

(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  
16. Dezember 2010 (16.12.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2010/142376 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

*C08K 3/00* (2006.01)      *C08K 7/24* (2006.01)  
*H01B 1/24* (2006.01)      *C08L 69/00* (2006.01)  
*C08K 3/04* (2006.01)      *C08L 67/02* (2006.01)  
*C08K 3/22* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/003207

(22) Internationales Anmeldedatum:  
26. Mai 2010 (26.05.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2009 024 340.2 9. Juni 2009 (09.06.2009) 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): **HOCKE, Heiko** [DE/DE]; Morsbroicher Str. 40, 51375 Leverkusen (DE). **BIERDEL, Michael** [DE/DE]; Henry-T.-von-Böttinger-Str. 16, 51373 Leverkusen (DE). **MICHELE, Volker** [DE/DE]; Augustastr. 13, 51065 Köln (DE). **BUCHHOLZ, Sigurd** [DE/DE]; Büdiger Weg 11, 50767 Köln (DE). **MLECZKO, Leslaw** [PL/DE]; Quittenweg 1, 41542 Dormagen (DE). **RUDOLF, Reiner** [DE/DE]; Carl-Duisberg-Str. 325, 51373 Leverkusen (DE). **WOLF, Aurel** [DE/DE]; Veilchenweg 18, 42489 Wülfrath (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, 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, LK, 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, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, 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).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)



WO 2010/142376 A1

(54) Title: HIGHLY FLOWABLE POLYMER COMPOUND AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung : HOCHFLIESSFÄHIGE POLYMERZUSAMMENSETZUNG UND VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to a polymer compound based on thermoplastic polymers and electrically conductive carbon particles, in particular carbon nanotubes (CNT) and/or conductive soot and/or graphite, wherein the polymer compound comprises at least one fine metal oxide or mixed oxide of a metal of the second or third main group or the fourth auxiliary group of the periodic system of the elements.

(57) Zusammenfassung: Es wird eine Polymerzusammensetzung auf Basis von thermoplastischem Polymeren und elektrisch leitfähigen Kohlenstoffpartikeln, insbesondere Kohlenstoffnanoröhrchen (CNT) und/oder Leitruß und/oder Graphit beschrieben, wobei die Polymerzusammensetzung mindestens ein feinteiliges Metalloxid oder -mischoxid eines Metalls der zweiten oder dritten Hauptgruppe oder der vierten Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, enthält.

### Hochfließfähige Polymerzusammensetzung und Verfahren zu ihrer Herstellung

Bei der Erfindung handelt es sich um das Verfahren zur Verbesserung der Fließfähigkeit einer Polymerzusammensetzung (im folgenden auch kurz als Komposit bezeichnet) aus thermoplastischen Polymeren, insbesondere Polycarbonat, und Kohlenstoffnanoröhrchen (CNT).

- 5 Um den ständig steigenden Anforderungen hinsichtlich mechanischer Belastbarkeit der Polymerteile Schritt zu halten, versieht man die Thermoplaste, wie Polycarbonat üblicherweise mit Verstärkungsmitteln (Glasfasern, mineralische Füllstoffe, wie Talkum und Calciumcarbonat, Kohlenstofffasern und verschiedene Ruße). Dabei ist häufig zu verzeichnen, dass die Verbesserung einer Eigenschaft (z.B. Festigkeit) mit einer deutlichen Verschlechterung einer oder mehrerer  
10 anderer Eigenschaften (z.B. Bruchzähigkeit) verbunden ist. In jüngerer Vergangenheit werden mehr und mehr nanopartikuläre Füllstoffe bekannt, bei denen diese gegenläufige Wirkung nicht so stark ausgeprägt ist. Eine besondere Position in dieser Gruppe belegen Kohlenstoffnanoröhrchen (Carbon Nanotubes – CNT), die eine herausragende Kombination an mechanischen und physikalischen Eigenschaften besitzen. Solche Röhrchen mit der perfekten kristallinen Struktur  
15 haben Durchmesser im Nanobereich und erreichen eine Länge von 1 mm und mehr. Sie besitzen einen sehr hohen E-Modul bis zu ca. 1 TPa und eine Festigkeit von 50-100 GPa. Darüber hinaus sind sie hervorragende elektrische und thermische Leiter. Es ist zu erwarten, dass solche Nanoröhrchen bei Einarbeitung in thermoplastische und in thermoreaktive polymere Komposite nicht nur deren mechanisches Profil positiv beeinflussen, sondern das Material elektrisch leitfähig  
20 machen können. Im Falle des Polycarbonates hat diese zusätzliche Option eine besondere Bedeutung, weil diese Polymerkomposite oft in der Elektro- und Elektronikindustrie ihre Anwendung finden.

Besondere Bedeutung beim Spritzgießen von Thermoplasten hat eine gute Fließfähigkeit der polymeren Komposite. Diese Eigenschaft wird durch Zusetzung von nanoskaligen Füllstoffe  
25 häufig dramatisch verschlechtert. Das führt dazu, dass diese Komposite genau dort nicht eingesetzt werden können, wo sie eigentlich ihren Gebrauch finden müssen, nämlich bei der Herstellung der Dünnwandbauteilen in der Elektro-, Elektronik- und Kfz-Industrie. Dabei sind niederviskose Komposite gefragt, die ein schnelles Füllen der Form bei möglichst geringen Fülldrücken bzw Schließkräften der entsprechenden Spritzgießmaschinen ermöglichen.

- 30 Um diesem Einfluss der o.g. Füllstoffe entgegenzusteuern wurden häufig Fließhilfsmittel eingesetzt (siehe Kunststoffe 2000, 9, S. 116-118).

Nachteile von Fließhilfsmitteln sind begrenzte Mischbarkeit mit dem Polymer (Bildung eines mehrphasigen Systems), Austritt durch Migration und Verdampfung insbesondere bei niedrig-

molekularen Substanzen, hohe erforderliche Konzentrationen und starke Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften, z.B. des Modulus, der Schlagzähigkeit und/ oder der Formbeständigkeitstemperatur.

