

(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
21. Juli 2011 (21.07.2011)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/086049 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C01B 31/02 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/050231

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. Januar 2011 (10.01.2011)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102010004806.2 16. Januar 2010 (16.01.2010) 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): **VOGEL, Stephanie**
[DE/DE]; Albrecht-Dürer-Str. 6, 40764 Langenfeld (DE).
NEFZGER, Hartmut [DE/DE]; Zu den Fußfällen 24,
50259 Pulheim (DE). **HOFMANN, Jörg** [DE/DE]; Paul-
Schütz-Str. 35, 47800 Krefeld (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER MATERIALS-
CIENCE 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,
RS, 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)

(54) Title: PROCESS FOR THE PREPARATION OF CARBON NANOTUBES HAVING HYDROXYALKYL ESTER
GROUPS, AND MATERIALS AND DISPERSIONS CONTAINING THESE CARBON NANOTUBES

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON HYDROXYALKYLESTERGRUPPEN AUFWEISENDEN
KOHLENSTOFFNANORÖHREN UND DIESE KOHLENSTOFFNANORÖHREN AUFWEISENDE WERKSTOFFE UND DI-
SPERSIONEN

(57) Abstract: The invention relates to a process for the preparation of carbon nanotubes having hydroxyalkyl ester groups by re-
acting carbon nanotubes which have carboxylic acid groups with one or more epoxides, and to dispersions and materials which
contain the carbon nanotubes functionalized thus.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Hydroxyalkylestergruppen aufweisenden Koh-
lenstoffnanoröhren durch Reaktion von Carbonsäuregruppen aufweisenden Kohlenstoffnanoröhren mit einem oder mehreren
Epoxiden sowie Dispersionen und Werkstoffe, welche die so funktionalisierten Kohlenstoffnanoröhren enthalten.



WO 2011/086049 A1

Verfahren zur Herstellung von Hydroxyalkylestergruppen aufweisenden Kohlenstoffnanoröhren und diese Kohlenstoffnanoröhren aufweisende Werkstoffe und Dispersionen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Hydroxyalkylestergruppen aufweisenden Kohlenstoffnanoröhren, ein Verfahren zur Herstellung von diese Kohlenstoffnanoröhren aufweisenden Dispersionen, besonders bevorzugt Dispersionen in Polyolen und/oder Polyisocyanaten, wobei gegebenenfalls ein Teil der Kohlenstoffnanoröhren kovalent an das Dispersionsmittel Polyisocyanat gebunden sein kann, ein Verfahren zur Herstellung von diese Kohlenstoffnanoröhren aufweisenden Werkstoffen, besonders bevorzugt Polyurethanpolymeren, sowie Kohlenstoffnanoröhren aufweisende Werkstoffe, wobei gegebenenfalls ein Teil der Kohlenstoffnanoröhren kovalent an den Werkstoff, insbesondere Polyurethanpolymer, gebunden ist.

Kohlenstoffnanoröhren (carbon nanotubes, CNTs) sind für ihre außergewöhnlichen Eigenschaften bekannt. So beträgt beispielsweise deren Festigkeit das ungefähr 100-fache des Stahls, deren thermische Leitfähigkeit ist etwa doppelt so groß wie die von Diamant, ihre thermische Stabilität reicht bis hoch zu 2800 °C im Vakuum und deren elektrische Leitfähigkeit kann ein Vielfaches der Leitfähigkeit von Kupfer betragen. Diese strukturbedingten Charakteristika sind auf molekularer Ebene allerdings nur dann zugänglich, wenn es gelingt, Kohlenstoffnanoröhren homogen zu verteilen und einen möglichst großen Kontakt zwischen den Röhren und dem Medium herzustellen, also diese mit dem Medium verträglich und somit stabil dispergierbar zu machen.

Eine chemische Funktionalisierung von Kohlenstoffnanoröhren oder Kohlenstoff-Fasern kann unter anderem deren Dispergierbarkeit verbessern. In einem Übersichtsartikel von N. Tsubokawa (Polymer Journal 2005, 37, 637-655) wird eine Vielzahl von Möglichkeiten zu einer solchen Funktionalisierung aufgeführt. Neben aufwendigen chemischen Reaktionen wie beispielsweise Ligandenaustauschreaktionen an 1,1'-Dicarboxyferrocen, der lebenden radikalischen Polymerisation mit Styrol und der Umsetzung mit Aziden wurde auch die auf diesem Gebiet bekannte Oxidation der Kohlenstoffnanoröhren mit HNO₃ und entsprechende darauf aufbauende Modifikationen genannt. Tsubokawa berichtet von drei Möglichkeiten der Folgechemie nach der oxidativen Einführung von Carboxylgruppen.

Die erste Variante ist die Umsetzung der Carboxylgruppen der Kohlenstoffnanoröhren mit Kopplungsreagenzien wie dem aus der Peptidchemie bekannten Dicyclohexylcarbodiimid mit anschließender Reaktion mit einem Nucleophil. Diese Methode erfordert jedoch den Einsatz eines teuren Kopplungsreagenzes und produziert, je nach verwendetem Kopplungsreagenz, einen schwer löslichen Harnstoff als Nebenprodukt.

Die zweite Variante hierzu ist die Aktivierung der Säuregruppen durch Thionylchlorid, gefolgt von einer weiteren Umsetzung mit einem Nucleophil. Nachteilig hieran ist das durch die Verwendung von Thionylchlorid freiwerdende SO₂ und HCl. Des Weiteren wird bei der anschließenden Umsetzung dieser aktivierten Säurefunktion mit dem Nucleophil abermals HCl freigesetzt. Das stellt ein
5 störendes Nebenprodukt für eine spätere Verwendung so funktionalisierter Kohlenstoffnanoröhren in Dispersionen dar und würde chemische Umsetzungen beeinflussen.

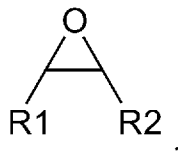
Eine dritte Variante schließlich wird in diesem Übersichtsartikel anhand von aus der Gasphase erhaltenen Kohlenstoff-Fasern (vapor grown carbon fibers, VGCF) beschrieben. Hierbei findet eine anionische Co-Polymerisation von Epoxiden und Säureanhydriden durch alternierende Ringöffnung
10 statt. Dieses wurde vom gleichen Autor bereits separat in Polymer Journal 2004, 36, 316-322 beschrieben. Initiiert wird die Synthesesequenz durch die Deprotonierung der Carboxylgruppe durch KOH. Dadurch muss die Polymerisation in Gegenwart von Kronenethern durchgeführt werden, was diese Chemie sehr teuer macht und Abfallprobleme mit sich bringt. In dem konkreten Beispiel wird die Carboxylatgruppe der Kohlenstoff-Faser mit Styroloxid und Phthalsäureanhydrid umgesetzt. Aus
15 einer Tabelle lässt sich entnehmen, dass die Reaktion der Carboxylatgruppe mit Styroloxid allein zu keiner Umsetzung führt.

