



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 04 885 T2** 2005.08.25

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 337 584 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 04 885.7**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US01/08830**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 920 546.7**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 02/042372**

(86) PCT-Anmeldetag: **20.03.2001**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **30.05.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **27.08.2003**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **11.08.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **25.08.2005**

(51) Int Cl.⁷: **C08L 27/18**

C08K 3/04, H01B 1/20

(30) Unionspriorität:

716806 20.11.2000 US

(73) Patentinhaber:

3M Innovative Properties Co., St. Paul, Minn., US

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(72) Erfinder:

**MOLNAR, Attila, Saint Paul, US; PARSONS, R.,
Steve, Saint Paul, US; BLONG, J., Thomas, Saint
Paul, US**

(54) Bezeichnung: **LEITFÄHIGE FLUORPOLYMERE**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents 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).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft elektrisch leitfähige, thermoplastische schmelzverarbeitbare Zusammensetzungen, in denen eine Hauptmenge eines fluorthermoplastischen Polymers und Nebenmengen eines elektrisch leitfähigen Materials und eines Polyolefins eingesetzt werden.

[0002] Fluorpolymere werden oft wegen ihrer wünschenswerten Eigenschaften, wie geringer Oberflächenspannung, hoher thermischer Stabilität und hoher Beständigkeit gegenüber Chemikalien, Ölen und/oder Lösungsmitteln, verwendet.

[0003] Beispiele für Fluorpolymere sind Copolymere von Tetrafluorethylen mit einem oder mehreren fluorierten Monomeren, wie Hexafluorpropylen oder Perfluorpropylvinylether, und/oder nichtfluorierten Monomeren, wie Ethylen oder Propylen.

[0004] Es ist oft wünschenswert, daß das Fluorpolymer einen geringeren elektrischen Widerstand aufweist oder gar elektrisch leitfähig ist. Zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit setzt man Fluorpolymeren in der Regel elektrisch leitfähige Füllstoffe (z. B. Ruß, Kohlefasern usw.) zu. Der Zusatz derartiger Füllstoffe hat jedoch bestimmte negative Auswirkungen auf die Eigenschaften der Fluorpolymere. So wird zwar durch die Zugabe leitfähiger Füllstoffe wünschenswerterweise die elektrische Leitfähigkeit des Fluorpolymers verbessert, aber auch häufig unerwünschterweise die Schmelzverarbeitbarkeit des Fluorpolymers verringert.

[0005] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein thermoplastisches schmelzverarbeitbares Fluorpolymer mit geringerem spezifischem elektrischem Widerstand ohne Erhöhung des Anteils des leitfähigen Füllstoffs. Kohlenwasserstoffpolymere, wie Polyolefine, sind in der Technik als elektrische Isolatoren bekannt. Überraschenderweise wird durch den Zusatz eines normalerweise isolierenden Kohlenwasserstoffpolymers zu einer leitfähigen Zusammensetzung die Leitfähigkeit der resultierenden Mischung in der vorliegenden Erfindung verbessert. Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind ferner geringeren spezifischen Widerstand aufweisende Fluorpolymere mit verbesserter Verarbeitbarkeit und höheren Schmelzflußindices als bekannte Materialien mit vergleichbarem Widerstand.

[0006] Gegenstand der Erfindung ist kurz gesagt eine schmelzverarbeitbare leitfähige Fluorthermoplastzusammensetzung, die eine Mischung aus mindestens drei Komponenten umfaßt. Die erste Komponente stellt eine Hauptmenge (d. h. mindestens 50 Gewichtsprozent) der mindestens einen schmelzverarbeitbaren, thermoplastischen Fluorpolymerkomponente bereit. Die einpolymerisierten Einheiten dieser ersten Komponente leiten sich von (i) mindestens 50 Gewichtsprozent (Gew.-%) Tetrafluorethylen (TFE) und (ii) einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Monomeren der Formeln $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{R}_f$, $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{R}_f'$ und $\text{CH}_2=\text{CR}_2$ ab. In den vorhergehenden Formeln steht R_f für eine Perfluoralkylgruppe mit 1 bis 8 und vorzugsweise 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, R_f' steht für R_f oder eine Perfluoralkoxygruppe mit 1 bis 8 und vorzugsweise 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, und R ist aus H, F, Cl oder einer aliphatischen Gruppe mit 1 bis 8 und vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, die F- oder Cl-Substituenten aufweisen kann, ausgewählt. Weniger als 5 Gew.-% der einpolymerisierten Einheiten der ersten Komponente leiten sich von Vinylidenfluorid ab. Bei der zweiten Komponente handelt es sich um ein Kohlenwasserstoffpolymer, das in der Mischung in einem Anteil von etwa 0,1 bis etwa 10 Gew.-% vorliegt. Bei der dritten Komponente handelt es sich um einen leitfähigen Füllstoff, der in der Mischung in einem Anteil von etwa 1 bis etwa 20 Gew.-% vorliegt.

