

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 224 174
A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: 86115947.3

51

Int. Cl. 4: **H01B 1/12**

22

Anmeldetag: 18.11.86

30

Priorität: 29.11.85 DE 3542231

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.06.87 Patentblatt 87/23

84

Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI

71

Anmelder: **BAYER AG**
Konzernverwaltung RP Patentabteilung
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

72

Erfinder: **Hocker, Jürgen, Dr.**
Elchenweg 6
D-5060 Bergisch-Gladbach 2(DE)
Erfinder: **Rottmaier, Ludwig, Ing.-grad.**
Bergstrasse 85
D-5068 Odenthal(DE)
Erfinder: **Reinking, Klaus, Dr.**
Robert-Stolz-Strasse 16b
D-5632 Wermelskirchen 1(DE)
Erfinder: **Kirsch, Jürgen, Dr.**
Hahnenweg 1
D-5000 Köln 80(DE)
Erfinder: **Füllmann, Heinz-Josef, Dr.**
Am Schneeberg 31
D-5653 Leichlingen 2(DE)

54

Organische Polymere mit elektrischen Eigenschaften.

57

Organische Polymere, z.B. Thermoplaste, Duomere, Elastomere oder Lacke mit erhöhter elektrischer Leitfähigkeit, gekennzeichnet durch einen Gehalt an schwefelhaltigen Pyropolymeren, die durch Pyrolyse - schwefelhaltiger Kondensationsprodukte aus aromatischen Verbindungen, die gegebenenfalls heterocyclische Ringe mit O, S oder N als Heteroatome enthalten, und Schwefel oder Schwefel abgebenden Verbindungen, erhalten wurden.

EP 0 224 174 A2

Organische Polymere mit elektrischen Eigenschaften

Die Erfindung betrifft organische Polymere, wie Kunststoffe und Lacke, mit erhöhter elektrischer Leitfähigkeit. Diese erhöhte elektrische Leitfähigkeit wird durch Zusatz eines schwefelhaltigen Pyropolymer erreicht, das durch Pyrolyse eines schwefelhaltigen Kondensationsproduktes aus aromatischen Verbindungen, die gegebenenfalls heterocyclische Ringe mit O, S oder N als Heteroatome enthalten, und Schwefel oder schwefelabgebenden Verbindungen erhalten wurde.

Es ist bekannt, die elektrische Leitfähigkeit von Kunststoffen und Lacken durch Zusatz von anorganischen leitfähigen Füllstoffen zu erhöhen. Als anorganische leitfähige Füllstoffe werden zum Beispiel Metalle, Legierungen, Metalloxide, Metallsulfide, metallisierte Füllstoffe oder Kohlenstoff, vorzugsweise in Form von Ruß oder Graphit, verwendet. Die leitfähigkeitserhöhenden Füllstoffe werden in Form von Pulvern, Kügelchen, Fasern oder Flakes angewendet. Diese leitfähigen Füllstoffe haben jedoch den Nachteil, daß sie zur Erzielung der gewünschten elektrischen Leitfähigkeit in Mengen eingesetzt werden müssen, die zu einer Beeinträchtigung der mechanischen Eigenschaften der organischen Polymere führen.

Zwar wird mit hochwertigen und deshalb sehr teuren Leitfähigkeitsrußen bereits mit Mengen von 5 Gew.-% eine brauchbare Erhöhung der Leitfähigkeit der organischen Polymeren erreicht. Diese Zusätze von 5 Gew.-% bewirken jedoch eine starke Erhöhung der Viskosität des Kunststoffs, unabhängig davon ob dieser aus einer Lösung oder in der Schmelze verarbeitet wird, und führen daher zu einer starken Beeinträchtigung der Verarbeitungseigenschaften des Kunststoffs. Die Viskositätszunahme kann in einzelnen Fällen außerdem dazu führen, daß bei der Verarbeitung des organischen Polymers infolge der erforderlichen hohen Scherkräfte die für die gute Leitfähigkeit verantwortlichen speziellen Strukturen des Leitfähigkeitsrußes zerstört werden und infolgedessen auch seine leitfähigkeitserhöhende Wirkung herabgesetzt wird.

Es wurden auch bereits bestimmte organische Verbindungen als Füllstoffe zu Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit von organischen Polymeren empfohlen. So wird z.B. im Europäischen Patent 0 034 200 der Zusatz elektrisch leitfähiger, nadelförmiger Charge-Transfer-Komplexe (Radikal-Anionsalze) zu organischen Polymeren beschrieben. Diese CT-Komplexe haben jedoch den Nachteil, daß sie aus den organischen Polymeren herausdiffundieren und/oder sich langsam zersetzen können und daß deshalb die durch sie in den organischen Polymeren erzeugte Leitfähigkeit nicht über längere Zeiträume konstant bleibt.

In der DE-OS 3 113 331 (=USP 4 397 971) ist die Verwendung einer speziellen Polyacetylen-Modifikation, des sogenannten kletten-bzw. faserförmigen Polyacetylen, beschrieben. Mit dieser speziellen Polyacetylen-Modifikation wird zwar bereits mit Zusätzen von 0,1 Gew.-% eine brauchbare Erhöhung der Leitfähigkeit des organischen Polymeren erreicht. Diese spezielle Polyacetylen-Modifikation hat jedoch, ebenso wie die üblichen Polyacetylene, den Nachteil, daß sie nicht stabil ist, und daß die Leitfähigkeit bei Luftereinwirkung und häufig bereits beim Einarbeiten des Polyacetylen in die geschmolzenen Kunststoffe stark abnimmt.