Die Funktionalisierung von Carboxylgruppen bei der Polyester-Polyolsynthese wird in DE 36 13 875 A1 offenbart. Zur Herstellung von Polyester-Polyolen mit einer Säurezahl von kleiner als 1, einer Hydroxylzahl von ungefähr 20 bis ungefähr 400 und einer Funktionalität von zweckmäßigerweise 2
20 bis 3 werden Polycarbonsäuren und/oder deren Anhydride und mehrwertige Alkohole kondensiert. Dieses geschieht vorteilhafterweise in Abwesenheit von üblichen Veresterungskatalysatoren bei Temperaturen von 150 °C bis 250 °C und gegebenenfalls unter vermindertem Druck. Es wird bis zu einer Säurezahl von 20 bis 5 polykondensiert und die erhaltenen Polykondensate danach pro Carboxylgruppe mit 1 bis 5 Mol Alkylenoxid, zum Beispiel 1,2-Propylenoxid und/oder vorzugsweise
25 Ethylenoxid, in Gegenwart eines tertiären Amins alkoxyliert. Das tertiäre Amin ist aus der Gruppe N-Methylimidazol, Diazabicyclo-[2,2,2]octan, Diazabicyclo[5,4,0]undec-7-en und Pentamethylen-diethylen-triamin ausgewählt. Der Katalysator wird zweckmäßigerweise in einer Menge von 0,001 bis 1,0 Gewichts-%, bezogen auf das Polykondensatgewicht, eingesetzt. Vorteilhafterweise wird bei Temperaturen von 100 °C bis 170 °C und unter einem Druck von 1 bis 10 bar alkoxyliert.

30 Aufgabe war es, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von funktionalisierten Kohlenstoffnanoröhren, bei denen aufbauend auf an der Oberfläche befindlichen Carboxylgruppen Hydroxyalkylestergruppen mit einem Abstand von mindestens 2 Kohlenstoffatomen zwischen der Esterfunktion und der freien OH-Gruppe vorliegen, zur Verfügung zu stellen.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Hydroxyalkylestergruppen aufweisenden Kohlenstoffnanoröhren umfassend die Schritte:

- (a) Bereitstellen von Kohlenstoffnanoröhren, deren Oberfläche kovalent hieran gebundene Carboxylgruppen aufweist; und
- 5 (b) Reaktion der Kohlenstoffnanoröhren aus Schritt (a) mit einem oder mehreren Epoxiden



wobei R1 und R2 unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Alkylrest oder Arylrest und die Epoxide während der Reaktion gasförmig sind.

- 10 Die Bereitstellung von Kohlenstoffnanoröhren in Schritt (a) erfolgt vorzugsweise als Feststoff.

Der Begriff "Alkyl" umfasst im Zusammenhang mit dieser Erfindung Substituenten aus der Gruppe n-Alkyl, verzweigtes Alkyl und Cycloalkyl. Der Begriff "Aryl" umfasst im Zusammenhang mit dieser Erfindung Substituenten aus der Gruppe einkerniges Carbo- und Heteroaryl und mehrkerniges Carbo- und Heteroaryl.

- 15 Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens gegenüber dem Stand der Technik ist die wirtschaftliche Syntheseroute über die Gasphase. Im erfindungsgemäßen Verfahren ist die Aktivierung als Säurechlorid nicht notwendig, so dass dieser im Stand der Technik durchgeführte Schritt wegfällt. Das Edukt sowie das Produkt sind Feststoffe, die ohne weitere Aufarbeitung universell in jedes beliebige Medium eingebracht werden können. Durch die Umsetzung gasförmiger Reaktanden mit
- 20 den als Feststoff vorgelegten oxidierten Kohlenstoffnanoröhren im erfindungsgemäßen Verfahren sind sehr aufwendige Aufarbeitungsschritte überflüssig. Im Stand der Technik hingegen müssen die funktionalisierten Kohlenstoffnanoröhren aus einem flüssigen Reaktionsmedium oder Lösungsmittel nach erfolgter Umsetzung sehr aufwendig isoliert werden. Die große Oberfläche von Kohlenstoffnanoröhren erschwert hierbei die vollständige Entfernung des überschüssigen Mediums
- 25 oder Lösungsmittels, weshalb Spuren dieses adsorbierten Materials haften bleiben. Die Umsetzung der oxidierten Kohlenstoffnanoröhren über die Gasphase ist daher besonders vorteilhaft, da hierbei derartige Verunreinigungen vermieden werden und das feste Produkt universell in jedem beliebigen Medium eingesetzt werden kann. Gegenüber der Herstellung über Säurechloride besteht ein weiterer Vorteil darin, dass es sich bei dem erfindungsgemäßen Verfahren um eine Additionsreaktion handelt,
- 30 die mit sehr geringen Mengen eines ebenfalls während der Reaktion gasförmig vorliegenden

Katalysators auskommt. Bei der Veresterung über Säurechloride (Stand der Technik) werden stöchiometrische Mengen Chlorwasserstoff freigesetzt, die entfernt werden müssen, um Folgereaktionen zu verhindern. Überraschenderweise kann das erfindungsgemäße Verfahren auch unkatalysiert durchgeführt werden.

- 5 Die erfindungsgemäß funktionalisierten Kohlenstoffnanoröhren können direkt in ein gegenüber Hydroxygruppen reaktives oder auch in ein nicht reaktives Medium dispergiert werden. Hierbei wurde überraschenderweise gefunden, dass mit den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren funktio-
- 10 nalisierten Kohlenstoffnanoröhren homogenere und langzeitstabilere Dispersionen gegenüber solchen mit nicht funktionalisierten Kohlenstoffnanoröhren erhalten werden. Des Weiteren wurde gefunden, dass der füllstoffbedingte Viskositätsanstieg in der Dispersion mit den erfindungsgemäß funktionalisierten Kohlenstoffnanoröhren deutlich kleiner ist als mit den nicht funktionalisierten. Mit den erfindungsgemäß funktionalisierten Kohlenstoffnanoröhren gefüllte Polyurethane weisen
- 15 überraschenderweise bereits bei geringen Füllstoffkonzentrationen stark verbesserte mechanische Eigenschaften auf. Des Weiteren wird trotz der chemischen Funktionalisierung der Kohlenstoffnanoröhren der Volumenwiderstand damit gefüllter Polyurethane überraschenderweise nachweislich gesenkt.

