



(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: 10 2017 201 848.8

(51) Int Cl.: C08K 3/08 (2006.01)

(22) Anmeldetag: 06.02.2017

C08K 3/04 (2006.01)

(43) Offenlegungstag: 17.08.2017

C08K 7/24 (2006.01)

C08L 77/00 (2006.01)

B29C 64/118 (2017.01)

B33Y 70/00 (2015.01)

(30) Unionspriorität:

15/044,456

16.02.2016 US

(72) Erfinder:

Prestayko, Rachel, Hamilton, Ontario, CA; Vella, Sarah J., Milton, Ontario, CA; Moorlag, Carolyn, Mississauga, Ontario, CA; Keoshkerian, Barkev, Thornhill, Ontario, CA

(71) Anmelder:

Xerox Corporation, Norwalk, Conn., US

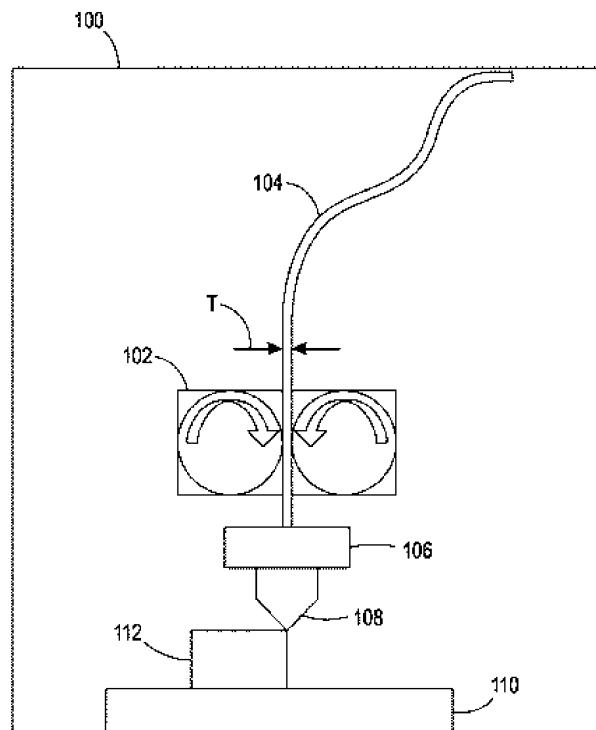
(74) Vertreter:

Grünecker Patent- und Rechtsanwälte PartG
mbB, 80802 München, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: Leitfähiges Polymerkomposit

(57) Zusammenfassung: Ein leitfähiges Polymerkomposit umfasst: ein thermoplastisches Polymer, eine Vielzahl von Kohlenstoffnanoröhren und eine Vielzahl von metallischen Partikeln in einer Menge im Bereich von etwa 0,5 bis etwa 80 Gew.- % bezogen auf das Gesamtgewicht des leitfähigen Polymerkomposit.



Beschreibung

[0001] Die additive Fertigung (auch bekannt als dreidimensionales Drucken) wie es in der Industrie praktiziert wird, betrifft bisher im Wesentlichen das Drucken von strukturellen Merkmalen. Es besteht ein Bedarf an Materialien und Prozessen, die funktionelle Eigenschaften (wie etwa elektronische Merkmale) in das additive Fertigen integrieren. Kürzlich wurden leitfähige Materialien, die potentiell bei der additiven Fertigung von Nutzen sind, auf den Markt gebracht, jedoch sind ihre Leitfähigkeiten im Allgemeinen gering und liegen in einem Bereich von $\sim 10^{-3}$ S/cm bis über $\sim 2,0$ S/cm. Die mechanischen Eigenschaften der kommerziell verfügbaren Materialien, insbesondere der leitfähigen Materialien wie etwa Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS) oder Polymilchsäure (PLA) sind im Allgemeinen beschränkt (sind z. B. nicht flexibel und/oder ziemlich spröde), was deren Verwendung als eine leitfähige Komponente einschränkt.

[0002] Es besteht großes Interesse in diesem Bereich der additiven Fertigung, verbesserte Materialien zu entwickeln, die verwendet werden können, um ohne Weiteres vollständig integrierte funktionelle Objekte zu drucken, die nicht nachträglich aufwendig zusammenmontiert werden müssen. Dies würde vollständig neue Designs in der Fertigung und dem Konsum von Alltagsgegenständen erlauben, insbesondere wenn sie mit leitfähigen Materialien ermöglicht werden könnten. Die Fähigkeit, leitfähige Komponenten innerhalb eines Gegenstands zu drucken, kann Potenzial für eingebettete Sensoren und Elektronik bieten.

[0003] Übliche Techniken bei der additiven Fertigung nutzen die Extrusion von geschmolzenem Polymer durch eine erhitze Düse. Dieses Verfahren wird zum Beispiel bei der Schmelzschichtung (Fused Deposition Modeling) genutzt, bei der ein Filament für eine kontinuierliche Extrusion in eine heiße Zone geführt wird. Das geschmolzene Polymer kann Schicht auf Schicht auf einer Bauplatte abgeschieden werden, um 3D-Gegenstände zu bilden. Auf dem Markt gibt es derzeit nur sehr wenige Filamentmaterialien, die eine elektrische Leitfähigkeit aufweisen, und die zur Verfügung stehenden haben relativ geringe Leitfähigkeiten, was den Bereich der potentiellen Anwendungen einschränkt. Die Materialien werden typischerweise so konstruiert, dass ein leitfähiges Material ein Perkolationsnetzwerk durch eine isolierende Polymerbasis bildet, sodass ein durchgehender Weg für den Elektronenfluss zur Verfügung steht. Die Bildung dieses leitfähigen Netzwerks ist dadurch beschränkt, wie die leitfähigen Partikel innerhalb der Polymerbasis angeordnet sind. Obwohl diese Materialien sowohl an Universitäten als auch in der Industrie umfassend untersucht wurden, liegt der Fokus typischerweise auf einer Minimierung der Menge von leitfähigem Additiv, das zur Bildung eines Perkolations-

netzwerks erforderlich ist, wobei die Leitfähigkeit relativ gering ist. Ein Beispiel für eine Publikation, die sich mit der Untersuchung der elektrischen Perkolation beschäftigt, ist Yao Sun et al., Modeling of the Electrical Percolation of Mixed Carbon Fillers in Polymer-Based Composites, Macromolecules 2009, 42, 459–463, (Modellierung der elektrischen Perkolation von gemischten Kohlenstoff-Füllstoffen in polymerbasierten Kompositen), die die Verwendung von mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren und entweder Carbon-Black oder Graphit beschreibt, um die Perkolationsschwelle für Polymerkomposite abzusenken. Diese Publikation beschreibt keine Techniken zur wesentlichen Erhöhung der Leitfähigkeit über die Perkolationsschwelle hinaus. Sie diskutiert auch nicht die Verwendung von leitfähigen Polymeren für eine additive Fertigung.

