



**Europäisches Patentamt**  
**European Patent Office**  
**Office européen des brevets**

⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 144 600**  
**B1**

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift:  
**01.04.87**

⑤① Int. Cl.⁴: **C 08 J 3/20, H 01 B 1/20**

②① Anmeldenummer: **84111886.2**

②② Anmeldetag: **04.10.84**

---

⑤④ **Verfahren zur Herstellung eines Kunststoffes.**

---

③⑩ Priorität: **13.10.83 DE 3337245**

⑦③ Patentinhaber: **BROWN, BOVERI & CIE**  
**Aktiengesellschaft, Kallstadter Strasse 1,**  
**D-6800 Mannheim 31 (DE)**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**19.06.85 Patentblatt 85/25**

⑦② Erfinder: **Weddigen, Gert, Dr., Dipl.-Chem.,**  
**Max-Reger-Strasse 25, D-6900 Heidelberg (DE)**  
Erfinder: **Flatz, Josef, Dr., Dipl.-Chem., Brunnenwiese 7,**  
**D-6948 Waldmichelbach (DE)**  
Erfinder: **Schmidt, Conrad, Dr., Dipl.-Phys.,**  
**Wielandstrasse 2, D-6901 Galberg (DE)**  
Erfinder: **Huber, Robert, Dr., Dipl.-Phys.,**  
**Franklinstrasse 14, D-6834 Ketsch (DE)**  
Erfinder: **Pohsner, Gerhard, Peter-Posegger-Weg 11,**  
**D-6720 Speyer (DE)**

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**01.04.87 Patentblatt 87/14**

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

⑤⑥ Entgegenhaltungen:  
**FR - A - 2 017 942**  
**US - A - 4 033 905**

⑦④ Vertreter: **Kempe, Wolfgang, Dr. et al, c/o BROWN,**  
**BOVERI & CIE AG Kallstadter Strasse 1 Postfach 351,**  
**D-6800 Mannheim 31 (DE)**

**EP O 144 600 B1**

---

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

## Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines Kunststoffes gemäss dem Oberbegriff des Patentanspruches 1.

Solche Kunststoffe sind zur Herstellung von Gehäusen und Schutzüberzügen von elektrischen Geräten sowie zur Beschichtung von Verkleidungselementen für Wände und Möbel geeignet.

In der Elektrotechnik besteht ein grosser Bedarf an Polymeren, deren spezifische elektrische Leitfähigkeit bezogen auf den Querschnitt des Kunststoffes innerhalb eines Bereiches, in dem der Kunststoff noch als Isolator wirkt, zwischen  $10^{-14}$  und  $10^{-7}$  ( $\text{Ohm} \times \text{cm}$ ) $^{-1}$  frei gewählt werden kann. Hierdurch ist es möglich, noch eine ausreichende Isolierwirkung aufrecht zu erhalten, und gleichzeitig statische Aufladungen zu vermeiden. Handelsübliche Kunststoffe weisen im Gegensatz dazu nur eine elektrische Volumenleitfähigkeit von  $10^{-15}$  bis  $10^{-18}$  ( $\text{Ohm} \times \text{cm}$ ) $^{-1}$  auf.

Aus der GB-PS 1 067 260 ist ein elektrisch leitendes synthetisches Polymer bekannt. Es handelt sich um ein stickstoffhaltiges Polymer, bei dem die elektrische Leitfähigkeit durch die Bildung von Charge-Transfer-Komplexen erzielt wird. Die spezifische Leitfähigkeit dieses Kunststoffes ist grösser als die der handelsüblichen Kunststoffe, jedoch kann hierbei noch keine spezifische Leitfähigkeit in dem oben angegebenen Bereich erzielt werden. Ferner ist dieser Kunststoff für die Weiterverarbeitung nicht geeignet, da er weder löslich noch schmelzbar ist.

Der Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde ein Verfahren anzugeben, mit dem ein Kunststoff hergestellt werden kann, der sich für die Weiterverarbeitung, insbesondere zum Spritzen und Giessen verwenden lässt, und dessen spezifische Leitfähigkeit auf einen definierten Wert eingestellt werden kann.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäss durch die kennzeichnenden Merkmale des Patentanspruches 1 gelöst.