- Die als Ausgangsmaterial eingesetzten, an der Oberfläche kovalent gebundene Carboxylgruppen aufweisenden Kohlenstoffnanoröhren können aus unfunktionalisierten Kohlenstoffnanoröhren mittels
- 20 oxidativer Verfahren, wie z.B. dem HNO_3 -Verfahren, erhalten werden. Der Gehalt an Carboxylgruppen an der Oberfläche lässt sich durch konduktometrische Titration bestimmen und in mmol Carboxylgruppen pro Gramm Kohlenstoffnanoröhren angeben. Der Gehalt kann bevorzugt $\geq 0,01$ mmol/g bis ≤ 50 mmol/g, besonders bevorzugt $\geq 0,1$ mmol/g bis ≤ 10 mmol/g betragen.

- Im erfindungsgemäßen Verfahren in Schritt (b) kann das gasförmige Epoxid vorteilhafterweise in einem großen Überschuss gegenüber den Carboxylgruppen auf der Oberfläche der Kohlenstoffnano-
- 25 röhren eingesetzt werden. Der Reaktionsdruck (absolut) kann hierbei vorzugsweise zwischen ≥ 1 bar und ≤ 10 bar, besonders bevorzugt zwischen ≥ 1 bar und ≤ 6 bar liegen. Die Reaktionstemperatur kann hierbei vorzugsweise zwischen ≥ 50 °C und ≤ 200 °C, besonders bevorzugt zwischen ≥ 80 °C und ≤ 150 °C liegen. Die Reaktion kann vorzugsweise unter Schutzgas (z.B. Stickstoff, Argon, Helium) durchgeführt werden.

- 30 In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Reaktion der Kohlenstoffnanoröhren in Schritt (b) in Gegenwart eines gasförmigen tertiären Amins als Katalysator durchgeführt. Bevorzugt sind tertiäre Amine. Beispiele hierfür sind Diazabicycloalkane, wie 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan, Diazabicycloalkene, wie 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en,

Triamine, wie Pentamethyl-diäthylen-triamin, Bis(2-dialkylaminoalkyl)ether, wie Bis(2-dimethyl-aminoethyl)ether und Trialkylamine, wie Triethylamin, Trimethylamin, N,N-Diethylmethylamin oder N,N-Dimethylethylamin. Besonders bevorzugt ist der Katalysator N,N-Dimethylethylamin.

5 In einer bevorzugten Ausführungsform stehen in dem während der Reaktion gasförmig vorliegenden Epoxid in Schritt (b) R1 und R2 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec-Butyl, iso-Butyl, tert-Butyl oder Phenyl oder gemeinsam für $-(CH_2)_4-$. Besonders bevorzugt ist das Epoxid in Schritt (b) ein terminales Alkylenoxid. Beispiele für solche Alkylenoxide sind Ethylenoxid, Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid sowie 2,3-Butylenoxid. Besonders bevorzugt sind Ethylenoxid und Propylenoxid.

10 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind die Kohlenstoffnanoröhren in Schritt (a) ausgewählt aus der Gruppe umfassend einwandige Kohlenstoffnanoröhren, mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren, mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren vom Zylinder-Typ, vom Scroll-Typ, vom Multiscroll-Typ und/oder mit zwiebelartiger Struktur. Besonders bevorzugt sind Kohlenstoffnanoröhren mit einem Verhältnis von Länge zu Außendurchmesser von ≥ 5 , bevorzugt ≥ 100 .

15 Kohlenstoffnanoröhren-Strukturen, die aus mehreren Graphitlagen bestehen, welche zu einem Stapel zusammengefasst und aufgerollt vorliegen, können ebenfalls eingesetzt werden. Man spricht hierbei von Kohlenstoffnanoröhren vom Multiscroll-Typ. (Anmerkung: Die sind auch schon im vorherigen Absatz erfasst !) Diese Kohlenstoffnanoröhren werden in DE 10 2007 044031 A1 beschrieben.

20 Bevorzugt weisen die erfindungsgemäß hergestellten Hydroxyalkylestergruppen aufweisenden Kohlenstoffnanoröhren einen Durchmesser von ≥ 3 nm bis ≤ 100 nm, besonders bevorzugt von ≥ 4 nm bis ≤ 80 nm, ganz besonders bevorzugt von ≥ 5 nm bis ≤ 60 nm auf. Der Durchmesser bezieht sich hierbei auf den mittleren Durchmesser der Kohlenstoffnanoröhren. Die Länge der Kohlenstoffnanoröhren ist nicht begrenzt. Sie kann bevorzugt in einem Bereich von ≥ 1 μ m bis ≤ 100 μ m und besonders bevorzugt von ≥ 10 μ m bis ≤ 30 μ m liegen.

25 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten, freie OH-Gruppen aufweisenden Kohlenstoffnanoröhren können bei Bedarf weiter an den Hydroxygruppen chemisch umgesetzt werden. Der Gehalt an freien OH-Gruppen, ausgedrückt in mmol OH-Gruppen pro Gramm Kohlenstoffnanoröhren, beträgt vorzugsweise $\geq 0,01$ mmol/g bis ≤ 50 mmol/g, vorzugsweise $\geq 0,1$ mmol/g bis ≤ 10 mmol/g.

30 Methoden zum homogenen Verteilen und Mischen der erfindungsgemäß hergestellten, Hydroxyalkylestergruppen aufweisenden Kohlenstoffnanoröhren in einer Feststoffmatrix sind allgemein bekannt. Dies können beispielsweise den jeweiligen Bedingungen angemessene Mahlprozesse unter sehr

