



(10) **DE 10 2016 221 915 B4** 2022.08.25

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2016 221 915.4**
(22) Anmeldetag: **08.11.2016**
(43) Offenlegungstag: **24.05.2017**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **25.08.2022**

(51) Int Cl.: **C08J 3/20** (2006.01)
C08K 3/08 (2006.01)
C08L 101/12 (2006.01)
H01B 1/22 (2006.01)
B29B 7/88 (2006.01)
B33Y 70/10 (2020.01)
B29C 48/00 (2019.01)
B29C 64/118 (2017.01)

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:
14/948,070 **20.11.2015** **US**

(73) Patentinhaber:
Xerox Corporation, Norwalk, Conn., US

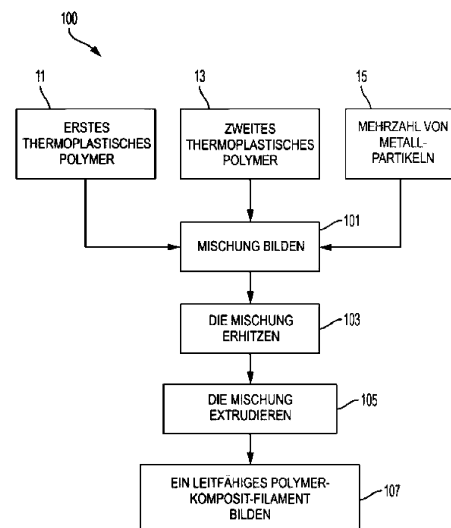
(74) Vertreter:
**Grünecker Patent- und Rechtsanwälte PartG mbB,
80802 München, DE**

(72) Erfinder:
**Prestayko, Rachel, Hamilton, Ontario, CA; Vella,
Sarah J., Milton, Ontario, CA; Moorlag, Carolyn,
Mississauga, Ontario, CA; Keoshkerian, Barkev,
Thornhill, Ontario, CA; Wosnick, Jordan H.,
Toronto, Ontario, CA**

(56) Ermittelter Stand der Technik:
siehe Folgeseiten

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUM BILDEN EINES LEITFÄHIGEN POLYMER-KOMPOSITS**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zum Bilden eines leitfähigen Polymer-Komposits, umfassend:
das Bilden einer Mischung, umfassend ein erstes thermoplastisches Polymer, ein zweites thermoplastisches Polymer und eine Mehrzahl von Metallpartikeln, wobei das erste thermoplastische Polymer und das zweite thermoplastische Polymer miteinander unvernischbar sind und wobei die Mehrzahl von Metallpartikeln mindestens ein Metall umfasst, das mit sowohl dem ersten thermoplastischen Polymer als auch mit dem zweiten thermoplastischen Polymer unvernischbar ist;
wobei die Mehrzahl von Metallpartikeln ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Bi, Sn, Sb, Pb, Ag, In, Cu, und Legierungen von diesen;
wobei das Bilden der Mischung das Schmelzen des ersten thermoplastischen Polymers und des zweiten thermoplastischen Polymers umfasst, sodass sie zwei co-kontinuierliche unvernischbare Phasen bilden, die durch eine Grenzfläche getrennt sind;
wobei das Schmelzen das Schmelzen des ersten thermoplastischen Polymers und des zweiten thermoplastischen Polymers bei einer Temperatur unter dem Schmelzpunkt des mindestens einen Metalls umfasst; und
das Erhitzen der Mischung auf eine Temperatur, die mindestens dem Schmelzpunkt der Mehrzahl von Metallpartikeln entspricht oder höher ist.



(19)



Deutsches
Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2016 221 915 B4** 2022.08.25

(56) Ermittelter Stand der Technik:

DE	699 30 728	T2
US	6 284 832	B1
US	2002 / 0 192 101	A1
US	2006 / 0 084 742	A1
US	2012 / 0 177 930	A1
WO	2015/ 019 212	A1
CN	103 289 315	A

Beschreibung

[0001] Bei der additiven Fertigung (auch als dreidimensionales bzw. 3D-Drucken bezeichnet), wie sie bisher in der Industrie praktiziert wurde, ging es zumeist um das Drucken von Strukturmerkmalen. Es besteht ein Bedarf an Materialien und Prozessen, mit denen sich Funktionseigenschaften (wie z. B. elektronische Merkmale) in die additive Fertigung integrieren lassen. In letzter Zeit wurden leitfähige Materialien kommerzialisiert, die potenziell nützlich bei der additiven Fertigung sind, aber ihre Leitfähigkeiten sind im Allgemeinen niedrig und liegen im Bereich von $\sim 10^{-3}$ S/cm bis maximal $\sim 2,0$ S/cm. Die mechanischen Eigenschaften der kommerziell erhältlichen Materialien, insbesondere der leitfähigen Materialien, wie z. B. Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS) oder Polymilchsäure (Polylactic Acid, (PLA)), sind im Allgemeinen begrenzt (z. B. sind sie nicht flexibel, sind sie ziemlich spröde) und können nur begrenzt als leitfähige Komponente verwendet werden.

[0002] Es besteht auf dem Gebiet der additiven Fertigung ein starkes Interesse an der Entwicklung verbesserter Materialien, die zum einfachen Ausdrucken vollständig integrierter Funktionsobjekte mit geringer Nachmontage verwendet werden können. Dies würde völlig neue Designs in der Fertigung und im Verbrauch alltäglicher Objekte ermöglichen, insbesondere wenn sie mit leitfähigen Materialien realisiert werden können. Die Fähigkeit zum Ausdrucken leitfähiger Komponenten im Inneren eines Objekts kann das Potential für eingebettete Sensoren und Elektronik in sich tragen.

