(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
7. Februar 2008 (07.02.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/014894 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08F 4/02 (2006.01) *B01J 21/18* (2006.01)
C08F 2/34 (2006.01) *B01J 32/00* (2006.01)
C08F 4/659 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/006409

(22) Internationales Anmeldedatum:
19. Juli 2007 (19.07.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2006 035 773.6 1. August 2006 (01.08.2006) 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)*: **WOLF, Aurel** [DE/DE]; Veilchenweg 18, 42489 Wülfrath (DE). **BUCHHOLZ, Sigurd** [DE/DE]; Büdiger Weg 11, 50767 Köln (DE). **MICHELE, Volker** [DE/DE]; Augustastr. 13, 51065 Köln (DE). **MLECZKO, Leslaw** [PL/DE]; Quittenweg 1, 41542 Dormagen (DE). **RUDOLF, Reiner** [DE/DE]; Carl-Duisberg-Str. 325, 51373 Leverkusen (DE).

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

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, 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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:
— *mit internationalem Recherchenbericht*
— *vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen*

(54) **Title:** PROCESS FOR PRODUCING CARBON NANOTUBE-POLYMER MIXTURES BY MEANS OF GAS-PHASE POLYMERIZATION

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON KOHLENSTOFFNANORÖHRCHEN-POLYMER-MISCHUNGEN MITTELS GASPHASENPOLYMERISATION

(57) **Abstract:** The invention relates to a novel process for producing polymer-carbon nanotube mixtures by means of gas-phase polymerization, if appropriate, to the subsequent dispersion thereof in a carbon nanotube-polymer composite, and in particular to homogeneous carbon nanotube-polymer mixtures and carbon nanotube-polymer composites by in-situ gas-phase polymerization of olefins or diolefins on carbon nanotubes, characterized in that the catalysts and any cocatalysts are supported on the carbon nanotubes.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Polymer- Kohlenstoffnanoröhrchen-Mischungen mittels Gasphasenpolymerisation, ggfs, anschließende Dispergierung in einem Kohlenstofmanoröhrchen-Polymer-Composites und insbesondere homogene Kohlenstoffhanoröhrchen-Polymer-Mischungen und Kohlenstofmanoröhrchen-Polymer-Composites durch eine in-situ Gasphasenpolymerisation von Olefine bzw. Diolefine an Kohlenstoffhanoröhrchen, dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysatoren und ggfs. Cokatalysatoren auf den Kohlenstoffhanoröhrchen geträgerten sind.

WO 2008/014894 A1

Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoffnanoröhrchen-Polymer-Mischungen mittels Gasphasenpolymerisation

Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Polymer- Kohlenstoffnanoröhrchen-Mischungen mittels Gasphasenpolymerisation und in einer besonderen Ausführungsform des Verfahrens anschließende Dispergierung in einem Kohlenstoffnanoröhrchen-Polymer-Composite und insbesondere homogene Kohlenstoffnanoröhrchen-Polymer-Mischungen und Kohlenstoffnanoröhrchen-Polymer-Composites durch eine in-situ Gasphasenpolymerisation von Olefine bzw. Diolefine an Kohlenstoffnanoröhrchen.

Unter Kohlenstoffnanoröhrchen (CNT) werden im Rahmen dieser Erfindung hauptsächlich zylinderförmige Kohlenstoffröhren mit einem Durchmesser von 3 bis 150 nm, bevorzugt 3 bis 80 nm verstanden, die Länge beträgt ein Vielfaches, mindestens 100-faches, des Durchmessers. Diese Röhrchen bestehen aus Lagen geordneter Kohlenstoffatome und weisen einen in der Morphologie unterschiedlichen Kern auf. Diese Kohlenstoffnanoröhrchen werden in der Literatur beispielsweise auch als „carbon fibrils" oder „hollow carbon fibres" bezeichnet. Die beschriebenen Kohlenstoffnanoröhrchen haben aufgrund ihrer Dimensionen und ihrer besonderen Eigenschaften eine technische Bedeutung für die Herstellung von Kompositmaterialien. Wesentliche weitere Möglichkeiten liegen in Elektronik-, Energie- und weiteren Anwendungen.

Durch Einbau von nano-Füllstoffen lassen sich anwendungstechnische Eigenschaften von Polymeren deutlich verbessern. Nach Walter et. al., *Macromol. Sci.*, **1999**, A 36, 1613, lassen sich Eigenschaftsverbesserungen schon bei sehr niedrigen nano-Füllstoffgehalten realisieren. Die Herstellung derartiger Nano-Füllstoff/Polymer-Mischungen lassen sich bspw. über Schmelzeeintragung, Eintragung über einem Polymerauflösungsvorgang oder über eine in-situ Polymerisation erreichen. Die letztere Methode bringt den Vorteil, dass nach der Polymerisation kein zusätzlicher Arbeitsvorgang zur Herstellung der Füllstoff/Polymer-Mischung notwendig ist.

Die Herstellung von Kohlenstoffnanoröhrchen/Polyolefin- bzw. von Kohlenstoffnanoröhrchen /Polymere auf Basis von Diolefinen-Mischungen ist in der wissenschaftlichen und technischen Literatur bekannt.