[0004] Neue Kunststoff-Kompositmaterialien mit höherer Leitfähigkeit wären im Fachgebiet ein willkommener Schritt vorwärts und könnten beträchtliche Auswirkungen auf das Gebiet der additiven Fertigung haben.

[0005] Eine Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung richtet sich auf ein leitfähiges Polymerkomposit, das ein thermoplastisches Polymer, eine Vielzahl von Kohlenstoffnanoröhren und eine Vielzahl von metallischen Partikeln in einer Menge im Bereich von etwa 0,5 bis etwa 80 Gew.- % bezogen auf das Gesamtgewicht des leitfähigen Polymerkomposit umfasst.

[0006] Eine andere Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung richtet sich auf ein Verfahren zum dreidimensionalen Drucken, das das Bereitstellen eines dreidimensionalen Druckers, Erhitzen des Komposit und Extrudieren des erhitzen Komposit auf eine Bauplattform umfasst, um einen dreidimensionalen Gegenstand zu bilden, wobei das Komposit ein thermoplastisches Polymer, eine Vielzahl von Kohlenstoffnanoröhren in einer Menge im Bereich von 2 bis 40 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des leitfähigen Polymerkomposit und eine Vielzahl von metallischen Partikeln in einer Menge im Bereich von etwa 0,5 bis etwa 80 Gew.- % bezogen auf das Gesamtgewicht des leitfähigen Polymerkomposit umfasst.

[0007] Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung richtete sich auf ein Filament aus einem leitfähigen Polymerkomposit, das ein thermoplastisches Polymer, Kohlenstoffnanoröhren in einer Menge im Bereich von 2 bis etwa 40 Gew.- % bezogen auf das Gesamtgewicht des leitfähigen Polymerkomposit und eine Vielzahl von metallischen Partikeln in einer Menge im Bereich von etwa 0,5 bis etwa 80 Gew.- % bezogen auf das Gesamtgewicht des leitfähigen Polymerkomposit umfasst.

[0008] Die Zusammensetzungen der vorliegenden Anmeldung zeigen einen oder mehrere der folgenden Vorteile: eine verbesserte Leitfähigkeit der Filamente für 3D-Druckanwendungen, wie etwa der Schmelzschichtung (FDM), eine unerwartete synergistische Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit, wenn metallische Füllstoffe zu den Kompositen aus mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren und Polymer gegeben werden, oder ein verbessertes Verfahren zum Erhöhen der elektrischen Leitfähigkeit von Polymerkompositen unter Bewahrung der für ein additives Fertigen geeigneten Materialeigenschaften.

[0009] Es versteht sich, dass sowohl die vorangegangene allgemeine Beschreibung als auch die folgende detaillierte Beschreibung beispielhaft und nur erklärend gemeint sind und die vorliegenden Lehren, so wie sie beansprucht sind, keinesfalls einschränken.

[0010] Die angehängten Abbildungen, die in dieser Patentschrift aufgenommen sind und einen Teil von ihr darstellen, erläutern Ausführungsformen der vorliegenden Lehren und dienen zusammen mit der Beschreibung zur Erklärung der Prinzipien der vorliegenden Lehren.

[0011] **Fig. 1** zeigt einen dreidimensionalen Drucker, der ein aus den Zusammensetzungen der vorliegenden Offenbarung hergestelltes Filament nutzt.

[0012] **Fig. 2–Fig. 4** zeigen eine synergistische Wirkung auf die Leitfähigkeit von leitfähigen Polymerkompositen, bestehend aus mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren und metallischen Additiven in einer thermoplastischen Polymerbasis (Polycaprolacton), gemäß einem Beispiel der vorliegenden Offenbarung. Die prozentualen Mengen der Kohlenstoffnanoröhren und Metalladditive sind in Gewichtsprozent bezogen auf das Gesamtgewicht des leitfähigen Polymerkompositos angegeben.

[0013] Es ist darauf hinzuweisen, dass einige Einzelheiten der Figur vereinfacht wurden und eher gezeichnet wurden, um das Verständnis der Ausführungsformen zu erleichtern, als strikte strukturelle Genauigkeit, Detail und Maßstab zu bewahren.

[0014] Im Folgenden wird detailliert auf die Ausführungsformen der vorliegenden Lehren Bezug genommen, von denen Beispiele in den beigefügten Abbildungen dargestellt sind. In den Abbildungen wurden durchgehend gleiche Bezugsnummern verwendet, um identische Elemente zu bezeichnen. In der folgenden Beschreibung wird Bezug genommen auf die angehängten Abbildungen, die einen Teil der Beschreibung bilden und die zur Darstellung einer spezifischen beispielhaften Ausführungsform, in der die vorliegenden Lehren ausgeführt werden können, ge-

zeigt werden. Die folgende Beschreibung erfolgt daher lediglich beispielhaft.

[0015] Eine Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung richtet sich auf ein leitfähiges Polymerkomposit. Das Komposit umfasst ein thermoplastisches Polymer, Kohlenstoffnanoröhren und eine Vielzahl von metallischen Partikeln in einer Menge im Bereich von etwa 0,5 bis etwa 30 Gew.- % bezogen auf das Gesamtgewicht des leitfähigen Polymerkomposit.

Thermoplastisches Polymer

[0016] In den Kompositen der vorliegenden Offenbarung kann jegliches geeignete thermoplastische Polymer verwendet werden, das für den dreidimensionalen Druck von Nutzen ist. Das Komposit kann ein einzelnes Polymer oder eine Mischung von thermoplastischen Polymeren umfassen, einschließlich Mischungen von jeglichem der hier offenbarten thermoplastischen Polymere. In einer Ausführungsform umfasst das thermoplastische Polymer mindestens eine Wiederholungseinheit, die aus der Gruppe bestehend aus Acrylateinheiten, Carbonsäureestereinheiten, Amideinheiten, Milchsäureeinheiten, Benzimidazoleinheiten, Carbonatestereinheiten, Ethereinheiten, Sulfoneinheiten, Arylketoneinheiten, Aryletherinheiten, Etherimideinheiten, Ethenoleinheiten, Phenylenoxideinheiten, Propyleneinheiten, Styroleinheiten, Vinylhalogenideinheiten und Carbamateinheiten ausgewählt ist. In einer Ausführungsform ist das thermoplastische Polymer ein Copolymer, wie etwa ein Blockcopolymer aus zwei oder mehr von jeglichen der oben aufgeführten Wiederholungseinheiten. Als ein Beispiel kann das thermoplastische Polymer mindestens ein Polymer umfassen, das aus der Gruppe bestehend aus Polyacrylaten, Polybenzimidazolen, Polycarbonaten, Polyethersulfonen, Polyaryletherketonen wie etwa Polyetheretherketon, Polyetherimid, Polyethylenen wie etwa Polyethylen und Poly(ethylen-co-vinylacetat), Polyphenylenoxiden, Polypropylenen wie etwa Polypropylen und Poly(vinylidenfluorid-co-hexafluorpropyl), Polystyrolen wie etwa Polystyrol, Poly(styrol-isopren-styrol), Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS) und Poly(styrol-ethylen-butyl-stryrol) (SEBS), Polyestern wie etwa Polyethylenterephthalat, Polymilchsäure (PLA) und Polycaprolacton, Polyurethanen, Polyamiden wie etwa Nylon, Poly(vinylidenfluorid) (PVDF) und Polyvinylchloriden ausgewählt ist. In einer Ausführungsform umfasst das thermoplastische Polymer nicht Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS) oder PLA.