Erfindungsgemäss wird die Polymerlegierung aus wenigstens einem polaren oder nichtpolaren isolierenden Polymer und mindestens einem polaren oder nichtpolaren leitfähigen Polymer gebildet. Zur Herstellung der Polymerlegierung werden die das Basismaterial bildenden Polymerkomponenten im flüssigen Zustand bei einer vorgebbaren Temperatur miteinander vermischt. Das Vermischen erfolgt, je nachdem, welche Ausgangsstoffe verwendet werden, während einer Wärmebehandlung, und zwar bevorzugt unter einer Stickstoffatmosphäre. Der so gebildete Kunststoff kann sofort weiterverarbeitet werden. Es besteht andererseits auch die Möglichkeit, den Kunststoff für eine Zwischenlagerung zu verfertigen, so dass er zu einem späteren Zeitpunkt für die Weiterverarbeitung verwendet werden kann. Da der erfindungsgemässe Kunststoff sowohl löslich als auch schmelzbar ist, ist eine spätere Weiterverarbeitung problemlos möglich. Der erfindungsgemässe Kunststoff kann beispielsweise zur Bildung einer Spritzlackierlösung in Aceton oder in einem chlorierten Kohlenwasserstoff gelöst werden. Vorzugsweise wird hierbei das Verhältnis zwischen Lösungsmit-

tel und Kunststoff in einem Verhältnis von 2 : 1 bis zu einem Verhältnis von 10 : 1 gewählt.

Die Polymerlegierung, welche den Kunststoff bildet, kann als isolierende Komponente beispielsweise Polyvinylchlorid, Terephthalat, eine Epoxidharzmasse, Polycarbonat, eine Polyurethanharzmasse oder Polyamid enthalten. Es handelt sich hierbei insbesondere um polare isolierende Polymere. Anstelle dieser Polymere können auch Polyäthylen, Polybutadien, Polystyrol, Butadienstyrolcopolymer oder Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer und deren Gemische verwendet werden. Es handelt sich hierbei um nichtpolare isolierende Polymere.

Als zweite Komponente wird bei der Herstellung der Polymerlegierung ein leitfähiges Polymer benutzt. Bevorzugt werden bei der Bildung der Polymerlegierung Polymere verwendet, deren Leitfähigkeit durch Charge-Transfer-Komplexe erzielt wird. Die Bildung dieser Charge-Transfer-Komplexe wird durch die Zugabe von Elektronendonatoren und/oder Elektronenakzeptoren bei der Herstellung oder Weiterverarbeitung der Polymere erzielt. Ein spezielles Beispiel hierfür ist ein Kunststoff, der Triaromatmethaneinheiten als Grundbausteine aufweist und mit Schwefeltrioxid ( $\text{SO}_3$ ) dotiert ist. Anstelle dieses Kunststoffes kann auch ein Copolymer aus Acetylen oder aus Acetylderivaten als zweite Komponente zur Herstellung der Polymerlegierung verwendet werden.

Zur Bildung der Polymerlegierung können polare oder nichtpolare isolierte Polymere sowie polare und nichtpolare leitende Polymere benutzt werden. Erfolgt die Herstellung unter Verwendung einer ersten Komponente, die aus einem nichtpolaren isolierenden Polymer besteht, während die zweite Komponente durch ein polares leitendes Polymer gebildet wird, so muss der Polymerlegierung bei der Herstellung mindestens ein Zusatz beigemischt werden, welcher die Eigenschaft besitzt, Ketten von nichtpolaren Polymeren mit Ketten von polaren Polymeren zu verknüpfen. Erfindungsgemäss wird in diesem Fall ein Zusatz von 0,1 bis 1 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge der Polymerlegierung dem Basismaterial beigemischt. Als bevorzugter Zusatz wird hier Peroxid verwendet, da hierdurch eine C-C-Verbindung zwischen jeweils einer polaren und einer nichtpolaren Kette erzielt werden kann. Hierdurch wird das bei solchen unterschiedlichen Polymeren vorhandene Bestreben auseinanderdiffundieren zu wolen, vollständig ausgeschlossen. Mit dem erfindungsgemässen Verfahren können Polymerlegierungen hergestellt werden, die bei Anwendung des eingangs beschriebenen Mischungsverhältnisses zwischen den beiden die Polymerlegierung bildenden Polymerkomponenten eine spezifische Leitfähigkeit aufweisen, welche  $3 \times 10^{-9}$  ( $\text{Ohm} \times \text{cm}$ ) $^{-1}$  beträgt. Die spezifische Leitfähigkeit dieser Polymerlegierungen ist damit um etwa 5 Zehnerpotenzen grösser als die der Polymerkomponenten, welche für die Herstellung verwendet werden.

