

(19)



(11)

EP 2 770 104 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
27.08.2014 Patentblatt 2014/35

(51) Int Cl.:
D21H 13/50 ^(2006.01) **D21H 15/02** ^(2006.01)
C08K 3/04 ^(2006.01) **H01B 1/24** ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **14156382.5**

(22) Anmeldetag: **24.02.2014**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME

(30) Priorität: **26.02.2013 DE 102013101899**

(71) Anmelder:
• **RESO GmbH & Co. KG**
86415 Mering (DE)

• **Helfer, Peter**
85221 Dachau (DE)

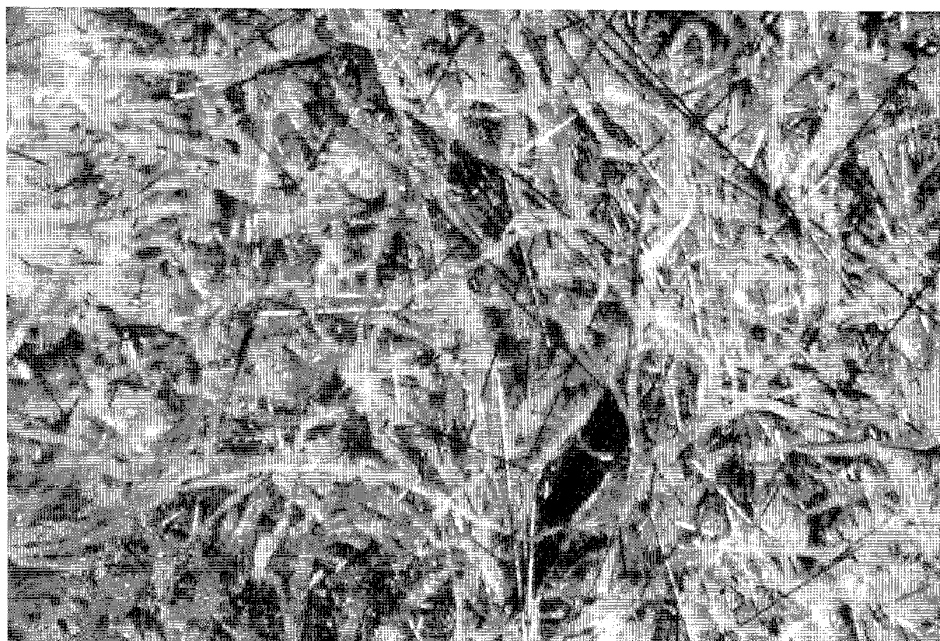
(72) Erfinder:
• **Helfer, Peter**
85221 Dachau (DE)
• **Der andere Erfinder hat auf seine Nennung
verzichtet.**

(74) Vertreter: **Wittmann, Ernst-Ulrich et al**
Fleuchaus & Gallo Partnerschaft mbB
Patent- und Rechtsanwälte
Steinerstrasse 15/A
81369 München (DE)

(54) **Elektrisch leitendes Papiergefüge**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein elektrisch leitendes Papiergefüge bestehend aus Faserstoffen, chemischen Additiven und Restfeuchte und ist dadurch gekennzeichnet, dass das Papiergefüge cellulosehaltige Faserstoffe und Kohlenstofffasern aufweist, durch deren

Mischungsverhältnis der spezifische Widerstand des Papiergefüges in einem Bereich zwischen $10^{-1} \Omega m$ und $10^{-6} \Omega m$ liegt. Ferner umfasst die Erfindung auch ein Verfahren zu Herstellung dieses Papiergefüges und dessen spezifische Verwendung.



Figur 1

EP 2 770 104 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein elektrisch leitendes Papiergefüge und ein Verfahren zu dessen Herstellung, sowie die Verwendung des elektrisch leitenden Papiergefüges zum Beispiel als Heizelement.

[0002] Aus dem Stand der Technik sind flächige Gebilde bekannt, welche zum Beispiel aus Kohlenstoffnanoröhrchen hergestellt werden. Es handelt sich hierbei u.a. um sogenanntes Bucky-Papier, welches durch die Filtration aus einer Suspension von Kohlenstoffnanoröhrchen hergestellt wird. Nachteilig hierbei ist jedoch, dass die Herstellung solcher flächigen Gebilde sehr aufwendig und damit teuer ist. Darüber hinaus werden zur Herstellung dieser Systeme ausschließlich Kohlenstoffnanoröhrchen verwendet. Neben diesen sehr speziellen Verwendungsmöglichkeiten von Kohlenstoff werden in der Industrie auch zunehmend kohlenstofffaserverstärkte Kunststoffe (CFK) als Leichtbaumaterial verwendet. Hierbei setzt sich der kohlenstofffaserverstärkte Kunststoff aus einzelnen Kohlefasern, Kohlenstoffaseroovings oder Kohlefasergewebe zusammen, welche mit Epoxidharz zu einer Matrix verbunden werden. Nachteilig ist hierbei jedoch, dass der entsprechende kohlenstofffaserverstärkte Kunststoff in seiner Herstellung relativ teuer ist, jedoch im Vergleich zu anderen Materialien nur relativ schwer wiederaufbereitet und zu neuen Produkten verarbeitet werden kann.

[0003] Im Stand der Technik ist es des weiteren bekannt, dass Papier, welches u.a. aus pflanzlichen Cellulosefasern - sei es Zellstoff, Holzstoff oder dergleichen - hergestellt wird, im wesentlichen elektrisch isolierende Eigenschaften hat, die in einem gewissen Umfang auch vom Feuchtigkeitsgehalt des Papiers bei seinem Einsatz beeinflusst werden. So ist es zum Beispiel bekannt Papier als Isoliermaterial zur Herstellung von Kondensatoren zu verwenden. Üblicherweise ist der spezifische Widerstand von Papier bei Standardbedingungen größer als $10^{10} \Omega m$ und die elektrische Leitfähigkeit kleiner als $10^{-10} S/m$, so dass man konventionelles Papier als Nichtleiter bezeichnet.

[0004] Ausgehend von diesem Stand der Technik ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein Papier bereit zu stellen, bei welchem die elektrischen Leiteigenschaften gezielt beeinflusst werden können, um insbesondere den Einsatzbereich von Papier bzw. Papiergefüge zu erweitern bzw. zu verbessern.

[0005] Die vorstehende Aufgabe wird durch elektrisch leitendes Papiergefüge gemäß Anspruch 1 und das Verfahren zu dessen Herstellung gemäß Anspruch 15 gelöst. Bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen elektrisch leitenden Papiergefüges und dessen Herstellungsverfahren sind Gegenstand der jeweiligen Unteransprüche.

[0006] Das erfindungsgemäß elektrisch leitende Papiergefüge weist als wesentliche Materialkomponenten eine Mischung aus Faserstoffen, chemischen Additiven und Restfeuchte auf. Dabei umfasst die Mischung der

Faserstoffe wenigstens cellulosehaltige Faserstoffe und Kohlenstofffasern, insbesondere recycelte Kohlenstofffasern, deren Mischungsverhältnis so gewählt ist, dass der spezifische Widerstand des fertigen Papiergefüges unter Standardbedingungen in einem Bereich zwischen $10^{-1} \Omega m$ und $10^{-6} \Omega m$ liegt.

[0007] Gemäß der vorliegenden Erfindung werden hierbei als cellulosehaltige Faserstoffe alle Faserstoffe, insbesondere natürlichen Ursprungs verstanden, welche vorzugsweise aus einer Gruppe von Faserstoffen ausgewählt werden, welche Holzfasern, Halbzellstoffe, Thermomechanical Pulp, Hadern bzw. Baumwollfasern, chemisch aufgeschlossene Cellulose wie Sulfat- oder Sulfitzellstoff, Holzstoff, chemisch modifizierten Holzstoff, wiederaufbereiteten Faserstoffe, Kombinationen hiervon und dergleichen umfasst.