Überraschenderweise wurde von uns Folgendes festgestellt. Wenn der Polymerzusammensetzung aus  
5 beispielsweise Polycarbonat und Kohlenstoffnanoröhrchen ein Metalloxid der zweiten oder dritten Hauptgruppe, wie MgO, zugesetzt wird, führt dies zu einer deutlichen Verbesserung der Fließfähigkeit der Polymerzusammensetzung, die dabei gleich oder sogar höher ist als bei dem Ausgangspolymer (z.B. PC) ohne Zusatz der Kohlenstoffnanoröhrchen.

Gegenstand der Erfindung ist eine Polymerzusammensetzung auf Basis von thermoplastischem  
10 Polymeren, insbesondere von Polycarbonat (Komponente A), Polyester (Komponente B), bevorzugt Polybutylenterephthalat oder Polyethylenterephthalat oder von Mischungen von Polycarbonat und Polyester und elektrisch leitfähigen Kohlenstoffpartikeln, insbesondere Kohlenstoffnanoröhrchen (CNT) und/oder Leitruß und/oder Graphit dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerzusammensetzung mindestens ein feinteiliges Metalloxid oder -mischoxid eines Metalls der  
15 zweiten oder dritten Hauptgruppe oder der vierten Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, bevorzugt MgO, CaO, BaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Hydrotalcit, TiO<sub>2</sub>, oder ZrO<sub>2</sub> besonders bevorzugt MgO enthält.

Bevorzugt ist eine Polymerzusammensetzung, bei der der Anteil an Metall(misch)oxiden von 0.01 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0.05 bis 10 Gew.-% und besonders bevorzugt 0.2 bis 5 Gew.-% bezogen auf die Masse der Polymerzusammensetzung beträgt.

20 Weiterhin bevorzugt ist eine Polymerzusammensetzung, in der die Metall(Misch)oxide einen mittleren Teilchendurchmesser im Bereich kleiner 300 µm, bevorzugt von 5 bis 90 µm, haben und im wesentlichen einen absoluten Teilchendurchmesser von höchstens bis zu 1000 µm, bevorzugt kleiner 300 µm haben.

Bevorzugt ist auch eine Polymerzusammensetzung, die dadurch gekennzeichnet ist, dass die  
25 Kohlenstoffnanoröhrchen und/oder der Leitruß und/oder das Graphit in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-% bezogen auf die Masse der Polymerzusammensetzung enthalten sind.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung besteht darin, dass die elektrisch leitfähigen Kohlenstoffpartikel, insbesondere die Kohlenstoffnanoröhrchen und das Metalloxid in Form eines  
30 Agglomerates miteinander oder einzeln der Polymerzusammensetzung zugesetzt werden können.

Kohlenstoffnanoröhrchen im Sinne der Erfindung sind alle einwandigen oder mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhrchen vom Zylinder Typ, Scroll Typ oder mit zwiebelartiger Struktur.

Bevorzugt sind mehrwandige Kohlenstoffnanoröhrchen vom Zylinder Typ, Scroll Typ oder deren Mischungen einzusetzen.

Die Kohlenstoffnanoröhrchen werden insbesondere in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-% bezogen auf die Polymerzusammensetzung im fertigen Compound eingesetzt. In Masterbatches ist die Konzentration der Kohlenstoffnanoröhrchen gegebenenfalls größer und kann bis zu 80 Gew.-% betragen.

Besonders bevorzugt werden Kohlenstoffnanoröhrchen mit einem Verhältnis von Länge zu Außendurchmesser von größer 5, bevorzugt größer 40 verwendet.

Die Kohlenstoffnanoröhrchen werden besonders bevorzugt in Form von Agglomeraten eingesetzt, wobei die Agglomerate insbesondere einen mittleren Durchmesser im Bereich von 0,01 bis 5 mm, bevorzugt 0,05 bis 2 mm, besonders bevorzugt 0,1 - 1 mm haben.

Die einzusetzenden Kohlenstoffnanoröhrchen weisen besonders bevorzugt im wesentlichen einen mittleren Durchmesser von 3 bis 100 nm, bevorzugt 5 bis 80 nm, besonders bevorzugt 6 bis 60 nm auf.

Die neue Polymerzusammensetzung weist bevorzugt einen elektrischen Widerstand (Oberflächenwiderstand) von weniger als  $10^{10}$  Ohm, bevorzugt kleiner  $10^7$  Ohm bzw. elektrisch ableitend auf.

Die neue Polymerzusammensetzung weist insbesondere einen elektrischen Volumenwiderstand von weniger als  $10^{10}$  Ohm\*cm aufweist.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Verbesserung der Fließfähigkeit einer Polymerzusammensetzung auf Basis von Polycarbonat und elektrisch leitfähigen Kohlenstoffpartikeln, insbesondere Kohlenstoffnanoröhrchen (CNT) und/oder Leitruß und/oder Graphit, insbesondere zur Herstellung einer neuen Polymerzusammensetzung wie oben beschrieben, dadurch gekennzeichnet, dass der Polymerzusammensetzung mindestens ein feinteiliges Metalloxid oder Mischoxids eines Metalls der zweiten oder dritten Hauptgruppe oder vierten Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, bevorzugt MgO, CaO, BaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Hydrotalcit, TiO<sub>2</sub>, oder ZrO<sub>2</sub> besonders bevorzugt MgO zugesetzt wird.

Bevorzugt ist ein Verfahren, bei dem die Metall(misch)oxide in einer Menge von 0.01 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0.05 bis 10 Gew.-% und besonders bevorzugt 0.2 bis 5 Gew.-% bezogen auf die Masse der Polymerzusammensetzung der Polymerzusammensetzung zugegeben werden.

Ein besonders bevorzugtes Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass unter Einsatz eines Extruders, bevorzugt eines Doppelschneckenextruders, die Kohlenstoffnanoröhrchen und/oder

Graphite und/oder Ruße und die Metalloxide einzeln und/ oder gemeinsam zu dem Polymer gegeben und mit diesem vermischt werden.

Ein besonders bevorzugtes Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass unter Einsatz eines Extruders, bevorzugt eines Doppelschneckenextruders, die Kohlenstoffnanoröhrchen zunächst mit  
5 den Metalloxiden gemischt werden, diese Mischung zu dem Polymer gegeben und in diesem vermischt werden.