Aus der DE-OS 3 324 768 sind Kondensationsprodukte von aromatischen Verbindungen mit Schwefel oder schwefelabspaltenden Verbindungen bekannt, die eine elektrische Leitfähigkeit aufweisen. Die Leitfähigkeit dieser Kondensationsprodukte reicht jedoch für eine Verwendung als leitfähige Füllstoffe in organischen Polymeren nicht aus. Ferner haben diese Kondensationsprodukte den Nachteil, daß der Zusatz zu einem starken Anstieg der Viskosität der Polymerschmelzen führen kann, so daß diese Schmelzen nicht mehr verarbeitbar sind.

Es wurde nun gefunden, daß man organische Polymere mit erhöhter, auch über lange Zeiträume unveränderter elektrischer Leitfähigkeit erhält, die auch bei der Einwirkung von Luft, Wärme und Scherkräften ihre Leitfähigkeit unverändert beibehalten, wenn man diesen organischen Polymeren ein schwefelhaltiges Pyropolymer zusetzt, das durch Pyrolyse eines schwefelhaltigen Kondensationsproduktes aus aromatischen Verbindungen, die gegebenenfalls heterocyclische Ringe mit O, S oder N als Heteroatome enthalten, und Schwefel oder Schwefel abgebenden Verbindungen erhalten wurde.

Die Erfindung betrifft daher organische Polymere mit erhöhter elektrischer Leitfähigkeit, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie ein Schwefel enthaltendes Pyropolymer enthalten, das durch Pyrolyse eines schwefelhaltigen Kondensationsproduktes aus aromatischen Verbindungen, die gegebenenfalls heterocyclische Ringe mit O, S oder N als Heteroatome enthalten, und Schwefel oder Schwefel abgebenden Verbindungen erhalten wurde.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden schwefelhaltigen Pyropolymere werden vorzugsweise dadurch erhalten, daß man in einer ersten Reaktionsstufe eine aromatische Verbindung mit Schwefel oder Schwefel abgebenden Verbindungen wie Polysulfiden in an sich bekannter Weise, gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungsmittels, bei Temperaturen von 80 -500° kondensiert und das erhaltene schwefelhaltige Kondensa-
 5 tionsprodukt in einer zweiten Reaktionsstufe bei Temperaturen von 500 -2000°C pyrolysiert.

Die elektrische Leitfähigkeit der schwefelhaltigen Kondensationsprodukte steigt durch diese thermische Behandlung um mehrere Zehner-Potenzen an. Die erhaltenen schwefelhaltigen Pyropolymere weisen in der Regel bereits ohne Dotierung (d.h. ohne oxidiert oder reduziert worden zu sein), eine elektrische Leitfähigkeit von $>10^{-2}$ S/cm auf. Außerdem sind sie chemisch und thermisch außerordentlich stabil.

10 Die für die Herstellung der schwefelhaltigen Pyropolymere als Ausgangsverbindungen zu verwendenden schwefelhaltigen Kondensationsprodukte und ihre Herstellung sind bekannt, z.B. aus der EP-A2-0131189 oder EP-A1-0037829 und der US-PS 4 375 427. Wegen ihrer leichten Zugänglichkeit werden die in der EP-A2-0131189 beschriebenen schwefelhaltigen Kondensationsprodukte bevorzugt.

Besonders geeignet sind als Ausgangsverbindungen für die Herstellung der schwefelhaltigen Kondensa-
 15 tionsprodukte aromatische Verbindungen, die 2 -9 carbocyclische Ringe und gegebenenfalls 1 -3 heterocyclische Ringe mit O, S oder N als Heteroatom enthalten; bevorzugt sind die Kondensationsprodukte aus den leicht zugänglichen, polykondensierten Aromaten, wie Anthracen, Chrysen, Pyren und den leicht zugänglichen Heteroaromaten, wie Carbazol. Es können auch Gemische aromatischer Verbindungen, wie sie in den Destillationsrückständen von technischen Produkten, z.B. aus der Anthracen-, Antrachinon-oder
 20 Bisphenol-Herstellung, und in den Destillationsrückständen aus Crackprozessen oder aus der Erdölverarbeitung vorliegen, als Ausgangsverbindungen eingesetzt werden.

Die schwefelhaltigen Pyropolymere fallen in Form metallisch glänzender, schwarzer Massen an. Diese werden mit konventionellen Mitteln auf die gewünschte Korngröße zerkleinert; diese liegt üblicherweise unter 600 µ; vorzugsweise liegt die Korngröße der Pyropolymere im Bereich von 0,1 -100 µ.

25 Die erfindungsgemäß zu verwendenden schwefelhaltigen Pyropolymere und deren Herstellung sind in der älteren Deutschen Patentanmeldung P 35 30 819.2 beschrieben.

Geeignete organische Polymere, deren Leitfähigkeit durch den erfindungsgemäßen Zusatz der - schwefelhaltigen Pyropolymere erhöht werden kann sind Thermoplaste, Duroplaste, Elastomere und Lacke.