[0017] In einer Ausführungsform ist das thermoplastische Polymer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyacrylaten und einem Copolymer aus Acrylaten, wie etwa Blockcopolymeren aus Acrylaten. Die Acrylat-Copolymere können mindestens ein

Acrylatmonomer und gegebenenfalls ein oder mehrere zusätzliche Monomere umfassen, wie etwa jegliches der Monomere, die oben für die Verwendung in den thermoplastischen Polymeren aufgeführt sind. Solche Polymere können formuliert werden, um einen gewünschten Grad von Flexibilität aufzuweisen. In einer Ausführungsform kann das Polymer ein Polyester sein, wie etwa ein Polycaprolacton.

[0018] Das thermoplastische Polymer kann in dem Komposit in jeglicher geeigneten Menge enthalten sein, damit das Komposit in einem dreidimensionalen Druckprozess funktionsfähig ist. Beispiele von geeigneten Mengen umfassen einen Bereich von etwa 10 bis etwa 90 Gew.- %, wie etwa 40 bis etwa 70 Gew.- % oder etwa 40 bis etwa 60 Gew.- %, bezogen auf das Gesamtgewicht des leitfähigen Polymerkomposit. Das Komposit kann Kohlenstoffnanoröhren und eine Vielzahl von metallischen Partikeln in jeglicher geeigneten Menge umfassen, die die gewünschte Leitfähigkeit bietet.

Kohlenstoffnanoröhren

[0019] In den Ausführungsformen können jegliche geeigneten Kohlenstoffnanoröhren eingesetzt werden. Beispiele für geeignete Kohlenstoffnanoröhren umfassen einwandige Kohlenstoffnanoröhren, mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren und Mischungen daraus. In einer Ausführungsform sind die Kohlenstoffnanoröhren mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren. Kommerziell verfügbare Quellen von Kohlenstoffnanoröhren umfassen zum Beispiel Kohlenstoffnanoröhren, die von CHEAPTUBES™ oder NANO-CYL™ erhältlich sind, wie etwa Nanocyl 7000.

[0020] Beispiele für geeignete Mengen an Kohlenstoffnanoröhren umfassen einen Bereich von etwa 2 bis etwa 40 Gew.- %, wie etwa 5 bis etwa 20 Gew.- % oder etwa 5 bis etwa 15 Gew.- %, bezogen auf das Gesamtgewicht des leitfähigen Polymerkomposit. Größere Mengen von Kohlenstoffnanoröhren können die Verarbeitbarkeit der Zusammensetzung durch einen 3D-Drucker verringern, was unter anderem von der Art des genutzten thermoplastischen Polymers und des genutzten Druckprozesses abhängt. So kann in einer Ausführungsform eine Kohlenstoffnanoröhren-Konzentration von 20 Gew.- % oder weniger, wie etwa 10 Gew.- % oder weniger bevorzugt sein.

Metallische Partikel

[0021] Der Begriff "metallische Partikel" ist hier so definiert, dass er Metalladditive in Form von Metalldrähten, -fasern, -flocken und -partikeln umfasst.

[0022] In den Kompositen der vorliegenden Offenbarung können jegliche geeigneten metallischen Partikel eingesetzt werden. Die metallischen Partikel kön-

nen aus einer oder mehreren Formen ausgewählt sein, wie etwa metallische Flocken, metallische Partikel, metallische Drähte und Mischungen aus metallischen Flocken, metallischen Partikeln und metallischen Drähten. Die Vielzahl von metallischen Partikeln kann Partikel umfassen, die durch mindestens eine Abmessung definiert sind, zum Beispiel einen Durchmesser, der im Bereich von etwa 50 nm bis etwa 5 µm liegen kann. In einigen Ausführungsformen kann eine der Abmessungen der metallischen Partikel im Bereich von weniger als oder gleich etwa 100 nm liegen. Daher kann die Vielzahl von metallischen Partikeln eine Vielzahl von Metallpartikeln umfassen, die Nanopartikel und/oder mikrometergroße Partikel umfassen. Zum Beispiel kann die Vielzahl von metallischen Partikeln Metalladditive in der Form einer Vielzahl von Metalldrähten umfassen, einschließlich Nanodrähten und/oder mikrometergroßen Drähten, einer Vielzahl von Flocken, einschließlich Nanoflocken und/oder mikrometergroßen Flocken und/oder einer Vielzahl von Partikeln, einschließlich Nanopartikeln und/oder mikrometergroßen Partikeln. In einem Beispiel können die Metalldrähte ein Aspektverhältnis aufweisen, das höher ist als ein Aspektverhältnis der Metallflocken und die Metallflocken können ein Aspektverhältnis aufweisen, das höher ist als ein Aspektverhältnis der Metallpartikel.

[0023] Bei den Metallpartikeln kann in den Kompositen der vorliegenden Offenbarung jegliches geeignete Metalladditiv verwendet werden, das für den dreidimensionalen Druck von Nutzen ist. Das Metall kann aus jeglichem Metall ausgewählt sein und kann Metalllegierungen umfassen. Es kann jegliches geeignete Metall eingesetzt werden, zum Beispiel in Partikelform. Beispiele für geeignete Metalle umfassen Bi, Sn, Sb, Pb, Ag, In, Cu oder Legierungen davon. Zum Beispiel können Legierungen mindestens eine der Folgenden umfassen: BiSnPb, BiSn, BiSnAg, SbPb-Bi, SnBi, InSn, SnInAg, SnAgCu, SnAg, SnCu, SnSb, SnAgSb oder Mischungen davon.

[0024] Beispielhafte Mengen von metallischen Partikeln umfassen einen Bereich von etwa 0,5 bis etwa 80 Gew.- %, etwa 0,5 bis etwa 75 Gew.- %, etwa 0,5 bis etwa 65 Gew.- %, etwa 0,5 bis etwa 60 Gew.- %, etwa 5 bis etwa 45 Gew.- % oder etwa 10 bis etwa 40 Gew.- % oder etwa 15 bis etwa 35 Gew.- % oder etwa 20 bis etwa 30 Gew.- %, bezogen auf das Gesamtgewicht des leitfähigen Polymerkomposit. In einer Ausführungsform umfassen die metallischen Partikel einen Bereich von etwa 0,5 bis etwa 30 Gew.- % bezogen auf das Gesamtgewicht des leitfähigen Polymerkomposit. Auch wenn wir uns nicht auf eine bestimmte Theorie beschränken wollen, nehmen wir an, dass die Vielzahl von metallischen Partikeln in dem leitfähigen Polymerkomposit kein Perkolationsnetzwerk bildet, sondern zu einem bestehenden, durch die Kohlenstoffnanoröhren in dem leitfähigen Komposit gebildeten Perkolationsnetzwerk beitragen.

