

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: 85114008.7

⑤① Int. Cl.⁴: **H 01 B 1/22**
H 01 B 1/24, H 01 B 1/12

⑲ Anmeldetag: 04.11.85

③① Priorität: 07.11.84 DE 3440617

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.05.86 Patentblatt 86/21

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

⑦① Anmelder: Zipperling Kessler & Co (GmbH & Co)
Kornkamp 50
D-2070 Ahrensburg(DE)

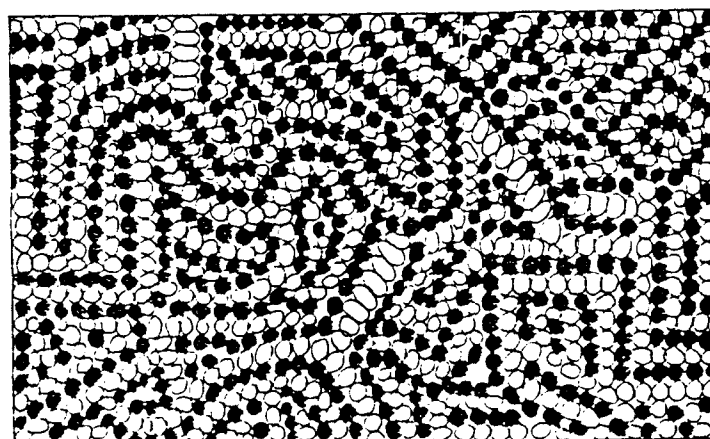
⑦② Erfinder: Wessling, Bernhard, Dr.
Schlossstrasse 17
D-2071 Tremsbüttel(DE)

⑦④ Vertreter: UEXKÜLL & STOLBERG Patentanwälte
Beselerstrasse 4
D-2000 Hamburg 52(DE)

⑤④ Antistatische bzw. elektrisch halbleitende thermoplastische Polymerblends, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.

⑤⑦ Antistatische bzw. elektrisch halbleitende thermoplastische Polymerblends enthalten zwei teilverträgliche thermoplastische Polymere A und B, von denen das Polymer A eine niedrigere Schmelzviskosität als das Polymer B aufweist und deren Löslichkeitsparameter ebenfalls verschieden ist, wobei

das die kontinuierliche Phase bildende Polymer A einen Zusatz an elektrisch leitfähigen Stoffen enthält und stromleitende Leiterbahnen bildet. Die Polymerblends eignen sich zur Herstellung von antistatischen oder elektrisch halbleitenden Beschichtungen, Folien, Formteilen oder Formkörpern.



Polymer B

Polymer A
mit RuO₄

FIG. 1

Es ist bekannt, thermoplastischen Polymeren, die an sich elektrische Isolatoren sind, verschiedenartige elektrisch leitfähige Stoffe zuzusetzen. Mit vorwiegend nicht polymeren Zusatzstoffen, wie insbesondere Antistatika lassen sich
5 statisch leicht aufladbare Polymere antistatisch ausrüsten. Man kann auf diese Weise eine Erniedrigung des Oberflächenwiderstandes von 10^{12} bis $10^{16} \Omega$ bis auf ca. 10^8 bis $10^{10} \Omega$ erreichen (vergl. DE-PS 33 47 704.3). Eine weitere Erniedrigung des spezifischen Widerstandes auf ca. 10^1 bis
10 $10^7 \Omega\text{cm}$ (halbleitende bis antistatische Ausrüstung) gelingt mit Hilfe von leitfähigen Zusätzen wie Metallfasern oder -partikeln, Kohlefasern, Leitruß (vergl. A. Sternfeld, Modern Plastics International, Nr. 7, 48ff (1982)). Diese Zusätze finden in Mengen von etwa 10 bis 30 Gew.-%
15 Anwendung. Sie führen nicht nur zu einer oberflächlichen antistatischen Ausrüstung, sondern auch zu einer Erniedrigung des Durchgangswiderstandes.

Neuerdings ist es darüber hinaus gelungen, elektrisch nicht
20 leitfähigen Polymeren elektrisch leitfähige Polymere oder nicht polymere organische Leiter zuzusetzen und auf diese Weise antistatische bis halbleitende Polymerblends herzustellen (vergl. EP-A 85107027.6 - noch nicht veröffentlicht).

25 In allen diesen Fällen ist die Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit vom Ausgangswert des nicht leitenden Polymers auf einen für den leitfähigen Stoff charakteristischen Wert von der Konzentration des zugesetzten Stoffes nicht linear
30 abhängig. Vielmehr wird am Durchbruchpunkt (Perkolationspunkt) ein mehr oder weniger steiler Anstieg der Leitfähigkeit beobachtet, der darauf beruht, daß sich die Teilchen des leitfähigen Stoffes nun ausreichend nahekommen bzw. berühren und dadurch kontinuierliche Strompfade oder
35 Leiterbahnen ausbilden. Der Durchbruchpunkt ist von der Geometrie, insbesondere dem Verhältnis von Länge zu Durchmesser, und der Oberfläche der zugesetzten Teilchen,

von der Art des Polymeren, und von der angewendeten Dispergiermethode äußerst stark abhängig. Der Perkulationspunkt ist der Wendepunkt der Kurve, wenn man den Logarithmus der Leitfähigkeit gegen die Konzentration des leitfähigen Zusatzes aufträgt.

Es ist bislang nicht möglich, den Leitfähigkeitsdurchbruch (die Perkolation) theoretisch genau zu beschreiben und insbesondere vorherzusagen. K. Miyasaka et al. (J. Mat. Sci. 17, 1610-1616 (1982)) haben eine Theorie auf der Basis der Grenzflächenspannung ausgearbeitet, die für qualitative Betrachtungen hilfreich ist. In der Praxis benötigt man jedoch wesentlich höhere Anteile an leitfähigen Zusätzen als von Miyasaka theoretisch ermittelt. Vermutlich beruht dies darauf, daß bei der Einarbeitung der Zusätze in Polymere und der Weiterverarbeitung der Polymerblends zu Endprodukten Leitfähigkeitsbrücken unterbrochen werden. Im Prinzip kann der leitfähige Zusatz drei Phasen durchlaufen: Vom undispergierten Agglomerat (max. Kohäsionskontakte) über eine Kettenstruktur (Gleichgewicht zwischen Kohäsion und Adhäsion) zur voll dispergierten Phase (max. Adhäsion).

Die Einarbeitung von hohen Anteilen von beispielsweise 10 bis 30 Gew.% Leitruß mit sehr großer Oberfläche erfordert viel Energie und beeinträchtigt die Verarbeitungseigenschaften (sehr starke Schmelzviskositätserhöhung), die Hitze-, Oxidations- und Langzeitstabilität sowie die mechanischen Eigenschaften der Polymeren in erheblichem Ausmaß. Darüber hinaus steigen mit dem Gehalt an leitfähigen Zusätzen die Materialkosten ganz beträchtlich, nämlich um etwa 10% je Steigerung des Anteils an leitfähigen Zusätzen um 1%. Es wurden daher immer wieder Versuche unternommen, den erforderlichen Zusatzgehalt durch Änderung der Oberfläche bzw. des Länge:Durchmesser-Verhältnisses oder durch Optimierung der Verarbeitungsverfahren zu senken. Andererseits wurde

versucht, durch polymere Zusätze eine Erhöhung der Stabilität und eine Verbesserung der Verarbeitbarkeit der mechanischen Eigenschaften zu erreichen.