hohem Druck sein. Geeignete Feststoffmatrizen sind beispielsweise anorganische Polymere, wie Keramiken, oder polymere anorganische Oxide, wie beispielsweise Aluminiumoxide, Siliziumcarbid, Siliziumnitride und Bornitride und deren Gemische sind ebenfalls geeignet. Des Weiteren sind als Feststoffmatrix für die homogene Verteilung der erfindungsgemäß hergestellten Kohlenstoffnanoröhren Metalle, wie beispielsweise Aluminium, Magnesium, Blei, Kupfer, Wolfram, Titan, Niob, Hafnium, Vanadium, Silber und deren Gemische geeignet.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten, Hydroxyalkylestergruppen aufweisenden Kohlenstoffnanoröhren in verschiedenen flüssigen oder aufschmelzbaren Medien zur Herstellung von Dispersionen. Über die freien Hydroxygruppen können die erfindungsgemäß funktionalisierten Kohlenstoffnanoröhren in dem Medium/in der Matrix kovalent gebunden sein. Es ist aber ebenso möglich, dass die erfindungsgemäßen Kohlenstoffnanoröhren ohne kovalente Anbindung in dem Medium/in der Matrix vorliegen. Die gebräuchlichen Dispergiermethoden zur Einarbeitung sind allgemein bekannt. Die Einarbeitung kann z.B. durch das Aufbringen von hohen Scherkräften durch ein Rotor-Stator-System, Strahldispersator, Extruder oder Kalander, durch Mahlprozesse mittels Kugel- und/oder Perlmühle oder durch das Aufbringen von Kavitationskräften durch Ultraschall erfolgen. Einsetzbare flüssige oder aufschmelzbare Medien sind beispielsweise Rohstoffe für organische Polymere oder thermoplastische Polymere oder aufschmelzbare thermoplastische Polymere. Bevorzugt sind beispielsweise Polyamide, Polycarbonate, Polyester, Polyether, Polyimide, Polyphenylene, Polysulfone, Polyurethane, Epoxidharze, Kautschuke oder deren Gemische. Besonders bevorzugt sind Dispersionen in Polyurethan(PUR)rohstoffen (als Medium). Geeignete PUR-Rohstoffe sind sowohl Polyole als auch Polyisocyanate. Die Konzentration der Kohlenstoffnanoröhren in einer Dispersion liegt vorzugsweise in einem Bereich von $\geq 0,01$ Gewichts-% bis ≤ 10 Gewichts-%, besonders bevorzugt von $\geq 0,1$ Gewichts-% bis ≤ 5 Gewichts-%. Die Dispersionen können durch Verwendung eines Rührers mit einem Rotor/Stator-System bei hohen Drehzahlen, wie zum Beispiel zwischen ≥ 2000 U/min und ≤ 30000 U/min, erhalten werden. Zusätzlich kann Ultraschall auf die Dispersion einwirken.

Geeignete Polyole sind grundsätzlich die in der Polyurethanchemie üblichen Polyole, wie beispielsweise Polyether-, Polyacrylat-, Polycarbonat-, Polycaprolacton- und Polyester-Polyole. Diese Polyole werden in "Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie", 4. Auflage, Band 19, S. 304-305, Verlag Chemie, Weinheim, oder in "Polyurethane - Lacke, Kleb- und Dichtstoffe" von Ulrich Meier-Westhues, Vincentz Network, Hannover, 2007 beschrieben.

Geeignete Polyisocyanate sind aromatische, araliphatische, aliphatische oder cycloaliphatische Polyisocyanate mit einer NCO-Funktionalität von ≥ 2 .

Beispiele solcher geeigneten Polyisocyanate sind 1,4-Butylendiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat (HDI), Isophorondiisocyanat (IPDI), 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethylendiisocyanat, die isomeren Bis(isocyanatocyclohexyl)methane oder deren Mischungen beliebigen Isomergehalts, 1,4-Cyclohexylendiisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI), 1,5-Naphthylendiisocyanat, 2,2'- und/oder 2,4'- und/oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), 1,3- und/oder 1,4-Bis-(2-isocyanato-prop-2-yl)-benzol (TMXDI), 1,3-Bis-(isocyanatomethyl)benzol (XDI), sowie Alkyl-2,6-diisocyanatohexanoate (Lysindiisocyanate) mit C₁- bis C₈-Alkylgruppen.

Neben den vorstehend genannten Polyisocyanaten können anteilig oder vollständig auch modifizierte Diisocyanate mit Uretidion-, Isocyanurat-, Urethan-, Allophanat-, Biuret-, Iminooxadiazindion- und/oder Oxadiazintrionstruktur sowie nicht-modifiziertes Polyisocyanat mit mehr als 2 NCO-Gruppen pro Molekül, wie zum Beispiel 4-Isocyanatomethyl-1,8-octandiisocyanat (Nonantriisocyanat) oder Triphenylmethan- 4,4',4''-triisocyanat eingesetzt werden.

Weiterhin ist es möglich, dass als Polyisocyanatkomponente NCO-terminierte Prepolymere aus den vorgenannten Polyisocyanaten und Polyolen eingesetzt werden.

Besonders bevorzugt werden in einer weiteren Verfahrensvariante die erfindungsgemäß hergestellten Kohlenstoffnanoröhren in Polyisocyanaten dispergiert, die Dispersion gegebenenfalls unter Verwendung eines Katalysators anschließend auf Temperaturen zwischen 60° und 150°C erwärmt, wobei die endständigen, freien Hydroxygruppen der Kohlenstoffnanoröhren mit dem Polyisocyanat zumindest teilweise reagieren, und dann abgekühlt. Bei Bedarf kann nach der Reaktion eine zusätzliche Dispergierung erfolgen.

Besonders vorteilhaft können die erfindungsgemäß hergestellten, Hydroxyalkylestergruppen aufweisenden Kohlenstoffnanoröhren bei der Synthese von Polyurethanpolymeren eingesetzt werden und so kovalent in die Polymermatrix eingebaut werden.

Daher ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von erfindungsgemäß funktionalisierten Kohlenstoffnanoröhren aufweisenden Polyurethanpolymeren, umfassend die Schritte:

- (a) Bereitstellen einer ersten Dispersion von erfindungsgemäß funktionalisierten Kohlenstoffnanoröhren (i) in einem Polyol oder (ii) in einem Polyisocyanat,
- (b) Umsetzung dieser ersten Dispersion (i) mit einem Polyisocyanat oder (ii) mit einem Polyol und/oder einer zweiten Dispersion von erfindungsgemäß funktionalisierten Kohlenstoffnano-

5 röhren (i) in einem Polyisocyanat oder (ii) in einem Polyol gegebenenfalls in Gegenwart der in der Polyurethanchemie gängigen Katalysatoren, Kettenverlängerer, Vernetzungsmittel, Hilfsstoffe, wie z.B. Stabilisatoren, Flammschutzmittel, Antioxidantien, und feste und/oder flüssige Additive, wie beispielsweise Pigmente, Ruße, Graphite, Leitrüße, Graphene, nicht funktionalisierte Kohlenstoffnanoröhren, Weichmacher.

Die erfindungsgemäß funktionalisierten Kohlenstoffnanoröhren können vorzugsweise in beiden Komponenten (Polyol und Polyisocyanat) vorliegen, wobei dann diese beiden Dispersionen miteinander umgesetzt werden, gegebenenfalls gemeinsam mit zusätzlichem Polyisocyanat und/oder Polyol.

10 Das molare Verhältnis von NCO-Gruppen des Polyisocyanats zu NCO-reaktiven OH-Gruppen ist vorzugsweise $\geq 0,90 : 1$ bis $\leq 4,50 : 1$, besonders bevorzugt $\geq 0,95 : 1$ bis $\leq 3,50 : 1$, ganz besonders bevorzugt $\geq 0,95 : 1$ bis $\leq 1,5 : 1$.

