weisen zudem auch bei hoher Leitfähigkeit gute verarbeitungstechnische Eigenschaften auf (beispielsweise keine oder nur geringe Thixotropie) und führen zu Formteilen ohne Minderung der mechanischen Eigenschaften.

Gegebenenfalls können die erfindungsgemäss erhaltenen Füllmittel in Mischung mit Metallen, beispielsweise in Form von Pulvern, Spänen oder Fasern, in Kunststoffe eingearbeitet werden. Das hierfür zu verwendende Metall und seine Konzentration richten sich nach dem Einsatzgebiet und sollen die mechanischen Eigenschaften und die Beständigkeit beispielsweise gegen die Zersetzung der damit hergestellten Kunststoffherzeugnisse nicht verschlechtern. Dabei handelt es sich beispielsweise um Stahlfasern und/oder Aluminiumflocken. Anstelle von Metallen können aber auch Kohlenstoff-Fasern eingesetzt werden.

Durch Verdünnen mit den eingangs aufgeführten Füllstoffen oder durch Zugabe abgestufter Mengen der erfindungsgemäss hergestellten Füllmittel in derartige Kunststoffe oder in anorganische Materialien lässt sich die elektrische Leitfähigkeit gezielt einstellen, beispielsweise so, dass elektrisch partiell leitende Zusammensetzungen entstehen. Dies ist besonders wichtig zur Steuerung elektrischer Felder und/oder zum Abbau von Oberflächen- bzw. Raumladungen.

Die erfindungsgemäss hergestellten elektrisch leitenden Füllmittel eignen sich nicht nur zur Herstellung von antistatisch wirkenden und elektrisch leitenden Polymermassen, Kunststoffartikeln und Beschichtungen. Sie können auch zur Herstellung von Batterien und anderen Gegenständen in der Mikroelektronik, in oder als Sensoren, als Katalysator bei gewissen chemischen Reaktionen, zur Herstellung von Sonnenkollektoren, zur Abschirmung empfindlicher elektronischer Bauteile und Hochfrequenzfelder [EMI-shielding], zum Potentialausgleich und Glimmschutz, zur höheren Belastbarkeit elektrischer Anlagen und Maschinen, zur Steuerung elektrischer Felder und Ladungen in elektrischen Geräten oder als Flächenheizleiter verwendet werden.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung. Teile bedeuten Gew.-Teile und Prozente Gew.-Prozente.

Beispiel 1: 90 Teile Quarzmehl W1[®] der Firma SHELCO AG(SH-Birsfelden) werden zusammen mit 90 Teilen rohem β -Kupferphthalocyanin während 30 Minuten auf einer Turbula-Maschine der Firma W.A. Bachofen (CH-Basel) gut vermischt. Die Mischung wird in einem Quarzglasgefäss, dessen Deckel eine kleine Oeffnung aufweist, in einem Ofen innert 6 Stunden auf 1050°C erhitzt. Nach 0,5 Stunden bei dieser Temperatur kühlt man ab und erhält 157 Teile eines grauschwarzen, festen Masse, welche in einem Labormixer pulverisiert wird. Das Pulver weist eine Zusammensetzung von 61,5 Gew.-% SiO₂, 30 Gew.-% C, 6,5 Gew.-% Cu und 2 Gew.-% N auf. Die elektrische Leitfähigkeit, gemessen am komprimierten Pulver, beträgt bei Raumtemperatur 10 Scm⁻¹ (2 Elektroden-Messung an Micropressling).

Beispiele 2 bis 4: Verfährt man analog wie in Beispiel 1 beschrieben, verwendet jedoch als Ausgangsmischung die in Tabelle 1 angegebenen Verbindungen, so erhält man grau-schwarze Pulver mit den in der Tabelle 1 aufgeführten elektrischen Leitfähigkeiten.