[0007] Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Verbesserung des Durchgangswiderstands einer schmelzverarbeitbaren leitfähigen Fluorthermoplastzusammensetzung, umfassend die Schritte des Bereitstellens von mindestens den drei oben beschriebenen Komponenten und des Mischens der Komponenten.

[0008] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch Formkörper, die eine Fluorthermoplastzusammensetzung gemäß obiger Beschreibung enthalten.

[0009] Die erfindungsgemäßen Extrudate behalten weitgehend die Eigenschaften des Fluorpolymers, wie thermische Stabilität und/oder Chemikalienbeständigkeit. Diese Extrudate haben einen geringeren spezifischen Widerstand als bekannte Fluorthermoplastzusammensetzungen mit ähnlichen Anteilen leitfähiger Füllstoffe. Im Einzelnen haben die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen einen Durchgangswiderstand unter etwa 1×10^4 Ohm cm, besonders bevorzugt unter etwa 1×10^2 Ohm cm.

[0010] Der geringere spezifische Widerstand wird überraschenderweise unter Beibehaltung einer guten Schmelzverarbeitbarkeit bzw. eines guten Extrusionsverhaltens erzielt. Die Schmelzflußindices der erfin-

dungsgemäßen Zusammensetzungen nehmen bei Erhöhung des Anteils von leitfähigem Füllstoff nicht so schnell ab wie bekannte Materialien. Daher können die Extrudate der erfindungsgemäßen Mischungszusammensetzung mit höheren Ausstoßraten und viel höheren Scherraten bei stark reduzierter Scherspannung im Vergleich zu bekannten Fluorthermoplastzusammensetzungen mit ähnlichen Niveaus des spezifischen Widerstands extrudiert werden. Diese erfindungsgemäßen Extrudate haben auch gute Oberflächenqualitäten, insbesondere Glätte, und sind ansonsten relativ frei von störenden Oberflächenschmelzedefekten.

[0011] Die erfindungsgemäß schmelzverarbeitbare leitfähige Fluorthermoplastzusammensetzung weist im allgemeinen eine ausreichende Menge von einpolymerisierten Einheiten, die sich von TFE ableiten, auf, um ein gewünschtes Niveau von Chemikalienbeständigkeit zu liefern, wobei es sich jedoch um ein schmelzverarbeitbares thermoplastisches Fluorpolymer handelt. Das heißt, daß die Endzusammensetzung thermoplastisch bleibt. In diesem thermoplastischen Fluorpolymer liegt der Anteil an einpolymerisierten Einheiten, die sich von TFE ableiten, im allgemeinen im Bereich von etwa 50 Gew.-% bis etwa 98 Gew.-%.

[0012] In einer Gruppe von Fluorpolymeren, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, weist das schmelzverarbeitbare, thermoplastische Fluorpolymer einpolymerisierte Einheiten auf, die sich von TFE und einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Monomeren der Formel $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{R}_f$, worin R_f für eine Perfluoralkylgruppe mit 1 bis 8 und vorzugsweise 1 bis 3 Kohlenstoffatomen steht, ableiten.

[0013] Bei Fluorpolymeren dieser Gruppe ist in der Regel eine Kombination von 80 bis 90 Gew.-% (vorzugsweise 84 bis 88 Gew.-%) ihrer Einheiten von TFE abgeleitet. Den Rest des Fluorpolymers bilden dementsprechend ein oder mehrere ethylenisch ungesättigte Monomere der Formel $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{R}_f$ (vorzugsweise Hexafluorpropylen (HFP)), wenngleich es auch bis zu etwa 2% eines oder mehrerer ethylenisch ungesättigter Monomere der Formel $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{R}_f'$ (vorzugsweise Perfluorpropylvinylether) enthalten kann. In dieser Druckschrift gehören zu Perfluorpropylvinylether (PPVE) $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (das auch als PPVE-1 bezeichnet wird) und/oder $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (das auch als PPVE-2 bezeichnet wird).

[0014] In einer anderen Gruppe von Fluorpolymeren, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, weist das thermoplastische Fluorpolymer einpolymerisierte Einheiten auf, die sich von TFE und einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Monomeren der Formel $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{R}_f'$ ableiten. Im einzelnen ist bei den Fluorpolymeren dieser Gruppe eine Kombination von 85 bis 98 Gew.-% (vorzugsweise 90 bis 97 Gew.-%, besonders bevorzugt 95 bis 97 Gew.-%) ihrer Einheiten von TFE abgeleitet. Den Rest des Fluorpolymers bilden etwa 15 bis etwa 2 Gew.-% (vorzugsweise 10 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 3 Gew.-%) eines oder mehrerer ethylenisch ungesättigter Monomere der Formel $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{R}_f'$ (vorzugsweise PPVE), wenngleich diese Fluorpolymerzusammensetzung auch bis zu etwa 6 Gew.-% eines oder mehrerer ethylenisch ungesättigter Monomere der Formel $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{R}_f$ (vorzugsweise HFP) enthalten kann.

