



(10) **DE 10 2017 200 448 B4** 2022.07.14

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2017 200 448.7**

(22) Anmeldetag: **12.01.2017**

(43) Offenlegungstag: **20.07.2017**

(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **14.07.2022**

(51) Int Cl.: **C08K 3/00 (2018.01)**

C08K 3/04 (2006.01)

B33Y 70/00 (2020.01)

C08K 3/08 (2006.01)

C08K 9/02 (2006.01)

C08K 7/06 (2006.01)

C08L 67/04 (2006.01)

C08L 79/04 (2006.01)

C08L 25/08 (2006.01)

C08L 31/04 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

B29C 64/118 (2017.01)

B29C 70/88 (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:

15/000,609 19.01.2016 US

(73) Patentinhaber:

Xerox Corporation, Norwalk, Conn., US

(74) Vertreter:

**Grünecker Patent- und Rechtsanwälte PartG mbB,
80802 München, DE**

(72) Erfinder:

**Vella, Sarah J., Milton, Ontario, CA; Prestayko,
Rachel, Hamilton, Ontario, CA; Moorlag, Carolyn,
Mississauga, Ontario, CA; Keoshkerian, Barkev,
Thornhill, Ontario, CA**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

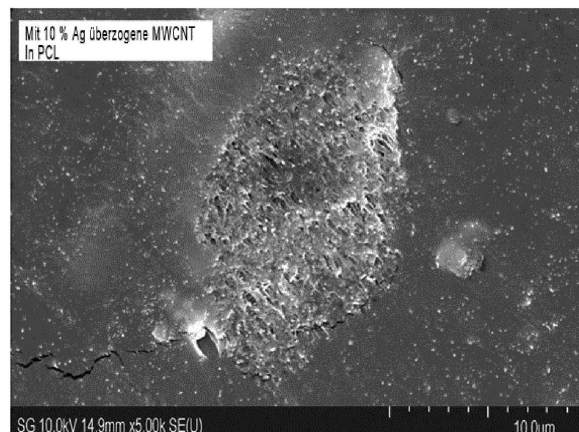
DE	10 2007 061 548	A1
US	2009 / 0 104 361	A1
US	2009 / 0 227 162	A1
US	2015 / 0 008 924	A1

(54) Bezeichnung: **LEITFÄHIGES POLYMERKOMPOSIT, VERFAHREN ZUM DREIDIMENSIONALEN DRUCKEN UND FILAMENT**

(57) Hauptanspruch: Leitfähiges Polymerkomposit, umfassend:

ein thermoplastisches Polymer, wobei das thermoplastische Polymer mindestens ein Polymer umfasst, das aus der Gruppe bestehend aus Polybenzimidazolen, Poly(ethylen-co-vinylacetat), Poly(styrol-isopren-styrol), Poly(styrol-ethylen-butylen-styrol) (SEBS), Polymilchsäure (PLA) und Polycaprolacton ausgewählt ist,

eine Vielzahl von mit Metall überzogenen Kohlenstoffnanoröhren in einer Menge von 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des leitfähigen Polymerkomposits; und eine Vielzahl von leitfähigen Silberflocken in einer Menge von 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des leitfähigen Polymerkomposits.



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein leitfähiges Polymerkomposit, ein Verfahren zum dreidimensionalen Drucken und ein Filament, umfassend das leitfähige Polymerkomposit.

[0002] Die additive Fertigung (auch bekannt als dreidimensionales Drucken) wie es in der Industrie praktiziert wird, betrifft bisher im Wesentlichen das Drucken von strukturellen Merkmalen. Es besteht ein Bedarf an Materialien und Prozessen, die funktionelle Eigenschaften (wie etwa elektronische Merkmale) in das additive Fertigen integrieren. Kürzlich wurden leitfähige Materialien, die potenziell bei der additiven Fertigung von Nutzen sind, auf den Markt gebracht, jedoch sind ihre Leitfähigkeiten im Allgemeinen gering und liegen in einem Bereich von $\sim 10^{-6}$ S/cm bis $\sim 0,5$ S/cm, obwohl einige Materialien mit höherer Leitfähigkeit (z. B. $\sim 2,0$ S/cm) bekannt sind. Die mechanischen Eigenschaften der kommerziell verfügbaren Materialien, insbesondere der leitfähigen Materialien wie etwa Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS) oder Polymilchsäure (PLA) sind im Allgemeinen beschränkt (sind z. B. nicht flexibel).

[0003] Übliche Techniken bei der additiven Fertigung nutzen die Extrusion von Pasten oder eines thermoplastischen Polymers. Pasten können bei Raumtemperatur oder erhöhten Temperaturen extrudiert werden, während thermoplastische Polymere auf einen geschmolzenen Zustand erhitzt werden, um extrudiert zu werden. Bei der Schmelzschtichtung (Fused Deposition Modeling, FDM) wird zum Beispiel ein thermoplastisches Filament in eine heiße Zone für eine kontinuierliche Extrusion eingeführt. Das geschmolzene Polymer kann Schicht auf Schicht auf einer Bauplatte abgeschieden werden, um 3D-Gegenstände zu bilden.

[0004] Es besteht großes Interesse in diesem Bereich der additiven Fertigung, verbesserte Materialien zu entwickeln, die verwendet werden können, um ohne Weiteres vollständig integrierte funktionelle Objekte zu drucken, die nicht nachträglich aufwendig zusammenmontiert werden müssen. Dies würde vollständig neue Designs in der Fertigung und dem Konsum von Alltagsgegenständen erlauben, insbesondere wenn sie mit leitfähigen Materialien ermöglicht werden könnten. Die Fähigkeit, leitfähige Komponenten innerhalb eines Gegenstands zu drucken, kann Potenzial für eingebettete Sensoren und Elektronik bieten. Daher ist die Erhöhung der Leitfähigkeit von Kunststoffkompositen zum dreidimensionalen Drucken von großem Interesse.

[0005] Es ist im Stand der Technik allgemein wohlbekannt, Additive zu Polymeren zu geben, um die elektrische Leitfähigkeit zu erhöhen. Zum Beispiel wurden Kohlenstoffnanoröhren zu Polymeren gegeben, um die Leitfähigkeit zu erhöhen, um bei xerographischen Komponenten antistatische Eigenschaften zu ermöglichen. Die stromlose Abscheidung von Metallen wie etwa Kupfer oder Silber auf Kohlenstoffnanoröhren ist ebenfalls allgemein bekannt. Zusammensetzungen mit Silbernanopartikeln, die auf MWCNT adsorbiert sind (im Gegensatz zur stromlosen Abscheidung von Metallen), in Kombination mit Silberflocken und ionischen Flüssigkeiten sind wohlbekannt, wie beschrieben in Nature Nanotechnology 2010, 5, 853. Diese Kompositmaterialien wurden für das Foliengießen aus Lösung hergestellt. Das Metall wurde nicht direkt unter Verwendung von stromloser Abscheidung auf die MWCNT gebracht, sondern das Verfahren beinhaltete die auf π - π -Wechselwirkungen der Nanopartikelliganden basierende Adsorption von vorgebildeten Nanopartikeln auf den Kohlenstoffnanoröhren.

[0006] Während leitfähige Polymere im Allgemeinen wohlbekannt sind, wie oben beschrieben, stehen derzeit auf dem Markt nur sehr wenige elektrische Leitfähigkeit aufweisende Materialien für das dreidimensionale Drucken zur Verfügung. Dies ist zumindest teilweise die Folge der strengen Verarbeitungsanforderungen der zum dreidimensionalen Drucken verwendeten Materialien, wozu die Fähigkeit gehört, das Material unter Beibehaltung der erwünschten Materialeigenschaften des Endprodukts zu extrudieren und zu komplexen gedruckten Formen zu formen. Die zur Verfügung stehenden Materialien haben relativ geringe Leitfähigkeiten, was den Bereich der potenziellen Anwendungen einschränkt. Die Materialien werden typischerweise so konstruiert, dass ein leitfähiges Material ein Perkulationsnetzwerk durch eine isolierende Polymerbasis bildet, sodass ein durchgehender Weg für den Elektronenfluss zur Verfügung steht. Die Bildung dieses leitfähigen Netzwerks ist dadurch beschränkt, wie die leitfähigen Partikel innerhalb der Polymerbasis angeordnet sind. Obwohl diese Materialien sowohl an Universitäten als auch in der Industrie umfassend untersucht wurden, liegt der Fokus typischerweise auf einer Minimierung der Menge von leitfähigem Additiv, das zur Bildung eines Perkulationsnetzwerks erforderlich ist, wobei die Leitfähigkeit relativ gering ist.