Im Unterschied zu den eingangs erwähnten bekannten CNTs vom Scroll Typ mit nur einer durchgehenden oder unterbrochenen Graphenlage sind neuerdings auch CNT-Strukturen gefunden worden, die aus mehreren Graphenlagen bestehen, die zu einem Stapel zusammengefasst und  
10 aufgerollt vorliegen (Multiscroll Type). Diese Kohlenstoffnanoröhrchen und Kohlenstoffnanoröhrchenagglomerate hieraus sind beispielweise Gegenstand der deutschen Patentanmeldung mit dem amtlichen Aktenzeichen 102007044031.8. Deren Inhalt wird hiermit bezüglich der CNT und ihrer Herstellung zum Offenbarungsgehalt dieser Anmeldung mit  
15 aufgenommen. Diese CNT-Struktur verhält sich zu den Kohlenstoffnanoröhrchen vom einfachen Scroll Typ vergleichsweise wie die Struktur mehrwandiger zylindrischer Monokohlenstoffnanoröhrchen (cylindrical MWNT) zur Struktur der einwandigen zylindrischen Kohlenstoffnanoröhrchen (cylindrical SWNT).

Anders als bei den zwiebelartigen Strukturen (onion type structure) verlaufen die einzelnen Graphen- bzw. Graphitschichten in diesen Kohlenstoffnanoröhrchen im Querschnitt gesehen  
20 offenbar durchgehend vom Zentrum der CNT bis zum äußeren Rand ohne Unterbrechung. Dies kann z. B. eine verbesserte und schnellere Interkalierung anderer Materialien im Röhrengerüst ermöglichen, da mehr offene Ränder als Eintrittszone der Interkalate zur Verfügung stehen im Vergleich zu CNTs mit einfacher Scrollstruktur (Carbon 34, 1996, 1301-3) oder CNTs mit zwiebel-artiger Struktur (Science 263, 1994, 1744-7).

25 Die heute bekannten Methoden zur Herstellung von Kohlenstoffnanoröhrchen umfassen Lichtbogen-, Laserablations- und katalytische Verfahren. Bei vielen dieser Verfahren werden Ruß, amorpher Kohlenstoff und Fasern mit hohem Durchmesser als Nebenprodukte gebildet. Bei den katalytischen Verfahren kann zwischen der Abscheidung an geträgerten Katalysatorpartikeln und der Abscheidung an in-situ gebildeten Metallzentren mit Durchmessern im Nanometerbereich  
30 (sogenannte Flow-Verfahren) unterschieden werden. Bei der Herstellung über die katalytische Abscheidung von Kohlenstoff aus bei Reaktionsbedingungen gasförmigen Kohlenwasserstoffen (im folgenden CCVD; Catalytic Carbon Vapour Deposition) werden als mögliche Kohlenstoffspender Acetylen, Methan, Ethan, Ethylen, Butan, Buten, Butadien, Benzol und

weitere, Kohlenstoff enthaltende Edukte genannt. Bevorzugt werden daher CNTs erhältlich aus katalytischen Verfahren eingesetzt.

Die Katalysatoren beinhalten in der Regel Metalle, Metalloxide oder zersetzbare bzw. reduzierbare Metallkomponenten. Beispielsweise sind im Stand der Technik als Metalle für den Katalysator Fe, Mo, Ni, V, Mn, Sn, Co, Cu und weitere Nebengruppenelemente genannt. Die einzelnen Metalle haben meist zwar eine Tendenz, die Bildung von Kohlenstoffnanoröhrchen zu unterstützen, allerdings werden laut Stand der Technik hohe Ausbeuten und geringe Anteile amorpher Kohlenstoffe vorteilhaft mit solchen Metallkatalysatoren erreicht, die auf einer Kombination der oben genannten Metalle basieren. CNTs erhältlich unter Verwendung von Mischkatalysatoren sind folglich bevorzugt einzusetzen.

Besonders vorteilhafte Katalysatorsysteme zur Herstellung von CNTs basieren auf Kombinationen von Metallen oder Metallverbindungen, die zwei oder mehr Elemente aus der Reihe Fe, Co, Mn, Mo und Ni enthalten.

Die Bildung von Kohlenstoffnanoröhrchen und die Eigenschaften der gebildeten Röhrchen hängen erfahrungsgemäß in komplexer Weise von der als Katalysator verwendeten Metallkomponente oder einer Kombination mehrerer Metallkomponenten, dem gegebenenfalls verwendeten Katalysatorträgermaterial und der Wechselwirkung zwischen Katalysator und Träger, dem Eduktgas und -partialdruck, einer Beimischung von Wasserstoff oder weiteren Gasen, der Reaktionstemperatur und der Verweilzeit bzw. dem verwendeten Reaktor ab.

Ein besonders bevorzugt einzusetzendes Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoffnanoröhrchen ist aus der WO 2006/050903 A2 bekannt.

In den bis hier genannten unterschiedlichen Verfahren unter Einsatz verschiedener Katalysatorsysteme werden Kohlenstoffnanoröhrchen verschiedener Strukturen hergestellt, die aus dem Prozess überwiegend als Kohlenstoffnanoröhrchenpulver entnommen werden können.

Für die Erfindung weiter bevorzugt geeignete Kohlenstoffnanoröhrchen werden nach Verfahren erhalten, die grundsätzlich in den nachstehenden Literaturstellen beschrieben sind:

Die Herstellung von Kohlenstoffnanoröhrchen mit Durchmessern kleiner 100 nm ist erstmals in EP 205 556 B1 beschrieben. Für die Herstellung werden hier leichte (d. h. kurz- und mittelkettige aliphatische oder ein- oder zweikernige aromatische) Kohlenwasserstoffe und ein auf Eisen basierender Katalysator eingesetzt, an dem Kohlenstoffträgerverbindungen bei einer Temperatur oberhalb von 800-900°C zersetzt werden.