[0015] In den Schutzbereich der vorliegenden Erfindung fallen somit Fluorpolymere, die einpolymerisierte Einheiten enthalten, die sich von TFE und einem, zwei, drei oder mehr Comonomer(en) ableiten.

[0016] Als Monomere der Formel $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{R}_f$, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, seien im einzelnen $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_3$ und $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2\text{CF}_3$ genannt.

[0017] Als Monomere der Formel $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{R}_f'$, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, seien im einzelnen $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (PPVE-1), $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (PPVE-2) und $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ genannt.

[0018] Eine andere Gruppe von Monomeren, die in Kombination mit TFE verwendet werden können, enthält ethylenisch ungesättigte Monomere der Formel $\text{CH}_2=\text{CHR}_2$. In dieser Formel ist R aus H, F, Cl oder einer aliphatischen Gruppe mit 1 bis 8 und vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, die F- oder Cl-Substituenten aufweisen kann, ausgewählt. Zu dieser Gruppe von Monomeren gehören Kohlenwasserstoffolefine wie Ethylen und Propylen.

[0019] Zu den im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendbaren Fluorpolymeren gehören auch Kombinationen, in denen das thermoplastische Fluorpolymer von TFE, mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer der Formel $\text{CH}_2=\text{CR}_2$ und einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Monomer(en) der Formel $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{R}_f$ und/oder einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Monomer(en) der Formel $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{R}_f'$ abgeleitete einpolymerisierte Einheiten aufweist. Im einzelnen enthält diese Gruppe von Fluorpolymeren des weiteren Kombinationen, in denen das thermoplastische Fluorpolymer von TFE, einem Olefin, wie Ethylen

oder Propylen, einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Monomeren der Formel $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{R}_f$ (vorzugsweise HFP) und einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Monomeren der Formel $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{R}_f'$ (vorzugsweise PPVE) abgeleitete einpolymerisierte Einheiten aufweist. Derartige Fluorpolymere können eine Kombination aufweisen, bei der sich von 60 bis 80 Gew.-% ihrer Einheiten von TFE und etwa 10 bis etwa 25 Gew.-% Ethylen ableiten. Außerdem enthält der Rest der Fluorpolymere in dieser Gruppe gegebenenfalls Monomere, die aus bis zu etwa 30 Gew.-% eines oder mehrerer ethylenisch ungesättigter Monomere der Formel $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{R}_f$ (vorzugsweise HFP) und gegebenenfalls bis zu etwa 15 Gew.-% eines oder mehrerer ethylenisch ungesättigter Monomere der Formel $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{R}_f'$ (vorzugsweise PPVE) ausgewählt sind.

[0020] Bei der vorliegenden Erfindung ist mindestens ein schmelzverarbeitbares, thermoplastisches Fluorpolymer erforderlich. Es können auch zwei oder mehr derartige Fluorpolymere gleicher oder unterschiedlicher Zusammensetzungen verwendet werden. So kann man beispielsweise ein erstes Polymer mit einem niedrigen Schmelzflußindex mit einem zweiten Polymer gleicher oder ähnlicher Zusammensetzung, aber mit einem höheren Schmelzflußindex als das erste Polymer, verwenden. Darüber hinaus kann man ein von TFE und einem oder mehreren Monomeren der Formel $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{R}_f$ abgeleitetes Fluorpolymer mit einem anderen, von TFE und einem oder mehreren Monomer(en) der Formel $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{R}_f'$ abgeleiteten Fluorpolymer verwenden.

[0021] Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Mischungen sind diejenigen Fluorpolymere bevorzugt, die weitgehend frei sind von einpolymerisierten Einheiten, die sich von Vinylidenfluorid (VDF) ableiten. Das heißt, die Fluorpolymere enthalten weniger als 5 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 2 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 0 Gew.-% einpolymerisierte Einheiten, die sich von VDF ableiten.

[0022] Handelsübliche Fluorpolymere, die verwendet werden können, sind u. a. FEP 6307, FEP 6322, PFA 6502N, ET 6060, ET 6430, ET6235J, ET6235G, HTE 1500 und HTE 1700, alle von Dyneon LLC (Oakdale, MN, USA); Teflon®-PFA-Fluorpolymerqualitäten 340, 345, 350, 440HP, 450HP von DuPont (Wilmington, DE, USA); Teflon®-FEP-Fluorpolymerqualitäten 100, 140, 160, CJ-95N von DuPont; Neoflon™-PFA-Fluorpolymerqualität AP238SG, AP211SH, Neoflon™-FEP- und Neoflon™-ETFE-Fluorpolymerqualitäten EP610 und EP620 von Daikin Industries, Ltd. (Osaka, Japan) und Hyflon® MFA 620 und MFA 640 von Ausimont S. p. A. (Mailand, Italien).