[0007] DE 10 2007 061 548 A1 betrifft ein elektrisch leitfähiges, isolierendes Polymermaterial, das Bornitrid in einer Menge von 12 bis 40 Gew.-% und ein polymerisierbares Monomer enthält.

[0008] US 2009/0 104 361 A1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoffnanoröhrchen/Polymer-Verbundwerkstoffen mit elektromagnetischer Abschirmwirkung, umfassend die Schritte des Herstellens einer Polymerlösung, die 0,5 bis 10 Gew.-% darin dispergierte Kohlenstoffnanoröhrchen umfasst, bezogen auf das Gewicht des Polymers, Auftragen der Polymerlösung, die darin dispergierte Kohlenstoffnanoröhrchen enthält, auf ein Substrat, und Trocknen der resultierenden auf das Substrat aufgetragenen Schicht.

[0009] US 2009/0 227 162 A1 offenbart eine Folie zur Bereitstellung eines gewünschten Grades an Schutz vor Blitzschlag für einen Verbundwerkstoff oder ein Metallsubstrat, umfassend eine Polymerfolie mit einem leitfähigen Material geringer Dichte, das Nanopartikel umfasst, die entweder in dem gesamten Film oder an der Oberfläche davon dispergiert sind, und die den gewünschten Schutz vor Blitzschlag bereitstellt.

[0010] US 2015/0 008 924 A1 betrifft eine Hochfrequenzabschirmung zur Verwendung in einem Magnetresonanztomographen, wobei die Abschirmung einen Träger und eine Vielzahl von Nanopartikeln umfasst, die unbeweglich mit dem Träger verbunden sind, entlang einer Raumrichtung ausgerichtet sind und eine Anisotropie elektrische Leitfähigkeit in Raumrichtung aufweisen.

[0011] Neue Kunststoff-Kompositmaterialien, die zum dreidimensionalen Drucken geeignet sind und eine erhöhte Leitfähigkeit zeigen, wären im Fachgebiet ein willkommener Schritt vorwärts. Solche Materialien könnten beträchtliche Auswirkungen auf das Gebiet der additiven Fertigung haben.

[0012] Eine Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung richtet sich auf ein leitfähiges Polymerkomposit. Das Komposit umfasst ein thermoplastisches Polymer, wobei das thermoplastische Polymer mindestens ein Polymer umfasst, das aus der Gruppe bestehend aus Polybenzimidazolen, Poly(ethylen-co-vinylacetat), Poly(styrol-isopren-styrol), Poly(styrol-ethylen-butylen styrol) (SEBS), Polymilchsäure (PLA) und Polycaprolacton ausgewählt ist; eine Vielzahl von mit Metall überzogenen Kohlenstoffnanoröhren in einer Menge von 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des leitfähigen Polymerkomposits; und eine Vielzahl von leitfähigen Silberflocken in einer Menge von 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des leitfähigen Polymerkomposits.

[0013] Eine Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung richtet sich auf ein Verfahren zum dreidimensionalen Drucken. Das Verfahren umfasst, ein Komposit einem dreidimensionalen Drucker bereitzustellen. Das Komposit ist das oben genannte Komposit. Das Komposit wird erhitzt und das erhitzte Komposit wird auf ein Substrat extrudiert, um einen dreidimensionalen Gegenstand zu bilden.

[0014] Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung richtet sich auf ein Filament aus dem oben genannten leitfähigem Polymerkomposit.

[0015] Die Zusammensetzungen der vorliegenden Anmeldung zeigen einen oder mehrere der folgenden Vorteile: Eine verbesserte Leitfähigkeit der Filamente für 3D-Druckanwendungen, wie etwa der Schmelzschichtung (FDM); Überziehen von MWCNT mit Metall verbesserte die Leitfähigkeit des Kompositmaterials verglichen mit dem Komposit mit nicht mit Metall überzogenen MWCNT; eine synergistische Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit bei Kompositen mit mit Metall überzogenen mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren und einem zweiten metallischen Additiv verglichen mit entweder dem MWCNT in PCL allein oder Flocken/Nanopartikel/Nanodraht allein in PCL-Kompositen, die gemessenen Elastizitätsmodule und/oder Biegemodule der Kompositmaterialien zeigen, dass sie einen ähnlichen Grad von Flexibilität wie das Basispolymer bewahren; und/oder ein verbessertes Verfahren zum Erhöhen der elektrischen Leitfähigkeit von Polymerkompositen unter Bewahrung der für ein additives Fertigen geeigneten Materialeigenschaften.

[0016] Es versteht sich, dass sowohl die vorangegangene allgemeine Beschreibung als auch die folgende detaillierte Beschreibung beispielhaft und nur erklärend gemeint sind und die vorliegenden Lehren, so wie sie beansprucht sind, keinesfalls einschränken.

[0017] Die angehängten Abbildungen, die in dieser Patentschrift aufgenommen sind und einen Teil von ihr darstellen, erläutern Ausführungsformen der vorliegenden Lehren und dienen zusammen mit der Beschreibung zur Erklärung der Prinzipien der vorliegenden Lehren.

Fig. 1 zeigt einen dreidimensionalen Drucker, der ein aus den Zusammensetzungen der vorliegenden Offenbarung hergestelltes Filament nutzt.

Fig. 2A zeigt eine REM-Aufnahme von mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren („MWCNT“), die mit Silberpartikeln dekoriert sind.

Fig. 2B ist eine REM-Aufnahme von mit Silberpartikeln (helle Punkte in der Aufnahme) dekorierten MWCNT auf einem TEM-Halter.

Fig. 2C ist ein energiedispersives Spektrum (EDS) von mit Silberpartikeln dekorierten MWCNT (aus dem Ring in **Fig. 2B**).

Fig. 3A zeigt mit 10 Gew.-% Silber überzogene mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren in PCL.

Fig. 3B zeigt mit 10 Gew.-% Silber überzogene mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren plus 10 Gew.-% Silberflocken in PCL, gemäß einem Beispiel der vorliegenden Offenbarung.

[0018] Es ist darauf hinzuweisen, dass einige Einzelheiten der Figur vereinfacht wurden und eher gezeichnet wurden, um das Verständnis der Ausführungsformen zu erleichtern, als strikte strukturelle Genauigkeit, Detail und Maßstab zu bewahren.

[0019] Im Folgenden wird detailliert auf die Ausführungsformen der vorliegenden Lehren Bezug genommen, von denen Beispiele in den beigefügten Abbildungen dargestellt sind. In den Abbildungen wurden durchgehend gleiche Bezugsnummern verwendet, um identische Elemente zu bezeichnen. In der folgenden Beschreibung wird Bezug genommen auf die angehängten Abbildungen, die einen Teil der Beschreibung bilden und die zur Darstellung spezifischer beispielhafter Ausführungsformen, in denen die vorliegenden Lehren ausgeführt werden können, gezeigt werden. Die folgende Beschreibung erfolgt daher lediglich beispielhaft.