Die WO86/03455A1, beschreibt die Herstellung von Kohlenstofffilamenten, die eine zylindrische Struktur mit einem konstanten Durchmesser von 3.5 bis 70 nm aufweisen, einem Aspektverhältnis (Verhältnis von Länge zu Durchmesser) von größer 100 und einer Kernregion. Diese Fibrillen bestehen aus vielen, durchgängigen Lagen geordneter Kohlenstoffatome, die konzentrisch um die zylindrische Achse der Fibrillen angeordnet sind. Diese zylinderartigen Nanotubes wurden nach einem CVD Prozess aus kohlenstoffhaltigen Verbindungen mittels eines metallhaltigen Partikels bei einer Temperatur zwischen 850°C und 1200 °C hergestellt.

Aus der WO2007/093337A2 ist noch ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators bekannt geworden, der für die Herstellung von konventionellen Kohlenstoffnanoröhrchen mit zylindrischer Struktur geeignet ist. Bei Verwendung dieses Katalysators in einem Festbett werden höhere Ausbeuten von zylindrischen Kohlenstoffnanoröhrchen mit einem Durchmesser im Bereich von 5 bis 30 nm gewonnen.

Ein völlig anderer Weg zur Herstellung zylindrischer Kohlenstoffnanoröhrchen wurde von Oberlin, Endo und Koyama beschrieben (Carbon 14, 1976, 133). Dabei werden aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Benzen, an einem Metallkatalysator umgesetzt. Die entstandenen Kohlenstoffnanoröhrchen zeigen einen gut definierten, graphitischen hohlen Kern der ungefähr den Durchmesser des Katalysatorpartikels hat, auf dem sich weiterer weniger graphitisch geordneter Kohlenstoff befindet. Die gesamte Kohlenstoffnanoröhre kann durch Behandlung bei hoher Temperatur ( 2500°C – 3000°C) graphitisiert werden.

Die meisten der oben genannten Verfahren (mit Lichtbogen, Sprühpyrolyse bzw. CVD) werden heute zur Herstellung von Kohlenstoffnanoröhrchen genutzt. Die Herstellung einwandiger zylindrischer Kohlenstoffnanoröhrchen ist jedoch apparativ sehr aufwendig und verläuft nach den bekannten Verfahren mit sehr geringer Bildungsgeschwindigkeit und oft auch mit vielen Nebenreaktionen, die zu einem hohen Anteil an unerwünschten Verunreinigungen führen, d.h. die Ausbeute solcher Verfahren ist vergleichsweise gering. Deshalb ist die Herstellung derartiger Kohlenstoffnanoröhrchen auch heute noch extrem technisch aufwendig und sie kommen daher vor allem für hoch spezialisierte Anwendungen in geringen Mengen zum Einsatz. Ihre Anwendung ist jedoch für die Erfindung denkbar, aber weniger bevorzugt als die Anwendung von mehrwandigen CNTs vom Zylinder- oder Scrolltyp.

Die Herstellung von mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhrchen, in Form von ineinander geschachtelten nahtlosen zylindrischen Nanotubes oder auch in Form der beschriebenen Scroll- oder Onion-Strukturen erfolgt heute kommerziell in größeren Mengen überwiegend unter Verwendung katalytischer Verfahren. Diese Verfahren zeigen üblicherweise eine höhere Ausbeute als die oben genannten Lichtbogen- und andere Verfahren und werden heute typischerweise im kg-



B jeweils C1-C12-Alkyl, vorzugsweise Methyl, halogen, vorzugsweise Chlor und/oder Brom

x jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,

p 1 oder 0 sind, und

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für jedes X<sup>1</sup> individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-  
5 Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

X<sup>1</sup> Kohlenstoff und

M eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5 bedeuten, mit der Maßgabe, dass an  
mindestens einen Atom X<sup>1</sup>, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleichzeitig Alkyl sind.

Beispiele für Bisphenole gemäß der allgemeinen Formel (I) sind Bisphenole, die zu der folgenden  
10 Gruppen gehören: Dihydroxydiphenyle, Bis-(hydroxyphenyl)-alkane, Bis-(hydroxyphenyl)-  
cycloalkane, Indanbisphenole, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfide, Bis-(hydroxyphenyl)-ether, Bis-  
(hydroxyphenyl)-ketone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxyde und  $\alpha,\alpha$ -  
Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropylbenzole.

Auch Derivate der genannten Bisphenole, die zum Beispiel durch Alkylierung oder Halogenierung  
15 an den aromatischen Ringen der genannten Bisphenole zugänglich sind, sind Beispiele für  
Bisphenole gemäß der allgemeinen Formel (I).

Beispiele für Bisphenole gemäß der allgemeinen Formel (I) sind insbesondere die folgenden  
Verbindungen: Hydrochinon, Resorcin, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, Bis-(4-hydroxyphenyl)sulfid,  
Bis-(4-hydroxyphenyl)sulfon, Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-methan, Bis-(3,5-dimethyl-4-  
20 hydroxyphenyl)-sulfon, 1,1- Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-p/m-diisopropylbenzol, 1,1- Bis-  
(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 1,1- Bis-(4-hydroxyphenyl)-1-phenylethan, 1,1- Bis-  
(4-hydroxyphenyl)-3-methylcyclohexan, 1,1- Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3-dimethylcyclohexan, 1,1-  
Bis-(4-hydroxyphenyl)-4-methylcyclohexan, 1,1- Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 1,1- Bis-(4-  
hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-  
25 Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2- Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-  
Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (d.h. Bisphenol A), 2,2- Bis-(3-chlor-4-hydroxyphenyl)-propan,  
2,2- Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,4- Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 2,4-  
Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan,  $\alpha,\alpha$ -Bis-(4-hydroxyphenyl)-o-diisopropyl-  
benzol,  $\alpha,\alpha$ -Bis-(4-hydroxyphenyl)-m-diisopropylbenzol (d.h. Bisphenol M),  $\alpha,\alpha$ -Bis-(4-  
30 hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol und Indanbisphenol.

Besonders bevorzugte Polykarbonate sind das Homopolykarbonat auf Basis von Bisphenol A, das Homopolykarbonat auf Basis von 1,1- Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan und die Copolykarbonate auf Basis der beiden Monomere Bisphenol A und 1,1- Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.

- 5 Die beschriebenen Bisphenole gemäß der allgemeinen Formel (I) können nach bekannten Verfahren, z.B. aus den entsprechenden Phenolen und Ketonen, hergestellt werden.