Vorzugsweise kommen als Thermoplaste in Betracht: Polymerisate und Copolymerisate aus
 30 monoolefinisch ungesättigten Monomeren, z.B. Hochdruck-oder Niederdruck-polyethylen, Polypropylen, Polyisobutylen, Polyvinylchlorid, auch als Copolymerisat mit Vinylacetat, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylidenfluorid, Polytetrafluorethylen, Polyacrylsäure, Polyacrylamid, Polyacrylnitril, Polymethylmethacrylat, Polyvinylcarbazol, Polyvinylpyrrolidon, Polystyrol; Copolymerisate wie ABS; Polykondensate wie Polyoxymethylen, Celluloseacetat, Celluloseäthylether, Cellulosehydrat, Celluloid, Poly-
 35 carbonate, Polyester (wie Polyethylenterephthalat und Polybutylenterephthalat), Polyphenylenoxid oder dessen Mischungen mit Polystyrol; Polyphenylensulfid, Polyimide, Polyesterimide, Polyetherimide, Polyamide wie Polyamid 6, Polyamid 66, Polyamid 6,10, Polyamidimide, Polyesteramide, Polyhydantoine, Polyparabansäuren, Polysulfone, Polyethersulfone, Polyetherketone.

Als Duroplaste können Preßmassen oder Gießharze eingesetzt werden, z.B. Umsetzungsprodukte des
 40 Formaldehyds mit Phenol, Kresolen, Harnstoff, Melamin bzw. deren Mischungen oder Gießharze aus ungesättigten Polyestern, Epoxiden, Polyurethanen oder Siliconen.

Geeignete Elastomere sind beispielsweise Naturkautschuk, gegebenenfalls chloriertes oder bromiertes Polybutadien, Polyisopren, Isobutylenpolymerisate, Ethylen-, Propylen-Copolymerisate, sulfochloriertes Polyethylen, elastomere Polyurethane oder Siliconkautschuke.

45 Als Lacke, deren Leitfähigkeit durch den erfindungsgemäßen Zusatz an schwefelhaltigem Pyropolymer erhöht werden kann, kommen sowohl bei Raumtemperatur trocknende oder vernetzende Lacksysteme als auch Einbrennlacke in Betracht. Die bei Raumtemperatur zu verwendenden Lacksysteme sind z.B. Alkydharze, ungesättigte Polyesterharze, Polyurethanharze, Epoxidharze, modifizierte Fette und Öle, Polymerisate oder Copolymerisate auf Basis Vinylchlorid, Vinylether, Vinylester, Styrol, Acrylsäure, Acrylnitril oder
 50 Acrylester, Cellulosederivate. Als Einbrennlacke sind die bei höherer Temperatur vernetzenden Lacksysteme wie z.B. Polyurethane aus hydroxylgruppenhaltigen Polyethern, Polyestern oder Polyacrylaten und verkappten Polyisocyanaten, Melaminharze aus veretherten Melamin-Formaldehydharzen und hydroxylgruppenhaltigen Polyethern, Polyestern oder Polyacrylaten, Epoxidharze aus Polyepoxiden und Polycarbonsäuren, carboxylgruppenhaltigen Polyacrylaten und carboxylgruppenhaltigen Polyestern, Einbrennlacke
 55 aus Polyester, Polyesterimiden, Polyesteramidimiden, Polyamidimiden, Polyamiden, Polyhydantoinen und Polyparabansäuren geeignet. Diese Einbrennlacke können in der Regel sowohl als Pulver als auch aus Lösung appliziert werden.

Die erfindungsgemäß auszurüstenden organischen Polymeren können auch in Form von Copolymerisaten, Polymermischungen oder Polymerlegierungen vorliegen. Die schwefelhaltigen Pyropolymeren können auch Polymeren zugesetzt werden, die bereits intrinsische elektrische Leitfähigkeit zeigen, wie z.B. Polyacetylen, Polyparaphenylene, Polythiophen, Polypyrrol, Polyphenylenvinylene, Polyphtalocyanine oder Polyanilinen. Dabei können die intrinsisch leitfähigen Polymere in undotierter oder dotierter Form vorliegen. Geeignete Dotierungsmittel sind vorzugsweise Oxidationsmittel wie AsF_5 , SbCl_5 , FeCl_3 oder Halogene, bzw. Reduktionsmittel wie Alkalimetalle, gegebenenfalls als Alkalinaphthalid.

