



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102300911 A

(43) 申请公布日 2011. 12. 28

(21) 申请号 201080005793. 6

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 01. 16

C08J 7/02 (2006. 01)

B32B 27/40 (2006. 01)

(30) 优先权数据

09001308. 7 2009. 01. 30 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 07. 28

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2010/000220 2010. 01. 16

(87) PCT申请的公布数据

W02010/086094 DE 2010. 08. 05

(71) 申请人 拜耳材料科学股份公司

地址 德国莱沃库森

(72) 发明人 S. 福格尔

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 周铁 林森

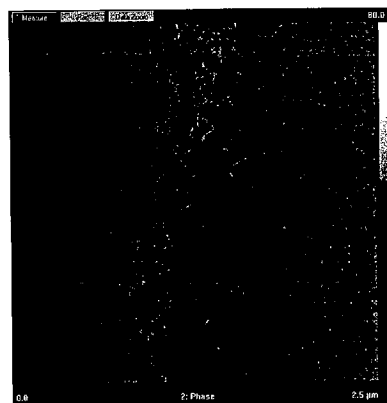
权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 7 页

(54) 发明名称

将碳颗粒引入到聚氨酯表面层中的方法

(57) 摘要

本发明涉及将导电性碳颗粒引入到含聚氨酯的表面层中的方法。这些碳颗粒能够尤其是碳纳米管。在根据本发明的方法中, 平均粒径 $\geq 0.3\text{nm}$ 至 $\leq 3000\text{nm}$ 的非聚集的碳颗粒在溶剂中的溶液作用于包含聚氨酯的表面层上。溶剂能够引起包含聚氨酯的表面层的溶胀。测量不足以将聚氨酯转化成溶液的作用时间。本发明此外涉及聚氨酯层, 它包括导电性碳颗粒和能够通过本发明的方法获得。本发明同样地涉及具有可通过本发明的方法获得的包含导电性碳颗粒的表面层的聚氨酯物体。



1. 将导电性颗粒加入到含有聚氨酯的表面层中的方法,包括以下步骤:
 - (A) 制备具有 ≥ 0.3 nm至 ≤ 3000 nm的平均粒径的不聚集碳颗粒在溶剂中的溶液,该溶剂能够引起含有聚氨酯的表面层的溶胀;
 - (B) 使含聚氨酯的表面层与碳颗粒的溶液接触;
 - (C) 使碳颗粒的溶液作用于含聚氨酯的表面层一段时间,该段时间不足以将聚氨酯转变成溶液;
 - (D) 结束碳颗粒的溶液对含聚氨酯的表面层的作用。
2. 根据权利要求1的方法,其中碳颗粒的溶液对含聚氨酯的表面层的作用是利用超声波和/或加热来进行的。
3. 根据权利要求1的方法,其中碳颗粒在它们的表面上未进行共价键官能化。
4. 根据权利要求1的方法,其中碳颗粒选自包括碳纳米管,单壁碳纳米管,多壁碳纳米管,碳纳米角,碳纳米葱头,富勒烯,石墨,石墨烯,碳纤维和/或导电炭黑的组。
5. 根据权利要求4的方法,其中碳颗粒是具有 ≥ 3 nm至 ≤ 100 nm的直径的非共价键官能化的多壁碳纳米管。
6. 根据权利要求1的方法,其中溶剂选自包括甲醇,乙醇,异丙醇,丁醇,乙二醇,丙二醇,丁二醇,甘油,氢醌,丙酮,乙酸乙酯,三氯乙烯,三氯乙烷,三氯甲烷,二氯甲烷,环己酮,N,N-二甲基甲酰胺,二甲亚砜,四氢呋喃,N-甲基-2-吡咯烷酮,苯,甲苯,氯苯,苯乙烯,聚酯多元醇,聚醚多醇,上述溶剂彼此的混合物和/或上述溶剂与水的混合物的组。
7. 根据权利要求1的方法,其中含聚氨酯的表面层与碳颗粒的溶液通过浸渍,铺展,印刷,刷涂,喷雾和/或倾注来进行接触。
8. 根据权利要求1的方法,其中含聚氨酯的表面层至少在步骤(C)中部分地被掩模覆盖。
9. 含有导电性碳颗粒的可通过根据权利要求1的方法获得的聚氨酯层,其中聚氨酯层的外表面包括凸起和凹陷,凸起的平均高度为 ≥ 50 nm至 ≤ 500 nm,相邻凸起之间的平均距离为 ≥ 0.5 μ m至 ≤ 1.5 μ m。
10. 具有可通过根据权利要求1的方法获得的含有导电性碳颗粒的表面层(1)的聚氨酯物体,其中所述碳颗粒存在于聚氨酯中,深入到表面之下直至 ≤ 1 μ m的深度。
11. 根据权利要求10的聚氨酯物体,其中在表面层(1)的含有碳颗粒的聚氨酯材料内的碳颗粒以 ≥ 0.1 重量%至 ≤ 5 重量%的比例存在。
12. 根据权利要求10的聚氨酯物体,其中含有碳颗粒的表面层(1)在表面上具有 $\geq 10^{-3}$ Ω cm至 $\leq 10^8$ Ω cm的比电阻。
13. 根据权利要求10的聚氨酯物体,其中碳颗粒是具有 ≥ 3 nm至 ≤ 100 nm的直径的非共价键官能化的多壁碳纳米管。
14. 根据权利要求10的聚氨酯物体,其具有含有导电性碳颗粒的第一(1)和第二(2)表面层,其中该第一(1)和第二(2)表面层彼此相对并且被聚氨酯层(3)彼此分开。
15. 根据权利要求10的聚氨酯物体,其作为载体材料与含有导电性碳颗粒的聚氨酯表面层的复合材料而存在。

将碳颗粒引入到聚氨酯表面层中的方法

[0001] 本发明涉及将导电性碳颗粒引入到含有聚氨酯的表面层中的方法。这些碳颗粒能够尤其是碳纳米管。本发明还涉及聚氨酯层,它含有导电性碳颗粒并可通过根据本发明的方法获得。本发明还涉及具有可通过本发明方法获得的含有导电性碳颗粒的表面层的聚氨酯制品。

[0002] 碳纳米管(CNT)因它们的优越性能而公知。例如,它们的强度约为钢的100倍,它们的热导率是金刚石的大约两倍,它们的热稳定性在真空下高达2800℃,以及它们的导电性能够是铜的许多倍。然而,如果碳纳米管能够均匀地分布和在管和介质之间建立最大可能的接触,换句话说通过让它们与介质相容和因此可稳定地分散,则才能在分子水平上获得这些与结构相关的特性。对于导电性,还需要形成管的均匀网络,其中理想地这些管仅仅在末端上接触。碳纳米管应该是尽可能分散开的,即没有团聚,未取向和处于一种浓度,在该浓度下这一类型的网络可刚好形成,这通过与碳纳米管的浓度相关的导电性的突然提高来反映(渗透限度)。

[0003] 此类颗粒在聚合物基质中的引入因此对于技术应用是所考虑的。如果碳纳米管的使用目的例如是使材料具有导电性,则对于它们的成功加工必须考虑两个方面:碳纳米管聚结物必须完全地破碎和离散,和必须抑制碳纳米管再聚集的强烈趋势(在同一介质中在老化过程中或在该分散体加工成成品材料的过程中)。在碳纳米管加工中的这些困难是以碳纳米管表面的疏水特性和该准一维结构的高长径比为基础的。

[0004] 如果需要防止发现束和/或聚结物形式的碳纳米管能量最低,则碳纳米管与包围它们的介质之间的相容性必须提高。应该指出的是,碳纳米管的化学共价官能化能够改进它们与介质之间的相容性。这例如通过提高的(热)长时间稳定性和在例如聚氨酯生产中再附聚作用的不存在来表达。然而,这一表面改性也中断了纳米管的离域 π -电子体系,并因此根据官能化程度降低各个管的导电性。