- 5 So beschreiben die DE-OS 29 01 758 und 29 01 776 die Herstellung eines Netzwerkes aus Leitruß (durch das der Strom fließt) in einer Preßmasse aus Polyethylen als Matrix. Die beschriebene Preßmasse eignet sich nur zur diskontinuierlichen Herstellung von Platten im Preßverfahren, nicht aber zur kontinuierlichen Verarbeitung durch
10 Extrudieren oder andere übliche Verarbeitungsverfahren für Thermoplaste, da dabei das Netzwerk und damit die Leitfähigkeit zerstört werden.
- 15 Die US-PS 42 65 789 (und die dort zum Stand der Technik genannten weiteren Veröffentlichungen) beschreiben Polymerblends mit einem sehr hohen Gehalt an Leitruß. Die DE-OS 32 08 841 und 32 08 842 offenbaren die zwei- bis dreistufige Herstellung von Leitruß enthaltenden Polyvinylchlorid-
20 blends mit anderen Polymeren, insbesondere Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren. Die thermoplastische Masse soll homogen verteilt 15 Gew. % Ruß enthalten, die Polymerbestandteile und das Verfahren dienen dabei der Verbesserung der Verarbeitbarkeit. Die DE-OS 25 17 358 erwähnt den Zusatz
25 von Kautschuk zur Erhöhung der Schlagzugzähigkeit, ohne daß eine Verminderung des Rußanteils erreicht wird. Der Ruß wird dabei einer vorher hergestellten homogenen Polymer/Kautschukmischung zugesetzt.
- 30 Die Autoren der DE-AS 24 35 418 beobachteten bei der Herstellung von rußhaltigen Polyethylen/Polyamidblends, daß der Ruß sich in der Polyethylenphase konzentriert und nicht in den Polyamidinseln aufhält. Dies läßt sich durch die große Differenz der Erweichungs- bzw. Schmelzbereiche sowie
35 die Unverträglichkeit der beiden Polymeren leicht erklären. Im Prinzip verhält sich dabei das Polyamid wie ein nicht schmelzender Füllstoff, so daß kein verträglicher Blend mit

guten Anwendungseigenschaften erhalten wird. Die für eine ausreichende Leitfähigkeit erforderlichen Rußgehalte sind sehr hoch und übertreffen noch die in der heutigen industriellen Praxis üblichen Gehalte in homogenen
5 Zubereitungen auf Basis eines Polymeren oder mehrerer voll verträglicher Polymerer.

Zur Verbesserung der Wärmestabilität von Polyoxymethylen beschreibt die DE-AS 28 08 675 ein Verfahren, bei dem mit
10 Leitruß versetztes Polyethylen dem Polyoxymethylenharz zugesetzt wird. Auf diese Weise erreicht man allerdings nur Oberflächenwiderstände von mehr als $10^6 \Omega$.

Es sind bislang keine Formulierung und kein Verfahren zur
15 Herstellung von Polymercompounds bekannt, bei denen die Anteile an leitfähigen Stoffen zum Erreichen definierter Oberflächen- und/oder spezifischer Widerstände gegenüber den in der Praxis bislang üblichen Zusatzmengen deutlich, ggf. sogar bis in die Nähe oder unterhalb der für die
20 jeweiligen Compounds geltenden Perkulationspunkte erniedrigt werden können.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, antistatische bzw. elektrisch halbleitende thermoplastisch verarbeitbare
25 Polymerblends bereitzustellen, welche einen deutlich niedrigeren Gehalt an elektrisch leitfähigen Zusätzen als bislang üblich enthalten, sich aber thermoplastisch unter (zumindest weitgehendem) Erhalt der Leitfähigkeit verarbeiten lassen und gute mechanische Eigenschaften aufweisen. Die bislang zur Erreichung der Perkolation erforderlichen Zusatzmengen liegen bei etwa 10 bis 20 Gew.% Ruß bzw. etwa 30 bis 50 Gew.% Metallpulver, abhängig von der Geometrie und Oberfläche der Teilchen, der Grenzflächenspannung des Polymeren und der Temperatur
30 (vergl. hierzu auch Miyasaka, a.a.O., wobei die theoretischen Werte praktisch bisher nicht erreichbar sind).

Gegenstand der Erfindung sind antistatische bzw. elektrisch halbleitende thermoplastische Polymerblends auf Basis von organischen Polymeren und elektrisch leitfähigen Stoffen, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß sie zwei teilver-
5 trägliche thermoplastische Polymere A und B enthalten, von denen das Polymer A bei gegebener Temperatur im Vergleich zum Polymer B eine niedrigere Schmelzviskosität aufweist und zwischen denen eine Löslichkeitsparameter-Differenz von etwa 0,3 bis 1,5 $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/3}$ besteht, wobei das die
10 kontinuierliche Phase bildende Polymer A im wesentlichen die elektrisch leitfähigen Stoffe enthält.

Grundlagen der Löslichkeitsparameter-Theorie sowie Werte dazu findet man in

- 15 a) O. Olabisi u.a., Polymer-Polymer Miscibility, N.Y. 1979
- b) D. Paul, S. Newman, Polymer Blends, N.Y. 1978
- c) K. Solc, Polymer Compatibility, Chur/Schweiz 1980
- d) J. Brandrup u.a., Polymer Handbook, N.Y. 1975
- e) A. Barton, Handbook of Solubility Parameters,
20 Boca Raton, 1985

Überraschenderweise gelingt es auf diese Weise, Polymerblends mit hervorragenden Verarbeitungseigenschaften und mechanischen Eigenschaften herzustellen, die bereits bei
25 Zusatz von weniger als 10, vorzugsweise etwa 4 bis 8 Gew.% Leitruß eine Leitfähigkeit zeigen, welche bislang nur mit einem Rußanteil von mindestens 10 bis 15 Gew.% erreichbar war. Offenbar gelingt es, die leitfähigen Zusätze auf
30 schmale, aber durchgehende Leiterbahnen zu konzentrieren und so eine zu starke Dispergierung des leitfähigen Zusatzstoffes zu vermeiden, wie sie bei der herkömmlichen Arbeitsweise auftritt. Gegenüber dem Stand der Technik ist eine erheblich genauere Einstellung der gewünschten
35 Leitfähigkeit insbesondere in der Nähe des Perkulationspunktes möglich.