Die Leitfähigkeit der erfindungsgemäß zu verwendenden Pyropolymeren kann durch ein Behandeln der Pyropolymeren mit chemischen oder physikalischen Methoden noch weiter erhöht werden. So können z.B. durch partielle Oxidation oder Reduktion der schwefelhaltigen Pyropolymeren hoch leitfähige Intercalationsverbindungen hergestellt werden. Geeignete Oxidationsmittel sind Halogene wie Fluor, Chlor, Brom oder Iod, Metallchloride wie FeCl_3 , AsF_5 , SbCl_5 , SbF_5 oder oxidierende Säuren wie HNO_3 oder H_2SO_4 . Als Reduktionsmittel dienen insbesondere die Alkali- und Erdalkalimetalle. Oxidation und Reduktion können in Gegenwart eines geeigneten Leitsalzes auch elektrochemisch durchgeführt werden.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Pyropolymeren können nach für die Einarbeitung von Füllstoffen in organische Polymere üblichen Methoden in die organischen Polymere eingearbeitet werden. So können sie z.B. mit Thermoplasten durch trockenes Vermischen und nachfolgendem Extrudieren in einer handelsüblichen Schnecke oder direkt in einer Schnecke durch gemeinsames Zudosieren, vermischt werden. Vorzugsweise werden in einer ersten Stufe Pellets aus dem Thermoplasten und dem schwefelhaltigen Pyropolymer hergestellt, die dann in einer zweiten Stufe zu den gewünschten Formkörpern verarbeitet werden. Zur Herstellung von Lacklösungen bzw. Polymerlösungen kann das Pyropolymer direkt in die Polymerlösung eingerührt und dann, z.B. mit einem Dissolver oder einer Kugelmühle, homogenisiert werden. Es kann aber auch das Pyropolymer in einem geeigneten Lösungsmittel dispergiert und gegebenenfalls zusätzlich noch gemahlen und dann das organische Polymer, gegebenenfalls in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst, zugesetzt und gegebenenfalls nochmals mit geeigneten Geräten homogenisiert werden. Selbstverständlich muß dabei eingerührte Luft durch geeignete Maßnahmen, z.B. Anlegen von Vakuum, entfernt werden. Zur Herstellung von Duroplasten kann das Pyropolymer direkt in die flüssige oder aufgeschmolzene Masse eingerührt und dann z.B. mit einem Dissolver oder einer Kugelmühle zerkleinert und homogenisiert werden. Es ist auch möglich, das Pyropolymer und das duroplastisch zu verarbeitende Harz als Lösung oder Suspension zu homogenisieren, wobei in einem zweiten Arbeitsgang das Lösungsmittel, z.B. unter vermindertem Druck, wieder entfernt werden muß.

Die organischen Polymere können außer dem erfindungsgemäß zu verwendenden Pyropolymer übliche Zusatzstoffe, wie Füllstoffe, Pigmente, Antioxidantien, UV-Stabilisatoren, Hydrolyse-Stabilisatoren, Weichmacher und/oder andere Leitfähigkeitserhöhende Zusätze enthalten.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Pyropolymeren werden üblicherweise in Mengen von 5 -80 Gew.-%, vorzugsweise von 10 -70 Gew.-%, besonders bevorzugt in Mengen von 20 -60 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des leitfähigen Polymeren angewendet. Ein wesentlicher Vorteil der erfindungsgemäß zu verwendenden Pyropolymeren gegenüber Ruß liegt in der Möglichkeit, auch Mengen über 30 % Gew.-% problemlos einarbeiten zu können. Selbst die Einarbeitung von 50 Gew.-% Pyropolymer in thermoplastische Kunststoffe bereitet keinerlei Schwierigkeiten. Die erfindungsgemäß zu verwendenden schwefelhaltigen Pyropolymeren weisen vielmehr die überraschende Eigenschaft auf, daß sie nicht nur die Leitfähigkeit sondern -im Gegensatz zum Beispiel zu Ruß -sogar auch die mechanischen Eigenschaften der organischen Polymere, z.B. von Polyamiden, verbessern. Während der Zusatz größerer Rußmengen zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften der organischen Polymere, z.B. von Polyamiden führt, wird bei Zusatz größerer Mengen erfindungsgemäß zu verwendenden Polymers eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften des organischen Polymers erhalten. Diese Verbesserung der mechanischen Eigenschaften tritt besonders bei der Einarbeitung der erfindungsgemäßen Pyropolymeren in Polyamide auf.

In geringen Konzentrationen kann das erfindungsgemäß zu verwendende Pyropolymer auch als Schwarzpigment eingesetzt werden; bei Unterschreitung einer bestimmten Mindestmenge, die je nach Polymersystem und Verarbeitungsbedingungen verschieden sein kann, tritt jedoch dann keine Erhöhung der Leitfähigkeit mehr ein.

Die erfindungsgemäßen Polymercompounds zeigen spezifische Leitfähigkeiten zwischen 10^{-12} und 100 Siemens/cm. Sie können zur Herstellung antistatischer, halbleitender oder leitender Kunststoffteile, Folien oder Überzüge dienen. Sie finden Anwendung als Elektroden, z.B. in Elektrolysezellen oder in Batterien, als Heizleiter, als nicht aufladbare Gehäuse sowie zur Abschirmung elektromagnetischer Wellen.

Herstellung der in den Beispielen verwendeten Pyropolymere:

Pyropolymer A:

5

In einen mit Ankerrührer, Luftkühler, Gasableitungsrohr und Thermometer versehenen 6 l-Planschliffbecher gibt man 1328 g Fluoren und 1536 g Schwefel. Man erhitzt unter Rühren innerhalb von 90 Min. auf 250 -270°C und hält 3 Stunden auf dieser Temperatur. Dann wird das Reaktionsgemisch, ohne zu rühren, auf 350°C erhitzt und 6 Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Nach dem Abkühlen wird das
 10 Kondensationsprodukt gemahlen. Man erhält 2490 g eines metallisch glänzenden Kondensationsproduktes. Dieses wird in einem mit Thermometer, Gaseinleitungs- und Gasableitungsrohr versehenen Planschliffbecher aus Quarzglas unter Überleiten von Stickstoff innerhalb von 12 Stunden auf 1000°C erhitzt und 10 Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Man erhält 1323 g schwefelhaltiges Pyropolymer in Form einer metallisch glänzenden schwarzen Masse (spezifische Leitfähigkeit: 14,7 S/cm; Schwefelgehalt: 7,2 Gew.-%).