[0025] Die leitfähigen Polymerkomposite der vorliegenden Offenbarung können jegliche anderen geeigneten optionalen Bestandteile in jeglichen erwünschten Mengen umfassen, wie etwa Trägerflüssigkeiten, Weichmacher, Dispersionsmittel und Tenside. Alternativ können Bestandteile, die in der vorliegenden Offenbarung nicht ausdrücklich genannt sind, eingeschränkt sein und/oder aus den hier offenbarten leitfähigen Polymerkompositen ausgeschlossen sein. So können die Mengen von thermoplastischem Polymer, Kohlenstoffnanoröhren und metallischen Partikeln, mit oder ohne jegliche optionalen Bestandteile wie hier genannt, wie etwa Trägerflüssigkeiten, Weichmacher, Dispersionsmittel und/oder Tenside, sich auf 90 bis 100 Gew.- % der gesamten, in denen Kompositen der vorliegenden Offenbarung genutzten Bestandteile addieren, wie etwa auf 95 bis 100 Gew.- % oder 98 bis 100 Gew.- % oder 99 bis 100 Gew.- % oder 100 Gew.- % der gesamten Bestandteile.

[0026] Das Komposit der vorliegenden Offenbarung kann in jeglicher geeigneten Form vorliegen. In einer Ausführungsform ist das Komposit eine leitfähige Paste. Die Paste kann eine Paste bei Raumtemperatur sein oder ein Material, das erhitzt werden muss, um wie eine Paste zu fließen. In einer Ausführungsform umfasst die Paste mindestens eine Trägerflüssigkeit. In einer Ausführungsform kann die Trägerflüssigkeit ein Lösungsmittel sein, das ein oder mehrere der Pastenbestandteile auflösen kann. In einer weiteren Ausführungsform ist die Trägerflüssigkeit kein Lösungsmittel. Geeignete Trägerflüssigkeiten für die Paste umfassen zum Beispiel Toluol, Pyrrolidone (z. B. N-Methylpyrrolidon, 1-Cyclohexyl-2-pyrrolidon), N,N-Dimethylformamid (DMF), N,N-Dimethylacetamiddimethylsulfoxid und Hexamethylphosphoramid. Die Trägerflüssigkeit kann in der Paste in jeglicher geeigneten Menge eingeschlossen sein, wie zum Beispiel etwa 0,5 bis etwa 60 Gew.-% basierend auf dem Gesamtgewicht der nassen Kompositpaste. Optionale Additive, die zu der Paste gegeben werden können, sind zum Beispiel Dispersionsmittel, Tenside, andere Lösungsmittel zusätzlich zu der Trägerflüssigkeit und andere leitfähige Additive.

[0027] In einer alternativen Ausführungsform kann das Komposit in Form eines trockenen Kompositen mit weniger als 5 % flüssigem Träger vorliegen, wie etwa weniger als 3 %, 2 % oder 1 Gew.-% flüssigem Träger bezogen auf das Gesamtgewicht des trockenen Kompositen, wie etwa kein flüssiger Träger. Das trockene Komposit kann unter Verwendung eines Lösungsmittels formuliert werden, was dann durch jegliches geeignete Verfahren entfernt wird, wie etwa durch Erhitzen, Vakuum und/oder andere Techniken zum Entfernen von Flüssigkeit. Alternativ kann das Komposit ohne Trägerflüssigkeit unter Verwendung von reinen Verarbeitungstechniken hergestellt werden.

[0028] Das Komposit hat eine Volumenleitfähigkeit von mehr als 1 S/cm, wie etwa mehr als 3 S/cm, wie etwa mehr als 3,5 S/cm oder mehr als 4 S/cm. Die Volumenleitfähigkeit wird berechnet unter Verwendung der folgenden Formel:

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

Wobei:

- σ die elektrische Volumenleitfähigkeit 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.

[0029] Der Widerstand R kann durch Bildung eines aus dem Komposit bestehenden, extrudierten Filaments gemessen werden. Die Spitzen des Filaments werden mit Silber bestrichen, um eine gute elektrische Verbindung mit dem Messgerät (z. B. einem digitalen Multimeter) zu gewährleisten, würden aber nicht notwendigerweise bestrichen, wenn das Filament bei der additiven Fertigung verwendet werden soll. Der Widerstand kann dann durch die Länge des Filaments gemessen werden. Die Abmessungen des Filaments und der gemessene Wert für R können dann verwendet werden, um die Volumenleitfähigkeit (σ) des Komposites zu berechnen.

[0030] Die Komposite der vorliegenden Offenbarung können mittels jeglichem geeigneten Verfahren hergestellt werden. Zum Beispiel kann das thermoplastische Polymer mit den Kohlenstoffnanoröhren und mindestens einem metallischen Additiv unter Verwendung von Schmelzmischtechniken vereinigt werden. Andere geeignete Techniken zum Mischen solcher Komposite sind im Stand der Technik wohlbekannt.

[0031] Die vorliegende Offenbarung richtet sich auch auf ein Verfahren zum dreidimensionalen Drucken. Es kann jegliche Art von dreidimensionalem Drucken eingesetzt werden, wie etwa Filamentdrucken (z. B. FDM) oder Pastenextrusion. Das Verfahren umfasst, jegliches der leitfähigen Polymerkomposite der vorliegenden Offenbarung einem dreidimensionalen Drucker bereitzustellen. Das Komposit kann in jeglicher Form vorliegen, die für das dreidimensionale Drucken von Nutzen ist, wie etwa ein Filament oder eine Paste. Das leitfähige Polymer kann auf einen geschmolzenen Zustand erhitzt werden, der für eine Extrusion geeignet ist. Dann wird das erhitzte leitfähige Polymer auf ein Substrat extrudiert, um einen dreidimensionalen Gegenstand zu bilden.