[0008] Unter Kohlenstofffasern im Sinn der vorliegenden Erfindung werden vorzugsweise industriell erzeugte Fasern, die aus kohlenstoffhaltigem Material gebildet und beispielsweise durch Pyrolyse in ein graphitartig Kohlenstoffanordnung umgewandelt werden verstanden. Solche Fasern können isotrop oder anisotrop erzeugt werden und haben meist einen Durchmesser von etwa $5 \mu m$ bis $8 \mu m$. Diese Einzelfasern werden bei der Verarbeitung zu Bündel (Roving) mit 1.000 bis 400.000 Einzelfasern zusammengefasst und können dann weiterverarbeitet werden. Kohlenstofffasern sind sowohl elektrisch, als auch thermisch gut leitfähig. Darüber hinaus werden als Kohlenstofffasern Faserstoffe aus einer Gruppe verstanden, welche hochfeste Kohlenstofffasern, insbesondere high tensility / high tenacity, intermediate modulus, hochsteife insbesondere high modulus, ultra modulus, ultra high modulus, ultra modulus strength, hochsteife / hochfeste Kohlenstofffasern, Kombinationen hiervon und dergleichen aufweist.

[0009] In der Industrie finden zunehmend kohlenstofffaserverstärkte Kunststoffe (CFK) als Leichtbaumaterial Anwendung. Dieser Wachstumstrend der Vergangenheit wird auch in Zukunft weiter anhalten. CFK setzt sich im Allgemeinen aus einzelnen Kohlefasern, Kohlefaseroovings oder Kohlefasergeweben in Verbindung mit Epoxidharz als Matrix zusammen. Durch die sehr energieintensive Produktion der Kohlefasern stellt sich zunehmend die Frage der Nachhaltigkeit. Da in naher Zukunft mit steigenden Abfallströmen ausgedienter CFK-Produkte zu rechnen ist, sind bereits jetzt Lösungen zur Verwertung dieser Materialien zu entwickeln und bereitzustellen.

[0010] Eine mögliche Aufbereitung solcher kohlenstofffaserverstärkte Kunststoffe kann beispielsweise durch die thermochemische Spaltung (Pyrolyse) von organischen Verbindungen erfolgen, bei welcher das Epoxidharz aus dem kohlenstofffaserhaltigen Kunststoff entfernt (insbesondere durch Sublimation) wird. Mit diesem Prozess erhält man relativ reine Kohlenstofffasern, welche nach der Zerfaserung, Sortierung und ggf. Zerkleinerung für eine Weiterverarbeitung zur Verfügung stehen.

[0011] Bei der Zerfaserung und Zerkleinerung der freigelegten Kohlenstoffstrukturen liegt es auch im Sinn der vorliegenden Erfindung, dass die so erhaltenen Faserstoffe eine bevorzugte Längenverteilung bzw. einen entsprechenden Schwerpunkt aufweisen, welche vorzugsweise in einem Bereich zwischen 1 μm bis 50.000 μm , vorzugsweise in einem Bereich zwischen 8.000 μm bis 50.000 μm , besonders bevorzugt in einem Bereich zwischen 1 μm bis 8.000 μm und weiter besonders bevorzugt in einem Bereich zwischen 5.000 μm bis 8.000 μm liegt. Diese Längenverteilung ist sowohl beim Einsatz von primären Kohlenstofffasern, als auch bei wiederaufbereiteten Kohlenstofffasern von Vorteil, da sich so die entsprechenden Kohlenstofffasern gut und insbesondere homogen mit den übrigen cellulosehaltigen Faserstoffen des Stallgemisches zur Herstellung des Papiergefüges mischen lassen. Ziel ist es insbesondere hierbei, eine möglichst homogene Verteilung der wenigstens zwei Faserstoffbestandteile sowohl in der Suspension zur Herstellung eines Papiergefüges, als auch im Papiergefüge selbst zu gewährleisten.

[0012] Gemäß einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der Anteil an Kohlenstofffasern in dem Papiergefüge (bei kontrollierten klimatischen Bedingungen von 23 °C und 50 % rel. Luftfeuchtigkeit) größer 35 % bzw. liegt zwischen größer 35 % und 99 %, vorzugsweise zwischen 45 % und 85 %, besonders bevorzugt zwischen 50 % und 80 %, ganz besonders bevorzugt über 50 %. Hierbei ist auch erfindungsgemäß zu berücksichtigen, dass mit der Zunahme des Anteils an primären und/oder wiederaufbereiteten Kohlenstofffasern der spezifische Widerstand des hiermit gebildeten Papiergefüges abnimmt und die Leitfähigkeit des so gebildeten Papiers zunimmt.

[0013] Vorteil eines erhöhten Anteils an Kohlenstofffasern im Papiergefüge sind unter anderem eine verbesserte Leitfähigkeit, die Reduzierung des elektrischen Widerstandes im Blatt- bzw. Papiergefüge und die damit verbundene höhere Leitungsaufnahme. Erzielt werden kann der erhöhte Einsatz von Kohlenstofffasern durch die gewählte Faserlängenverteilung der Kohlenstofffasern und/oder die Kombination mit dem Papierfaserstoff. Dieser kann beispielsweise Bauwollfaserstoff (Hader) sein, der insbesondere durch eine gezielte Mahlung (Holländermahlung) gezielt fibrilliert wird und damit ein besonders hohes Festigkeitspotential für das zu erzeugende Papiergefüge bereitstellen kann.

[0014] Der spezifische Widerstand des erfindungsgemäßen Papiergefüges liegt im Bereich von $10^{-2} \Omega\text{m}$ und $10^{-5} \Omega\text{m}$, vorzugsweise zwischen 10^{-2} und $10^{-4} \Omega\text{m}$, besonders bevorzugt zwischen 10^{-2} bis $10^{-3} \Omega\text{m}$, ganz besonders bevorzugt bei ca. $30^{-2} \Omega\text{m}$ bzw. $50^{-2} \Omega\text{m}$.

[0015] Entsprechend einer weiteren, besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das oder die chemischen Additive aus einer Gruppe ausgewählt werden, welche insbesondere Retentionsmittel, Entwässerungshilfsmittel, Retentionsmittel-Dual-Systeme oder Mikropartikelsysteme, Nass- und Tro-

ckenverfestiger, Leimungsmittel, Füllstoffe und/ oder Pigmente, insbesondere aus einer Gruppe von Talkum, Titandioxid, Aluminiumhydroxid, Bentonit, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Kaolin ausgewählt, Entschäumer, Entlüfter, Biozide, Enzyme, Bleichhilfsmittel, optische Aufheller, Farbstoffe, Nuancierfarbstoffen, Störstofffänger, Fällungsmittel (Fixiermittel), Benetzungsmittel, pH-Regulatoren umfasst.

[0016] Alternativ oder in Kombination kann das chemische Additiv auch aus einer Gruppe von vorzugsweise wasserlöslichen Polymeren ausgewählt werden, welche insbesondere aminhaltige Polymere, Polyethylenimin, Pyrolidin, Polyamide, Polyacrylamid, Aridin, Proteine, Peptide, polyetherhaltige Polymere, insbesondere Polyethylenoxid, Polyether, hydroxylgruppenhaltige Polymere, insbesondere Stärke, Carboxymethylcellulose, Polyvinylalkohol, geladene Polymere, insbesondere kationische Polymere, insbesondere kationische Stärke, Maisstärke, Kartoffelstärke, Weizenstärke, Reisstärke, ammoniumgruppenhaltige Polymere, anionische Polymere, insbesondere anionisch modifizierte Polyacrylamide, sulfonisierte Polymere, anorganische Salze mit hoher Ladungsdichte, insbesondere Aluminiumsalze, Aluminium(III)Chloride, Aluminiumsulfat, Natriumaluminat, anorganische, geladene Partikel/ Pigmente, insbesondere Bentonit, Montmorillonit, Natriumsilikat, Naßverfestiger, insbesondere Epichlorhydrinharze, Glyoxal, Zirkoniumsalze, Zirkoncarbonat, Kombination aus anionischen Polymeren und kationisch modifiziertem Pigmenten, Hilfsmittel zur Reduzierung des Entflammunktes, Kombinationen hiervon und dergleichen umfasst.