[0005] 通过例如分散添加剂来实现的碳纳米管的非共价官能化可以替代化学共价键改性和使纳米管与介质相容化。然而应当指出的是,这一途径对于各新型介质(不论聚氨酯原材料还是聚氨酯配制剂)需要对于化学过程和各分散添加剂的浓度进行重新优化,并且不能代表普遍可行的解决方案。

[0006] 最后应该指出的是,填料和因此还有碳纳米管的每次加工时的风险在于,虽然可能获得新的性能例如导电性,但是同时多种其它机械性能会下降。当碳纳米管被引入到未发泡的、致密性和/或柔性体系中时这尤其是关键的。在致密的模制品中,例如,在分散过程中不能完全地破碎的残留聚结物在致密的模制品中代表了预定的破碎点。机械性能如抗冲击性和抗断裂性因为该聚结物而下降。为了通过添加碳纳米管使致密材料具有导电性,根据现有技术,碳纳米管需要均匀地分布在该材料的整个体积中,以使得超过渗透限度和同时残留聚结物不再存在。

[0007] 这一工艺方式常常已由于粘度急剧升高而失败,该粘度升高是由为了超过渗透限度所需要的碳纳米管浓度导致的。此外,在聚氨酯加工过程中均匀分散的碳纳米管的再附聚作用不能用该方法排除和直接阻止。

[0008] 与碳纳米管在(热塑性)聚氨酯中的加工有关,从文献已知有许多的工作:其中成品聚合物首先完全地溶于有机溶剂中,然后纳米管被分散在该聚合物溶液中,所获得的聚氨酯/溶剂型纳米管分散体被拉成膜或倾倒在模具中。在这些方法中的最后步骤是大量溶剂的繁重蒸发。它的例子能够在下列出版物中找到:N.G. Sahoo, Y.C. Jung, H.J. Yoo, J.W. Cho, *Composites Science and Technology* 2007, 76, 1920-1929;N.G. Sahoo, Y.C. Jung, H.J. Yoo, J.W. Cho, *Macromol. Chem. Phys.* 2006, 207, 1773-1780;M. Xu, T. Zhang, B. Gu, J. Wu, Q. Chen *Macromolecules* 2006, 39, 3540-3545;J. Deng, J. Cao, J. Li, H. Tan, Q. Zhang, Q. Fu, *Journal of Applied Polymer Science* 2008, 108, 2023-2028;R.N. Jana, J.W. Cho *Journal of Applied Polymer Science* 2008, 108, 2857-2864 and X. Wang, Z. Du, C. Zhang, C. Li, X. Yang, H. Li, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* 2008, 46, 4857-4865,以及在US 2005/0127329 A1 中。

[0009] 这一领域的综述也能够见于 N. Grossiord, J. Loos, O. Regev, C. E. Koning, *Chem. Mater.*, 2006, 18 (5), 1089-1099。

[0010] 加工方法也可从文献中获知(B.S. Shim, W. Chen, C. Doty, C. Xu, N.A. Kotov, *Nano Lett.* 2008, 8 (12), 4151-4157),其中棉纤维被浸入到以Nafion乙醇溶液或PSS水溶液为基础的碳纳米管分散体中。这引起碳纳米管不可逆地吸附到纤维的表面上,形成均匀涂层和使这些纤维具有导电性。

[0011] B. Fugetsu 等人(*Carbon* 2008, ASAP, doi:10.1016/j.carbon.2008.11.013)建立了一种方法,其中将聚酯纤维导过浸涂浴,引起它们的表面涂有CNT。为此目的,多壁碳纳米管首先利用表面活性剂被分散在水溶液中,然后与阴离子聚氨酯分散体掺混。浸渍浴的温度是40℃。浸入纤维然后在烘箱下经过30秒加热至170℃(比聚酯纤维的玻璃化转变温度高100℃)。取决于纳米管的浓度,甚至在用水洗涤之后,以这一方式改性的纤维具有在对于抗静电应用所考虑的范围内的导电性。

[0012] 一个可能的备选方案的途径是,不是向整个聚合物基质,而是只向直接与表面相邻的材料层提供颗粒。希望该程序能够避免在溶剂消耗和粘度升高的介绍中所描述的缺点。

[0013] 因此,根据本发明提出了将导电性颗粒引入到含有聚氨酯的表面层中的一种方法,包括下面步骤:

(A) 制备具有 ≥ 0.3 nm至 ≤ 3000 nm的平均粒径的不聚集碳颗粒在溶剂中的溶液,该溶剂能够引起含有聚氨酯的表面层的溶胀;

(B) 使含聚氨酯的表面层与碳颗粒的溶液接触;

(C) 使碳颗粒的溶液作用于含聚氨酯的表面层一段时间,该段时间不足以将聚氨酯转变成溶液;

(D) 结束碳颗粒的溶液对于含聚氨酯的表面层的作用。

[0014] 在本发明的意义内的导电性颗粒首先是非绝缘材料的全部颗粒。通常电导率低于 10^{-8} S/m的物质被描述为绝缘体。该颗粒被引入到含聚氨酯的表面层中,这意味着不一定是表面本身涂有颗粒,而且直接位于表面之下的材料也会吸纳颗粒。因此,在本发明的上下文中术语表面层,与二维表面相反,也指一种三维材料层,后者包括该表面作为其边界之

一。该表面层在所涉及的物体的内部至少通过其恰好含有导电性颗粒来划界。

[0015] 聚氨酯 (PUR) 本身能够首先是任意类型的聚氨酯并且能够含有普通的添加剂如填料,阻燃剂等等。聚氨酯种类的例子是聚氨酯泡沫体,其中包括具有高于 600 kg/m^3 的极高表现密度的发泡聚氨酯,聚氨酯铸塑树脂,聚氨酯铸塑弹性体和热塑性料聚氨酯 (TPU)。

[0016] 有可能和优选的是该表面层属于含聚氨酯的模制品或属于半成品如膜、管或片材。该聚氨酯因此一般不呈聚合物分散体的形式。

[0017] 步骤 (A) 包括提供不聚集的碳颗粒的溶液。这意味着这些颗粒以分离的形式存在于溶剂中或至少这些颗粒如此轻微地聚集以致于该溶液是稳定的。在稳定的溶液中,当溶液在室温下贮存至少一天、优选一个星期或四个星期的一段时间时,不发生碳颗粒的絮凝或沉淀。为了制备该溶液,碳颗粒的现有聚集物可通过能量的引入,例如利用超声波、研磨过程或高剪切力,被破碎。最后如下选择溶剂:其既能够形成碳颗粒的溶液,也能够引起聚氨酯表面溶胀。

[0018] 平均粒径也能够是在 $\geq 1 \text{ nm}$ 至 $\leq 1000 \text{ nm}$ 或 $\geq 3 \text{ nm}$ 至 $\leq 100 \text{ nm}$ 范围内。它能够由例如扫描电子显微镜法或动态光散射法测定。

[0019] 溶剂能够是水性或非水性溶剂。在后一种情况下它优选是极性非质子溶剂。以这种方式溶剂能够与聚氨酯中的柔性链段区域良好地相互作用。术语“非水性”是指没有附加的水被添加到溶剂中,但是不排除技术上不可避免的痕量的水,例如至多 $\leq 5 \text{ 重量 \%}$,优选 $\leq 3 \text{ 重量 \%}$,和 $\leq 1 \text{ 重量 \%}$ 。