[0032] Die leitfähigen Polymerkomposite der vorliegenden Offenbarung können in einem FDM-Prozess verwendet werden, indem zunächst das Komposit zu

einem Filament mit einer erwünschten Form und erwünschten Abmessungen geformt wird (z. B. durch Extrusion oder jegliches andere geeignete Verfahren). Das Filament kann jegliche geeignete Form aufweisen, die das Laden des Filaments in einen 3D-FDM-Drucker und das Drucken erlaubt. Das Filament, wie es zunächst bereitgestellt wird, kann eine kontinuierliche Länge aufweisen, die viel länger als seine Dicke T ist (gezeigt in **Fig. 1**), wie etwa ein Verhältnis von Länge zu Dicke, das größer als 100 zu 1 ist, wie etwa größer als 500 zu 1 oder 1000 zu 1 oder mehr, wobei T die kleinste Dicke des Filaments ist (z. B. der Durchmesser, wenn das Filament einen runden Querschnitt aufweist). Es kann jegliche geeignete Dicke verwendet werden und diese kann von dem verwendeten 3D-Drucker abhängen. Als ein Beispiel kann die Dicke im Bereich von etwa 0,1 mm bis etwa 10 mm, wie z. B. von etwa 0,5 mm bis etwa 5 mm oder von etwa 1 mm bis etwa 3 mm liegen.

[0033] **Fig. 1** zeigt ein Beispiel eines dreidimensionalen Druckers **100**, der ein Filament der vorliegenden Offenbarung nutzt. Der dreidimensionale Drucker **100** umfasst einen Zuführungsmechanismus **102** zum Einführen des Filaments **104** in einen Verflüssiger **106**. Der Verflüssiger **106** schmilzt das Filament **104** auf und der resultierende geschmolzene Kunststoff wird durch eine Düse **108** extrudiert und als ein Gegenstand **112** auf einer Bauplatzform **110** abgeschieden. Der Gegenstand **112** umfasst daher die gleiche Zusammensetzung wie das oben beschriebene Filament, einschließlich des thermoplastischen Polymers, der Vielzahl von Kohlenstoffnanoröhren und der Vielzahl von metallischen Partikeln, und die metallischen Partikel tragen zu einem bestehenden, durch die Kohlenstoffnanoröhren gebildeten Perkolationsnetzwerk bei und die metallischen Partikel können selbst kein separates Perkolationsnetzwerk bilden. Der Zuführungsmechanismus **102** kann Walzen oder jeglichen anderen geeigneten Mechanismus umfassen, der das Filament **104** von zum Beispiel einer Filamentspule (nicht abgebildet) zuführen kann. Der Verflüssiger **106** kann jegliche Technik zum Heizen des Filaments nutzen, wie etwa Heizelemente, Laser usw. Der in **Fig. 1** gezeigte dreidimensionale Drucker **100** ist nur beispielhaft und zur Abscheidung der Filamente der vorliegenden Offenbarung kann jegliche andere Art von dreidimensionalem Drucker genutzt werden.

Beispiel 1

[0034] Leitfähige Polymerkomposite wurden hergestellt, indem eine Polymerbasis (Polycaprolacton, „PCL“) mit 10 Gew.- % mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren (MWNT) und 30 Gew.- % Silber(Ag)-Flocken 30 Minuten lang auf einem Doppelschneckenextruder von Haake bei 30 UpM schmelzvermischt wurden. Das resultierende Material wurde kryogen gemahlen und das gemahlene Komposit wurde un-

ter Verwendung eines Schmelzindexprüfgeräts (MFI) und eines modifizierten Presswerkzeugs zu einem Filament extrudiert. Die Extrusionsbedingungen am MFI umfassten eine 1,8-mm-Öffnung und 16,96 kg Gewicht, um das fertige Filament herzustellen. Das fertige Filament hatte einen Durchmesser von etwa 1,75 mm.

Beispiel 2

[0035] Ein 10-cm-Abschnitt des extrudierten Filaments von Beispiel 1, dessen Enden mit Silberfarbe bestrichen waren, wurde zur Messung des Widerstands verwendet, um die Volumenleitfähigkeit zu berechnen. Die Widerstandsmessungen wurden unter Verwendung eines digitalen Multimeters abgeschlossen. Die Volumenleitfähigkeit wurde unter Verwendung der oben angegebenen Formel 1 berechnet.

Vergleichsbeispiel A

[0036] Es wurde ein Komposit vergleichbar dem von Beispiel 1 hergestellt, jedoch ohne die Silberflocken.

Vergleichsbeispiel B

[0037] Es wurde ein Komposit vergleichbar dem von Beispiel 1 hergestellt, jedoch ohne mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren und unter Verwendung von 65 Gew.-% Silberflocken.

Beispiel 3

[0038] Es wurde ein Komposit vergleichbar dem von Beispiel 1 hergestellt, jedoch mit 30 Gew.- % BiSnAg-Legierungspartikeln anstelle von Silberflocken.

Vergleichsbeispiel C

[0039] Es wurde ein Komposit vergleichbar dem von Beispiel 3 hergestellt, jedoch ohne mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren und unter Verwendung von 75 Gew.-% BiSnAg-Partikeln.

Beispiel 4

[0040] Es wurde ein Komposit vergleichbar dem von Beispiel 1 hergestellt, jedoch mit 26 Gew.- % Kupferdraht anstelle von Silberflocken.

Vergleichsbeispiel D

[0041] Es wurde ein Komposit vergleichbar dem von Beispiel 4 hergestellt, jedoch ohne mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren und unter Verwendung von 53 Gew.-% Kupferdraht.

Beispiel 5

[0042] Es wurde ein Komposit vergleichbar dem von Beispiel 1 hergestellt, jedoch mit 30 Gew.- % Wolframdraht anstelle von Silberflocken.

Vergleichsbeispiel E

[0043] Es wurde ein Komposit vergleichbar dem von Beispiel 5 hergestellt, jedoch ohne mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren und unter Verwendung von 37,5 Gew.-% Wolframdraht.

Beispiel 6

[0044] Es wurde ein Komposit vergleichbar dem von Beispiel 1 hergestellt, jedoch mit 5 Gew.-% MWNT und 30 Gew.-% Kupferfasern anstelle von Silberflocken.

Beispiel 7

[0045] Es wurde ein Komposit vergleichbar dem von Beispiel 1 hergestellt, jedoch mit 6 Gew.-% MWNT und 55 Gew.-% Kupferfasern anstelle von Silberflocken.

Vergleichsbeispiel F

[0046] Es wurde ein Komposit vergleichbar dem der Beispiele 1 und 6 hergestellt, jedoch ohne Silberflocken und ohne die Kupferfasern.

Beispiel 8

[0047] Es wurde ein Komposit vergleichbar dem von Beispiel 1 hergestellt, jedoch mit 5 Gew.- % MWNT und 60 Gew.- % Kupfer der Silberflocken.

[0048] Die Volumenleitfähigkeit wurde für jedes der Beispiele und Vergleichsbeispiele auf eine ähnliche Weise gemessen, die für Beispiel 2 beschrieben wurde. Ergebnisse sind in **Fig. 2–Fig. 4** dargestellt.

