

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
25. Februar 2010 (25.02.2010)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/020360 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
B29C 47/00 (2006.01) **C08J 5/00** (2006.01)

70806 Kornwestheim (DE). **WIEDMANN, Werner** [DE/
DE]; Lengelfeldweg 23, 70499 Stuttgart (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/005731

(74) **Gemeinsamer Vertreter: BAYER MATERIALS-
CIENCE AG**; Law and Patents, Patents and Licensing,
51368 Leverkusen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
7. August 2009 (07.08.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2008 038 523.9
20. August 2008 (20.08.2008) DE

(71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BAYER MATERIALSCIENCE AG**
[DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder (nur für US): CONZEN, Carsten**
[DE/DE]; Lichstr. 19, 51373 Leverkusen (DE). **BIER-
DEL, Michael** [DE/DE]; Henry-T. -von-Böttinger-Str.
16, 51373 Leverkusen (DE). **DÜNGER, Udo** [DE/DE];
Lupinenweg 15, 51375 Leverkusen (DE). **HEINE-
MANN, Maren** [DE/DE]; Leuchter Gemark 2, 51467
Bergisch Gladbach (DE). **KÖNIG, Thomas** [DE/DE];
Haydnstr. 15, 51373 Leverkusen (DE). **WALTER, Björn**
[DE/DE]; Fleiner Str. 10, 70437 Stuttgart (DE). **METZ-
GER, Jörg** [DE/DE]; Am Marktplatz 2, 66346 Püttlingen
(DE). **HEIDEMEYER, Peter** [DE/DE]; Nevadastr. 25,

(81) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN,
KP, KR, KZ, LA, LC, LR, LS, LT, LU, LY, MA,
MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG,
NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart):** ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT,
LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI,
SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING COMPOSITE MATERIALS HAVING REDUCED RESISTANCE AND COMPRI-
SING CARBON NANOTUBES

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON KOHLENSTOFFNANORÖHRCHEN ENTHALTENDEN
VERBUNDMATERIALIEN MIT REDUZIERTEM WIDERSTAND

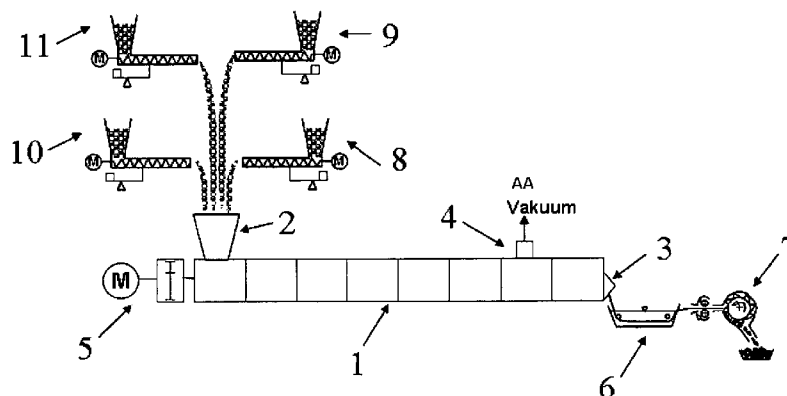


Fig.1

AA Vacuum

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing a composite material having a reduced surface resistance and comprising carbon nanotubes.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Verbundmaterials mit vermindertem Oberflächenwiderstand umfassend Kohlenstoffnanoröhrchen.

WO 2010/020360 A1



Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoffnanoröhrchen enthaltenden Verbundmaterialien mit reduziertem Widerstand

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Verbundmaterials mit vermindertem Oberflächenwiderstand umfassend Kohlenstoffnanoröhrchen.

5

Kohlenstoffnanoröhrchen werden im Folgenden abgekürzt als „CNT“ (carbon nanotubes) bezeichnet. CNT sind mikroskopisch kleine röhrenförmige Gebilde (molekulare Nanoröhren) aus Kohlenstoff. Der Durchmesser der Röhren liegt meist im Bereich von 1–200 nm. Je nach Detail der Struktur ist die elektrische Leitfähigkeit innerhalb der Röhre metallisch oder halbleitend.

- 10 Neben den elektrischen Eigenschaften sind auch die mechanischen Eigenschaften von Kohlenstoff-Nanoröhrchen überragend: CNTs haben eine Dichte von $1,3 - 2 \text{ g / cm}^3$ und eine Zugfestigkeit von 45 GPa. Für die Elektronikindustrie sind vor allem die Strombelastbarkeit und die Wärmeleitfähigkeit interessant: Erstere liegt schätzungsweise 1000-mal höher als bei Kupferdrähten, letztere ist bei Raumtemperatur mit $6000 \text{ W/(m}^{\circ}\text{K)}$ beinahe doppelt so hoch wie
- 15 die von Diamant ($3320 \text{ W/(m}^{\circ}\text{K)}$).

CNT können Materialien zugesetzt werden, um die elektrischen und / oder mechanischen und / oder thermischen Eigenschaften der Materialien zu verbessern. Solche Verbundwerkstoffe umfassend CNT sind nach dem Stand der Technik bekannt.

20

WO-A 2003/079375 beansprucht polymeres Material, das durch die Zugabe von CNT mechanisch und elektrisch verbesserte Eigenschaften zeigt.

- WO-A 2005/015574 offenbart Zusammensetzungen enthaltend organisches Polymer und CNT, die
- 25 seilartige Agglomerate bilden und mindestens 0,1% Verunreinigungen enthalten. Die Zusammensetzungen zeichnen sich durch einen erniedrigten elektrischen Widerstand sowie ein Mindestmaß an Kerbschlagzähigkeit aus.

- Bekannt ist, dass Nanoteilchen Agglomerate bilden, die zerkleinert werden müssen, um eine
- 30 möglichst homogene Verteilung der Nanoteilchen im Verbundwerkstoff zu erhalten (A. Kwade, C. Schilde, Dispersing Nanosized Particles, CHEManager Europe 4 (2007), Seite 7; WO-A 94/23433). Mittels Eintrag von Scherkräften in die Dispersion können CNT-Agglomerate zerteilt werden (WO-A 94/23433).

- Von Glasfasern, die Kunststoffen zur Verbesserung der mechanischen und thermischen
- 35 Eigenschaften zugesetzt werden, ist bekannt, dass sie infolge einer Beanspruchung, wie sie

beispielsweise bei Eintrag von Scherkräften auftritt, eine Verkürzung erfahren (F. Johannaber, W. Michaeli, Handbuch Spritzgießen, 2. Aufl., Carl Hanser Verlag 2004, Kapitel 5.8.6).

Bevorzugt werden CNT mit einem hohen Verhältnis von Länge l zum Durchmesser d (*aspect ratio*) wegen ihrer besseren elektrischen Eigenschaften (Zhu et al., Growth and electrical characterization of high-aspect-ratio carbon nanotube arrays, Carbon, Volume 44, Issue 2, February 2006, Pages 253-258) verwendet. Es wird befürchtet, dass durch zu hohe Beanspruchung der CNT wie bei Glasfasern eine Verkürzung auftreten kann. In der Veröffentlichung WO-A 05/23937 wird deshalb explizit der Energieeintrag im Extruder limitiert, um die CNT nicht zu kürzen (siehe z.B. Seite 6 Zeilen 8-34 oder Seite 11 Zeilen 7-13).

10

Als erforderlich für die Dispergierung der CNT-Agglomerate wird in der Fachwelt neben ausreichender Scherung ein Eindringen des Mediums in das Innere der CNT-Agglomerate (Infiltration) angesehen (G. Kasaliwal, A. Gödel, P. Pötschke, Influence of processing conditions in small scale melt mixing and compressing molding on the resistivity of polycarbonate-MWNT composites, Proceedings of the Polymer Processing Society, 24th Annual Meeting, PPS24, June 15-19, 2008 Salerno, Italy; WO-A 94/23433). Für eine Reduzierung der CNT-Agglomeratgröße wird wegen des als notwendig angesehenen Infiltrierungsprozesses in der vorgenannten Veröffentlichung von Kasaliwal et al. ausdrücklich eine hohe Viskosität als hinderlich genannt. In der Veröffentlichung WO-A 94/23433 wird empfohlen, die Temperatur im Extruder am Anfang der Dispergierung zu erhöhen, um das Benetzungsverhalten und das Penetrieren des Mediums ins Innere der CNT-Agglomerate zu verbessern. Aus denselben Gründen werden für Masterbatch-Ansätze mit CNT bevorzugt Polymere mit niedriger Viskosität bzw. Verarbeitungviskosität empfohlen (siehe z.B. WO-A 94/23433 Seite 13 Zeilen 11 bis 24).

20

Ausgehend vom Stand der Technik stellt sich die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von Verbundmaterialien umfassend Kohlenstoffnanoteilchen (CNT) mit reduziertem Widerstand bereitzustellen, das CNT-Agglomerate in einem fluiden Material dispergiert und derart homogen in dem Material verteilt, dass die CNT ein dreidimensionales Netzwerk im Material bilden. Insbesondere sollte die Anzahl an CNT-Agglomeraten mit einem kugeläquivalenten Durchmesser größer als 20 μm in dem Verbundmaterial pro Quadratmillimeter kleiner als 20 multipliziert mit der CNT-Konzentration in Prozent sein (für 5% CNT-Anteil also kleiner als 100). Besonders bevorzugt soll die Anzahl an CNT-Agglomeraten mit einem kugeläquivalenten Durchmesser größer als 20 μm in dem Verbundmaterial pro Quadratmillimeter kleiner als 2 multipliziert mit der Konzentration in Prozent sein.

30

35

Weiterhin sollte das Verfahren problemlos für Durchsätze im industriellen Maßstab modifizierbar (anwendbar) sein, d.h. auf große Durchsätze im Tonnenmaßstab skalierbar sein. Weiterhin sollte das Verfahren keine nennenswerte Kürzung der CNT verursachen.

- 5 Überraschend wurde gefunden, dass die Aufgabe dadurch gelöst werden kann, dass die CNT-Agglomerate zur Dispergierung in einem fluiden Material einer Mindestbeanspruchung unterzogen werden, die zu einer Zerkleinerung der CNT-Agglomerate führt, ohne dass die CNT nennenswert gekürzt werden, wobei die Mindestbeanspruchung abhängig von der geforderten Größenverteilung der CNT im Verbundmaterial aber unabhängig von dem gewählten fluiden Material ist.

10

- Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung eines Verbundmaterials mit reduziertem elektrischen Widerstand umfassend Kohlenstoffnanoröhrchen (CNT) mit einer vorgebbaren Größenverteilung, dadurch gekennzeichnet, dass eine Mischung mindestens umfassend CNT und ein fluides Material in einer Dispergiermaschine einer in
- 15 Abhängigkeit der vorgegebenen Größenverteilung empirisch ermittelten Mindestbeanspruchung unterzogen wird, wobei unter Beanspruchung bevorzugt die in der Dispergiermaschine auftretende höchste Schubspannung zu verstehen ist.

- Unter „Kohlenstoffnanoröhrchen“ werden im wesentlichen zylinderförmige Verbindungen, die
- 20 hauptsächlich aus Kohlenstoff bestehen, verstanden. Die im wesentlichen zylinderförmigen Verbindungen können einwandig (Single Wall Carbon Nano Tubes, SWNT) oder mehrwandig (Multi Wall Carbon Nano Tubes, MWNT) ausgeführt sein. Sie haben einen Durchmesser d zwischen 1 und 200 nm und eine Länge l , die ein Vielfaches des Durchmessers beträgt, verstanden. Bevorzugt beträgt das Verhältnis l/d (*aspect ratio*) mindestens 10, besonders bevorzugt mindestens
- 25 30. Unter dem Begriff „Kohlenstoffnanoröhrchen“ sollen hier Verbindungen verstanden werden, die vollständig oder hauptsächlich aus Kohlenstoff bestehen. Demnach sind auch Kohlenstoffnanoröhrchen, die „Fremdatome“ enthalten (z.B. H, O, N) als Kohlenstoffnanoröhrchen zu verstehen. Solche erfindungsgemäßen Kohlenstoffnanoröhrchen werden hier mit CNT abgekürzt.

- Die einzusetzenden CNT weisen bevorzugt einen mittleren Durchmesser von 3 bis 100 nm,
- 30 bevorzugt 5 bis 80 nm, besonders bevorzugt 6 bis 60 nm auf.

Gängige Verfahren zur Herstellung von CNT sind z.B. Lichtbogenverfahren (*arc discharge*), Laser-Ablation (*laser ablation*), chemische Abscheidung aus der Dampfphase (*CVD-process*) und katalytisch chemische Abscheidung aus der Dampfphase (*CCVD-process*).

Bevorzugt werden CNT erhältlich aus katalytischen Verfahren eingesetzt, da diese in der Regel einen geringeren Anteil an z.B. graphit- oder rußartigen Verunreinigungen aufweisen. Ein besonders bevorzugt einzusetzendes Verfahren zur Herstellung von CNT ist aus der WO-A 2006/050903 bekannt.

- 5 Die CNT fallen in der Regel in Form von Agglomeraten an, wobei die Agglomerate einen kugeläquivalenten Durchmesser im Bereich von 0,05 bis 2 mm haben.

Durch die erfindungsgemäß in dem Verbundwerkstoff eingearbeiteten CNT wird der elektrische Widerstand des Materials reduziert, d.h. die Leitfähigkeit wird erhöht. Unter „reduziertem elektrischen Widerstand“ wird ein Oberflächenwiderstand von kleiner als 10^7 Ohm/sq (Ω/sq)
10 verstanden (zur Messung des Oberflächenwiderstands siehe Figur XX).