15

Pyropolymer B:

In einem mit Ankerrührer, Thermometer, Gaseinleitungs- und Gasableitungsrohr versehenen 4-l-Planschliffbecher werden 1780 g Anthracen und 640 g Schwefel in einer Stickstoffatmosphäre miteinander verschmolzen und anschließend innerhalb von 3 Stunden auf 350°C erhitzt. Man hält 5 Stunden auf dieser Temperatur, wobei nach 4 Stunden der Rührer abgestellt wird. Nach dem Abkühlen wird das Kondensationsprodukt gemahlen. Man erhält 1930 g eines metallisch glänzenden Kondensationsproduktes -
 (Schwefelgehalt: 12,6 Gew.-%).

25 Dieses Kondensationsprodukt wird in dem in Beispiel 1 beschriebenen Planschliffbecher innerhalb von 12 Stunden auf 1000°C erhitzt und 10 Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Es werden 1461 g - schwefelhaltiges Pyropolymer in Form einer metallisch glänzenden Masse erhalten (spezifische Leitfähigkeit: 14,3 S/cm; Schwefelgehalt: 7,4 Gew.-%).

30

Pyropolymer C:

In einem mit Ankerrührer, Thermometer, Gaseinleitungs- und Gasableitungsrohr versehenen 6 l-Planschliffbecher werden 1 kg flüssiger Crackölrückstand und 2 kg Schwefel innerhalb von 2 Stunden auf 250
 35 °C erhitzt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch innerhalb einer Stunde auf 350°C erhitzt und dann, ohne zu rühren, 4 Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Nach dem Abkühlen erhält man 2384 g eines - schwarzen Kondensationsproduktes (Schwefelgehalt: 61,5 gew.-%).

2,2 kg dieses Produktes werden in dem für die Herstellung des Pyropolymer A verwendeten Planschliffbecher innerhalb von 4 Stunden auf 1000°C erhitzt und 15 Stunden auf dieser Temperatur gehalten.
 40 Es werden 630 g schwefelhaltiges Pyropolymer in Form einer metallisch glänzenden Masse erhalten (spezifische Leitfähigkeit: 17,9 S/cm; Schwefelgehalt: 7,0 Gew.-%).

Pyropolymer D:

45

In einem mit Ankerrührer, Thermometer, Gaseinleitungs- und Gasableitungsrohr versehenen 6 l-Planschliffbecher werden in einer Stickstoffatmosphäre 1500 g Anthracen und 1500 g Schwefel miteinander verschmolzen, dann innerhalb einer Stunde auf 250°C erhitzt und 2,5 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch innerhalb einer Stunde unter Rühren auf 350°C erhitzt und ohne
 50 zu rühren 4 Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Man erhält 2463 g eines metallisch glänzenden Kondensationsproduktes (Schwefelgehalt: 42,8 Gew.-%).

Dieses Kondensationsprodukt wird in dem für die Herstellung des Pyropolymer A beschriebenen Planschliffbecher aus Quarzglas 7 Stunden auf 350°C erhitzt. Danach wird innerhalb von 6 Stunden auf 1000°C erhitzt und 10 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Man erhält 1364 g schwefelhaltiges Pyropolymer in
 55 Form einer metallisch glänzenden Masse (Leitfähigkeit: 12,8 S/cm; Schwefelgehalt: 7,8 Gew.-%).

Pyropolymer E:

In einem mit Ankerrührer, Thermometer, Gaseinleitungs- und Gasableitungsrohr versehenen 4-l-Planschliffbecher werden 832 g Anthrachinon und 2176 g Schwefel in einer Stickstoffatmosphäre verschmolzen. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb einer Stunde auf 250°C erhitzt und 3 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Dann wird das Reaktionsgemisch innerhalb einer Stunde auf 350°C erhitzt und ohne zu rühren 4 Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Man erhält 2491 g eines schwefelhaltigen Kondensationsproduktes.

Dieses wird in dem für die Herstellung des Pyropolymer A beschriebenen Planschliffbecher aus Quarzglas 7 Stunden auf 350°C erhitzt. Danach wird innerhalb von 6 Stunden auf 1000°C erhitzt und 15 Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Man erhält 814 g schwefelhaltiges Pyropolymer in Form eines metallisch glänzenden Produktes (spezifische Leitfähigkeit: 9,8 S/cm; Schwefelgehalt: 10,5 Gew.-%).

15 BeispieleBeispiel 1

Jeweils 1 kg einer 10 Gew.-%igen Lösung von Bisphenol-A-Polycarbonat (Makrolon 5705®) in Methylchlorid werden mit einer bestimmten Menge Pyropolymer A (Korngröße: 12 µ) vermischt. Aus den so erhaltenen schwarzen Suspensionen werden Folien einer Naßdicke von 1000 µ gezogen. Von den nach dem Trocknen erhaltenen antistatischen Polycarbonatfolien werden die Oberflächenwiderstände (nach DIN 53482) bestimmt.