15 Der Polyol in Schritt (a) oder (b) ist vorzugsweise ein Polyetherpolyol und/oder ein Polyesterpolyol. Bevorzugte Polyetherpolyole weisen Hydroxylzahlen von ≥ 25 mg KOH/g bis ≤ 550 mg KOH/g, besonders bevorzugt von ≥ 100 mg KOH/g bis ≤ 520 mg KOH/g auf. Bevorzugte Polyesterpolyole weisen Hydroxylzahlen von ≥ 100 mg KOH/g bis ≤ 550 mg KOH/g, besonders bevorzugt von ≥ 200 mg KOH/g bis ≤ 500 mg KOH/g auf. Die genannten Polyole weisen bevorzugt Molmassen im Bereich von ≥ 250 bis ≤ 5000 g/mol, vorzugsweise ≥ 400 bis ≤ 3500 g/mol und eine Funktionalität zwischen $\geq 1,8$ und ≤ 6 , vorzugsweise zwischen $\geq 1,95$ und $\leq 3,5$ auf.

20 Das Polyisocyanat in Schritt (a) oder (b) ist vorzugsweise ein Polyisocyanat auf der Basis von Diphenylmethandiisocyanat (MDI). Dass das Polyisocyanat auf MDI basiert, bedeutet, dass es sich entweder um monomeres, um mehrkerniges und/oder um polymeres MDI handelt. Beispielsweise kann es einen NCO-Gehalt von ≥ 25 Gewichts-% bis ≤ 35 Gewichts-% aufweisen. Der NCO-Gehalt kann auch in einem Bereich von ≥ 29 Gewichts-% bis ≤ 31 Gewichts-% liegen.

25 Im erfindungsgemäßen Polyurethanpolymer wird überraschenderweise eine Versteifung gegenüber einem nicht mit Kohlenstoffnanoröhren versehenen Polyurethan und auch gegenüber einem mit nicht erfindungsgemäß funktionalisierten Kohlenstoffnanoröhren beobachtet.

30 Der Anteil der Kohlenstoffnanoröhren im erfindungsgemäßen Polyurethanpolymer beträgt vorzugsweise $\geq 0,01$ Gewichts-% bis ≤ 10 Gewichts-%, besonders bevorzugt $\geq 0,1$ Gewichts-% bis ≤ 5 Gewichts-%. Ein solch geringer Anteil der erfindungsgemäß funktionalisierten Kohlenstoffnanoröhren im Polyurethan führt bereits zu einer merklichen Verstärkung der Polymermatrix.

Das erfindungsgemäße Polyurethanpolymer kann beispielsweise ein Elastizitätsmodul von ≥ 1 N/mm² bis ≤ 10000 N/mm² aufweisen. Mit einem Elastizitätsmodul von ≥ 10 N/mm² bis ≤ 5000 N/mm², vorzugsweise von ≥ 100 N/mm² bis ≤ 1000 N/mm² kann man von einem Polyurethan-elastomer sprechen. Das Elastizitätsmodul wird als Steigung im Arbeitspunkt der Spannungs-
5 Dehnungskurve aus dem Zugversuch nach DIN 53 504 bei verschwindender Deformation zwischen 0,025 % und 0,05 % Dehnung bestimmt.

Die vorliegende Erfindung soll anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert werden.

Beispiele:

Die verwendeten Materialien und Abkürzungen haben die folgende Bedeutung:

	Desmophen® VP.PU 22HS51:	bifunktionelles Polyetherpolyol mit einer OH-Zahl von 112 mg KOH/g (Bayer MaterialScience AG)
5	Desmodur® CD-S:	modifiziertes Polyisocyanat auf Basis von 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, und einem NCO-Gehalt von 29,5% (Bayer MaterialScience AG)
	DABCO 33-LV:	Aminkatalysator; 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan; 33 %-Lösung in Propylenglykol (Air Products)
10	Niax A1:	Aminkatalysator; Bis(2-dimethylaminoethyl)ether; 70%-Lösung in Dipropylenglykol (Momentive Performance Materials Inc.)
	Dimethylethylamin	N,N-Dimethylethylamin (Sigma Aldrich)
	DBTL:	Dibutylzinndilaurat
	DPG:	Dipropylenglykol
15	CNT3	Baytubes® C150P, mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren (Bayer MaterialScience AG)
	Oxidierter CNTs:	Oxidierter Kohlenstoffnanoröhren (oxCNT) vom Typ Baytubes® C150P (Bayer MaterialScience AG), bei denen nach bekannten Verfahren auf der Oberfläche Carboxylgruppen eingeführt wurden
20		(Säurezahl = 12,9 mg KOH/g)

Die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften der in den Beispielen erhaltenen PUR-Elastomeren erfolgte gemäß der folgenden Normen:

	Härte [Shore A]:	DIN 53 505
	Zugfestigkeit [MPa]:	DIN 53 504
25	Maximale Dehnung [%]:	DIN 53 504

Elastizitätsmodul [N/mm²]: als Steigung im Arbeitspunkt der Spannungs-Dehnungskurve aus dem Zugversuch nach DIN 53 504 bei verschwindender Deformation zwischen 0,025 % und 0,05 % Dehnung.

5 Die Viskositäten der hergestellten Dispersionen wurden mit einem Viskosimeter vom Typ Physica MCR 51 der Firma Anton Paar und die entsprechenden elektrischen Leitfähigkeiten mit einem Konduktometer vom Typ 703 der Firma Knick mittels 4-Pol-Messzelle bestimmt. Die angegebenen Volumenwiderstände wurden gemäß der Norm ASTM D 257 ermittelt.

Allgemeine Anmerkungen zu den Beispielen:

10 Die nach dem HNO₃-Verfahren oxidierten Baytubes[®] C150P (mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren) besaßen eine Carboxylgruppen-Konzentration von 0,23 mmol/g (konduktometrische Titration).

Die Alkoxylierung der oxidierten Baytubes[®] erfolgte über die Umsetzung mit gasförmigen Epoxiden in einer Stahldruckreaktion unter aminischer Katalyse bzw. unkatalysiert über einen längeren Zeitraum mit einem höheren Überschuss des Epoxids.

15 Die so erhaltenen alkoxylierten Kohlenstoffnanoröhren wurden direkt vor der Umsetzung mit dem Isocyanat in der gewünschten Konzentration im Polyol vorgelegt und mit einem Rotor-/Stator-System (T 18 basic ULTRA-TURRAX[®], IKA Werke GmbH & Co. KG, Staufen, Deutschland) geschert und mit Ultraschall (Probe Sonicator HD 3200, BANDELIN electronic GmbH & Co. KG, Berlin, Deutschland) behandelt.

20 Die so erhaltene Dispersion wurde sowohl vor als auch nach der Zugabe des Katalysators kurz bei vermindertem Druck entgast. Das Isocyanat wurde mit der Dispersion kurz verrührt. Dieses Reaktionsgemisch wurde in eine Metall-Klapp-Form gegossen und bei 70 °C getempert.