Wiemann et. al., Conference, *IUPAC-Symposium Macro*, **2004**, Paris, sowie Bonduel et. al., *Chem. Comm.*, **2005**, 781-783, beschreiben die Herstellung von Kohlenstoffnanoröhrchen /Polypropylen-Mischungen mittels in-situ Polymerisation in Anwesenheit von Kohlenstoffnanoröhrchen. Bei der Polymerisation handelt es sich um eine Lösungspolymerisation, d.h. die Polymerisation wird in einem Lösungsmittel durchgeführt, wobei Katalysator (Zr-Metallocen) sowie Promotor (MAO)

darin gelöst wurden. Diese Methode besitzt den Nachteil, dass eine energieintensive Entfernung des Lösungsmittels notwendig ist.

In WO 99/23287 A1 bzw. WO 01/10779 A1 wird die Herstellung von starren, sich durchdringenden Netzwerken aus Kohlenstoffnanoröhrchen und Polymeren durch in-situ Polymerisation beansprucht. Die hier beschriebene in-situ Polymerisation kann sowohl durch Ziegler-Natta-Katalysatoren, durch Metallocene als auch durch radikalische Initiatoren katalysiert bzw. gestartet werden. Bspw. wird die Polymerisation von Ethylen an auf Kohlenstoffnanoröhrchen geträgerten $TiCl_4$/MAO-Katalysatoren durchgeführt, während die Propylenpolymersiation an einem auf Kohlenstoffnanoröhrchen geträgerten Zirconocen/MAO-Katalysator erfolgt. Während das erste Beispiel eine klassische Gasphasenpolymerisation darstellt, wird bei dem zweiten Beispiel das Propylen kondensiert bzw. eingefroren und anschließend setzt durch Auftauen eine „echte" Lösungspolymerisation ein. Diese Verfahren hat den Nachteil, dass keine homogene Mischungen aus Kohlenstoffnanoröhrchen und Polymer entstehen, sondern nur starre, sich lediglich teilweise durchdringende Netzwerke aus Polymer und Kohlenstoffnanoröhrchen. Genauer gesagt erfolgt die Polymerisation hauptsächlich an den Oberfläche der Kohlenstoffnanoröhrchen -Agglomerate und es findet keine Dispergierung der Kohlenstoffnanoröhrchen innerhalb der Polymermatrix durch die fortschreitende Polymerisation statt. Dies äußert sich schon durch die beschriebene graue bzw. weiße Farbe der Kohlenstoffnanoröhrchen /Polymer-Mischungen. Als Ursache könnte die ungeeignete Auftragung der Katalysatoren auf die Kohlenstoffnanoröhrchen betrachtet werden. Durch Imprägnierung werden die äußeren Oberfläche der Kohlenstoffnanoröhrchen-Partikeln mit Katalysator beladen, gleichzeitig ist der Katalysator nur durch lose physikalische Kräfte an die Kohlenstoffnanoröhrchen gebunden. Dadurch ist die Herstellung von homogenen Mischungen aus Polymer/ Kohlenstoffnanoröhrchen nicht möglich. Es entstehen nur die beanspruchten starren, „sich durchdringenden" Netzwerke.

In WO 95/07316 A1 ist die Herstellung von Kohlenstoffnanoröhrchen/Kautschuk-Mischungen durch Compoundierung beschrieben. Diese Mischungen zeigen eine inhomogene Verteilung der Kohlenstoffnanoröhrchen im Polymer, so dass immer noch „ungelöste" Kohlenstoffnanoröhrchen-Bündel von > 1 µm gefunden werden.

Die wenigen bis jetzt in der wissenschaftlichen und technischen Literatur bekannten Beispiele für die Herstellung homogener Kohlenstoffnanoröhrchen-Polyolefin- bzw. Kohlenstoffnanoröhrchen-Kautschuk-Mischungen zeichnen sich durch eine geringe Qualität der Mischungen aus bzw. es handelt sich um Verfahren die nicht in einer großtechnischen Produktion überführbar sind.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, ein Verfahren bereitzustellen, welches die Herstellung von Kohlenstoffnanoröhrchen-Polyolefin- bzw. Kohlenstoffnanoröhrchen-Kautschuk-

Mischungen mittels in-situ Gasphasenpolymerisation ermöglicht. Insbesondere sollte eine breit anwendbare Methode gefunden werden, welche die Bildung homogener Mischungen aus Kohlenstoffnanoröhrchen und Polymer sicherstellt, sowie potentiell problematische bzw. technisch aufwendige Arten der Reaktionsführung sowie der Aufarbeitung vermeidet. Gleichzeitig sollte das Verfahren Vorteile hinsichtlich der Raum/Zeit-Ausbeute, der Handhabbarkeit, der Ökonomie und Ökologie im technischen Maßstab bringen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass man homogene Kohlenstoffnanoröhrchen-Polymer-Mischungen bzw. Kohlenstoffnanoröhrchen-Kautschuk-Mischungen durch eine Gasphasenpolymerisation mit Hilfe von Kohlenstoffnanoröhrchen geträgerten Polymerisations-Katalysatoren herstellen kann.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von homogenen Kohlenstoffnanoröhrchen-Polymer- bzw. Kohlenstoffnanoröhrchen-Kautschuk-Mischungen durch eine in-situ Gasphasenpolymerisation der Olefine bzw. Diolefine an Kohlenstoffnanoröhrchen geträgerten Katalysatoren.