Der Erfolg der Erfindung beruht anscheinend darauf, daß mindestens zwei Polymere verwendet werden, deren Löslichkeitsparameter sich um mindestens etwa 0,3, höchstens aber etwa $1,5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/3}$ unterscheiden und deren Schmelzviskosität ebenfalls unterschiedlich ist (dabei soll die Schmelzviskosität des Polymeren A ohne Zusatz der leitfähigen Stoffe niedriger sein als die des Polymeren B, jeweils gemessen bei derselben Temperatur). Dabei bilden sich offenbar zwei kontinuierliche Phasen, die sich gegenseitig durchdringen (interpenetrierende Netzwerke) und deren Phasengrenzen aufgrund der Teilverträglichkeit der Polymeren eine gute Adhäsion aufweisen. Besonders geeignete Kombinationen, welche den erfindungsgemäßen Bedingungen entsprechen, sind beispielsweise die folgenden:

Ethylen-Vinylacetat-Copolymer(EVA)/Polyvinylchlorid(PVC), Ethylen-Vinylacetat-Copolymer(EVA)/Polyethylen(PE), chloriertes Polyethylen(PEC)/Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer(ABS), Styrol-Butadien-Styrol-Blockcopolymer(SBS)/Polyethylen(PE), Polystyrol(PS)/Styrol-Butadien-Styrol-Blockcopolymer(SBS), Polyamid-Copolymer(PA)/Polyamid(PA), Polyamid(PA)/Polyoxymethylen(POM), Ethylen-Vinylacetat-Copolymer(EVA)/Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer(ABS), α -Methylstyrol/Polyvinylchlorid(PVC), Ethylen-Vinylacetat-Kohlenmonoxid-Copolymer(EVA-CO))/Polyvinylchlorid(PVC), Ethylen-Vinylacetat-Kohlenmonoxid-Copolymer(EVA-CO))/Polyurethan(PUR), Polyurethan(PUR)/Polyamid(PA), Polyurethan(PUR)/Polycarbonat(PC), Polycaprolacton(PCL)/Polyetherpolyurethan(PUR-ether), Polyesterpolyurethan(PUR-ester)/Polyvinylchlorid(PVC), Polyurethan(PUR)/Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer(ABS), Polycaprolacton(PCL)/Acrylnitril-Methacrylat-Butadien-Copolymer, Polycaprolacton(PCL)/Polyurethan(PUR) oder Polycaprolacton(PCL)/Ethylen-Vinylacetat-Copolymer(EVA).

Darüber hinaus ist es auch möglich, daß Polymer A und/oder Polymer B Mischungen von untereinander voll verträglichen thermoplastischen Polymeren sind. Beispiele für solche Mischungen sind Styrol-Acrylnitril-Copolymer(SAN) mit chloriertem Polyethylen(PEC) und Polyvinylbutyral (PVB) mit

Polyvinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymer(PVP-VA).

Der leitfähige Zusatz befindet sich im wesentlichen in dem die kontinuierliche Phase des Blends bildenden Polymer A. Bezogen auf das Polymer B liegt Polymer A normalerweise im Unterschuß vor, d.h. es findet ein Gewichtsverhältnis Polymer A:Polymer B $\leq 1:1$ Anwendung. Vorzugsweise liegt der Anteil an Polymer A in dem Gemisch der Polymeren A und B bei etwa 20 bis 40 Gew.%. In gewissem Umfang richtet sich die Menge an Polymer A nach der Menge der vorhandenen leitfähigen Zusatzstoffe, da bezogen auf den gesamten Blend die Menge an Polymer A und leitfähigen Zusatzstoffen vorzugsweise unter 50 Gew.%, beispielsweise bei 10 bis 49 Gew.% liegen sollte.

Als elektrisch leitfähiger Zusatzstoff findet vorzugsweise Leitruß mit einer BET-Oberfläche $> 250 \text{ m}^2/\text{g}$ und mit einer Dibutylphthalat-Absorption $> 140 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ Verwendung. Geeignet sind ferner Kohlenstoff-Fasern, Metallpulver oder -fasern, elektrisch leitfähige organische Polymere oder nicht polymere organische Leiter. Unter "leitfähigen Polymeren" werden polykonjugierte Systeme verstanden, wie sie in Polyacetylen (PAC), Poly-1,3,5,...n-substituierten Polyacetylenen, Acetylenocopolymeren, sowie 1,3-tetramethylen-überbrückten Polymeren, z.B. in aus der Polymerisation von 1,6-Heptadiin resultierenden Polymeren und ähnlichen Derivaten von Polyacetylen vorliegen; ferner gehören hierzu die unterschiedlichen Modifikationen von Polyparaphenylenen (PPP), die unterschiedlichen Modifikationen von Polypyrrolen (PPy), die unterschiedlichen Modifikationen von Polyphthalocyaninen (PPhc) und andere polymere organische Leiter. Diese können als solche oder als mit oxidierenden oder reduzierenden Stoffen komplexierte ("dotierte") Polymere vorliegen; die Komplexierung führt in der Regel zu einer Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit um mehrere Zehnerpotenzen bis in den Bereich metallischer Leiter hinein. Unter

"organischen Leitern" werden leitende nicht-polymere organische Stoffe verstanden, insbesondere Komplexsalze bzw. Charge-Transfer-Komplexe, z.B. die unterschiedlichen Modifikationen von Tetracyanochinodimethan (TCNQ)-Salzen.

5

Auch Gemische von mehreren der vorstehend aufgeführten leitfähigen Zusatzstoffe können Verwendung finden. Leitruß wird den erfindungsgemäßen Polymerblends vorzugsweise in einer Menge von etwa 0,5 bis 10, insbesondere 4 bis 10 Gew.%, bezogen auf den Polymerblend, zugesetzt. Für andere Stoffe, z.B. Metallpulver kann der erforderliche Gehalt u.U. höher liegen und bis zu 30 Gew.% betragen; er ist jedoch regelmäßig niedriger als bei den bislang bekannten Erzeugnissen, bei denen der leitfähige Zusatzstoff in dem Polymer gleichmäßig dispergiert vorliegt. Man erreicht Obeflächenwiderstandswerte von 10 bis $10^6 \Omega$.

Besondere Vorteile werden bei Verwendung der oben erwähnten intrinsisch leitfähigen Polymeren oder nicht polymeren organischen Leiter erreicht, da sich hierbei im Vergleich zu allen anderen Zusätzen die Anteile nochmals erheblich senken lassen. Besonders überraschend ist dabei die Feststellung, daß sich leitfähige Polymere wie z.B. Polyacetylen bei Verwendung eines geeigneten Polymers A, z.B. Polycaprolacton, in nahezu alle Polymeren einarbeiten lassen, wobei sich im Lichtmikroskop einphasige Mikrostrukturen (mit Styrol/Acrylnitril-Copolymer, Polyvinylchlorid oder Polycarbonat als Polymer B), Tropfenstrukturen (mit Polyethylen oder Ethylen-Vinylacetat als Polymer B) oder auch die besonders bevorzugten Leiterbahnen (mit Polyetherpolyurethan oder Acrylnitril/Methacrylat/Butadien-Copolymer als Polymer B) ausbilden können. Schon mit einem Zusatz in der Größenordnung von 1 bis 3 Gew.% wird ein Oberflächenwiderstand von etwa 10^5 bis $10^8 \Omega$ erhalten.