[0023] Das Kohlenwasserstoffpolymer in der vorliegenden Erfindung umfaßt ein nichtfluoriertes Polymer, dessen Hauptkette Kohlenstoff- und Wasserstoffatome enthält. Zwar können Heteroatome, wie Stickstoff, Sauerstoff usw. in untergeordneten Mengen (d. h. weniger als etwa 5 Gew.-%) vorhanden sein, jedoch besteht die Hauptkette vorzugsweise ausschließlich aus Kohlenstoff und Wasserstoff. Beispiele für brauchbare Kohlenwasserstoffpolymere sind Polyolefine, beispielsweise Polyethylen und Polypropylen, Polyethylen niedriger Dichte und Polyethylen hoher Dichte und Mischungen aus zwei oder mehr davon. Die bevorzugten Polyolefine sind thermoplastische Kohlenwasserstoffpolymere, bei denen es sich um Homopolymere von Ethylen oder Propylen und Copolymere von Ethylen mit 1-Buten, 1-Hexen, 1-Octen, 4-Methyl-1-penten oder Propylen handelt. Im Handel erhältliche Kohlenwasserstoffpolymere, die bei der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, sind beispielsweise die Polyethylene Escorene™ LL-1001.09, LL-3001.00, LL-5252.09, LD411.09 und LD760.36 von Exxon Chem. Co.; das Polyethylen ER1833 von Chevron Chemical Co.; das Polyethylen Novapol™ TF 0119F von Novacor Chemicals Inc.; das Polyethylen Dowlex™ 2047 von Dow Chemical Co.; das Polyethylen Marlex™ HMN 4550 von Phillips 66 Co. und das Polypropylen 3374X von Fina Oil and Chemical Co. Beispiele für andere Kohlenwasserstoffpolymere, die bei der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, sind Polystyrol, Polyisopren, Polyisobutylen, Polybutadien, Polyvinylacetat und Polyvinylalkohol.

[0024] Das Kohlenwasserstoffpolymer und das Fluorpolymer der erfindungsgemäßen Fluorpolymerzusammensetzungen sind nicht miteinander mischbar. Dies kann im allgemeinen gezeigt werden, indem man eine Probezusammensetzung ohne den leitfähigen Füllstoff (der in der Regel zu einer Einfärbung führt) herstellt und unter einem Lichtmikroskop betrachtet, oder indem man das trübe weiße oder opake Aussehen von Extrudaten der Probezusammensetzung beobachtet.

[0025] Die jeweils gewählten Mischungskomponenten können die jeweils zu verwendende Menge von Kohlenwasserstoffpolymer verändern, und zur Bestimmung dieser jeweiligen Menge kann man einfache Probeextrusionen durchführen. Die Untergrenze der Menge des mit dem Fluorpolymer und dem leitfähigen Füllstoff zu vermischenden Kohlenwasserstoffpolymers ist im allgemeinen eine Menge, bei der in der Mischung eine im Vergleich zu einer Mischung aus dem gleichen Fluorpolymer und leitfähigen Füllstoff, aber ohne das Kohlenwasserstoffpolymer, kleinere Abnahme des Schmelzflußindex auftritt. Im allgemeinen beträgt die Menge des Kohlenwasserstoffpolymers etwa 0,1 bis etwa 10 Gew.-%, besonders bevorzugt etwa 0,5 bis 4 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung einschließlich des Fluorpolymers, des leitfähigen Füllstoffs und des Kohlenwas-

serstoffpolymers.

[0026] Bei dem bei der Herstellung der erfindungsgemäßen leitfähigen Fluorpolymerzusammensetzungen verwendeten leitfähigen Füllstoff kann es sich um ein beliebiges derjenigen Materialien handeln, die Harzen zur Verringerung des spezifischen Widerstands oder zur Erhöhung der Leitfähigkeit des Harzsystems zugesetzt werden. Ein derartiger Füllstoff ist teilchenförmiger Ruß. Die zu verwendenden Leitrußteilchen haben im allgemeinen eine große Oberfläche, z. B. mehr als 150 m²/g, eine hohe Struktur, z. B. Dibutylphthalatabsorptionszahlen (DBT-Zahlen) von vorzugsweise mehr als 150, und eine geringe Flüchtigkeit, z. B. flüchtige Anteile von weniger als 2,5 Gew.-%. Leitfähige Rußqualitäten, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, sind u. a. superleitfähige Ruße, extraleitfähige Ruße und P-Typ-Ruße mit Teilchengrößen im Bereich von 15 bis 40 nm, einer Stickstoffoberfläche von 40 bis 1500 m²/g und Dichten von etwa 10 bis 30 Pounds pro Kubikfuß (0,16 bis 0,48 g/cc). Handelsübliche teilchenförmige Ruße, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, sind beispielsweise KetjenTM EC-300JD und EC-600JD, VulcanTM XC-72 und PrintexTM XE-2. Bei einem anderen derartigen leitfähigen Füllstoff handelt es sich um Graphitfasern.