Unter „fluidem“ Material wird ein viskoses Material oder ein viskoelastisches Material oder ein viskoplastisches Material oder ein plastisches Material oder Material mit Fließgrenze verstanden. Insbesondere werden unter „fluidem“ Material Suspensionen, Pasten, Flüssigkeiten und Schmelzen
15 verstanden. Dementsprechend werden zur erfindungsgemäßen Herstellung von CNT-Verbundmaterialien Materialien eingesetzt, die in einem „fluiden“ Zustand vorliegen, sich in einen „fluiden“ Zustand überführen lassen oder eine „fluide“ Vorstufe aufweisen.

Materialien, die sich einsetzen lassen, sind z.B. Suspensionen, Pasten, Glas, Keramische Massen, Metalle in Form einer Schmelze, Kunststoffe, Kunststoffschmelzen, Polymerlösungen und
20 Kautschuk-Massen. Bevorzugt werden Kunststoffe und Polymerlösungen eingesetzt, besonders bevorzugt thermoplastische Polymere. Als thermoplastisches Polymer wird bevorzugt wenigstens eines aus der Reihe Polycarbonat, Polyamid, Polyester, insbesondere Polybutylenterephthalat und Polyethylenterephthalat, Polyether, thermoplastisches Polyurethan, Polyacetal, Fluorpolymer, insbesondere Polyvinylidenfluorid, Polyethersulfone, Polyolefin, insbesondere Polyethylen und
25 Polypropylen, Polyimid, Polyacrylat, insbesondere Poly(methyl)methacrylat, Polyphenylenoxid, Polyphenylensulfid, Polyetherketon, Polyaryletherketon, Styrolpolymerisate, insbesondere Polystyrol, Styrolcopolymere, insbesondere Styrolacrylnitrilcopolymer, Acrylnitrilbutadienstyrolblockcopolymere und Polyvinylchlorid eingesetzt. Ebenso bevorzugt eingesetzt werden so genannte Blends aus den aufgeführten Kunststoffen, worunter der Fachmann eine Kombination
30 aus zwei oder mehreren Kunststoffen versteht.

Weitere bevorzugte Einsatzmaterialien sind Kautschuke. Als Kautschuk wird bevorzugt wenigstens einer aus der Reihe Styrol-Butadien-Kautschuk, Naturkautschuk, Butadien-Kautschuk, Isopren-Kautschuk, Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk, Ethylen-Propylen-Kautschuk, Butadien-Acrylnitril-Kautschuk, hydrierter Nitrilkautschuk, Butylkautschuk, Halobutylkautschuk,
35 Chloropren-Kautschuk, Ethylen-Vinylacetat-Kautschuk, Polyurethan-Kautschuk,

thermoplastisches Polyurethan, Guttapercha, Arylatkautschuk, Fluorkautschuk, Siliconkautschuk, Sulfidkautschuk, Chlorsulfonyl-Polyäthylen-Kautschuk eingesetzt. Eine Kombination von zwei oder mehreren der aufgeführten Kautschuke, oder eine Kombination aus einem oder mehreren Kautschuk mit einem oder mehreren Kunststoffen ist natürlich auch möglich.

5

Zur erfindungsgemäßen Herstellung eines Verbundmaterials mit reduziertem Widerstand wird CNT in Form von Agglomeraten mit mindestens einem weiteren Material vermengt. Das Material wird gegebenenfalls vor, während oder nach der Zugabe von CNT erhitzt, um das Material in einen „fluiden“ Zustand zu überführen. Ebenso ist es denkbar, den „fluiden“ Zustand durch Eintrag mechanischer Energie zu erzielen.

10

Erfindungsgemäß erfolgt eine Zerkleinerung der CNT-Agglomerate durch eine Mindestbeanspruchung der Mischung mindestens umfassend CNT und ein fluides Material. Die Mindestbeanspruchung erfolgt durch Eintrag von Energie in die Mischung. Hierzu wird eine Dispergiermaschine eingesetzt, deren Aufgabe die Dispergierung von CNT in ein Material ist.

15

Als Dispergiermaschine können z.B. folgende Maschinen verwendet werden: Einwellenextruder, gleich- oder gegenläufige Zwei- oder Mehrwellenextruder - insbesondere gleichläufige Zweiwellenextruder wie bspw. die ZSK 26 von Coperion Werner & Pfleiderer, Planetwalzenextruder, Innenmischer, Ringextruder, Knetter, Kalander, Ko-Knetter oder eine Kombination aus mindestens zwei der genannten Maschinen.

20

Dispergiermaschinen tragen Energie in die Mischung mindestens umfassend CNT und ein fluides Material ein, die zu einer Zerkleinerung der CNT-Agglomerate und zu einer Verteilung der CNT in dem fluiden Material führt. In einer Vielzahl von Dispergiermaschinen sind es bevorzugt Schubspannungen, die zu diesem gewünschten Effekt führen. Dem Fachmann ist jedoch klar, dass die Beanspruchung der Mischung statt als Schubbeanspruchung (Schubspannung) auch als Druck- oder Dehnbeanspruchung oder als beliebige Beanspruchungskombination erfolgen kann. Dementsprechend ist unter Schubspannung allgemein eine Beanspruchung zu verstehen, die einen analogen Effekt wie eine Schubspannung hat, d.h. die zu einer Zerkleinerung der CNT-Agglomerate und einer Verteilung der CNT im Material führt (siehe hierzu auch die Gleichungen 1 und 2). In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Mindestbeanspruchung durch die in der verwendeten Dispergiermaschine auftretende maximale Schubspannung ausgedrückt.

25

30

Die Mindestbeanspruchung wird bevorzugt empirisch ermittelt. Hierbei können mikroskopisch oder makroskopisch messbare charakteristische Zielgrößen definiert werden. Es ist z.B. möglich, eine Mindestleitfähigkeit bei gegebener CNT-Konzentration zu definieren. Wie dem Fachmann

35

bekannt, nimmt die Leitfähigkeit eines CNT-Verbundmaterials zu, wenn die CNT-Agglomerate verkleinert und damit die Menge an im Material verteilten, deagglomerierten CNT zunimmt. Dementsprechend ist es sinnvoll, eine Mindestleitfähigkeit, die sich bei einer Mindestbeanspruchung einstellt, zu fordern. Empirisch kann ermittelt werden, welche Mindestbeanspruchung erforderlich ist, um die geforderte Mindestleitfähigkeit zu erreichen. Die Leitfähigkeit oder ihr Kehrwert der Widerstand (bevorzugt der Oberflächenwiderstand) wird als makroskopisch messbare Größe verstanden.

Ebenso ist es möglich, direkt die Zerkleinerung der CNT-Agglomerate messtechnisch zu verfolgen und eine charakteristische Größenverteilung der CNT-Agglomerate als Zielgröße zu definieren. Die Messung der Größenverteilung der CNT-Agglomerate kann dabei z.B. mit einem Mikroskop erfolgen, weswegen die charakteristische Größe als mikroskopisch messbare Größe verstanden wird.

Eine mögliche charakteristische Zielgröße wäre z.B. eine Anzahl an CNT-Agglomeraten mit einem kugeläquivalenten Durchmesser größer als 20 µm in dem Verbundmaterial pro Quadratmillimeter kleiner als 20 multipliziert mit der CNT-Konzentration in Prozent (für 5% CNT-Anteil also kleiner als 100). Eine besonders bevorzugte Zielgröße ist eine Anzahl an CNT-Agglomeraten mit einem kugeläquivalenten Durchmesser größer als 20 µm in dem Verbundmaterial pro Quadratmillimeter kleiner als 2 multipliziert mit der Konzentration in Prozent. Es wurde empirisch gefunden, dass eine solche Größenverteilung der CNT im Verbundmaterial zu einem reduzierten elektrischen Widerstand führt. Zur Bestimmung der Anzahl von CNT-Agglomeraten ober- bzw. unterhalb bestimmter Größen eignen sich CLSM-Aufnahmen (Confocal Laser Scanning Microscopy) sehr gut.

Von Kasaliwal et al. (G. Kasaliwal, A. Gödel, P. Pötschke, Influence of processing conditions in small scale melt mixing and compressing molding on the resistivity of polycarbonate-MWNT composites, Proceedings of the Polymer Processing Society, 24th Annual Meeting, PPS24, June 15-19, 2008 Salerno, Italy) wird eine Dispergiertüte DG ("macro dispersion index") definiert. Die Dispergiertüte DG wird anhand von Mikroskopaufnahmen des CNT-Verbundmaterials ermittelt. Sie berechnet sich aus dem Verhältnis der Fläche A, die von Agglomeraten mit einer Fläche größer als ein bestimmter Grenzwert (Kasaliwal et al. nehmen als Grenzwert 1 µm²) eingenommen wird, zur Gesamtfläche A₀ der ausgewerteten Mikroskopaufnahme des CNT-Verbundmaterials nach folgender Formel:

$$DG = \left(1 - f \frac{A/A_0}{v} \right) \cdot 100\%. \quad (\text{Gl. 12})$$

Dabei ist f ein Faktor, der mit dem tatsächlichen Volumen des Füllstoffs korreliert ist, für CNT wird von Kasaliwal et al. $f = 0,25$ angegeben. Der Wert v gibt den Volumenanteil der CNTs in Prozent an. Dieser kann leicht aus dem Massenanteil der CNTs berechnet werden, nach Kasaliwal et al. beträgt die Dichte von CNTs ungefähr $1,75 \text{ g/cm}^3$. Ein Wert der Dispergiertgüte von 100 % bedeutet, dass keine Agglomerate im Compound vorhanden sind, die den gewählten Grenzwert überschreiten. Dies gibt den Zustand sehr guter Dispergierung an. Kasaliwal et al. beschränken DG auf positive Werte und setzen den Wert der Dispergiertgüte auf Null, wenn der Flächenanteil an großen CNT-Agglomeraten so groß wird, dass DG nach der Berechnungsformel negativ wird.

Kleine Werte von DG beschreiben damit einen schlechten Dispergiergrad. Die Dispergiertgüte DG kann auch als charakteristische, mikroskopisch messbare Größe verwendet werden und es kann eine entsprechende Zielgröße definiert werden.

Überraschend wurde gefunden, dass eine Mindestbeanspruchung z.B. in Form einer Mindestschubspannung nötig ist, um bei gegebenem Gehalt an CNT eine maximale Leitfähigkeit zu erzielen. Eine Erhöhung der Beanspruchung (Schubspannung) auf einen Wert oberhalb der Mindestbeanspruchung (Mindestschubspannung) führt dabei zu keiner erhöhten Leitfähigkeit. Überraschend wurde gefunden, dass die Beanspruchung innerhalb der Mischung umfassend CNT und fluides Material die entscheidende Größe zur Erzielung einer maximalen Leitfähigkeit ist. Darüber hinaus war es überraschend, dass der gefundene Zusammenhang zwischen Mindestbeanspruchung und maximaler Leitfähigkeit unabhängig von dem verwendeten Material ist.

Die CNT-Agglomerate werden durch Energieeintrag in der Dispergiermaschine zerkleinert. Erfindungsgemäß wird die Mischung aus CNT und mindestens einem weiteren Material einer Mindestbeanspruchung unterzogen. Wie dem Fachmann bekannt ist und Lehrbüchern der Strömungs- und Kontinuumsmechanik entnommen werden kann, kann der Spannungszustand in einem Fluid durch einen Spannungstensor beschrieben werden, der die Form

$$\underline{T} = \begin{pmatrix} \tau_{xx} & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \tau_{yy} & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{yz} & \tau_{zz} \end{pmatrix} \quad (\text{Gl. 1})$$

hat. Dieser Tensor ist symmetrisch, d.h. es gilt $\tau_{xy} = \tau_{yx}$ und Entsprechendes für alle anderen Komponenten abseits der Hauptdiagonalen. Die erfindungsgemäß zur Zerkleinerung der CNT-

Agglomerate einzusetzende Beanspruchung kann durch die repräsentative Spannung τ nach Gl. 2 ausgedrückt werden, die einen beliebigen Spannungszustand abbildet:

$$\tau = \sqrt{\frac{\text{sp}(\underline{T}^2)}{2}} \quad (\text{Gl. 2})$$

5

Dabei ist sp der Spur-Operator, also die Summe der Elemente der Diagonalen des Tensors. Das Quadrat des Tensors $\underline{T}^2$ wird nach den allgemein bekannten Regeln der Matrixmultiplikation ausgeführt. Dem Fachmann ist z.B. aus G. Böhme, Strömungsmechanik nicht-newtonscher Fluide, Stuttgart Teubner, 1981, 1. Aufl., ISBN 3-519-02354-7 bekannt, dass der Spannungstensor $\underline{T}$ bei

10 newtonschen Fluiden linear von dem Deformationsgeschwindigkeitstensor

$$\underline{D} = \frac{1}{2}(\text{grad } \vec{v} + (\text{grad } \vec{v})^T) \quad (\text{Gl. 3})$$

abhängt:

$$\underline{T} = 2\eta \underline{D} \quad (\text{Gl. 4})$$

15

Für nicht-newtonsche Medien ist das Materialgesetz, das den Spannungstensor mit den Deformationen verknüpft, komplizierter und kann sowohl eine Abhängigkeit der Viskosität von dem Deformationsgeschwindigkeitstensor als auch eine Abhängigkeit von Deformationen in der Vergangenheit des Fluids umfassen (G. Böhme, Strömungsmechanik nicht-newtonscher Fluide, Stuttgart Teubner, 1981, 1. Aufl., ISBN 3-519-02354-7).