Die so erhaltenen Kohlenstoffnanoröhren-haltigen Polyurethan-Elastomere wurden hinsichtlich ihrer Härte und Zugfestigkeit und ihrer elektronischen Eigenschaften untersucht.

Beispiel 1: (Alkoxylierung, CNT1) → mit Katalysator

25 In einem 1 l Stahldruckreaktor wurden 75 g der oxidierten CNTs (oxCNT, Säurezahl = 12,9 mg KOH/g) unter Schutzgas (Stickstoff) vorgelegt und dann unter Rühren (1200 U/min) auf 125°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur wurden 5,0 g Amin-Katalysator (Dimethylethylamin) zugegeben und 1 h bei 125°C gerührt. Anschließend wurde der Reaktor zunächst auf Normaldruck entspannt und danach 5-mal mit Stickstoff auf jeweils 5,0 bar (absolut) beaufschlagt und jeweils wieder auf
30 Normaldruck entspannt. Anschließend wurden bei 125°C unter Rühren (1200 U/min) zunächst 4,0

bar (absolut) Stickstoff aufgespresst und dann 2,5 g Ethylenoxid zudosiert, wobei der Reaktordruck auf 4,3 bar (absolut) anstieg. Nachdem der Druck wieder auf 4,0 bar (absolut) abgefallen war (nach 5 min), wurden einmal 2,5 g Ethylenoxid zudosiert, wobei der Reaktordruck auf 4,3 bar (absolut) anstieg. Nachdem der Druck auf 4,1 bar (absolut) abgefallen war (nach 7 min), wurde weitere 60 min bei 125°C gerührt. Anschließend wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, der Reaktor auf Normaldruck entspannt und danach 5-mal mit Stickstoff auf jeweils 5,0 bar (absolut) beaufschlagt und wieder auf Normaldruck entspannt. Das Produkt wurde dem Reaktor entnommen und abschließend 2 h bei 150°C im Hochvakuum behandelt.

Beispiel 2: (Alkoxylierung, CNT2) → ohne Katalysator

In einem 1 l Stahldruckreaktor wurden 75 g der oxidierten CNTs (oxCNT, Säurezahl = 12,9 mg KOH/g) unter Schutzgas (Stickstoff) vorgelegt und dann unter Rühren (1200 U/min) auf 125°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur wurden zunächst 4,0 bar (absolut) Stickstoff aufgespresst und dann 2,5 g Ethylenoxid zudosiert, wobei der Reaktordruck auf 4,3 bar (absolut) anstieg. Nachdem der Druck wieder auf 4,0 bar (absolut) abgefallen war (nach 4 min), wurden 3-mal jeweils weitere 2,5 g Ethylenoxid zudosiert, wobei der Reaktordruck jeweils auf 4,3 bar (absolut) anstieg und dann auf 4,1 bar abfiel. Nach weiteren 60 min Rühren bei 125°C wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, der Reaktor auf Normaldruck entspannt und dann 5-mal Stickstoff auf jeweils 5,0 bar (absolut) aufgespresst und wieder auf Normaldruck entspannt. Das Produkt wurde dem Reaktor entnommen und abschließend 2 h bei 150°C im Hochvakuum behandelt.

Analytische Werte: Säurezahl = 4,25 mg KOH/g

Beispiel 3: (Dispergierung, 1 Gewichts-% CNT1, Dispersion 1A)

In einem 150 ml Becherglas wurde 1,0 g CNT1 mit 99 g Desmophen® VP.PU 22HS51 versetzt. Dieses Gemisch wurde unter Eiswasser-Kühlung für 10 Minuten bei 24000 U/min mit einem Rotor-/Stator-System (T 18 basic ULTRA-TURRAX®, IKA Werke GmbH & Co. KG, Staufen, Deutschland) geschert und anschließend ebenfalls unter Eiswasserkühlung mit Ultraschall (Probe Sonicator HD 3200, BANDELIN electronic GmbH & Co. KG, Berlin, Deutschland) bis zu einem Gesamtenergieeintrag von 80 kJ behandelt. Die so erhaltene Dispersion 1A wurde unmittelbar für die weitere Umsetzung mit einem Isocyanat eingesetzt.

Beispiel 4: (Dispergierung, 3 Gewichts-% CNT1, Dispersion 1B)

In einem 150 ml Becherglas wurden 3 g CNT1 mit 97 g Desmophen® VP.PU 22HS51 versetzt. Dieses Gemisch wurde unter Eiswasser-Kühlung für 10 Minuten bei 24000 U/min mit einem Rotor-

/Stator-System (T 18 basic ULTRA-TURRAX®, IKA Werke GmbH & Co. KG, Staufen, Deutschland) geschert und anschließend ebenfalls unter Eiswasserkühlung mit Ultraschall (Probe Sonicator HD 3200, BANDELIN electronic GmbH & Co. KG, Berlin, Deutschland) bis zu einem Gesamtenergieeintrag von 240 kJ behandelt. Die so erhaltene Dispersion 1B wurde unmittelbar für die weitere Umsetzung mit einem Isocyanat eingesetzt.

Beispiel 5: (Dispergierung, 1 Gewichts-% CNT2, Dispersion 2A)

In einem 150 ml Becherglas wurde 1,0 g CNT2 mit 99 g Desmophen® VP.PU 22HS51 versetzt. Dieses Gemisch wurde unter Eiswasser-Kühlung für 10 Minuten bei 24000 U/min mit einem Rotor-/Stator-System (T 18 basic ULTRA-TURRAX®, IKA Werke GmbH & Co. KG, Staufen, Deutschland) geschert und anschließend ebenfalls unter Eiswasserkühlung mit Ultraschall (Probe Sonicator HD 3200, BANDELIN electronic GmbH & Co. KG, Berlin, Deutschland) bis zu einem Gesamtenergieeintrag von 80 kJ behandelt. Die so erhaltene Dispersion 2A wurde unmittelbar für die weitere Umsetzung mit einem Isocyanat eingesetzt.

Beispiel 6: (Dispergierung, 3 Gewichts-% CNT2, Dispersion 2B)

In einem 150 ml Becherglas wurden 3,0 g CNT2 mit 97 g Desmophen® VP.PU 22HS51 versetzt. Dieses Gemisch wurde unter Eiswasser-Kühlung für 10 Minuten bei 24000 U/min mit einem Rotor-/Stator-System (T 18 basic ULTRA-TURRAX®, IKA Werke GmbH & Co. KG, Staufen, Deutschland) geschert und anschließend ebenfalls unter Eiswasserkühlung mit Ultraschall (Probe Sonicator HD 3200, BANDELIN electronic GmbH & Co. KG, Berlin, Deutschland) bis zu einem Gesamtenergieeintrag von 240 kJ behandelt. Die so erhaltene Dispersion 2B wurde unmittelbar für die weitere Umsetzung mit einem Isocyanat eingesetzt.

