

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 29 Absatz 1  
Patentgesetz der DDR  
vom 06. September 1950  
in Übereinstimmung mit den entsprechenden  
Festlegungen im Einigungsvertrag

# PATENTSCHRIFT

DD 290 102 A7

(11) 5(51) C 08 L 61/14

## DEUTSCHES PATENTAMT

(21) DD C 08 L / 219 680 7

(22) 20.03.80

(45) 23.05.91

(71) siehe (72)

(72) Nitsche, Klaus, Dr. rer. nat.; Hermann, Gernot; Reichel, Wilfried, Dipl.-Ing., DE

(73) siehe (72)

(74) Carl Zeiss JENA GmbH, Büro für Schutzrechte, Carl Zeiss-Straße 1, D-6900 Jena, DE

(54) Kunstharzsystem

(55) Kunstharz, leitfähig; Formaldehydharz; Flächengebilde, wärmeleitend

(57) Die Erfindung betrifft ein Kunstharzsystem auf der Basis von Phenolharzen für verschiedenartige Anwendungen, insbesondere in der Militärtechnik, für großflächige und flexible Beschichtungen oder Verklebungen, die extremen thermischen und mechanischen Wechselbelastungen ausgesetzt sind und mit geeigneten Lösungsmitteln wieder entfernbare sind. Das Kunstharzsystem besteht aus einem mit Polyvinylformal oder -butyral modifizierten Phenol-Formaldehydharz, an sich bekannten Pigmenten, Metallen, Metall-Legierungen, Metalloxiden, magnetischen, elektrisch leitenden, halbleitenden, nichtleitenden Materialien sowie deren Mischungen und einer hochdispersen Kieselsäure sowie weiteren an sich bekannten Hilfs- und Zusatzstoffen. Es findet bevorzugt Anwendung für elektrisch leitende, wärmeleitende oder strahlenabsorbierende Beschichtungen und Verklebungen starrer Körper und Flächen sowie flexibler Flächengebilde, insbesondere in der Militärtechnik.

## **Erfindungsanspruch:**

Kunstharzsystem auf Phenolharzbasis für verschiedenartige Anwendungsgebiete, insbesondere in der Militärtechnik, dadurch gekennzeichnet, daß das Kunstharzsystem aus einem mit Polyvinylformal oder -butyral modifizierten Phenol-Formaldehydharz und an sich bekannten Pigmenten, Metallen, Metall-Legierungen, Metalloxide, magnetische, elektrisch leitende, halbleitende, nichtleitende Materialien sowie deren Mischungen und einer hochdispersen Kieselsäure sowie weiteren an sich bekannten Hilfs- und Zusatzstoffen besteht.

## **Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft ein Kunstharzsystem auf der Basis von Phenolharzen zur großflächigen dünnen Beschichtung und Verklebung von Folien und Teilen aus Metallen, Kunststoffen, Glas, textilen Flächengebilden, Gummi, Holz, Putz, die unter extremen Bedingungen (Thermoschock und Schwingbelastungen) eingesetzt werden. Die Beschichtung bzw. Verklebung ist mit einem geeigneten Lösungsmittel wieder entfernbbar.

Durch die Wahl der Pigmente ist die Erfindung sowohl als leitfähige Beschichtung, wärmeleitende Beschichtung als auch strahlungabsorbierende Beschichtung zur Abschirmung und Tarnung einsetzbar.

## **Charakteristik der bekannten technischen Lösungen**

Kunstharze lassen sich mit anorganischen und organischen Stoffen pigmentieren. Es ist seit langem bekannt Kunstharze, die als Anstrich- oder Klebstoffe verwendet werden sollen, Pigmente beizumischen, um bestimmte Eigenschaften der Pigmente mit den guten Hafteigenschaften der Kunstharze zu koppeln. Für die Herstellung von Anstrich- und Klebstoffen, die elektrisch leitenden, wärmeleitenden, strahlungabsorbierenden oder ähnlichen Anforderungen genügen sollen, sind die Reaktionsharze, besonders Epoxidharze und Polyurethanharze, die bekanntesten Systeme.