20

Die rheologischen Eigenschaften von verschiedenen Materialien und die verschiedenen Methoden zur Messung der Viskosität findet der Fachmann bspw. bei Gleißle (M. Pahl, W. Gleißle, H.-M. Laun, Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere, 1. Aufl., VDI-Verlag 1991). Die

25

Wie dem Fachmann bekannt ist, gilt die Cox-Merz-Regel, die in oszillatorischen Rheometern gemessene Viskosität mit den in Kapillar- oder Kegel-Platte-Rheometern gemessenen Scherviskositäten verknüpft, streng genommen nur für ungefüllte Polymere. Trotzdem können

30

oszillatorisch gemessene Viskositäten als Anhaltswerte für Scherviskositäten der Mischungen mindestens umfassend CNT und ein fluides Material dienen.

Die Abschätzung einer maximalen Schubspannung für einige Dispergiermaschinen ist einem Fachmann auf Basis von mechanischen Größen leicht möglich. Für eine ausgebildete Rohrströmung in einem Rohr der Länge L mit dem Radius R und dem Druckverlust Δp ist die maximale Wandschubspannung gleich

5

$$\tau = \frac{\Delta p R}{L 2} \quad (\text{Gl. 5})$$

Für einen durchströmten Spalt der Höhe H und der Länge L ist die maximale Schubspannung

$$10 \quad \tau = \frac{\Delta p H}{L 2} \quad (\text{Gl. 6})$$

Für eine Blende der Länge L im Bereich des laminaren Einlaufs ist die Wandschubspannung

$$15 \quad \tau = \frac{1.328}{\sqrt{\text{Re}}} p_{\text{dyn}} \quad (\text{Gl. 7})$$

wobei Re die Reynoldszahl und p_{dyn} der dynamische Druck ist. Für den dynamischen Druck gilt:

$$p_{\text{dyn}} = \frac{1}{2} \rho u^2 \quad (\text{Gl. 8})$$

20 mit der Dichte des Fluids ρ und der Geschwindigkeit u . Für die Reynoldszahl gilt:

$$\text{Re} = \frac{u L \rho}{\eta} \quad (\text{Gl. 9})$$

Für eine mit der Wandgeschwindigkeit u bewegte Wand eines Spaltes (die andere Wand ist feststehend) der Höhe h erhält man die maximal auftretende Schubspannung aus

$$25 \quad \tau = \frac{u}{h} \eta \quad (\text{Gl. 10})$$

Für die Viskosität η ist in den vorangehenden Gleichungen die tatsächliche, während der Dispergierung auftretende Viskosität der Mischung mindestens umfassend CNT und ein fluides

Material bei Verarbeitungstemperatur und tatsächlicher Scherrate in der Dispergiermaschine einzusetzen.

Dem Fachmann ist bekannt, dass der maximal auftretenden Schubspannung nicht alle
5 Materialelemente unterworfen sein können. Die Beanspruchung, welche Materialelemente in einer Dispergiermaschine sehen, unterliegen einer Verteilungsfunktion. Für ein newtonsches Fluid erfahren 50% aller Materialteilchen in einem Scherspalt mindestens die Hälfte der maximalen Beanspruchung. Für einen gleichläufigen Zweiwellenextruder (bspw. ZSK von Coperion Werner & Pfleiderer) zeigt Kirchhoff (K. Kohlgrüber, Der gleichläufige Doppelschneckenextruder, Carl
10 Hanser Verlag, 1. Aufl., München 2007, Kapitel 9.3) für realistische Parameter, dass bereits für ein L/D Verhältnis von 10 (L = Länge des Extruders in Achsrichtung, D =Gehäusedurchmesser) im Mittel jedes Fluidelement 3,5 mal über den scherintensiven Kammspalt strömt. Für reale Extruder mit einem L/D Verhältnis deutlich über 10 werden statistisch deutlich mehr als 50% der Fluidteilchen, d.h. der überwiegende Teil der Materialteilchen, mindestens die Hälfte der
15 maximalen Beanspruchung erfahren.

Durch ein zwei- oder mehrmaliges Wiederholen der Beanspruchung (bspw. indem das CNT-Verbundmaterial mehrmals hintereinander auf der gleichen Maschine beansprucht wird), erhöht sich mit jedem Durchlauf der Anteil an CNT-Verbundmaterial, das mehr als eine bestimmte
20 Schubspannung erfahren hat. Experimentell konnte dies für CNT-Agglomerate nachgewiesen werden (siehe Beispiel 2).

Bevorzugt wird die Mindestbeanspruchung in der Dispergiermaschine durch die maximale Schubspannung ausgedrückt, da sich diese wie oben gezeigt leicht errechnen und in einer
25 Dispergiermaschine leicht variieren lässt. Dem Fachmann ist klar, dass zur Zerkleinerung nicht unbedingt die in einer Dispergiermaschine auftretende maximale Schubspannung erforderlich ist. Die tatsächlich zur Zerkleinerung eines CNT-Agglomerates erforderliche Schubspannung wird etwas kleiner sein als die in der Dispergiermaschine auftretende maximale Schubspannung; sie lässt sich aber nicht so einfach ermitteln/angeben. Aus diesem Grund wird die Mindest-
30 beanspruchung bevorzugt durch die in der Dispergiermaschine auftretende maximale Schubspannung ausgedrückt.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden CNT-haltige Verbundmaterialien hergestellt, die eine Anzahl an CNT-Agglomeraten pro Quadratmillimeter
35 Oberfläche mit einem kugeläquivalenten Durchmesser größer als 20 μm von weniger als 20 multipliziert mit der CNT-Konzentration aufweisen, d.h. für 5% CNT-Anteil soll die CNT-

Agglomerateanzahl, die einen kugeläquivalenten Durchmesser größer als 20 µm aufweist, also kleiner als 100 sein. Besonders bevorzugt soll die Anzahl an CNT-Agglomeraten mit einem kugeläquivalenten Durchmesser größer als 20 µm in dem Verbundmaterial pro Quadratmillimeter Oberfläche kleiner als 2 multipliziert mit der Konzentration in Prozent sein.

5

Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass eine Mischung mindestens umfassend CNT und ein fluides Material einer Mindestbeanspruchung von 75.000 Pa unterzogen wird, wobei unter Beanspruchung bevorzugt die in der Dispergiermaschine auftretende maximale Schubspannung zu verstehen ist. Bevorzugt ist die Mindestbeanspruchung größer als 90.000 Pa, besonders bevorzugt größer als 100.000 Pa. Nach oben ist die Beanspruchung beschränkt, da sonst für das CNT-Polymer-Verbundmaterial mit irreversiblen Schädigungen zu rechnen ist. Als obere Beanspruchungsgrenze erscheint 2.000.000 Pa sinnvoll.

Für Apparate, bei denen die auftretende maximale Schubspannung nicht ohne weiteres berechnet werden kann (bspw. bei einer Dispergierung in einer Düse, in der die Strömung turbulent ist), wird der Ansatz nach Gleichung 11 verwendet, d.h. es wird statt der auftretenden maximalen Schubspannung die mittlere erforderliche Schubspannung zum Erreichen der gewünschten Größen angegeben.

Allgemein gilt: Wenn in einem Apparat mit einem Volumen V eine Leistung P dissipiert wird, so ist die mittlere Schubspannung:

$$\tau = \sqrt{\frac{P\eta}{V}} \quad (\text{Gl. 11})$$

In einem bevorzugten Verfahren wird der spezifische mechanische Energieeintrag in der Dispergiermaschine auf einen Wert im Bereich von 0,1 kWh/kg bis 1 kWh/kg, bevorzugt von 0,2 kWh/kg bis 0,6 kWh/kg und die minimale Verweilzeit auf einen Wert im Bereich von 6 s bis 90 s, bevorzugt 8 s bis 30 s eingestellt.

Dem Fachmann ist bekannt, dass bspw. bei der Einarbeitung von Rußen in Materialien eine hohe Schubspannung bei kurzer Verweilzeit die gleiche Wirkung wie eine niedrige Schubspannung mit langer Verweilzeit hat. Für CNT-Agglomerate ist die zur Dispergierung erforderliche Schubspannung gegenüber konventionellen Füllstoffen (bspw. Rußen) deutlich erhöht, weshalb die Dispergierung von CNTs in niederviskosen Polymerschmelzen nicht gut gelingt. Ohne ausreichend hohe Schubspannung kann die CNT-Dispergierung deshalb nicht wirtschaftlich erfolgen. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt die minimale Verweilzeit der Mischung mindestens umfassend CNT und ein fluides Materials in der Dispergiermaschine im

Bereich von 6 s bis 90 s, bevorzugt 8 s bis 30 s. Höhere Verweilzeiten sind im Allgemeinen nicht mehr wirtschaftlich. Dementsprechend ist eine hohe Beanspruchung nötig, um eine effektive Zerkleinerung der CNT-Agglomerate zu gewährleisten. In einer bevorzugten Ausführungsform zeichnet sich das erfindungsgemäße Verfahren dadurch aus, dass die Mindestbeanspruchung durch
5 eine entsprechend hohe Schergeschwindigkeit und / oder eine entsprechend hohe Viskosität erreicht wird.

Die Mindestbeanspruchung in Form der in der Dispergiermaschine auftretenden höchsten Schubspannung kann als Produkt aus Scherrate (höchste, in der Dispergiermaschine auftretende
10 Scherrate) der Mischung (mindestens umfassend CNT und ein fluides Material) und Viskosität (tatsächliche, während der Dispergierung auftretende Viskosität der Mischung bei Verarbeitungstemperatur und tatsächlicher Scherrate in der Dispergiermaschine) ausgedrückt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, in der die auftretende höchste Scherrate apparatetechnisch durch die Dispergiermaschine vorgegeben ist, wird die Viskosität der
15 Mischung so gewählt, dass das Produkt aus Viskosität und Schergeschwindigkeit größer oder gleich der Mindestbeanspruchung ist, wobei die Mindestbeanspruchung bevorzugt größer oder gleich 75.000 Pa ist, besonders bevorzugt größer als 90.000 Pa, am meisten bevorzugt größer als 100.000 Pa. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, in der die Viskosität der Mischung vorgegeben ist, wird die Scherrate der Dispergiermaschine so
20 gewählt, dass das Produkt aus höchster in der Dispergiermaschine auftretenden Scherrate und der Viskosität größer oder gleich der Mindestbeanspruchung ist, wobei die Mindestbeanspruchung bevorzugt größer oder gleich 75.000 Pa ist, besonders bevorzugt größer als 90.000 Pa, am meisten bevorzugt größer als 100.000 Pa.

25 Nach dem Stand der Technik ist das Eintragen hoher Scherkräfte zur Zerteilung von CNT-Agglomeraten bekannt. Es wird jedoch nach dem Stand der Technik eine niedrige Viskosität gefordert, um eine gute Benetzung der Agglomerate und ein Eindringen von Fluid in die Agglomerate zu gewährleisten. Überraschend wurde gefunden, dass eine hohe Viskosität vorteilhaft bei der Zerkleinerung der Agglomerate ist.

30 Weiterhin wurde erwartet, dass mit zunehmendem Energieeintrag die CNT zwar besser vereinzelt werden, die Länge der CNT aber stetig abnimmt. Da die elektrische Leitfähigkeit nach der allgemeinen Theorie mit sinkendem Länge/Durchmesser-Verhältnis (*aspect ratio*) abnimmt – bei konstantem CNT-Gehalt und Dispergiergrad –, sollte sie mit steigendem Energieeintrag zunächst
35 wegen der besseren Vereinzelung der CNT steigen, dann aber aufgrund des geringer werdenden l/d -Verhältnisses der CNT wieder sinken. Überraschenderweise wurde gefunden, dass auch bei

hohem Energieeintrag auf industriellen, kontinuierlichen Dispergiermaschinen die elektrische Leitfähigkeit nicht wieder absinkt. Dies wurde für übliche Verweilzeiten in Dispergiermaschinen (bspw. Extruder) von 6 – 90 s gefunden. Kasaliwal et al. (G. Kasaliwal, A. Gödel, P. Pötschke, Influence of processing conditions in small scale melt mixing and compressing molding on the resistivity of polycarbonate-MWNT composites, Proceedings of the Polymer Processing Society, 24th Annual Meeting, PPS24, June 15-19, 2008 Salerno, Italy) berichten über eine teilweise Abnahme der Leitfähigkeit bei hohen Drehzahlen im Microcompounder, obwohl die CNT-Agglomerate bei hohen Drehzahlen besser dispergiert sind und die Leitfähigkeit demzufolge besser sein müsste. Hier könnte eine Kürzung der CNTs auftreten, da Kaliwal et al. eine lange Verweilzeit im Mikrocompounder von fünf Minuten gewählt haben. Die Verweilzeit in kontinuierlich betriebenen industriellen Dispergiermaschinen (bspw. Zweiwellenschneckenextruder) ist erheblich kürzer. Beispielsweise liegt die mittlere Verweilzeit auf einem gleichläufigem Zweiwellenschneckenextruder ZSK 26 Mc von Coperion Werner & Pfleiderer mit einem L/D Verhältnis von 36 bei einem Durchsatz von 20 kg / h ungefähr bei 30 Sekunden. Bei konstantem Füllgrad müsste man den Extruder um den Faktor 5 länger machen ($L/D=180$), um zumindest auf die Hälfte der Verweilzeit von 5 Minuten zu kommen. Übliche industrielle Compoundierextruder weisen ein L/D -Verhältnis von 20 bis 40 auf.

Eine hohe Viskosität der Dispersion kann beispielsweise durch Auswahl des Materials erreicht werden. Ist das Material beispielsweise ein Polymer, kann durch Auswahl eines Typs mit einem höheren Gehalt an länger-kettigen Molekülen eine höhere Viskosität erreicht werden.