[0020] Eine Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung richtet sich auf ein leitfähiges Polymerkomposit. Das Komposit umfasst ein thermoplastisches Polymer, wobei das thermoplastische Polymer mindestens ein Polymer umfasst, das aus der Gruppe bestehend aus Polybenzimidazolen, Poly(ethylen-co-vinylacetat), Poly(styrol-isopren-styrol), Poly(styrol-ethylen-butylstyrol) (SEBS), Polymilchsäure (PLA) und Polycaprolacton ausgewählt ist, eine Vielzahl von mit Metall überzogenen Kohlenstoffnanoröhren in einer Menge von 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des leitfähigen Polymerkomposits, und eine Vielzahl von leitfähigen Silberflocken in einer Menge von 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des leitfähigen Polymerkomposits. Die Komposite zeigen höhere Leitfähigkeiten als die gleichen Komposite, in denen nicht mit Metall überzogene Kohlenstoffnanoröhren bei gleichen Beladungen eingesetzt werden.

[0021] Das Komposit kann ein einzelnes Polymer oder eine Mischung der oben genannten thermoplastischen Polymeren umfassen. In einer Ausführungsform umfasst das thermoplastische Polymer nicht PLA.

[0022] Durch die Verwendung von thermoplastischen Polymeren im Gegensatz zu Epoxiden oder anderen duroplastischen Polymeren kann eine mehrmalige thermische Verarbeitung des Komposits zum Umformen des Materials ermöglicht werden. Dadurch kann es ermöglicht werden, das Material zum Schmelzen zu erhitzen, um zum Beispiel ein Filament zur Verwendung mit einem dreidimensionalen Drucker zu bilden. Das Filamentkomposit kann dann während des Extrusionsprozesses des dreidimensionalen Druckens wieder zum Schmelzen erhitzt werden.

[0023] Bei vielen Produkten kann es vorteilhaft sein, elastomere Polymere einzusetzen, die einen bestimmten erwünschten Grad von Elastizität und/oder Flexibilität aufweisen, die durch Elastizitätsmodul und Biegemodul charakterisiert werden können. In der vorliegenden Offenbarung wurde zur Bestimmung des Elastizitätsmoduls der Materialien das Verfahren nach ASTM D638 verwendet. Zur Bestimmung des Biegemoduls der Materialien wurde eine 3-Punkt-Biegeprüfung an Kunststoff nach ASTM D790 verwendet. Zum Beispiel können die Materialien der vorliegenden Offenbarung einen Elastizitätsmodul von weniger als 1,5 GPa, wie etwa weniger als 1 GPa oder weniger als 0,5 GPa aufweisen. Als anderes Beispiel kann das Material einen Biegemodul von weniger als 2 GPa, wie etwa weniger als 1 GPa oder weniger als 0,5 GPa aufweisen.

[0024] Das thermoplastische Polymer kann in dem Komposit in jeglicher geeigneten Menge enthalten sein, damit das Komposit in einem dreidimensionalen Druckprozess funktionsfähig ist. Geeignete Mengen umfassen einen Bereich von 30 bis maximal 90 Gew.-% oder 50 bis maximal 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des leitfähigen Polymerkomposits.

[0025] Die mit Metall überzogenen Kohlenstoffnanoröhren können jeglichen geeigneten Metallüberzug umfassen, der die Leitfähigkeit des Komposits verbessert. Als Beispiele umfasst der Metallüberzug mindestens ein Metall, das aus der Gruppe bestehend aus Silber, Kupfer, Nickel, Palladium, Gold und Cobalt ausgewählt ist. Der Metallüberzug kann aus reinem Metall oder einer Legierung von jeglichen dieser Metalle bestehen. In einer Ausführungsform hat das Metall eine Reinheit von 90 Gew.-% oder mehr, wie etwa 95, 98, 99 oder 100 Gew.-% Reinheit, wobei das Metall aus jeglichem der oben aufgeführten ausgewählt ist. Zum Bei-

spiel kann das Metall aus 95 Gew.-% oder mehr Silber bestehen, wie etwa im Wesentlichen 100 % reinem Silber. In einer Ausführungsform sind die mit Metall oder Metalllegierung überzogenen Kohlenstoffnanoröhren stromlos mit Metall überzogene Kohlenstoffnanoröhren. Zwar kann jegliches Beschichtungsverfahren verwendet werden, jedoch wird angenommen, dass das direkte Überziehen der Kohlenstoffnanoröhren mit Metall eine bessere Leitfähigkeit liefern kann als einige andere Beschichtungsverfahren.

[0026] Die stromlose Abscheidung auf den Nanoröhren kann auf jegliche geeignete Weise ausgeführt werden. Verschiedene Beispiele für geeignete stromlose Abscheidungstechniken sind im Stand der Technik bekannt. Zum Beispiel umfasst eine bekannte Technik zum stromlosen Abscheiden von Silber auf mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren die folgenden Schritte: (i) Oxidation der CNT (z. B. unter Verwendung von Luft-Plasma-Oxidation oder Erhitzen auf Rückfluss in einem konzentrierten Säurebad); (ii) Sensibilisierung der Oberfläche (z. B. Adsorption von Sn^{2+}) (auch als Voraktivierung bezeichnet); (iii) einen optionalen Beschleunigungsschritt (z. B. unter Verwendung von HCl , um die Cl -Ionenhülle vom Sn^{2+} -Kern wegzuzüßten); Aktivierung/Reduktion von Ag oder Pd , um die Sn^{2+} -Ionen zu ersetzen (was gelegentlich im gleichen Schritt wie die Sensibilisierung erfolgt); und stromlose Abscheidung von Metall (z. B. autokatalytische Reduktion von Ag). Es können auch andere geeignete stromlose Abscheidungsverfahren eingesetzt werden.

[0027] Als Substrat für das Überziehen mit Metall können jegliche geeigneten Kohlenstoffnanoröhren eingesetzt werden. Beispiele für geeignete Kohlenstoffnanoröhren umfassen einwandige Kohlenstoffnanoröhren, mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren und Mischungen daraus. In einer Ausführungsform sind die Kohlenstoffnanoröhren mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren. Es können auch Nanoröhren mit jeglichen geeigneten Abmessungen eingesetzt werden. Zum Beispiel kann die Länge der Kohlenstoffnanoröhren im Bereich von 0,045 μm bis 200 μm liegen und der äußere Durchmesser kann im Bereich von 1 nm bis 30 nm liegen. Als ein weiteres Beispiel kann das Aspektverhältnis von Länge zu äußerem Durchmesser im Bereich von 50 bis 5000 liegen. Kommerziell verfügbare Quellen von Kohlenstoffnanoröhren umfassen zum Beispiel Kohlenstoffnanoröhren, die von CHEAPTUBES™ oder NANOCYL™ erhältlich sind, wie etwa Nanocyl 7000.

[0028] Das Komposit umfasst die mit Metall überzogenen Kohlenstoffnanoröhren in einer Menge von 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des leitfähigen Polymerkomposits. Beispiele von geeigneten Mengen an mit Metall überzogenen Kohlenstoffnanoröhren umfassen einen Bereich von 5 bis 20 Gew.-% oder 5 bis 15 Gew.-% oder 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des leitfähigen Polymerkomposits.

[0029] Das Komposit umfasst eine Vielzahl von leitfähigen Silberflocken in einer Menge von 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des leitfähigen Polymerkomposits. Die Zugabe der leitfähigen Silberflocken trägt weiter zum bestehenden Perkulationsnetzwerk bei, das durch die mit Metall überzogenen Kohlenstoffnanoröhren gebildet wird, wodurch die Leitfähigkeit weiter erhöht wird. Die leitfähigen Silberflocken liegen beispielsweise in einer Menge im Bereich von 5 bis 30 Gew.-% oder 10 bis 30 Gew.-% oder 20 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des leitfähigen Polymerkomposits, vor.