In der nachstehenden Tabelle sind die eingesetzten Mengen an Pyropolymer A und der Oberflächenwiderstand der mit den angegebenen Mengen Pyropolymer A ausgerüsteten Polycarbonatfolien zusammengestellt.

30 Tabelle

	Eingesetzte Menge an Pyropolymer A [g]	Oberflächenwiderstand der nach dem Trocknen erhaltenen Folien (be- stimmt nach DIN 53482) [Ω]
35	a) 11,1	$1,9 \times 10^9$
	b) 25	9×10^8
	c) 43	$6,9 \times 10^8$
40	d) 67	$2,1 \times 10^4$
	e) 100	$1,3 \times 10^3$

45

Beispiel 2

100 Gew.-Teile Bisphenol-A-Polycarbonat-Pulver (Makrolon 2808®) werden 100 Gew.-Teilen Pyropolymer A (Korngröße: 5 - 25 µ) gemischt und bei 240°C unter einem Druck von 1440 Kp/cm² zu einer Platte verpreßt. Die so erhaltene stabile Platte weist eine spezifische Leitfähigkeit von $5,4 \times 10^{-3}$ S/cm auf.

55

Beispiel 3

100 Gew.-Teile pulverförmiges Poly-(2,6-dimethyl-p-phenylenoxid) und 100 Gew.-Teile Pyropolymer B - (Korngröße: 5 -25 μ) werden miteinander vermischt und das Gemisch 10 Minuten bei 300 °C und einem Druck von 1100 Kp/m² zu einer Platte gepreßt. Die erhaltene Stabile Platte weist eine spezifische Leitfähigkeit von $2,4 \times 10^{-3}$ S/cm auf.

Beispiel 4

100 Gew.-Teile Polyparaphenylen-sulfid und 100 Gew.-Teile Pyropolymer A (Korngröße: <12 μ) werden miteinander gemischt und bei 300°C und einem Druck von 750 Kp/cm² 5 Minuten verpreßt. Die so erhaltene Platte weist eine spezifische Leitfähigkeit von $2,8 \times 10^{-3}$ S/cm auf.

Beispiel 5

Elastomers Vinylpolybutadien (hergestellt aus Butadien1,2) wird auf -80°C abgekühlt und in einer Granuliermaschine zerkleinert. 55 Gew.-Teile dieses Granulates werden mit 45 Gew.-Teilen Pyropolymer E - (Korngröße: 5 -25 μ) vermischt. Die Mischung wird unter einem Druck von 450 Kp/ cm² zu einer Platte verpreßt. Die elastomere Platte weist eine spezifische Leitfähigkeit von $2,4 \times 10^{-1}$ S/cm auf.

Beispiel 6

250 Gew.-Teile Polypropylen werden mit 750 Gew.-Teilen Pyropolymer A (Korngröße: <65 μ) gemischt und in einem Extruder bei 220°C zu einem Strang verarbeitet. Eine aus diesem Strang bei 200°C und einem Druck von 500 Kp/cm² hergestellte Platte weist eine spezifische Leitfähigkeit von $6,9 \times 10^{-4}$ S/cm auf.

Beispiel 7

300 Gew.-Teile anpolymerisiertes Methylmethacrylat werden mit 250 Gew.-Teilen Pyropolymer C - (Korngröße: <500 μ) vermischt und mit 100 mg Bis-(4-chlorbenzoyl)-peroxid versetzt und anschließend bei 160°C und einem Druck von 570 Kp/cm² verpreßt. Die so erhaltene Platte weist eine spezifische Leitfähigkeit von $8,7 \times 10^{-1}$ S/cm auf.

Beispiel 8

50 Gew.-Teile eines Copolymerisates aus 95 Gew.-% Methacrylsäuremethylester und 5 Gew.-% Acrylsäureethylester werden mit 100 Gew.-Teilen Pyropolymer A (Korngröße: <50 μ) gemischt und in 70 Gew.-Teile Methacrylsäuremethylester eingerührt. Die so erhaltene Masse wird mit 100 mg Bis-(4-Chlorbenzoyl)-peroxid versetzt, auf ein Aluminium-Blech gegossen und anschließend 18 Stunden bei 80°C zum Aushärten aufbewahrt. Das Rohprodukt wird anschließend durch 10-minütiges Pressen bei 160°C unter einem Druck von 566 Kp/cm² zu einer Platte verpreßt. Die so erhaltene Platte von 4 mm Dicke weist eine spezifische Leitfähigkeit von $3,8 \times 10^{-1}$ S/cm auf.

Beispiel 9

X Gew.-Teile Copolymerisat aus 95 Gew.-% Methacrylsäuremethylester und 5 Gew.-% Acrylsäureethylester und Y Gew.-Teile Pyropolymer D (Korngröße: <25 μ) werden miteinander vermischt und 10 Minuten bei 160° C unter einem Druck von 560 Kp/cm² verpreßt.

In der nachstehenden Tabelle sind die in den einzelnen Versuchen eingesetzten Mengen an Copolymerisat und Pyropolymer und die spezifischen Leitfähigkeiten der aus diesen Komponenten erhaltenen Polymerisat-Platten zusammengestellt.