Ebenso ist es denkbar, die Viskosität der Dispersion durch Zugabe weiterer Materialien, z.B. durch Zugabe von Füllstoffen wie (nanoskalige) pyrogene Kieselsäure, Ruß, Graphit, Kalk, Talk, (Glas-) Fasern, Glimmer, Kaolin, CaCO_3 , Glasschuppen, Farbstoffe und Pigmente (wie z.B. Titandioxid oder Eisenoxid) oder anderen Stoffen zu erhöhen. Eine hohe Viskosität kann auch durch die Menge an Füllstoffen (CNT oder / und andere) beeinflusst werden, wobei die Viskosität im Allgemeinen mit zunehmendem Füllstoffanteil steigt.

Da die Viskosität im Allgemeinen mit zunehmender Temperatur stark abnimmt (bspw. Viskosität von Polymerschmelzen) wird in einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens die Viskosität durch eine niedrige Verarbeitungstemperatur gesteigert. Dem Fachmann ist klar, dass für thermoplastische Polymere die höchsten Viskositäten in der Aufschmelzzone der Dispergiermaschine auftreten. Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens darin besteht, die Temperatur der Dispergiermaschine (bspw. Zweiwellenextruder) insbesondere im Bereich der Aufschmelzzone niedrig einzustellen. Im Allgemeinen ist die

Temperatur der thermoplastischen Polymere in Dispergiermaschinen zu Beginn am niedrigsten, so dass dort die Viskositäten infolge der niedrigen Temperatur höher sind.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht in einer Dispergierung der CNT-Agglomerate in einem Durchlauf auf einer Dispergiermaschine, da dies besonders wirtschaftlich ist. Je kleiner die gewünschte Größe der im Compound verbleibenden CNT-Agglomerate ist, desto höhere Beanspruchungen sind notwendig. Ist die gewünschte Beanspruchung (Schubbeanspruchung) und damit verbunden eine gewünschte CNT-Agglomeratgröße im ersten Durchlauf auf einer Dispergiermaschine nicht zu erreichen (bspw. für Polymere mit niedriger Viskosität), wird in einer bevorzugten Ausführungsform das CNT-Compoundmaterial, das beim ersten Durchlauf auf der Dispergiermaschine erhalten wurde, nochmals (zwei oder mehrmals) auf der Dispergiermaschine verarbeitet. Erfindungsgemäß wird bei jedem Durchlauf die Viskosität des CNT-Compoundmaterials durch den höheren Anteil an dispergierten CNTs gesteigert, was die Beanspruchung (Schubspannung) im nächsten Durchlauf wiederum erhöht und somit die Dispergiertgüte verbessert.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in einem ersten Schritt eine höhere Konzentration an CNT in das Material eingearbeitet als für das spätere Verbundmaterial vorgesehen ist und in einem zweiten Schritt eine weitere Menge an Material zur „Verdünnung“ der CNT-Konzentration der Dispersion zugegeben. Der zweite Schritt kann dabei stromabwärts auf der gleichen Dispergiermaschine erfolgen, er kann aber auch auf der gleichen oder einer anderen Dispergiermaschine als Extra-Verfahrensschritt erfolgen. Die Zugabe der höheren Konzentration an CNT im ersten Schritt hat dabei denselben Effekt wie die Zugabe von Füllstoffen: die Viskosität der Dispersion nimmt zu. Werden nun Scherkräfte zur Zerteilung der CNT-Agglomerate in die Dispersion eingetragen, so ist die Schubspannung höher als wenn eine kleinere Menge an CNT der Dispersion beigemischt worden wäre. Dementsprechend wird eine Mindestschubspannung bereits bei geringerer Schergeschwindigkeit erreicht, bzw. liegt die Schubspannung im Fall der höher konzentrierten CNT-Dispersion höher. Erfindungsgemäß werden die CNT-Agglomerate effektiv zerkleinert, ohne dass es zu einer nennenswerten Kürzung der CNT kommt. In einem zweiten Schritt wird dann die Menge eines gleichen und / oder weiteren Materials zugegeben, die notwendig ist, um das Verbundmaterial mit der gewünschten CNT-Konzentration zu erlangen. Zusätzlich kann das Material, das im zweiten Schritt zugegeben wird, eine andere Viskosität aufweisen. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, wird im zweiten Schritt ein Material mit gleicher oder niedrigerer Viskosität zugegeben, da für die weitere Verarbeitung des CNT-Compounds niedrige Viskositäten vorteilhaft sind.

Neben der Viskosität kann auch die Schergeschwindigkeit erhöht werden, um die nötige Mindestbeanspruchung zu erzielen. Eine Möglichkeit zur Erhöhung der Schergeschwindigkeit in einer Dispergiermaschine (bspw. Einwellenextruder, gleich- oder gegenläufige Zwei- oder Mehrwellenextruder - insbesondere gleichläufige Zweiwellenextruder wie bspw. die ZSK 26 Mc von Coperion Werner & Pfleiderer, Planetwalzenextruder, Innenmischer, Ringextruder, Knetter, Kalander, Ko-Knetter) besteht z.B. durch den Einsatz höherer Drehzahlen. Die Spaltweite in den Maschinen kann als weitere Möglichkeit zur Steigerung der Schergeschwindigkeit klein ausgeführt werden. Besonders enge Spalten, in denen sehr hohe Scherraten auftreten, weisen z.B. Kalander auf.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden CNT zusammen mit einem thermoplastischem Polymer in fester Phase dem Haupteinzug eines Einwellenextruders oder eines gleich- oder gegenläufigen Zwei- oder Mehrwellenextruders (als Beispiel sei hier ein gleichläufiger Zweiwellenextruder ZSK 26 Mc von Coperion Werner & Pfleiderer genannt) oder eines Planetwalzenextruders oder eines Innenmischers oder eines Ringextruder oder eines Knetters oder eines Kalanders oder eines Ko-Knetters zugeführt. Die CNT werden in der Einzugszone durch Feststoffreibung unter Bildung einer Feststoffmischung vordispersiert. In einer auf die Einzugszone folgenden Aufschmelzzone wird das Polymer aufgeschmolzen sowie die CNT in dieser Aufschmelzzone überwiegend durch hydrodynamische Kräfte weiter dispersiert und in weiteren Zonen in der Polymerschmelze homogen verteilt.

Für niedrigviskose bis mittellviskose Medien mit einer Nullviskosität bei Raumtemperatur im Bereich von 0,1 mPas bis 500 Pas oder Materialien mit einer Fließgrenze bis 500 Pa werden die CNTs z.B. mittels einem oder einer Kombination mehrerer der nachfolgenden Apparate erfindungsgemäß zu einem Verbundmaterial verarbeitet: Strahldispersgator, Hochdruckhomogenisatoren, Rotor-Stator-Systeme (Zahnkranz-Dispergiermaschinen, Kolloidmühlen, ...), Rührer, Düsensysteme, Ultraschall.

Bei niedrigviskosen Medien (CNT enthaltend) kann eine hohe Beanspruchung z.B. durch Ultraschall erfolgen. Die dabei auftretende Kavitation erzeugt Druckstöße von über 1000 bar, die eine effektive Zerkleinerung der CNT-Agglomerate bewirkt. Niedrigviskose Medien (CNT enthaltend) können bspw. auch unter hohem Druck (bspw. 10 bar - 1000 bar) durch enge Spalten (z.B. 0,05 – 2 mm) oder entsprechend kleine Bohrungen oder entsprechend kleine Schlitzze (feststehende Bauteile oder mit bewegten Bauteilen) gefördert werden, wodurch hohe

Beanspruchungen auftreten. Es ist dem Fachmann klar, dass für solche Strömungen, auch wenn sie bspw. turbulent sind, eine Schubspannung nach Gl. 7 oder Gl. 10 berechnet werden kann.

Das erfindungsgemäße Verfahren bietet den Vorteil, dass sich in wirtschaftlich effizienter Weise
5 CNT-Verbundmaterialien mit homogen verteilten CNT und vermindertem elektrischen Widerstand, hoher Wärmeleitfähigkeit und sehr guten mechanischen Eigenschaften im industriellen Maßstab herstellen lassen. Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich betrieben werden; bevorzugt wird es kontinuierlich betrieben.

10 Gegenstand der Erfindung ist auch ein CNT-Verbundmaterial erhalten aus dem erfindungsgemäßen Verfahren.

Gegenstand der Erfindung ist ferner die Verwendung des nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen CNT-Verbundmaterials als elektrisch leitendes, elektrisch abschirmendes oder
15 elektrostatisch ableitendes Material.

Im Folgenden wird die Erfindung an Hand von Ausführungsbeispielen und Zeichnungen näher erläutert ohne sie auf diese zu beschränken.

20 Es zeigen

Fig. 1 ein Verfahrensschema einer Anlage zur Durchführung des Verfahrens

Fig. 2 eine schematische Längsschnittdarstellung des in der Anlage nach Fig. 1 verwendeten Doppelschneckenextruders

Fig. 3 eine Messanordnung zur Bestimmung des elektrischen Oberflächenwiderstandes der
25 CNT-Verbundmaterialien

Fig 4. mikroskopische Aufnahme von CNT aus Beispiel 1 (unbehandelt, Versuch Nr. 1)

- Fig. 5 mikroskopische Aufnahme von CNT aus Beispiel 1 (Säurebehandelt (HCl), Versuch Nr. 2)
- Fig. 6 lichtmikroskopische Aufnahmen von CNT-Agglomeraten
- Fig. 7 Viskositäten der in Beispiel 3 verwendeten PE-Typen
- 5 Fig.8 mikroskopische Aufnahme eines mLLDPE-CNT-Compounds aus Beispiel 3, Versuch Nr. 4
- Fig.9 mikroskopische Aufnahme eines LLDPE-CNT-Compounds aus Beispiel 3, Versuch Nr. 5
- Fig. 10 mikroskopische Aufnahme eines HDPE-CNT-Compounds aus Beispiel 3, Versuch Nr. 6
- 10 Fig.11 mikroskopische Aufnahme eines LDPE-CNT-Compounds aus Beispiel 3, Versuch Nr. 7

Beispiele

Die Anlage gem. Fig. 1 besteht im Kern aus einem Doppelwellenschneckenextruder 1 mit einem Einfülltrichter 2, einem Produktaustrag 3 und einem Entgasungsstutzen 4. Die beiden gleichsinnig
5 rotierenden Schneckenwellen (nicht gezeigt) des Extruders 1 werden von dem Motor 5 angetrieben. Die Bestandteile des CNT-Verbundmaterials (z.B. Polymer 1, Additive (z.B. Antioxidantien, UV-Stabilisatoren, Entformungsmittel), CNT, gegebenenfalls Polymer 2) werden über Dosierschnecken 8 – 11 in den Einzugsstrichter 2 des Extruders 1 gefördert. Die aus der
Düsenplatte 3 austretenden Schmelzestränge werden in einem Wasserbad 6 abgekühlt und erstarrt
10 und anschließend mit einem Granulator 7 zerkleinert.

Der Doppelschneckenextruder 1 (siehe Fig. 2) weist unter anderem ein aus zehn Teilen bestehendes Gehäuse auf, in welchem zwei gleichsinnig rotierende, miteinander kämmende Schneckenwellen (nicht gezeigt) angeordnet sind. Die zu compoundierenden Komponenten inkl.
15 der CNT-Agglomerate werden dem Extruder 1 über den am Gehäuseteil 12 angeordneten Einzugsstrichter 2 zugeführt.

Im Bereich der Gehäuseteile 12 bis 13 befindet sich eine Einzugszone, welche vorzugsweise aus Gewindeelementen mit einer Gangsteigung von 2 mal dem Schneckenwellen-Durchmesser (kurz:
20 2 DM) bis 0,9 DM besteht. Durch die Gewindeelemente werden die CNT-Agglomerate zusammen mit den anderen Bestandteilen des CNT-Verbundmaterials zur Aufschmelzzone 14, 15 hin gefördert und die CNT-Agglomerate dabei durch Reibkräfte zwischen dem in fester Phase befindlichen Polymergranulat und dem ebenfalls in fester Phase befindlichen CNT-Pulver intensiv durchmischt und vordispersiert.

25

Im Bereich der Gehäuseteile 14 bis 15 befindet sich die Aufschmelzzone, welche vorzugsweise aus Knetblöcken besteht; es kann auch alternativ – abhängig vom Polymer – eine Kombination aus Knetblöcken und Zahnmischelementen verwendet werden. In der Aufschmelzzone 14, 15 werden die polymeren Bestandteile aufgeschmolzen und die vordispersierten CNT und Additive weiter
30 dispersiert und intensiv mit den übrigen Verbundwerkstoff-Komponenten vermischt. Die Beheizungstemperatur des Extrudergehäuses im Bereich der Aufschmelzzone 14, 15 wird auf einen Wert eingestellt, der größer ist als die Schmelztemperatur des Polymeren (bei teilkristallinen Thermoplasten) bzw. die Glasübergangstemperatur (bei amorphen Thermoplasten).

35 Im Bereich der Gehäuseteile 16 bis 19 ist im Anschluss an die Aufschmelzzone 14, 15 zwischen den Förderelementen der Schneckenwellen eine Nachdispersierzone vorgesehen. Sie weist Knet-

und Mischelemente auf, welche eine häufige Umlagerung der Schmelzeströme und eine breite Verweilzeitverteilung bewirken. Auf diese Weise wird eine besonders homogene Verteilung der CNT in der Polymerschmelze erzielt. Sehr gute Ergebnisse wurden mit Zahnmischelementen erreicht. Weiterhin können zum Einmischen der CNT auch Schneckenmischelemente, 5 Exzentrerscheiben, Rückförderelemente etc. verwendet werden. Es können alternativ auch mehrere Nachdispergierzonen hintereinander geschaltet werden, um die Feindispergierung zu intensivieren. Wichtig für die Erzielung einer möglichst gleichmäßigen CNT-Verteilung im Polymer ist in jedem Fall die Kombination der Vordispergierung in fester Phase, der Hauptdispergierung beim Aufschmelzen des Polymers/der Polymere und der nachgeschalteten Feindispergierung, die in der 10 flüssigen Phase stattfindet.