Kunststoffe, die aus der erfindungsgemässen Polymerlegierung gefertigt sind, können zu Folien mitverarbeitet werden. Ferner sind sie zum Giessen von Gehäusen geeignet. Da der erfindungsgemässe Kunststoff nicht nur schmelzbar sondern auch lös-

lich ist, kann aus ihm, wenn er in Aceton oder einem chlorierten Kohlenwasserstoff gelöst wird, eine Spritzlackierlösung hergestellt werden. Mit ihr können, z.B. Überzüge auf Gehäuse von elektrischen Geräten hergestellt werden. Ein weiteres Anwendungsgebiet dieses Kunststoffes liegt im Bereich der Schallplattenherstellung. Als Verpackungsmaterial für integrierte Bausteine ist der Kunststoff ebenfalls geeignet.

Die Herstellung des erfindungsgemässen leitfähigen Kunststoffes wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen erläutert.

#### Beispiel 1

In dem nachfolgenden Beispiel wird die Herstellung des erfindungsgemässen Kunststoffes in Form einer Folie, die eine spezifische Leitfähigkeit von  $3 \times 10^{-9}$  (Ohm  $\times$  cm) $^{-1}$  aufweist, beschrieben. Als Polymer mit isolierenden Eigenschaften wird hier Polyvinylchlorid verwendet. Als leitfähiges Polymer wird ein solches benutzt, das Triaromatmethaneinheiten als Grundbausteine aufweist, und das zur Bildung von Charge-Transfer-Komplexen bei seiner Herstellung mit Schwefeltrioxid dotiert wurde. Die Herstellung dieses leitfähigen Polymers ist in DE-A1-3 248 088 beschrieben. Zur Herstellung einer Folie aus diesem Kunststoff werden 2 kg Polyvinylchlorid und 0,2 kg mit Schwefeltrioxid dotiertes Polytriaromatmethan in einem Lösungsmittel gelöst. Das Lösungsmittel besteht aus 30 l Tetrahydrofuran, 8 l Aceton und 2 l Äthanol. Anschliessend wird das Lösungsgemisch bei 35 Grad Celsius 0,5 Stunden erwärmt und gerührt. Daraufhin wird die Flüssigkeit gefiltert. Sie kann anschliessend in mehrere, beispielsweise 5 Volumen aufgeteilt werden, aus denen das Lösungsmittel abgedampft wird. Nach dem Abdampfen kommt es zur Ausbildung von Folien, die eine Dicke von etwa 50  $\mu$ m aufweisen.

#### Beispiel 2

Nachfolgend wird die Herstellung einer Schicht mit einer spezifischen Leitfähigkeit von  $10^{-12}$  (Ohm  $\times$  cm) $^{-1}$  beschrieben. Zur Herstellung der Schicht aus dem erfindungsgemässen Kunststoff wird als isolierendes polares Polymer ein flüssiges Epoxidharz verwendet. Die leitfähige Polymerkomponente besteht aus Polytriaromatmethan, das zur Bildung von Charge-Transfer-Komplexen mit Schwefeltrioxid dotiert ist. Erfindungsgemäss werden 1,3 kg Epoxidharz und 70 g mit Schwefeltrioxid dotiertes Polytriaromatmethan unter einer Stickstoffatmosphäre bei 50 Grad Celsius miteinander vermischt. Nach 20 Minuten ist das feste Polytriaromatmethan in dem flüssigen Epoxidharz vollständig homogen aufgelöst. Parallel zu dieser Lösung A wird eine zweite Lösung B angesetzt. Hierfür wird der für das Epoxidharz vorgesehene Härter und mit Schwefeltrioxid dotiertes Polytriaromatmethan verwendet. Vorzugsweise werden zur Ausbildung der Lösung 1 kg Härter und 50 g Polytriaromatmethan, das mit Schwefeltrioxid dotiert ist, verwendet. Die Vermischung der beiden Stoffe erfolgt ebenfalls unter einer Stickstoffatmosphäre bei 50 Grad Celsius. Anschliessend werden beide Lösungen A und B unter Rühren bei einer Temperatur von 50 Grad Celsius miteinander vermischt.

Die neugewonnene Lösung C wird zwischen zwei Graphitelektroden gegossen. Anschliessend wird der so gebildete Polymerkomplex bei einer Temperatur von 110 Grad Celsius während einer Zeit von 8 Stunden ausgehärtet. Nach dem Aushärten hat sich aus dem Kunststoff eine Schicht gebildet, welche die eingangs beschriebene spezifische Leitfähigkeit aufweist. Diese spezifische Leitfähigkeit ist um 6 Zehnerpotenzen grösser als die des reinen Epoxidharzformstoffes.