[0020] 如果溶剂是水性溶剂,则该碳颗粒能够通过加入表面活性剂或其它表面活性物质而在溶液中解附聚并保持在溶液中。

[0021] 该碳颗粒能够以例如 $\geq 0.01 \text{ 重量 \%}$ 至 $\leq 20 \text{ 重量 \%}$, $\geq 0.1 \text{ 重量 \%}$ 至 $\leq 15 \text{ 重量 \%}$ 或 $\geq 1 \text{ 重量 \%}$ 至 $\leq 10 \text{ 重量 \%}$ 的浓度存在于溶剂中。

[0022] 在步骤 (B) 中含聚氨酯的表面层与碳颗粒的溶液接触自然经由该聚氨酯的表面来进行。

[0023] 在后续步骤 (c) 中,碳颗粒的溶液作用于表面层上。不束缚于一种理论,可以设想在聚氨酯中的至少柔性链段区域因为溶剂而发生溶胀和在表面层上形成孔隙,并且碳颗粒能够迁移到这些孔隙中。如果在聚氨酯中在醚桥之间存在具有低碳原子数的长聚醚链段,则在水性或含水的溶剂情况下柔性链段区域的溶胀得到促进。这些区域是足够亲水性的以便能够溶胀。该颗粒能够穿透到表面层中达到例如 $\leq 150 \text{ nm}$, $\leq 100 \text{ nm}$ 或 $\leq 50 \text{ nm}$ 的深度。

[0024] 与溶剂型方法相反,选择作用时间以使得在表面层中的聚氨酯不转化成溶液。其中包括技术上不可避免的溶解过程,其中例如 $\leq 1 \text{ 重量 \%}$, $\leq 0.1 \text{ 重量 \%}$ 或 $\leq 0.01 \text{ 重量 \%}$ 的该聚氨酯进入溶剂中。然而,根据本发明的方法不是这样的一种方法:其中聚合物首先均匀地溶解,然后通过除去溶剂而与纳米颗粒一起获得在基质中的成品颗粒。而是选择作用时间,以使得聚合物表面的溶胀能够发生。合适作用时间的例子是 $\geq 1 \text{ 分钟}$ 至 $\leq 360 \text{ 分钟}$,优选 $\geq 10 \text{ 分钟}$ 至 $\leq 90 \text{ 分钟}$,更优选 $\geq 3 \text{ 分钟}$ 至 $\leq 5 \text{ 分钟}$ 。

[0025] 最后,步骤 (D) 包括结束碳颗粒的溶液对于表面层的作用。碳颗粒的溶液因此再次与表面层分离。然后表面层能够被漂洗以除去粘附的溶液。这能够尤其通过从浸泡浴中取出具有需要改性的表面层的聚氨酯物体来实现。该物体随后用例如丙酮漂洗。

[0026] 在步骤 (D) 之后有利地接着有干燥步骤, 其中在溶胀的表面层中存在的溶剂被除去, 其中在聚氨酯中的孔隙被关闭, 且碳颗粒被包围在聚合物中。

[0027] 根据本发明的方法因此有可能有目的地为聚氨酯物体的表面层提供导电性颗粒。物体的形状不会因为溶解而破坏, 因此甚至能够处理成品模制品。因为这些颗粒集中在物体的接近于表面的区域中, 总共需要较少的量来获得导电性聚氨酯表面。最后, 与溶液型方法相反, 不需要除去大量的溶剂来获得改性的成品聚合物。还有可能将碳颗粒的浓度保持在一定范围, 在该浓度范围中不会发生技术上不利的粘度升高。

[0028] 根据本发明的方法的理想应用是聚氨酯模制品的处理, 这些模制品随后通过静电粉末涂覆来涂覆或经过电镀。在表面层中的导电性颗粒确保改进的静电粉末施涂。另一应用涉及聚氨酯模制品的处理, 为电泳涂漆作准备。也能够获得导电性电极材料或柔性的聚氨酯电容器。此外, 能够为电子组件或电缆包皮提供抗静电涂层。

[0029] 在根据本发明的方法的优选实施方案中, 碳颗粒的溶液对于含聚氨酯的表面层的作用是利用超声波和 / 或加热来进行。利用超声波和 / 或加热所进行的能量的引入一方面会抵制颗粒聚集物的形成, 因此允许在溶液中有更高的颗粒浓度。另外, 颗粒在聚氨酯表面层中的引入也得到促进。对于超声波, 频率有利地是 ≥ 20 kHz 至 ≤ 20 MHz, 且与其独立地, 在溶剂中的功率密度是 ≥ 1 W/l 至 ≤ 200 W/l。如果在作用时引入热量, 则温度能够是例如 $\geq 30^{\circ}\text{C}$ 至 $\leq 200^{\circ}\text{C}$, 优选 $\geq 40^{\circ}\text{C}$ 至 $\leq 150^{\circ}\text{C}$ 。

[0030] 在根据本发明的方法的另一实施方案中, 碳颗粒在它们的表面上没有以共价键方式官能化。这意味着这些颗粒在它们的表面上不携带经由另外的反应步骤以共价键方式键接的附加官能团。尤其避免了为了碳颗粒的官能化的目的而使用氧化剂如硝酸、过氧化氢、高锰酸钾和硫酸或这些试剂的可能混合物。使用非共价键方式官能化的颗粒的优点是, 表面的 π -电子体系没有被破坏和能够因此不受限制地对电导率作出贡献。

[0031] 在根据本发明的方法的另一实施方案中, 该碳颗粒选自包括碳纳米管, 单壁碳纳米管, 多壁碳纳米管, 碳纳米角, 碳纳米葱头, 富勒烯, 石墨, 石墨烯, 碳纤维和 / 或导电性炭黑的组。除提高电导率外, 这些颗粒也能够改进表面层的机械性能, 例如弹性和抗冲击性。

[0032] 在本发明的意义内的碳纳米管是圆柱型、卷轴型、多卷轴型或具有葱头状结构的所有单壁或多壁碳纳米管。优选使用圆柱型, 卷轴型、多卷轴型的多壁碳纳米管或它们的混合物。有利的是碳纳米管具有 ≥ 5 , 优选 ≥ 100 的长度与外径比。

[0033] 与先前提到的卷轴型的已知碳纳米管 (它们只具有一个连续或不连续的石墨烯层) 不同, 还存在由堆叠在一起并呈卷起形式的多个石墨烯层组成的碳纳米管结构。这些被称为多卷轴型。这些碳纳米管描述在 DE 10 2007 044031 A1 中, 其全部内容供参考。这一结构相比于单卷轴型的碳纳米管与多壁圆柱形碳纳米管 (圆柱形 MWNT) 的结构相比于单壁圆柱形碳纳米管 (圆柱形 SWNT) 的结构类似。

[0034] 与洋葱型结构不同, 当在横截面上观察时在这些碳纳米管中的单个石墨烯层或石墨层明显地从碳纳米管的中心到外边缘没有间断地连续延伸。这能够例如让其它材料在管骨架中的更好和更快速插层, 因为与具有单卷轴结构的碳纳米管 (Carbon 1996, 34, 1301-3) 或具有洋葱型结构的 CNT (Science 1994, 263, 1744-7) 相比, 有更多的开口边缘可作为插层的入口区。

[0035] 在根据本发明的方法的优选实施方案中, 碳颗粒是具有 ≥ 3 nm 至 ≤ 100 nm 的直

径的非共价键方式官能化的多壁碳纳米管。直径在这里涉及纳米管的平均直径。其也能够是在 $\geq 5\text{ nm}$ 至 $\leq 80\text{ nm}$ 和有利地 $\geq 6\text{ nm}$ 至 $\leq 60\text{ nm}$ 范围内。对于纳米管的长度没有初始限制。然而,它能够是在例如 $\geq 1\text{ }\mu\text{ m}$ 至 $\leq 100\text{ }\mu\text{ m}$ 和有利地 $\geq 10\text{ }\mu\text{ m}$ 至 $\leq 30\text{ }\mu\text{ m}$ 范围内。