Tabelle 1

Beisp.	Anorganischer Füllstoff	Metall-Phthalocyanin	Elektr.Leit- ^{**} fähigkeit in Scm ⁻¹ bei 20-25° C
5			
2	80 Teile Titanoxid (KRONOS® RN 56)	20 Teile Cu-Pc*	3
3	90 Teile Titanoxid (KRONOS® RN 56)	10 Teile Cu-Pc	1
10	4	80 Teile Quarzmehl W [®] 6 (Firma SIHELCO)	20 Teile Cu-Pc 0,5

*Cu-Pc = Kupferphthalocyanin

** gemäss F. Beck, "Berichte Bunsengesellschaft, Physikalische Chemie" 68 (1964), Seiten 558-567.

15 Beispiel 5: 50 Teile WI[®] der Firma SIHELCO AG (CH-Birsfelden) werden zusammen mit 50 Teilen Nickelphthalocyanin während 30 Minuten auf einer Turbula Maschine der Firma W.A. Bachofen (CH-Basel) gut vermischt. Die Mischung wird in einem Quarzglasgefäss, dessen Deckel eine kleine Oeffnung aufweist, in einem Ofen innert 6 Stunden auf 1000° C erhitzt. Man hält das Gemisch 1 Stunde bei 1000° C und lässt es dann auf Raumtemperatur abkühlen. Man erhält 86,2 Teile einer grauschwarzen festen Masse, welche gepulvert wird. Die elektrische Leitfähigkeit des so erhaltenen Pulvers beträgt bei Raumtemperatur 12 Scm⁻¹.

20 Beispiele 6-10: Verfäht man analog wie in Beispiel 5 beschrieben, verwendet jedoch als Ausgangsmischung die in Tabelle 2 angegebenen Verbindungen, so erhält man grauschwarze Pulver mit den in Tabelle 2 angegebenen elektrischen Leitfähigkeiten.

25 Tabelle 2

Beisp.	Anorganischer Füllstoff	Metallphthalocyanin	Elektr.Leitfähigkeit Scm ⁻¹ bei 20-25° C
6	80 Teile Aluminiumoxid	20 Teile Cu-Pc*	0,6
7	5 Teile Zinkoxid	95 Teile Al-Pc	18,5
30	8	5 Teile Glimmerpulver	95 Teile Ni-Pc 35,5
9	5 Teile Talkpulver	95 Teile V-Pc	60,5
10	40 Teile Wollastonit 20 Teile Eisenoxid (BAYERROX 130M [®] der Fa.BAYER AG)	40 Teile Cu-Pc	6,0
35			

* Pc = Phthalocyanin

Beispiel 11: Verfäht man wie in Beispiel 5 beschrieben, leitet aber während der Pyrolyse Stickstoff langsam durch das Reaktionsgefäss, so erhält man ein grauschwarzes Pulver mit ähnlichen Eigenschaften.

40 Beispiel 12: 270 Teile eines analog zu Beispiel 1 hergestellten Füllmittels aus 135 Teilen Quarzmehl W12[®] der Firma SIHELCO AG und 135 Teilen des gemäss Beispiel 1 erhaltenen elektrisch leitenden Pulvers werden zu 100 Teilen Araldit CY 225[®] (modifizierter Bisphenol-A-Epoxidharz mit einem Molekulargewicht von 380) und 80 Teilen des Härter HY 925[®] (modifiziertes Dicarbonsäureanhydrid) gegeben. Man erwärmt auf 80° C, homogenisiert mit einem Flügelrührer und entlüftet während 3 Minuten. Anschliessend wird die Mischung in auf 80° C vorgewärmte Formen gegossen und während 4 Stunden bei 80° C und während 8 Stunden bei 140° C gehärtet (DIN Nr. 16945). An den so hergestellten Martensstäben und Platten werden folgende Daten gemessen:

50

55

60

65

0 131 544

	- Glasumwandlungstemperatur (DTA): (135x135x4mm Platte)	121° C
5	- Wärmeformbeständigkeit nach Martens (DIN Nr. 53458): (120x15x10mm Stäbe)	112° C
	- Biegefestigkeit (DIN Nr. 53452, bei max. Festigkeit): (135x135x4mm Platte)	93,2 N/mm ²
10	- Randfaserdehnung (DIN Nr. 53452, bei max. Festigkeit): (135x135x4mm Platte)	1,26 %
	- Spez. Durchgangswiderstand nach DIN nr. 53482: (135x135x2mm Platte)	3,10 ⁸ Ωcm

15 Beispiel 13: Für die Färbung von PVC wird eine Mischung von 65 Teilen stabilisiertem PVC, 35 Teilen Dioctylphthalat und 25 Teilen des nach Beispiel 1 erhaltenen Produkts hergestellt und zwischen zwei Rollen eines Walzkalenders bei ca. 150° C 5 Minuten hin und her bewegt. Die so erhaltene Weich-PVC-Folie weist einen spezifischen Oberflächenwiderstand R_{Ω} , gemessen nach DIN 53482 (Elektrodenanordnung A), von $5,5 \cdot 10^{10} \Omega \text{ cm}$ auf.

20 Beispiel 14: In einem 300 Vol.-Teile fassenden Laborknetter werden 25 Teile des nach Beispiel 1 erhaltenen Produktes, 37,5 Teile Polyäthylenwachs AC-617® der Firma Allied Chemicals und 125 Teile Natriumchlorid während 6 Stunden bei 80-110° C geknetet. Danach werden 62,5 Teile MOPLEN MOB-120® der Firma Montecatini in die Knetmasse eingearbeitet. Die Knetmasse wird im laufenden Knetter auf 30° C abgekühlt, dabei bildet sich eine grauschwarze pulverige Masse, welche mit ca. 3 Litern Wasser auf einer FRYMA Zahnkolloidmühle Z 050 fein pulverisiert wird. Die erhaltene Suspension wird abfiltriert und der Presskuchen mit Wasser chloridfrei gewaschen. Das erhaltene Produkt wird in Vakuumtrockenschrank bei 50-60° C getrocknet. Man erhält 120 Teile eines feinen lockeren grauschwarzen Polyolefinpräparates, welches nach dem Extrudieren auf einem Laborextruder (Temp.Zone 1:160° C; Zone 2: 190° C; Zone 3: 220° C; Zone 4: 170° C) eine thermoplastische Masse ergibt. Diese Masse weist einen elektrischen Durchgangswiderstand von ca. $4 - 10^5 \Omega \text{ cm}$ auf, und eignet sich ausgezeichnet zur Herstellung von Spritzgussartikeln oder Fasern.

25 Beispiel 15: In einem 300 Vol.-Teile fassenden Laborknetter werden 32 Teile des nach Beispiel 1 erhaltenen Produktes, 48 Teile DYNAPOL® L 206 der Firma DYNAMIT-NOBEL, 160 Teile Natriumchlorid sowie 25-32 Vol.-Teile Diacetonalkohol ca. 5 Stunden bei 80° C geknetet. Im laufenden Knetter wird dann tropfenweise Wasser zugegeben und gleichzeitig gekühlt, bis sich die Knetmasse in ein Granulat umwandelt. Das Granulat wird auf einer FRYMA-Zahnkolloidmühle Z 050 mit viel Wasser gemahlen, abfiltriert, der erhaltene Presskuchen mit Wasser salzfrei gewaschen und danach im Vakuumtrockenschrank bei 65-70° C getrocknet. Man erhält eine grauschwarze pulverige Masse, welche auf einem Laborextruder zu einer Schnur extrudiert und danach auf einer Hackmaschine granuliert wird. Das so erhaltene 40%-ige Polyesterpräparat weist einen elektrischen Durchgangswiderstand von 10^4 bis $10^5 \Omega \text{ cm}$ auf.