Beispiel 7: (Dispergierung, 1 Gewichts-% CNT3, Dispersion 3A)

In einem 150 ml Becherglas wurde 1,0 g CNT3 (Baytubes® C150P) mit 99 g Desmophen® VP.PU 22HS51 versetzt. Dieses Gemisch wurde unter Eiswasser-Kühlung für 10 Minuten bei 24000 U/min mit einem Rotor-/Stator-System (T 18 basic ULTRA-TURRAX®, IKA Werke GmbH & Co. KG, Staufen, Deutschland) geschert und anschließend ebenfalls unter Eiswasserkühlung mit Ultraschall (Probe Sonicator HD 3200, BANDELIN electronic GmbH & Co. KG, Berlin, Deutschland) bis zu einem Gesamtenergieeintrag von 80 kJ behandelt. Die so erhaltene Dispersion 3A wurde unmittelbar für die weitere Umsetzung mit einem Isocyanat eingesetzt.

Beispiel 8: (Dispergierung, 3 Gewichts-% CNT3, Dispersion 3B)

In einem 150 ml Becherglas wurden 3,0 g CNT3 (Baytubes® C150P) mit 97 g Desmophen® VP.PU 22HS51 versetzt. Dieses Gemisch wurde unter Eiswasser-Kühlung für 10 Minuten bei 24000 U/min mit einem Rotor-/Stator-System (T 18 basic ULTRA-TURRAX®, IKA Werke GmbH & Co. KG, Staufen, Deutschland) geschert und anschließend ebenfalls unter Eiswasserkühlung mit Ultraschall (Probe Sonicator HD 3200, BANDELIN electronic GmbH & Co. KG, Berlin, Deutschland) bis zu einem Gesamtenergieeintrag von 240 kJ behandelt. Die so erhaltene Dispersion 3B wurde unmittelbar für die weitere Umsetzung mit einem Isocyanat eingesetzt.

Beispiel 9: Herstellung der PUR-Elastomere

Die Polyole beziehungsweise die Kohlenstoffnanoröhren aufweisenden Polyol-Dispersionen (1A, 1B, 2A, 2B, 3A oder 3B) wurden in einem 1l-Planschlifftopf vorgelegt und sowohl vor als auch nach der Katalysator-Zugabe kurz entgast. Das Isocyanat wurde bei Raumtemperatur kurz untergerührt, das Reaktionsgemisch in eine Metallklappform ausgegossen und anschließend einem Temperzyklus unterworfen.

Die Zusammensetzungen PUR1 bis PUR8 sind in der nachfolgenden Tabelle im Einzelnen wiedergegeben.

	PUR1	PUR2	PUR3	PUR4	PUR5	PUR6	PUR7	PUR8
Desmophen® VP.PU 22HS51	99,26	96,30	99,26	96,30	99,26	96,30	99,26	96,30
CNT1			1,00	2,98				
CNT2					1,00	2,98		
CNT3							1,00	2,98
DPG	0,14	0,45	0,14	0,45	0,14	0,45	0,14	0,45
DBTL	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Dabco 33-LV	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
Niax A1	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Desmodur® CD-S	30,73	30,55	30,84	30,86	30,77	30,66	30,73	30,55
Index	105	105	105	105	105	105	105	105

Die mechanischen Eigenschaften der erhaltenen Elastomere PUR1 bis PUR8 sind in den nachfolgenden beiden Tabellen aufgeführt.

	PUR1	PUR3	PUR5	PUR7
Nanoröhren-Typ	-	CNT1	CNT2	CNT3
c(Nanoröhre) [Gewichts-%]	-	0,76	0,76	0,76
Härte [Shore A]	55	57	56	55

Zugfestigkeit [MPa]	2,19 ± 0,22	2,52 ± 0,18	2,70 ± 0,14	2,18 ± 0,32
E-Modul [N/mm ²]	1,86 ± 0,09	2,49 ± 0,20	2,48 ± 0,13	1,80 ± 0,17

	PUR2	PUR4	PUR6	PUR8
Nanoröhren-Typ	-	CNT1	CNT2	CNT3
c(Nanoröhre) [Gewichts-%]	-	2,27	2,27	2,27
Härte [Shore A]	55	63	63	63
Zugfestigkeit [MPa]	2,35 ± 0,25	2,40 ± 0,17	2,66 ± 0,32	2,50 ± 0,11
E-Modul [N/mm ²]	1,95 ± 0,17	3,54 ± 0,15	3,94 ± 0,16	2,95 ± 0,21

5 Zur besseren Vergleichbarkeit zeigt die nachfolgende Tabelle die prozentualen Veränderungen der mechanischen Materialkennwerte für die mit Kohlenstoffnanoröhren gefüllten Elastomere im Vergleich zu den korrespondierenden ungefüllten Elastomeren PUR1 beziehungsweise PUR2.

	PUR3	PUR4	PUR5	PUR6	PUR7	PUR8
Δ Härte [%]	+ 3,6	+ 14,5	+ 1,8	+ 14,5	0	+ 14,5
Δ Zugfestigkeit [%]	+ 15,1	+ 2,1	+ 23,3	+ 13,2	- 0,5	+ 6,4
Δ E-Modul [%]	+ 33,9	+ 81,5	+ 33,3	+ 102,1	- 3,2	+ 51,3

Man erkennt eindeutig den verstärkenden Einfluss der erfindungsgemäß funktionalisierten Kohlenstoffnanoröhren auf die Polyurethan-Elastomere, welcher auch bereits bei geringeren Konzentrationen deutlich zum Tragen kommt. Gegenüber dem ungefüllten Elastomer PUR1 wies das mit erfindungsgemäß, unter aminischer Katalyse funktionalisierte Kohlenstoffnanoröhren ausgerüstete Elastomer PUR3 eine um 3,6% größere Shore A-Härte, eine um 15,1% höhere Zugfestigkeit, und ein um 33,9% höheres Elastizitätsmodul auf. Das Elastomer PUR7 mit den in keiner Weise funktionalisierten Kohlenstoffnanoröhren vom Typ Baytubes® C150P wies gegenüber dem ungefüllten Elastomer PUR1 keine Erhöhung der Shore-Härte, eine marginale Erniedrigung der Zugfestigkeit und eine Erniedrigung des Elastizitätsmoduls auf. Bei hohen Füllstoffkonzentrationen war der Verstärkungseffekt der erfindungsgemäß funktionalisierten Kohlenstoffnanoröhren noch deutlicher. So besaß das Elastomer PUR4 gegenüber dem ungefüllten Elastomer PUR2 ein um 81,5% höheres E-Modul. Derselbe Füllstoffgehalt mit nicht funktionalisierten Baytubes C150P führte hingegen nur zu einem um 51,3% erhöhten E-Modul. Sehr deutlich wird auch die verstärkende Wirkung der erfindungsgemäß ohne aminischen Katalysator funktionalisierten Kohlenstoffnanoröhren in den Elastomeren PUR5 und PUR6, die ein um 33,3% bzw. um 102,1% erhöhtes E-Modul aufwiesen.