[0030] Die leitfähigen Polymerkomposite der vorliegenden Offenbarung können jegliche anderen geeigneten optionalen Bestandteile in jeglichen erwünschten Mengen umfassen, wie etwa Trägerflüssigkeiten, Weichmacher, Dispersionsmittel und Tenside. Alternativ können Bestandteile, die in der vorliegenden Offenbarung nicht ausdrücklich genannt sind, eingeschränkt sein und/oder aus den hier offenbarten leitfähigen Polymerkompositen ausgeschlossen sein. So können die Mengen von thermoplastischem Polymer, mit Metall überzogenen Kohlenstoffnanoröhren und Silberflocken, mit oder ohne jegliche optionalen Bestandteile wie hier genannt, wie etwa Trägerflüssigkeiten, Weichmacher, Dispersionsmittel und Tenside, sich auf 90 bis 100 Gew.-% der gesamten, in denen Kompositen der vorliegenden Offenbarung genutzten Bestandteile addieren, wie etwa auf 95 bis 100 Gew.-% oder 98 bis 100 Gew.-% oder 99 bis 100 Gew.-% oder 100 Gew.-% der gesamten Bestandteile. Das Komposit der vorliegenden Offenbarung kann in jeglicher geeigneten Form vorliegen. In einer Ausführungsform ist das Komposit eine leitfähige Paste. Die Paste kann eine Paste bei Raumtemperatur sein oder ein Material, das erhitzt werden muss, um wie eine Paste zu fließen. In einer Ausführungsform umfasst die Paste mindestens eine Trägerflüssigkeit. In einer Ausführungsform kann die Trägerflüssigkeit ein Lösungsmittel sein, das ein oder mehrere der Pastenbestandteile auflösen kann. In einer weiteren Ausführungsform ist die Trägerflüssigkeit kein Lösungsmittel. Geeignete Trägerflüssigkeiten für die Paste umfassen zum Beispiel Toluol, Pyrrolidone (z. B. N-Methylpyrrolidon, 1-Cyclohexyl-2-pyrrolidon), N,N-Dimethylformamid (DMF), N,N-Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid und Hexamethylphosphoramid. Die Trägerflüssigkeit kann in der Paste in jeglicher geeigneten Menge eingeschlossen sein, wie zum Beispiel etwa 0,5 bis etwa 60 Gew.-% basierend auf dem Gesamtgewicht der nassen Kompositpaste. Optionale Additive, die zu der Paste gegeben werden können, sind zum Beispiel Dispersionsmittel, Tenside, andere Lösungsmittel zusätzlich zu der Trägerflüssigkeit und andere leitfähige Additive.

[0031] In einer alternativen Ausführungsform kann das Komposit in Form eines trockenen Komposits mit weniger als 5 % flüssigem Träger vorliegen, wie etwa weniger als 3 %, 2 % oder 1 Gew.-% flüssigem Träger bezogen auf das Gesamtgewicht des trockenen Komposits, wie etwa kein flüssiger Träger. Das trockene Komposit kann unter Verwendung eines Lösungsmittels formuliert werden, was dann durch jegliches geeignete Verfahren entfernt wird, wie etwa durch Erhitzen, Vakuum und/oder andere Techniken zum Entfernen von Flüssigkeit. Alternativ kann das Komposit ohne Trägerflüssigkeit oder Lösungsmittel unter Verwendung von reinen Verarbeitungstechniken hergestellt werden.

[0032] Das Komposit hat eine Volumenleitfähigkeit im Bereich von etwa 0,0001 S/cm bis etwa 200 S/cm, wie etwa 0,5 bis etwa 100 S/cm oder etwa 0,6 bis etwa 5 S/cm. Die Volumenleitfähigkeit wird berechnet unter Verwendung der folgenden Formel:

$$\sigma = L / (R \cdot A) \quad (1)$$

[0033] Wobei:

- σ die elektrische Volumenleitfähigkeit ist,
- L die Länge des Filaments ist,
- R der gemessene Widerstand eines extrudierten Filaments ist,
- A die Querschnittsfläche (πr^2) des Filaments ist, wobei r der Radius des Filaments ist.

[0034] Der Widerstand R kann durch Bildung eines aus dem Komposit bestehenden, extrudierten Filaments gemessen werden. Die Spitzen des Filaments werden mit Silber bestrichen, um eine gute elektrische Verbindung mit dem Messgerät (z. B. einem digitalen Multimeter) zu gewährleisten, würden aber nicht notwendigerweise bestrichen, wenn das Filament bei der additiven Fertigung verwendet werden soll. Der Widerstand kann dann durch die Länge des Filaments gemessen werden. Die Abmessungen des Filaments und der gemessene Wert für R können dann verwendet werden, um die Volumenleitfähigkeit (σ) des Komposits zu berechnen.

[0035] Die Komposite der vorliegenden Offenbarung können eine Zunahme der Leitfähigkeit der mit Metall überzogenen Kompositmaterialien verglichen mit den gleichen Kompositen zeigen, die mit nicht mit Metall überzogenen CNT hergestellt wurden. In einer Ausführungsform zeigen Komposite der vorliegenden Offenbarung, die mit Metall überzogene Kohlenstoffnanoröhren umfassen, eine Zunahme der Leitfähigkeit verglichen mit den gleichen Kompositen, die mit nicht mit Metall überzogenen CNT hergestellt wurden, und solchen, bei denen in dem Polymer mit den Kohlenstoffnanoröhren der gleiche Gehalt von Metall nach Gewicht, der zum Überziehen der CNT mit Metall verwendet wurde, eingesetzt wird, wobei das Metall in Form von Nanopartikeln vorliegt, anstatt auf die Nanoröhren aufgebracht zu werden. Erfindungsgemäß zeigen die Polymerkomposite eine weitere synergistische Zunahme der Leitfähigkeit, wenn zusätzlich Silberflocken in das Kompositmaterial eingebaut werden, indem sie zu dem bereits existierenden leitfähigen Netzwerk der mit Metall überzogenen CNT beitragen.

[0036] Bei verbesserter Leitfähigkeit können die Komposite der vorliegenden Offenbarung auch einen erwünschten Grad an Verarbeitbarkeit bewahren, der ihre Verwendung für die additive Fertigung erlaubt, was für CNT-gefüllte Komposite nicht immer der Fall ist, da sie sehr steif werden. So können Filamente, die unter Verwendung der Komposite der vorliegenden Offenbarung hergestellt werden, flexibler sein als einige andere Materialien zum FDM-Drucken, die derzeit kommerziell verfügbar sind. Der Grad von Flexibilität hängt von den thermoplastischen Polymermaterialien und den eingesetzten optionalen Füllstoffen ab. In einer Ausführungsform können die Kompositmaterialien einen ähnlichen Grad von Flexibilität wie das Basispolymer bewahren. Zum Beispiel kann das Komposit mit den mit Metall überzogenen Kohlenstoffnanoröhren und den Silberflocken eine Zunahme des Elastizitätsmoduls von weniger als 500 MPa zeigen, wie etwa weniger als 300 MPa, verglichen mit dem thermoplastischen Polymer allein, gemessen mittels der Elastizitätsmodul-Prüfung nach ASTM D638.

[0037] Die Komposite der vorliegenden Offenbarung können mittels jeglichem geeigneten Verfahren hergestellt werden. Zum Beispiel kann das thermoplastische Polymer mit den mit Metall überzogenen Kohlenstoffnanoröhren und den Silberflocken und jeglichen optionalen Bestandteilen, wie etwa jeglichen der anderen hier offenbarten Bestandteilen, unter Verwendung von Schmelzmischtechniken vereinigt werden. Wenn gewünscht, können in den Mischungen optionale Lösungsmittel und/oder flüssige Träger eingesetzt werden.

[0038] Andere geeignete Techniken zum Mischen solcher Komposite sind im Stand der Technik wohlbe-
kannt.

[0039] Die vorliegende Offenbarung richtet sich auch auf ein Verfahren zum dreidimensionalen Drucken. Es kann jegliche Art von dreidimensionalem Drucken eingesetzt werden, wie etwa Filamentdrucken (z. B. FDM) oder Pastenextrusion. Das Verfahren umfasst, jegliches der leitfähigen Polymerkomposite der vorliegenden Offenbarung einem dreidimensionalen Drucker bereitzustellen. Das Komposit kann in jeglicher Form vorlie-
gen, die für das dreidimensionale Drucken von Nutzen ist, wie etwa ein Filament oder eine Paste. Das leitfä-
hige Polymer kann auf einen geschmolzenen Zustand erhitzt werden, der für eine Extrusion geeignet ist. Dann wird das erhitzte leitfähige Polymer auf ein Substrat extrudiert, um einen dreidimensionalen Gegen-
stand zu bilden.