#### Beispiel 3

Für die Herstellung des erfindungsgemässen Kunststoffes wird hier als isolierendes polares Polymer Polybutylenterephthalat verwendet. Erfindungsgemäss werden 10 kg Polybutylenterephthalat und 0,5 kg mit Schwefeltrioxid dotiertes polares Polytriaromatmethan unter einer Stickstoffatmosphäre miteinander vermischt. Das Vermischen der Polymere erfolgt bei einer Temperatur von 260 Grad Celsius, wobei die Mischung ständig gerührt wird. Der hierdurch gebildete Kunststoff weist eine spezifische Leitfähigkeit von  $10^{-11}$  (Ohm  $\times$  cm) $^{-1}$  auf. Diese spezifische Leitfähigkeit liegt um 5 Zehnerpotenzen höher als die des reinen Polybutylenterephthalates.

#### Beispiel 4

Die Polylegierung wird aus 2 kg eines nichtpolaren Acetylenkopolymeres und 8 kg eines nichtpolaren Polyäthylens gebildet. Beide Ausgangsprodukte liegen in Pulver- oder Granulatform vor. Die beiden Polymerkomponenten werden unter einer Stickstoffatmosphäre auf 200 bis 300 Grad Celsius erwärmt und miteinander durch Rühren vermischt. Anschliessend wird die so gebildete Lösung abgekühlt. Um die Leitfähigkeit des Acetylenkopolymeres zu erreichen, werden dem Gemisch 1 kg Jod zugesetzt. Die Zugabe des Jods erfolgt in einem Metallautoklaven, in welchen das Polymergemisch zuvor gefüllt wird. Die Umsetzung mit dem Jod dauert etwa 2 Stunden. Der so gewonnene Kunststoff weist eine spezifische Leitfähigkeit von  $10^{-10}$  (Ohm  $\times$  cm) $^{-1}$  auf.

#### Beispiel 5

Für die Herstellung wird hierbei polares Polyvinylchlorid und mit Schwefeltrioxid dotiertes polares Polytriaromatmethan verwendet. Hierfür werden 6 kg Polyvinylchlorid in Form von Granulaten mit 1,5 kg mit Schwefeltrioxid dotiertem Polytriaromatmethan vermischt. Anschliessend wird dieses Gemisch unter Vakuum 3 Stunden lang einer Temperatur von 190 Grad Celsius ausgesetzt. Die sich bildende Schmelze ist sehr homogen. Diese Homogenität bleibt auch nach dem Abkühlen in dem fertigen Kunststoff erhalten. Die spezifische Leitfähigkeit dieses Kunststoffes beträgt  $10^{-9}$  (Ohm  $\times$  cm) $^{-1}$ .

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Kunststoffes, der eine definierte Leitfähigkeit aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass aus wenigstens einem isolierenden Polymer und mindestens einem leitfähigen

Polymer eine schmelzbare und/oder lösliche Polymerlegierung so gebildet wird, dass in der Polymerlegierung eine homogene Verteilung der beiden Polymerkomponenten erzielt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die isolierenden und leitfähigen Polymere in einem flüssigen (geschmolzenen) Zustand und bei einer Temperatur, die in der Nähe ihrer Schmelztemperaturen liegt, miteinander vermischt werden, und dass die Polymerlegierung sofort weiterverarbeitet oder für die Zwischenlagerung verfestigt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerlegierung aus einem polaren oder nichtpolaren isolierenden Polymer und einem polaren oder nichtpolaren leitfähigen Polymer gebildet wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass zur Bildung der Polymerlegierung Polyvinylchlorid, Terephthalat, vorzugsweise Polybutylenterephthalat, eine Epoxidharzmasse, Polycarbonat, eine Polyurethanharzmasse oder Polyamid als polares isolierendes Polymer verwendet wird.

5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass zur Bildung der Polymerlegierung aus nichtpolares isolierendes Polymer Polyäthylen, Polybutadien, Polystyrol, Butadienstyrolcopolymer oder Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere verwendet wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass zur Bildung der Polymerlegierung leitfähige Polymere verwendet werden, deren Leitfähigkeit durch Charge-Transfer-Komplexe erzeugt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass zur Bildung der Polymerlegierung mit Elektronendonatoren und/oder Elektronenakzeptoren dotierte polare Triaromatmethanpolymere oder nichtpolare Copolymere aus Acetylen und/oder Acetylderivaten verwendet werden.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass zur Bildung der Polymerlegierung 5 bis 10 Gew.-% eines leitfähigen Polymer bezogen auf das Gesamtgewicht der Polymerlegierung verwendet werden, und dass der Rest aus einem isolierenden Polymer besteht.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Polymerlegierung bei der Herstellung ein die Ketten von polaren und nichtpolaren Polymeren verknüpfender Zusatz beigemischt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Polymerlegierung bei der Herstellung als Zusatz Peroxide beigemischt werden.