[0027] Die bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Fluorpolymerzusammensetzungen zu verwendende Menge an leitfähigem Füllstoff ist die Menge, die dazu ausreicht, den Zusammensetzungen die gewünschte Leitfähigkeit zu verleihen, dabei aber die gewünschte Schmelzverarbeitung der Mischung gestattet. Im allgemeinen beträgt die Menge an leitfähigem Füllstoff 1 bis etwa 20 Gew.-% (vorzugsweise etwa 4 bis etwa 11 Gew.-%), bezogen auf die leitfähige Fluorpolymerzusammensetzung, wobei geringere Mengen im allgemeinen einen höheren spezifischen Widerstand im fertigen Fluorpolymer liefern. Für einen gegebenen Füllstoffanteil hängt der spezifische Widerstand auch von der Art und dem Anteil des Kohlenwasserstoffpolymers ab.

[0028] Die Mischungen aus Fluorpolymer, Kohlenwasserstoffpolymer und leitfähigem Füllstoff können mit beliebigen geeigneten Mitteln hergestellt werden. Dazu gehören beispielsweise in der Kunststoffindustrie in der Regel verwendete Mischeinrichtungen, wie die Verwendung separater gravimetrischer Dosierer für jede Komponente zur Versorgung einer Mischeinheit mit dem gewählten Komponentenverhältnis. Die Mischeinheit kann wiederum die Mischung einem Extruder zuführen, wie einem Einschneckenextruder mit reversierender Schnecke, oder es kann sich bei der Mischeinheit selbst um einen Extruder handeln, vorzugsweise einen Doppelschneckenextruder. Man kann auch eine Vormischung aus mindestens zwei Komponenten (z. B. dem Kohlenwasserstoffpolymer und dem leitfähigen Füllstoff) herstellen und diese Vormischung dann zusammen mit anderen notwendigen Komponenten (z. B. dem Fluorpolymer) dem Extruder zuführen. Außerdem kann man eine in der Schmelze vermischte Vormischung aus einem oder mehreren Fluorpolymeren und dem Kohlenwasserstoffpolymer dann mit dem leitfähigen Füllstoff vermischen.

[0029] Das Komponentenverhältnis in der Vormischung oder einer anderen Mischung braucht nicht im gewünschten Endbereich zu liegen. So kann man beispielsweise einen Masterbatch aus zwei Komponenten mit einer dritten Komponente verdünnen, um eine vorgesehene Zwischenzusammensetzung oder eine Endzusammensetzung zu erreichen.

[0030] Durch eine einheitliche Verteilung der Komponenten erreicht man möglicherweise eine geringeren spezifischen Widerstand bei gleichem Gehalt an leitfähigem Füllstoff in Gewichtsprozent als mit einer weniger einheitlichen Verteilung. Daher verteilt der Mischextruder das Kohlenwasserstoffpolymer und den leitfähigen Füllstoff vorzugsweise einheitlich im Fluorpolymer. Das Mischen wird vorzugsweise bei einer Temperatur durchgeführt, die über dem Schmelzpunkt bzw. den Schmelzpunkten der Polymere liegt. Das Fluorpolymer und die Kohlenwasserstoffpolymere können in jeder beliebigen gewünschten Form verwendet werden, z. B. als Pulver, Pellets und Granulat.

[0031] Bei der Herstellung von Formkörpern, wie Folien, Schläuchen oder Heizkabeln, aus den erfindungsgemäßen leitfähigen Fluorpolymermischungszusammensetzungen kann man verschiedene Extruder oder andere Schmelzformgebungseinrichtungen verwenden, die auf dem Gebiet der Polymerschmelzverarbeitung bekannt sind. Vorzugsweise kann man die Mischungskomponenten in einem Mischextruder in der Schmelze vermischen und die Mischung darin je nach Schmelzpunkt, Schmelzeviskosität und thermischer Stabilität der Mischung beispielsweise bei 200 bis 400°C zu Extrudaten oder Formkörpern schmelzverarbeiten.

[0032] Die in der Schmelze vermischte Mischung aus Fluorpolymer, leitfähigem Füllstoff und Kohlenwasserstoffpolymer kann auch auf eine gewünschte Teilchengröße pelletiert oder zerkleinert und dann einer Schmelzverarbeitungsvorrichtung, bei der es sich in der Regel um einen Extruder handeln wird, zur Schmelzverarbeitung der vermischten Mischung zugeführt werden. Verschiedene Arten von Extrudern, die zum Extrudieren der erfindungsgemäßen Fluorpolymerzusammensetzungen verwendet werden können, werden beispielsweise

se in „Polymer Extrusion“ von C. Rauwendaal, Hansen Publishers, Seite 23–48 (1986), beschrieben. Die Schmelzverarbeitungseinrichtung ist vorzugsweise korrosionsgeschützt.