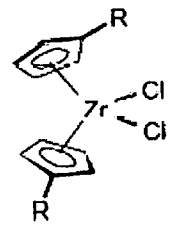
Die im erfindungsgemäßen Verfahren als Katalysatorträger bzw. als Füllstoff eingesetzten Kohlenstoffnanoröhrchen werden i. a. durch eine Abscheidung von kohlenstoffhaltigen gasförmigen Verbindungen aus der Gasphase an metallhaltigen Katalysatoren hergestellt. Als Kohlenstoff-Komponente kommen, ohne darauf beschränkt zu sein, beispielsweise Methan, Ethan, Propan, Butan, i-Butan, Ethylen, Propylen, Buten, Butadien und Acetylen in Frage. Als katalytische Metallkomponenten kommen eine Reihe von Übergangsmetalle wie z.B. Nickel, Eisen, Molybdän, Kobalt, Mangan, Kupfer, Chrom, Vanadium, Wolfram bzw. deren binäre, tertiäre, quaternäre usw. Mischungen wie bspw. in WO 2006050903 A2 beschrieben in Frage.

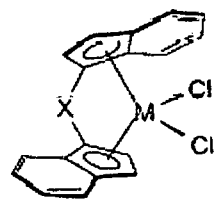
Üblicherweise werden die auf Kohlenstoffnanoröhrchen geträgerten Katalysatoren (CNT-Katalysatoren) durch Zugabe des in einem trockenen Lösungsmittel, bspw. Toluol, Benzol, Heptan, Hexan, Cyclohexan gelösten Katalysators zur Kohlenstoffnanoröhrchen-Suspension und die Fixierung des Katalysators an den auf der Kohlenstoffnanoröhrchen-Oberfläche hergestellt. Anschließend wird die Herstellung des geträgerten CNT-Katalysators durch eine Abtrennung des Lösungsmittel, bspw. durch Verdampfen, vervollständigt.

In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Kohlenstoffnanoröhrchen physikalisch oder chemisch behandelt. Insbesondere werden die Kohlenstoffnanoröhrchen üblicherweise entweder „gewaschen" oder mittels physikalische oder chemische Behandlung funktionalisiert. Die Wäsche der Kohlenstoffnanoröhrchen erfolgt bevorzugt durch die Einwirkung einer nichtoxidierenden anorganischen Säure, wie bspw. HCl. Durch diese Behandlung

werden ungewünschte Verunreinigungen der Kohlenstoffnanoröhrchen aus dem Herstellprozess entfernt. Bei der Funktionalisierung der Kohlenstoffnanoröhrchen handelt es sich ganz bevorzugt, ohne sich darauf zu beschränken, um eine Sauerstoff-Funktionalisierung insbesondere durch Einbau von aciden Gruppen. Dieses kann beispielsweise durch die Einwirkung von flüssigen Oxidationsmitteln bzw. deren Mischungen als auch von gasförmigen Oxidationsmitteln erfolgen. Bevorzugt sind bspw. HNO_3, H_2SO_4, H_2O_2, $HClO_4$, O_2, O_3, CO_2 usw., besonders bevorzugt HNO_3 oder Mischungen HNO_3 mit H_2SO_4. Die Anzahl der aciden Gruppen lässt sich durch Titration und/oder durch Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) wie beispielsweise in M. Toebes, Carbon, (42), 2004, 307-315 beschrieben, bestimmen und liegt üblicherweise im Bereich von 50-10000 microÄquivalent/g (µäq/g) Kohlenstoffnanoröhrchen, bevorzugt im Bereich von 100-8000 µäq/g Kohlenstoffnanoröhrchen und ganz bevorzugt im Bereich von 250-5000 µäq/g Kohlenstoffnanoröhrchen.

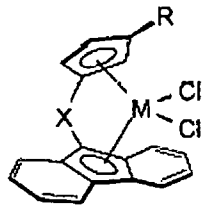
Für die koordinative Polymerisation von Olefinen kommen die dem Fachmann bekannten üblichen Polymerisations-Katalysatoren, d. h. Übergangsmetall-Katalysatoren und Ziegler-Natta Katalysatoren in Frage. Eine Übersicht über eine Reihe dem Stand der Technik entsprechenden Metallocen-Katalysatoren wird von Kaminsky et. al., *Appl. Cat. A.: Gen.*, **2002**, 2001, 47-61 beschrieben. Als typische Polymerisations-Katalysatoren, ohne sich jedoch darauf zu beschränken, kommen bspw. folgende Übergangsmetallkatalysatoren in Frage:





mit R = H, Methyl, Ethyl, Butyl, Neomenthyl usw.

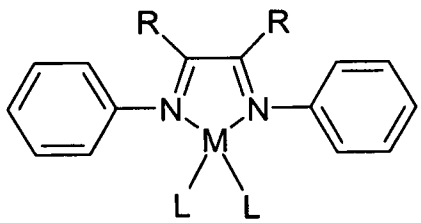
mit M = Zr, Hf und X = C_2H_4, Me_2Si usw.



mit M = Zr, Hf, X = Me_2C, Ph_2C, R = H, Ethyl, Butyl usw.

Ferner eignen sich für die erfindungsgemäße Gasphasenpolymerisation der Olefine auch Spätübergangskatalysatoren, wie beispielsweise in Journal of the American Chemical Society (1995), 117(23), 6414-15 beschrieben, mit folgender Struktur:

mit M = Ni, Pd, Co, Fe, L = Methyl, Ethyl, Butyl, R Methyl, Aryl, verbrückt usw.



In einer besonderen Ausführungsform des Verfahrens wird neben dem Polymerisations-Katalysator auch mindestens ein Cokatalysator eingesetzt.

