

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

0 144 600
A1

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: 84111886.2

51

Int. Cl.⁴: **H 01 B 1/12**

22

Anmeldetag: 04.10.84

30

Priorität: 13.10.83 DE 3337245

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.06.85 Patentblatt 85/25

84

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

71

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

72

Erfinder: Weddigen, Gert, Dr., Dipl.-Chem.
Max-Reger-Strasse 25
D-6900 Heidelberg(DE)

72

Erfinder: Flatz, Josef, Dr., Dipl.-Chem.
Brunnenwiese 7
D-6948 Waldmichelbach(DE)

72

Erfinder: Schmidt, Conrad, Dr., Dipl.-Phys.
Wielandstrasse 2
D-6901 Gaiberg(DE)

72

Erfinder: Huber, Robert, Dr., Dipl.-Phys.
Franklinstrasse 14
D-6834 Ketsch(DE)

72

Erfinder: Pohsner, Gerhard
Peter-Posegger-Weg 11
D-6720 Speyer(DE)

74

Vertreter: Kempe, Wolfgang, Dr. et al,
c/o Brown, Boveri & Cie AG Postfach 351
D-6800 Mannheim 1(DE)

54

Verfahren zur Herstellung eines Kunststoffes.

57

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Herstellen eines leitfähigen Kunststoffes, der aus einer Polymerlegierung besteht. Erfindungsgemäß wird für die Bildung der Polymerlegierung ein polares oder nichtpolares isolierendes Polymer und ein polares oder nichtpolares leitfähiges Polymer verwendet. Die beiden Polymere werden so miteinander vermischt, daß sie innerhalb der Polymerlegierung vollständig homogen verteilt sind.

B R O W N , B O V E R I & C I E
Mannheim
Mp-Nr.638/83

AKTIENGESELLSCHAFT
ZPT/P1-Kr/Kn
10. Oktober 83

Verfahren zur Herstellung eines Kunststoffes

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} (Ohm x 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} (Ohm x cm) $^{-1}$ auf.

Aus der GB-PS 10 67 260 ist ein elektrisch leitendes synthetisches Polymer bekannt. Es handelt sich um ein stickstoffhaltiges Polymer, bei dem die elektrische

11. Oktober 1983

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
5 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.

10 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
15 Wert eingestellt werden kann.

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

20 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
25 Polymerkomponenten im flüssigen Zustand bei einer vorgebbaren Temperatur miteinander vermischt. Das Vermischen erfolgt, je nach dem, welche Ausgangsstoffe verwendet werden, während einer Wärmebehandlung, und zwar bevorzugt unter einer Stickstoffatmosphäre. Der so
30 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
35

Mp-Nr.638/83

3

11. Oktober 1983

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 Lösungsmittel 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,
Butadienstyrolcopolymere oder Acrylnitril-Butadien-
Styrol-Copolymere 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 Elek-
tronendonatoren und/oder Elektronenakzeptoren bei der
Herstellung oder Weiterverarbeitung der Polymere
erzielt. Ein spezielles Beispiel hierfür ist ein Kunst-
stoff, der Triaromatmethaneinheiten als Grundbausteine
aufweist und mit Schwefeltrioxid (SO_3) dotiert ist.
Anstelle dieses Kunststoffes kann auch ein Copolymer aus

11. Oktober 1983

Acetylen oder aus Acetylanderivaten als zweite Komponente zur Herstellung der Polymerlegierung verwendet werden.

5 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,
10 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
15 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
20 polaren und einer nichtpolaren Kette erzielt werden kann. Hierdurch wird das bei solchen unterschiedlichen Polymeren vorhandene Bestreben auseinanderdiffundieren zu wollen, vollständig ausgeschlossen. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können Polymerlegierungen hergestellt
25 werden, die bei Anwendung des eingangs beschriebenen Mischungsverhältnisses zwischen den beiden die Polymerlegierung bildenden Polymerkomponenten eine spezifische Leitfähigkeit aufweisen, welche 3×10^{-9} (Ohm x cm)⁻¹ beträgt. Die spezifische Leitfähigkeit dieser
30 Polymerlegierungen ist damit um etwa 5 Zehnerpotenzen größer als die der Polymerkomponenten, welche für die Herstellung verwendet werden.

35 Kunststoffe, die aus der erfindungsgemäßen Polymerle-

11. Oktober 1983

gierung gefertigt sind, können zu Folien weiterverarbeitet werden. Ferner sind sie zum Gießen von Gehäusen geeignet. Da der erfindungsgemäße Kunststoff nicht nur schmelzbar sondern auch löslich ist, kann aus ihm, wenn
5 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
10 der Schallplattenherstellung. Als Verpackungsmaterial für integrierte Bausteine ist der Kunststoff ebenfalls geeignet.

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

Beispiel 1:

In dem nachfolgenden Beispiel wird die Herstellung des
20 erfindungsgemäßen Kunststoffes in Form einer Folie, die eine spezifische Leitfähigkeit von 3×10^{-9} (Ohm x cm)⁻¹ aufweist, beschrieben. Als Polymer mit isolierenden Eigenschaften wird hier Polyvinylchlorid verwendet. Als leitfähiges Polymer wird ein solches benutzt, das
25 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 der deutschen Patentanmeldung 32 48 088 beschrieben. Zur
30 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 Tetrahydro-
35 furan, 8 l Aceton und 2 l Äthanol. Anschließend wird das

11. Oktober 1983

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 µm aufweisen.

Beispiel 2:

Nachfolgend wird die Herstellung einer Schicht mit einer spezifischen Leitfähigkeit von 10^{-12} (Ohm x 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 Polymer-

11. Oktober 1983

komplex 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 Kunststoffs wird hier als isolierendes polares Polymer Polybutylen-terephthalat verwendet. Erfindungsgemäß werden 10 kg Polybutylen-terephthalat 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 $10^{-11} \text{ (Ohm} \times \text{cm)}^{-1}$ auf. Diese spezifische Leitfähigkeit liegt um 5 Zehnerpotenzen höher als die des reinen Polybutylen-terephthalates.

Beispiel 4:

Die Polymerlegierung wird aus 2 kg eines nichtpolaren Acetylen-
copolymers und 8 kg eines nichtpolaren Poly-
äthylen 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 Acetylen-
copolymers zu erreichen, werden dem Gemisch 1 kg Jod zugesetzt. Die Zugabe des Jods erfolgt in einem Metallautoklaven, in welchen das Polymergemisch zuvor gefüllt

11. Oktober 1983

wird. Die Umsetzung mit dem Jod dauert etwa 2 Stunden.
Der so gewonnene Kunststoff weist eine spezifische
Leitfähigkeit von 10^{-10} (Ohm x cm) $^{-1}$ auf.

5

Beispiel 5:

Für die Herstellung wird hierbei polares Polyvinyl-
chlorid und mit Schwefeltrioxid dotiertes polares
Polytriaromatmethan verwendet. Hierfür werden 6 kg
Polyvinylchlorid in Form von Granulaten mit 1,5 kg mit
10 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
15 fertigen Kunststoff erhalten. Die spezifische Leitfähig-
keit dieses Kunststoffs beträgt 10^{-9} (Ohm x cm) $^{-1}$.

20

25

30

35

11. Oktober 1983

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Kunststoffes,
der eine definierte Leitfähigkeit aufweist, dadurch
5 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
10 Verteilung der beiden Polymerkomponenten erzielt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeich-
net, daß die isolierenden und leitfähigen Polymere in
einem flüssigen (geschmolzenen) Zustand und bei einer
Temperatur, die in der Nähe ihrer Schmelztemperaturen
15 liegt, miteinander vermischt werden, und daß die Poly-
merlegierung sofort weiterverarbeitet oder für die
Zwischenlagerung verfestigt wird.

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

25 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeich-
net, daß zur Bildung der Polymerlegierung Polyvinyl-
chlorid, Terephthalat, vorzugsweise Polybutylen-
terephthalat, eine Epoxidharzmasse, Polycarbonat, eine
Polyurethanharzmasse oder Polyamid als polares isolier-
30 endes Polymer verwendet wird.

5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeich-
net, daß zur Bildung der Polymerlegierung als nichtpo-
polares isolierendes Polymer Polyäthylen, Polybutadien,
35

11. Oktober 1983

Polystyrol, Butadienstyrolkopolymere oder Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere verwendet wird.

5 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.

10 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß zur Bildung der Polymerlegierung mit Elektronendonatoren und/oder Elektronenakzeptoren dotierte polare Triaromatmethanpolymere oder nichtpolare
15 Kopolymere 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 Polymers
20 bezogen auf das Gesamtgewicht der Polymerlegierung verwendet werden, und daß der Rest aus einem isolierenden Polymer besteht.

25 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.

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



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0144600

Nummer der Anmeldung

EP 84 11 1886

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
X	FR-A-2 017 942 (EASTMAN KODAK) * Insgesamt *	1-8	H 01 B 1/12
A	US-A-4 033 905 (A. BLOOM et al.) * Patentansprüche 1-9 * -----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			H 01 B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 23-01-1985	Prüfer DROUOT M.C.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			