[0033] Das Düsendesign des Extruders kann je nach dem gewünschten Extrudat variieren. So eignet sich beispielsweise eine Ringdüse zum Extrudieren von Schläuchen, wie für Kraftstoffsysteme, wie z. B. gemäß der US-PS 5,284,184 (Noone et al.), worauf hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

[0034] Die Vorteile der vorliegenden Erfindung werden unter Verwendung einer breiten Palette von thermoplastischen Fluorpolymeren erzielt. So kann ein bestimmtes Fluorpolymer zwar etwas andere Leistungsfähigkeit aufweisen als ein anderes bestimmtes Fluorpolymer, aber für die vorliegende Erfindung ist es nicht kritisch, welches thermoplastische Fluorpolymer verwendet wird. Es ist vorgeschlagen worden, daß die Beschränkung der Zahl bestimmter Arten von Endgruppen des Fluorpolymers bestimmte Vorteile erbringt. Es wurde nun entdeckt, daß diese Beschränkung bei der vorliegenden Erfindung nicht von Bedeutung ist. So kann beispielsweise der Gehalt an instabilen Endgruppen in dem erfindungsgemäßen thermoplastischen Fluorpolymer über 100 ppm liegen.

[0035] Aufgaben und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden anhand der folgenden Beispiele näher erläutert, jedoch sollen die in diesen Beispielen angeführten speziellen Materialien und deren Mengen sowie andere Bedingungen und Einzelheiten die vorliegende Erfindung nicht unangemessen einschränken.

Beispiele

[0036] In den Beispielen wurden die folgenden Materialien verwendet:

FEP X 6307	Thermoplastisches Fluorpolymer von Dyneon LLC, Oakdale, MN, USA, das sich von der Copolymerisation von TFE und HFP ableitete und mindestens 100 instabile Endgruppen pro Million Kohlenstoffatome aufwies. Der Schmelzpunkt betrug 250°C, und der Schmelzflußindex bei 372°C und 5 kg betrug 16 g/10 min.
Vulcan TM XC-72	Ruß von Cabot Corp., Houston, TX, USA.
Printex TM XE-2	Ruß von Degussa-Hüls Corporation, Ridgely Park, NJ, USA.
Ketjen TM EC 600 DJ	Ruß von Akzo Chem. Co., Niederlande
Escorene TM LL-1001.09	Polyethylen von Exxon Chem. Co., Houston, Texas, USA.

Prüfung

[0037] Der Schmelzflußindex (MFI) (bzw. die Schmelzflußrate (MFR)) wurde nach der Methode gemäß ASTM D1238 bei 5 kg und 372°C bestimmt. Er ist in Gramm pro 10 Minuten angegeben. Die Spezifikationen für die FEP-Prüfung sind durch ASTM D2116 gegeben.

[0038] Der Durchgangswiderstand wurde nach der Methode gemäß ASTM D957 bestimmt und in Ohm cm angegeben.

Beispiel 1

[0039] Dieses Beispiel zeigte hohen Schmelzfluß und geringen spezifischen Widerstand.

[0040] In Beispiel 1 wurde eine Mischung aus 89 Gew.-% FEP X 6307, 9 Gew.-% VulcanTM XC-72 und 2 Gew.-% EscoreneTM LL-1001.09 in einen 30-mm-Doppelschneckenextruder, der bei 670 bis etwa 700°F (354 bis 371°C) und 88 U/min betrieben wurde, eingetragen. Die Fluorthermoplastmischung wurde zu Probestäben für die Prüfung extrudiert.

[0041] Das extrudierte Material war im wesentlichen frei von Schmelzedefekten.

Vergleichsbeispiel 1 (VB 1)

[0042] Eine Mischung aus 91 Gew.-% FEP X 6307 und 9 Gew.-% VulcanTM XC-72 wurde wie in Beispiel 1 vermischt.

[0043] Beispiel 1 zeigte einen viel höheren Schmelzflußindex und einen drastisch geringeren Durchgangswiderstand als VB 1.

Beispiel 2

[0044] Dieses Beispiel zeigte ebenfalls die in hohem Schmelzfluß und geringem spezifischem Widerstand liegenden Vorteile der vorliegenden Erfindung.

[0045] Beispiel 2 wurde wie Beispiel 1 hergestellt, jedoch unter Verwendung einer Mischung aus 92,5 Gew.-% FEP X 6307, 5 Gew.-% PrintexTM XE-2 und 2,5 Gew.-% EscoreneTM LL-1001.09 und Betrieb des Extruders mit 82 U/min.

[0046] Das extrudierte Material war im wesentlichen frei von Schmelzedefekten.

Vergleichsbeispiel 2

[0047] Vergleichsbeispiel 2 (VB 2) wurde wie Beispiel 2 hergestellt, jedoch unter Verwendung einer Mischung aus 95,5 Gew.-% FEP X 6307, und 4,5 Gew.-% KetjenTM EC 600 JD. Wie in der Technik bekannt ist, liefert dieser Ruß bei ähnlichen Beladungsniveaus etwas mehr Leitfähigkeit als PrintexTM XE-2. Daher wäre zu erwarten, daß dieses Vergleichsbeispiel ähnliche Eigenschaften wie ein ansonsten ähnliches Material mit etwas höherer PrintexTM-XE-2-Beladung aufweist.