[0017] Das erfindungsgemäße Papiergefüge weist gemäß einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform ein Flächengewicht nach DIN EN ISO 536 auf, welches in einem Bereich von 15 g/m² bis 1.000 g/m², vorzugsweise zwischen 20 g/m² bis 800 g/m², besonders bevorzugt zwischen 20 g/m² bis 300 g/m², ganz besonders bevorzugt über 40 g/m² liegt.

[0018] Ein solches Papiergefüge weist ferner wenigstens in Abhängigkeit der Einsatzmenge von Kohlenstofffasern eine Leistungsaufnahme auf, welche im Bereich von 50 W/m² bis 5.000 W/m², vorzugsweise eine im Bereich von 100 W/m² bis 3.700 W/m², besonders bevorzugt im Bereich von 100 W/m² bis 1.000 W/m², ganz besonders bevorzugt im Bereich von 250 W/m² bis 750 W/m² liegt. Hierbei ist auf der Oberfläche des Papiergefüges eine Temperatur im Bereich von 15 °C bis 130 °C, vorzugsweise eine Oberflächentemperatur im Bereich von 35 °C bis 100 °C, besonders bevorzugt eine Oberflächentemperatur im Bereich von 15 °C bis 99 °C, ganz besonders bevorzugt eine Oberflächentemperatur im Bereich von 75 °C bis 130 °C zu erzielen.

[0019] Die vorliegende Erfindung wird auch durch ein Verfahren zur Herstellung des entsprechenden Papiergefüges und dessen Verwendung zur Herstellung spezifischer Produkte gelöst.

[0020] Hierbei weist das Verfahren zur Herstellung eines elektrisch leitenden Papiergefüges wenigstens fol-

gende Schritte auf:

- Bereitstellen einer Stoffsuspension aus cellulosehaltigem Faserstoff und Wasser;
- Zugabe wenigstens eines chemischen Additives;
- Zugabe der Kohlenstofffasern,
- Entwässern der Stoffsuspension und Herstellung des Papiergefüges;
- Mechanische Entwässerung und Trocknung des elektrisch leitenden Papiergefüges.

[0021] Gemäß einem weiteren alternativen Ausführungsbeispiel ist wenigstens ein Anteil der Kohlenstofffasern wiederaufbereitete Kohlenstofffasern, bei welchen beispielsweise eine pyrolytische Aufbereitung der Kohlefaserverbundwerkstoffe mit Harzentfernung durch Sublimation verwendet wurde. Solche wiederaufbereitete Kohlenstofffasern können Kohlefaserabschnitte oder aber auch Kohlefaserverbundwerkstoffe wie beispielsweise Rovingreste sein. Darüber hinaus ist es von besonderem Vorteil, dass die Faserlängenverteilung der wiederaufbereiteten Kohlenstofffasern mittels einer Zerkleinerungsstufe erfolgt.

[0022] Die Erfindung umfasst ferner auch die Verwendung des elektrisch leitenden Papiergefüges als Heizpapier, insbesondere als Heizelement in Böden, Wänden, Tapeten, Behältnissen, Stoffen, Kleidung, Tischplatten, Heizplatten, Heizmatten, Auto-Innenheizungen, insbesondere Tür-, Sitz-, Armaturenbrettheizungen, dem Strahlenschutz, Kombinationen hiervon und dergleichen.

[0023] Gemäß einem weiteren, besonders bevorzugten Ausführungsbeispiels ist das erfindungsgemäß elektrisch leitende Papiergefüge auch dazu geeignet, neben der stromleitenden Funktion auch insbesondere für die Abschirmung von Strahlung, wie zum Beispiel elektromagnetischer Strahlung verwendet zu werden.

[0024] Im Rahmen von Untersuchungen konnte hierbei gezeigt werden, dass zum Beispiel elektromagnetische Strahlung, insbesondere Mikrowellenstrahlung durch den Einsatz des erfindungsgemäßen Papiergefüges deutlich abgeschirmt werden kann.

[0025] Erfindungsgemäß elektrisch leitende Papiergefüge können somit in technischen Anlagen, bei elektronischen Baugruppen, in Wohnräumen und vielen anderen Anwendungen eingesetzt werden, um elektromagnetische Strahlung wirksam zu unterdrücken und somit abschirmend zu wirken. Ebenfalls kann es zum Einsatz kommen, um Menschen und Tiere gegenüber elektrischen, magnetischen und elektromagnetischen Feldern zu schützen.

[0026] Bei technischer Betrachtung kann die Zuverlässigkeit und Funktionssicherheit von empfindlichen Geräten und Einrichtungen verbessert werden. Somit können erfindungsgemäß elektrisch leitende Papiergefüge den Strahlungsextinktionskoeffizienten stark beeinflussen bzw. zu Gunsten der Umwelt verändern.

[0027] Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen

elektrisch leitenden Papiergefüges ist, dass die Aufarbeitung eines Kohlefaserverbundwerkstoffes, wie insbesondere CFK pyrolytisch erfolgt, wobei man das Harz durch Sublimation unter einer Temperatur von 550 °C entfernt - und somit die Kohlenstofffaser schadensfrei freigelegt wird. Hierbei liegen in der Regel uneinheitliche Faserlängen vor. Mittels einer nachgeschalteten Zerkleinerungsstufe werden diese Fasern homogenisiert und auf einen definierten Längenbereich gebracht. Die in verschiedenen Formen und Größen pyrolysierten und aufbereiteten Kohlenstofffasern werden in der Stoffaufbereitung mit der Altpapiersuspension gemischt und dann gemeinsam dem flächigen Papierherstellungsprozess zugeführt.

[0028] Als weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Papiergefüges ist anzuführen, dass das Papiergefüge relativ kostengünstig hergestellt werden kann, den Einsatz von Recyclingfasern sowohl bzgl. der Kohlenstofffasern als auch der Cellulosefasern ermöglicht, das Papiergefüge eine hohe Flexibilität / Verformbarkeit bereitstellt (Beweglichkeit), das Papiergefüge auch mit niedriger flächenbezogener Masse herstellbar ist, einfach in der Handhabung (Verwendung) und problemlos in der Lagerhaltung ist und sich auch einfach und spezifisch Ausrüsten lässt.

[0029] Durch die Flexibilität des Materials kann nahezu jede Form -wie mit normalem Papier - gestaltet werden.

[0030] Die Verarbeitung der Recycling-Kohlefaser (auch "rC" genannt) erfolgt zu dem erfindungsgemäßen elektrisch leitenden Papiergefüge mit einem Anteil von 1 bis zu 99 % der entsprechenden Recycling-Kohlefaser aus einer Faserstoffsuspension im Papierherstellungsprozess zu einem Papierblatt. Die flächenbezogene Masse kann hierbei zwischen 20 g/m² und 1.000 g/m² liegen.

[0031] Das kohlefaserhaltige Papiergefüge kann erfindungsgemäß elektrifiziert werden. Dabei erfolgt die Elektrifizierung zum Beispiel mit Schwachstrom zwischen 12 V und 40 V, bevorzugt mit 12 V oder 24 V (Gleich-, Wechselstrom), wodurch das kohlefaserhaltige Papiergefüge als Heizfläche verwendet werden kann.

[0032] Versuche zeigen, dass zum Beispiel bei 50 - 80 %-igen Kohlenfaserstoffanteil im Papiergefüge in Abhängigkeit der Stromaufnahme eine Oberflächentemperatur zwischen 15 bzw. 35 - 80 °C erreicht werden kann. Durch Anlegen eines höheren elektrischen Stromes ist es auch möglich, die Oberflächentemperatur auf über 100 °C zu steigern. Hierbei sind aber ggf. aufgrund des Entflammungspunktes von Papier ggf. weitere Maßnahmen zu ergreifen, um insbesondere eine Entzündung des Papiergefüges im Betrieb als Heizelement zu verhindern. Hierzu kann beispielsweise das Papiergefüge mit entflammungshemmenden Hilfsstoffen ausgerüstet oder behandelt werden, um somit die entsprechende Eigenschaft bereit zu stellen.