[0036] 在根据本发明的方法的另一实施方案中,聚氨酯能够从多异氰酸酯与聚酯多元醇和/或聚醚多醇的反应获得。优选的多异氰酸酯是以二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)和甲苯二异氰酸酯为基础的那些。优选的聚酯多元醇和聚醚多醇具有 $\geq 100\text{ mg KOH/g}$ 至 $\leq 150\text{ mg KOH/g}$ 的羟值。优选的多元醇能够此外具有在 ≥ 250 至 $\leq 5000\text{ g/mol}$,优选 ≥ 400 至 $\leq 3500\text{ g/mol}$ 范围的分子量以及在 ≥ 1.8 和 ≤ 6 之间,优选在 ≥ 1.95 和 ≤ 3.5 之间的官能度。根据本发明所包括的是可从所列举起始化合物的预聚物经后续的扩链获得的聚氨酯。

[0037] 在根据本发明的方法的另一实施方案中,溶剂选自包括甲醇,乙醇,异丙醇,丁醇,乙二醇,丙二醇,丁二醇,甘油,氢醌,丙酮,乙酸乙酯,三氯乙烯,三氯乙烷,三氯甲烷,二氯甲烷,环己酮,N,N-二甲基甲酰胺,二甲亚砜,四氢呋喃,N-甲基-2-吡咯烷酮,苯,甲苯,氯苯,苯乙烯,聚酯多元醇,聚醚多醇,上述溶剂彼此的混合物和/或上述溶剂与水的混合物的组。

[0038] 这些溶剂以特殊的方式兼顾了用碳颗粒形成低聚集物或不含聚集物的溶液并且同时导致聚氨酯表面的溶胀的能力。上述溶剂的混合物适用于其中溶剂以所希望的比例也溶于水中的情况。

[0039] 在根据本发明的方法的另一实施方案中,含聚氨酯的表面层与碳颗粒的溶液通过浸渍,铺展,印刷,刷涂,喷雾和/或倾注来进行接触。通过在浸泡浴中浸泡可易于完全处理物体。生产以这一方式处理的聚合物膜的连续方法也能够容易地实施。聚氨酯物体的印刷,例如通过丝网印刷法,允许在聚氨酯物体上生产导电性结构如印制导体。

[0040] 在根据本发明的方法的另一实施方案中,含聚氨酯的表面层至少在步骤(C)中被掩模部分地覆盖。该掩模覆盖表面的部分区域并且让其它区域暴露。以这种方式能够在弹性体表面上生产导电性结构,如印制导体等等。使用掩模的另一个可能的应用是在工件的边缘获得绝缘区域。

[0041] 本发明还提供含有导电性碳颗粒的和可通过根据本发明的方法获得的聚氨酯层,其中聚氨酯层的外表面包括凸起和凹陷,凸起的平均高度为 $\geq 50\text{ nm}$ 至 $\leq 500\text{ nm}$,在相邻的凸起之间的平均距离为 $\geq 0.5\text{ }\mu\text{ m}$ 至 $\leq 1.5\text{ }\mu\text{ m}$ 。凸起的高度是从凸起的最高点与相邻凹陷的最低点之间的垂直距离计算的。从视觉上讲,其对应于从波峰到波谷的距离。因此,从视觉上看,在相邻的凸起之间的距离是两个波峰之间的距离。这能够在横截面中产生散成一缕缕的图案。聚氨酯层的表面能够例如呈长凸起和相应谷形凹陷的网络形式。凸起的平均高度也能够是在 $\geq 100\text{ nm}$ 至 $\leq 400\text{ nm}$ 或 $\geq 150\text{ nm}$ 至 $\leq 300\text{ nm}$ 的范围。在相邻的凸起之间的平均距离也可以是在 $\geq 0.7\text{ }\mu\text{ m}$ 至 $\leq 1.2\text{ }\mu\text{ m}$ 或 $\geq 0.9\text{ }\mu\text{ m}$ 至 $\leq 1.0\text{ }\mu\text{ m}$ 范围。

[0042] 含有碳颗粒的溶液会引起在接触表面上的聚氨酯链段结构发生溶胀,这取决于所使用溶液的极性会导致从柔性链段的溶胀至刚性链段的溶胀。由此可使碳颗粒与聚氨酯相互作用并且穿透到聚氨酯基质中。溶液的后续蒸发因此通过碳颗粒的嵌入而导致在表面上柔性和刚性聚氨酯链段的变化形态。在原子力显微镜图像中,这能够例如作为波状凸起和凹陷来观察到。

[0043] 该聚氨酯层能够具有例如 $\geq 10^{-3}\text{ }\Omega\text{ cm}$ 至 $\leq 10^8\text{ }\Omega\text{ cm}$ 的比电阻。该比电阻能够

借助 DIN IEC 60093 (12).93 标准来测定。聚氨酯层的比电阻优选是在 $\geq 0.01 \Omega \cdot \text{cm}$ 至 $\leq 1000000 \Omega \cdot \text{cm}$, 特别优选 $\geq 0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 至 $\leq 100000 \Omega \cdot \text{cm}$ 的范围内。

[0044] 本发明同样地涉及含有含可通过本发明的方法获得的导电性碳颗粒的表面层的聚氨酯物体, 其中碳颗粒存在于该聚氨酯中深入到表面之下 $\leq 1 \mu\text{m}$ 的深度。如前面所述, 表面层含有聚氨酯。在该表面层中颗粒有利地形成网络, 使得出现导电性。该颗粒也能够位于在表面之下的 $\leq 500 \text{ nm}$ 或 $\leq 150 \text{ nm}$ 的深度。根据本发明也包括的是包括具有碳颗粒的聚氨酯表面层和另外还具有其它材料的物体。它们能够例如是消费品, 该消费品至少部分包括聚氨酯表面, 且其中导电性碳颗粒已经引入到这一表面或聚氨酯表面层中。

[0045] 随后应通过静电粉末涂覆或通过电泳涂漆进行涂漆或应进行电镀的聚氨酯模制品能够作为上述聚氨酯物体的例子来列举。其它例子是导电性的以及导电和柔性的电极材料, 一般的电子组件或具有抗静电涂层的电缆包皮。

[0046] 在聚氨酯物体的一个实施方案中, 在表面层的含有碳颗粒的聚氨酯材料内的碳颗粒是以 ≥ 0.1 重量% 至 ≤ 5 重量% 的比例存在。该比例也能够是在 ≥ 0.5 重量% 至 ≤ 4 重量% 或 ≥ 1 重量% 至 ≤ 5 重量% 的范围。最后, 在表面层中碳颗粒的含量是由这一方式来指定的。在物体内部的表面层的限度(超过该限度, 聚氨酯材料不再进入计算中)是由碳颗粒在聚氨酯中存在的最低(最内部)线所形成的。在给定的范围内超过了碳颗粒的渗透限度, 使得导电性显著地被改进。

[0047] 在聚氨酯物体的另一实施方案中, 含碳颗粒的表面层具有 $\geq 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 至 $\leq 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 的比电阻。该比电阻是借助 DIN IEC 60093 (12).93 标准来测定的。聚氨酯层的比电阻优选是在 $\geq 0.01 \Omega \cdot \text{cm}$ 至 $\leq 1000000 \Omega \cdot \text{cm}$, 特别优选 $\geq 0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 至 $\leq 100000 \Omega \cdot \text{cm}$ 的范围内。