30 Beispiel 16: Verfäht man analog wie in Beispiel 1, verwendet aber anstelle von 90 Teilen 5 Teile Quarzmehl W1® und anstelle von 90 Teilen 95 Teile β-Kupferphthalocyanin, so erhält man ein Produkt enthaltend ca. 12 Gew.-% an Kupfer. Es eignet sich ausgezeichnet als Katalysator der in Beispiel 17 beschriebenen Reaktion zur Herstellung eines anthrachinoiden Wollfarbstoffes.

35 Beispiel 17: Reaktionsschema

50

55

60

65

5

10

FIG1/65

15

20,2 Teile 1-amino-4-bromanthrachinon-2-sulfonsaures Natrium werden mit 300 Teilen Wasser verrührt und nach Zugabe von 13,8 Teilen Natriumcarbonat allmählich mit 11,25 Teilen l-Aminobenzol-4-sulfonsäure versetzt. Der auf 85°C erhitzten Mischung werden als Katalysator in Abständen von 45 Minuten 7 Portionen von je 1 Teil des nach Beispiel 16 erhaltenen Produktes, feinst gepulvert, zugefügt. Nach der letzten Zugabe wird das Gemisch eine weitere Stunde bei 85-90°C gerührt, darauf mit 7,5 Teilen Natriumcarbonat, 11,25 Teilen 1-Aminobenzol-4-sulfonsäure und 1 Teil des nach Beispiel 16 erhaltenen Produktes versetzt. Nach 20-stündigem Rühren bei 85-90°C werden 50 Teile Natriumchlorid zugegeben. Der beim Abkühlen ausfallende Niederschlag wird bei 25°C abfiltriert. Das feuchte Nutschgut wird in 1000 Teilen Wasser von 90°C verrührt und die Lösung nach Zugabe von 10 Teilen eines Filterhilfsmittels (Kieselgur Hyflo Supercel) filtriert. Die dunkelblaue Lösung (900 Teile) wird bei 75°C unter Rühren mit 135 Teilen Natriumchlorid versetzt und unter Rühren auf 35°C erkalten gelassen. Der ausgefallene Farbstoff wird abfiltriert, zweimal mit Natriumchloridlösung 15 % gewaschen und getrocknet. Man erhält unter Berücksichtigung des Natriumchloridgehaltes 18,3 Teile des Dinatriumsalzes der 1-Amino-4-anilinoanthrachinon-2,4'-disulfonsäure als dunkles Pulver. Der Farbstoff färbt Wolle aus saurem Bade in blauen Tönen.

35

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines elektrisch leitenden Füllmittels, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Mischung aus mindestens einem Metallphthalocyanin und mindestens einem anorganischen Füllstoff pyrolysiert.
2. Verfahren gemäss Anspruch 1, wobei man als Metallphthalocyanin Kupfer-, Nickel-, Kobalt- oder Eisenphthalocyanin verwendet.
3. Verfahren gemäss Anspruch 1, wobei man als Metallphthalocyanin Kupferphthalocyanin verwendet.
4. Verfahren gemäss Anspruch 1, wobei man als Metallphthalocyanin rohes β -Kupferphthalocyanin verwendet.
5. Verfahren gemäss Anspruch 1, wobei man als anorganischen Füllstoff Aluminiumoxid, Wollastonit, Eisenoxid, Titandioxid, Glimmer oder Quarz verwendet.
6. Verfahren gemäss Anspruch 1, wobei man als anorganischen Füllstoff kristallinen oder amorphen Quarz mit einer Teilchengrösse von 0,01 bis 1000 μm verwendet.
7. Verfahren gemäss Anspruch 1, wobei man bei Temperaturen von 650 bis zu 2500°C, bei einem Druck von 0,5 bis 20 bar und in Luft, Inertgas, in Luft mit erhöhtem Sauerstoffgehalt oder in Wasserstoffgas pyrolysiert.
8. Verfahren gemäss Anspruch 1, wobei man bei 800 bis 1200°C und bei Normaldruck in Luft pyrolysiert.
9. Verwendung des Verfahrens gemäss Anspruch 1 zur Herstellung von Füllmitteln zum Einarbeiten in hochmolekulares organisches Material.
10. Verwendung des Verfahrens gemäss Anspruch 1 zur Herstellung von Füllmitteln zum Einarbeiten in anorganisches Material.
11. Verwendung des Verfahrens gemäss Anspruch 1 zur Herstellung von Füllmitteln zum Einarbeiten in Epoxidharze.