[0033] Ein möglicher Vorteil eines solchen Papiergefüges, welches ggf. auch als "Heizpapier" bezeichnet werden kann liegt u.a. darin, dass das Material den Pa-

piercharakter beibehält, weiterhin geschmeidig bleibt und wie klassisches Papier in alle Formen gestaltet und beschnitten werden kann. Ein Kaschieren auf Stein, Textilien oder andere Materialien ist ebenfalls möglich. So kann ein entsprechendes Papiergefüge als Wandheizung eingesetzt werden und durch die Anordnung an kalten Wänden wie beispielsweise in Kellern zur Vermeidung von Kältebrücken beitragen. Hierbei ist es nicht von Nöten besonders hohe Oberflächentemperaturen bereit zu stellen, sondern es ist ausreichend das Papiergefüge auf Raumtemperatur zu erwärmen. Damit kann bereits die Bildung von feuchten Stellen und somit auch die Gefahr von Schimmelbildung deutlich reduziert werden.

[0034] Darüber hinaus ist es von Vorteil, dass bei diesem System durch die flächige Ausdehnung und Homogenität eine gleichmäßige und flächige Wärmeverteilung bereit gestellt werden kann. Wird das Papiergefüge durch Löcher oder Risse beschädigt, so leidet die Stromführung bzw. Leitfähigkeit nicht, die gleichmäßige Verteilung der Wärme wird beibehalten.

[0035] Die Messung der Widerstandswerte erfolgte mit einem LCR-Messgerät des Herstellers Hewlett Packard. Die Messspannung zur Widerstandsbestimmung betrug 3 V. Die Messzelle wies einen kreisförmigen Zentrumskontakt und einen ringförmigen Außenkontakt im gleichmäßigen Abstand von 1 cm zum Zentrum auf.

[0036] Nachfolgend wird die Erfindung anhand verschiedener Ausführungsbeispiele beschrieben, wobei darauf hingewiesen wird, dass die Erfindung nicht auf die hier dargestellten Ausführungen beschränkt, sondern vielmehr auch entsprechende Abwandlungen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind. Weitere Merkmale der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden detaillierten Beschreibung der Zeichnungen in Verbindung mit den Ansprüchen. Es zeigt:

Figuren 1 bis 3 fotografische Aufsichtsdarstellungen verschiedener Ausführungsbeispiele des erfindungsgemäßen elektrisch leitenden Papiergefüges mit recycelten Kohlenstofffasern,

Figur 4 eine graphische Darstellung der Entwicklung der Papierfestigkeit des Papiergefüges bei Zunahme des Kohlenstofffaseranteils,

Figuren 5 und 6 graphische Darstellungen der Temperaturentwicklung des Papiergefüges über die Zeit;

Figur 7 eine graphische Darstellung der Leistungsaufnahme des Papiergefüges in Abhängigkeit der Oberflächentemperatur;

Figuren 8 und 9 graphische Darstellungen des elektrischen Widerstandes in Abhängigkeit der Oberflächentemperatur.

[0037] In den Figuren 1 bis 3 sind fotografische Aufsichtsdarstellung des erfindungsgemäßen elektrisch lei-

tenden Papiergefüges mit recycelten Kohlenstofffasern dargestellt. Gut erkennbar sind im Kontrast zu dem hier verwendeten altpapierhaltigen Papierfaserstoff die Anordnung der stabförmigen, dunkel bis schwarzfarbigen recycelten Kohlenstofffasern in dem Papiergefüge.

[0038] In Figur 4 ist graphisch die Entwicklung der Papierfestigkeit des Papiergefüges in Abhängigkeit des Kohlenstofffaseranteils im Papiergefüge dargestellt. Dabei ist auf der Abszisse der Anteil an recycelten Kohlenstofffasern im Papiergefüge in Stufen von 0, 20, 50 und 80% und auf der Ordinate die Festigkeit ausgehend von 100 % ohne einen Kohlenstofffaseranteil aufgetragen. Man sieht deutlich, wie die Festigkeit mit Zunahme an Kohlenstofffasern abnimmt und bei 80 % Anteil an Kohlenstofffasern nur noch ca. 30 % des Ausgangswertes beträgt.

[0039] In den Figuren 5 und 6 ist jeweils graphisch die Oberflächentemperaturentwicklung (Ordinate) verschiedener Papiergefüge über die Zeit (Abszisse) dargestellt. Hierbei wurden unterschiedliche Papiergefüge untersucht und die Oberflächentemperatur über 60 Sekunden (Figur 5) und 120 Sekunden (Figur 6) erfasst.

[0040] In der Figur 7 ist graphisch die Leistungsaufnahme eines Papiergefüges pro Quadratmeter ($P_{\text{spez.}}$ in W/m^2) in Abhängigkeit der Oberflächentemperatur in $^{\circ}\text{C}$ dargestellt. Hierbei wird deutlich wie stark die Leistungsaufnahme ausgehend bei $26,6^{\circ}\text{C}$ mit ca. 100 W/m^2 auf über 400 W/m^2 bei $40,0^{\circ}\text{C}$ steigt. Dabei wurde eine Spannung von 12 V bei einer Stromstärke von 2 A an den gegenüberliegenden Kanten des Papiergefüges angelegt.

[0041] Schließlich zeigen die Figuren 8 und 9 die Entwicklung des elektrischen Widerstandes in Ohm in Abhängigkeit der Oberflächentemperatur in $^{\circ}\text{C}$. In beiden Darstellungen wird deutlich, dass mit steigender Oberflächentemperatur - hier um ca. 20°C - der Widerstand des Papiergefüges um ca. 20 % abnimmt.

[0042] Im Rahmen von Untersuchungen zur Abschirmungseignung des erfindungsgemäßen Papiergefüges wurde festgestellt, dass zum Beispiel Mikrowellenstrahlung (Frequenz ca. 2450 MHz) durch ein entsprechendes Papiergefüge um mehr als 95 % reduziert werden konnte. So lag die Leistung der Quelle bei ca. 8 mW/cm^2 und hinter dem Papiergefüge bei $0,4 \text{ mW/cm}^2$.

[0043] Nachfolgend wird die Verarbeitung des erfindungsgemäßen Papier- / Blattgefüges beschrieben.

[0044] In einem ersten Versuch wurde ein Vlies aus Kohlenstofffasern verarbeitet. An den Seitenrändern wurde das Material gefaltet und in die Faltungen wurden mit einem schwarzen (rußhaltigen) Kleber silberfarbene Drähte eingeklebt.

[0045] Das zweite Vlies bestand auch aus Kohlefaser. An den Seitenrändern wurde das Material ebenfalls gefaltet und in die Faltungen wurden mit einem schwarzen (rußhaltigen) Kleber Kupferdrähte eingeklebt.

[0046] Im dritten Versuch bestand das Gewebe aus einer Mischung von Kohlenstofffasern und nicht elektrisch leitenden Fasern. An den Seitenrändern wurde das

Material wieder gefaltet und in die Faltungen wurden mit einem schwarzen (rußhaltigen) Kleber Kupferdrähte eingeklebt.

[0047] Die Gewebe wurden mit CapaColl GK auf einer Gipskartonplatte verklebt. Anschließend wurde mit Haftgrund grundiert und einmal mit Alpinaweiß beschichtet.