[0048] 在聚氨酯物体的另一实施方案中, 该碳颗粒是具有 $\geq 3 \text{ nm}$ 至 $\leq 100 \text{ nm}$ 的直径的非官能化的多壁碳纳米管。直径这里涉及纳米管的平均直径。其也能够是在 $\geq 5 \text{ nm}$ 至 $\leq 80 \text{ nm}$ 和有利地 $\geq 6 \text{ nm}$ 至 $\leq 60 \text{ nm}$ 范围内。对于纳米管的长度没有初始限制。然而, 它能够是在例如 $\geq 1 \mu\text{m}$ 至 $\leq 100 \mu\text{m}$ 和有利地 $\geq 10 \mu\text{m}$ 至 $\leq 30 \mu\text{m}$ 范围内。

[0049] 在聚氨酯物体的另一实施方案中, 其具有含有导电性碳颗粒的第一和第二表面层, 其中该第一和第二表面层彼此相对并且被聚氨酯层互相分开。作为该生产方法的结果, 第一和第二表面层整体地与分开它们的电绝缘的聚氨酯层相连。由这种被介电材料分开的两个导电层结构能够生产出柔性电容器。

[0050] 在聚氨酯物体的另一实施方案中, 其呈载体材料与含有导电性碳颗粒的聚氨酯表面层的复合材料形式。载体材料的例子是陶瓷, 金属以及其它聚合物如聚碳酸酯或聚烯烃。因此, 例如金属模制品能够首先用聚氨酯涂覆, 然后向该聚氨酯表面层提供碳颗粒。

[0051] 结合附图和参考下面的实施例来更详细地描述本发明。

[0052] 图 1 显示了具有三层结构的聚氨酯物体。

[0053] 图 2 显示试样横截面的原子力显微镜图像。

[0054] 图 3 显示试样横截面的另一原子力显微镜图像。

[0055] 图 4 显示试样横截面的另一原子力显微镜图像。

[0056] 图 5 显示试样横截面的另一原子力显微镜图像。

[0057] 图 6 显示试样表面的另一原子力显微镜图像。

[0058] 图 7 显示试样表面的另一原子力显微镜图像。

[0059] 实施例：

使用的材料，聚氨酯生产和一般方法：

多元醇：具有 112 mg KOH/mg 的 OH 值和 25℃ 下 140 mPa·s 的粘度的聚醚多醇

催化剂：二月桂酸二丁锡 (0.02 重量 %), DABCO 33-LV® (0.54 重量 %, Air Products)

异氰酸酯：DESMODUR® CD-S：具有 29.0-30.0 重量 % 的 NCO 含量和在 25℃ 下 20-50 mPa·s 的粘度的以二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯为基础的改性异氰酸酯

碳颗粒：多壁碳纳米管 (BAYTUBES® C 150 P)

浸渍溶液：BAYTUBES® C 150 P 在溶剂中的分散体。

[0060] 所列举的多元醇，催化剂和异氰酸酯组分在室温下相互混合，得到 105 的特征值。该浸渍溶液通过将碳颗粒在超声波浴中进行超声波处理来生产并且立即使用。为了使聚氨酯表面官能化，试样完全地浸于该溶液中，在取出之后用丙酮简短地漂洗和在高温下脱除过量的溶剂。

[0061] 实施例 1 (在 NMP 中，使用超声波)：

聚氨酯弹性体的试片 (7×7×0.2 cm) 完全地浸于 1 重量 % BAYTUBES® C 150 P 在 N-甲基-2-吡咯烷酮中的溶液中。作用时间是在超声波浴中有超声处理的情况下 0.5 小时以及在室温下没有超声处理的另外 5.5 小时。该试样用丙酮简短漂洗和然后在干燥烘箱中在 100℃ 下脱除溶剂。测量的表面电阻是在 10^2 - 10^4 Ω cm 的范围内。纳米管整合到聚氨酯表面中深入到大约 0.5 μm 的穿透深度能够通过按 AFM 进行进一步检查来证明 (图 3)。相应的导电率测量 (TUNA) 同样地证明了在聚氨酯表面上的电导率 (图 2)。

[0062] 实施例 2 (在丙酮中，使用超声波)：

聚氨酯弹性体的试片 (7×7×0.2 cm) 完全地浸于 0.5 重量 % BAYTUBES® C 150 P 在丙酮中的溶液中，在超声波浴中用超声处理。作用时间是 1 小时，浸渍溶液的温度是 45℃。该试样用丙酮简短漂洗和然后在干燥烘箱中在 50℃ 下脱除溶剂。测量的表面电阻是在 10^5 Ω cm 左右。

[0063] 实施例 3 (在丙酮中，没有超声波)：

聚氨酯弹性体的试片 (7×7×0.2 cm) 浸于 0.5 重量 % BAYTUBES® C 150 P 在丙酮中的溶液中。作用时间是 1 小时，浸渍溶液的温度是 23℃。该试样用丙酮简短漂洗和然后在干燥烘箱中在 50℃ 下脱除溶剂。测量的表面电阻是在 10^6 Ω cm 左右。

[0064] 图 1 示意性显示具有三层结构的根据本发明的聚氨酯物体。从聚氨酯工件开始，碳纳米管被引入到聚氨酯的上 (1) 和下 (2) 表面层中。这些纳米管通过在各层 (1, 2) 中的划线或圆点来表示。能够看出该纳米管在表面层中具有有限的穿透深度。表面层彼此被不含纳米管的聚氨酯层 (3) 分开。由于生产方法的原因，该聚氨酯物体仍然具有相对于表面层 (1, 2) 而言的单片结构，并且这些表面层与不含纳米管的层 (3) 通过材料接合而相联结。在有合适尺寸的情况下，示出的聚氨酯物体能够例如用作薄膜形电容器。

[0065] 在实施例 1 中获得的聚氨酯物体的试样利用原子力显微镜 (AFM) 图像来进行研究。与碳纳米管的存在和排列相关的信息是由隧道 AFM 图像提供在图 2 中。这是试样的横截面图。所显示的图像部分的宽度是 10 μm。在图像的左侧部分中是基质材料，该试样被封装于其中以制备该横截面。在右侧部分中是无变化的聚氨酯材料。在它们两者之间是被传

导隧道电流的碳纳米管渗透的表面层,这些能够作为亮的圆点看出。

[0066] 图 3 和 4 显示同一试样的不同的图像部分,作为横截面和按照相敏感模式来观察。所显示的图像部分的宽度是 $2.5\ \mu\text{m}$ 。在图像的左侧部分中是基质材料,该试样被包封于其中以制备该横截面。在右侧部分中是无变化的聚氨酯材料。在它们两者之间是被碳纳米管渗透的表面层。在图 3 和 4 的相敏感图像中,嵌入表面层中的碳纳米管清楚地看见为明线。因此能够总体上看出,纳米管也存在于聚氨酯的表面之下。

[0067] 图 5 显示具有 $5\ \mu\text{m}$ 的图像横断面宽度的另一横截面视图。嵌入表面层中的碳纳米管能够看见为清楚可见的明线。

[0068] 图 6 和 7 显示试样表面的顶视图的图像。在图 6 中的高度图像显示了显现凸起和谷形凹陷的结构。所显示的图像部分的宽度是 $2.5\ \mu\text{m}$ 。在图 7 中的相应的相敏感视图中,在试样的表面上可达到的碳纳米管能够看见为明线。