Als Cokatalysator für die o. g. Katalysatoren wird üblicherweise Methylalumoxan (MAO) eingesetzt. Prinzipiell eignen sich als Cokatalysator aber auch andere Aluminium-Verbindungen (Al-Verbindungen) insbesondere Aluminiumalkyle wie z.B. Trimethylaluminium, Triisobutylaluminium, die ggf. durch eine in-situ Teilhydrolyse aktiviert werden können. Bei den erfindungsgemäßen Gasphasenpolymerisationen wird üblicherweise im Vergleich zum Katalysator ein Überschuss an Cokatalysator eingestellt. Insbesondere wird üblicherweise ein molares Verhältnis Cokatalysator/Katalysator insbesondere Al-Verbindungen/Metall von 10-500, bevorzugt 10-400 und ganz bevorzugt von 10-300 eingestellt.

Für die Gasphasenpolymerisation und -copolymerisation von Diolefinen wie bspw. Butadien, Isopren, Chloropren, werden üblicherweise Ziegler-Natta Katalysatoren auf Basis von Ni, Co, Ti, und Nd eingesetzt. Bevorzugt werden Katalysatoren auf Nd-Basis, da sie Polymere mit hohen cis-Anteil der Doppelbindungen ermöglichen. Üblicherweise können, ohne sich darauf zu beschränken, folgende Neodym-Verbindungen eingesetzt werden:

Nd-versatat (Versatat techn. Mischung aus α,α-disubstituierten C_{10}-Carbonsäuren), Nd-neodecanoate, $[Nd(C_3H_5)_3]_2$, $Nd(C_3H_5)_3$, $Ndcp(C_3H_5)_2$, $Nd(C_3H_5)_3$.

Als Co-katalysatoren werden bei derartigen Systemen bspw. Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAH), Triisobutylaluminium und Ethylalumiumsesquichlorid (EASC) eingesetzt.

In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist mindestens ein Cokatalysator ebenfalls auf den Kohlenstoffnanoröhrchen geträgert.

Die Herstellung des auf Kohlenstoffnanoröhrchen geträgerten Katalysatorsystems wird üblicherweise durch eine Reaktion des Kohlenstoffnanoröhrchen-Trägers mit den Cokatalysatoren (insbesondere Al-Verbindungen) gestartet. Dadurch wird eine Fixierung der Cokatalysatoren (insbesondere Al-Verbindungen) auf den Kohlenstoffnanoröhrchen erreicht. Bspw. kann diese Reaktion in Lösung erfolgen, wobei bevorzugt trockene, unpolare Lösungsmittel wie z.B. Toluol, Benzol, Heptan, Hexan oder Cyclohexan oder Mischungen davon eingesetzt werden. Die Reaktion wird üblicherweise in einem Reaktionsapparat durchgeführt, der eine intensive Mischung der Lösung und der Kohlenstoffnanoröhrchen, die üblicherweise dispergiert oder sogar als Agglomerate vorliegen können, gewährleistet. Die Mischung kann mittels Rührer aber auch mittels Dispergierung mit Düsen oder Strahlen erfolgen. Alternativ kann die Mischenergie in beliebiger Form, wie z.B. Ultraschall, eingebracht werden. Diese Reaktion kann bei Raumtemperatur aber auch bei erhöhten Temperaturen durchgeführt werden. Bevorzugt wird die Reaktion bei Temperaturen von 10-100°C und ganz bevorzugt bei Temperaturen von 20-60°C durchgeführt. Ist diese Reaktion beendet, so wird durch Zugabe des in einem trockenen Lösungsmittel, bspw. Toluol, Benzol, Heptan, Hexan, Cyclohexan gelösten Polymerisations-Katalysators zur Kohlenstoffnanoröhrchen/Cokatalysator-Suspension die Fixierung des Katalysators an den auf der Kohlenstoffnanoröhrchen-Oberfläche fixierten Cokatalysatoren (insbesondere Al-Verbindungen) durchgeführt. Anschließend wird die Herstellung des geträgerten Katalysators durch eine Abtrennung des Lösungsmittel, bspw. durch Verdampfen, vervollständigt. Als Produkt erhält man einen aktiven, auf Kohlenstoffnanoröhrchen geträgerten Gasphasenpolymerisationskatalysator. Üblicherweise beträgt der Cokatalysatoranteil bezogen auf Gesamtmasse 0,01-15 Gew.% , bevorzugt 0,05-12 Gew.% und ganz bevorzugt 0,1-10 Gew.%. Der Katalysatoranteil liegt im Bereich von 0,001-5 Gew.% und bevorzugt im Bereich von 0,005-3 Gew.%.

Die Polymerisation wird durch Zugabe der gasförmigen Monomeren gestartet. Als geeignete Monomere kommen alle Olefine bzw. Diolefine in Frage, die bei Reaktionstemperatur und –druck gasförmig vorliegen. Üblicherweise können Ethylen, Propylen, Buten, Butadien, Isopren, Norbornen usw. sowie deren Mischungen eingesetzt werden.

Die Gasphasenpolymerisation kann in allen für die Gasphasenpolymerisation geeigneten Reaktoren durchgeführt werden. Beispielsweise eignen sich Wirbelschichtreaktoren, Rührkesselreaktoren, Festbettreaktoren usw.