[0048] Das Gewebe aus dem ersten Versuch ließ sich nur unter Schwierigkeiten kleben. Durch die Verklebung und die eingebetteten Drähte verzog sich das Gewebe und haftete nicht richtig auf der Gipskartonplatte - es bildeten sich Wellen, die öfter angedrückt werden mussten, bis der Kleber schließlich soweit abgebunden war, um das Gewebe von sich aus an der Platte haften zu lassen. Durch die Faltung/Verklebung bildeten sich unregelmäßige Kanten auf der Platte. Bei der weiteren Verarbeitung zeigte sich, dass das Gewebe vom Zusammenhalt schwach ist. Malercrepp ließ sich nicht zerstörungsfrei ablösen. Ansonsten gestaltete sich der weitere Aufbau (Grundieren/Beschichten) als unproblematisch. Die Faltung/Verklebung verursacht eine stark unterschiedliche Schichtdicke im Bereich des Gewebes. Der verwendete Kleber verursacht aber keine Probleme bezüglich der Saugkraft des Untergrundes.

[0049] Das Gewebe aus dem zweiten Versuch ließ sich auch nur unter Schwierigkeiten kleben. Durch die Verklebung und die eingebetteten Drähte verzog sich das Gewebe und haftete nicht richtig auf der Gipskartonplatte - es bildeten sich Wellen, die öfter angedrückt werden mussten, bis der Kleber schließlich soweit abgebunden war, um das Gewebe von sich aus an der Platte haften zu lassen. Durch die Faltung/Verklebung bildeten sich unregelmäßige Kanten auf der Platte. Bei der weiteren Verarbeitung zeigte sich, dass das Gewebe des zweiten Versuchs vom Zusammenhalt her zwar schwach ist, es ist allerdings stärker als das Gewebe des ersten Versuchs. Das Malercrepp ließ sich besser ablösen, als im Versuch 1. Ansonsten gestaltete sich der weitere Aufbau (Grundieren/Beschichten) als unproblematisch. Die Faltung/Verklebung verursacht eine stark unterschiedliche Schichtdicke im Bereich des Gewebes. Dieser Ansatz ist deutlich zu sehen. Der verwendete Kleber verursacht aber keine Probleme bezüglich der Saugkraft des Untergrundes. Im Betrieb erwärmten sich die seitlichen Leiterbahnen überproportional und sehr schnell. Das Vließ wurde mit einer Spannung von 20 - 30 V bestromt.

[0050] Das Gewebe des Versuchs drei ließ sich problemlos verarbeiten, reagierte gut auf den Kleber und haftete gut an der GKP. Durch die Faltung/Verklebung bildeten sich leicht unregelmäßige Kanten auf der Platte. Die weitere Verarbeitung gestaltete sich unproblematisch. Im Gegensatz zu dem Gewebe aus den Versuchen eins und zwei ließ sich das Malercrepp am besten entfernen. Die Faltung/Verklebung verursacht eine unterschiedliche Schichtdicke im Bereich des Gewebes. Der verwendete Kleber verursacht aber keine Probleme bezüglich der Saugkraft des Untergrundes. Im Betrieb erwärmten sich die seitlichen Leiterbahnen überproportional und sehr schnell. Das Papiergefüge / Vließ wurde mit

einer Spannung von 20 - 30 V bestromt.

[0051] Ein weiterer Versuch mit an den gegenüberliegenden Papierrändern aufgeklebten Kupferfolien zeigten sich sehr zufriedenstellende Ergebnisse hinsichtlich Stromleitung, Strom- und Wärmeverteilung über die gesamte Fläche. Hierbei erwärmten sich die seitlichen Leiterbahnen nicht mehr überproportional, sondern wiesen die gleiche Temperatur auf, wie die gesamte Papierfläche.

Patentansprüche

1. Elektrisch leitendes Papiergefüge mit Faserstoffen, chemischen Additiven und Restfeuchte **dadurch gekennzeichnet, dass** das Papiergefüge cellulosehaltige Faserstoffe und Kohlenstofffasern aufweist, durch deren Mischungsverhältnis der spezifische Widerstand des Papiergefüges in einem Bereich zwischen $10^{-1} \Omega\text{m}$ und $10^{-6} \Omega\text{m}$ liegt.
2. Papiergefüge gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der cellulosehaltige Faserstoffanteil aus einer Gruppe von Faserstoffen ausgewählt wird, welche Holzfasern, Halbzellstoffe, Thermomechanical Pulp, Haden, chemisch aufgeschlossene Cellulose wie Sulfat- oder Sulfitzellstoff, Holzstoff, chemisch modifizierten Holzstoff, wiederaufbereiteten Faserstoffe, Kombinationen hiervon und dergleichen aufweist.
3. Papiergefüge gemäß einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die chemischen Additive aus einer Gruppe ausgewählt werden, welche insbesondere Retentionsmittel, Entwässerungshilfsmittel, Retentionsmittel-Dual-Systeme oder Mikropartikelsysteme, Nass- und Trockenverfestiger, Leimungsmittel, Füllstoffe und/oder Pigmente, insbesondere aus einer Gruppe von Talkum, Titandioxid, Aluminiumhydroxid, Bentonit, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Kaolin ausgewählt, Entschäumer, Entlüfter, Biozide, Enzyme, Bleichhilfsmittel, optische Aufheller, Farbstoffe, Nuancierfarbstoffen, Störstofffänger, Fällungsmittel (Fixiermittel), Benetzungsmittel, pH-Regulatoren, und/oder wasserlösliche Polymere, insbesondere aminhaltige Polymere, Polyethylenimin, Pyrolidin, Polyamide, Polyacrylamid, Aridin, Proteine, Peptide, polyetherhaltige Polymere, insbesondere Polyethylenoxid, Polyether, hydroxylgruppenhaltige Polymere, insbesondere Stärke, Carboxymethylcellulose, Polyvinylalkohol, geladene Polymere, insbesondere kationische Polymere, insbesondere kationische Stärke, Maisstärke, Kartoffelstärke, Weizenstärke, Reisstärke, ammoniumgruppenhaltige Polymere, anionische Polymere, insbesondere anionisch modifizierte Polyacrylamide, sulfonisierte Polymere, anorgani-