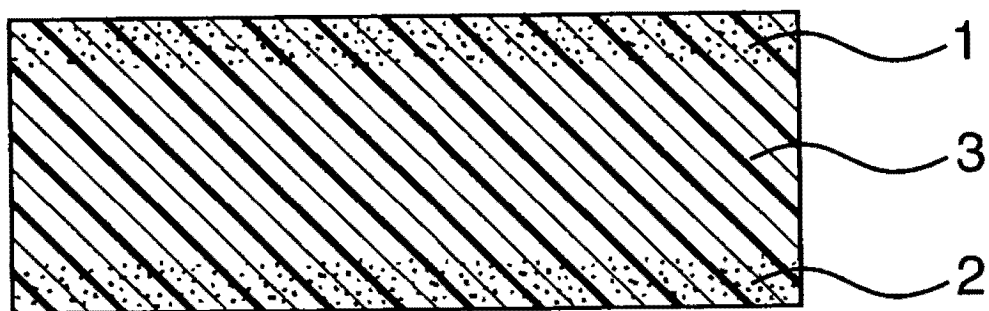


图 1

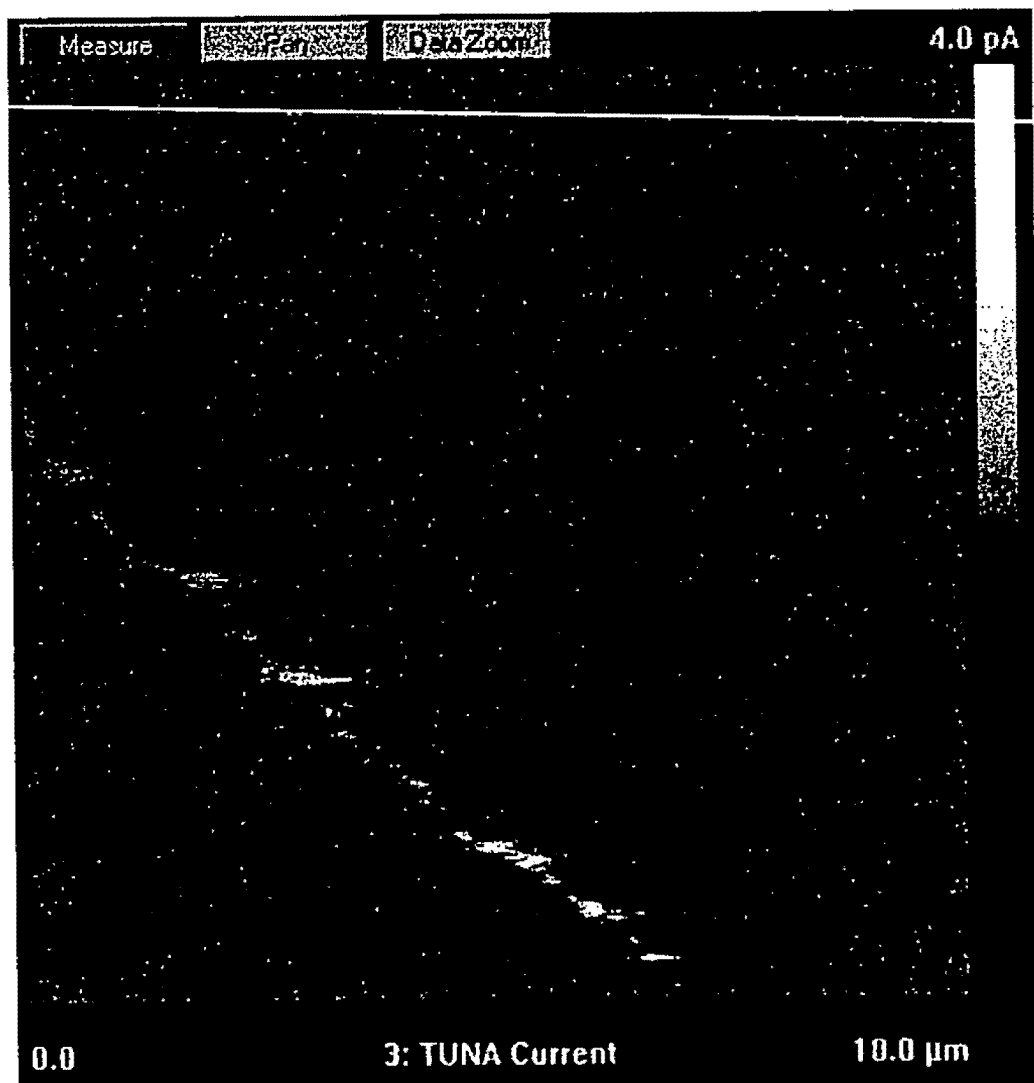


图 2