Die genannten Bisphenole und Verfahren zu ihrer Herstellung sind zum Beispiel beschrieben in der Monographie H. Schnell, „Chemistry and Physics of Polycarbonates“, Polymer Reviews, Band 9, S. 77-98, Interscience Publishers, New York, London, Sidney, 1964.

- 10 1,1- Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan und seine Herstellung ist z.B. beschrieben in US-A 4 982 014.

Polykarbonate können nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Geeignete Verfahren zur Herstellung von Polykarbonaten sind zum Beispiel die Herstellung aus Bisphenolen mit Phosgen nach dem Phasengrenzflächenverfahren oder aus Bisphenolen mit Phosgen nach dem Verfahren in  
15 homogener Phase, dem sogenannten Pyridinverfahren, oder aus Bisphenolen mit Kohlensäureestern nach dem Schmelzeumesterungsverfahren. Diese Herstellverfahren sind z.B. beschrieben in H. Schnell, „Chemistry and Physics of Polycarbonates“, Polymer Reviews, Band 9, S. 31-76, Interscience Publishers, New York, London, Sidney, 1964. Die genannten Herstellverfahren sind auch beschrieben in D. Freitag, U. Grigo, P.R. Müller, H. Nouvertne,  
20 „Polycarbonates“ in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Volume 11, Second Edition, 1988, Seiten 648 bis 718 und in U. Grigo, K. Kircher und P.R. Müller „Polycarbonate“ in Becker, Braun, Kunststoff-Handbuch, Band 3/1, Polycarbonate, Polyacetate, Polyester, Celluloseester, Carl Hanser Verlag München, Wien 1992, Seiten 117 bis 299 und in D.C. Prevorsek, B.T. Debona und Y. Kesten, Corporate Research Center, Allied Chemical Corporation,  
25 Morristown, New Jersey 07960, „Synthesis of Poly(ester-carbonate) Copolymers“ in Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition, Vol. 19, 75-90 (1980).

Die für die erfindungsgemäße Polymerzusammensetzung besonders geeigneten Polykarbonate haben bevorzugt ein Gewichtsmittel der molaren Masse ( $M_w$ ), welches sich z.B. durch Ultrazentrifugation oder Streulichtmessung bestimmen lässt, von 10000 bis 200000 g/mol.  
30 Besonders bevorzugt haben sie ein Gewichtsmittel der molaren Masse von 12000 bis 80000 g/mol, insbesondere bevorzugt 15000 bis 35000 g/mol.

Die mittlere molare Masse der für die erfindungsgemäße Polymerzusammensetzung besonders geeigneten Polykarbonate kann zum Beispiel in bekannter Weise durch eine entsprechende Menge an Kettenabbrechern eingestellt werden. Die Kettenabbrecher können einzeln oder als Mischung verschiedener Kettenabbrecher eingesetzt werden.

- 5 Geeignete Kettenabbrecher sind sowohl Monophenole als auch Monocarbonsäuren. Geeignete Monophenole sind z.B. Phenol, p-Chlorphenol, p-tert.-Butylphenol, Cumylphenol oder 2,4,6-Tribromphenol, sowie langkettige Alkylphenole, wie z.B. 4-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)-phenol oder Monoalkylphenole bzw. Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten wie z.B. 3,5-di-tert-Butylphenol, p-tert.-Octylphenol, p-Dodecylphenol, 2-  
10 (3,5-Dimethyl-heptyl)-phenol oder 4-(3,5-Dimethyl-heptyl)-phenol. Geeignete Monocarbonsäuren sind Benzoesäure, Alkylbenzoesäuren und Halogenbenzoesäuren.

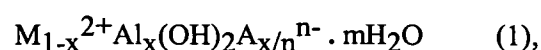
Bevorzugte Kettenabbrecher sind Phenol, p-tert.-Butylphenol, 4-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)-phenol und Cumylphenol.

- Die Menge an Kettenabbrechern beträgt bevorzugt zwischen 0,25 und 10 mol-%, bezogen auf die  
15 Summe der jeweils eingesetzten Bisphenole.

- Die für die erfindungsgemäße Polymerzusammensetzung besonders geeigneten Polykarbonate können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von trifunktionellen oder mehr als trifunktionellen Verzweigern. Geeignete Verzweiger sind z.B. solche mit drei oder mehr als drei phenolischen Gruppen oder solche mit drei oder mehr als drei  
20 Carbonsäuregruppen, wie beispielweise 1,1,1-Tris-(4-hydroxyphenyl)-ethan und 3,3-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol. Die Menge der gegebenenfalls einzusetzenden Verzweiger beträgt bevorzugt 0,05 mol-% bis 2 mol-%, bezogen auf Mole an eingesetzten Bisphenolen

- Den Polykarbonaten können übliche Additive wie z.B. Entformungsmittel, Stabilisatoren und/oder  
25 Fließhilfsmittel in der Schmelze zugemischt oder auf der Oberfläche aufgebracht werden. Bevorzugt enthalten die verwendeten Polykarbonate bereits Entformungsmittel wie beispielsweise Pentaerithritoltetrastearat vor Compoundierung mit den anderen Komponenten der erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzung.

- Unter Hydrotalcit werden hier alle synthetischen oder natürlichen Hydrotalcite oder andere  
30 basische Metall-Aluminium-Hydroxy-Verbindungen verstanden, insbesondere solche der allgemeinen Formel (1)



wobei

$M^{2+}$  für Magnesium oder Zink, insbesondere Magnesium steht,

$A^{n-}$  ein Anion mit der Valenzzahl aus der Reihe  $OH^-$ ,  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $HPO_4^{2-}$ , Silikat,  
5 Acetat oder Oxalat, insbesondere  $CO_3^{2-}$  ist,

$0 < x \leq 0,5$ , und  $0 \leq m < 1$  ist.

Erfindungsrelevante Polyester (Komponente B) umfasst ein oder mehrere thermoplastische Polyalkylenterephthalate.

10

Die Polyalkylenterephthalate der Komponente B sind Reaktionsprodukte aus aromatischen Dicarbonsäuren oder ihren reaktionsfähigen Derivaten, wie Dimethylestern oder Anhydriden, und aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Diolen sowie Mischungen dieser Reaktionsprodukte.