Tabelle

5		X	Y	Spez. Leitfähigkeit
		[Gew.-Teile]	[Gew.-Teile]	[S/cm]
	a)	80	20	2×10^{-7}
	b)	50	50	$2,8 \times 10^{-1}$
10	c)	30	70	5

Beispiel 1015 Beispiel 10

Je 100 Gew.-Teile einer 40 Gew.-%igen wässrigen Polyurethandispersion (DLN® der BAYER AG) werden mit X Gew.-Teilen Pyropolymer A (Korngröße: $<63 \mu$) gut verrührt. Die Gemische werden auf Glasplatten gegossen und bilden dort einen elastischen Überzug.

20 In der nachstehenden Tabelle sind die zugesetzten Mengen an Pyropolymer A und der mit diesen Mengen erreichte Oberflächenwiderstand der erhaltenen Überzüge zusammengestellt.

25 Tabelle

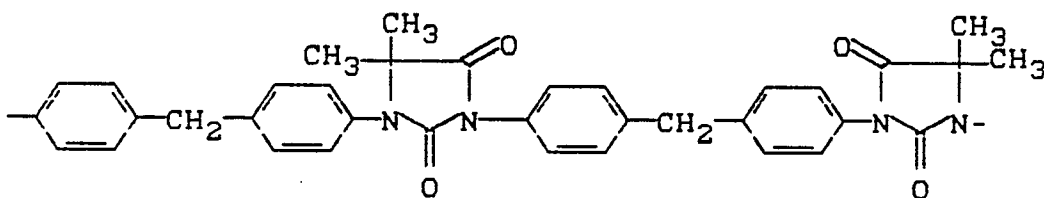
	X	Oberflächenwiderstand der
	[Gew.-Teile]	Überzüge [Ω]
30	a) 10	5×10^7
	b) 20	$1,5 \times 10^6$
	c) 25	5×10^3
35	d) 30	2×10^3
	e) 50	$1,4 \times 10^2$

40 Beispiel 11

Eine aus 100 Gew.-Teilen Polyparaphenylen-sulfid und 100 Gew.-Teilen Pyropolymer A (Korngröße: $<63 \mu$) hergestellte Platte (Abmessungen: $25 \times 25 \times 2$ mm) wurde mit 2 elektrischen Kontakten versehen, mit einem Polyhydantoinlack überzogen und in einem Gefäß mit 50 g Wasser bedeckt. Nach dem Anlegen einer Gleichspannung von 24 V/30 V/36 V erwärmt sich das Wasser auf $47^\circ\text{C}/53^\circ\text{C}/56^\circ\text{C}$. D.h. die Platte wirkte als Heizplatte.

50 Beispiel 12

500 g einer 10 gew.-%igen Lösung eines aus der wiederkehrenden Struktureinheit



aufgebauten Polyhydantoin (mittlere Molmasse: 84000 g) in Methylenchlorid werden mit 50 g Pyropolymer B (Korngröße: $<40 \mu$) vermischt und homogenisiert. Nach dem Entgasen wird aus dieser Suspension eine Folie mit einer Naßdicke von 1 mm gezogen. Der Oberflächenwiderstand dieser Folie beträgt nach dem Trocknen $5,6 \times 10^3 \Omega$.

Beispiel 13

100 g einer 30 %igen Lösung eines Polyhydantoin in einem Phenol/Kresol-Gemisch (Resistherm PH20®) werden mit 15 g Pyropolymer C (Korngröße: $<18 \mu$) vermischt und mit 50 g eines 1:1-Gemisches aus Xylol/Phenol verdünnt. Nach dem Homogenisieren mit einem Dissolver werden auf Glasplatten Naßfilme von 200 μ Dicke aufgetragen. Diese Filme werden 20 Minuten bei 200°C und 10 Minuten bei 300°C eingebrannt. Die auf diese Weise erhaltenen elastischen Beschichtungen weisen einen Oberflächenwiderstand von $6,8 \times 10^4 \Omega$ auf.

Beispiel 14

100 g eines flüssigen Epoxidharzes aus technischem Hexahydrophthalsäurebisglycidylester - (Epoxidwert: 0,58) und 100 g aufgeschmolzenes Hexahydrophthalsäureanhydrid werden mit 100 g Pyropolymer C (Korngröße: $<63 \mu$) vermischt und mit 2 g Dimethylbenzylamin als Katalysator versetzt. Nach dem Entgasen wird die Masse in eine Form gegossen und 4 Stunden auf 80°C und anschließend 16 Stunden auf 160°C erwärmt. Der auf diese Weise erhaltene Gießharz Formkörper weist eine spezifische Leitfähigkeit von $1,8 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ auf.

Beispiel 15

100 g eines lufttrocknenden Alkydharzes werden mit 50 g Pyropolymer A (Korngröße: $<12 \mu$) vermischt. Nach dem Homogenisieren mit einem Dissolver werden Glasplatten mit dem Gemisch bestrichen. Die nach dem Trocknen über Nacht entstandenen Lackfilme weisen einen Oberflächenwiderstand von $6,1 \times 10^6 \Omega$ auf.