35

Die erfindungsgemäßen Polymerblends können darüber hinaus übliche Zusatzstoffe wie Stabilisierungsmittel, Pigmente, Gleitmittel usw. enthalten. Gemäß einer besonderen Ausführungsform der Erfindung ist es möglich, chemische
5 Vernetzer, z.B. ein vorzugsweise flüssiges Peroxid, zuzusetzen und dadurch bei der späteren Verarbeitung der Blends unter Erhitzen eine Vernetzung der Polymeren zu erreichen, welche eine mechanische Stabilisierung der erfindungsgemäß erzielten Leiterbahnen bewirkt.

10

Besonders bevorzugt wird der Vernetzer dem Polymeren A bzw. dem aus Polymer A und den leitfähigen Stoffen bestehenden Leitfähigkeitskonzentrat zugesetzt, um die Leiterbahnen in der Matrix aus Polymer B zu stabilisieren. Es ist jedoch
15 auch möglich, den Vernetzer in das Polymer B oder den Polymerblend einzuarbeiten und auf diese Weise eine Fixierung der sich ausbildenden Strukturen zu erreichen.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerblends kann man so vorgehen, daß man in einem ersten Schritt die
20 leitfähigen Stoffe in einer Lösung oder Schmelze des Polymers A oder eines Präpolymers für das Polymer A dispergiert, ggf. das Lösungsmittel entfernt, und anschließend in einem zweiten Schritt das so hergestellte Leitfähigkeitskonzentrat mit dem Polymer B aufschmilzt und bei
25 Verwendung eines Präpolymers polymerisiert. Andererseits ist es bei Verwendung geeigneter Polymer-Kombinationen auch möglich, die leitfähigen Stoffe direkt in eine Schmelze aus den Polymeren A und B einzudispergieren. Die erstgenannte
30 Arbeitsweise eignet sich beispielsweise besonders für die Kombination aus Ethylen-Vinylacetat (Polymer A) und Polyvinylchlorid (Polymer B), da man bei Herstellung eines Leitfähigkeitskonzentrats aus diesem Polymer A und Ruß und anschließender Schmelzvermischung mit dem Polymer B wesentlich
35 lich bessere Ergebnisse, insbesondere einen noch niedrigeren Rußgehalt bei gleicher elektrischer Leitfähigkeit, erhält als beim Einschrittverfahren. Andererseits ist

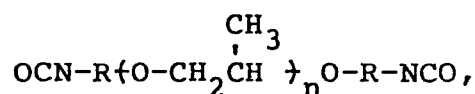
es z.B. bei Verwendung von Styrol-Butadien-Styrol-Copolymer als Polymer B und Polystyrol als Polymer A möglich, beide Polymere gemeinsam zu schmelzen und in einem Schritt, z.B. in einem Banbury-Knetter oder einem Doppelschnecken-Knet-
5 extruder die leitfähigen Stoffe einzuarbeiten. Es ist auch möglich, daß 1-Schritt- und das 2-Schritt-Verfahren miteinander zu kombinieren, d.h. zunächst die Mischung aus Polymer A und dem Leitfähigkeitszusatz herzustellen und anschließend die Polymeren A und B miteinander zu mischen,
10 wobei ein weiterer Teil des Leitfähigkeitszusatzes zugegeben wird.

Die mechanischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Polymerblends sind hervorragend. Sie zeigen insbesondere sehr
15 gute Schlagzähigkeitswerte ("ohne Bruch").

Zur Verwendung in dem vorstehend beschriebenen Herstellungsverfahren dienen Leitfähigkeitskonzentrate, welche das Polymer A und einen leitfähigen Stoff enthalten. In dem
20 Leitfähigkeitskonzentrat kann Leitruß in einer Menge von mehr als 15 Gew.%, vorzugsweise etwa 20 Gew.%, Metallpulver in einer Menge von mehr als 50 Gew.%, oder ein organisches leitfähiges Polymer bzw. ein nicht polymerer organischer Leiter in einer Menge von mehr als 10, vorzugsweise etwa 15
25 Gew.% vorhanden sein. Vorzugsweise werden diese Leitfähigkeitskonzentrate bei der Herstellung von Endprodukten direkt dem Polymer B zugesetzt.

Wie oben bereits erwähnt, kann es u.U. erwünscht sein, zur
30 Stabilisierung der Struktur eine Vernetzung der Polymeren durchzuführen. Bei Zusatz chemischer Vernetzer zu dem Polymerblend kann dies durch Erhitzen bei der Herstellung des Blends oder bei dessen Verarbeitung erfolgen. Andererseits ist es auch möglich, die Vernetzung in an sich
35 bekannter Weise durch Bestrahlung zu erreichen.

In bestimmten Fällen kann es von Vorteil sein, während oder unmittelbar nach der Einarbeitung der leitfähigen Stoffe chemische Reaktionen stattfinden zu lassen, um die Gebrauchseigenschaften der leitfähigen Blends bzw. der daraus hergestellten Fertigteile weiter zu verbessern. Beispielsweise kann man in an sich bekannter Weise (J. Gabbert, Preprints of 3. Int. Conf. on Reactive Processing of Polymers in Straßburg vom 5. bis 7.9. 1984, Seite 137; J. van der Loos, a.a.O. Seite 149) ein bei Raumtemperatur flüssiges Präpolymer der folgenden Formel



in der R ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest und $n = 50$ bis 5000 ist, leitfähige Stoffe wie Leitruß einarbeiten und dieses in an sich bekannter Weise mit Caprolactam (als Polymer B) und einem Katalysator vermischen. Beim Extrudieren der Mischung erhält man ein leitfähiges, thermoplastisch verarbeitbares Blockcopolymer, in dem die von dem Präpolymer abgeleiteten Blöcke eine kontinuierliche Leiterbahn in der Matrix bilden. Man erreicht so spezifische Leitfähigkeitswerte um 10^2 bis $10^4 \Omega\text{cm}$ bei einem Gehalt an Präpolymer von 10 bis 20 Gew.% und einem Rußgehalt in dem Präpolymer von etwa 20% entsprechend einem Rußgehalt in dem Blend von 2 bis 4 Gew.%.

Es ist vorteilhaft, die Polypropylenoxidskette durch Polycaprolacton zu ersetzen und daraus ein anderes Präpolymer zu erzeugen, wenn statt Leitruß z.B. Polyacetylen als leitfähiger Stoff eingearbeitet werden soll.