## Claims

1. Process for the preparation of a plastic having a defined conductivity, characterized in that a fusible and/or soluble polymer alloy is formed from at least one insulating polymer and at least one conductive polymer in such a way that a homogeneous distribution of the two polymer components in the polymer alloy is obtained.

2. Process according to Claim 1, characterized in that the insulating polymers and the conductive polymers are mixed with one another in a liquid (molten) state and at a temperature near to their melting points, and that the polymer alloy is immediately processed further or solidified for temporary storage.

3. Process according to Claim 1 or 2, characterized in that the polymer alloy is formed from a polar or non-polar insulating polymer and a polar or non-polar conductive polymer.

4. Process according to Claim 3, characterized in that, to form the polymer alloy, polyvinyl chloride, a terephthalate, preferably polybutylene terephthalate, an epoxide resin composition, a polycarbonate, a polyurethane resin composition or a polyamide is used as the polar insulating polymer.

5. Process according to Claim 3, characterized in that, to form the polymer alloy, polyethylene, polybutadiene, polystyrene, butadiene/styrene copolymers or acrylonitrile/butadiene/styrene copolymers are used as the non-polar insulating polymer.

6. Process according to one of Claims 1 to 3, characterized in that, to form the polymer alloy, conductive polymers are used, the conductivity of which is generated by charge transfer complexes.

7. Process according to Claim 6, characterized in that, to form the polymer alloy, polar triarylmethane polymers or non-polar copolymers of acetylene and/or acetylene derivatives are used, which are in each case doped with electron donors and/or electron acceptors.

8. Process according to one of Claims 1 to 7, characterized in that, to form the polymer alloy, 5 to 10% by weight of a conductive polymer, relative to the total weight of the polymer alloy, are used and that the remainder consists of an insulating polymer.

9. Process according to one of Claims 1 to 8, characterized in that, during the preparation, and additive which links the chains of polar and non-polar polymers is admixed to the polymer alloy.

10. Process according to Claim 9, characterized in that, during the preparation, peroxides are admixed as an additive to the polymer alloy.

## Revendications

1. Procédé pour la préparation d'une matière plastique qui présente une conductivité définie, caractérisé par le fait qu'un alliage de polymères fusible et/ou soluble, composé d'au moins un polymère isolant et au moins un polymère conducteur, est formé de telle façon qu'une distribution homogène des deux composants polymères est obtenue dans l'alliage de polymères.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le polymère isolant et le polymère conducteur sont mélangés l'un avec l'autre à un état fluide (fondu) et à une température qui se situe au voisinage de leurs températures de fusion, et que l'alliage de polymères est soumis immédiatement à la suite du traitement, ou est solidifié pour le stockage intermédiaire.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait que l'alliage de polymères est formé à

partir d'un polymère isolant polaire ou non polaire et d'un polymère conducteur polaire ou non polaire.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que pour la formation de l'alliage de polymères, on utilise, en tant que polymère isolant polaire, du poly(chlorure de vinyle), du téréphtalate, de préférence du poly(téréphtalate de butylène), une matière résineuse époxyde, du polycarbonate, une matière résineuse polyuréthane ou du polyamide.

5. Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que pour la formation de l'alliage de polymères, on utilise, en tant que polymère isolant non polaire, du polyéthylène, du polybutadiène, du polystyrène, des copolymères styrène/butadiène ou des copolymères styrène/butadiène/acrylonitrile.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que pour la formation de l'alliage de polymères, on utilise des polymères conducteurs dont la conductivité est produite par des complexes de transfert de charge.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé par le fait que pour la formation de l'alliage de polymères, on utilise des polymères polaires triarylméthane ou des copolymères non polaires à base d'acétylène et/ou de dérivés de l'acétylène, dopés avec des donneurs d'électrons et/ou des accepteurs d'électrons.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que pour la formation de l'alliage de polymères, on utilise de 5 à 10% en poids d'un polymère conducteur, par rapport au poids total de l'alliage de polymères, et que le reste est constitué d'un polymère isolant.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait que lors de la préparation, on ajoute à l'alliage de polymères un additif reliant les chaînes des polymères polaires et des polymères non polaires.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé par le fait que lors de la préparation, on ajoute à l'alliage de polymères des peroxydes en tant qu'additif.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

5