[0040] Die leitfähigen Polymerkomposite der vorliegenden Offenbarung können in einem FDM-Prozess ver-
wendet werden, indem zunächst das Komposit zu einem Filament mit einer erwünschten Form und
erwünschten Abmessungen geformt wird (z. B. durch Extrusion oder jegliches andere geeignete Verfahren).
Das Filament kann jegliche geeignete Form aufweisen, die das Laden des Filaments in einen 3D-FDM-Dru-
cker und das Drucken erlaubt. Das Filament, wie es zunächst bereitgestellt wird, kann eine kontinuierliche
Länge aufweisen, die viel länger als seine Dicke T ist (gezeigt in **Fig. 1**), wie etwa ein Verhältnis von Länge
zu Dicke, das größer als 100 zu 1 ist, wie etwa größer als 500 zu 1 oder 1000 zu 1 oder mehr, wobei T die
kleinste Dicke des Filaments ist (z. B. der Durchmesser, wenn das Filament einen runden Querschnitt auf-
weist). Es kann jegliche geeignete Dicke verwendet werden und diese kann von dem verwendeten 3D-Dru-
cker abhängen. Als ein Beispiel kann die Dicke im Bereich von etwa 0,1 mm bis etwa 10 mm, wie z. B. von
etwa 0,5 mm bis etwa 5 mm oder von etwa 1 mm bis etwa 3 mm liegen.

[0041] **Fig. 1** zeigt ein Beispiel eines dreidimensionalen Druckers 100, der ein Filament der vorliegenden
Offenbarung nutzt. Der dreidimensionale Drucker 100 umfasst einen Zuführungsmechanismus 102 zum Ein-
führen des Filaments 104 in einen Verflüssiger 106. Der Verflüssiger 106 schmilzt das Filament 104 auf und
der resultierende geschmolzene Kunststoff wird durch eine Düse 108 extrudiert und auf einer Bauplattform
110 abgeschieden. Der Zuführungsmechanismus 102 kann Walzen oder jeglichen anderen geeigneten
Mechanismus umfassen, der das Filament 104 von zum Beispiel einer Filamentspule (nicht abgebildet)
zuführen kann. Der Verflüssiger 106 kann jegliche Technik zum Heizen des Filaments nutzen, wie etwa Heiz-
elemente, Laser usw. Der in **Fig. 1** gezeigte dreidimensionale Drucker 100 ist nur beispielhaft und zur
Abscheidung der Filamente der vorliegenden Offenbarung kann jegliche andere Art von dreidimensionalem
Drucker genutzt werden.

[0042] In Bezug auf die unten folgenden Beispiele ist anzumerken, dass die Bedingungen zum stromlosen
Abscheiden, Schmelzmischen und zur Filamentextrusion nicht optimiert wurden. Daher ist wahrscheinlich,
dass mit weiterer Optimierung höhere Leitfähigkeiten gemessen werden könnten als die hier vorgestellten.

BEISPIELE

Beispiel 1

[0043] Jede Lösung (~300 ml) wurde in separaten 500-ml-Einmalbehältern hergestellt. Um die Oberfläche
von MWCNT (5,5 g) zu oxidieren, wurde eine Luft-Plasma-Behandlung oder ein Erhitzen unter Rückfluss in
konzentrierter Salpetersäure-Lösung durchgeführt. Die oxidierten MWCNT wurden zu der Sensibilisierungs-
Lösung (30 min) (0,1 M SnCl_2 , 0,1 M $\text{HCl}_{(\text{aq})}$), dann zur Aktivierungslösung (30 min) (0,0014 PdCl_2 , 0,25 M
 HCl in VE-Wasser) und schließlich zur Lösung für das stromlose Abscheiden gegeben (10 min) (0,059 M
 AgNO_3 , 4,5 ml $\text{NH}_4\text{OH}_{\text{konz}}$, 9 ml 37%ige Formaldehydlösung). Das Formaldehyd wurde unmittelbar vor der
Zugabe der MWCNT zu der Metallisierungslösung gegeben. Nach Eintauchen in jede der Lösungen wurden
die MWCNT mittels Vakuum-Filtration isoliert, gefolgt von Spülen mit 100 ml VE-Wasser.

[0044] Die resultierenden, mit Metall überzogenen MWCNT wurden in einem Vakuumofen bei 70 °C getrock-
net. **Fig. 2A** ist eine REM-Aufnahme von mit Silberpartikeln dekorierten MWCNT, wobei sich die Partikel in
der Aufnahme als helle Punkte zeigen. **Fig. 2B** ist eine REM-Aufnahme von mit Silberpartikeln (helle Punkte
in der Aufnahme) dekorierten MWCNT auf einem TEM-Halter.

[0045] **Fig. 2C** zeigt ein energiedispersives Spektrum (EDS) von mit Silberpartikeln dekorierten MWCNT
(aus dem Ring in **Fig. 1B**). Der Silber-Peak tritt bei etwa 2,5 keV auf. Die Cl-, O-, Cu-, Na- und S-Peaks im

EDS-Spektrum sind Hintergrundsignale vom TEM-Halter, auf dem die mit Metall überzogenen MWCNT aufgebracht wurden.

Beispiel 2: Fertigung von silberbeschichteten MWCNT-Kompositen

[0046] Leitfähige Polymerkomposite wurden mittels Schmelzmischen unter Verwendung eines Haake-Rheocord-Doppelschneckenmischers hergestellt. Die Polymerbasis (Polycaprolacton (PCL)) wurde in dem Haake 30 Minuten lang bei 30 UpM und 70 °C mit den mit Silber überzogenen MWCNT vermischt.

[0047] Das resultierende Kompositmaterial aus mit Ag überzogenen MWCNT in PCL wurde kryogen vermahlen und weiter unter Verwendung eines Schmelzindexprüfgeräts (MFI) von Tinius Olson mit einem modifizierten Presswerkzeug (Durchmesser = 1,8 mm) und Gewicht von 16,96 kg bei 100 °C bzw. 150 °C zu einem Filament verarbeitet (d = 1,75 mm).

Beispiel 3 (nicht erfindungsgemäß)

[0048] Das Filament von Beispiel 2 wurde in 10-cm-Segmente geschnitten und es wurde Silberfarbe (SPI Supplies) auf die Enden aufgetragen. Die Silberfarbe wurde verwendet, um eine gute Verbindung zwischen der Probe und einer Klammer des Widerstandsmessgeräts sicherzustellen. Zum Messen des spezifischen Durchgangswiderstands wurde ein Widerstandsmessgerät mit 2-Punkt-Sonde verwendet. Der Durchgangswiderstand wurde unter Verwendung der oben aufgeführten Formel 1 in die Volumenleitfähigkeit umgewandelt. Die Ergebnisse sind unten folgend in Tabelle 1 wiedergegeben.

Beispiel 4 (erfindungsgemäß)

[0049] Es wurde ein Komposit-Filament vergleichbar dem von Beispiel 2 und 3 hergestellt, jedoch wurden zusätzlich zu den mit 10 Gew.-% Silber überzogenen MWCNT 10 Gew.-% Silberflocken zugegeben. Die Volumenleitfähigkeit von mit Ag überzogenen MWCNT + Silberflocken in PCL wurde auf ähnliche Weise wie in Beispiel 3 beschrieben bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

[0050] **Fig. 3A** und **Fig. 3B** zeigen REM-Aufnahmen eines Querschnitts eines Komposit-Filaments, das a) mit 10 Gew.-% Ag überzogene MWCNT in PCL aus Beispiel 3 (**Fig. 3A**) und b) mit 10 Gew.-% Ag überzogene MWCNT + 10 Gew.-% Ag-Flocken in PCL aus Beispiel 4 (**Fig. 3B**) umfassen. **Fig. 3A** zeigt dispergiertes Silber sowie eine agglomerierte Masse von mit Ag überzogenen CNT. **Fig. 3B** zeigt die dispergierte Ag-Flocken und verteilte Agglomerate von mit Ag überzogenen CNT.