[0049] Festzuhalten ist, dass die Konzentrationen von 10 Gew.- % MWNT-Kohlenstoffnanoröhren im Vergleichsbeispiel A zu einer Leitfähigkeit von 0,51 S/cm führte und die Konzentration von 5 Gew.-% MWNT-Kohlenstoffnanoröhren in Vergleichsbeispiel F zu einer Leitfähigkeit von 0,56 S/cm führte, was deutlich über der Perkolationsschwelle liegt und eine signifikant höhere Leitfähigkeit ist als bei jeglichem Material oder Kombinationen davon, die für eine additive Fertigung mittels Heißextrusion bekannt sind. So wurden in einigen der anderen Beispiele die metallischen Additive zu einem MWNT-Polymer system gegeben, das seine Perkolationsschwelle bereits erreicht hatte.

[0050] Aus den Ergebnissen für Silberflocken in **Fig. 2** und **Fig. 4** ist offensichtlich, dass die Kombination aus MWNT und Silberflocken eine synergistische Wirkung hat, wenn sie in einem Kunststoffkomposit miteinander vereinigt werden, da die Kombination eine viel höhere Leitfähigkeit aufweist als jede der Komponenten für sich. Die Ergebnisse für die BiSnAg-Legierungspartikel mit den MWNT in dem Kunststoffkomposit, wie etwa die für Beispiel 3, zeigen eine ähnliche synergistische Wirkung in **Fig. 2**, was auch für die Ergebnisse mit Kupferdraht und Wolframdraht in dem MWNT/Kunststoffkomposit, wie etwa in den Beispielen 4 bzw. 5, sowie für die Ergebnisse mit Kupferfasern aus Beispiel 6 und 7 gilt. Mit einer Beladung von 30 % Silberflocken/10 % MWNT war die Leitfähigkeit verglichen mit dem MWNT allein signifikant höher. Mit einer Beladung von 60 % Silberflocken/5 % MWNT war die Leitfähigkeit sogar noch höher. Solch eine große Zunahme der Leitfähigkeit war nicht zu erwarten.

[0051] Aus mehreren Gründen wurde nicht erwartet, dass für die beispielhaften Zusammensetzungen der **Fig. 2** bis **Fig. 4** eine synergistische Zunahme der Leitfähigkeit auftreten würde. Die metallischen Partikel allein in einem Kunststoffkomposit (d. h. ohne die MWNT), wie etwa in den Vergleichsbeispielen weisen eine signifikant geringere Leitfähigkeit auf, wie etwa von Null. Außerdem war nicht offensichtlich, dass die Zunahme der Beladung mit metallischem Additiv bei den eingesetzten Kohlenstoffnanoröhren-Konzentrationen zu solch einer drastischen Erhöhung der Leitfähigkeit führen würde.

[0052] So zeigen die Daten der **Fig. 2** bis **Fig. 4**, dass bei Zugabe von mindestens einem metallischen Additiv eine unerwartete, nichtlineare Zunahme der Leitfähigkeit beobachtet wurde, was eine synergistische Wirkung der Kombination von Kohlenstoffnanoröhren und metallischen Additiven bei relativ hohen Beladungen belegt. Die synergistische Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit ist unerwartet, da das oder die ausgewählten metallischen Additive kein Perkolationsnetzwerk mit Beladungen von bis zu 35–50 Gew.-% bilden. Diese metallischen Additive tragen jedoch zu dem bestehenden, durch die Kohlenstoffnanoröhren gebildeten Perkolationsnetzwerk bei. Diese synergistische Zunahme bietet einen zusätzlichen Vorteil im Falle des additiven Fertigens, da die Erhöhung der Beladung mit einer einzigen Partikelart kein wirksames Verfahren zum Erhöhen der Leitfähigkeit wäre. Im Falle von MWNT ist zum Beispiel bei etwa 20 Gew.- % eine Maximalbeladung erreicht, wonach das Komposit für das additive Fertigen nicht länger verarbeitbar wäre. Bei dieser Beladung übersteigt die Schmelzflusstemperatur die Möglichkeiten der derzeitigen Technologien. Außerdem zeigen die Komposite mit metallischen Additiven allein (d. h., ohne MWNT) eine Leitfähigkeit von annähernd Null verglichen mit der Leitfähigkeit des Kompositen mit MWNT

allein (d. h., ohne metallisches Additiv). Nur die Kombination aus MWNT mit metallischen Additiven zeigt eine nichtlineare Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit im Kompositmaterial, unter Beibehaltung der für Technologien zum additiven Fertigen erwünschten Verarbeitbarkeit.

[0053] Auch wenn die numerischen Bereiche und Parameter, die den weiten Bereich der vorliegenden Offenbarung darlegen, Annäherungen sind, werden die in den spezifischen Beispielen dargelegten numerischen Werte so genau wie möglich wiedergegeben. Jeder numerische Wert umfasst jedoch inhärent bestimmte Fehler, die notwendigerweise aus der Standardabweichung resultieren, die sich bei den jeweiligen Prüfungsmessungen findet. Darüber hinaus sind alle hierin beschriebenen Bereiche so zu verstehen, dass sie alle beliebigen darin subsumierten Unterbereiche mit einschließen.

[0054] Während die vorliegenden Lehren in Bezug auf eine oder mehrere Ausführungen dargestellt wurden, können Veränderungen und/oder Modifizierungen an den dargestellten Beispielen gemacht werden, ohne vom Geist und dem Bereich der angehängten Ansprüche abzuweichen. Außerdem kann ein bestimmtes Merkmal der vorliegenden Lehren, auch wenn es in Bezug auf vielleicht nur eine von mehreren Ausführungen beschrieben wurde, mit einem oder mehreren anderen Merkmalen der anderen Ausführungen kombiniert werden, wie es für eine gegebene oder besondere Funktion gewünscht und vorteilhaft sein kann. Darüber hinaus sind Begriffe wie „einschließlich“, „enthält“, „aufweisen“, „hat“, „mit“ oder Varianten davon, wie sie entweder in der detaillierten Beschreibung und den Ansprüchen verwendet werden, auf eine Weise einschließend ähnlich dem Begriff „umfassend“ zu verstehen. Des Weiteren gibt der Begriff „etwa“ in den Diskussionen und Ansprüchen hier an, dass der aufgeführte Wert ein wenig verändert werden kann, sofern die Veränderung nicht zu einer Nichtübereinstimmung des Prozesses oder der Struktur mit der dargestellten Ausführungsform führt. Schließlich gibt „beispielhaft“ an, dass die Beschreibung als ein Beispiel verwendet wird, und bedeutet weniger, dass es sich um ein Ideal handelt.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- Yao Sun et al., Modeling of the Electrical Percolation of Mixed Carbon Fillers in Polymer-Based Composites, *Macromolecules* 2009, 42, 459–463 [0003]

Patentansprüche

1. Leitfähiges Polymerkomposit, umfassend:
ein thermoplastisches Polymer,
eine Vielzahl von Kohlenstoffnanoröhren und
eine Vielzahl von metallischen Partikeln in einer Men-
ge im Bereich von etwa 0,5 bis etwa 80 Gew.- % be-
zogen auf das Gesamtgewicht des leitfähigen Poly-
merkompositos.