[0003] Verbreitete Techniken in der additiven Fertigung nutzen die Extrusion von geschmolzenem Polymer durch eine beheizte Düse. Dieses Verfahren wird, zum Beispiel, in der Schmelzschichtung (Fused Deposition Modeling, FDM) genutzt, wo ein Filament in eine heiße Zone zugeführt und kontinuierlich extrudiert wird. Das geschmolzene Polymer kann Schicht für Schicht auf einer Aufbauplatte abgelagert werden, um 3D-Objekte zu bilden. Gegenwärtig sind nur sehr wenige Filamentmaterialien auf dem Markt, die elektrische Leitfähigkeit aufweisen, und die erhältlichen haben relativ geringe Leitfähigkeiten, welche die Palette möglicher Anwendungen eingrenzen. Diese Materialien sind typischerweise so aufgebaut, dass ein leitfähiges Material ein perkolierendes Netz durch eine isolierende Polymerbasis hindurch bildet, sodass den Elektronen eine durchgängige Fließstrecke zur Verfügung steht. Die Bildung dieses leitfähigen Netzes ist durch die Art und Weise beschränkt, wie die leitfähigen Partikel innerhalb der Polymerbasis angeordnet sind. Obwohl diese Materialien in Labors und in der Industrie bereits umfassend erkundet wurden, liegt der Schwerpunkt typischerweise bei der Minimierung der Menge an

leitfähigem Additiv, das zur Bildung eines perkolierenden Netzes erforderlich ist, wobei die Leitfähigkeit relativ niedrig ist. Ein Beispiel einer Schrift, die sich dem Studium der Verteilung von Rußschwarz in einer unvermischbaren Polymer-Mischung widmet, ist Feng, J. et al., A Method to Control the Dispersion of Carbon Black in an Immiscible Polymer Blend, Polymer Engineering & Science 2003, 43(5), 1058-1063, wo beschrieben wird, dass die Verteilung von Rußschwarz in einer unvermischbaren Polymer-Mischung stark durch die Viskosität von einem der Polymere aus der Polymer-Mischung beeinflusst wird. Diese Schrift beschreibt keine Techniken, mit denen sich die Leitfähigkeit substantiell über die Perkolationschwelle hinaus erhöhen lässt. Sie beschreibt auch nicht die Nutzung leitfähiger Polymere zur additiven Fertigung. Ein Beispiel eines Patents, das sich auf ein leitfähiges Polymer bezieht, ist US 6,331,586 B1, welches eine leitfähige Polymer-Mischung beschreibt, die zwei unvermischbare Polymere und ein leitfähiges Material in Partikel- oder Faserform umfasst. Das Patent beschreibt keine Techniken, mit denen sich die Leitfähigkeit substantiell über die Perkolationschwelle hinaus erhöhen lässt.

[0004] Verfahren zur Herstellung neuartiger Kunststoff-Kompositmaterialien, die eine erhöhte Leitfähigkeit aufweisen, wären auf dem Gebiet der Technik ein willkommener Schritt vorwärts und könnten signifikante Auswirkungen auf das Gebiet der additiven Fertigung haben.

[0005] Eine Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung bezieht sich auf ein Verfahren zum Bilden eines leitfähigen Polymer-Komposits, umfassend: das Bilden einer Mischung, umfassend ein erstes thermoplastisches Polymer, ein zweites thermoplastisches Polymer und eine Mehrzahl von Metallpartikeln, wobei das erste thermoplastische Polymer und das zweite thermoplastische Polymer miteinander unvermischbar sind und wobei die Mehrzahl von Metallpartikeln mindestens ein Metall umfasst, das mit sowohl dem ersten thermoplastischen Polymer als auch mit dem zweiten thermoplastischen Polymer unvermischbar ist; wobei die Mehrzahl von Metallpartikeln ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Bi, Sn, Sb, Pb, Ag, In, Cu, und Legierungen von diesen; wobei das Bilden der Mischung das Schmelzen des ersten thermoplastischen Polymers und des zweiten thermoplastischen Polymers umfasst, sodass sie zwei co-kontinuierliche unvermischbare Phasen bilden, die durch eine Grenzfläche getrennt sind; wobei das Schmelzen das Schmelzen des ersten thermoplastischen Polymers und des zweiten thermoplastischen Polymers bei einer Temperatur unter dem Schmelzpunkt des mindestens einen Metalls umfasst; und das Erhitzen der Mischung auf eine Temperatur, die mindestens

dem Schmelzpunkt des Metalls entspricht oder höher ist.

[0006] Die mit dem Verfahren der vorliegenden Anmeldung erhaltenen Zusammensetzungen zeigen eines oder mehrere der folgenden Vorteile: verbesserte Leitfähigkeit der Filamente für 3D-Druckanwendungen, wie z. B. Schmelzschichtung (Fused Deposition Modeling, FDM); und - unerwartet - eine Phasentrennung einer Legierung bei deren Schmelzpunkt, die in einem zweiphasigen unvermischbaren Polymersystem genutzt werden kann, um eine kontinuierliche leitfähige Spur zu bilden; oder ein verbessertes Verfahren zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit in Kompositen bei gleichzeitiger Beibehaltung von Materialeigenschaften, die für die additive Fertigung geeignet sind.

[0007] Die beigefügten Zeichnungen, welche in die vorliegende Beschreibung eingebunden sind und einen Teil von dieser bilden, veranschaulichen Ausführungsformen der vorliegenden Lehren und dienen in Verbindung mit der Beschreibung der Erläuterung der Prinzipien der vorliegenden Lehren.

Fig. 1 ist ein Flussdiagramm der Schritte eines Verfahrens einer Ausführungsform.

Fig. 2 ist eine Fotografie, die ein Beispiel der Phasentrennung der BiSnAg-Legierung in Poly(styrol-Isopren-Styrol)-Block-Copolymer gegenüber der Oberfläche eines Filaments während der Extrusion zeigt.

Fig. 3A-3B sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines Filaments, umfassend BiSnAg-Partikel in Polycaprolacton, das unterhalb des Schmelzpunktes von BiSnAg (**Fig. 3A**) und oberhalb des Schmelzpunktes von BiSnAg extrudiert wurde, und zeigen die Phasentrennung und Koaleszenz zu größeren Domänen (**Fig. 3B**).

[0008] Es ist anzumerken, dass einige Details der Figur vereinfacht wurden und so gezeichnet sind, dass sie das Verständnis der Ausführungsformen erleichtern, anstatt sich streng nach struktureller Genauigkeit, Details und Maßstab zu richten.

[0009] Nunmehr wird detailliert Bezug genommen auf Ausführungsformen der vorliegenden Lehren, von denen Beispiele in den beiliegenden Zeichnungen veranschaulicht werden. In den Zeichnungen wurden gleiche Bezugszeichen zur Bezeichnung identischer Elemente verwendet. In der folgenden Beschreibung wird auf die beiliegende Zeichnung Bezug genommen, die einen Teil von ihr bildet und in der mittels Veranschaulichung eine spezifische exemplarische Ausführungsform gezeigt wird, in der die vorliegenden Lehren praktisch angewendet werden kann. Die folgende Beschreibung hat daher rein exemplarischen Charakter.

[0010] Eine Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines leitfähigen Polymer-Komposits. Im Allgemeinen umfasst das leitfähige Kompositmaterial drei unvermischbare Phasen, welche für die Bildung einer kontinuierlichen leitfähigen Domäne sorgen, die aus einer der unvermischbaren Phasen gebildet wird. Das heißt, das Komposit umfasst ein dreiphasiges Kompositmaterial, das eine kontinuierliche Metallspur enthält, was Anwendungen mit höherer Leitfähigkeit in der additiven Fertigung erlaubt. Das dreiphasige Kompositmaterial umfasst mindestens drei Komponenten: ein erstes thermoplastisches Polymer, ein zweites thermoplastisches Polymer und ein Metall. Diese Komponenten sind unvermischbar, damit die drei co-kontinuierlichen Domänen gebildet werden. Die Bildung dieser Domänen kann an jeder Stelle während der Verarbeitung erfolgen: Schmelzmischung, Extrusion zum Filament oder Extrusion während des 3D-Druckens.

[0011] Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Komposite bieten signifikante Verbesserungen gegenüber den aktuellen Kompositmaterialien. Zum Beispiel resultiert die Tatsache, dass das erste thermoplastische Polymer und das zweite thermoplastische Polymers miteinander unvermischbar sind, darin dass das Schmelzmischen des ersten thermoplastischen Polymers, des zweiten thermoplastischen Polymers und des Metalls bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes des Metalls dazu führt, dass sich das Metall an einer Grenzfläche der zwei co-kontinuierlichen Phasen der unvermischbaren ersten und zweiten thermoplastischen Polymere lokalisiert. Nach der Lokalisierung kann das Schmelzgemisch über den Schmelzpunkt des Metalls hinaus erhitzt werden, um eine größere, kontinuierliche Domäne zu bilden. Alternativ können alle drei Komponenten, also das erste thermoplastische Polymer, das zweite thermoplastische Polymer und das Metall, über dem Schmelzpunkt des Metalls verarbeitet werden, um drei unvermischbare Phasen zu bilden, von denen jede eine co-kontinuierliche Domäne mit der anderen bildet. Im Ergebnis von einem dieser Prozesse hängt die Leitfähigkeit der Filamente, die durch Extrusion derartiger Schmelzmischungen gebildet werden, nicht von dem Metall/-Leiter ab, das bzw. der ein Perkulationsnetz zwischen dessen Partikeln bildet. Stattdessen gilt für die hier beschriebenen Ausführungsformen, dass die Leitfähigkeit der leitfähigen Komposit-Filamente, beispielsweise gemessen zwischen deren zwei Enden, die Leitfähigkeit des Metalls selbst umfasst, was um Größenordnungen höher ist als die, die typischerweise in einem perkulierenden Netz erreicht wird. Dementsprechend stellen die hier beschriebenen Ausführungsformen leitfähige Polymer-Komposite bereit, die jegliche Metalle mit niedriger Schmelztemperatur umfassen, einschließlich Legierungen und Nanopartikel.

[0012] Wie in **Fig. 1** gezeigt, umfasst in einer Ausführungsform ein Verfahren 100 zum Bilden eines leitfähigen Polymer-Komposits das Bilden einer Mischung in 101. Die Mischung enthält ein erstes thermoplastisches Polymer 11, ein zweites thermoplastisches Polymer 13 und eine Mehrzahl von Metallpartikeln 15. Das erste thermoplastische Polymer und das zweite thermoplastische Polymer werden so ausgewählt, dass sie miteinander unvermischbar sind. Die Mehrzahl von Metallpartikeln umfasst mindestens ein Metall, das mit sowohl dem ersten thermoplastischen Polymer als auch mit dem zweiten thermoplastischen Polymer unvermischbar ist. Das Verfahren setzt sich mit dem Erhitzen der Mischung in 103 fort auf eine Temperatur, die mindestens einem Schmelzpunkt des Metalls entspricht oder höher ist. In einer Ausführungsform erfährt die Mehrzahl der Metallpartikel beim Erhitzen der Mischung eine Phasentrennung, die das Koaleszieren von mindestens zwei aus der Mehrzahl der Metallpartikel umfasst. Obwohl es keine Beschränkung durch irgendeine bestimmte Theorie gibt, wird angenommen, dass die Mehrzahl der Metallpartikel sich vorzugsweise an einer Grenzfläche zwischen dem ersten thermoplastischen Polymer und dem zweiten thermoplastischen Polymer lokalisiert. Eine derartige Grenzfläche kann das Ergebnis einer Grenzflächenspannung zwischen zwei co-kontinuierlichen Polymerphasen sein, die eine Grenze bilden, wo die Partikel sich aufgrund eines vorgegebenen Verhältnisses der Viskositäten zwischen den ersten und zweiten thermoplastischen Polymeren vorzugsweise lokalisieren.

[0013] Die Mischung des ersten thermoplastischen Polymers, des zweiten thermoplastischen Polymers und der Mehrzahl von Metallpartikeln erfolgt durch Schmelzen des ersten thermoplastischen Polymers und des zweiten thermoplastischen Polymers, sodass sie zwei co-kontinuierliche, unvermischbare Phasen bilden, die durch eine Grenzfläche getrennt sind. Dementsprechend umfasst das Schmelzen das Schmelzen des ersten thermoplastischen Polymers und des zweiten thermoplastischen Polymers bei einer Temperatur unter dem Schmelzpunkt des mindestens einen Metalls. Im Ergebnis dessen kann die Mischung daher enthalten: eine erste Domäne, die ein erstes thermoplastisches Polymer enthält, eine zweite Domäne, die das zweite thermoplastische Polymer enthält, und eine dritte Domäne, die das Metall enthält. In einer Ausführungsform kann das Mischen das Schmelzmischen des ersten thermoplastischen Polymers und des zweiten thermoplastischen Polymers umfassen. In einer Ausführungsform kann das Verfahren 100 das Extrudieren der Mischung in 105 und das Bilden eines leitfähigen Polymer-Komposit-Filaments in 107 umfassen.

[0014] Das Verfahren kann des Weiteren das Bilden eines Komposits durch Abkühlen der erhitzten

Mischung umfassen, wobei das Komposit eine kontinuierliche Metallspur umfasst. Das Verfahren kann des Weiteren das Bereitstellen eines Komposits an einen 3D-Drucker, das Erhitzen des Komposits und das Extrudieren des erhitzten Komposits auf ein Substrat umfassen, um ein dreidimensionales Objekt zu bilden. In einer Ausführungsform kann der Schritt des Mischens das Bereitstellen des ersten thermoplastischen Polymers, des zweiten thermoplastischen Polymers und des Metalls an einen 3D-Drucker umfassen, gefolgt vom Schmelzen des ersten thermoplastischen Polymers und des zweiten thermoplastischen Polymers und dem Extrudieren der erhitzten Mischung auf ein Substrat, um ein dreidimensionales Objekt zu bilden.

THERMOPLASTISCHE POLYMERE

[0015] Jedes geeignete thermoplastische Polymer, das beim dreidimensionalen Drucken verwendbar ist, kann als die ersten und die zweiten thermoplastischen Polymere in den Kompositen eingesetzt werden. Erfindungsgemäß sind die ersten und zweiten thermoplastischen Polymere miteinander unvermischbar. Dementsprechend unterscheidet sich das erste thermoplastische Polymer von dem zweiten thermoplastischen Polymer unterscheiden. Obwohl es keine Beschränkung durch irgendeine bestimmte Theorie gibt, wird angenommen, dass die hydrophobe/hydrophile Eigenschaft eines thermoplastischen Polymers eine physikalische Eigenschaft ist, die für die Unvermischbarkeit zwischen unterschiedlichen thermoplastischen Polymeren sorgt. Dementsprechend ist in einer Ausführungsform das erste thermoplastische Polymer hydrophober als das zweite thermoplastische Polymer. Alternativ ist in einer Ausführungsform das zweite thermoplastische Polymer hydrophober als das erste thermoplastische Polymer. Unterdessen ist in einer Ausführungsform das erste thermoplastische Polymer hydrophiler als das zweite thermoplastische Polymer. Alternativ ist in einer Ausführungsform das zweite thermoplastische Polymer hydrophiler als das erste thermoplastische Polymer. In einer anderen Ausführungsform ist das erste thermoplastische Polymer hydrophob, und das zweite thermoplastische Polymer ist hydrophil. Alternativ ist in einer Ausführungsform das zweite thermoplastische Polymer hydrophob, und das erste thermoplastische Polymer ist hydrophil.

[0016] Das erste und das zweite thermoplastische Polymer kann ausgewählt sein aus Polyethylen hoher Dichte (High Density Polyethylene, HDPE), metallocen-katalysiertem, linearem Polyethylen niedriger Dichte (metallocene catalyzed Linear Low Density Polyethylene, mLLDPE), thermoplastischem Polypropylen-(PP)-Urethan (TPU), Ethylen-Propylen-Kautschuk (Ethylene Propylene Rubber, EPR), Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (Ethylene Propylene Diene Rubber, EPDM), Poly(styrol-Isopren-Sty-

rol), Polycaprolacton, Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS), Polymilchsäure (Polylactic Acid, (PLA), Copolymere von diesen wie z. B. Block-Copolymere von diesen oder jegliche Kombinationen von diesen.

[0017] Zu exemplarischen Kombinationen des ersten und zweiten thermoplastischen Polymers (z. B. erstes thermoplastisches Polymer/zweites thermoplastisches Polymer) zählen: HDPE/EPR, HDPE/EPDM, HDPE/mLLDPE, PP/EPDM, PP/EPR, PP/mLLDPE und mLLDPE/EPR.

[0018] Die Anteile des ersten und zweiten thermoplastischen Polymers können so gewählt werden, dass die ersten und zweiten thermoplastischen Polymere co-kontinuierliche Domänen bilden, wenn sie miteinander vermischt werden. In einem Beispiel kann der polymerische Anteil eines Komposits der Ausführungsformen so gewählt sein, dass das erste thermoplastische Polymer von ungefähr 10 bis ungefähr 90 Masseprozent, bezogen auf die Gesamtmasse des leitfähigen Polymer-Komposits, und das zweite thermoplastische Polymer von ungefähr 10 bis ungefähr 90 Masseprozent, bezogen auf die Gesamtmasse des leitfähigen Polymer-Komposits, ausmacht. In einem Beispiel kann der polymerische Anteil eines Komposits der Ausführungsformen so gewählt sein, dass das erste thermoplastische Polymer von ungefähr 2,5 bis ungefähr 67,5 Masseprozent, bezogen auf die Gesamtmasse des leitfähigen Polymer-Komposits, zum Beispiel 5 bis ungefähr 67,5 Masseprozent, bezogen auf die Gesamtmasse des leitfähigen Polymer-Komposits, und das zweite thermoplastische Polymer von ungefähr 2,5 bis ungefähr 67,5 Masseprozent, bezogen auf die Gesamtmasse des leitfähigen Polymer-Komposits, zum Beispiel von ungefähr 5 bis ungefähr 67,5 Masseprozent, bezogen auf die Gesamtmasse des leitfähigen Polymer-Komposits, ausmacht.

[0019] Das Komposit enthält drei unvermischbare Komponenten. Die Komponenten enthalten zwei Polymere (d. h. das erste thermoplastische Polymer und das zweite thermoplastische Polymer) und ein Metall bzw. eine Metalllegierung. Mit anderen Worten: Das Komposit umfasst ein erstes thermoplastisches Polymer, ein zweites thermoplastisches Polymer und mindestens ein Metall.

METALL

[0020] Das Metall schließt auch Metalllegierungen ein und kann auch in Form von Partikeln verwendet werden. Geeignete Metalle sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Bi, Sn, Sb, Pb, Ag, In, Cu oder Legierungen von diesen. Zum Beispiel können Legierungen mindestens eines von Folgendem einschließen: BiSnPb, BiSn, BiSnAg, SbPbBi, SnBi, InSn, SnInAg, SnAgCu, SnAg, SnCu, SnSb, SnAgSb oder Mischungen von diesen.

[0021] Die Wahl des Metalls kann auf Basis von dessen Schmelztemperatur erfolgen, zum Beispiel, unter Umgebungsbedingungen. Beispielsweise können Metalle gewählt werden, deren Schmelztemperatur (T_m) im Bereich von ungefähr 100 °C bis ungefähr 250 °C liegt. Das Metall ist mit dem ersten thermoplastischen Polymer und dem zweiten thermoplastischen Polymer unvermischbar.

[0022] Beispielanteile des Metalls umfassen einen Bereich von 10 bis ungefähr 75 Masseprozent, etwa von ungefähr 25 bis ungefähr 75 Masseprozent oder von ungefähr 50 bis ungefähr 75 Masseprozent, bezogen auf die Gesamtmasse des leitfähigen Polymer-Komposits.

[0023] Die leitfähigen Polymer-Komposite, die mit dem Verfahren der vorliegenden Offenbarung erhalten werden, können jegliche anderen geeigneten Inhaltsstoffe in jeglichen geeigneten Anteilen enthalten, obwohl das nicht notwendig ist. Alternativ können Inhaltsstoffe, die in der vorliegenden Offenbarung nicht ausdrücklich genannt sind, eingeschränkt und/oder aus den hier offenbarten leitfähigen Polymer-Kompositen ausgeschlossen sein. Damit können sich die Anteile des thermoplastischen Polymers, des Metalls, des ersten Polymers und des zweiten Polymers gemäß den hier gemachten Angaben zu ungefähr 90 bis ungefähr 100 Masseprozent der in den Kompositen der vorliegenden Offenbarung eingesetzten Gesamtinhaltsstoffe summieren, zum Beispiel von ungefähr 95 bis ungefähr 100 Masseprozent oder von ungefähr 98 bis ungefähr 100 Masseprozent oder von ungefähr 99 bis ungefähr 100 Masseprozent oder ungefähr 100 Masseprozent der Gesamtinhaltsstoffe.

[0024] Aufgrund der kontinuierlichen Metalldomänen, die sich an einer Grenzfläche zwischen den unvermischbaren thermoplastischen Polymeren bilden, weist das Komposit der Ausführungsformen auch eine Masseleitfähigkeit des Massemetalls des gewählten Metalls auf. Die Berechnung der Masseleitfähigkeit erfolgt anhand der Formel:

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

[0025] Wobei:

σ die elektrische Masseleitfähigkeit 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.

[0026] Der Widerstand, R, kann gemessen werden, indem ein aus dem Komposit bestehendes extrudiertes Filament gebildet wird. Die Spitzen des Filaments

werden mit Silber bestrichen, um für gute elektrische Verbindungen mit den Testgeräten (z. B. ein Digitalmultimeter) zu sorgen, wären aber nicht notwendigerweise gestrichen, wenn die Filamente zum Einsatz in der additiven Fertigung vorgesehen sind. Der Widerstand kann dann über die Länge des Filaments gemessen werden. Die Abmessungen des Filaments und der gemessene Wert für R können dann verwendet werden, um die Masseleitfähigkeit (σ) des Komposits zu berechnen.

[0027] Die vorliegende Offenbarung bezieht sich auch auf ein Verfahren zum dreidimensionalen bzw. 3D-Drucken. Das Verfahren umfasst das Bereitstellen von einem der leitfähigen Polymer-Komposite der vorliegenden Offenbarung an einen 3D-Drucker. Das Komposit kann in jeder geeigneten Form vorliegen, die sich für das dreidimensionale Drucken eignet, zum Beispiel in Form eines Filaments. Das leitfähige Polymer wird im Allgemeinen in einen geschmolzenen Zustand erhitzt, der für die Extrusion geeignet ist. Dann wird das erhitzte leitfähige Polymer auf ein Substrat extrudiert, um ein dreidimensionales Objekt zu bilden.

BEISPIELE

Vergleichsbeispiel 1

[0028] Poly(styrol-Isopren-Styrol)-Block-Copolymer wurde in einem Doppelschneckenextruder für 30 Minuten bei 30 U/Min. mit BiSnAg-Metalllegierung (Indalloy #282, erhältlich von INDIUM CORPORATION®, USA) schmelzgemischt. Filamente wurden auf einem Schmelzfluss-Indexer mit einer speziell entworfenen Matrize extrudiert, wobei Filamente mit einem Durchmesser von 1,75 mm und einer Masse von 19,66 kg entstanden. Während der Verarbeitung trennte sich die Metalllegierungsphase hin zu Bereichen mit niedrigerer Oberflächenspannung. Während des Schmelzmischens oberhalb des Schmelzpunktes der BiSnAg-Legierung im Doppelschneckenextruder trennte sich die Legierungsphase hin zu den Rädern der Kammer. Bei Schmelzmischung unterhalb des Schmelzpunktes der Metalllegierung und der Extrudierung oberhalb der Schmelztemperatur wurde beobachtet, dass das vom Schmelzfluss-Indexer extrudierte Filament eine phasentrennte Legierung auf der Oberfläche des Filaments aufwies, wie das in **Fig. 2** dargestellt ist.

[0029] Zusätzlich zur Phasentrennung wurde beobachtet, dass die Legierungspartikel eine unerwartete Phasenänderung erfahren haben, die anhand der größeren Domänen im Unterschied zwischen **Fig. 3A** und **Fig. 3B** ersichtlich ist. Obwohl es keine Beschränkung durch eine bestimmte Ausführungsform gibt, wird angenommen, dass die Legierungs-

phase sich hin zu Bereichen mit niedrigerer Oberflächenspannung trennt.

[0030] Ungeachtet der Tatsache, dass es sich bei den numerischen Bereichen und Parametern, welche den allgemeinen Umfang der vorliegenden Offenbarung festlegen, um Näherungen handelt, werden die in den konkreten Beispielen genannten numerischen Werte so genau wie möglich angegeben. Alle numerischen Werte enthalten jedoch inhärent bestimmte Fehler, die notwendigerweise aus der Standardabweichung resultieren, welche in ihren jeweiligen Testmessungen vorlagen. Darüber hinaus sollen alle hier offenbarten Bereiche so aufgefasst werden, dass sie jegliche und alle darin subsumierten Teilbereiche umfassen.

[0031] Darüber hinaus gilt: Sofern die Begriffe „enthaltend“, „schließt ein“, „verfügt über“, „hat“, „mit“ oder Varianten davon sowohl in der detaillierten Beschreibung als auch in den Ansprüchen verwendet werden, sollen diese Begriffe in einer ähnlichen Weise als einschließend verstanden werden, wie das beim Begriff „umfassend“ der Fall ist. Des Weiteren wird mit dem hier in der Beschreibung und den Ansprüchen verwendeten Begriff „ungefähr“ angegeben, dass der genannte Wert geringfügig verändert sein kann, so lange diese Änderung nicht zur Abweichung des Verfahrens oder der Struktur von der erläuterten Ausführungsform führt. Schließlich bedeutet „exemplarisch“, dass die Beschreibung als ein Beispiel verwendet wird und nicht implizieren soll, dass sie ein Ideal darstellt.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Bilden eines leitfähigen Polymer-Komposits, umfassend:
das Bilden einer Mischung, umfassend ein erstes thermoplastisches Polymer, ein zweites thermoplastisches Polymer und eine Mehrzahl von Metallpartikeln, wobei das erste thermoplastische Polymer und das zweite thermoplastische Polymer miteinander unvermischbar sind und wobei die Mehrzahl von Metallpartikeln mindestens ein Metall umfasst, das mit sowohl dem ersten thermoplastischen Polymer als auch mit dem zweiten thermoplastischen Polymer unvermischbar ist;
wobei die Mehrzahl von Metallpartikeln ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Bi, Sn, Sb, Pb, Ag, In, Cu, und Legierungen von diesen;
wobei das Bilden der Mischung das Schmelzen des ersten thermoplastischen Polymers und des zweiten thermoplastischen Polymers umfasst, sodass sie zwei co-kontinuierliche unvermischbare Phasen bilden, die durch eine Grenzfläche getrennt sind;
wobei das Schmelzen das Schmelzen des ersten thermoplastischen Polymers und des zweiten thermoplastischen Polymers bei einer Temperatur unter dem Schmelzpunkt des mindestens einen

Metalls umfasst; und
das Erhitzen der Mischung auf eine Temperatur, die mindestens dem Schmelzpunkt der Mehrzahl von Metallpartikeln entspricht oder höher ist.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die Mischung umfasst: eine erste Domäne, die im Wesentlichen aus dem ersten thermoplastischen Polymer besteht, eine zweite Domäne, die im Wesentlichen aus dem zweiten thermoplastischen Polymer besteht, und eine dritte Domäne, die im Wesentlichen aus dem mindestens einen Metall besteht.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das Mischen umfasst: das Schmelzmischen des ersten thermoplastischen Polymers und des zweiten thermoplastischen Polymers.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das Mischen umfasst: das Bereitstellen des ersten thermoplastischen Polymers, des zweiten thermoplastischen Polymers und der Mehrzahl von Metallpartikeln an einen 3D-Drucker; das Schmelzen des ersten thermoplastischen Polymers und des zweiten thermoplastischen Polymers; und das Extrudieren der erhitzten Mischung auf ein Substrat, um ein dreidimensionales Objekt zu bilden.

5. Verfahren gemäß Anspruch 4, wobei das erste thermoplastische Polymer, das zweite thermoplastische Polymer oder beide ein thermoplastisches Polymer umfassen, das ausgewählt ist aus Polyethylen hoher Dichte (High Density Polyethylene, HDPE), metallocen-katalysiertem, linearem Polyethylen niedriger Dichte (metallocene catalyzed Linear Low Density Polyethylene, mLLDPE), thermoplastischem Polypropylen-(PP)-Urethan (TPU), Ethylen-Propylen-Kautschuk (Ethylene Propylene Rubber, EPR), Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (Ethylene Propylene Diene Rubber, EPDM), Polycaprolacton, Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS), Polymilchsäure (Polylactic Acid, PLA), Copolymeren von diesen oder Mischungen von diesen, und wobei das erste thermoplastische Polymer ein anderes thermoplastisches Polymer umfasst als das des zweiten thermoplastischen Polymers.

6. Verfahren gemäß Anspruch 4, wobei die Metallpartikel BiSnPb, BiSn, BiSnAg, SbPbBi, SnBi, InSn, SnInAg, SnAgCu, SnAg, SnCu, SnSb, SnAgSb oder Mischungen von diesen umfassen.

Es folgen 4 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

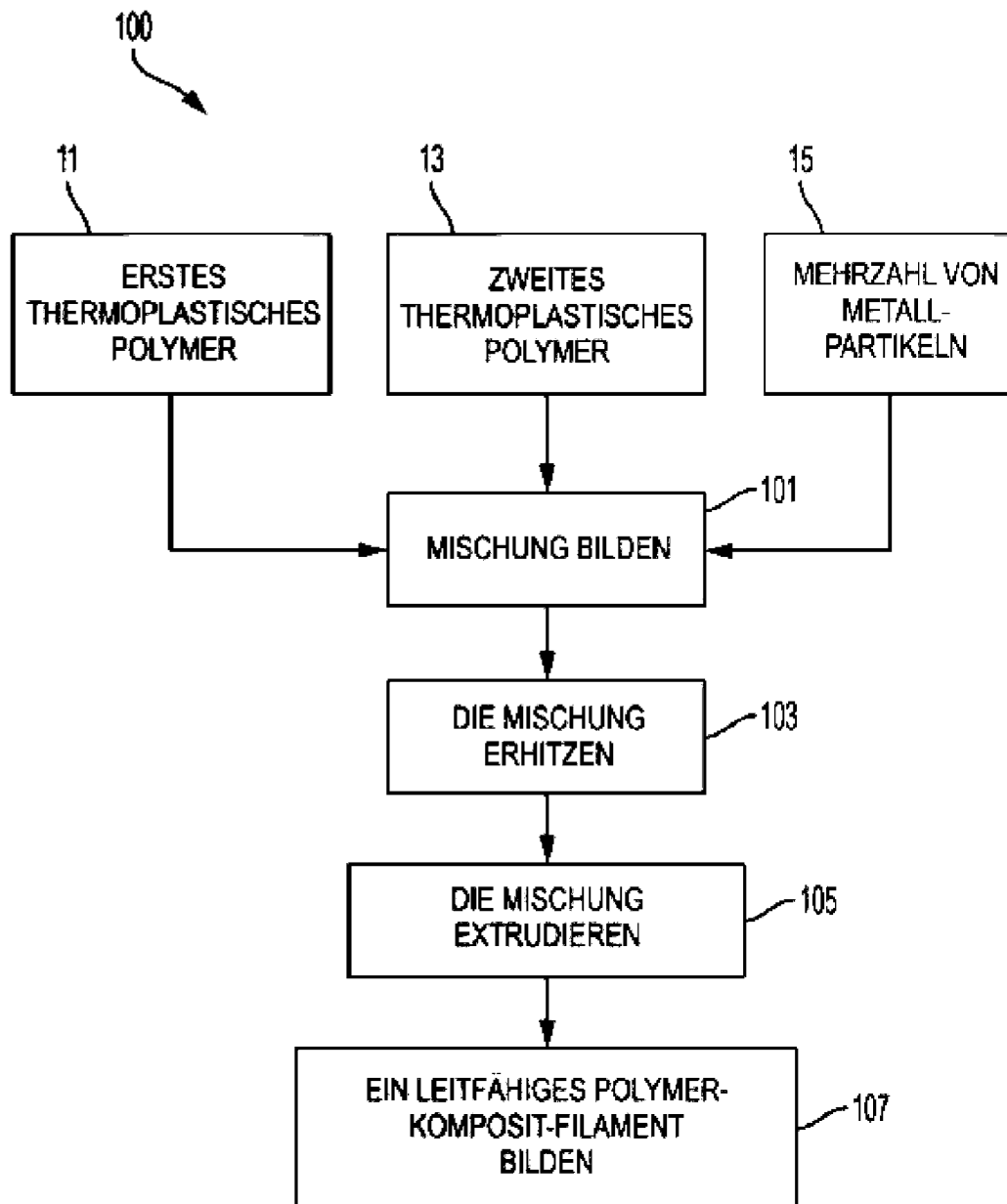


FIG. 1

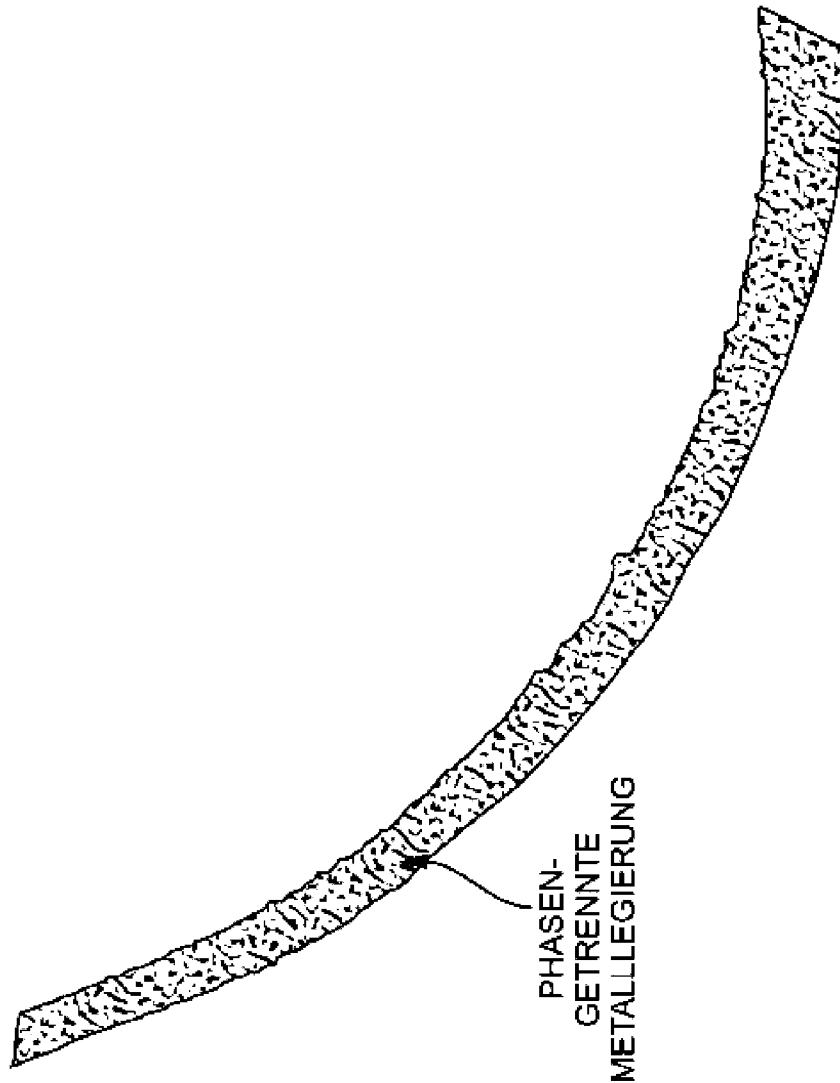


FIG. 2

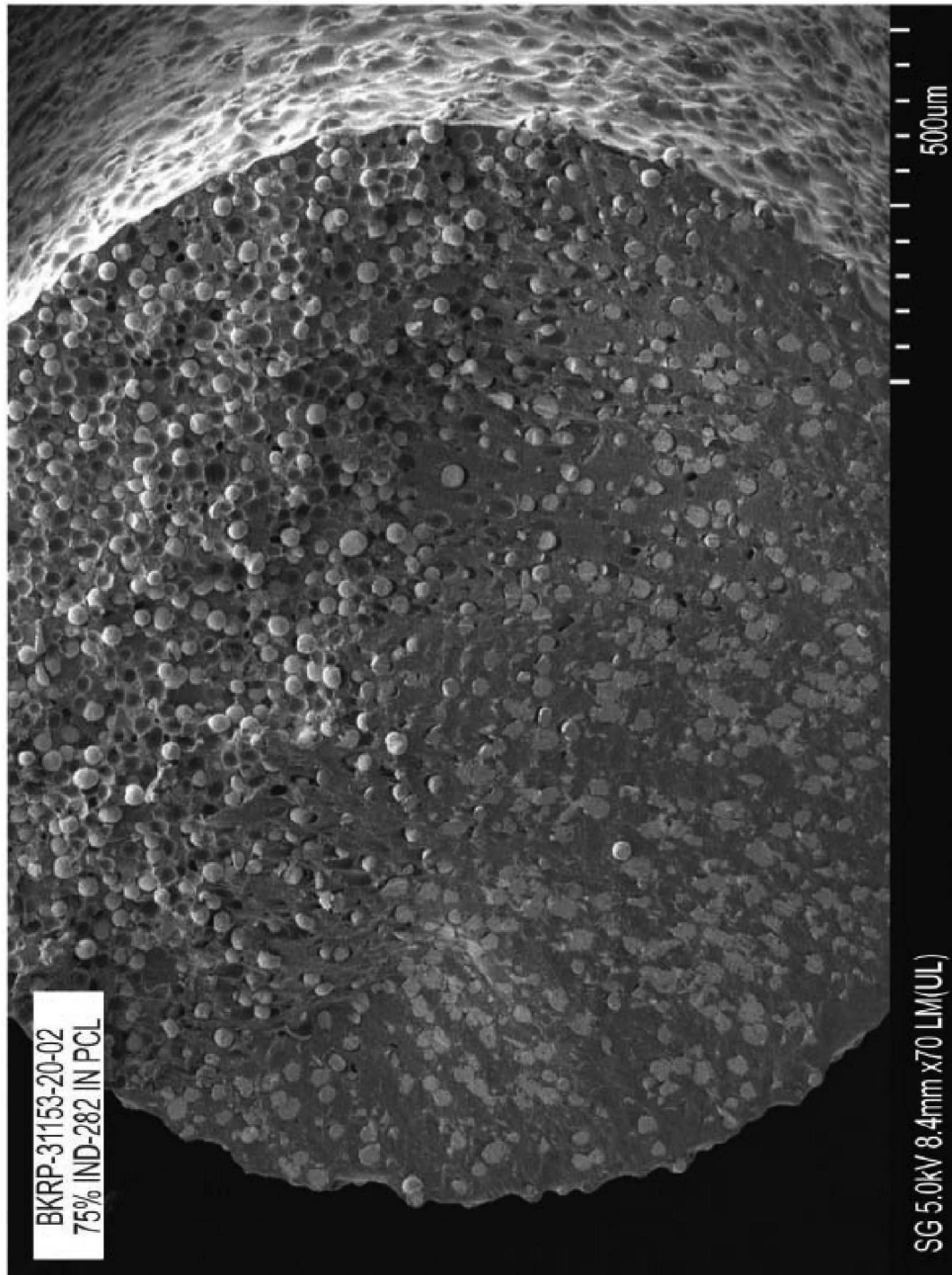


FIG. 3A

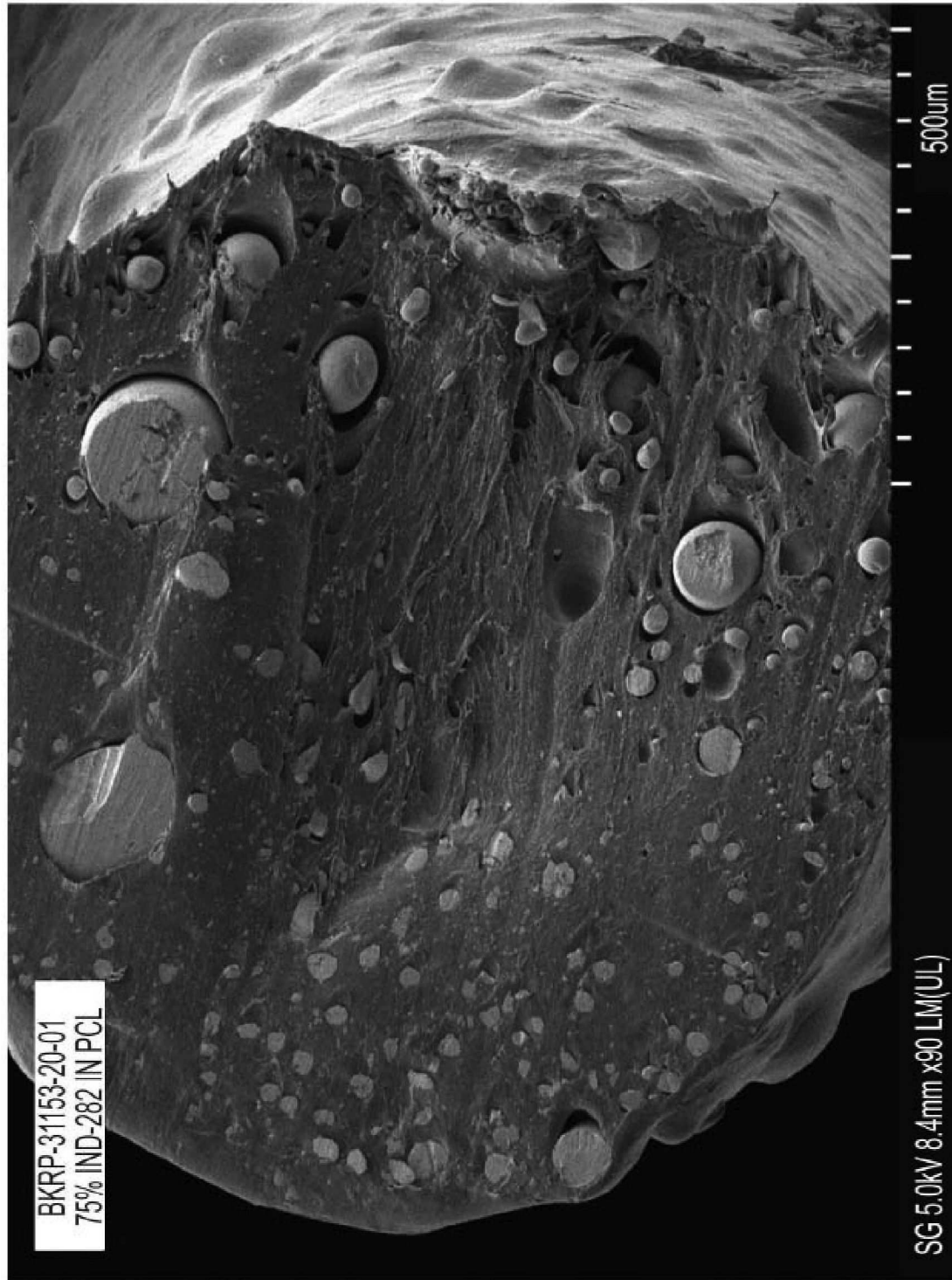


FIG. 3B