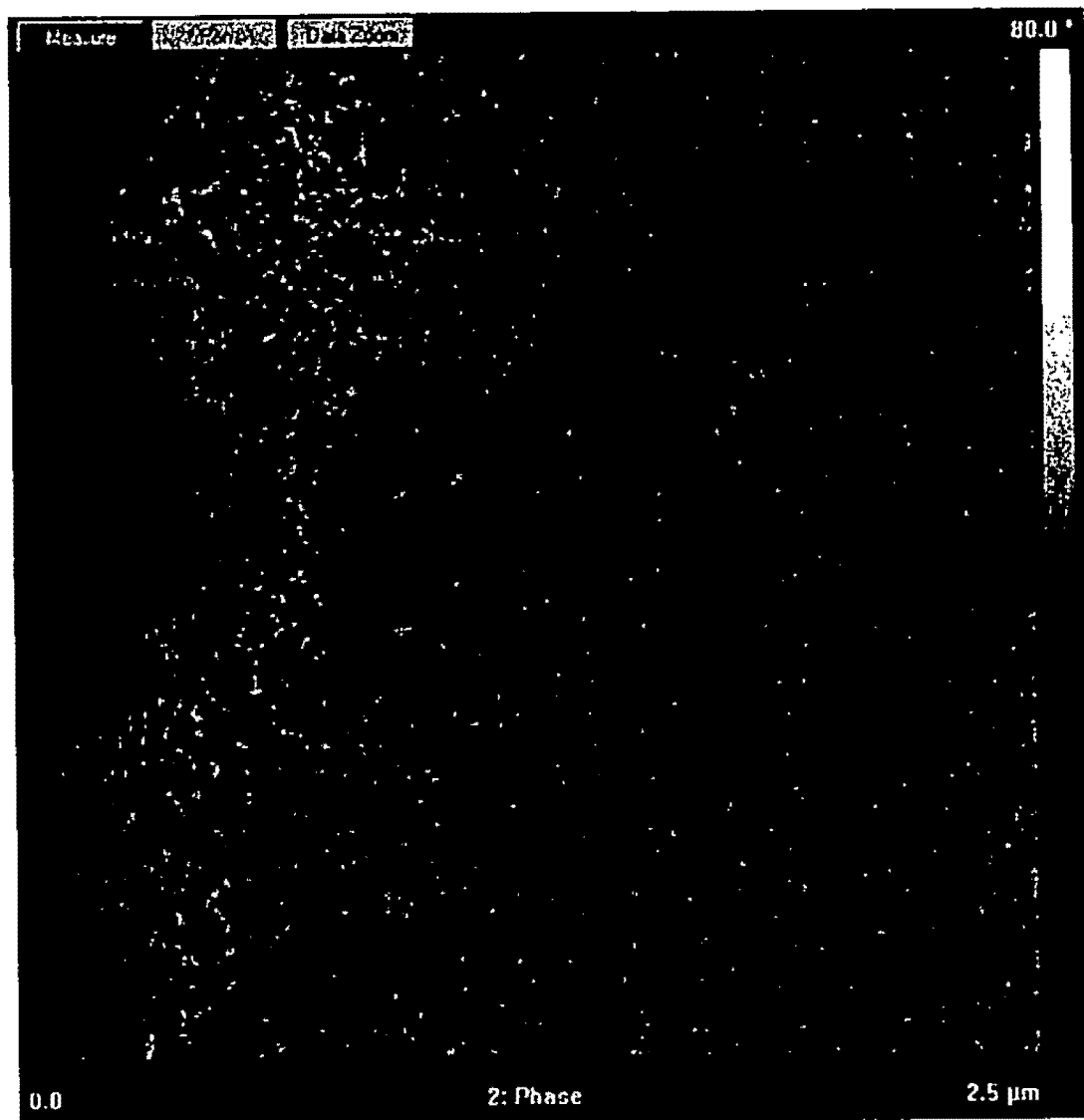


图 3

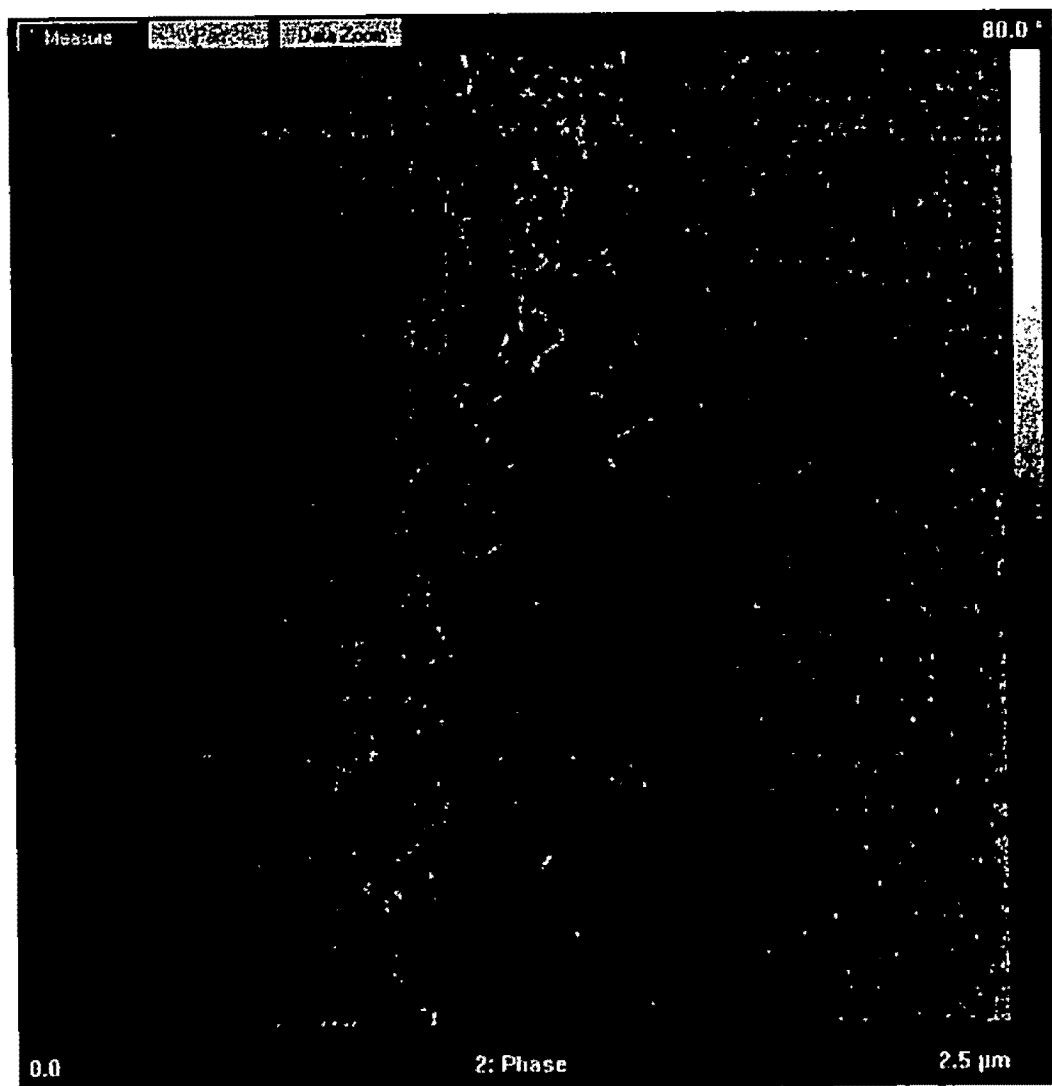


图 4

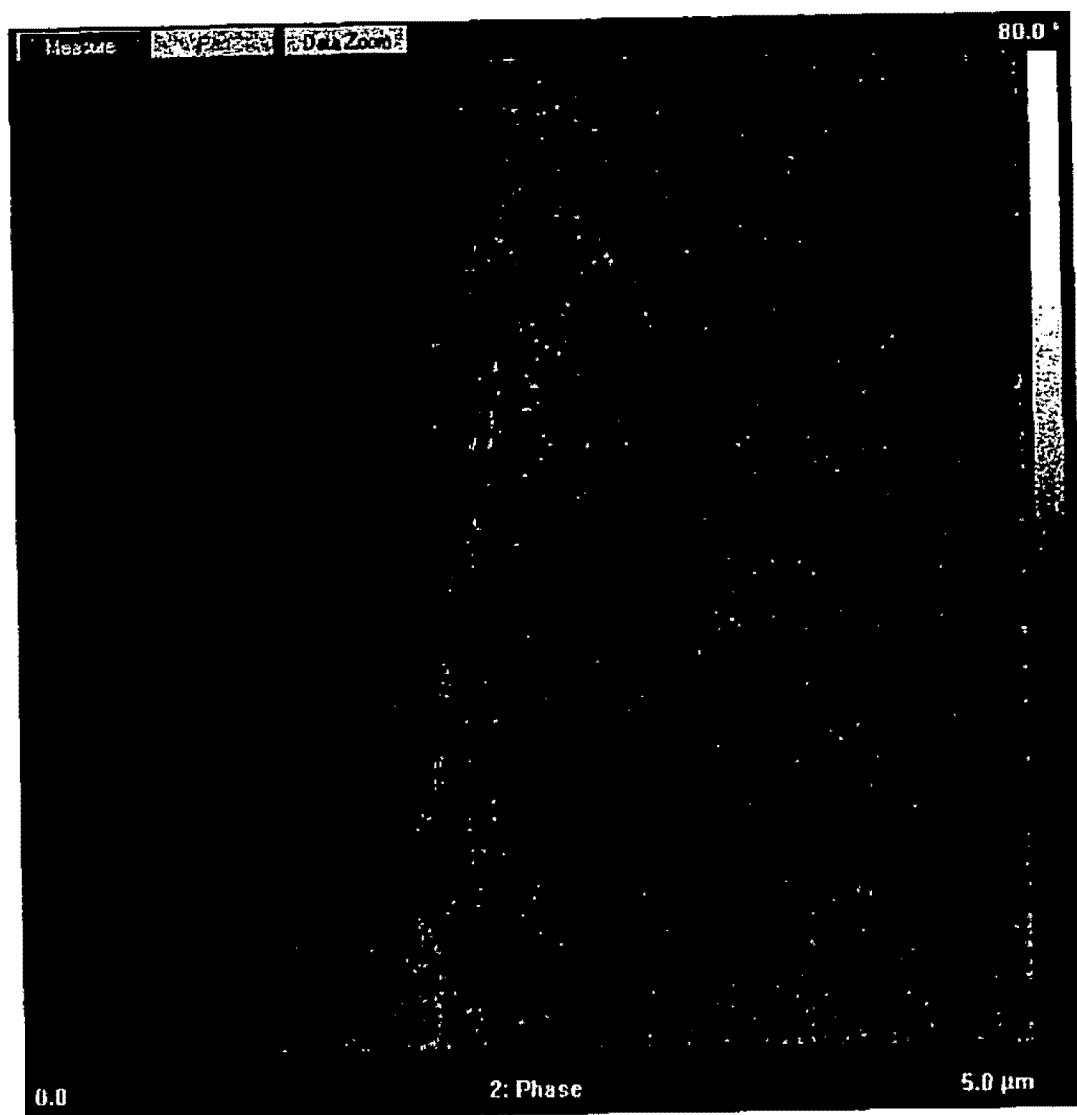