15

Bevorzugte Polyalkylenterephthalate enthalten mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf die Dicarbonsäurekomponente Terephthalsäurereste und mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 Mol.-%, bezogen auf die Diolkomponente Ethylenglykol- und/oder Butandiol-1,4-Reste.

20

Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Terephthalsäureresten bis zu 20 Mol.-%, vorzugsweise bis zu 10 Mol.-%, Reste anderer aromatischer oder cycloaliphatischer Dicarbonsäuren mit 8 bis 14 C-Atomen oder aliphatischer Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 C-Atomen enthalten, wie z.B. Reste von Phthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, 4,4'-Diphenyldi-  
25 carbonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, Cyclohexandiessigsäure.

Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Ethylenglykol- bzw. Butandiol-1,4-Resten bis zu 20 Mol.-%, vorzugsweise bis zu 10 Mol.-%, andere aliphatische Diole mit 3 bis 12 C-Atomen oder cycloaliphatische Diole mit 6 bis 21 C-Atomen enthalten, z.B. Reste von  
30 Propandiol-1,3, 2-Ethylpropandiol-1,3, Neopentylglykol, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Cyclohexan-dimethanol-1,4, 3-Ethylpentandiol-2,4, 2-Methylpentandiol-2,4, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3, 2-Ethylhexandiol-1,3, 2,2-Diethylpropandiol-1,3, Hexandiol-2,5, 1,4-Di-( $\beta$ -hydroxyethoxy)-benzol, 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan, 2,4-Dihydroxy-1,1,3,3-tetramethyl-cyclobutan, 2,2-Bis-(4- $\beta$ -hydroxyethoxy-phenyl)-propan und 2,2-Bis-(4-hydroxypropoxyphenyl)-propan (DE-A  
35 2 407 674, 2 407 776, 2 715 932).

Die Polyalkylenterephthalate können durch Einbau relativ kleiner Mengen 3- oder 4-wertiger Alkohole oder 3- oder 4-basischer Carbonsäuren, z.B. gemäß DE-A 1 900 270 und US-PS 3 692 744, verzweigt werden. Beispiele bevorzugter Verzweigungsmittel sind Trimesinsäure,  
5 Trimellithsäure, Trimethylolethan und -propan und Pentaerythrit.

Besonders bevorzugt sind Polyalkylenterephthalate, die allein aus Terephthalsäure und deren reaktionsfähigen Derivaten (z.B. deren Dialkylestern) und Ethylenglykol und/oder Butandiol-1,4 hergestellt worden sind, und Mischungen dieser Polyalkylenterephthalate.

10

Mischungen von Polyalkylenterephthalaten enthalten 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-%, Polyethylenterephthalat und 50 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 99 Gew.-%, Polybutylenterephthalat.

15 Die vorzugsweise verwendeten Polyalkylenterephthalate besitzen im allgemeinen eine Grenzviskosität von 0,4 bis 1,5 dl/g, vorzugsweise 0,5 bis 1,2 dl/g, gemessen in Phenol/o-Dichlorbenzol (1:1 Gewichtsteile) bei 25°C im Ubbelohde-Viskosimeter.

Die Polyalkylenterephthalate lassen sich nach bekannten Methoden herstellen (s. z.B. Kunststoff-  
20 Handbuch, Band VIII, S. 695 ff., Carl-Hanser-Verlag, München 1973).

Die Erfindung wird nachstehend beispielhaft näher erläutert. Als Maß der Fließfähigkeit der Komposite wurde der MVR (melt volume-flow rate) gemessen nach ISO 1133 genommen.

**Beispiele****Beispiel 1 (erfindungsgemäß)**

Es wurden in einem Doppelschneckenextruder zu Polycarbonat Typ Makrolon 2805 (MVR 300°C, 1,2kg 9,5ccm/ 10min), Kohlenstoffnanoröhrchen (Baytubes, 3 Gew.-%) und Magnesiumoxid (0.6 Gew.-%) im Haupteinzug zudosiert. Die Extrusion erfolgte unter Standardbedingungen für Polycarbonat. Der MVR des Produktes wurde bei 300 °C, 1,2 kg bestimmt und betrug 8,6 ccm / 10 min. Der elektrische Widerstand wurde nach ASTM 262 bestimmt und betrug  $10^6$  Ohm.

**Beispiel 2 (Vergleich)**

10 In einem Vergleichsversuch wurden unter identischen Bedingungen Polycarbonat Typ Makrolon 2805 und Kohlenstoffnanoröhrchen (Baytubes, 3 Gew.-%) extrudiert. Der MVR des Komposites betrug 1,7 ccm / 10 min (300 °C, 1,2 kg). Der elektrische Widerstand wurde nach ASTM 262 bestimmt und betrug  $10^7$  Ohm.

**15 Beispiel 3 (erfindungsgemäß)**

Es wurden in einem Doppelschneckenextruder zu Polycarbonat Typ Makrolon 2805 (MVR 300 °C, 1,2 kg 9,5 ccm / 10 min), carbon black (Printex 90, 5 Gew.-%) und Magnesiumoxid (0.7 Gew.-%) im Haupteinzug zudosiert. Die Extrusion erfolgte unter Standardbedingungen für Polycarbonat. Der MVR des Produktes wurde bei 300 °C, 1,2 kg bestimmt und betrug 25,3 ccm / 20 10 min.

**Beispiel 4 (Vergleich)**

In einem Vergleichsversuch wurden unter identischen Bedingungen Polycarbonat Typ Makrolon 2805 und carbon black (Printex 90, 5 Gew.-%) extrudiert. Der MVR des Komposites betrug 25 5,9 ccm / 10 min (300 °C, 1,2 kg).