[0048] Das erfindungsgemäße Material aus Beispiel 2 besaß im Vergleich zu VB 2 einen viel höheren Schmelzflußindex, einen geringeren Durchgangswiderstand und ähnliche mechanische Eigenschaften.

[0049] Die folgenden Tabellen enthalten Zusammensetzungen jedes Materials und Prüfungsergebnisse.

Tabelle 1: Zusammensetzungen

Beispiel Nr.	1	VB 1	2	VB 2
FEP X 6307	89	91	92,5	95,5
Vulcan TM XC-72	9	9		
Printex TM XE-2			5	
Ketjen TM EC 600 JD				4,5
Escorene TM LL-1001.09	2		2,5	

Tabelle 2: Prüfungsergebnisse

Beispiel Nr.	1	VB 1	2	VB 2
Schmelzflußindex (g/10 min; 372°C, 5 kg)	7,98	1,97	4,91	0,24
Durchgangswiderstand (Ohm cm)	$2,3 \times 10^1$	$1,03 \times 10^8$	$5,6 \times 10^1$	$2,4 \times 10^2$

[0050] Diese Beispiele demonstrierten die Vorteile der vorliegenden Erfindung.

[0051] Für den Fachmann sind verschiedene Modifikationen und Änderungen der vorliegenden Erfindung leicht ersichtlich, ohne daß er dabei vom Schutzbereich und von den Prinzipien der vorliegenden Erfindung abweichen müßte. Es versteht sich, daß die vorliegende Erfindung durch die oben beschriebenen beispielhaften Ausführungsformen nicht eingeschränkt werden soll. Auf alle Publikationen und Patentschriften wird hiermit in gleichem Maße Bezug genommen, als ob die Bezugnahme auf jede einzelne Publikation und Patentschrift speziell und einzeln angegeben wäre.

Patentansprüche

1. Schmelzverarbeitbare leitfähige Fluorthermoplastzusammensetzung, enthaltend:

A) eine Hauptmenge mindestens eines schmelzverarbeitbaren thermoplastischen Fluorpolymers dessen einpolymerisierte Einheiten sich von (i) mindestens 50 Gewichtsprozent (Gew.-%) Tetrafluorethylen (TFE) und (ii) einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Monomeren der Formeln

(a) $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{R}_f$,

(b) $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{R}_f'$ und

(c) $\text{CH}_2=\text{CR}_2$,

worin R_f für eine Perfluoralkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, R_f' für R_f oder eine Perfluoralkoxygruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht und R aus H, F, Cl oder einer aliphatischen Gruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, die F- oder Cl-Substituenten aufweisen kann, ausgewählt ist, ableiten, mit der Maßgabe, daß sich weniger als 5 Gew.-% der einpolymerisierten Einheiten des thermoplastischen Fluorpolymers von Vinylidenfluorid (VDF) ableiten;

B) 0,1 bis 10 Gewichtsprozent eines Kohlenwasserstoffpolymers und

C) 1 bis 20 Gewichtsprozent leitfähigen Füllstoff.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei sich weniger als 2 Gew.-% der einpolymerisierten Einheiten des thermoplastischen Fluorpolymers von VDF ableiten.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 2, wobei sich 0 Gew.-% der einpolymerisierten Einheiten des thermoplastischen Polymers von VDF ableiten.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das thermoplastische Fluorpolymer einpolymerisierte Einheiten aufweist, die sich von TFE und einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Monomeren der Formel $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{R}_f$ ableiten.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 4, wobei das thermoplastische Fluorpolymer einpolymerisierte Einheiten aufweist, die sich von 80 bis 90 Gew.-% TFE und entsprechend 20 bis 10 Gew.-% eines Monomers der Formel $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{R}_f$ und gegebenenfalls bis zu 2 Gew.-% eines Monomers der Formel $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{R}_f'$ ableiten.

6. Zusammensetzung nach Anspruch 4 oder 5, wobei $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{R}_f$ für Hexafluorpropylen (HFP) steht.

7. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das thermoplastische Fluorpolymer einpolymerisierte Einheiten aufweist, die sich von TFE und einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Monomeren der Formel $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{R}_f'$ ableiten.

8. Zusammensetzung nach Anspruch 7, die ferner mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer der Formel $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{R}_f$ enthält.

9. Zusammensetzung nach Anspruch 8, wobei das thermoplastische Fluorpolymer einpolymerisierte Einheiten aufweist, die sich von 85–98 Gew.-% TFE, 15 bis 2 Gew.-% eines Monomers der Formel $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{R}'_f$ und gegebenenfalls bis zu 6 Gew.-% eines Monomers der Formel $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{R}'_f$ ableiten.