2. Komposit nach Anspruch 1, wobei das thermoplastische Polymer mindestens eine Wiederholungseinheit umfasst, die aus der Gruppe be-
stehend aus Acrylateinheiten, Carbonsäureesterein-
heiten, Amideinheiten, Milchsäureeinheiten, Benzi-
midazoleinheiten, Carbonatestereinheiten, Etherein-
heiten, Sulfoneinheiten, Arylketoneinheiten, Aryl-
thereinheiten, Arylalkyleinheiten, Etherimideinheiten,
Ethyleneinheiten, Phenylenoxideinheiten, Propylen-
einheiten, Styroleinheiten, Vinylhalogenideinheiten
und Carbamateinheiten ausgewählt ist.

3. Komposit nach Anspruch 2, wobei das ther-
moplastische Polymer ein Copolymer aus zwei oder
mehr der Wiederholungseinheiten ist.

4. Komposit nach Anspruch 3, wobei das Copoly-
mer eine oder mehrere Acrylateinheiten umfasst.

5. Komposit nach Anspruch 1, wobei die Vielzahl
von metallischen Partikeln eine oder mehrere For-
men umfasst, die aus der Gruppe bestehend aus Flo-
cken, Partikeln und Drähten ausgewählt sind.

6. Komposit nach Anspruch 5, wobei die Partikel
Nanopartikel umfassen.

7. Verfahren zum dreidimensionalen Drucken, wo-
bei das Verfahren Folgendes umfasst:
Bereitstellen eines Kompositos an einen dreidimensio-
nalen Drucker, wobei das Komposit ein thermoplasti-
sches Polymer, Kohlenstoffnanoröhren in einer Men-
ge im Bereich von 2 bis etwa 40 Gew.- % bezogen
auf das Gesamtgewicht des leitfähigen Polymerkom-
positos und eine Vielzahl von metallischen Partikeln
in einer Menge im Bereich von etwa 0,5 bis etwa 80
Gew.- % bezogen auf das Gesamtgewicht des leitf-
ähigen Polymerkompositos umfasst,
Erhitzen des Kompositos und
Extrudieren des erhitzten Kompositos auf eine Bau-
plattform, um einen dreidimensionalen Gegenstand
zu bilden.

8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei das erhitzte
Komposit in der Form eines Filaments vorliegt.

9. Filament aus leitfähigem Polymerkomposit, um-
fassend:
ein thermoplastisches Polymer, Kohlenstoffnanoröh-
ren in einer Menge im Bereich von 2 bis etwa 40

Gew.- % bezogen auf das Gesamtgewicht des leitf-
ähigen Polymerkompositos und
eine Vielzahl von metallischen Partikeln in einer Men-
ge im Bereich von etwa 0,5 bis etwa 80 Gew.- % be-
zogen auf das Gesamtgewicht des leitfähigen Poly-
merkompositos.

10. Filament aus einem leitfähigen Polymerkom-
posit nach Anspruch 9, wobei die mindeste Vielzahl
von metallischen Partikeln eine oder mehrere For-
men umfasst, die aus der Gruppe bestehend aus Flo-
cken, Partikeln und Drähten ausgewählt sind.