Die Polymerisationstemperatur wird im Grunde von der Kinetik der Polymerisation bestimmt und lediglich durch die apparativen Gegebenheiten (Wärmeübergang) sowie den Schmelzpunkt der Polymere begrenzt. Üblicherweise liegt die Polymerisationstemperatur im Bereich von 0-300°C, bevorzugt im Bereich von 20-200°C. Die Gasphasenpolymerisation wird bei dem höchstmöglichsten Druck durchgeführt, da hohe Partialdrücke von Olefinen zu hohen Produktivitäten führen. Der Reaktionsdruck ergibt sich aus den bei der entsprechenden Reaktionstemperatur sich einstellenden Dampfdruck der Monomere. Beispielsweise ohne sich darauf zu beschränken wird die in-situ Polymerisation von Ethylen bei einer Reaktionsdruck von 1 bar bis zu 200 bar, bevorzugt von 1 bis 100 bar durchgeführt. Die Umsetzung des Monomers aus der Gasphase kann diskontinuierlich erfolgen d.h. der Reaktionsdruck im Reaktor nimmt im Laufe der Reaktion ab. Eine andere Reaktionsführung wird durch eine konstante Nachdosierung des Monomers erreicht. Dadurch wird die in situ-Polymerisation bei einem konstanten Reaktionsdruck durchgeführt. Üblicherweise wird das erfindungsgemäße Verfahren in einem Reaktor unter Durchmischung des Reaktionsmaterial z.B. in einem Rührkessel mit drehenden Rührer durchgeführt.

Der Prozentsatz an Polymer (insbesondere Polyethylen) in der Kohlenstoffnanoröhrchen-Polymer-Mischung bzw. Kohlenstoffnanoröhrchen-Kautschuk-Mischung ist je nach Reaktionszeit und Reaktionsdruck variabel.

Überraschenderweise gelingt die erfindungsgemäße Umsetzung der Monomere an den spezifischen Kohlenstoffnanoröhrchen-Trägerkatalysatoren in ganz vorteilhafter Weise, wobei nur homogen verteilte Kohlenstoffnanoröhrchen-Polymer-Mischungen bzw. Kohlenstoffnanoröhrchen-Kautschuk-Mischungen erhalten werden. Diese Polymer- bzw. Kautschuk-Mischungen besitzen ganz bevorzugt Kohlenstoffnanoröhrchen-Anteile von 0,1-50 Gew.%, besonders bevorzugt von 0,1-30 Gew.%. Derartige Kohlenstoffnanoröhrchen-Polymermischungen bzw. Kohlenstoffnanoröhrchen-Kautschuk-Mischungen können direkt weiterverarbeitet werden, jedoch in bevorzugter Weise können sie auch als Masterbatch, d.h. als konzentrierter Polymer- bzw. Kautschuk-Füller Mischung, die anschließend mit einem zweiten Polymer verschnitten wird, eingesetzt werden. Derartige Kohlenstoffnanoröhrchen-Polymer bzw. Kautschuk-Masterbatch lassen sich mit anderen Polymeren wie z.B. Polyethylen, Polypropylen, Polyethylen-co-styrol, Polybutadien, Polyisopren, Polystyrol-co-acrylnitril, EPDM Polychloropren, Polyethylen-vinylacetate mit den üblichen Methoden, z.B. Lösungsmischung, Schmelzemischung mit Extrudern usw., in Kohlenstoffnanoröhrchen-Polymeren- bzw. Kohlenstoffnanoröhrchen-Kautschuk-Composites hervorragend mischen.

Es gelingt durch die beschriebenen Verfahrensschritte, die Kohlenstoffnanoröhrchen, auch wenn diese ursprünglich in Form von Bündeln oder Agglomeraten vorliegen, voneinander zu trennen und homogen im Polymer zu verteilen.

Der Erfolg der Dispergierung wird üblicherweise mittels Transmission-Elektronen-Mikroskop (TEM) (z.B. Philips/Fei tecnai 20 mit LaB6-Kathode, 1x1k CCD-Kamera der Firma TVIPS "F 114T nach Anweisungen des Herstellers) bzw. alternativ mittels Confokaler Laser Scanning Mikroskopie (CLSM) mit Fluoreszenzkontrast (z.B. Confocal Laser Scanning Microscope Leica TCS SP2 nach Anweisungen des Herstellers) bestimmt. Nach beiden Methoden wird die Präsenz bzw. Abwesenheit von schwarzen Partikeln sichtbar, wobei die Abwesenheit von schwarzen Partikeln bedeutet, dass die Kohlenstoffnanoröhrchen vollständig dispergiert vorliegen und keine undispergierten Partikel vorhanden sind. Je nach Anteil an Kohlenstoffnanoröhrchen bzw. Polymer insbesondere Polyethylen können Kohlenstoffnanoröhrchen-Polymer-Mischungen bzw. Kohlenstoffnanoröhrchen-Polymer-Composites mit Schmelztemperaturen im Bereich von 100 bis 180°C bevorzugt 120 bis 150°C und / oder eine Kristallinität von 1 bis 50 % bevorzugt 5 bis 40% produziert werden.

Beispiele

Beispiel 1: Wäsche der Kohlenstoffnanoröhrchen

In einem Kolben mit Rührorgan und Kühler wurden 50 g Kohlenstoffnanoröhrchen (Baytubes, hergestellt wie in WO 2006050903 beschrieben) und 1300 mL 37 % HCl vorgelegt. Anschließend wurde 1 h unter Rückfluss gekocht. Nach Abkühlen wurde mit H_2O neutral gewaschen und im Vakuum bei 80°C über Nacht getrocknet. Die Ausbeute an gewaschenen Kohlenstoffnanoröhrchen betrug 98,7 %.