**Patentansprüche**

1. Polymerzusammensetzung auf Basis von thermoplastischem Polymeren, insbesondere von Polycarbonat (Komponente A), Polyester (Komponente B), bevorzugt Polybutylen-terephthalat oder Polyethylenterephthalat oder Polycarbonat (Komponente A) und Polyester (Komponente B) enthaltende Mischungen, und elektrisch leitfähigen Kohlenstoffpartikeln, insbesondere Kohlenstoffnanoröhrchen (CNT) und/oder Leitruß und/oder Graphit dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerzusammensetzung mindestens ein feinteiliges Metalloxid oder -mischoxid eines Metalls der zweiten oder dritten Hauptgruppe oder der vierten Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, bevorzugt MgO, CaO, BaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Hydrotalcit, TiO<sub>2</sub>, oder ZrO<sub>2</sub> besonders bevorzugt MgO enthält.  
5
2. Polymerzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Metall(misch)oxiden von 0.01 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0.05 bis 10 Gew.-% und besonders bevorzugt 0.2 bis 5 Gew.-% bezogen auf die Masse der Polymerzusammensetzung beträgt.  
10
3. Polymerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Metall(Misch)oxide einen mittleren Teilchendurchmesser im Bereich kleiner 300 µm, bevorzugt von 5 bis 90 µm, haben und im wesentlichen einen absoluten Teilchendurchmesser von höchstens bis zu 1000 µm, bevorzugt kleiner 300 µm haben.  
15
4. Polymerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Kohlenstoffnanoröhrchen und/oder der Leitruß und/oder das Graphit in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-% bezogen auf die Masse der Polymerzusammensetzung enthalten sind.  
20
5. Polymerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass Kohlenstoffnanoröhrchen mit einem Verhältnis von Länge zu Außendurchmesser von größer 5, bevorzugt größer 40 enthalten sind.
- 25 6. Polymerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass Kohlenstoffnanoröhrchen in Form von Agglomeraten zur Bildung der Polymerzusammensetzung eingesetzt sind, wobei die Agglomerate insbesondere einen mittleren Durchmesser im Bereich von 0,01 bis 5 mm, bevorzugt 0,05 bis 2 mm, besonders bevorzugt 0,1 - 1 mm haben.
- 30 7. Polymerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Kohlenstoffnanoröhrchen in der Polymerzusammensetzung im wesentlichen einen

mittleren Durchmesser von 3 bis 100 nm, bevorzugt 5 bis 80 nm, besonders bevorzugt 6 bis 60 nm aufweisen.

8. Polymerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen elektrischen Oberflächenwiderstand) von weniger als  $10^{10}$  Ohm, bevorzugt kleiner 5  $10^7$  Ohm aufweist.
9. Polymerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen elektrischen Volumenwiderstand von weniger als  $10^{10}$  Ohm\*cm aufweist.
10. Verfahren zur Verbesserung der Fließfähigkeit einer Polymerzusammensetzung auf Basis von Polycarbonat und elektrisch leitfähigen Kohlenstoffpartikeln, insbesondere Kohlenstoffnanoröhrchen (CNT) und/oder Leitruß und/oder Graphit, insbesondere zur Herstellung einer Polymerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Polymerzusammensetzung mindestens ein feinteiliges Metalloxid oder Mischoxids eines Metalls der zweiten oder dritten Hauptgruppe oder vierten Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, bevorzugt MgO, CaO, BaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10 Hydrotalcit, TiO<sub>2</sub>, oder ZrO<sub>2</sub> besonders bevorzugt MgO zugesetzt wird.
11. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Metall(misch)oxide in einer Menge von 0.01 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0.05 bis 10 Gew.-% und besonders bevorzugt 0.2 bis 5 Gew.-% bezogen auf die Masse der Polymerzusammensetzung der Polymerzusammensetzung zugegeben werden.
- 20 12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass unter Einsatz eines Extruders, bevorzugt eines Doppelschneckenextruders, die Kohlenstoffnanoröhrchen und/oder Graphite und/oder Ruße und die Metalloxide zu dem Polymer gegeben und mit diesem vermischt werden.
- 25 13. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass unter Einsatz eines Extruders, bevorzugt eines Doppelschneckenextruders, die Kohlenstoffnanoröhrchen zunächst mit den Metalloxiden gemischt werden, diese Mischung zu dem Polymer gegeben und in diesem vermischt werden.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/EP2010/003207

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 INV. C08K3/00 H01B1/24 C08K3/04 C08K3/22 C08K7/24  
 ADD. C08L69/00 C08L67/02

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)  
 C08K H01B

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	DE 10 2007 044031 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 19 March 2009 (2009-03-19) paragraph [0038] paragraph [0089] claims 1-4,6-13,20	1-9
X	WO 2008/078849 A1 (CHEIL IND INC [KR]; KIM TAE KYUN [KR]; LEE YOUNG SIL [KR]; CHANG YOUNG) 3 July 2008 (2008-07-03) examples 1-5 claims 1,3-7,12,13	1-9
X	US 2004/232389 A1 (ELKOVITCH MARK D [US]) 25 November 2004 (2004-11-25) paragraph [0014] - paragraph [0015] examples 1,2 claims 1,21-23	1-9
	----- -/--	

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	"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
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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.
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  24 August 2010	Date of mailing of the international search report  10/09/2010
---	--

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  Russell, Graham
--	---

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2010/003207

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE WPI Week 200749 Thomson Scientific, London, GB; AN 2007-501158 XP002597708 -&amp; JP 2007 099798 A (MITSUBISHI ENG PLASTICS KK) 19 April 2007 (2007-04-19) * abstract paragraph [0027] example 1; table 1</p>	1-3,8,9
X	<p>DATABASE WPI Week 199250 Thomson Scientific, London, GB; AN 1992-410443 XP002597722 -&amp; JP 4 306256 A (TEIJIN CHEM LTD) 29 October 1992 (1992-10-29) * abstract paragraph [0013] examples 1-5; table 1</p>	1-3,8-13
X	<p>DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 18 November 2005 (2005-11-18), NAGASHIMA, HIROMITSU ET AL: "Thermally conductive polycarbonate-based compositions with good flowability, and warp-resistant moldings therefrom" XP002597760 retrieved from STN Database accession no. 2005:1220300 * abstract examples 1,6; table 1 -&amp; JP 2005 320515 A (MITSUBISHI ENGINEERING-PLASTIC CORPORATION, JAPAN) 17 November 2005 (2005-11-17)</p>	1-3,8-13
X	<p>US 6 001 919 A (YEN ROBERT C [US] ET AL) 14 December 1999 (1999-12-14) examples claims 1,5,6</p>	1,2,8,9
A	<p>DE 102 59 498 A1 (BAYER AG [DE]) 1 July 2004 (2004-07-01) paragraph [0186] paragraph [0187] example; table 1</p>	1-13
A	<p>US 2007/224488 A1 (YEN MIN-YU [TW] ET AL) 27 September 2007 (2007-09-27) claims 1,2,12</p>	1-13