In bestimmten Fällen kann zur Erzeugung der erfindungsgemäß notwendigen Teilverträglichkeit zwischen den Polymeren A und B eine chemische Reaktion stattfinden. Dabei entstehen an den Grenzflächen zwischen den Phasen A und B Copolymere

aus A und B. Dies kann beispielsweise durch katalysierte oder unkatalysierte Additions-, Veresterungs-, Umesterungs-, Verseifungs-, Umamidierungs- oder Eliminierungsreaktionen und ähnliche geschehen. Voraussetzung ist, daß nicht-reak-
5 tive Polymere (wie Polyolefine oder Polystyrol) vorher (z.B. mit Maleinsäureanhydrid) in an sich bekannter Weise funktionalisiert werden bzw. daß reaktive Gruppen (z.B. Ester oder Hydroxylgruppen enthaltende Polymere) verwendet werden. Geeignete Polymerblends sind beispielsweise

10

- Maleinsäureanhydrid-modifiziertes Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymer/Polyamid,
Maleinsäureanhydrid-modifiziertes Polyethylen/Polyamid,
Maleinsäureanhydrid-modifiziertes Polyethylen/Polystyrol,
15 Maleinsäureanhydrid-modifiziertes Polystyrol/Polyethylen,
Polycaprolacton/Maleinsäureanhydrid-modifiziertes Polyethylen,
Polycaprolacton/Maleinsäureanhydrid-modifiziertes Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymer,
Polycaprolacton/Maleinsäureanhydrid-modifiziertes Polystyrol,
20 Polyvinylalkohol/Ethylen-Vinylacetat-Copolymer,
Cellulosepropionat/Ethylen-Vinylacetat-Copolymer,
Cellulosepropionat/Polyethylenterephthalat,
Cellulosepropionat/Polycarbonat,
Ethylen-Vinylacetat-Copolymer/Polyethylenterephthalat,
25 Ethylen-Vinylacetat-Copolymer/Polycarbonat.

Die erwünschte Kopplungsreaktion muß ggf. katalysiert werden, z.B. Umesterungs- oder Umamidierungsreaktionen mit p-Toluolsulfonsäure.

30

- Auf die vorstehende Weise ist es möglich, eigentlich unverträgliche Polymerpaare, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren an sich keine Leiterbahnen ausbilden würden, teilverträglich zu machen. Besonders augenfällig ist dies
35 bei den Polymerpaaren Polyethylen/Polyamid oder Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymer/Polyamid. Ohne Kompatibilisierungsreaktionen bilden sich je nach den Viskositätsverhältnissen

rußhaltige oder rußfreie tropfenförmige eingeschlossene Phasen, nach der vorstehend beschriebenen Kompatibilisierung jedoch Leiterbahnen. Hierzu gibt man zum EPDM oder zum Polyethylen Maleinsäureanhydrid und ein Peroxid, läßt
5 dies in der Schmelze reagieren und gibt dann den Ruß hinzu. Die gegebenenfalls granuliertete Mischung verarbeitet man dann gemeinsam mit einem Polyamid.

Auch bei bereits teilverträglichen erfindungsgemäßen
10 Polymerpaaren kann die in-situ-Erzeugung von Copolymeren zur Stabilisierung der Grenzflächen vorteilhaft sein. In der EP-Patentanmeldung 85107027.6 wurde die Kristallisation von in Polycaprolacton gelöstem N-Methylchinolin-TCNQ beschrieben. Mit der vorliegenden Erfindung ist es möglich,
15 eine z.B. 1 bis 3 Gew.-% TCNQ in Polycaprolacton enthaltende Mischung in Ethylen-Vinylacetat-Copolymere einzuarbeiten, wobei sich Netzwerke ausbilden. Bei der Auskristallisation des TCNQ-Salzes separieren die Phasen jedoch teilweise wieder, da die Mischung längere Zeit ohne Scherung
20 thermoplastisch gehalten werden muß und die Verträglichkeit zur Aufrechterhaltung der mikroskopisch feinen Netzwerkstruktur unter diesen Bedingungen nicht ausreicht. Die Zugabe von p-Toluolsulfonsäure stabilisiert durch katalytische Umesterung die Grenzflächen.

25 Die erfindungsgemäßen Polymerblends können ggf. zunächst granuliert und als Granulate an Weiterverarbeiter geliefert werden. Andererseits können sie auch direkt zu Fertigprodukten verarbeitet werden. Die Blends eignen sich insbesondere
30 zur Herstellung von antistatischen, elektrisch leitfähigen Beschichtungen, Folien, Formteilen oder Formkörpern.

Wenn man die aus den Polymerblends hergestellten Folien oder Formteile mechanisch verstreckt, führt dies zu einer
35 Ausrichtung der Leiterbahnen mit der Folge, daß die verstreckten Materialien eine Vorzugsstromrichtung zeigen, was für verschiedene Anwendungen besonders vorteilhaft sein

kann.

Zur Erläuterung der Erfindung sollen die nachfolgenden Beispiele dienen, auf welche die Erfindung jedoch nicht
5 beschränkt ist.

Beispiel 1

In einen Innenmischer wurden nacheinander 75 Gew.% Polystyrol, 15 Gew.% eines Styrol-Butadien-Styrol-Radialblockcopolymeren, 3,5 Gew.% übliche Stabilisatoren und Verarbeitungshilfsmittel sowie 6,5 Gew.% Leitruß (Ketjenblack EC[®] der Firma Akzo) gegeben und 4 bis 5 Min. lang bei ca. 180°C vermischt (das Füllvolumen des Mixers betrug 25 l). Anschließend wurde der gebildete Polymerblend granuliert.
15 Nach Verpressen zu einer Platte wies das Material einen Oberflächenwiderstand (gemessen mit einer Ringelektrode nach DIN 53482) von 0,1 bis $2 \cdot 10^3 \Omega$ auf. Durch Extrudieren konnten aus dem Granulat tiefziehfähige Platten hergestellt werden, die einen Oberflächenwiderstand von 0,5 bis $5 \cdot 10^4 \Omega$
20 aufwiesen. Die Platten besaßen eine Schlagzähigkeit (DIN 53453) "ohne Bruch" und eine Kerbschlagzähigkeit von 14 mJ/mm².

Beispiel 2

25 Wie in Beispiel 1 beschrieben wurden zu 79 Gew.% Ethylen-Vinylacetat-Copolymer (mit einem Vinylacetatgehalt von 7%) neben üblichen Stabilisatoren und Verarbeitungshilfsmitteln 20 Gew.% Leitruß gegeben und bei 170°C miteinander vermischt. Das so erhaltene Leitfähigkeitskonzentrat (spezifischer Widerstand nach der Vierpunktmethode ca. 5 Ω cm)
30 wurde in einem zweiten Arbeitsgang mit stabilisiertem Polyvinylchlorid-Granulat (K-Wert 67 bzw. 70) granuliert oder gleich zu einem Fertigprodukt (z.B. einer Platte) extrudiert, wobei die Masstemperatur bei ca. 185 bis 190°C lag.
35 Der erhaltene halbleitende Polymerblend bzw die fertige Platte zeigte eine Schlagzähigkeit "ohne Bruch"

sowie die in der unten folgenden Tabelle 1 aufgeführten elektrischen Eigenschaften.