Beispiel 2: Funktionalisierung der Kohlenstoffnanoröhrchen

In einem Kolben mit Rührorgan und Kühler wurden 30 g CNT und 900 mL 70 % HNO_3 vorgelegt. Anschließend wurde 5 h unter Rückfluss gekocht. Nach Abkühlen wurde mit H_2O neutral gewaschen und im Vakuum über Nacht getrocknet. Die Ausbeute an funktionalisierten Kohlenstoffnanoröhrchen betrug 23,37 g (77,9 %). Die Anzahl der sauren Gruppen wurde mittels Titration bestimmt und beträgt 931 µäq/g COOH/g Kohlenstoffnanoröhrchen.

Beispiel 3: Herstellung des Katalysators

In einem inertisierten Reaktor mit Rührer, Inertgaszuleitung, Gasblasenzähler, Destillationsbrücke, sowie Dosiereinheit von Flüssigkeiten unter Schutzgas wurden 45 g an Kohlenstoffnanoröhrchen aus Beispiel 1 vorgelegt. Anschließend wurden durch intensive Spülung mit Argon bei 120°C (Ölbad) 1 h lang möglicherweise vorhandene O_2- bzw. H_2O-Spuren entfernt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden über eine vorher mit Inertgas intensiv gespülte Polyethylen-Schlauch-Verbindung zur geschlossenen Zugabe von „getrockneten" Lösungsmitteln/Chemikalien, 30,7 g MAO in Toluol sowie 116 mg $(n\text{-Bu-Cp})_2ZrCl_2$ (Bu = Butyl, Cp = Cyclopentadienyl) in den Reaktor befördert. Die Kohlenstoffnanoröhrchen-Katalysatorsuspension wurde ca. 5 h intensiv gerührt und anschließend das Lösungsmittel abdestilliert.

Beispiel 4: In-situ Gasphasenpolymerisation von Ethylen

45 g des im Beispiel 3 hergestellten Katalysators wurden in einem druckfesten Stahlautoklaven mit einem langsamdrehenden (300 U/min) Ankerrührer eingeführt und auf eine Reaktionstemperatur von 90°C aufgeheizt. Anschließend wurde durch die Einstellung von 10 bar Ethylen die Gasphasenpolymerisation gestartet. Die Polymerisation wurde bei konstantem Druck durchgeführt, da eine automatische Zugabe des verbrauchten Ethylens über das anlageneigene Regelsystem erfolgte. Nach der Zudosierung von 325 l Ethylen (372 g Ethylen) wurde die Polymerisation durch Abkühlen abgebrochen. Erhalten wurden 324 g einer Kohlenstoffnanoröhrchen/Polyethylen-Mischung,

was einem Massenanteil von 13.9% Kohlenstoffnanoröhrchen bezogen auf Polyethylen entspricht. Der Erfolg der Dispergierung wurde mittels Transmission Elektronen Mikroskopie bestimmt und ist in Abbildung 1 dargestellt. Mittels Differential Scanning Calorimetry (z.B. Mettler Toledo DSC 822^e nach Anweisungen des Herstellers) wurde eine Schmelztemperatur von 129,5°C bestimmt. Die Kristallinität der Probe wurde wie beispielsweise in Macromol. Chem. 2001, (202), 2239-2246 beschrieben, berechnet und betrug 39%.

Abbildung 1 zeigt eine TEM-Aufnahme eines Kohlenstoffnanoröhrchen/Polyethylen-Mischung

Beispiel 5: Herstellung eines Kohlenstoffnanoröhrchen-Polymeren-Composites aus einem in-situ polymerisierten Kohlenstoffnanoröhrchen-Polyethylen Masterbatch und High Density Polyethylen (HDPE)

Ein in-situ polymerisierter Kohlenstoffnanoröhrchen/Polyethylen Masterbatch mit 13 Gew.-% Kohlenstoffnanoröhrchen-Anteil wurde in einem gleichläufigen Doppelschneckenextruder in ein HDPE (Lupolen 4261, Fa. Basell) eingearbeitet. Sowohl das HDPE als auch der Kohlenstoffnanoröhrchen-Polyethylen-Masterbatch lagen in Pulverform vor. Es wurden 8 Gew.-% des Masterbatchs und 92 Gew.-% des HDPE über je eine Dosierwaage in der Haupteinzug des Extruders gefördert, so dass die Kohlenstoffnanoröhrchen -Konzentration im Endprodukt 1 Gew.-% betrug. Bei dem verwendeten Extruder handelte es sich um einen ZSK 26Mc von Coperion Werner & Pfleiderer mit einem Länge/Durchmesser-Verhältnis von 36 (vgl. Abb. 2). Der Gesamtdurchsatz betrug 16 kg/h bei einer Drehzahl von 250 min-1. Im Extruder erfolgte die Aufschmelzung des HDPE und des Masterbatch-Polyethylens sowie das distributive und dispersive Mischen der Kohlenstoffnanoröhrchen in die HDPE-Schmelze. Im vorletzten Gehäuse wurde über eine Entlüftung Feuchtigkeit abgezogen. In einer Loch-Düse wurden 4 Stränge ausgeformt, die anschließend in einem Wasserbad abgekühlt und mit einem Stranggranulator granuliert wurden.