Die Entfernung von flüchtigen Substanzen erfolgt in einer Entgasungszone in Gehäuseteil 20 über eine Entgasungsöffnung 4, welche an eine Absaugvorrichtung (nicht gezeigt) angeschlossen ist. Die Entgasungszone besteht aus Gewindeelementen mit einer Gangsteigung von mindestens 1 DM. 15

Das letzte Gehäuseteil 21 enthält eine Druckaufbauzone, an deren Ende das compoundierte und entgaste Produkt aus dem Extruder austritt. Die Druckaufbauzone 21 weist Gewindeelemente mit einer Gangsteigung zwischen 0,5 DM und 1,5 DM auf.

20 Die (in Form von Granulaten) erhaltenen CNT-Verbundmaterialien können anschließend mit allen bekannten Thermoplastverarbeitungsverfahren weiterverarbeitet werden. Insbesondere können Formkörper durch Spritzguss hergestellt werden.

Die Messung des elektrischen Oberflächenwiderstandes erfolgte wie in Fig. 3 dargestellt. Auf den 25 mit Hilfe der Spritzgusstechnik hergestellten kreisförmigen Probekörper 22 mit einem Durchmesser von 80 mm und einer Dicke von 2 mm werden zwei Leitsilberstreifen 23, 24 aufgebracht, deren Länge B mit ihrem Abstand L übereinstimmt, so dass eine quadratische Fläche sq (Square) definiert wird. Anschließend werden die Elektroden eines Widerstandsmessgerätes 25 auf die Leitsilberstreifen 23, 24 gepresst und der Widerstandswert am Messgerät 25 abgelesen. Als 30 Messspannung wurde bei Widerständen bis 3×10^7 Ohm/sq 9 Volt verwendet und ab 3×10^7 Ohm/sq 100 Volt.

Beispiel 1

Die Einarbeitung von mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhrchen (CNT hergestellt nach 35 katalytischer Gasphasenabscheidung gemäß WO 2006/050903 A2, bspw. als Handelsprodukt Baytubes® C 150P, Hersteller BayerMaterial Science AG, erhältlich) in Polycarbonat (PC)

(Handelsprodukt: Makrolon® 2805, Hersteller Bayer MaterialScience AG) erfolgte auf einem gleichläufigen Zweiwellenschneckenextruder vom Typ ZSK 26 Mc (Coperion Werner & Pfleiderer). In Versuch 1 wurden sowohl das Polymergranulat als auch die CNT über den Haupteinzug bzw. Einfülltrichter 2 in den Extruder dosiert. Bei Versuch 2 wurden die CNTs durch
 5 eine Säurewäsche (HCl) gereinigt.

Die Prozessparameter sind in der folgenden Tabelle 1 dargestellt. Der verwendete Schneckenbesatz bestand zu 23,6% aus Knetelementen.

10 Die Schmelzetemperatur wurde mit einem handelsüblichen Temperatursensor direkt in dem an der Düsenplatte 3 austretenden Schmelzestrang gemessen.

Der spezifische mechanische Energieeintrag wurde mittels folgender Gleichung berechnet:

Spezif. mechanischer Energieeintrag = $2 \cdot \pi \cdot \text{Drehzahl} \cdot \text{Drehmoment der Wellen} / \text{Durchsatz}$

15 (π = Kreiszahl)

Anzahl und Durchmesser der im Kohlenstoffnanoröhrchen-Polymerverbundwerkstoff enthaltenen nicht vollständig dispergierten CNT-Agglomerate werden mittels eines Lichtmikroskops an einem 5 cm langen Strang aus dem CNT-Polymerverbundwerkstoff gemessen.

20

Tabelle 1

		Vers.-Nr. 1 (PC380)	Vers.-Nr. 2 (CNT009)
CNT-Anteil	Gew.-%	5	5
Durchsatz	kg/h	24	24
Drehzahl	1/min	400	400
Spezif. mechanischer Energieeintrag	kWh/kg	0.289	0.296
Druck am Düsenkopf	MPa	1,3	1,6
Gehäusetemperatur in Aufschmelzzone	°C	280	280
Schmelzetemperatur	°C	298	341
Partikelanzahl im Durchmesserbereich (ausgewertete Fläche 1 mm x 1mm)	20 – 40 µm	3	4

Partikelanzahl im Durchmesserbereich (ausgewertete Fläche 1 mm x 1mm)	> 40 μm	0	0
Partikelanzahl im Durchmesserbereich (ausgewertete Fläche 150 μm x 150 μm)	5 – 10 μm	10	5
Partikelanzahl im Durchmesserbereich (ausgewertete Fläche 150 μm x 150 μm)	> 10 μm	1	0
Oberflächenwiderstand, gemessen an Spritzgussplatte Ø80mm (in Spritzgussrichtung / quer zur Spritzgussrichtung)	$\Omega/\text{sq.}$	5 250 / 2 930	20 150 / 14 430
Scherrate im Extruder (Spaltmaß 0,08 mm, neue Elemente)	1/s	6 807	6 807
Viskosität des reinen Polycarbonats (reale Viskosität ist höher) bei einer Scherrate von 6807 1/s und oben aufgeführter Schmelzetemp.	Pas	119,6	74,5
Maximale Schubspannung im Scherspalt (Spaltmaß 0,08 mm, neue Elemente)	Pa	813 972	506 805
Scherrate im Extruder (reales Spaltmaß 1 mm)	1/s	544,5	544,5
Viskosität des reinen Polycarbonats (reale Viskosität ist höher) bei einer Scherrate von 6807 1/s und oben aufgeführter Schmelzetemp.	Pas	421,8	154,6
Maximale Schubspannung im Scherspalt (reales Spaltmaß 1 mm)	Pa	229 675	84 167

Es ist kein wesentlicher Unterschied in der CNT-Agglomeratgröße zwischen den beiden Versuchen 1 und 2 zu erkennen. Da die Elemente schon erheblichen Verschleiß aufweisen, beträgt
5 das reale Spaltmaß ca. 1 mm. Der Oberflächenwiderstand sinkt mit zunehmender Schubspannung, was sich auf den dadurch erhöhten Anteil an vereinzelter CNT zurückführen lässt.

Beispiel 2

10 In 9600 g Wasser werden 200 g Carboxymethylcellulose (Walocel CRT 30G) und 200 g MWNT (CNT hergestellt nach katalytischer Gasphasenabscheidung gemäß WO 2006/050903 A2, bspw.

als Handelsprodukt Baytubes® C 150P, Hersteller BayerMaterial Science AG, erhältlich) bei Raumtemperatur eingerührt. Die Mischung wird mit einem Strahldispersgator einmal bei 60 bar dispersiert. Die allgemeine Geometrie des Strahldispersgators ist in EP 0101007 B1 beschrieben. Der verwendete Strahldispersgator besaß eine Bohrung mit einem Durchmesser von 1 mm. Für die
5 Versuche wurde eine Membranpumpe der Firma Wagner (Typ Finisch 106 B-EX, maximaler Druck 250 bar) verwendet. Nach der Dispersierung war unter dem Lichtmikroskop eine maximale Teilchengröße von ca. 80 µm erkennbar.

Die weitere Dispersierung erfolgte bei 100 bar mit einer Kolbenpumpe der Firma Böllhoff (Typ 060.020.-DP, maximaler Druck: 420 bar). Es wurde ein Strahldispersgator mit einer Bohrung mit
10 einem Durchmesser von 0,6 mm verwendet. Der Durchsatz betrug ca. 72 kg/h. Nach Durchlaufen des Strahldispersgators wurde die Suspension aufgefangen und der Dispersierschritt wurde wiederholt. Insgesamt erfolgte die Dispersierung in 10 Durchläufen bei 100 bar. Danach war unter dem Lichtmikroskop eine maximale Teilchengröße von ca. 20 µm erkennbar (Fig. 6, Nr. 1).

Die weitere Dispersierung erfolgte bei 200 bar wiederum mit der gleichen Kolbenpumpe der
15 Firma Böllhoff (Typ 060.020.-DP, maximaler Druck: 420 bar). Die Dispersierung erfolgte in 10 Durchläufen mit einem Strahldispersgator mit einer Bohrung mit einem Durchmesser von 0,35 mm. Der Durchsatz betrug ca. 47 kg/h. Danach war unter dem Lichtmikroskop eine maximale Teilchengröße von ca. 10 µm erkennbar (Fig. 6, Nr. 2).

Anschließend wurde die Dispersion weiter bei 200 bar mit einem Strahldispersgator mit einer
20 Bohrung mit einem Durchmesser von 0,35 mm dispersiert. Diese Dispersierung erfolgte im Kreislauf. Das heißt, die Dispersion wurde nicht nach Durchlaufen des Strahldispersgators aufgefangen, sondern direkt der Pumpe zugeführt. Diese Dispersierung wurde fortgesetzt, bis die Dispersion eine Temperatur von ca. 45°C aufwies. Die Zeitdauer entsprach ungefähr 5 Durchläufen. Anschließend wurden noch einmal 15 Durchgänge bei 200 bar durchgeführt.
25 Hierbei handelte es sich wieder um „echte“ Durchläufe, bei denen die Dispersion aufgefangen wurde und dann der Pumpe zugeführt wurde.

2 Liter der so behandelten Dispersion wurden in eine Vorlage gefüllt und bei 1000 bar homogenisiert. Diese Dispersierung erfolgte mit einer luftdruckbetriebenen Hochdruckkolbenpumpe der Firma Maximator (Typ GSF250-3LVES-494, maximaler statischer Druck: 4500
30 bar, maximaler dynamischer Druck: 2500 bar) und einer Lochblende mit einem Bohrungsdurchmesser von 0,2 mm. Der Durchsatz betrug ca. 21 kg/h. Die Dispersion wurde nach jedem Durchlauf in einem gekühlten Kessel aufgefangen. Nach 5 Durchläufen war unter dem Lichtmikroskop eine maximale Teilchengröße von ca. 4 µm erkennbar (Fig. 6, Nr. 3).

Nach weiteren 5 Durchläufen (insgesamt 10 Durchläufe) war unter dem Lichtmikroskop eine
35 maximale Teilchengröße von ca. 3 µm erkennbar (Fig. 6, Nr. 4).

Nach weiteren 5 Durchläufen (insgesamt 15 Durchläufe) war unter dem Lichtmikroskop eine maximale Teilchengröße von ca. 2 µm erkennbar (Fig. 6, Nr. 5).

Nach weiteren 5 Durchläufen (insgesamt 20 Durchläufe) war unter dem Lichtmikroskop eine maximale Teilchengröße von ca. 1 µm erkennbar (Fig. 6, Nr. 6).

5

Nach Gl. 10 lässt sich eine repräsentative (mittlere) Schubbeanspruchung für die turbulente Nachlaufzone eines Strahldispersors berechnen. Dazu benötigt man noch das Volumen der turbulenten Nachlaufzone, das wie folgt abgeschätzt werden kann: Die Nachlaufzone kann als Kegelstumpf mit einem Durchmesser von D an der Düse und einem Durchmesser von $3D$ am Ende und einer Länge von $9D$ beschrieben werden. Für einen Düsendurchmesser von 0,4 mm, einem Durchsatz von 20 kg/h einem Druckabfall von 1000 bar (Ein- und Auslaufdruckverluste sind hierbei vernachlässigt) und einer Viskosität von $1e-3$ Pas (die wahre Viskosität ist durch die CNT-Agglomerate deutlich erhöht), so beträgt die repräsentative Schubspannung nach Gl. 10 $1,76e4$ Pa. Für die realistischere Annahme einer realen Viskosität von 1 Pas erhält man als repräsentative (mittlere) Schubspannung $5,57e5$ Pa.

10

15

Beispiel 3

Die Einarbeitung von mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhrchen (CNT hergestellt nach katalytischer Gasphasenabscheidung gemäß WO 2006/050903 A2, bspw. als Handelsprodukt Baytubes® C 150P, Hersteller BayerMaterial Science AG, erhältlich) in vier verschiedenen Polyethylen-Typen (mLLDPE, LLDPE, HDPE, LDPE) (Handelsprodukte: LF18P FAX (mLLDPE), LX18 K FA-TE (LLDPE), HS GD 95555 (HDPE), LP 3020 F (LDPE), Hersteller: Basell) erfolgte auf einem gleichläufigen Zweiwellenschneckenextruder vom Typ ZSK 26 Mc (Coperion Werner & Pfleiderer). In allen Versuchen wurden sowohl das Polymergranulat als auch die CNT über den Haupteinzug bzw. Einfülltrichter 2 in den Extruder dosiert.

20

25

Die Prozessparameter sind in der folgenden Tabelle 2 dargestellt.

Der verwendete Schneckenbesatz bestand zu 28,3% aus Knetelementen.

30

Die Schmelztemperatur wurde mit einem handelsüblichen Temperatursensor direkt in dem an der Düsenplatte 3 austretenden Schmelzestrang gemessen.

Der spezifische mechanische Energieeintrag wurde mittels folgender Gleichung berechnet:

Spezif. mechanischer Energieeintrag = $2 \cdot \pi \cdot \text{Drehzahl} \cdot \text{Drehmoment der Wellen} / \text{Durchsatz}$
(π = Kreiszahl)

35

Anzahl und Durchmesser der im Kohlenstoffnanoröhrchen-Polymerverbundwerkstoff enthaltenen nicht vollständig dispergierten CNT-Agglomerate werden mittels eines Lichtmikroskops an einem 5 cm langen Strang aus dem CNT-Polymerverbundwerkstoff gemessen.