Beispiel 3

5 In analoger Weise wurden Leitfähigkeitskonzentrate unter Verwendung von Styrol-Butadien-Styrol-Copolymer, chloriertem Polyethylen, Styrol-Acrylnitril-Copolymer, Polyamid-6,12 und Polycaprolacton hergestellt. Nach Extrudieren mit Polymer B wurden die in der nachfolgenden Tabelle
10 enthaltenen Ergebnisse erhalten.

15

20

25

30

35

Tabelle 1

Polymer A	Polymer B	Verhältnis Polymer A mit 20% Ruß : Polymer B	End-Ruß- gehalt (Gew.%)	Masse-Temp. (°C)	Oberflächen- widerstand Ω
SBS	PE	1 : 1	10	170	8×10^3
-"-	-"-	3 : 7	6	170	8×10^3
-"-	-"-	1 : 4	4	170	ca. 10^9
-"-	PP	1 : 1	10	190	2×10^3
CPE/SAN	PVC(K67)	1 : 1	10	185	4×10^2
-"-	-"-	3 : 7	6	185	2×10^6
-"-	-"-	1 : 4	4	185	ca. 10^{10}
-"-	ABS	1 : 1	10	210	5×10^2
-"-	-"-	3 : 7	6	210	6×10^3
-"-	-"-	1 : 4	4	210	8×10^5
PUR	ABS	3 : 7	6	230	2×10^4
EVA	PVC(K67)	1 : 1	10	190	5×10^1
-"-	-"-	3 : 7	6	190	4×10^3
-"-	-"-	1 : 4	4	190	6×10^6
-"-	PVC(K70)	1 : 1	10	195	2×10^1
-"-	-"-	3 : 7	6	195	6×10^2
-"-	-"-	1 : 4	4	195	ca. 10^{10}
PA-6,12	PA-6	1 : 1	10	235	5×10^3
-"-	POM	3 : 7	6	220	4×10^4

Die Ergebnisse zeigen, daß hier der angestrebte Oberflächenwiderstand von $< 10^6 \Omega$ mit verschiedenen Polymerkombinationen bereits bei einem Rußgehalt von 4 Gew.% erreicht wird, und andererseits kommt man mit Rußgehalten zwischen 5,6 und 10 Gew.% zu Oberflächenwiderstandswerten, welche bislang überhaupt nicht oder nur mit wesentlich höheren Rußgehalten erzielt werden konnten.

Beispiel 4

10 Von den nach Beispiel 1 bis 3 erhaltenen Polymerblends wurden mit Hilfe eines Mikrotoms für die lichtmikroskopische Untersuchung Schnitte angefertigt und bei tausendfacher Vergrößerung näher untersucht.

Figur 1 zeigt das Bild, welches ein Polymerblend aus
15 PEC/SAN und ABS im Verhältnis 3:7 lieferte. Man erkennt deutlich die Leiterbahnen aus rußhaltigem Polymer A in der Matrix aus Polymer B.

Figur 2 zeigt den Polymerblend des Beispiels 1, während
20 Figur 3 einen Ausschnitt aus der Figur 2 darstellt.

Man erkennt deutlich, daß sich der Leitfähigkeitsruß weitgehend in der Polystyrolphase befindet, während das SBS-Radialblock-Copolymer in der Matrix dispergiert ist, ohne die
25 Leitfähigkeitsbrücken zu unterbrechen.

Beispiel 5

In an sich bekannter Weise (vergl. die nicht vorveröffentlichte deutsche Patentanmeldung P 34 22 316.9) wurde Polyacetylen mit Polycaprolacton (Molekulargewicht ≈ 20.000) vermengt, wobei im Unterschied zur oben genannten Patentanmeldung ein Konzentrat mit einem Polyacetylengehalt von 15 Gew.% hergestellt wurde. Die fehlerfreie Dispergierung
35 wurde überprüft, indem drei Teile des Polyacetylen-Polycaprolactonkonzentrats mit 100 Teilen Polycaprolacton auf

5 einem Walzenstuhl vermischt und in einer Laborpresse dünn
ausgepreßt wurden. Es zeigte sich eine tiefblaue Farbe und
es waren keine schwarzen Punkte (Polyacetylenagglomerate)
zu erkennen. Das Polyacetylenkonzentrat wurde auf einem
Einschnecken-Extruder mit den in der folgenden Tabelle
genannten Polymeren B zu einem Polymerblend extrudiert,
wobei entweder ein Granulat oder ein Fertigprodukt
hergestellt wurde. Das erhaltene Produkt kann beispielsweise
10 durch Behandlung mit Jod leitfähiger gemacht ("dotiert")
werden. Es wurden die in der folgenden Tabelle zusammenge-
stellten Ergebnisse erhalten.

Tabelle 2

Polymer A	Polymer B	A:B	% PAC	Oberflächenwiderstand (Ω)
PCL	Polyetherpolyurethan	6,6:93,4	1	10^5
PCL	Acrylnitril-Methacry- lat-Butadien-Copolymer	5:95	1	10^8

Aus den vorstehenden Polymerblends wurden wiederum Mikrotom-
schnitte angefertigt und lichtmikroskopisch bei tausendfa-
cher Vergrößerung untersucht.

- 30 Figur 4 zeigt das erhaltene Bild für die Leiterbahnen aus
Polyacetylen/Polycaprolacton in Polyetherpolyure-
than als Matrix (Polymer B).
- 35 Figur 5 zeigt einen Schnitt durch einen Polymerblend
derselben Art, jedoch mit Acrylnitril-Methacry-
lat-Butadien-Copolymer als Matrix bzw. Polymer B.

Figuren

6 und 7 zeigen vergrößerte Ausschnitte der Figur 4 in denen man die Leiterbahnen deutlich erkennt. Diese liegen jedoch nicht in einer Ebene, sondern bilden ein dreidimensionales Netzwerk, von dem aufgrund der geringen Tiefenschärfe des Mikroskops jeweils nicht alle Teilchen des Leitfähigkeitskonzentrats scharf abgebildet werden; die nicht ausgefüllten Kreise stellen solche nicht scharf abgebildeten Teilchen dar.

Beispiel 6

Eine Mischung von 1,2% TCNQ-Komplex in PCL wird in einem Innenmischer mit der gleichen Menge EVA (30% VA) bei 130-160° vermischt. Die erhaltene Masse wird zu einer Folie ausgepreßt. Diese wird 30 sec. lang bei 190°C gepreßt, wobei sich der TCNQ-Komplex auflöst. Die Folie wird danach sofort 10 Min. lang in 95°C heißem Wasser getempert und danach in 15° kaltem Wasser abgeschreckt. Bei der Temperung bei 95° entstehen büschelförmige, sehr lange TCNQ-Komplex-Kristallnadeln. Die Folie hat einen Oberflächenwiderstand von $3 \times 10^8 \Omega$ (ohne TCNQ: ca. $10^{12} \Omega$).