60

Claims

1. A process for the preparation of an electrically conductive filler which comprises pyrolysing a mixture of at least one metal phthalocyanine and at least one inorganic filler.

65

2. The process according to claim 1, wherein the metal phthalocyanine used is copper, nickel, cobalt or iron phthalocyanine.

3. The process according to claim 1, wherein the metal phthalocyanine used is copper phthalocyanine.

5 4. The process according to claim 1, wherein the metal phthalocyanine used is the crude β -form of copper phthalocyanine.

5. The process according to claim 1, wherein the inorganic filler used is aluminium oxide, wollastonite, iron oxide, titanium dioxide, mica or quartz.

6. The process according to claim 1, wherein the inorganic filler used is crystalline or amorphous quartz with a particle size of 0.01 to 1,000 μm .

10 7. The process according to claim 1, wherein the pyrolysis is carried out at temperatures from 650 up to 2,500°C under a pressure of 0.5 to 20 bar in air, an inert gas, in air with an increased oxygen content or in hydrogen gas.

8. The process according to claim 1, wherein the pyrolysis is carried out at 800 to 1,200°C under atmospheric pressure in air.

15 9. The use of the process according to claim 1 for the preparation of a filler for incorporation into high molecular weight organic material.

10. The use of the process according to claim 1 for the preparation of a filler for incorporation into inorganic material.

20 11. The use of the process according to claim 1 for the preparation of a filler for incorporation into an epoxy resin.

Revendications

25 1. Procédé de préparation d'un produit de charge électroconducteur, procédé caractérisé en ce que l'on soumet à une pyrolyse un mélange d'une ou de plusieurs phtalocyanines métallifères et d'une ou de plusieurs charges minérales.

30 2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel on emploie comme phtalocyanine métallifère une phtalocyanine de cuivre, de nickel, de cobalt ou de fer.

3. Procédé selon la revendication 1 dans lequel on emploie une phtalocyanine de cuivre.

4. Procédé selon la revendication 1 dans lequel on emploie de la β -phtalocyanine de cuivre.

5. Procédé selon la revendication 1 dans lequel on emploie comme charge minérale de l'oxyde d'aluminium, de la wollastonite, de l'oxyde de fer, du dioxyde de titane, du mica ou du quartz.

35 6. Procédé selon la revendication 1 dans lequel on emploie comme charge minérale du quartz cristallisé ou amorphe en particules de 0,01 à 1000 μm .

7. Procédé selon la revendication 1 dans lequel on effectue la pyrolyse à des températures de 650 à 2500°C sous une pression de 0,5 à 20 bars dans de l'air, dans un gaz inerte, dans de l'air à teneur accrue en oxygène ou dans de l'hydrogène.

40 6. Procédé selon la revendication 1 dans lequel on effectue la pyrolyse à l'air à des températures de 800 à 1200°C, à la pression normale.

9. L'application du procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes pour préparer des produits de charge destinés à être incorporés dans des matières organiques macromoléculaires.

45 10. L'application du procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes pour préparer des produits de charge destinés à être incorporés dans des matières minérales.

11. L'application du procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes pour préparer des produits de charge destinés à être incorporés dans des résines époxydes.

50

55

60

65