图 5

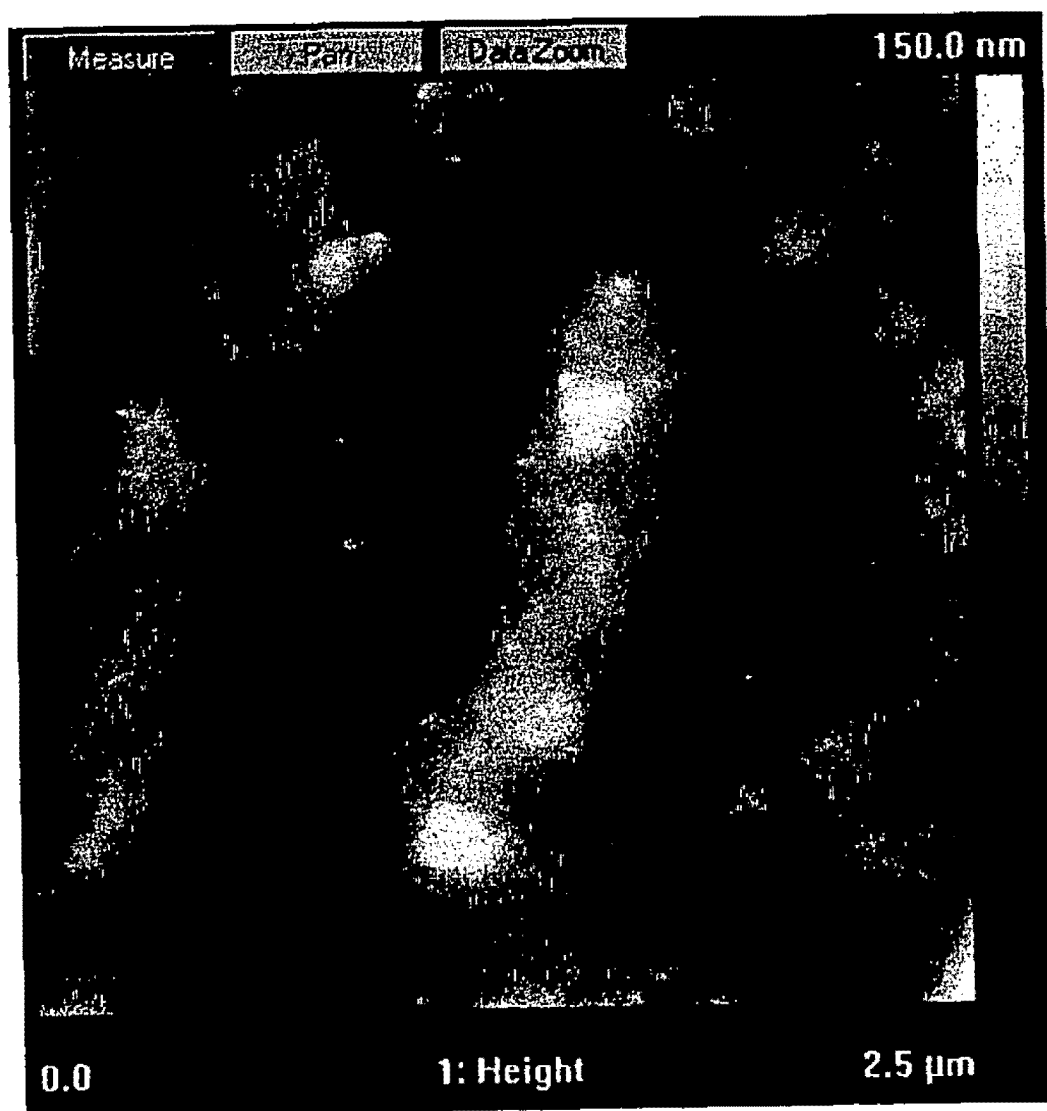


图 6

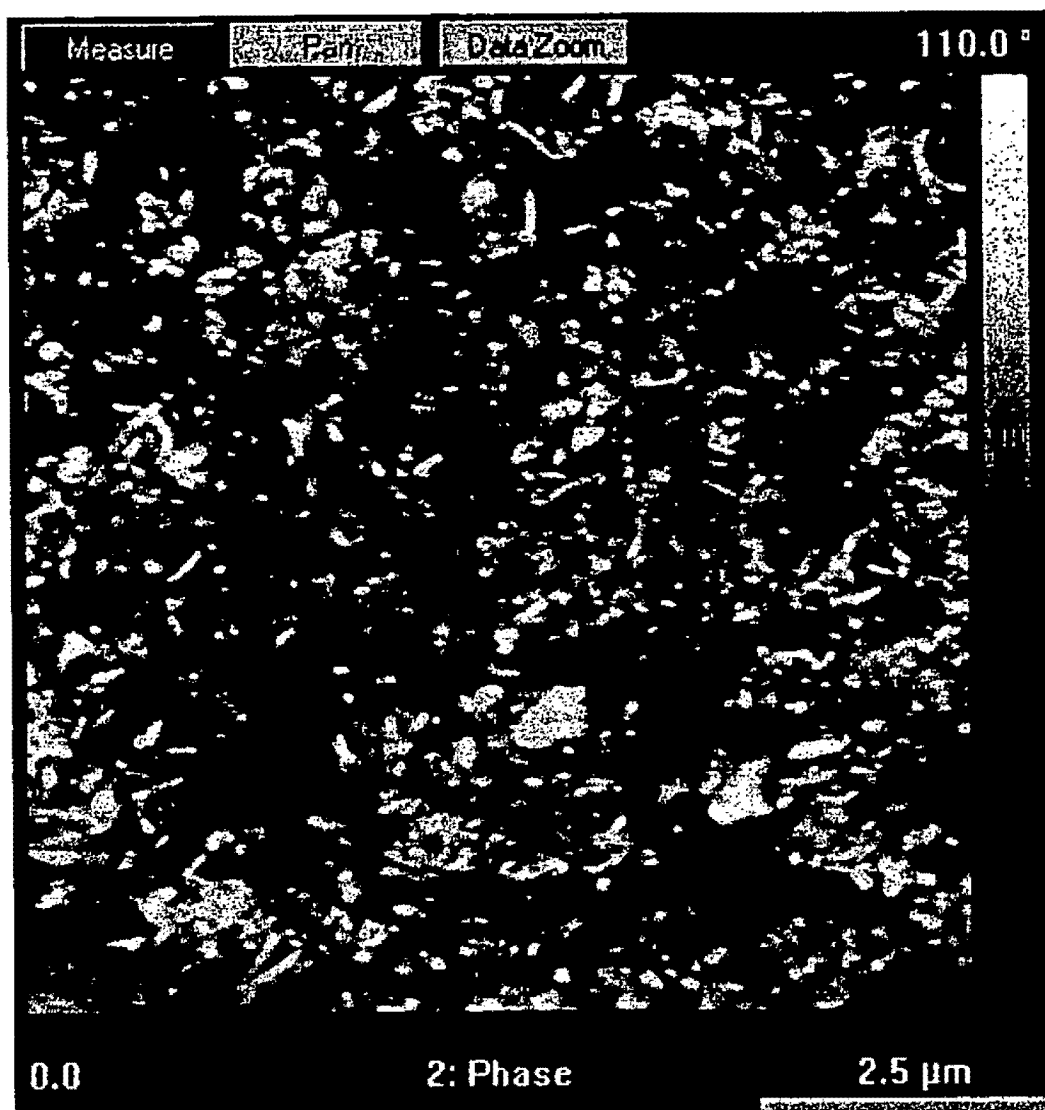


图 7