25

ugs/Lsch

30

35

Patentansprüche

1. Antistatische bzw. elektrisch halbleitende thermoplastische Polymerblends auf Basis von organischen Polymeren, elektrisch leitfähigen Stoffen und üblichen Zusätzen, dadurch gekennzeichnet, daß sie zwei teilverträgliche thermoplastische Polymere A und B enthalten, von denen das Polymer A bei gegebener Temperatur im Vergleich zum Polymer B eine niedrigere Schmelzviskosität aufweist und zwischen denen eine Löslichkeitsparameter-Differenz von etwa 0,3 bis 1,5 (cal/cm³)^{1/3} besteht, wobei das die kontinuierliche Phase bildende Polymer A im wesentlichen die elektrisch leitfähigen Stoffe enthält.
2. Polymerblends nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Polymere A und B jeweils eine der Kombinationen Ethylen-Vinylacetat-Copolymer/Polyvinylchlorid, Ethylen-Vinylacetat-Copolymer/Polyethylen, chloriertes Polyethylen/Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer, Styrol-Butadien-Styrol-Blockcopolymer/Polyethylen, Polystyrol/Styrol-Butadien-Styrol-Blockcopolymer, Polyamid-Copolymer/Polyamid, Polyamid/Polyoxymethylen, Ethylen-Vinylacetat-Copolymer/Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer, α -Methylstyrol/Polyvinylchlorid, Ethylen-Vinylacetat-Kohlenmonoxid-Copolymer/Polyvinylchlorid, Ethylen-Vinylacetat-Copolymer-Kohlenmonoxid/Polyurethan, Polyurethan/Polyamid, Polyurethan/Polycarbonat, Polycaprolacton/Polyetherpolyurethan, Polyesterpolyurethan/Polyvinylchlorid, Polyurethan/Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer, Polycaprolacton/Acrylnitril-Methacrylat-Butadien-Copolymer, Polycaprolacton/Polyurethan oder Polycaprolacton/Ethylen-Vinylacetat-Copolymer enthalten.

3. Polymerblends nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymeren A und/oder B jeweils Mischungen von miteinander verträglichen thermoplastischen Polymeren sind.
4. Polymerblends nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis Polymer A:Polymer B $\leq 1:1$ ist.
5. Polymerblends nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie als leitfähige Stoffe Metallpulver oder -fasern, Kohlenstofffasern, Leitruß mit einer BET-Oberfläche $> 250 \text{ m}^2/\text{g}$ und einer Dibutylphthalat-Absorption $> 140 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$, elektrisch leitfähige organische Polymere oder nichtpolymere organische Leiter oder deren Gemische enthalten.
6. Polymerblends nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie die leitfähigen Stoffe in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.%, bezogen auf das Polymerblend, enthalten.
7. Polymerblends nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie chemische Vernetzer für eines oder mehrere der Polymeren enthalten.
8. Verfahren zur Herstellung der Polymerblends nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man
a) in einem ersten Schritt die leitfähigen Stoffe in einer Lösung oder Schmelze des Polymers A oder eines Präpolymers für das Polymer A dispergiert, ggf. das Lösungsmittel entfernt, und anschließend in einem zweiten Schritt das so hergestellte Leitfähigkeits-Konzentrat mit dem Polymer B aufschmilzt bzw. bei Verwendung eines Präpolymers polymerisiert, oder

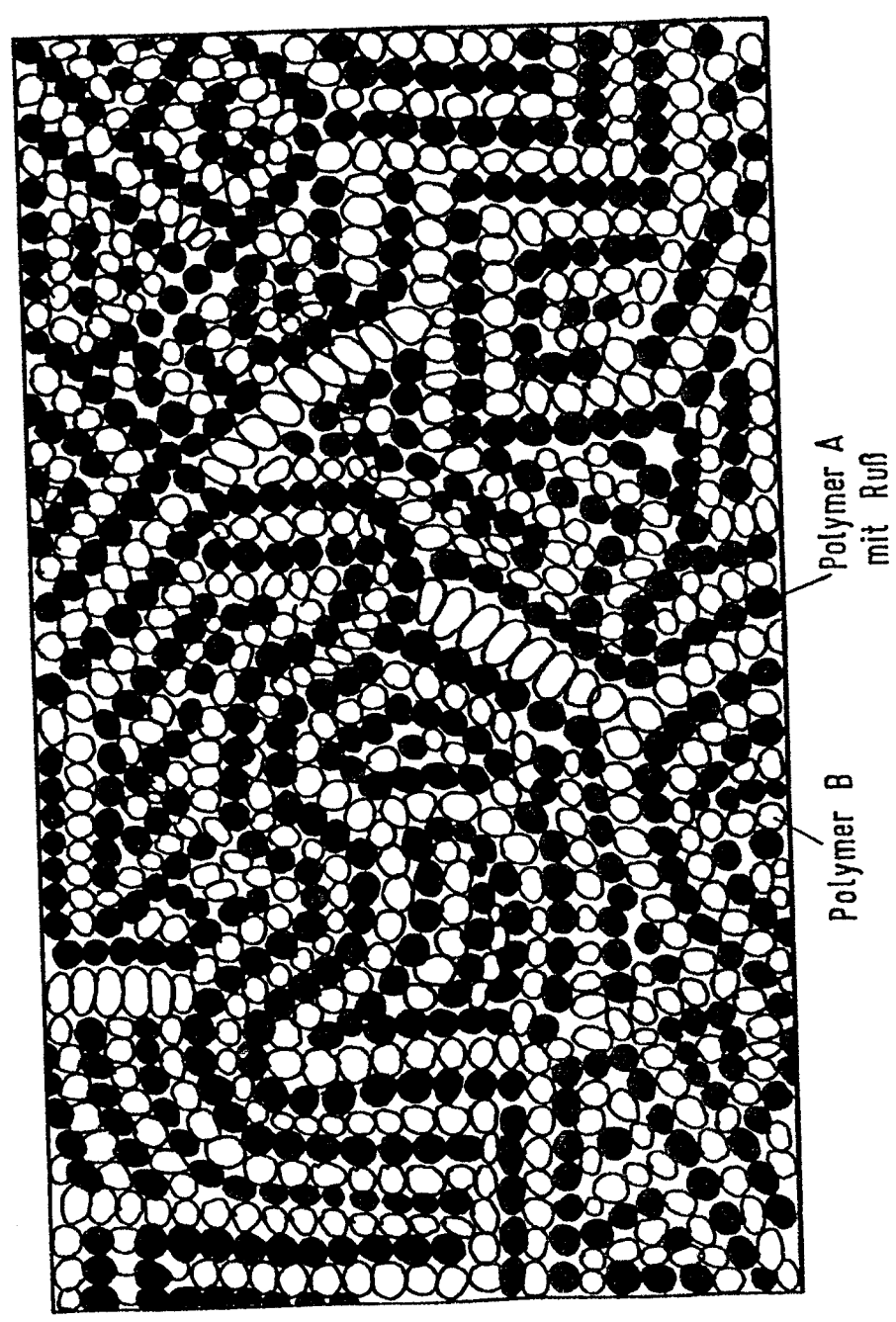
- b) die leitfähigen Stoffe direkt in eine Schmelze aus den Polymeren A und B eindispersiert und den so erhaltenen Polymerblend ggf. granuliert.
9. Verfahren nach Patentanspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man das Verfahren b) auf die Polymerkombination Polystyrol (Polymer A) und Styrol-Butadien-Styrol-Copolymer (Polymer B) anwendet.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Vernetzung der Polymeren den chemische Vernetzer enthaltenden Polymerblend erhitzt oder daß man das Polymerblend bestrahlt.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die notwendige Teilverträglichkeit der Polymeren durch chemische Reaktion während der thermoplastischen Herstellung des Blends oder während dessen thermoplastischer Verformung erzeugt.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man an oder zwischen reaktiven Polymeren A und B katalysierte oder unkatalysierte Additions-, Veresterungs-, Umesterungs-, Verseifungs-, Umamidierungs- und/oder Eliminierungsreaktionen ausführt.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß man als Polymere A und B jeweils eine der Kombinationen Maleinsäureanhydrid-modifiziertes Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymer/Polyamid, Maleinsäureanhydrid-modifiziertes Polyethylen/Polyamid, Maleinsäureanhydrid-modifiziertes Polyethylen/Polystyrol, Maleinsäureanhydrid-modifiziertes Polystyrol/Polyethylen, Polycaprolacton/Maleinsäureanhydrid-modifiziertes Polyethylen, Polycaprolacton/Maleinsäureanhydrid-modifiziertes

Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymer, Polycaprolacton/Maleinsäureanhydrid-modifiziertes Polystyrol, Polyvinylalkohol/Ethylen-Vinylacetat-Copolymer, Cellulosepropionat/Ethylen-Vinylacetat-Copolymer, Cellulosepropionat/Polyethylenterephthalat, Cellulosepropionat/Polycarbonat, Ethylen-Vinylacetat-Copolymer/Polyethylenterephthalat oder Ethylen-Vinylacetat-Copolymer/Polycarbonat einsetzt.

14. Verwendung der Polymerblends nach den Ansprüchen 1 bis 7 zur Herstellung von permanent volumen-antistatischen oder elektrisch halbleitenden Beschichtungen, Folien, Formteilen oder Formkörpern.
15. Verwendung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man die Folien, Formteile oder Formkörper zur Erzielung einer Vorzugsstromrichtung verstreckt.

1/4

FIG. 1



2/4

FIG. 2

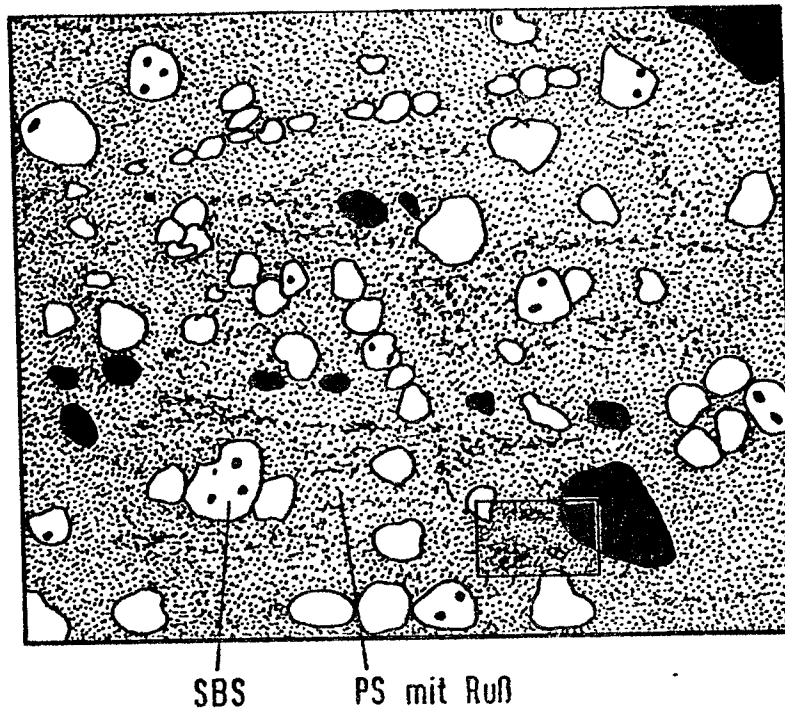
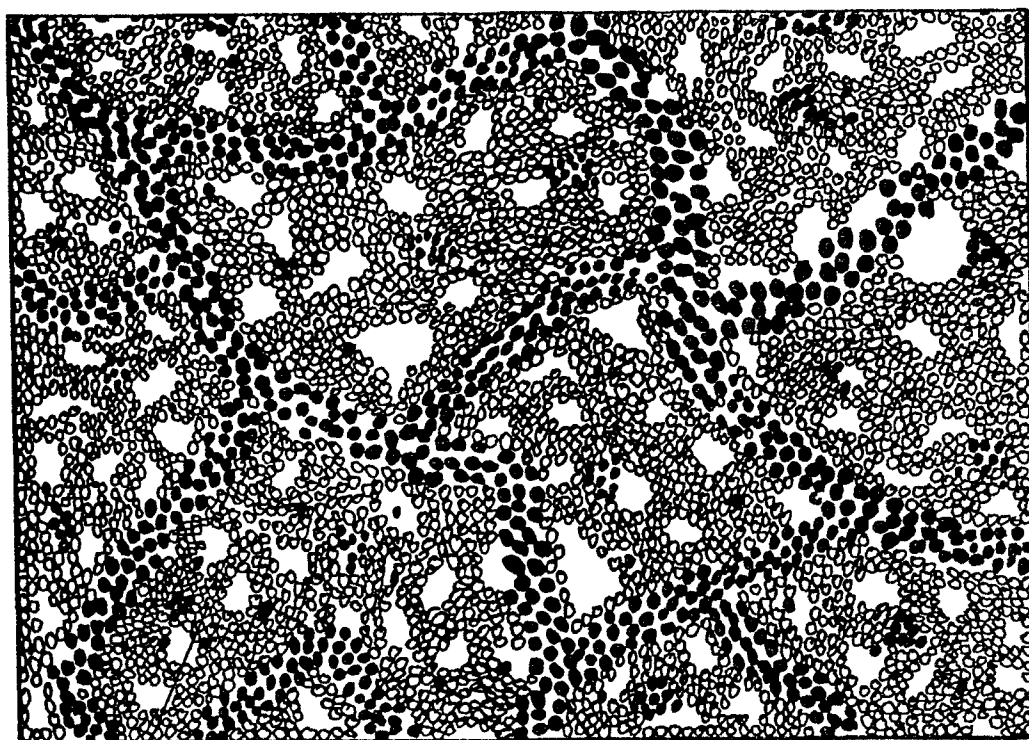


FIG. 3



FIG. 4



Polymer B

Polymer A mit PAc

FIG. 5