- sche Salze mit hoher Ladungsdichte, insbesondere Aluminiumsalze, Aluminium(III)Chloride, Aluminiumsulfat, Natriumaluminat, anorganische, geladene Partikel/ Pigmente, insbesondere Bentonit, Montmorillonit, Natriumsilikat, Naßverfestiger, insbesondere Epichlorhydrinharze, Glyoxal, Zirkoniumsalze, Zirkoncarbonat, Kombination aus anionischen Polymeren und kationisch modifiziertem Pigmenten, Kombinationen hiervon und dergleichen aufweist.
4. Papiergefüge gemäß einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil an Kohlenstofffasern größer 35 % oder zwischen größer 35 % und 99 %, vorzugsweise zwischen 45 % und 85 %, besonders bevorzugt zwischen 50 % und 80 %, ganz besonders bevorzugt über 50 % ist.
 5. Papiergefüge gemäß einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Kohlenstofffasern aus einer Gruppe ausgewählt werden, welche hochfeste Kohlenstofffasern insbesondere high tensility/ high tenacity, intermediate modulus, hochsteife insbesondere high modulus, ultra modulus, ultra high modulus, ultra modulus strength, hochsteife/ hochfeste Kohlenstofffasern Kombinationen hiervon und dergleichen aufweist.
 6. Papiergefüge gemäß einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Kohlenstofffasern eine Faserlänge in einem Bereich zwischen 1 µm bis 50.000 µm, vorzugsweise in einem Bereich zwischen 8.000 µm bis 50.000 µm, besonders bevorzugt in einem Bereich zwischen 1 µm bis 8.000 µm und weiter besonders bevorzugt in einem Bereich zwischen 5.000 µm bis 8.000 µm aufweisen.
 7. Papiergefüge gemäß einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** wenigstens ein Anteil der Kohlenstofffasern wiederaufbereitete Kohlenstofffasern sind.
 8. Papiergefüge gemäß einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die recycelten Kohlenstofffasern durch pyrolytische Aufarbeitung von Kohlefaserverbundwerkstoffen mit Harzentfernung durch Sublimation hergestellt werden.
 9. Papiergefüge gemäß einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die recycelten Kohlenstofffasern in einer Zerkleinerungsstufe auf eine homogene Faserlänge in einem Bereich zwischen 1 µm bis 50.000 µm, vorzugsweise in einem Bereich zwischen 8.000 µm bis 50.000 µm, besonders bevorzugt in einem Bereich zwischen 1 µm bis 8.000 µm und weiter besonders be-
- vorzugt in einem Bereich zwischen 5.000 µm bis 8.000 µm eingestellt werden.
10. Papiergefüge gemäß einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der spezifische Widerstand des Papiergefüges im Bereich von 10^{-2} Ωm und 10^{-5} Ωm, vorzugsweise zwischen 10^{-2} und 10^{-4} Ωm besonders bevorzugt zwischen 10^{-2} bis 10^{-3} Ωm, ganz besonders bevorzugt bei ca. 30^{-2} Ωm bzw. 50^{-2} Ωm liegt.
 11. Papiergefüge gemäß einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Flächengewicht des Papiergefüges nach DIN EN ISO 536 im Bereich von 15 bis 1000 g/m², vorzugsweise zwischen 20 bis 800 g/m², besonders bevorzugt zwischen 20 bis 300 g/m², ganz besonders bevorzugt über 40 g/m² liegt.
 12. Papiergefüge gemäß einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Papiergefüge eine Leistungsaufnahme im Bereich von 50 W/m² bis 5.000 W/m², vorzugsweise eine Leistungsaufnahme im Bereich von 100 W/m² bis 3.700 W/m², besonders bevorzugt eine Leistungsaufnahme im Bereich von 100 W/m² bis 1.000 W/m², ganz besonders bevorzugt eine Leistungsaufnahme im Bereich von 250 W/m² bis 750 W/m² aufweist.
 13. Papiergefüge gemäß einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Papiergefüge eine Oberflächentemperatur im Bereich von 15 °C bis 130 °C, vorzugsweise eine Oberflächentemperatur im Bereich von 35 °C bis 100 °C, besonders bevorzugt eine Oberflächentemperatur im Bereich von 15 °C bis 99 °C, ganz besonders bevorzugt eine Oberflächentemperatur im Bereich von 75 °C bis 130 °C aufweist.
 14. Verfahren zur Herstellung eines Papiergefüges gemäß einem der vorstehenden Ansprüche mit den Schritten:
 - Bereitstellen einer Stoffsuspension aus cellulosehaltigem Faserstoff und Wasser;
 - Zugabe wenigstens eines chemischen Additives;
 - Zugabe der Kohlenstofffasern;
 - Entwässern der Stoffsuspension und Herstellung des elektrisch leitenden Papiergefüges;
 - Mechanische Entwässerung und Trocknung des elektrisch leitenden Papiergefüges.
 15. Verfahren gemäß Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** wenigstens ein Anteil der Kohlenstofffasern wiederaufbereitete Kohlenstofffasern sind, bei welchen beispielsweise eine pyrolytische Aufbe-

reitung der Kohlefaserverbundwerkstoffe mit Harzentfernung durch Sublimation eingesetzt wird.

16. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 14 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Faserlängenverteilung der wiederaufbereiteten Kohlenstofffasern mittels einer Zerkleinerungsstufe erfolgt. 5
17. Verwendung des elektrisch leitenden Papiergefüges gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13 als Heizpapier, insbesondere als Heizelement in Böden, Wänden, Tapeten, Behältnissen, Stoffen, Kleidung, Tischplatten, Heizplatten, Heizmatten, Auto-Innenheizungen, insbesondere Tür-, Sitz-, Armaturenblechheizungen, für den Strahlenschutz, Kombinationen hiervon und dergleichen. 10 15