Beispiel 16

50 Gew.-Teile pulverförmiges Pyropolymer A (Korngröße: $<63 \mu$) und 50 Gew.-Teile Polyphenylensulfid (Ryton P 4 der Phillips Petroleum Comp.) werden zunächst mechanisch miteinander vermischt. Dieses Gemisch wird im Vakuum bei 130°C getrocknet und anschließend unter Verwendung eines Doppelwellenextruders (ZSK 32 der Fa. Werner & Pfleiderer) bei 330°C schmelzcompoundiert. Der aus dem Extruder austretende Schmelzenstrang wird nach dem Erkalten granuliert. Aus dem so erhaltenen Granulat werden nach Vortrocknen bei 130°C bei einer Schmelztemperatur von 340°C und einer Werkzeugtemperatur von 130°C Rundplatten (Durchmesser: 800 mm, Dicke: 2 mm) gespritzt. Die elektrischen Widerstandswerte der so erhaltenen Rundplatten betragen:
spezifischer Durchgangswiderstand: $110 \Omega \times \text{cm}$
spezifischer Oberflächenwiderstand: 560Ω

Beispiel 17

Unter Verwendung eines Zweiwalzenstuhles, dessen Walzen auf 150°C aufgeheizt sind, werden 40 Gew.-Teile Pyropolymer A (Korngröße: <25 µ) in 60 Gew.-Teile Polystyrol (Polystyrol 168 N der BASF) eingearbeitet. Das als Walzfell anfallende Compound wird anschließend in einer auf 170°C aufgeheizten Presse zu quadratischen Platten (Abmessungen: 120 × 120 mm; Dicke: 4 mm) verpreßt. Der spezifische Durchgangswiderstand der Platten beträgt 1000 Ω × cm.

10 Beispiel 18

In 50 Teile Polyamid 6 mit einer relativen Lösungsviskosität von 2,9 (gemessen an einer Lösung von 1 g Polyamid in 100 ml m-Cresol bei 25°C) werden 50 Teile Pyropolymer B (Korngröße: <63 µ) auf einem Doppelwellen-Extruder (ZSK 53 der Fa. Werner & Pfleiderer) bei einer Massetemperatur von 250°C und einem Durchsatz von 24 kg/h eingearbeitet. Der abgezogene Strang wird gekühlt, granuliert und getrocknet. Anschließend wird das Granulat auf einer Spritzgießmaschine (A 270 der Firma Arburg) zu Probekörpern der Abmessung 80 × 10 × 4 mm und 127 × 12,7 × 1,6 mm verarbeitet.

In der nachstehenden Tabelle sind die Eigenschaften dieser Probekörper sowie die Eigenschaften der aus reinem Polyamid hergestellten Probekörper zusammengestellt.

20 Auf den Oberflächen der Prüfkörper war weder während oder nach dem Spritzvorgang, noch nach 7-tägiger Lagerung bei 70°C im Trockenschrank irgendeine Abscheidung des Pyropolymer B feststellbar; der Oberflächenglanz der Prüfkörper war unverändert.

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle

	mit Pyropolymer B ausgegühtes PA 6	reines PA 6
Wärmeleitfähigkeit [W/Km)	0,566	0,250
Oberflächenwiderstand [Ω]	1,2 x 10 ⁵	4 x 10 ¹⁴
Biegespannung 3,5 % [N/mm ²]	149	85
Biege-E-Modul [N/mm ²]	5708	2600
Schlagzähigkeit (Meth. 1 C nach ISO 180) [kJ/m ²]	33,1	nicht gebrochen
Kerbschlagzähigkeit (Meth. 1 A nach ISO 180) [kJ/m ²]	9,3	5,0
Brandverhalten (bestimmt nach UL 94)	V 2	V 2
gesamte Nachbrennzeit bei 10 Beflammungen [sec]	21	147

Ansprüche

1. Organische Polymere mit erhöhter elektrischer Leitfähigkeit, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein -
 schwefelenthaltendes Pyropolymer enthalten, das durch Pyrolyse eines schwefelhaltigen Kondensationspro-
 duktes aus aromatischen Verbindungen, die gegebenenfalls heterocyclische Ringe mit O, S oder N als
 Heteroatome enthalten, und Schwefel oder Schwefel abgebenden Verbindungen erhalten wurde.

2. Organische Polymere gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie das schwefelhaltige Pyropolymer in einer Menge von 0,5 -80 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des elektrisch leitfähigen Polymers enthalten.

3. Organische Polymere gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie das schwefelhaltige Pyropolymer in einer Menge von 10 -70 Gew.-% bezogen auf das leitfähige organische Polymer enthalten.

4. Organische Polymere gemäß Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Polymere Thermoplaste, Duromere, Elastomer oder Lacke sind.

5. Verfahren zur Herstellung von organischen Polymeren mit verbesserter elektrischer Leitfähigkeit, dadurch gekennzeichnet, daß man ein durch Pyrolyse eines schwefelhaltigen Kondensationsproduktes aus aromatischen Verbindungen, die gegebenenfalls heterocyclische Ringe mit O, S oder N als Heteroatome enthalten, und Schwefel oder Schwefel abgebenden Verbindungen erhaltenes schwefelhaltiges Pyropolymer nach für die Einarbeitung von Füllstoffen in organische Polymere üblichen Methoden in die organischen Polymere einarbeitet.

6. Verwendung von schwefelhaltigen Pyropolymeren, die durch Pyrolyse schwefelhaltiger Kondensationsprodukte aus aromatischen Verbindungen, die gegebenenfalls heterocyclische Ringe mit O, S oder N als Heteroatome enthalten, und Schwefel oder Schwefel abgebenden Verbindungen erhalten wurden, zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit von organischen Polymeren.

20

25

30

35

40

45

50

55