5

Tabelle 2

		Vers.-Nr. 4 (CWP11)	Vers.-Nr. 5 (CWP8)	Vers.-Nr. 6 (CWP2)	Vers.-Nr. 7 (CWP5)
Polymer		mLLDPE	LLDPE	HDPE	LDPE
Maschine		ZSK18	ZSK18	ZSK18	ZSK18
CNT-Anteil	Gew.-%	5	5	5	5
Durchsatz	kg/h	8	8	8	8
Drehzahl	1/min	900	900	900	900
Spezif. mechanischer Energieeintrag	kWh/kg	0,469	0,497	0,422	0,422
Druck am Düsenkopf	MPa	5,3	5	3	3,3
Gehäusetemperatur in Aufschmelzzone	°C	200	200	200	200
Schmelzetemperatur	°C	193	192	195	193
Partikelanzahl im Durchmesserbereich (ausgewertete Fläche 1mm x 1mm)	20–40 µm	64	112	208	112
Partikelanzahl im Durchmesserbereich (ausgewertete Fläche 1mm x 1mm)	> 40 µm	4	7	26	23
Partikelanzahl im Durchmesserbereich (ausgewertete Fläche 150 µm x 150 µm)	5 – 10 µm	7	9	10	11
Partikelanzahl im Durchmesserbereich (ausgewertete Fläche 150 µm x 150 µm)	> 10 µm	3	14	6	12
Oberflächenwiderstand	Ω/sq.	1,89E2	4,77E3	1,0E11	1,0E11

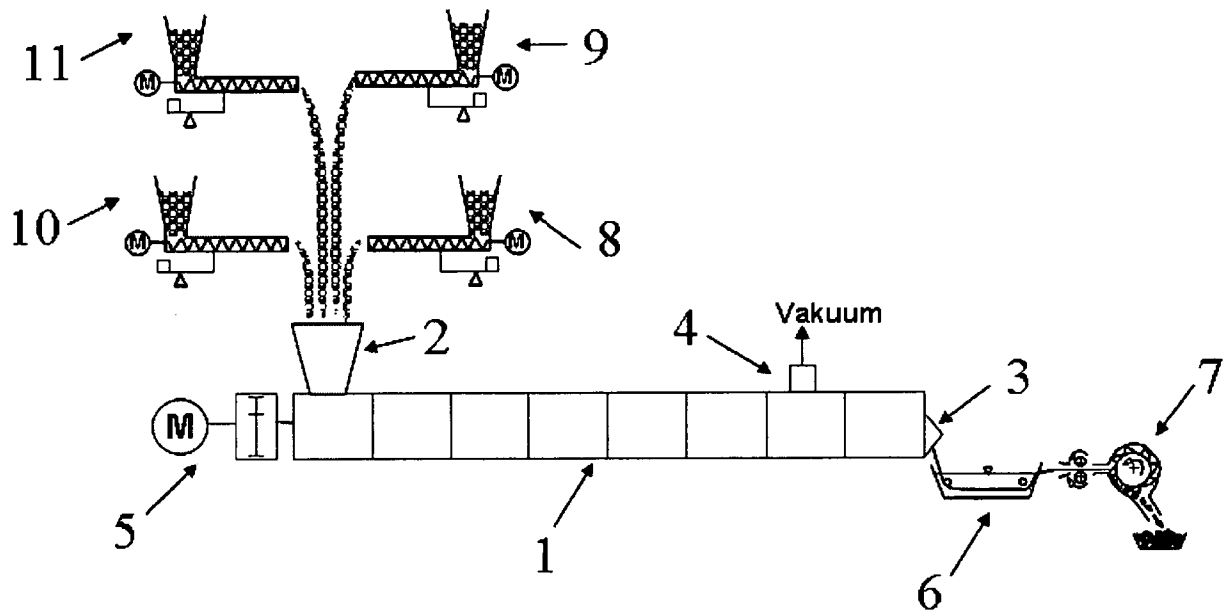
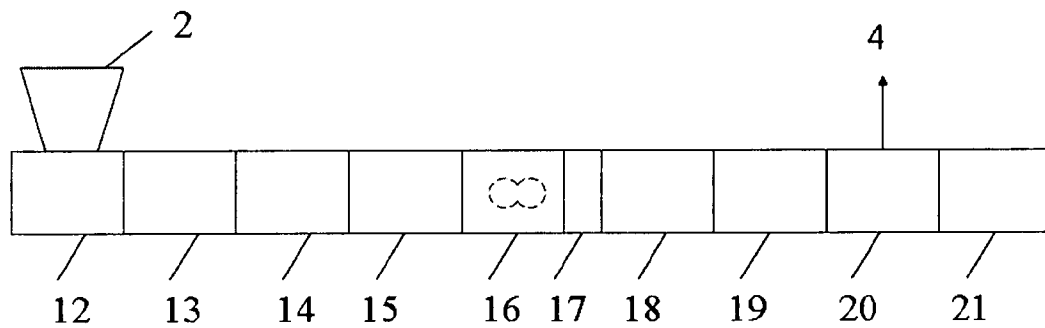
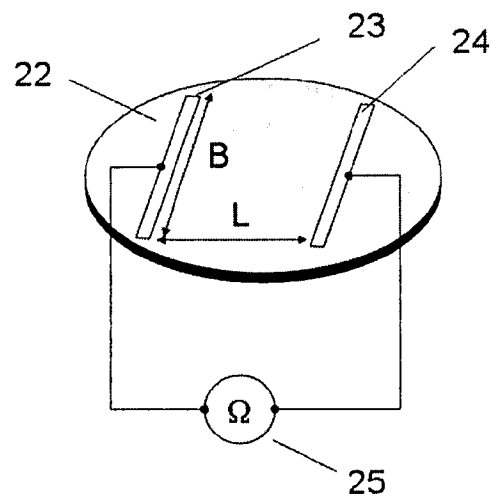
In der Fachwelt wird die unterschiedliche Leitfähigkeit verschiedener Compounds von CNTs mit PE-Typen auf den unterschiedlichen Kristallinitätsgrad zurück geführt (Effects of Crystallization on Dispersion of Carbon Nanofibers and Electrical Properties of Polymer Nanocomposites, S.C. Tjong, G.D. Liang, S.P. Bao, Polymer Engineering and Science 2008, pp177-183, DOI 10.1002/pen). Diese Erklärung ist rein phänomenologisch. Überraschenderweise konnte in den durchgeführten Versuchen gezeigt werden, dass es eine bessere Erklärung für die unterschiedliche Leitfähigkeit der verschiedenen PE-Typen-CNT-Compounds gibt: Beispiel 3 zeigt für die verschiedenen PE-Typen bei gleichen Compoundierbedingungen sehr unterschiedliche Leitfähigkeiten und verschiedene Verteilungen von CNT-Agglomeraten. Je höher die Viskosität der PE-Type bei Verarbeitungsbedingungen ist (typische Scherraten in einem Extruder liegen in der Größenordnung von 1000 bis mehreren 1000 reziproken Sekunden), desto höher wird das CNT-Verbundmaterial beansprucht und desto besser werden die CNT-Agglomerate dispergiert. Mit besserer Dispergiergüte steigt auch die Leitfähigkeit an. Beispiel 3 zeigt explizit, dass eine bestimmte Spannung erforderlich ist, damit eine gute Leitfähigkeit erreicht wird und die CNT-Agglomerate eine bestimmte Größe unterschreiten. Je höher diese Schubspannung ist, desto kleiner sind die verbliebenen CNT-Agglomerate. Mit verbesserter CNT-Zerteilung wird ein geringerer Anteil an CNT benötigt, um die CNT-PE-Compounds leitfähig zu machen, die Perkolationsschwelle verschiebt sich zu niedrigeren CNT-Gehalten. Diese Versuche wurden an einer ZSK18 durchgeführt. Diese Maschinengröße weist ein besonders hohes Oberflächen- zu Volumenverhältnis auf, weshalb die Schmelze stark gekühlt wird. Die gemessene Schmelztemperatur am Extruderaustritt sagt für diese Maschinengröße nichts über die tatsächlichen Schmelztemperaturen in der Maschine aus, so dass deshalb auf eine Berechnung der auftretenden Schubspannung verzichtet wird.

Da für die ersten beiden Beispiele die Beanspruchung zur CNT-Dispergierung sich in gleicher Größenordnung bewegt, obwohl völlig verschiedene Stoffsysteme vorliegen, ist das Fazit, dass die höchste auftretende Schubspannung bei der Verarbeitung die entscheidende Größe für die elektrische Leitfähigkeit von CNT-Verbundmaterialien und die CNT-Dispergierung ist, gerechtfertigt. Diese Schlussfolgerung wird auch durch das dritte Beispiel gestützt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Verbundmaterials mit reduziertem elektrischen Widerstand umfassend Kohlenstoffnanoröhrchen (CNT) mit einer vorgebbaren Größenverteilung, dadurch gekennzeichnet, dass eine Mischung mindestens umfassend CNT und ein fluides Material in einer Dispergiermaschine einer in Abhängigkeit der vorgegebenen Größenverteilung empirisch ermittelten Mindestbeanspruchung unterzogen wird, wobei unter Beanspruchung bevorzugt die in der Dispergiermaschine auftretende höchste Schubspannung zu verstehen ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Anzahl an CNT-Agglomeraten mit einem kugeläquivalenten Durchmesser größer als 20 μm in dem Verbundmaterial pro Quadratmillimeter kleiner als 20 multipliziert mit der CNT-Konzentration in Prozent ist, besonders bevorzugt soll die Anzahl an CNT-Agglomeraten mit einem kugeläquivalenten Durchmesser größer als 20 μm in dem Verbundmaterial pro Quadratmillimeter Oberfläche kleiner als 2 multipliziert mit der Konzentration in Prozent sein.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die in der Dispergiermaschine auftretende höchste Schubspannung mindestens 75.000 Pa beträgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Viskosität der Mischung bei einer in der verwendeten Dispergiermaschine auftretenden höchsten Scherrate $\dot{\gamma}$ mindestens 75.000 Pa dividiert durch $\dot{\gamma}$ beträgt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Scherrate der verwendeten Dispergiermaschine mindestens 75.000 Pa dividiert durch η beträgt, wobei η die Viskosität der Mischung bei dieser Scherrate ist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die minimale Verweilzeit der Mischung in der Dispergiermaschine im Bereich von 6 s bis 90 s, bevorzugt 8 s bis 30 s liegt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der spezifische mechanische Energieeintrag in der Dispergiermaschine einen Wert im Bereich von 0,1 kWh/kg bis 1 kWh/kg, bevorzugt von 0,2 kWh/kg bis 0,6 kWh/kg aufweist.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung in der Dispergiermaschine mehrfach beansprucht wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung in einem ersten Schritt einer ersten Beanspruchung von mindestens 75.000 Pa unterzogen wird, die beanspruchte Mischung in einem zweiten Schritt mit einem Material gleicher oder niedrigerer Viskosität versetzt wird und einer weiteren Beanspruchung unterzogen wird, wobei die weitere Beanspruchung kleiner als die erste Beanspruchung ist.
10. Verbundmaterial, das gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 hergestellt worden ist.
11. Verwendung eines Verbundmaterials nach Anspruch 10 als elektrisch leitendes, elektrisch abschirmendes oder elektrostatisch ableitendes Material.

Figuren**Fig. 1****Fig. 2****Fig. 3**

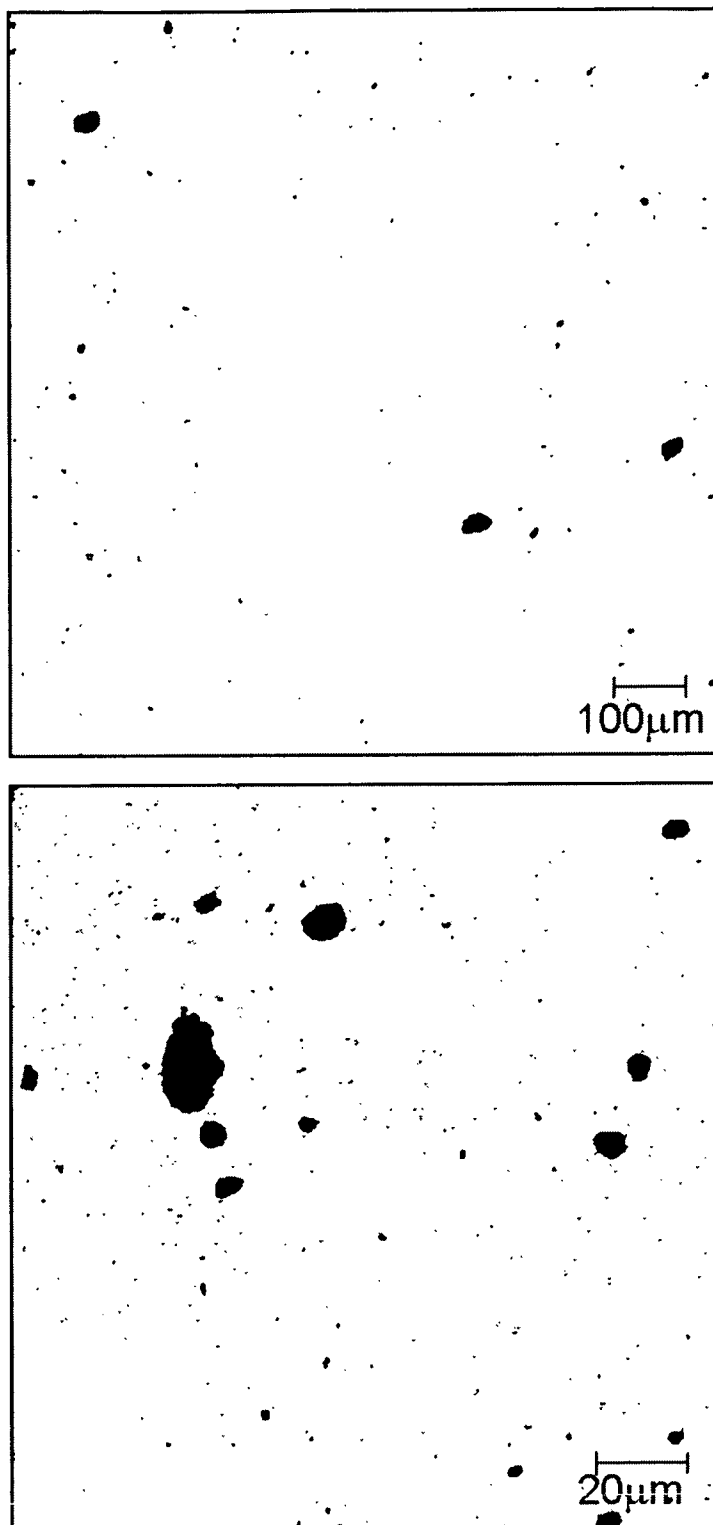


Fig. 4 CNT (unbehandelt, Versuch Nr. 1)