Es folgen 3 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

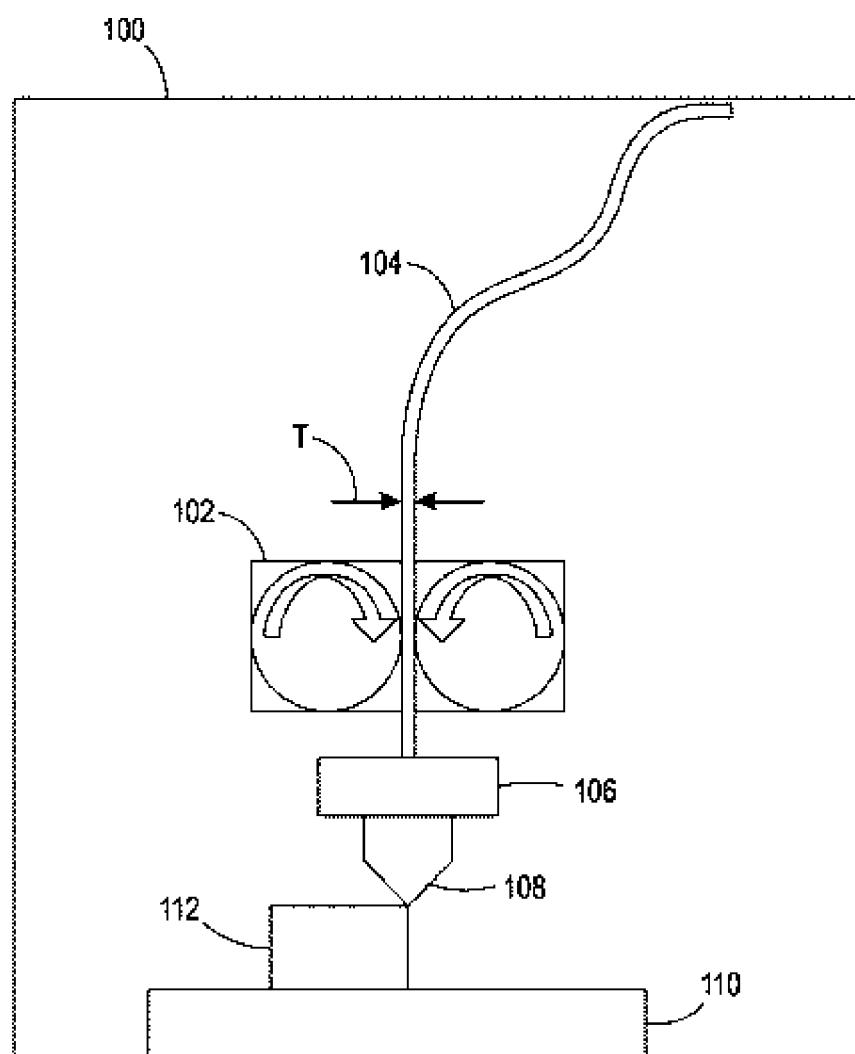
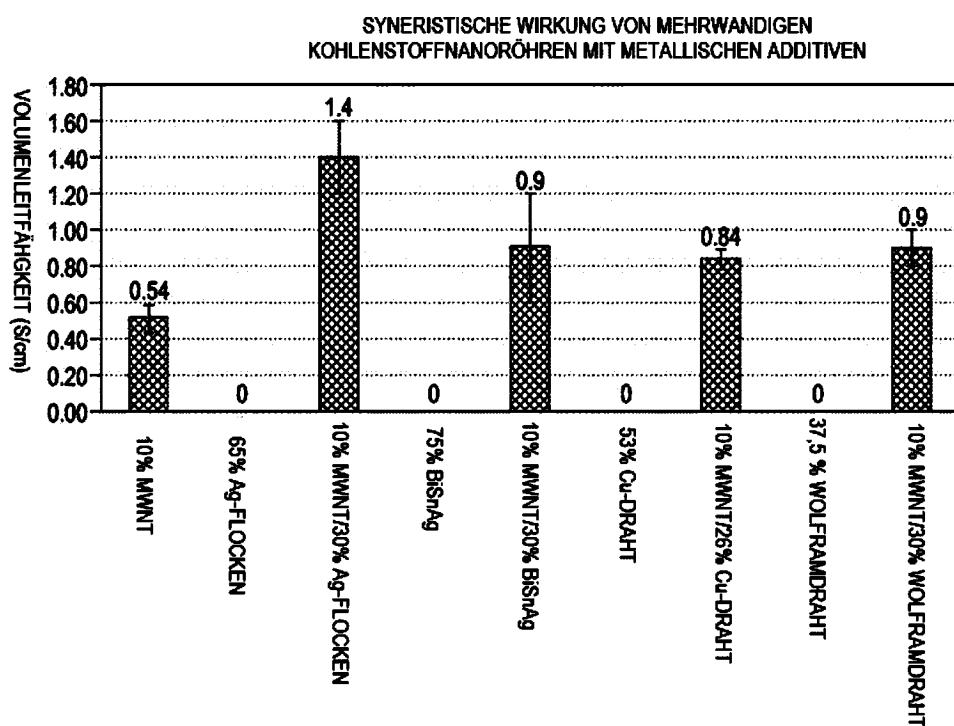
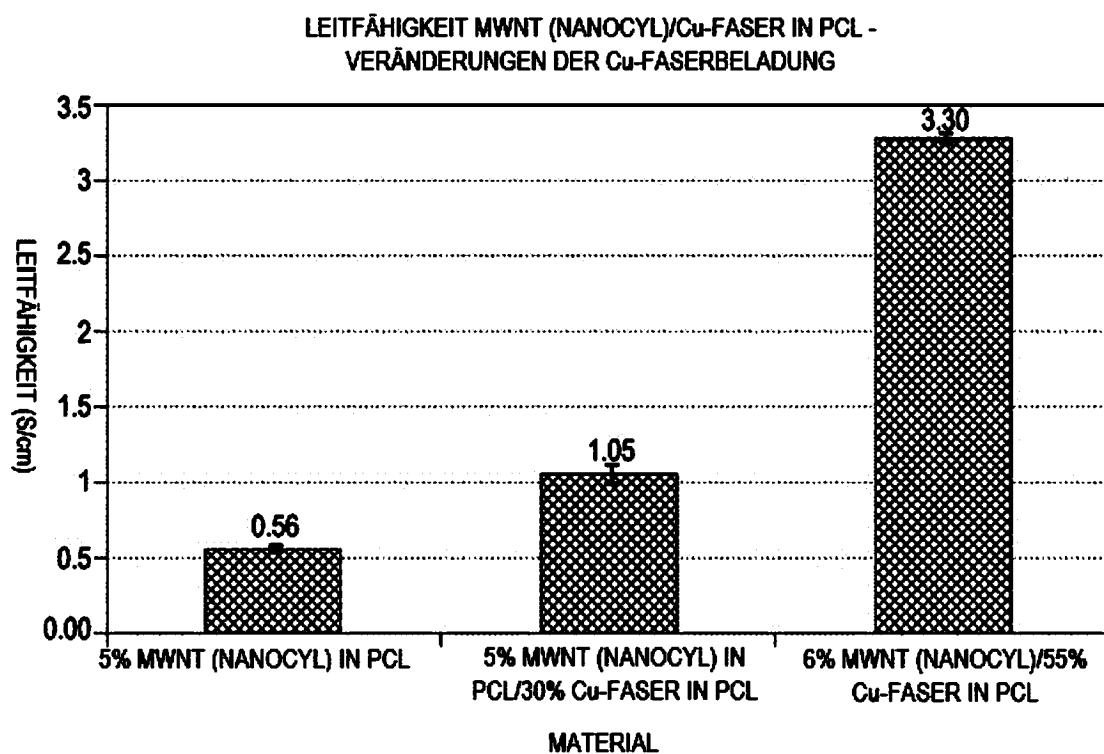


FIG. 1

**FIG. 2****FIG. 3**

LEITFÄHIGKEIT MWNT (NANOCYL)/Ag-FLOCKEN IN
PCL- HOHE Ag-FLOCKENBELADUNG

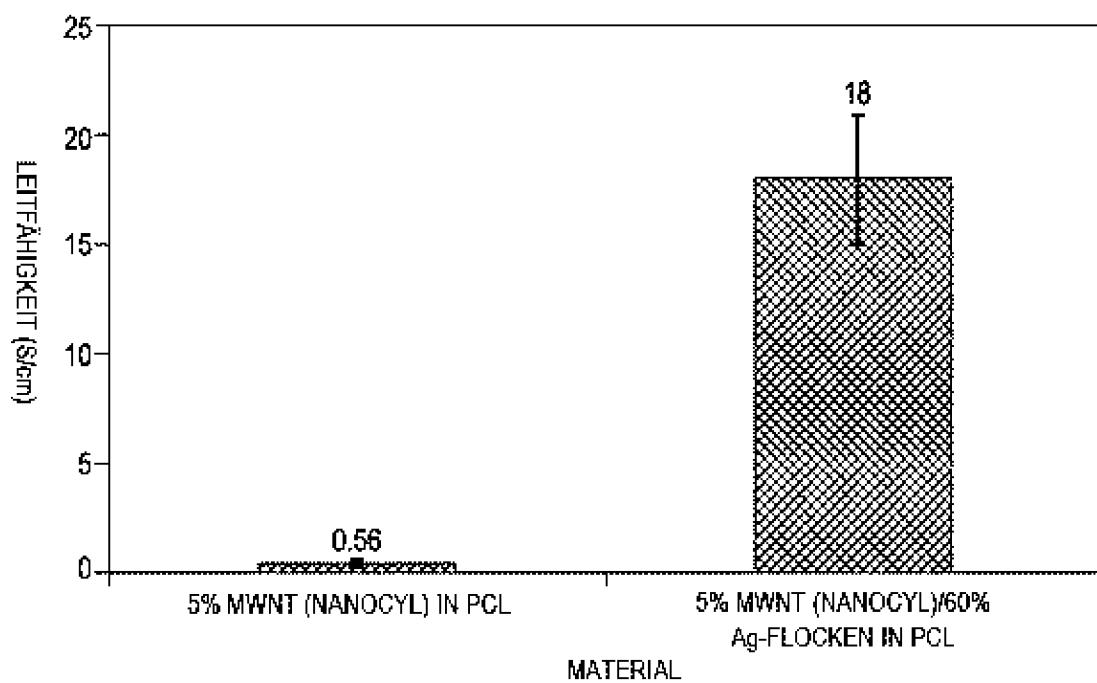


FIG. 4