Vergleichsbeispiel A

[0051] Es wurde ein Komposit-Filament vergleichbar dem von Beispiel 2 und 3 hergestellt, jedoch wurden die mit Metall überzogenen CNT durch 10 Gew.-% nicht mit Metall überzogene MWCNT ersetzt. Die Volumenleitfähigkeit wurde auf ähnliche Weise wie in Beispiel 3 beschrieben bestimmt und die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Vergleichsbeispiel B

[0052] Es wurde ein Komposit-Filament vergleichbar dem von Beispiel 2 und 3 hergestellt, jedoch waren die 10 Gew.-% MWCNT nicht mit Metall überzogen und in das thermoplastische Polymer wurden 30 % Silbernanopartikel gegeben. Die Volumenleitfähigkeit wurde auf ähnliche Weise wie in Beispiel 3 beschrieben bestimmt und die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Vergleichsbeispiel C

[0053] Es wurde ein Komposit-Filament vergleichbar dem von Beispiel 2 und 3 hergestellt, jedoch wurden die MWCNT durch 65 Gew.-% Ag-Flocken ersetzt. Die Volumenleitfähigkeit wurde auf ähnliche Weise wie in Beispiel 3 beschrieben bestimmt und die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Vergleichsbeispiel D

[0054] Es wurde ein Komposit-Filament vergleichbar dem von Beispiel 2 und 3 hergestellt, jedoch wurden die MWCNT durch 39 Gew.-% Ag-Nanopartikel ersetzt. Die Volumenleitfähigkeit wurde auf ähnliche Weise wie in Beispiel 3 beschrieben bestimmt und die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

[0055] Wie durch die Volumenleitfähigkeitsmessungen von Tabelle 1 gezeigt, wurde von i) PCL mit 10 Gew.-% MWCNT (0,55 S/cm) auf ii) PCL mit mit 10 Gew.-% Silber (Ag) überzogenen MWCNT (0,65 S/cm) eine 15%ige Zunahme der Leitfähigkeit beobachtet. Da ein vergleichbares Kompositmaterial, das durch eine Kombination von 10 Gew.-% MWCNT und 30% Silbernanopartikeln (AgNP) in PCL hergestellt wurde, zu einer viel geringere Leitfähigkeit führte (0,07 S/cm), ist anzunehmen, dass das direkte Überziehen der MWCNT mit Silber die Leitfähigkeit verbessert. Es wird angenommen, dass direkt auf die MWCNT aufgebrachtes Ag den Durchgangswiderstand verringert und die Notwendigkeit abmildert, dass die MWCNT sorgfältig ausgerichtet sein müssen, um eine π -Stapelung der aromatischen Ringe zu erreichen, um das Perkulationsnetzwerk zu erzeugen; das aufgebrachte Metall erlaubt eine willkürlichere Orientierung der CNT, indem es Kontaktpunkte bietet. Es ist festzuhalten, dass mit 39 Gew.-% AgNP in PCL eine Leitfähigkeit von 0 S/cm gemessen wird. Es ist auch festzuhalten, dass die Silbernanopartikel des Vergleichsbeispiels B die Leitfähigkeit verglichen mit den MWNT ohne die Silbernanoröhren von Vergleichsbeispiel A tatsächlich verringerten, was nicht erwartet wurde. Zwar ist nicht klar, warum dies geschah, jedoch ist eine mögliche Erklärung, dass das Vorhandensein von Ag-Nanopartikeln eine stärkere Aggregation der MWNT verursachte, sodass diese nicht das erwünschte Perkulationsnetzwerk ausbildeten.

[0056] Eine weitere 20%ige Zunahme wurde von i) mit 10 Gew.-% Silber (Ag) überzogenen MWCNT in PCL (0,65 S/cm) auf ii) mit 10 Gew.-% Silber (Ag) überzogenen MWCNT + 10 Gew.-% Ag-Flocken (2-5 μ m) in PCL beobachtet, wohingegen für 65 % (2-5 μ m) Ag-Flocken allein in PCL 0 S/cm gemessen wurden.

Tabelle 1. Vergleich der Volumenleitfähigkeit (S/cm) der Kompositmaterialien

Kompositmaterial in PCL	Leitfähigkeit (S/cm)
Vergleichsbeispiel A (10 Gew.-% MWCNT)	0,55
Beispiel 3 (mit 10 Gew.-% Ag überzogene MWCNT) (nicht erfindungsgemäß)	0,65
Beispiel 4 (mit 10 Gew.-% Ag überzogene MWCNT + 10 Gew.-% Ag-Flocken) (erfindungsgemäß)	0,80
Vergleichsbeispiel B (10 Gew.-% MWCNT + 30 % AgNP)	0,07
Vergleichsbeispiel C (65 Gew.-% Ag-Flocken)	0
Vergleichsbeispiel D (39 Gew.-% AgNP)	0

Beispiel 5 - Drucken der Materialien

[0057] Die Filamente wurden unter Verwendung eines FDM-3D-Druckers von Makerbot gedruckt, um gedruckte Strahlen zu bilden. Die gedruckten Strahlen (75 mm zu 9 mm zu 3 mm) wurden verwendet, um den Biegemodul des Materials zu bestimmen. Tabelle 2 beschreibt die Druckparameter, die zum Drucken des jeweiligen Polymerkompositfilaments verwendet wurden.

Tabelle 2. Makerbot-Druckparameter für PCL und die Kompositmaterialien.

Material	Extruder Temp (°C)	Schicht-höhe (μ m)	Anzahl von Zuführungs-Schalen geschwindigkeit (mm/s)		Aufgabe-Material-Ver-vielfacher	Plattform Temp (°C)
PCL	100	200	3	40	0,93	25
PCL + 10 Gew.-% MWCNT	200	200	3	20	0,93	25
PCL + mit 10 Gew.-% Ag überzogene MWCNT	200	200	3	20	0,93	25

Material	Extruder Temp (°C)	Schicht-höhe (µm)	Anzahl von Zuführungs-Schalen	geschwindigkeit (mm/s)	Aufgabe-Material-Ver-vielfacher	Plattform Temp (°C)
PCL + mit 10 Gew.-% Ag überzogene MWCNT + 10 Gew.-% Ag-Flocken	240	200	3	30	0,93	25

[0058] Tabelle 3 fasst einige der mechanischen Eigenschaften der Reihe von Filamenten in PCL zusammen, wie sie in den oben aufgeführten Beispielen beschrieben wurden. Das PCL-Filament ohne Additive wurde für Vergleichszwecke in den gleichen Abmessungen wie das Filament aus dem oben beschriebenen Beispiel 3 hergestellt. Der Elastizitätsmodul und der Biegemodul zeigen beide, dass die Kompositmaterialien trotz der Zugabe der CNT-Füllstoffe verglichen mit dem Polymerbasismaterial PCL eine sehr ähnliche Flexibilität bewahren. Zur Bestimmung des Elastizitätsmoduls der Materialien wurde das Verfahren nach ASTM D638 verwendet. Zur Bestimmung des Biegemoduls der Materialien wurde eine 3-Punkt-Biegeprüfung an Kunststoff nach ASTM D790 verwendet.

Tabelle 3. Vergleich des Elastizitätsmoduls (GPa) der Kompositmaterialien

Material	Elastizitätsmodul (MPa)	Biegemodul (GPa)
PCL	241	352
PCL + 10 Gew.-% MWCNT (Vergleichsbeispiel A)	349	408
PCL + mit 10 Gew.-% Ag überzogene MWCNT (Beispiel 3)	436 ± 96	496
PCL + mit 10 Gew.-% Ag überzogene MWCNT + 10 Gew.-% Ag-Flocken (Beispiel 4)	363 ± 89	500

MWCNT + 10 Gew.-% Ag-Flocken (Beispiel 4)

[0059] Auch wenn die numerischen Bereiche und Parameter, die den weiten Bereich der vorliegenden Offenbarung darlegen, Annäherungen sind, werden die in den spezifischen Beispielen dargelegten numerischen Werte so genau wie möglich wiedergegeben. Jeder numerische Wert umfasst jedoch inhärent bestimmte Fehler, die notwendigerweise aus der Standardabweichung resultieren, die sich bei den jeweiligen Prüfungsmessungen findet. Darüber hinaus sind alle hierin beschriebenen Bereiche so zu verstehen, dass sie alle beliebigen darin subsumierten Unterbereiche mit einschließen.