- 3/8 -

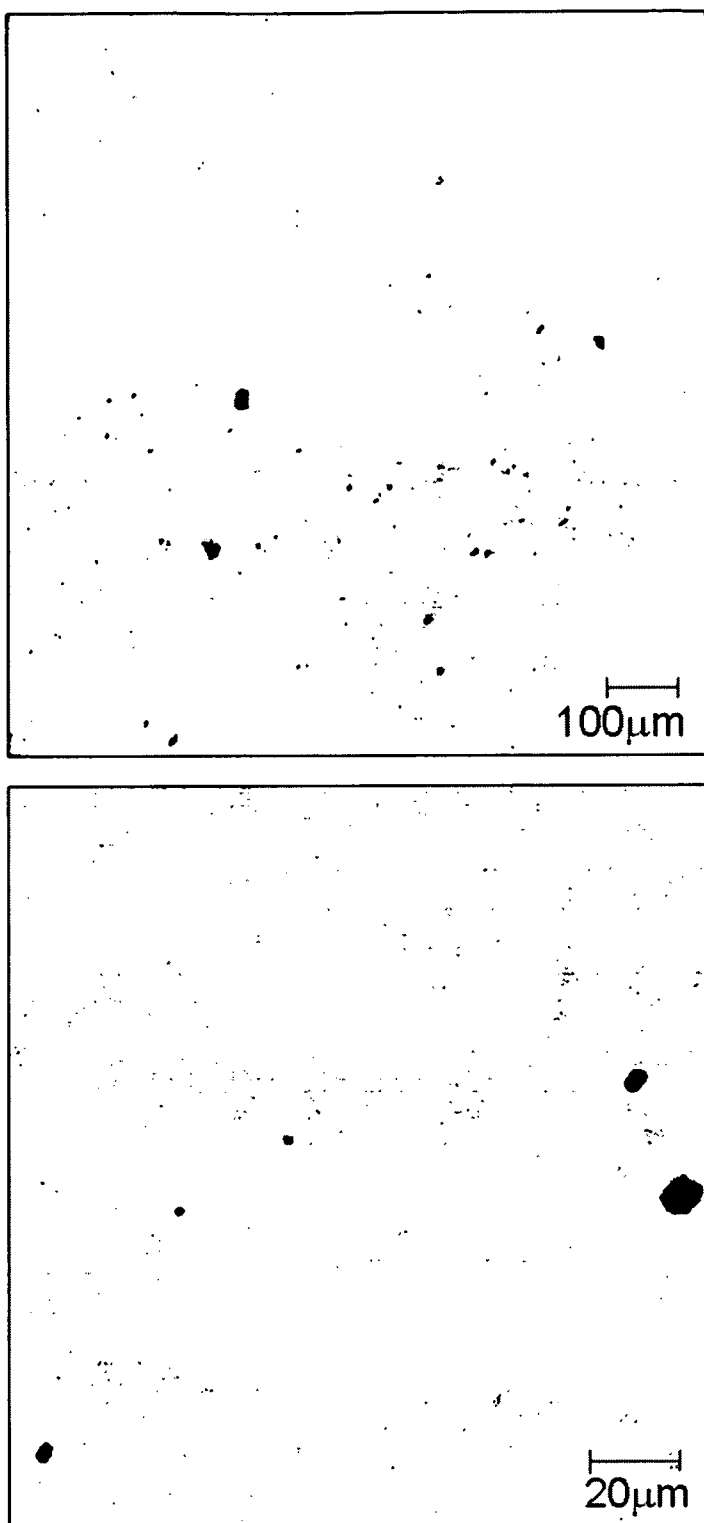


Fig. 5 CNT (Säurebehandelt (HCl), Versuch Nr. 2)