20

25

30

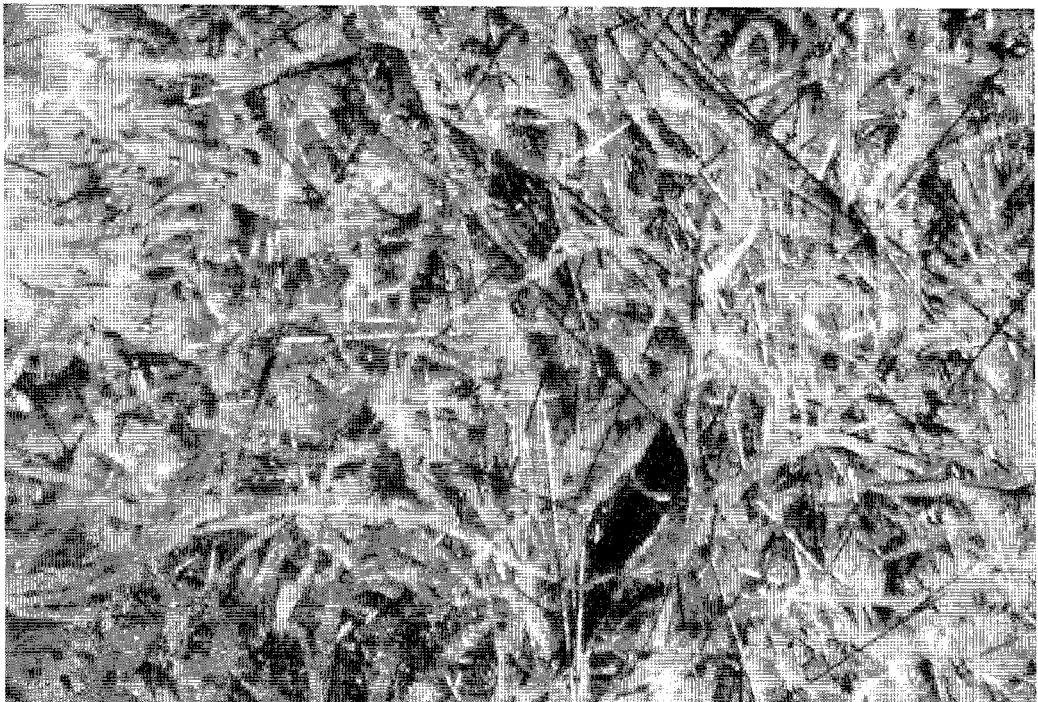
35

40

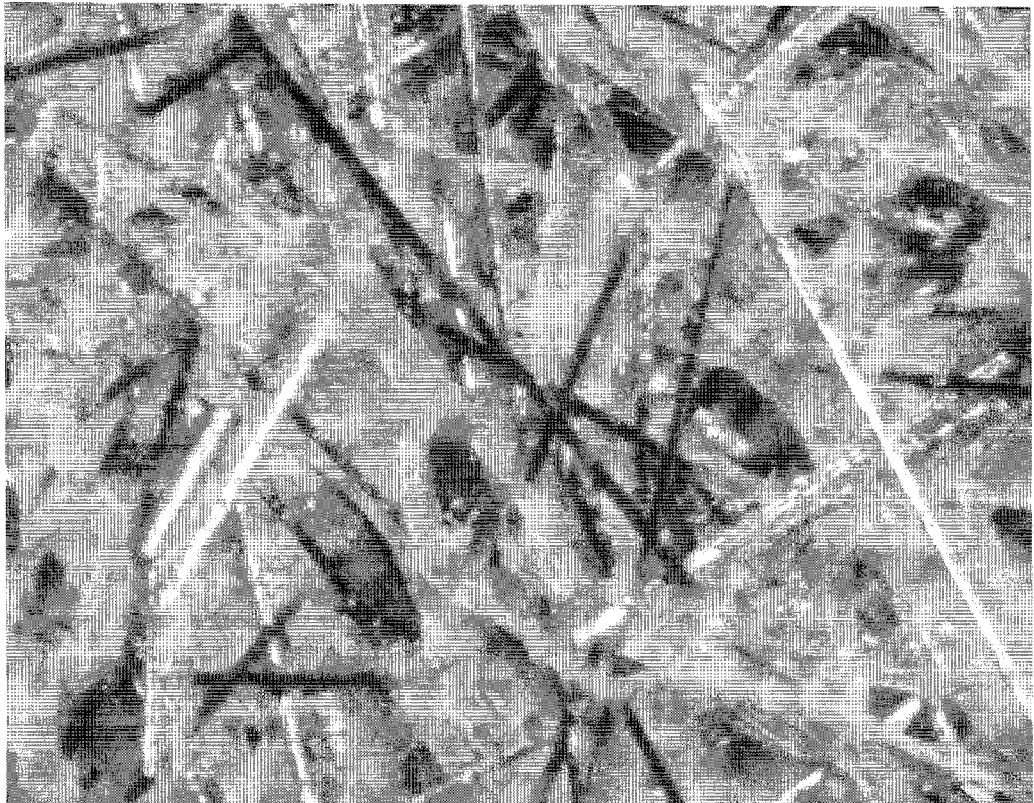
45

50

55



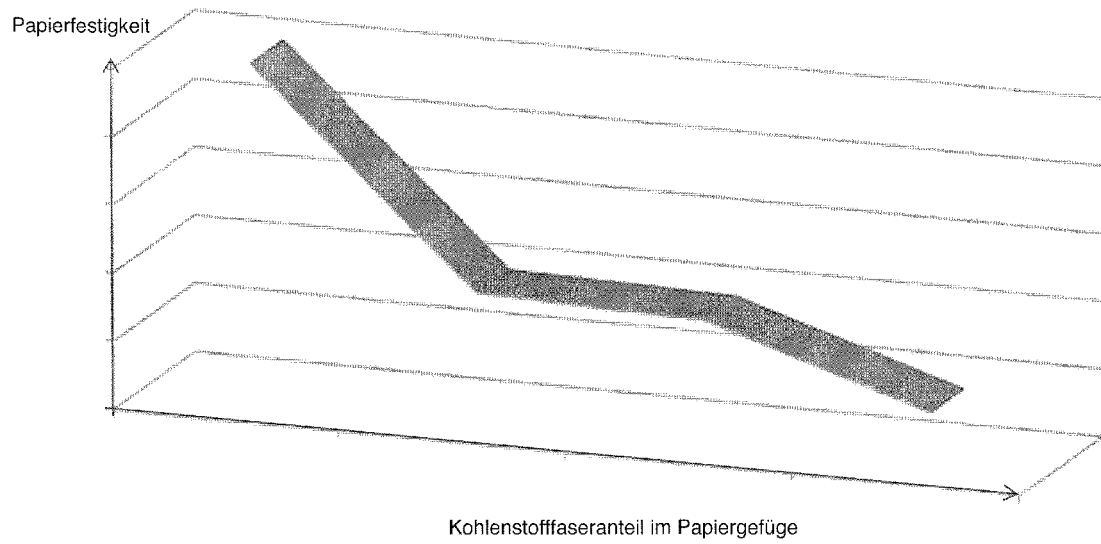
Figur 1



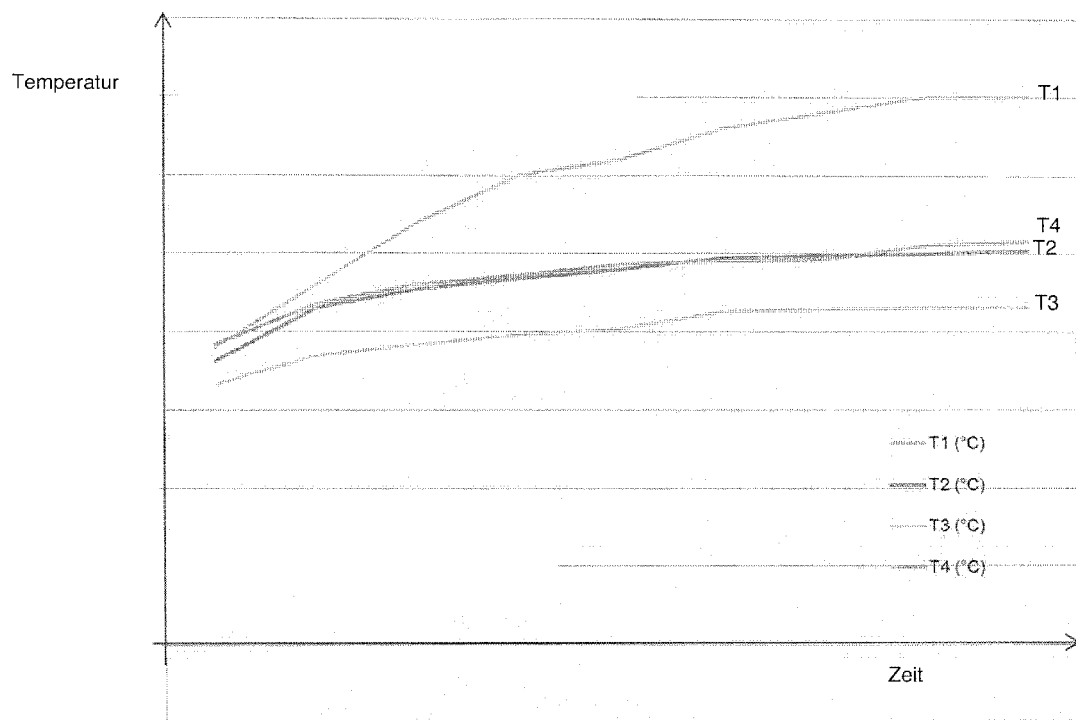
Figur 2



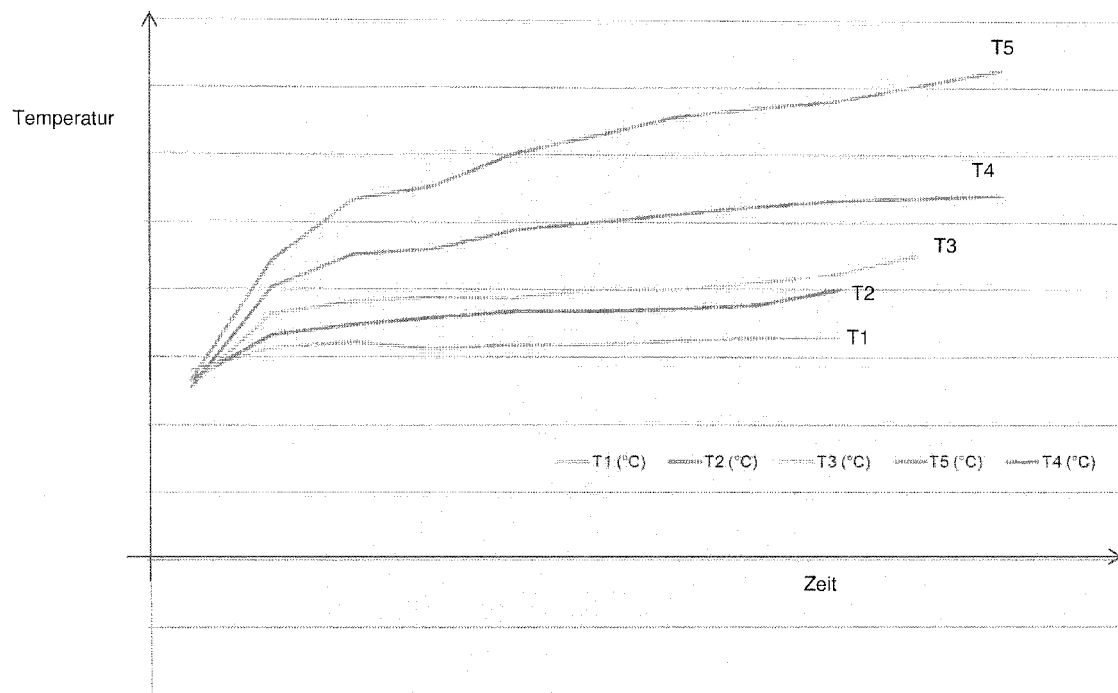
Figur 3



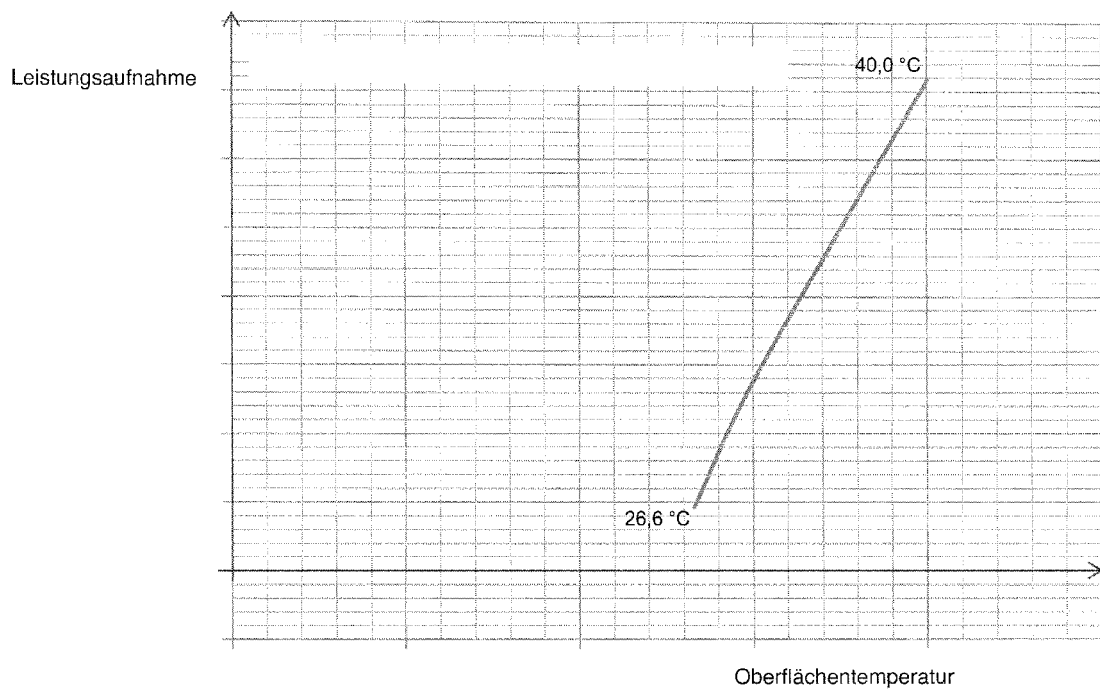
Figur 4



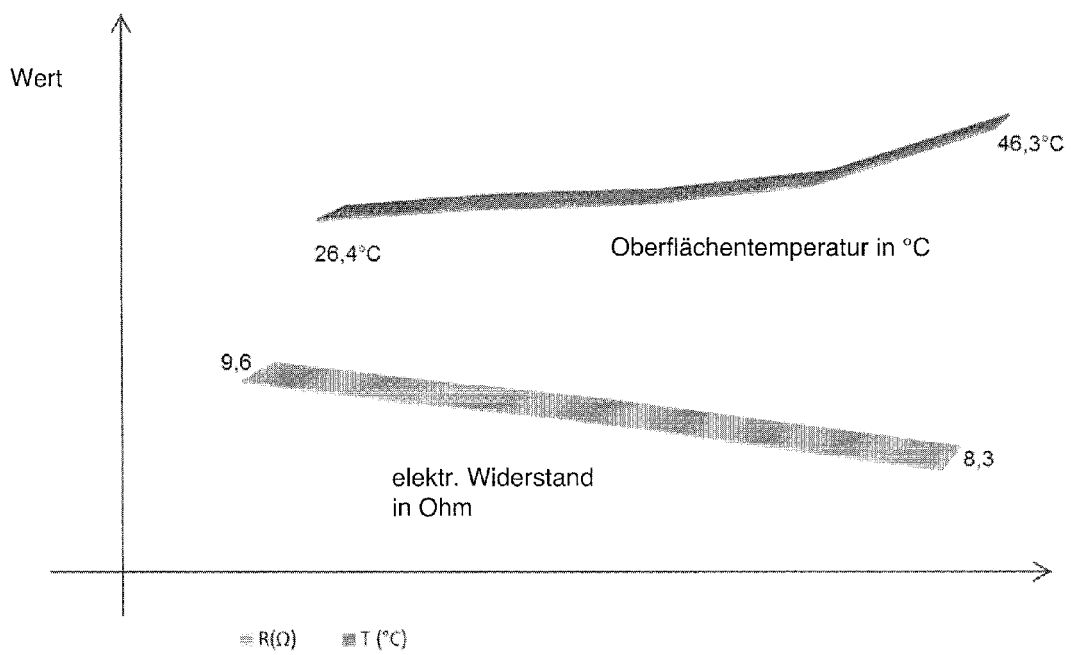
Figur 5



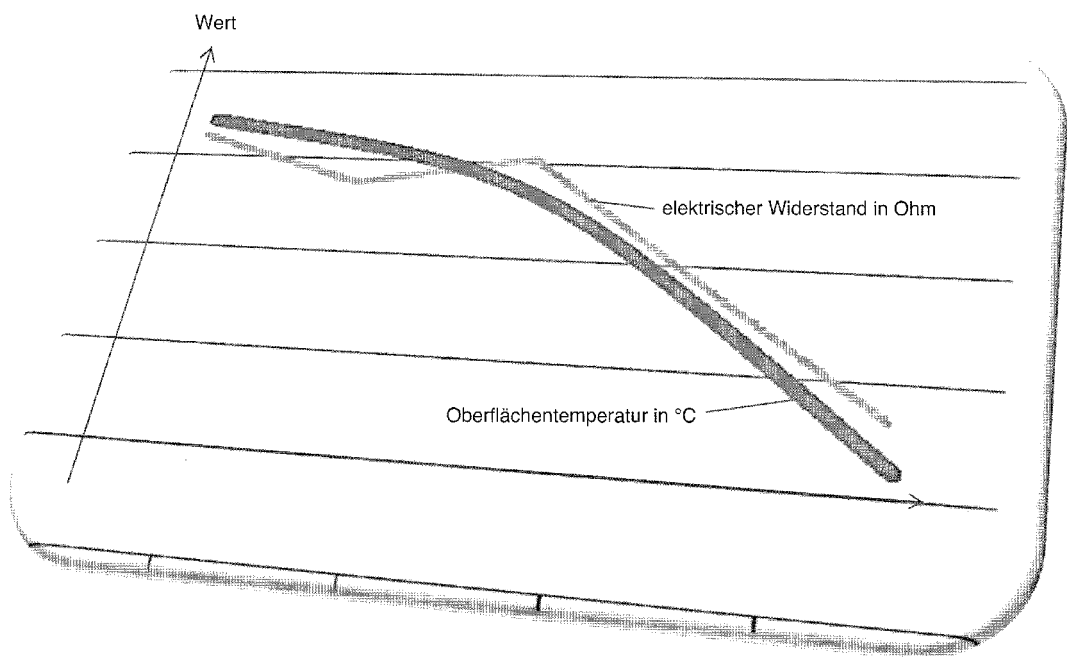
Figur 6



Figur 7



Figur 8



Figur 9



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 14 15 6382

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	US 3 367 851 A (MANUEL FILREIS ET AL) 6. Februar 1968 (1968-02-06) * Ansprüche 1-8 * * Spalte 1, Zeile 25 - Zeile 29 * * Beispiel 20 * * Beispiel 2 *	1-17	INV. D21H13/50 D21H15/02 C08K3/04 H01B1/24
A	US 6 540 874 B1 (LING-CHEN RUEY [TW]) 1. April 2003 (2003-04-01) * Ansprüche 1-5 *	1-17	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			D21H H01B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 8. Mai 2014	Prüfer Ponsaud, Philippe
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 14 15 6382

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patendokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

08-05-2014

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3367851 A	06-02-1968	DE 1540949 A1	22-01-1970
		GB 1107792 A	27-03-1968
		US 3367851 A	06-02-1968
US 6540874 B1	01-04-2003	CA 2326379 A1	22-05-2002
		EP 1186704 A1	13-03-2002
		US 6540874 B1	01-04-2003

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82