10. Zusammensetzung nach Anspruch 8, wobei das thermoplastische Fluorpolymer einpolymerisierte Einheiten aufweist, die von 85–98 Gew.-% TFE, 15 bis 2 Gew.-% Perfluorpropylvinylether (PPVE) und gegebenenfalls bis zu 6 Gew.-% HFP ableiten.

11. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das thermoplastische Fluorpolymer einpolymerisierte Einheiten aufweist, die sich von TFE und einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Monomeren der Formel $\text{CH}_2=\text{CR}_2$ ableiten.

12. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das thermoplastische Fluorpolymer einpolymerisierte Einheiten aufweist, die sich von 60 bis 80 Gew.-% TFE, 10 bis 25 Gew.-% eines Monomers der Formel $\text{CH}_2=\text{CR}_2$ und gegebenenfalls

(i) bis zu 30 Gew.-% eines Monomers der Formel $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{R}'_f$ oder

(ii) bis zu 15 Gew.-% eines Monomers der Formel $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{R}'_f$ oder

sowohl (i) als auch (ii)

ableiten.

13. Zusammensetzung nach Anspruch 12, wobei das thermoplastische Fluorpolymer etwa 10 bis 25 Gew.-% eines Monomers der Formel $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{R}'_f$ umfaßt.

14. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das thermoplastische Fluorpolymer einpolymerisierte Einheiten aufweist, die sich von TFE, mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer der Formel $\text{CH}_2=\text{CR}_2$, mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer der Formel $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{R}'_f$ und mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer der Formel $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{R}'_f$ ableiten.

15. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das thermoplastische Fluorpolymer einpolymerisierte Einheiten aufweist, die sich von TFE, HFP, PPVE und einem aus Ethylen und Propylen ausgewählten Olefin ableiten.

16. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das thermoplastische Fluorpolymer einpolymerisierte Einheiten aufweist, die sich von TFE, mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer der Formel $\text{CH}_2=\text{CR}_2$ und mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer der Formel $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{R}'_f$ ableiten.

17. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das thermoplastische Fluorpolymer einpolymerisierte Einheiten aufweist, die sich von TFE, mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer der Formel $\text{CH}_2=\text{CR}_2$ und mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer der Formel $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{R}'_f$ ableiten.

18. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 17, die 1 bis 5 Gew.-% Kohlenwasserstoffpolymer enthält.

19. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 18, die etwa 4 bis etwa 11 Gew.-% leitfähigen Füllstoff enthält.

20. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 19, wobei der leitfähige Füllstoff aus Ruß und Graphit ausgewählt ist.

21. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 20 mit einem Schmelzflußindex von mehr als etwa 1 Gramm pro 10 Minuten.

22. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 20 mit einem Durchgangswiderstand von weniger als etwa 100 Ohm cm.

23. Formkörper, umfassend die Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 22.

24. Schmelzverarbeitbare leitfähige Fluorthermoplastzusammensetzung nach Anspruch 1, die im wesentlichen aus den Komponenten A), B) und C) besteht.

25. Verfahren zur Herstellung einer schmelzverarbeitbaren leitfähigen Fluorthermoplastzusammensetzung, umfassend die Schritte:

A) Bereitstellen einer Hauptmenge mindestens eines schmelzverarbeitbaren, thermoplastischen Fluorpolymers dessen einpolymerisierten Einheiten sich von (i) mindestens 50 Gewichtsprozent (Gew.-%) TFE und (ii) einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Monomeren der Formeln

(a) $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{R}_f$,

(b) $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{R}_f'$ und

(c) $\text{CH}_2=\text{CR}_2$,

worin R_f für eine Perfluoralkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, R_f' für R_f oder eine Perfluoralkoxygruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht und R aus H, F, Cl oder einer aliphatischen Gruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, die F- oder Cl-Substituenten aufweisen kann, ausgewählt ist, ableiten, mit der Maßgabe, daß sich weniger als 5 Gew.-% der einpolymerisierten Einheiten des thermoplastischen Fluorpolymers von VDF ableiten;

B) Bereitstellen von 0,1 bis 10 Gewichtsprozent eines Kohlenwasserstoffpolymers;

C) Bereitstellen von 1 bis 20 Gewichtsprozent leitfähigen Füllstoffs und

D) Mischen der Substanzen aus den Schritten A bis C in beliebiger Reihenfolge.

26. Verfahren nach Anspruch 25, weiterhin umfassend den Schritt des Verarbeitens der Mischung in der Schmelze.

27. Verfahren nach Anspruch 25, wobei die Substanzen aus den Schritten A und B vor Schritt C vorvermischt werden.

28. Verfahren zur Verbesserung des Durchgangswiderstands einer schmelzverarbeitbaren leitfähigen Fluorthermoplastzusammensetzung umfassend die Schritte gemäß einem der Ansprüche 25 bis 27.

29. Verfahren zur Verbesserung der Schmelzverarbeitbarkeit einer schmelzverarbeitbaren leitfähigen Fluorthermoplastzusammensetzung umfassend die Schritte gemäß einem der Ansprüche 25 bis 27.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen