



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 93104548.7

[51]Int.Cl⁵

H01B 1/20

[43]公开日 1994 年 2 月 16 日

[22]申请日 93.4.15

[30]优先权

[32]92.4.16 [33]US[31]870,610

[71]申请人 米尔芬产品公司

地址 美国罗得岛

[72]发明人 A·C·蒋 J·A·罗德里克
M·A·马丁斯 G·B·马丁斯
W·-P·陈

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 马铁良 曹济洪

B41J 13/02 B41J 27/12

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 导电和半导体聚合物

[57]摘要

一种含溶解于聚合物中的金属盐的导电或半导体聚合材料。金属盐与聚合物络合,因而使聚合材料具导电性。聚合材料的电阻率在 10^5 与 10^{12} 欧-厘米之间。

权 利 要 求 书

1. 一种导电或半导电的聚合材料, 其聚合物中含有金属盐溶液, 所述金属盐与所述聚合物络合形成电阻率在大约 10^{12} 欧厘米与 10^5 欧厘米之间的所述聚合材料。

2. 如权利要求1 所述的聚合材料, 其特征在于, 所述聚合材料的所述金属盐含量以重量计小于5%。

3. 如权利要求2 所述的聚合材料, 其特征在于, 所述聚合材料的所述金属盐含量以重量计小于0.2%。

4. 如权利要求1 所述的聚合材料, 其特征在于, 所述金属盐分子的大小在大约1 埃与10 埃之间。

5. 如权利要求1 所述的聚合材料, 其特征在于, 所述聚合物是个弹性体型聚合物。

6. 如权利要求1 所述的聚合材料, 其特征在于, 所述聚合物是聚氨酯泡沫。

7. 如权利要求5 所述的聚合材料, 其特征在于, 所述弹性体型聚合为聚氨酯。

8. 如权利要求5 所述的聚合材料, 其特征在于, 所述弹性体型聚合物为橡胶。

9. 如权利要求8 所述的聚合材料, 其特征在于, 所述橡胶选自下列橡胶群: 丁腈橡胶、天然橡胶、氯丁橡胶、氟碳橡胶和硅橡胶。

10. 如权利要求8 所述的聚合材料, 其特征在于, 所述材料还含有增塑剂。

11. 如权利要求1 所述的聚合材料, 其特征在于, 所述聚合材料的所述金属盐含量以重量计小于1%。

12. 如权利要求1 所述的聚合材料, 其特征在于, 所述聚合物是粘性聚合物。

13. 如权利要求1 所述的聚合材料, 其特征在于, 所述聚合物是个含电子给予体取代基的塑料。

14. 如权利要求1 所述的聚合材料, 其特征在于, 所述材料的电阻率在大约 10^7 欧- 厘米与 10^9 欧/ 厘米之间。

15. 如权利要求1 所述的聚合材料, 其特征在于, 所述金属盐为过渡金属卤化物。

16. 如权利要求1 所述的聚合材料, 其特征在于, 所述金属盐选自下列金属盐群: CuCl_2 、 CuBr_2 、 CoCl_2 、 ZnCl_2 、 NiCl_2 、 FeCl_2 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 FeBr_2 、 LiBF_4 和 $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 、 CuI_2 、 FeI_3 、 FeCl_3 、乳酸铜、酒石酸铜、磷酸铁和草酸铁。

17. 一种辊子, 由一个圆筒组成, 圆筒的表面有导电或半导电的材料, 该材料含有在聚合物中的金属盐溶液, 其特征在于, 所述金属盐与所述聚合物络合, 形成电阻率在大约 10^{12} 欧/ 厘米与 10^5 欧/ 厘米之间的所述聚合材料。

18. 如权利要求17所述的辊子, 其特征在于, 所述聚合材料含有聚氨酯聚合物。

19. 一种制造电阻率在 10^{12} 欧/ 厘米与 10^5 欧/ 厘米之间的导电或半导电聚合材料的方法, 该方法是将金属盐与聚合物或聚合物先质混合, 形成含所述金属盐和所述聚合物或聚合物先质的溶液;

对所述溶液进行熟化, 以形成聚合材料, 聚合材料中的所述金属盐与所述聚合物或从所述聚合物先质产生的聚合物络合;

其特征在于, 足量的所述金属盐与聚合物先质的所述聚合物混合, 从而使所述聚合材料的电阻率在 10^{10} 欧/ 厘米与 10^5 欧/ 厘米之间。

20. 如权利要求19所述的方法, 其特征在于, 所述聚合材料的所述

金属盐含量以重量计小于1%。

21. 如权利要求19所述的方法，其特征在于，所述聚合物先质为异氰酸酯官能预聚物。

22. 如权利要求19所述的方法，其特征在于，所述聚合物先质和所述金属盐还混以增量剂，以形成所述可熟化的混合料。

23. 如权利要求19所述的方法，其特征在于，所述增量剂为多醇或多胺。

导电和半导电聚合物

本发明涉及聚合物特别是聚氨酯橡胶和泡沫的领域，并涉及制造这类聚合物导电或半导电的一种方法。

在现有技术中，聚合物特别是聚氨酯橡胶是有各种各样的用途的，在这些用途中，有时候希望使产品具有一定程度的导电性，或者使整个产品具有导电性，或者起码使产品外露的表面具有导电性。

举个例说，许多打印机中使用的辊子，例如，电照相打印中使用的输纸辊或墨辊。这类辊子往往是由象聚氨酯之类的聚合物制成或包上类似的聚合物以提高其输纸或输墨能力的。这些用途的聚合物是可用不同的材料(包括橡胶在内)代替的，但这些聚合物比橡胶耐用，因而更受欢迎。大多数聚合物是不导电的，但静电，这种对打印机的操作有害的静电，会聚集在辊子上。上述同样的材料制成的辊子用在其它用途时，例如作为半导体制造工艺的一部分载送半导体制品时，也会产生同样的问题。其它应用场合也同样需要导电或半导电的部件。

因此，历来都试图使这类聚合物部件导电。在某些情况下，聚合物制成的部件覆有导电材料。遗憾的是，这些覆盖层使用寿命短，而且有些是有毒的。另一种方法是在部件制造过程中将导电材料扩散入聚合物中。这些导电材料包括诸如银、铜和镍之类的金属粉末，还包括象碳黑、石墨之类的材料，或其它导电聚合物。但如此得到的成品有若干严重的缺点。在现有技术中，为使聚合物甚至具有半导电性能，不得不使用大量的导电填充料，例如象碳黑那样的金属粉料，使用量以重量计往往多达整个混合料的10%至40%。这一下降低了聚合物部件成品的机械

性能和热性能。此外，导电粒子的粒度和本性以及这种将粒料与聚合物的混合方式，都使成品的导电性并不很高。

另一个有关的问题是，由于所加入的粒料的相对粒度和重量，以及它们难以扩散到聚合物组合物中，因而要使导电材料均匀分布到整个聚合物中有困难。分布不均匀的结果使成品的导电性能不均匀，同时也使成品的机械性能和热性能也受影响。凡此种种，通常都使这类化合物制成的产品远远不能令人满意，而且事实上，在某些应用场合，这类产品成了维修费用高的零部件。

最后，还有一个有关的问题：不同的应用场合往往需要导电性能不同的部件，因而总希望事先选择聚合物的具体导电性能。在现有技术制造导电聚合物方法的情况下，实际上是不可能进行这种选择的。

因此，本发明的一个目的是提供使聚合材料具有导电性而无需覆上导电层或加入大量导电填充料的一种方法。

本发明的另一个目的是提供制造导电聚合材料从而使整个成品的导电性能均匀的一种方法。

本发明的另一个目的是提供制造导电聚合材料从而使成品的相对阻值可高度精确地加以调节的一种方法。

本发明的另一个目的是提供制造导电聚合材料从而使成品的机械性能和热性能不会象用不导电的类似材料所预期的那样下降的一种方法。

本发明的另一个目的是提供一种可加以模塑和机械加工的导电聚合材料。

本发明的另一个目的是提供一种无空洞的导电聚合材料。

本发明的另一个目的是提供一种用在例如打印机中的辊子表面上时能防止静电聚集在辊子上的导电聚合材料。

本发明的另一个目的是提供一种热性能稳定的聚合材料。

本发明的特点是，其导电或导电聚合材料的电阻率在10 欧姆-

厘米与10 欧姆- 厘米之间。该聚合材料是溶解在聚合物中的金属盐固体溶液。金属盐与聚合物络合，因而聚合材料具有导电性。聚合材料中金属盐的含量可以根据所要求的电阻率加以调节，但聚合材料中最好只含少量的金属盐(以重量计小于1%，小于0.1%则更理想)。聚合材料由于只含有少量的金属盐，因而机械性能和热性能都好。这些性能，再加上聚合材料的本性，使这种材料适宜作为例如打印机上的辊子的覆盖层。

较理想的聚合物含有例如氮、氧、硫或卤素原子或不饱和的(双键和三键)基团，这些都可用来与金属盐络合的。较理想的聚合物包括象聚氨酯和橡胶之类的弹性体型聚合物、粘性聚合物和塑料。使用橡胶时，材料中最好也加入增塑剂。

适宜用于材料中较理想的金属盐有象 CuCl_2 、 CuBr_2 、 CoCl_2 、 ZnCl_2 、 NiCl_2 、 FeCl_2 、 FeBr_2 、 FeBr_3 、 CuI_2 、 FeCl_3 、 FeI_3 、和 FeI_2 之类的过渡金属卤化物。其它较理想的盐类还有 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、乳酸铜、酒石酸铜、磷酸铁、草酸铁、 LiBF_4 和 $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 。

本发明还特别介绍了制备这些聚合材料的一种方法。总的说来，该方法包括在聚合物或聚合物先质中制备金属盐均质溶液和熟化合成物。聚合物先质是异氰酸酯官能预聚合物时，溶液还包括增量剂(多元醇或多胺)，在熟化过程中，该增量剂与异氰酸酯反应，生成聚氨酯树脂。这种方法可以使金属盐均匀分布在整個聚合材料中，从而提供导电性能均匀的材料。

导电弹性体适用于各种工业中控制表面电荷、改善导热性和延长使用寿命的各种应用场合。举例说，这些聚合物可以用来覆盖纸张打印机中的皮带、轴、齿轮、插页机、输纸辊和印刷器墨辊。这种聚合物可以用来覆盖车体、印刷电路、密封件，并可用来在其它各种电气应用中上分散电荷，例如覆盖到半导体制造过程中使用的半导体圆片输送带上。

导电塑料材料(例如耐纶)可以用来覆盖磁盘驱动器、机体部件、厨柜和运输箱等。

从本发明最佳实施例的说明可以清楚了解本发明的其它特点和优点。

值得推荐的聚合物是聚氨酯。制备包括聚氨酯在内的导电聚合材料值得推荐的方法是将增量剂(多醇或胺)或异氰酸酯官能预聚物与金属盐的溶液加以混合。然后将混合料进行熟化。当然还可以往混合料中加入其它的一般配料,例如熟化促进剂或阻燃剂。

实例I 导电激光辊

将钢心涂上粘结剂(美国俄亥俄州西亚利山市莫尔顿国际公司出品的Thixon AP3437型粘合剂)。然后将该部件彻底干燥。

按下法制取50%的氯化铜溶液。在220 °F下在200-500转/分的机械搅拌速度下将475克的Fyrol PCF(磷酸三B氯丙酯,从美国伊利诺伊州芝加哥市Akzo化学有限公司购得)、475克的Fyrol CEF(磷酸三B氯乙酯,从美国伊利诺伊州芝加哥市Akzo化学有限公司购得)、50克的干氯化铜(从美国威斯康星州密尔沃基市Aldrich化学公司购得)和6克的Pluracol TP-440(多醇,从美国新泽西州帕西帕尼市BASF公司购得)混合起来,历时2小时,得到绿色溶液。

将聚异氰酸酯官能预聚物Vibrathane 8011(从美国佛蒙特州米德尔伯里市Uniroyal化学品公司购得)加入55加仑的树脂槽(美国新泽西州米德尔塞克斯市Amplan公司制造,装备有真空、搅拌、压力、通风阀和温度控制)中,然后升温至170 °F,并保持这个温度。在15升容器中,将8200克Isono/93(从美国密执安州卡拉马祖市Upjohn/93公司购得)、1400克TIPA(磷酸三丁氧乙基酯,从美国西弗吉尼亚州奈特罗市FMC公司购得)、160克的(5%)氯化铜溶液和48克的Metacure T-12(二月桂酸二丁锡,从美国宾夕法尼亚州阿勒顿市Air Products公司购得)在室

温下在200 ~500 转/ 分的机械搅拌转速下混合起来, 历时5 分钟。然后在真空下使混合料处于排气状态, 历时30分钟。再将混合料转移入5加仑的熟化剂槽(Ampl an 公司制造, 装备有机械混合机) 中。

预聚物加熟化剂通过自动程序控制的喷洒器混合均匀。调节各槽的流量使148600克的预聚物(Vibrathane 8011) 和9800克的熟化剂彻底混合。

将混合料注入钢心周围的各铸塑模具中。再将混合料在铸塑模具中在260 °F 下熟化20分钟。然后脱模, 将铸塑件搁在230 °F 的炉中12小时。

然后将箱形的辊子研磨到规定的尺寸。成品的硬度为53肖尔硬度A, 电阻率为 3×10 欧/ 厘米。

实例2 导电激光辊

第二种导电激光辊按实例1 类似的程序制造, 只是改成下列配方:

组 分	重量(克)
8011	148600
I-93	8200
TIPA	1400
氯化铜	800
T-12	6

成品的硬度为53肖尔硬度A, 电阻率为 1.5×10^9 欧/ 厘米。

实例3 非泡沫聚氨酯配方以及改变金属盐量的作用

将0.5%氯化铜溶液(10 克) 加到190 Matacure T-12 中混合起来, 直到氯化铜溶解为止。将得出的氯化铜溶液(165克) 与8200克的多醇23

4-630(聚乙二醇, 从美国新泽西州BASF公司购得) 混合, 再将此溶液在室温下与1300克的三异丙醇胺(从美国密苏里州道化学公司购得) 混合。然后将此溶液(30.4 克) 在90~110 °F 的温度下与455 克Vibrathane 8011 使劲地掺和搅拌。然后将混合料灌入多腔模具中, 在220-250 °F 下熟化30分钟。脱模之后在220 °F 下后熟化12小时。聚氨酯橡胶的电阻率为 3.5×10^9 欧/ 厘米。

材料中的氯化铜含量为0.03%。增加氯化铜量, 其余的组分保持不变制取另一种材料。随着氯化铜量的增加, 电阻率下降(电导上升) 如下: 每100 克多醇的 CuCl_2 量(克) 电阻率(欧/ 厘米)

5.0×10^{-6}	4.0×10^{10}
5.0×10^{-5}	3.5×10^9
7×10^{-5}	3.0×10^9
9.4×10^{-5}	2.1×10^9
1.5×10^{-4}	1.7×10^9
2.0×10^{-4}	1.2×10^9
3.0×10^{-4}	9.0×10^8
5.0×10^{-4}	7.0×10^8
9.0×10^{-3}	2.0×10^8
1.4×10^{-2}	7.6×10^7
1.9×10^{-2}	1.8×10^7
2.5	4.4×10^6
5.0	5.0×10^5

实例 4 其它非泡沫聚氨酯配方

用15克金属盐、20克磷酸三B 氯丙酯阻燃剂、20克Isonol 93 和5

克磷酸三丁氧乙基酯配制(25%) 金属盐溶液。溶液中使用的金属盐包括氯化锌、氯化钴、草酸铁、氯化锂、溴化铜、氯化铬、和氯化铜, 所有这些都购自美国威斯康星州密尔沃基市Aldrich 化学公司。金属盐在使用之前先经过研磨和干燥。溶液是在150 °F 下在200 ~500 转/ 分的转速下机械混合搅拌1 ~3 小时制备的。

将25% 的盐溶液(50 克) 与38克的增量剂MOCA[(4,4'- 亚甲基双(2- 氯苯胺), 从美国纽约州Palmer Davis Seikra 公司购得] 和聚氨酯预聚物Vibrathane B-601[从Uniroyal 化学公司购得的一种聚酯/TDI(二异氰酸甲苯酯)] 混合, 即先后将MOCA和预聚物在180 ~220 °F 下边搅拌边加到金属溶液中。使劲搅拌持续2 ~5 分钟。

然后, 将混合料注入多腔金属模具中, 再在220 ~250 °F 下将预聚物熟化30分钟。将材料从模具中取出, 再在200 °F 下在炉中后熟化12至20小时, 然后将材料在室温下搁置至少3 天以完成熟化工序。

得出的聚合材料的电阻率如下:

盐	电阻率(欧厘米)
氯化锌	2.5×10^{10}
氯化钴	1.2×10^{10}
氯化铁	1.0×10^6
草酸铁	1.3×10^{10}
氯化锂	1.6×10^{10}
溴化铜	1×10^6
氯化铬	1.9×10^{10}
氯化铜	5.0×10^6

实施例5 聚氨酯泡沫

下面的导电泡沫是按上述采用的同样一般程序制备的。表中的数字是实例5 中各配料的克数。金属盐溶液按上述制备, 加入了象二氯甲烷

水之类的发泡剂。表后面的备注提供了有关配料更详细的资料。

实例5	配料	1	2	3	4	5	6	7	8
	P-380 ¹	450	325	143	155	180	180	180	400
	DC 200 ²	1.8	1.8	6.6	10	7	6.6	7	7
	Black #4800 ³	6	6	2.33	3.5	5	2.33	5	-
	二氯甲烷	6	16	4.33	65	4.33	4.33	4.33	4.33
	水	3.5	3.5	1.3	2.25	1	1	1	0.5
	DABCO	3.5	3.5	1.1	0.5	0.5	1.16	1	1
	B-9-88 ⁵	1	1	0.33	0.5	0.33	0.33	0.33	20
	T-12 ⁶	0.1	0.1	-	-	-	-	-	-
	Mondure PF ⁷ (22.6%)	120	120	56.7	70	80	50	50	53
	金属盐	-	0.5	33.3	25	40	40	40	60
	配方溶液	CuCl ₂ 25%	CuCl ₂ 25%	FeCl ₂ 25%	FeCl ₂ 25%	CuCl ₂ 15%	FeCl ₂ 20%	CuCl ₂ 20%	CuCl ₂ 2%
	肖尔A 硬度	15埃	20埃	20埃	20埃	15埃	20埃	10埃	30埃
	电阻率(欧厘米)	5x10 ¹⁰	3x10 ⁹	1.2x10 ⁸	9x10 ⁷	5x10 ⁷	3.8x10 ⁷	3x10 ⁷	8x10 ⁶
备注:									

1. P-380(Pluracol 多醇380)是从美国密苏里州怀恩多特市BASF公司购得的聚醚多醇。

2. 有机硅表面活性剂购Dow Corning 公司。

3. Black #4800 是Pigment Dispersions 公司的产品。

4. DABCO 是购自Air Products公司的三乙撑二胺。

5. B-9-88(Benzoflex 9-28) 是购自Harcros 化学品公司的苯甲酸

酯增塑剂。

6. T-12 是Metacure T-12 催化剂。

导电聚氨酯泡沫的另一个实例包括60克的20% 氯化铜溶液(按上述方式制备)、3.5 克的三(羟甲基)丙烷(从美国得克萨斯州达拉斯市Celanese化学公司购得)、7 克的DC 200、0.5 克的水、4.3 克的二氯甲烷和20克的B-9-88和400 克的Vibrathane 8011。材料按上述同样的一般程序制备。泡沫的电阻率为 8×10^6 欧/厘米。

实例6 半导体橡胶

半导体橡胶材料按下法制备。

往85克邻苯二甲酸二丁酯增塑剂中加入氯化铁(15 克, 购自美国马萨诸塞州沃德希尔市Johnson Mathley 电子设备公司)。将该混合料加热到200 °C并机械搅拌4 小时, 得到黑色溶液。

将上述溶液与橡胶材料(例如天然橡胶、丁腈橡胶、三元乙丙胶、丁苯橡胶、氯丁橡胶、多硫橡胶和聚丙烯酸酯橡胶)、硫磺和橡胶混合炼添加剂混合。然后将该橡胶在300 磅/平方英寸和300 °F 下平板硫化20分钟对橡胶进行硫化。

实例7 粘结剂

将氯化铜与熟化剂和粘结剂, 例如, Thixon 405(从Morthon International 公司购得)、Chenlok 205, 213 和214(从Lord公司购得)和Conap 1146(从Conap 公司购得)混合。将这些粘结剂与氯化铜溶液混合, 形成电阻率在 1×10^7 欧/厘米与 1×10^{12} 欧/厘米之间的橡胶材料。然后将该橡胶材料敷到金属表面上, 干燥之, 然后与聚氨酯橡胶铸塑。

实例8 热熔体

将塑料材料熔化, 然后与金属盐加热混合。将熔融的聚合物注入模

具中制成导电部件，本说明书中所使用的“熟化”一词包括该程序以及预聚物真正交联和起化学反应形成另外一些键的程序。所使用的塑料材料应含电子给予体基团或象氮、氮、硫、卤素之类的原子或不饱和键。塑料材料可以是例如聚碳酸酯、聚酰亚胺、聚酰胺、聚硫或氟碳塑料。其它实施例见权利要求书。