[0060] Ein bestimmtes Merkmal der vorliegenden Lehre kann, auch wenn es in Bezug auf vielleicht nur eine von mehreren Ausführungen beschrieben wurde, mit einem oder mehreren anderen Merkmalen der anderen Ausführungen kombiniert werden, wie es für eine gegebene oder besondere Funktion gewünscht und vorteilhaft sein kann. Darüber hinaus sind Begriffe wie „einschließlich“, „enthält“, „aufweisen“, „hat“, „mit“ oder Varianten davon, wie sie entweder in der detaillierten Beschreibung und den Ansprüchen verwendet werden, auf eine Weise einschließend ähnlich dem Begriff „umfassend“ zu verstehen. Des Weiteren gibt der Begriff „etwa“ in den Diskussionen und Ansprüchen hier an, dass der aufgeführte Wert ein wenig verändert werden kann, sofern die Veränderung nicht zu einer Nichtübereinstimmung des Prozesses oder der Struktur mit der dargestellten Ausführungsform führt. Schließlich gibt „beispielhaft“ an, dass die Beschreibung als ein Beispiel verwendet wird, und bedeutet weniger, dass es sich um ein Ideal handelt.

Patentansprüche

1. Leitfähiges Polymerkomposit, umfassend:

ein thermoplastisches Polymer, wobei das thermoplastische Polymer mindestens ein Polymer umfasst, das aus der Gruppe bestehend aus Polybenzimidazolen, Poly(ethylen-co-vinylacetat), Poly(styrol-isopren-styrol), Poly(styrol-ethylen-butylen-styrol) (SEBS), Polymilchsäure (PLA) und Polycaprolacton ausgewählt ist, eine Vielzahl von mit Metall überzogenen Kohlenstoffnanoröhren in einer Menge von 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des leitfähigen Polymerkomposits; und eine Vielzahl von leitfähigen Silberflocken in einer Menge von 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des leitfähigen Polymerkomposits.

2. Komposit nach Anspruch 1, wobei die mit Metall überzogenen Kohlenstoffnanoröhren stromlos mit Metall überzogene Kohlenstoffnanoröhren sind.

3. Verfahren zum dreidimensionalen Drucken, wobei das Verfahren Folgendes umfasst:
Bereitstellen eines Komposits an einen dreidimensionalen Drucker, wobei das Komposit das leitfähige Polymerkomposit von einem der Ansprüche 1 und 2 ist,
Erhitzen des Komposits und
Extrudieren des erhitzten Komposits auf ein Substrat, um einen dreidimensionalen Gegenstand zu bilden.

4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei das erhitzte Komposit in der Form eines Filaments vorliegt.

5. Filament aus leitfähigem Polymerkomposit, umfassend:
ein thermoplastisches Polymer, wobei das thermoplastische Polymer mindestens ein Polymer umfasst, das aus der Gruppe bestehend aus Polybenzimidazolen, Poly(ethylen-co-vinylacetat), Poly(styrol-isopren-styrol), Poly(styrol-ethylen-butylen-styrol) (SEBS), Polymilchsäure (PLA) und Polycaprolacton ausgewählt ist;
eine Vielzahl von mit Metall überzogenen Kohlenstoffnanoröhren in einer Menge von 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des leitfähigen Polymerkomposits; und
eine Vielzahl von leitfähigen, metallischen Flocken umfassend Silber in einer Menge von 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des leitfähigen Polymerkomposits.

6. Filament aus leitfähigem Polymerkomposit nach Anspruch 5, wobei der Metallüberzug der mit Metall überzogenen Kohlenstoffnanoröhren mindestens ein Metall umfasst, das aus der Gruppe bestehend aus Silber, Kupfer, Nickel, Palladium, Gold und Cobalt ausgewählt ist.