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/003207

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102007044031 A1	19-03-2009	EP 2190443 A2	02-06-2010
		WO 2009036877 A2	26-03-2009
		KR 20100058544 A	03-06-2010
		US 2009124705 A1	14-05-2009
WO 2008078849 A1	03-07-2008	CN 101568598 A	28-10-2009
		EP 2121848 A1	25-11-2009
		JP 2010513655 T	30-04-2010
		US 2009321687 A1	31-12-2009
US 2004232389 A1	25-11-2004	AT 421759 T	15-02-2009
		EP 1631971 A1	08-03-2006
		JP 2007515502 T	14-06-2007
		WO 2004107360 A1	09-12-2004
JP 2007099798 A	19-04-2007	NONE	
JP 4306256 A	29-10-1992	NONE	
JP 2005320515 A	17-11-2005	NONE	
US 6001919 A	14-12-1999	CA 2327269 A1	14-10-1999
		EP 1084185 A1	21-03-2001
		JP 2002510734 T	09-04-2002
		WO 9951675 A1	14-10-1999
DE 10259498 A1	01-07-2004	AT 372356 T	15-09-2007
		AU 2003289972 A1	14-07-2004
		CN 1751089 A	22-03-2006
		WO 2004056919 A1	08-07-2004
		EP 1576046 A1	21-09-2005
		ES 2290527 T3	16-02-2008
		JP 2006510763 T	30-03-2006
		KR 20060052657 A	19-05-2006
		US 2004144963 A1	29-07-2004
		US 2007224488 A1	27-09-2007

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2010/003207

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 INV. C08K3/00 H01B1/24 C08K3/04 C08K3/22 C08K7/24  
 ADD. C08L69/00 C08L67/02

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**  
 Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 C08K H01B

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	DE 10 2007 044031 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 19. März 2009 (2009-03-19) Absatz [0038] Absatz [0089] Ansprüche 1-4,6-13,20	1-9
X	WO 2008/078849 A1 (CHEIL IND INC [KR]; KIM TAE KYUN [KR]; LEE YOUNG SIL [KR]; CHANG YOUNG) 3. Juli 2008 (2008-07-03) Beispiele 1-5 Ansprüche 1,3-7,12,13	1-9
X	US 2004/232389 A1 (ELKOVITCH MARK D [US]) 25. November 2004 (2004-11-25) Absatz [0014] - Absatz [0015] Beispiele 1,2 Ansprüche 1,21-23	1-9
	----- -/-	

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	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
24. August 2010	10/09/2010

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  Russell, Graham
--	--

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>DATABASE WPI Week 200749 Thomson Scientific, London, GB; AN 2007-501158 XP002597708 -&amp; JP 2007 099798 A (MITSUBISHI ENG PLASTICS KK) 19. April 2007 (2007-04-19) * Zusammenfassung Absatz [0027] Beispiel 1; Tabelle 1</p>	1-3,8,9
X	<p>DATABASE WPI Week 199250 Thomson Scientific, London, GB; AN 1992-410443 XP002597722 -&amp; JP 4 306256 A (TEIJIN CHEM LTD) 29. Oktober 1992 (1992-10-29) * Zusammenfassung Absatz [0013] Beispiele 1-5; Tabelle 1</p>	1-3,8-13
X	<p>DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 18. November 2005 (2005-11-18), NAGASHIMA, HIROMITSU ET AL: "Thermally conductive polycarbonate-based compositions with good flowability, and warp-resistant moldings therefrom" XP002597760 gefunden im STN Database accession no. 2005:1220300 * Zusammenfassung Beispiele 1,6; Tabelle 1 -&amp; JP 2005 320515 A (MITSUBISHI ENGINEERING-PLASTIC CORPORATION, JAPAN) 17. November 2005 (2005-11-17)</p>	1-3,8-13
X	<p>US 6 001 919 A (YEN ROBERT C [US] ET AL) 14. Dezember 1999 (1999-12-14) Beispiele Ansprüche 1,5,6</p>	1,2,8,9
A	<p>DE 102 59 498 A1 (BAYER AG [DE]) 1. Juli 2004 (2004-07-01) Absatz [0186] Absatz [0187] Beispiel; Tabelle 1</p>	1-13
A	<p>US 2007/224488 A1 (YEN MIN-YU [TW] ET AL) 27. September 2007 (2007-09-27) Ansprüche 1,2,12</p>	1-13

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/003207

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102007044031 A1	19-03-2009	EP 2190443 A2	02-06-2010
		WO 2009036877 A2	26-03-2009
		KR 20100058544 A	03-06-2010
		US 2009124705 A1	14-05-2009
WO 2008078849 A1	03-07-2008	CN 101568598 A	28-10-2009
		EP 2121848 A1	25-11-2009
		JP 2010513655 T	30-04-2010
		US 2009321687 A1	31-12-2009
US 2004232389 A1	25-11-2004	AT 421759 T	15-02-2009
		EP 1631971 A1	08-03-2006
		JP 2007515502 T	14-06-2007
		WO 2004107360 A1	09-12-2004
JP 2007099798 A	19-04-2007	KEINE	
JP 4306256 A	29-10-1992	KEINE	
JP 2005320515 A	17-11-2005	KEINE	
US 6001919 A	14-12-1999	CA 2327269 A1	14-10-1999
		EP 1084185 A1	21-03-2001
		JP 2002510734 T	09-04-2002
		WO 9951675 A1	14-10-1999
DE 10259498 A1	01-07-2004	AT 372356 T	15-09-2007
		AU 2003289972 A1	14-07-2004
		CN 1751089 A	22-03-2006
		WO 2004056919 A1	08-07-2004
		EP 1576046 A1	21-09-2005
		ES 2290527 T3	16-02-2008
		JP 2006510763 T	30-03-2006
		KR 20060052657 A	19-05-2006
		US 2004144963 A1	29-07-2004
		US 2007224488 A1	27-09-2007