Abbildung 2 zeigt den im Beispiel 5 verwendeten Extruderaufbau zur Herstellung des Kohlenstoffnanoröhrchen-Polyethylen-HDPE Composites ohne sich darauf zu begrenzen.

Die Dispergiergüte der Kohlenstoffnanoröhrchen im Endprodukt wurde mittels Confokaler Laser Scanning Mikroskopie (CLSM) mit Fluoreszenzkontrast (Confocal Laser Scanning Microscope (CLSM) Leica TCS SP2) bestimmt. Kohlenstoffnanoröhrchen-Agglomerate erscheinen auf CLSM-Bildern als schwarze Partikel, da sie nicht fluoreszieren. Abbildung 3 zeigt Anschnitte zweier Granulate. Man erkennt keine schwarzen Partikel, was bedeutet, dass die Kohlenstoffnanoröhrchen vollständig dispergiert vorliegen und keine undispergierten Partikel vorhanden sind.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoffnanoröhrchen-Polymer-Mischungen bzw. Kohlenstoffnanoröhrchen-Kautschuk-Mischungen durch eine in-situ Gasphasenpolymerisation von Olefinen bzw. Diolefinen, dadurch gekennzeichnet, dass auf den Kohlenstoffnanoröhrchen geträgerte Polymerisations-Katalysatoren eingesetzt werden.

2. Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Kohlenstoffnanoröhrchen physikalisch oder chemisch behandelt sind.

3. Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Kohlenstoffnanoröhrchen einen Anteil an aciden Gruppen von 50-10000 mäq/g Kohlenstoffnanoröhrchen aufweisen.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Cokatalysator eingesetzt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass im Vergleich zum Katalysator ein Überschuss an Cokatalysator, insbesondere ein molares Verhältnis Cokatalysator/Katalysator von 10-500 eingestellt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Cokatalysator auf den Kohlenstoffnanoröhrchen geträgert ist.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Cokatalysatoranteil bezogen auf Gesamtmasse 0,01-15 Gew.% beträgt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Gasphasenpolymerisation bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 300°C durchgeführt wird.

9. Kohlenstoffnanoröhrchen-Polymer-Mischung bzw. Kohlenstoffnanoröhrchen-Kautschuk-Mischung erhältlich nach dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8.

10. Kohlenstoffnanoröhrchen-Polymer-Mischung bzw. Kohlenstoffnanoröhrchen-Kautschuk-Mischung nach Anpruch 9 durch einen Kohlenstoffnanoröhrchen-Anteil von 0,1-50 Gew.% gekennzeichnet.

11. Verwendung der Kohlenstoffnanoröhrchen-Polymer-Mischung bzw. Kohlenstoffnanoröhrchen-Kautschuk-Mischung nach Anpruch 9 oder 10 zur Herstellung von Kohlenstoffnanoröhrchen-Polymeren-Composites.

12. Kohlenstoffnanoröhrchen-Polymer-Mischung, Kohlenstoffnanoröhrchen-Kautschuk-Mischung, Kohlenstoffnanoröhrchen-Kautschuk-Composites, oder Kohlenstoffnanoröhrchen-Polymer-Composites nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet dass die Verteilung der Kohlenstoffnanoröhrchen im Polymer, Kautschuk oder Composite homogen ist.

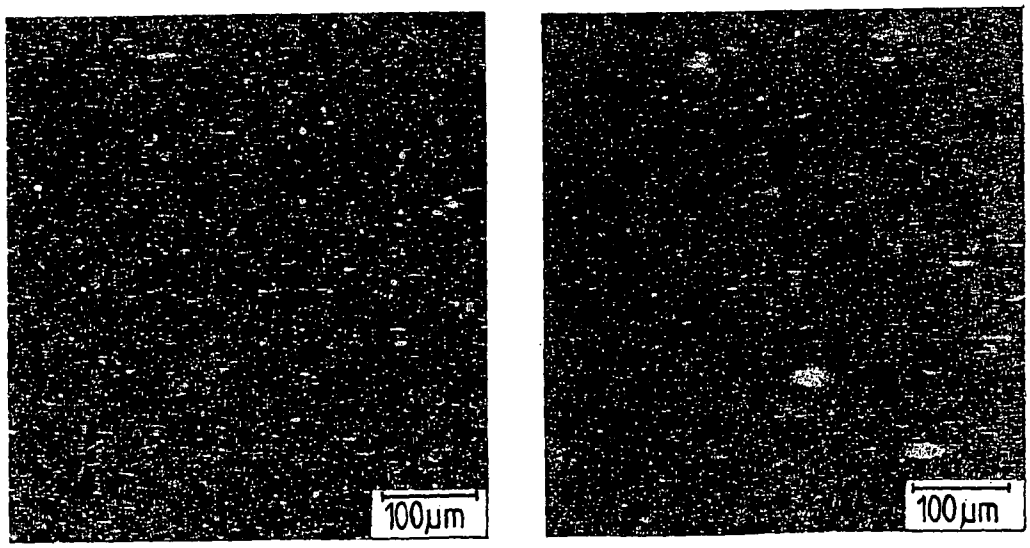
13. Kohlenstoffnanoröhrchen-Polymer-Mischung, Kohlenstoffnanoröhrchen-Kautschuk-Mischung, Kohlenstoffnanoröhrchen-Kautschuk-Composites, oder Kohlenstoffnanoröhrchen-Polymer-Composites, nach Anspruch 12, durch eine Schmelztemperatur im Bereich von 100 bis 180°C und / oder eine Kristallinität von 1 bis 50 % bevorzugt 5 bis 40% gekennzeichnet.