Es folgen 3 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

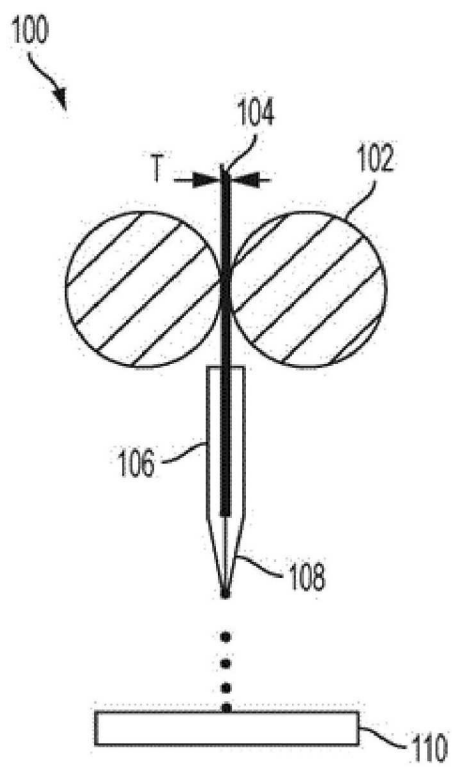


FIG. 1

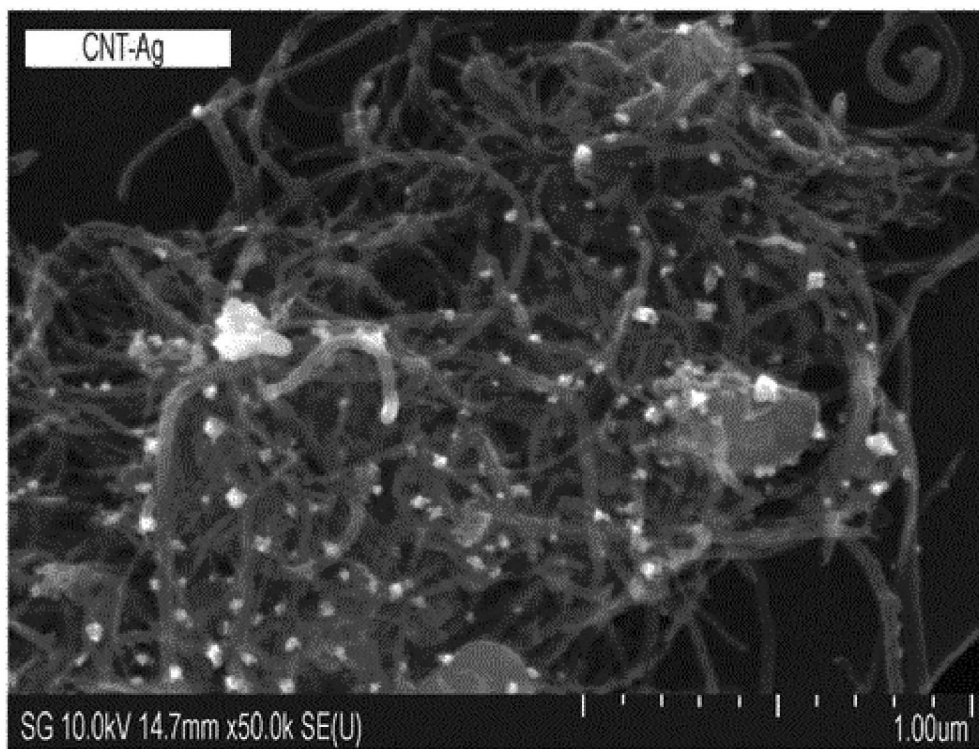


FIG. 2A

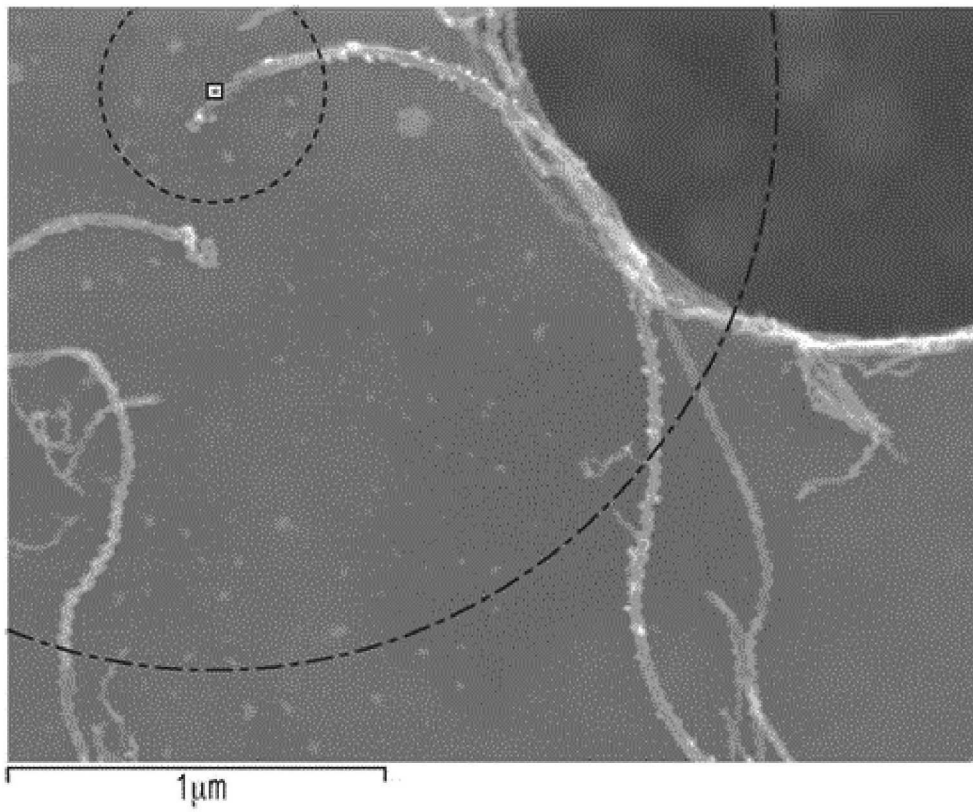


FIG. 2B

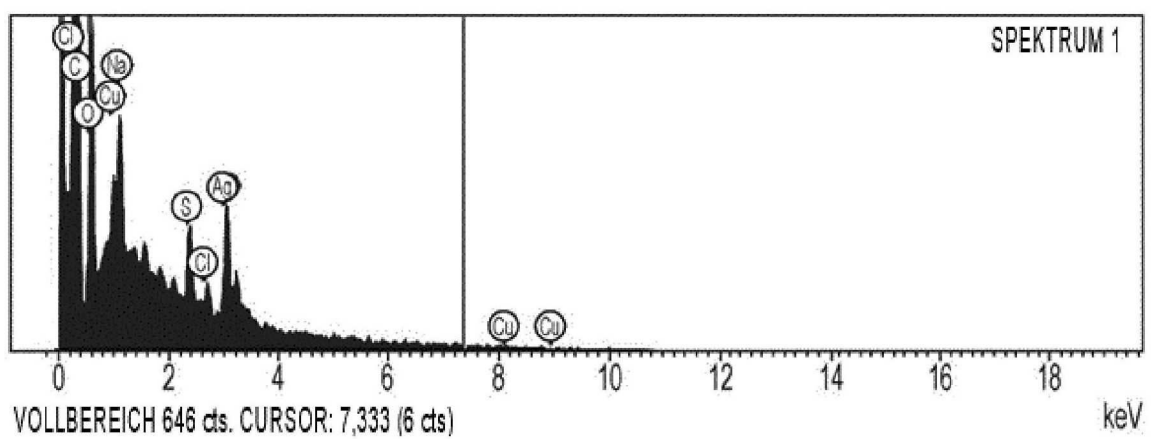


FIG. 2C

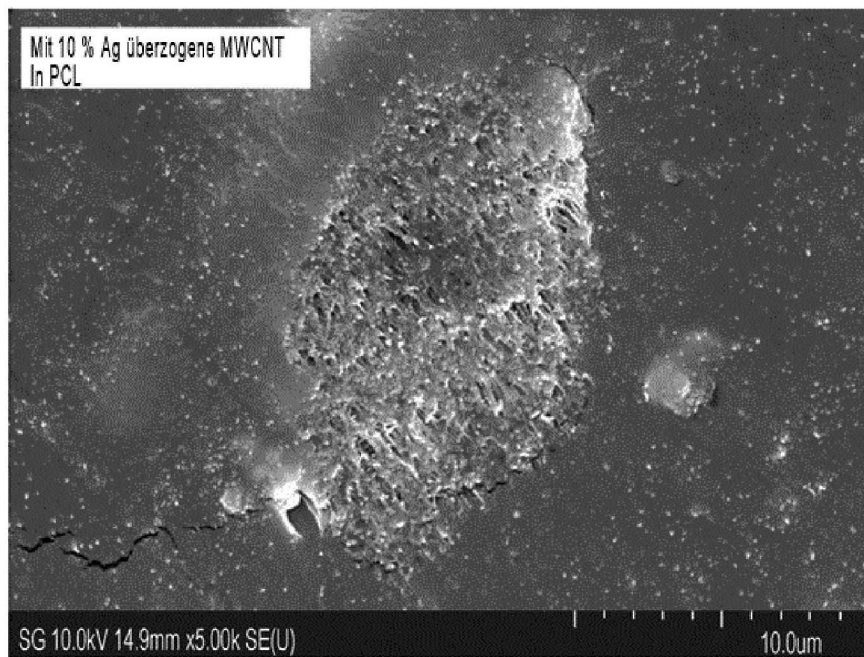


FIG. 3A

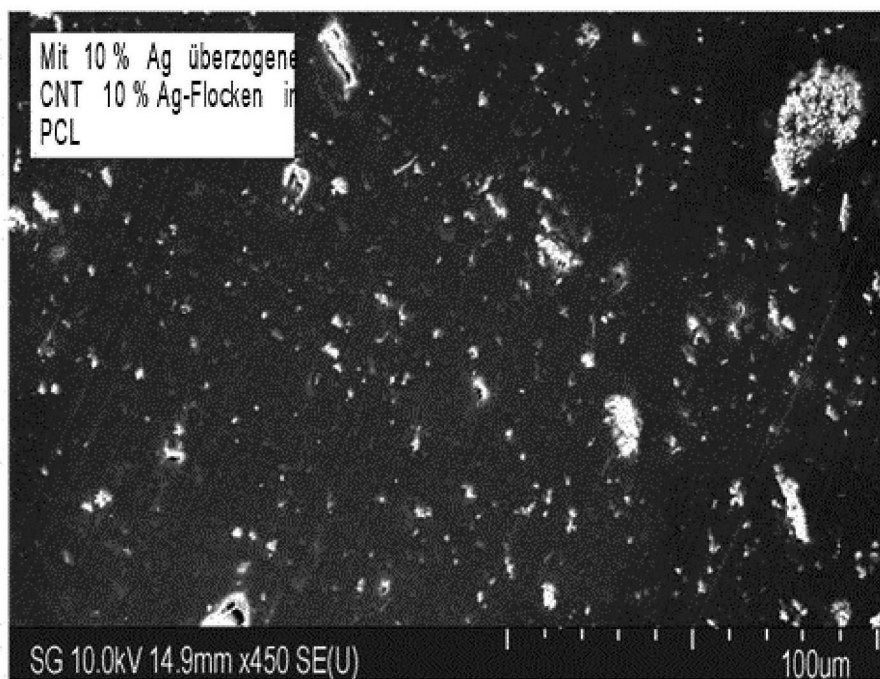


FIG. 3B