Ihre sehr gute Haftfähigkeit auf den unterschiedlichsten Materialien weist diesen Systemen einen hervorragenden Platz zu. In der Patentschrift US3746662 werden leitfähige Systeme zur Bildung von wärme- und stromleitenden Überzügen beschrieben, die auf der Basis von Epoxidharzen hergestellt werden. Es wird ausgesagt, daß die beigemengten Metallpigmente die Widerstandsfähigkeit gegenüber Thermoschocken sowie die Zug-, Druck- und Stoßfestigkeit erhöhen.

In der Offenlegungsschrift DE2614840 werden elektrisch leitfähige Harzmassen und Verfahren zu ihrer Herstellung beschrieben. Als Bindemittel werden verschiedene Phenolharze oder ein Gemisch aus Phenolharz und Epoxyharz verwendet, in das mit Oxid beschichtete Kupfer, mit Oxid beschichtete Kupferlegierungen und ihre Gemische eingelagert sind.

Erfindungswesentlich ist, daß das verwendete Harzsystem Formaldehyd freisetzt, der die Leitfähigkeit entweder durch Reduktion oder Komplexierung des Kupferoxidüberzugs auf den Füllstoffteilchen beeinflußt. Der Zusatz des Epoxyharzes soll bewirken, daß die leitfähige Harzmasse als Überzugsmaterial oder Klebematerial geeignet wird.

Problematisch ist jedoch die komplizierte Handhabung der Reaktionsharze. Zur Herstellung des Kunstharzes müssen meist zwei Komponenten in einem je nach Anwendung unterschiedlichem Verhältnis gemischt werden. Je nach Zusammensetzung ist es entweder als Anstrichstoff oder als Klebstoff einsetzbar, wobei die Systeme je nach Anwendungszweck modifiziert bzw. in der Zusammensetzung geändert werden müssen, um bestimmte physikalische Parameter erreichen zu können. Die angesetzte Mischung ist danach nur für einen kurzen Zeitraum verwendungsfähig, da nach der Mischung eine irreversible Aushärtung beginnt. Die Anwendung der beschriebenen Kunstharzsysteme ist deshalb auf kleine Verarbeitungsmengen beschränkt.

Als sehr nachteilig erscheint dabei die Verringerung der Haftfähigkeit bei Verwendung der Epoxidharze als Anstrichstoffe, die durch die Pigmentierung zusätzlich ungünstig beeinflußt wird. Die entstehende Beschichtung erweist sich nicht als geeignet, hohen thermischen und mechanischen Wechselbelastungen Stand zu halten. Versuche haben gezeigt, daß die Schichten von dem Untergrund ablösen oder abplatzen. Nachteilig wirken außerdem die hohe Giftigkeit, die relativ hohen Kosten und die geringe Lagerfähigkeit der Komponenten der Reaktionsharze.

## **Ziel der Erfindung**

Das Ziel der Erfindung ist es, eine für verschiedenartige Anwendungen geeignete großflächige und flexible Beschichtungen und Verklebungen, die extremen thermischen und mechanischen Wechselbelastungen ausgesetzt sind und die mit geeigneten Lösungsmitteln wieder entfernbare sind, zu ermöglichen.

## **Darlegung des Wesens der Erfindung**

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Kunstharzsystem zu schaffen, das die Zielstellung der Erfindung erfüllt. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß das Kunstharzsystem auf Phenolharzbasis aus einem mit Polyvinylformal oder -butyral modifizierten Phenol-Formaldehydharz und an sich bekannten Pigmenten, Metall-, Metall-Legierungen, Metalloxiden, magnetischen, elektrisch leitenden, halbleitenden, nichtleitenden Materialien sowie deren Mischungen und einer hochdispersen Kieselsäure sowie weiteren an sich bekannten Hilfs- und Zusatzstoffen besteht. Das mit Polyvinylformal oder -butyral modifizierten Phenol-Formaldehydharz wird in Form des vom VEB Sprela-Werke, Spremberg, unter der Bezeichnung Plastatherm 2355 hergestellten Produktes eingesetzt.