Fig.1

Hellfeldabbildung



Fig.3



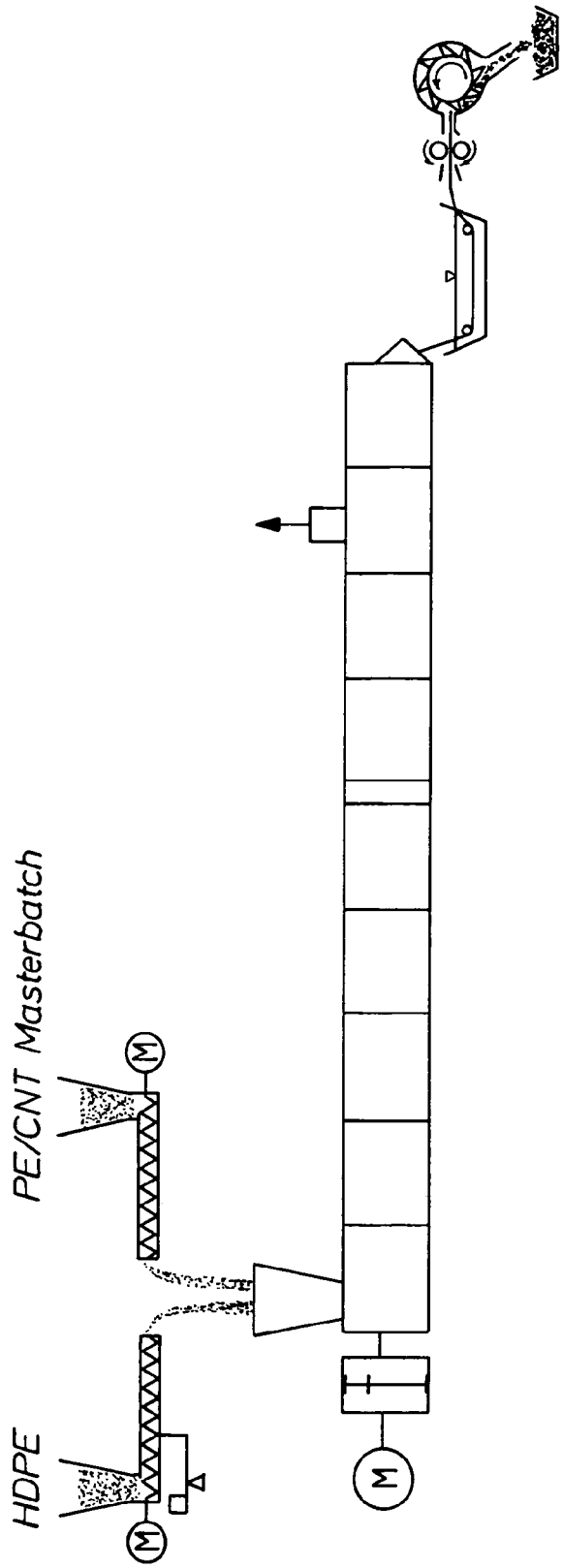


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/006409

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08F4/02 C08F2/34 C08F4/659 B01J21/18 B01J32/00

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)
B01J C08F

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	WO 2005/012170 A (NANOCYL SA [BE]; DUBOIS PHILIPPE [BE]; ALEXANDRE MICHAEL [BE]; BONDUEL) 10 February 2005 (2005-02-10) the whole document	1-13
X	US 2006/057055 A1 (RESASCO DANIEL E [US] ET AL) 16 March 2006 (2006-03-16) the whole document	1-13
X	DATABASE WPI Week 200649 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2006-476117 XP002461011 & KR 2005 060 160 A (KOREA INST SCI & TECHNOLOGY) 22 June 2005 (2005-06-22) abstract	1-13

☐ 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	Date of mailing of the international search report
4 Dezember 2007	17/12/2007

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	BALMER, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2007/006409

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2005012170 A	10-02-2005	JP 2007501295 T	25-01-2007
		KR 20060056981 A	25-05-2006
US 2006057055 A1	16-03-2006	NONE	
KR 2005060160 A		NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2007/006409

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08F4/02 C08F2/34 C08F4/659 B01J21/18 B01J32/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
B01J C08F

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	WO 2005/012170 A (NANOCYL SA [BE]; DUBOIS PHILIPPE [BE]; ALEXANDRE MICHAEL [BE]; BONDUEL) 10. Februar 2005 (2005-02-10) das ganze Dokument	1-13
X	US 2006/057055 A1 (RESASCO DANIEL E [US] ET AL) 16. März 2006 (2006-03-16) das ganze Dokument	1-13
X	DATABASE WPI Week 200649 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2006-476117 XP002461011 & KR 2005 060 160 A (KOREA INST SCI & TECHNOLOGY) 22. Juni 2005 (2005-06-22) Zusammenfassung	1-13

☐ 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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
4. Dezember 2007	17/12/2007

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	BALMER, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2007/006409

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2005012170 A	10-02-2005	JP 2007501295 T	25-01-2007
		KR 20060056981 A	25-05-2006
US 2006057055 A1	16-03-2006	KEINE	
KR 2005060160 A		KEINE	