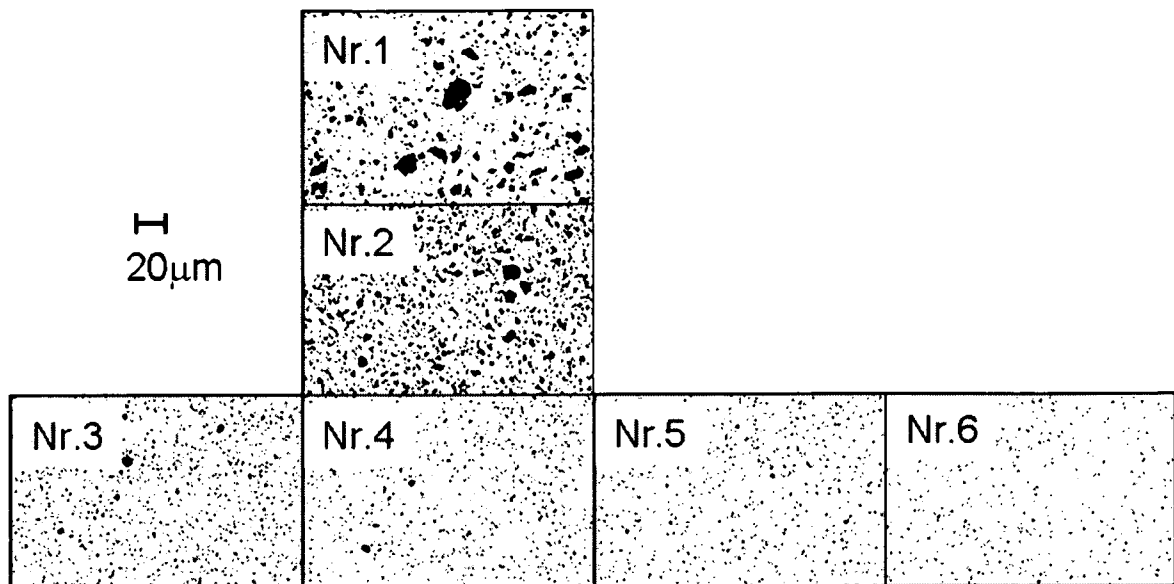


Fig. 6 lichtmikroskopische Aufnahmen der CNT-Agglomerate aus Beispiel 2

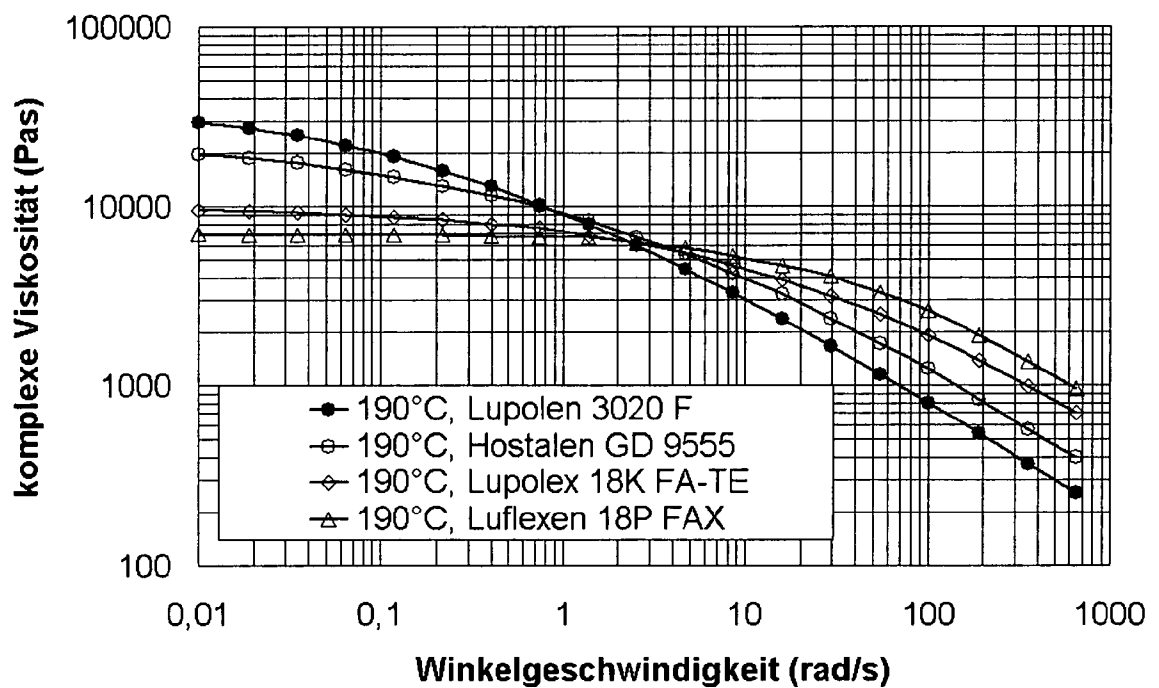


Fig. 7 Viskositäten der in Beispiel 3 verwendeten PE-Typen

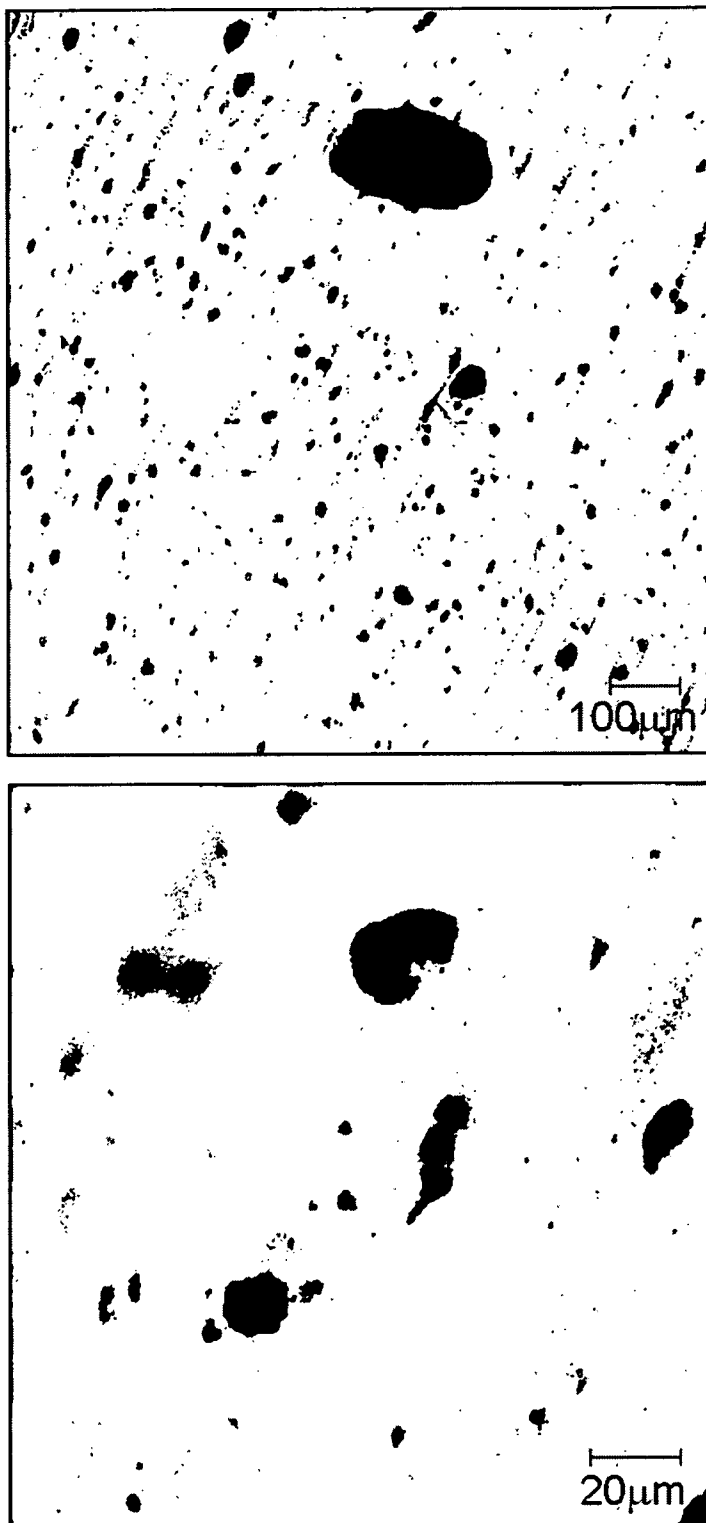


Fig.8 mLLDPE-CNT-Compound, Versuch Nr. 4

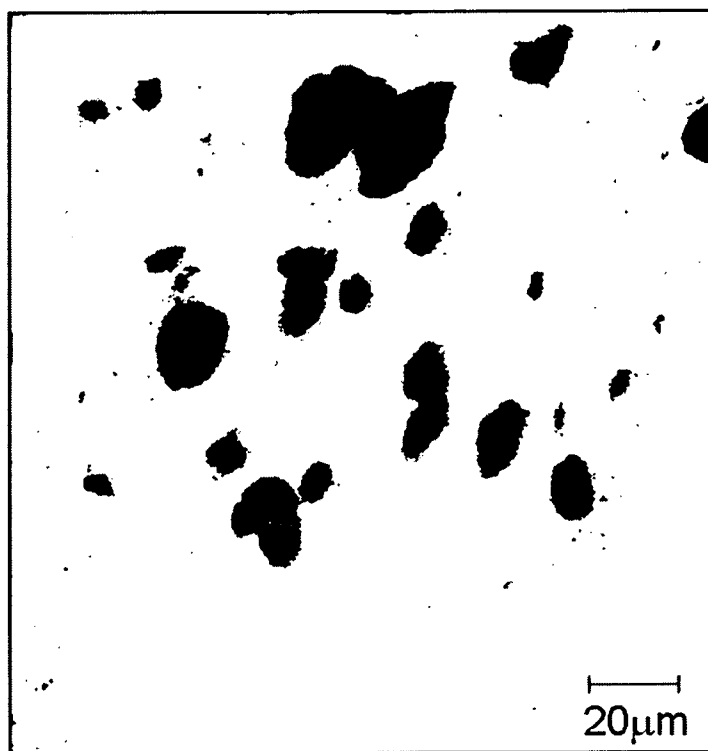
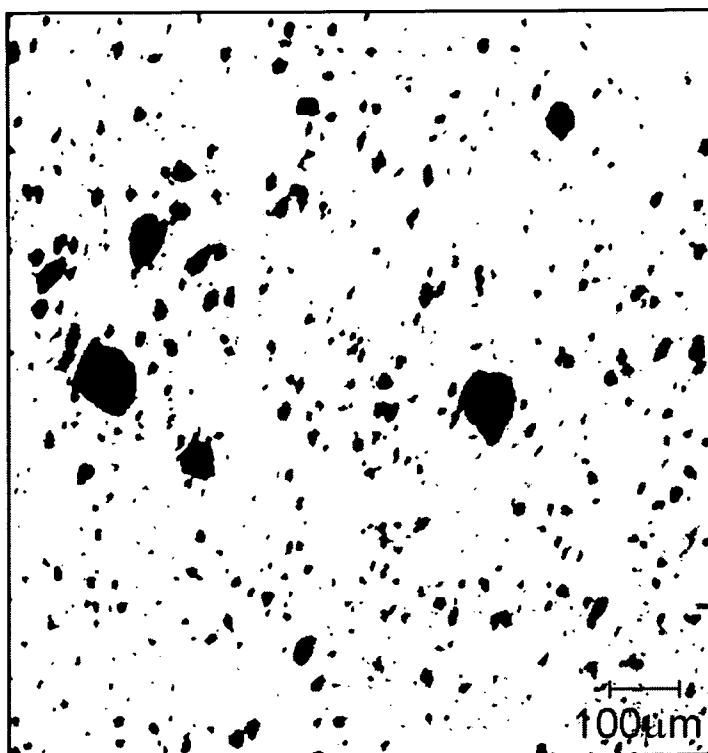


Fig.9 LLDPE-CNT-Compound, Versuch Nr. 5

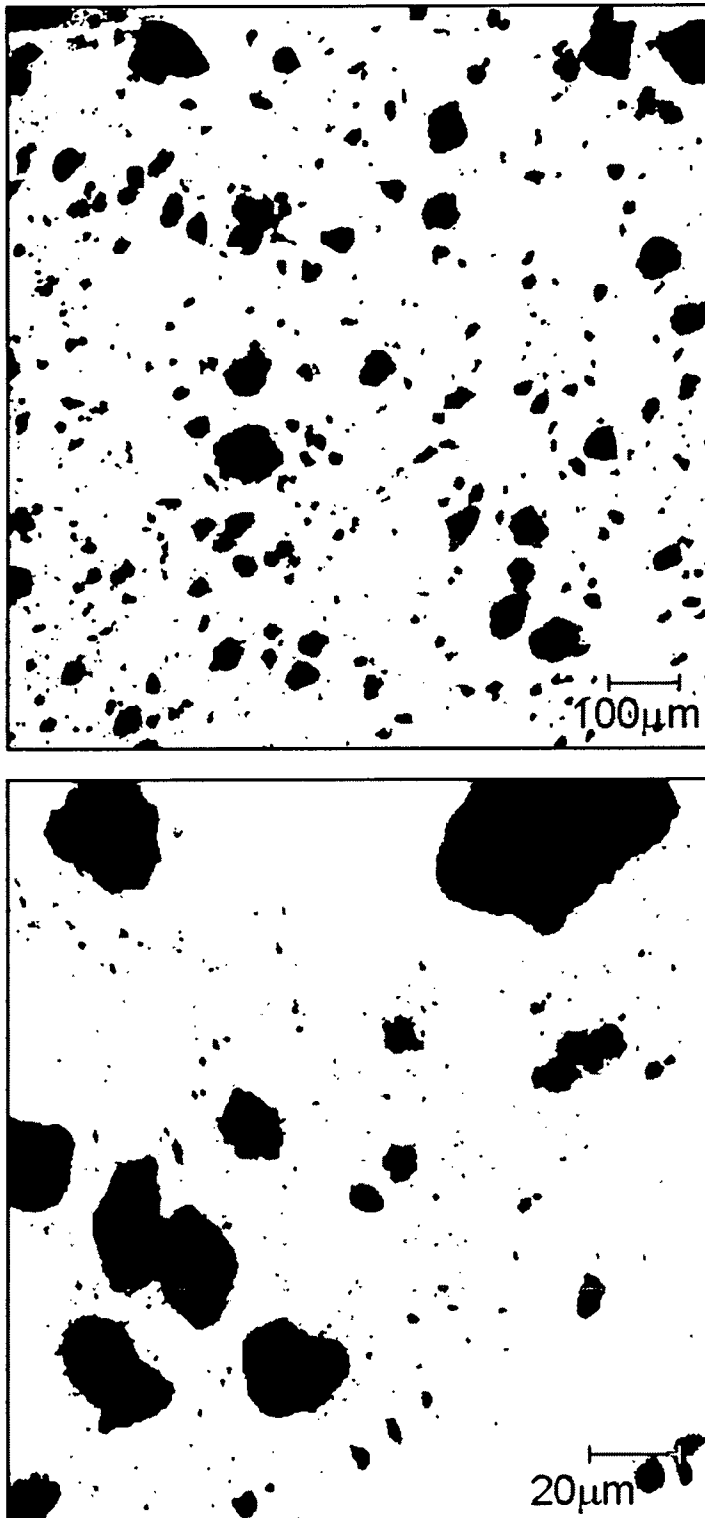


Fig. 10 HDPE-CNT-Compound, Versuch Nr. 6

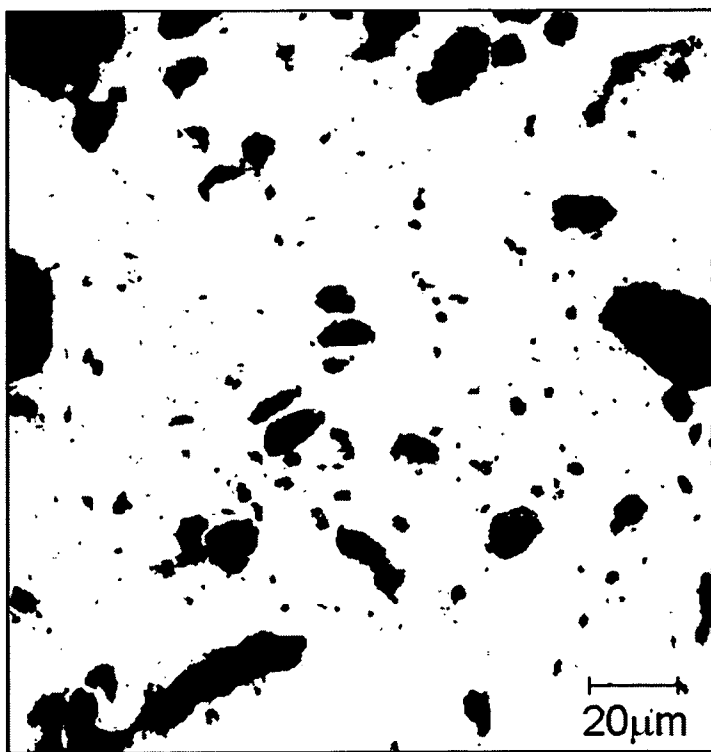
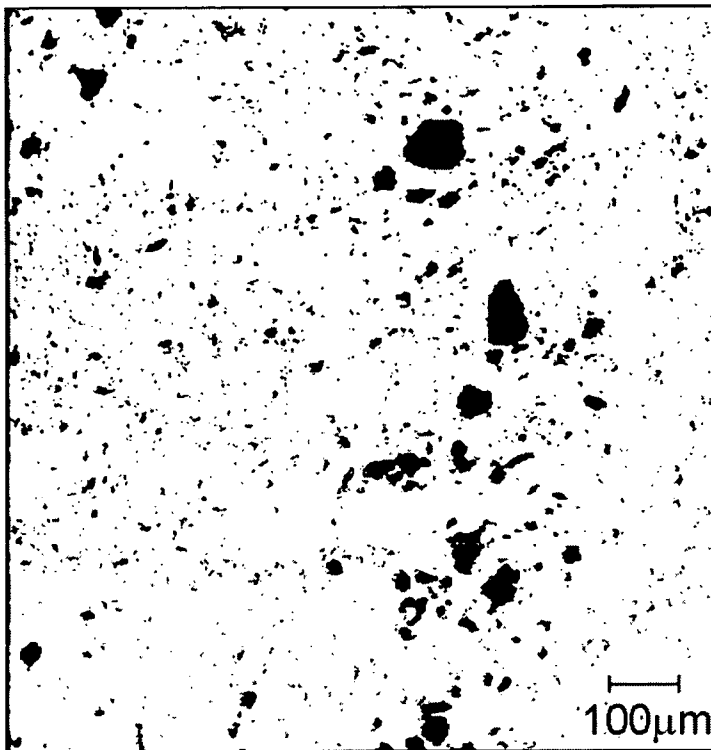


Fig.11 LDPE-CNT-Compound, Versuch Nr. 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/005731

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. B29C47/00 C08J5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B29C C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2007/176319 A1 (THOSTENSON ERIK T [US] ET AL) 2 August 2007 (2007-08-02) paragraph [0006] paragraph [0048] - paragraph [0050] paragraph [0053] -----	1-11
X	EP 1 659 158 A2 (NISSIN KOGYO KK [JP]) 24 May 2006 (2006-05-24) paragraph [0051] paragraph [0057] - paragraph [0065] paragraph [0089] - paragraph [0090] ----- -/--	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 November 2009

Date of mailing of the international search report

17/11/2009

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Attalla, Giancarlo

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/005731

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	YONGJIN L. ET AL: "High-shear processing induced homogenous dispersion of pristine multiwalled carbon nanotubes in a thermoplastic elastomer" POLYMER, vol. 48, 2007, pages 2203-2207, XP002553653 Absatz 3. Results and discussion und insbesondere Seite 2204, rechte Spalte, Zeilen 37-44 -----	1-11
X	RAHATEKAR S. S. ET AL: "Effect of Aggregation on the Rheological Properties of Carbon Nanotube Dispersions" MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM PROCEEDINGS, vol. 953, 2007, pages G01-09-G01-14, XP002553654 pages G01-13, line 3 - line 14 figure 4 -----	1-11
A,P	WO 2009/000408 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]; BIERDEL MICHAEL [DE]; BUCHHOLZ SIGURD []) 31 December 2008 (2008-12-31) claims -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/005731

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2007176319	A1	02-08-2007	NONE	
EP 1659158	A2	24-05-2006	JP 2006167710 A	29-06-2006
			KR 20060056871 A	25-05-2006
			US 2006214560 A1	28-09-2006
WO 2009000408	A1	31-12-2008	DE 102007029008 A1	24-12-2008
			US 2009023851 A1	22-01-2009

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/005731

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. B29C47/00 C08J5/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
B29C C08J

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2007/176319 A1 (THOSTENSON ERIK T [US] ET AL) 2. August 2007 (2007-08-02) Absatz [0006] Absatz [0048] - Absatz [0050] Absatz [0053]	1-11
X	EP 1 659 158 A2 (NISSIN KOGYO KK [JP]) 24. Mai 2006 (2006-05-24) Absatz [0051] Absatz [0057] - Absatz [0065] Absatz [0089] - Absatz [0090]	1-11
	----- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. November 2009

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

17/11/2009

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Attalla, Giancarlo

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	YONGJIN L. ET AL: "High-shear processing induced homogenous dispersion of pristine multiwalled carbon nanotubes in a thermoplastic elastomer" POLYMER, Bd. 48, 2007, Seiten 2203-2207, XP002553653 Absatz 3. Results and discussion und insbesondere Seite 2204, rechte Spalte, Zeilen 37-44 -----	1-11
X	RAHATEKAR S. S. ET AL: "Effect of Aggregation on the Rheological Properties of Carbon Nanotube Dispersions" MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM PROCEEDINGS, Bd. 953, 2007, Seiten G01-09-G01-14, XP002553654 Seiten G01-13, Zeile 3 - Zeile 14 Abbildung 4 -----	1-11
A,P	WO 2009/000408 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]; BIERDEL MICHAEL [DE]; BUCHHOLZ SIGURD []) 31. Dezember 2008 (2008-12-31) Ansprüche -----	1-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/005731

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2007176319 A1	02-08-2007	KEINE	
EP 1659158 A2	24-05-2006	JP 2006167710 A	29-06-2006
		KR 20060056871 A	25-05-2006
		US 2006214560 A1	28-09-2006
WO 2009000408 A1	31-12-2008	DE 102007029008 A1	24-12-2008
		US 2009023851 A1	22-01-2009