Überraschenderweise wurde festgestellt, daß ähnliche Erzeugnisse die geforderten Eigenschaften nicht aufweisen. Das mit Polyvinylformal oder Polyvinylbutyral modifizierte Phenol-Formaldehydharz besitzt ein sehr hohes Haftvermögen, eine sehr gute Beständigkeit im Temperaturbereich von 210K bis 370K und zeichnet sich durch eine hohe Daueraelastizität aus. Das Harz ist schwach alkalisch. Seine Viskosität liegt in der handelsüblichen Form bei 100 bis 200cP. Durch Zusatz von Lösungsmitteln wie Methylchlorid, Äthanol oder Butanol ist die Viskosität des Harzes einstellbar. Zur Herstellung des anwendungsbezogenen Anstrich- oder Klebstoffes werden die funktionsbestimmenden Zusätze in den erforderlichen Korngrößen und Masse-Teilen dem auf die gewünschte Viskosität eingestellten mit Polyvinylformal oder -butyral modifizierten Phenol-Formaldehydharz zugesetzt und die Bestandteile werden mit einem Rührgerät gemischt. Die funktionsbestimmenden Zusätze können für leitfähige Beschichtungen oder Verklebungen aus Silber, Kupfer, Graphit usw. für wärmeleitende Beschichtungen oder Verklebungen aus Kupfer, Eisen oder Aluminium und für strahlenabsorbierende Beschichtungen und Verklebungen aus Wolfram, Bor, Borkarbid, Bornitrit, Wismut oder Bariumsulfat bestehen, wobei die drei zuletzt genannten Zusätze eine neutronenabsorbierende Wirkung besitzen. Zur Verhinderung der Sedimentationsverzögerer dient hochdisperse Kieselsäure. Zusatzstoffe sind im besonderen verschiedene Farbpigmente. Nach dem Aufstreichen des Kunstharzsystems verdampft das enthaltene Lösungsmittel an der Luft und es bildet sich eine flexible Beschichtung. Die Verdampfung des Lösungsmittels kann durch Erwärmung beschleunigt werden. Die entstehende Beschichtung ist äußerst widerstandsfähig gegenüber thermischen Wechselbelastungen und mechanischen Schwingungen. Materialien unterschiedlicher Ausdehnungskoeffizienten lassen sich durch den Klebstoff dauerhaft verbinden oder mit einer beständigen geschlossenen Beschichtung versehen. Das getrocknete Kunstharzsystem kann mechanisch weiter bearbeitet werden (Schleifen, Bohren). Bei Reparaturen kann mit einem Lösungsmittel die Harzsicht entfernt werden und anschließend fugenfrei wieder zu der alten Schicht ein neuer Anstrich erfolgen. Die angesetzte Mischung bleibt unter Verschluß bei kühler Lagerung über einen längeren Zeitraum verwendungsfähig. Daraus ergibt sich der Vorteil einer günstigen Lagerhaltung. Die Pigmente können gegebenenfalls aus unverarbeiteten Resten technologisch einfach zurückgewonnen werden. Zusatzstoffe, insbesondere Farbpigmente, dienen der visuellen Tarnung. Dadurch können von einem Kunstharzsystem mehrere Funktionen übernommen werden. Die Anwendungsgebiete werden durch die universelle Mischbarkeit des mit Polyvinylformal modifizierten Phenol-Formaldehydharz mit den verschiedenartigsten Zusätzen, insbesondere in der Militärtechnik sehr umfassend. Das Kunstharzsystem kann zur Beschichtung von Gebäuden, Fahrzeugen, Folien usw. dienen und in seiner speziellen Zusammensetzung der Abschirmung von Strahlungen, Wärme, magnetischen und elektrischen Feldern dienen und dadurch eine Tarnung und ein Schutz für spezielle Anlagen darstellen. Durch die sehr gute Haftfestigkeit auf den verschiedenartigsten Unterlagen ergeben sich umfangreiche Anwendungsmöglichkeiten in der Sicherungstechnik z.B. durch leitfähige Anstriche an Wänden, Türen, Fußböden usw., die insbesondere durch Zusatz von Farbpigmenten keinen Rückschluß auf ihre Funktion zulassen. Ein weiteres Anwendungsgebiet ergibt sich, wenn auf Formteilen aus Kunststoffen oder auf mit Kunstharzmassen vergossenen Bauteilen elektrostatische Aufladungen vermieden werden sollen. Über einen leitfähigen Anstrich, der nach Belieben wieder entferntbar ist, können störende Einflüsse, die in der geringen Leitfähigkeit der Kunststoffe ihre Ursache haben, beseitigt werden.

### Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachstehend durch ein Ausführungsbeispiel näher erläutert werden:

Herstellung eines elektrisch leitenden Kunstharzsystems:

Tabelle 1 zeigt die Abhängigkeit der spezifischen Widerstände von den Silberanteilen im Kunstharzsystem. Ein mit Polyvinylformal modifiziertes Phenol-Formaldehydharz wird mit einem Verdünner (Methylchlorid:Äthanol im Verhältnis 1:2) so eingestellt, daß die Auslaufzeit des Harzes aus einer 4mm Düse  $32 \pm 5$  s beträgt (nach TGL 14 301 Bl. 1). 100 Masse-Teile dieses eingestellten Phenolharzes werden mit 60 bis 120 Masse-Teile chemisch gefälltem Silber, Silbergehalt gleich oder größer 99,5% und Korngrößen gleich oder kleiner 50µm, im Rührwerk gemischt. Zur Sedimentationsverzögerung werden 2 bis 10 Masse-Teile hochdisperse Kieselsäure mit dem Harz verrührt.

Dieses Kunstharzsystem ist mit dem Pinsel auftragbar. Mit einem einmaligen Anstrich wurden Schutzschichten von 0,15 bis 0,25mm erreicht. Größere Schichtdicken können durch mehrmaliges Überstreichen realisiert werden. In dieser Zusammensetzung ist das Kunstharzsystem auch als elektrisch leitender Klebstoff einsetzbar.

Sehr gute Verbindungen sowohl als Anstrich- als auch als Klebstoff wurden auf allen thermoplastischen und duroplastischen Werkstoffen (außer Polyolefinen, Silikonen und Fluorcarbonen), Glas, Keramik, Beton, Holz und Textilien feiner Gewebestrukturen und geschlossener Oberflächen erzeugt.

Die Trocknung erfolgt innerhalb von 4 Stunden bei 100°C (je 10°C Temperaturerniedrigung steigt die Trocknungszeit um etwa 1 Stunde).

Für die Zugscherfestigkeit ergaben sich für einen Ansatz aus

100 Masse-Teile Phenol-Formaldehydharz

120 Masse-Teile Silber

10 Masse-Teile hochdisperse Kieselsäure

auf Stahl 2,7MPa und auf Aluminium 1,7MPa.

Nach einem 3fachen Zyklus, in dem die Proben je 30 Minuten auf +80°C und -54°C gebracht wurden, ergaben sich Werte für die Zugscherfestigkeit bei den gleichen Proben von 3,1 MPa auf Stahl bzw. 1,7 MPa auf Aluminium.

Proben des Kunstharzsystems, die mehr als 6 Wochen im Wasser lagen, zeigten keine Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit.

Zur Einfärbung des elektrisch leitenden Kunstharzsystems können Sudanpigmente in kleinsten Mengen dienen.  
Das in diesem Ausführungsbeispiel beschriebene Kunstharzsystem wird zur Abschirmung elektromagnetischer Fremdeinflüsse auf elektrischen Prüf-, Meß- oder ähnlichen Einrichtungen eingesetzt.  
Dieses elektrisch leitende Material dient außerdem als Anstrichstoff auf Kunststoffen zur Verhinderung elektrostatischer Aufladungen und als Sicherungsstreifen für Alarmanlagen.

**Tabelle 1**  
Abhängigkeit der spezifischen Widerstände von den Silberanteilen im Kunstharzsystem

Phenol-Formaldehydharz		100 Masse-Teile		
hochdisperse Kieselsäure		2 Masse-Teile		
		(in Masse-Teile)		
Ag-Pigmente	60	80	100	120
Spez. Widerstand Ohm · cm	$25 \cdot 10^{-2}$	$10 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$> 1 \cdot 10^{-2}$
				$> 1 \cdot 10^{-2}$