Die gemessenen Viskositäten und elektrischen Leitfähigkeiten der hergestellten Dispersionen sind in nachfolgender Tabelle aufgeführt.

Dispersion:	*	1A	1B	2A	2B	3A	3B
Kohlenstoffnanoröhren-Typ	-	CNT1	CNT1	CNT2	CNT2	CNT3	CNT3
Gew.-% Kohlenstoffnanoröhren	0	1	3	1	3	1	3
elektrische Leitfähigkeit [S/cm]	**	3,5E-06	3,4E-06	7,0E-05	6,0E-04	3,5E-03	6,3E-03
Viskosität [mPa s]***	140	301	1390	309	1880	714	2820

* Desmophen® VP.PU 22HS51 ohne Kohlenstoffnanoröhren; ** unterhalb der Erfassungsgrenze;

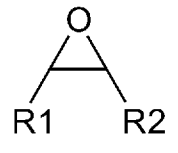
5 *** bei einer Scherrate von 100 1/s und 25 °C

Die aufgeführten Leitfähigkeitswerte zeigen deutlich, dass auch die Funktionalisierung nicht zu einem absoluten Verlust der CNT-typischen elektrischen Leitfähigkeit führt, sondern diese nur mindert. Im Falle der Dispersionen 1A und 1B ist die Leitfähigkeit gegenüber den entsprechenden Dispersionen 3A und 3B mit nicht funktionalisierten Kohlenstoffnanoröhren vermindert. Weiterhin ist der füllstoffbedingte Viskositätsanstieg der Dispersionen 1A und 1B nur jeweils halb so groß wie bei 3A und 3B. Ähnliches gilt für die Dispersionen 2A und 2B im Vergleich zu 3A und 3B. Allerdings liegen bei den Dispersionen 2A und 2B die messbaren elektrischen Leitfähigkeiten über denen von 1A und 1B. Der Unterschied bei diesen Dispersionen liegt in der Durchführung der erfindungsgemäßen Alkoxylierung. Die Kohlenstoffnanoröhren vom Typ CNT2 wurden in Abwesenheit des aminischen Katalysators alkoxyliert. Die Dispersionen 2A und 2B zeichnen sich also durch den geringeren Viskositätsanstieg im Vergleich zu den nicht funktionalisierten Kohlenstoffnanoröhren (3A und 3B) bei einer nur geringfügig erniedrigten elektrischen Leitfähigkeit aus. Somit weisen vor allem die Dispersionen vom Typ 2A und 2B ideale Voraussetzungen auf, um sowohl mechanische als auch elektronische Eigenschaften von daraus hergestellten Polyurethanen positiv zu beeinflussen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Hydroxyalkylestergruppen aufweisenden Kohlenstoffnanoröhren, umfassend die Schritte:

- 5 (a) Bereitstellen von Kohlenstoffnanoröhren, deren Oberfläche kovalent gebundene Carboxylgruppen aufweist; und
- (b) Reaktion der Kohlenstoffnanoröhren aus Schritt (a) mit einem oder mehreren Epoxiden



10 wobei R1 und R2 unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Alkylrest oder Arylrest und die Epoxide während der Reaktion gasförmig sind.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die Reaktion der Kohlenstoffnanoröhren in Schritt (b) in Gegenwart eines tertiären Amins als Katalysator durchgeführt wird.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei die Reaktion der Kohlenstoffnanoröhren in Schritt (b) in Gegenwart eines tertiären, bei Reaktionstemperatur gasförmig vorliegenden Amins als Katalysator durchgeführt wird.
- 15 4. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei R1 und R2 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec-Butyl, iso-Butyl, tert-Butyl oder Phenyl oder gemeinsam für $-(\text{CH}_2)_4-$ stehen.
5. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei es sich bei den in Schritt (b) eingesetzten Epoxiden um Ethylenoxid, Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid oder 2,3-Butylenoxid handelt.
- 20 6. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die Kohlenstoffnanoröhren in Schritt (a) ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend einwandige Kohlenstoffnanoröhren, mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren, mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren vom Zylinder-Typ, vom Scroll-Typ, vom Multiscroll-Typ und/oder mit zwiebelartiger Struktur.
- 25 7. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die Reaktion in Schritt (b) bei einer Temperatur von $\geq 50^\circ\text{C}$ bis $\leq 200^\circ\text{C}$ durchgeführt wird.

8. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die Reaktion in Schritt (b) in Gegenwart eines Inertgases durchgeführt wird.
9. Dispersion enthaltend die nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 hergestellten, Hydroxyalkylestergruppen aufweisenden Kohlenstoffnanoröhren in Polyolen.
- 5 10. Dispersion enthaltend die nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 hergestellten, Hydroxyalkylestergruppen aufweisenden Kohlenstoffnanoröhren in Polyisocyanaten und/oder NCO-terminierten Präpolymeren.
- 10 11. Verfahren zur Herstellung der Dispersion gemäß Anspruch 10, wobei die Kohlenstoffnanoröhren in den Polyisocyanaten und/oder in den Präpolymeren dispergiert werden, diese Dispersion gegebenenfalls unter Verwendung eines Katalysators anschließend auf Temperaturen zwischen 60° und 150°C erwärmt wird, wobei die endständigen, freien Hydroxygruppen der Kohlenstoffnanoröhren mit dem Polyisocyanat/Präpolymer zumindest teilweise reagieren, gegebenenfalls eine zusätzliche Dispergierung durchgeführt wird, und danach abgekühlt wird.
- 15 12. Werkstoffe enthaltend die nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 hergestellten, Hydroxyalkylestergruppen aufweisenden Kohlenstoffnanoröhren in einer Werkstoffmatrix.
13. Werkstoffe gemäß Anspruch 12, wobei die Werkstoffmatrix ein anorganisches Polymer, ein keramisches Material, ein polymeres anorganisches Oxid, ein Metall oder ein organisches Polymer ist.
- 20 14. Werkstoffe gemäß Anspruch 12, wobei die Kohlenstoffnanoröhren in einem Reaktionsgemisch aus Polyolen und Polyisocyanaten als Matrix vorliegen.
15. Verfahren zur Herstellung eines Werkstoffes gemäß Anspruch 14, umfassend die Schritte:
 - (a) Bereitstellen einer ersten Dispersion von funktionalisierten Kohlenstoffnanoröhren gemäß Anspruch 1 (i) in einem Polyol oder (ii) in einem Polyisocyanat,
 - 25 (b) Umsetzung dieser ersten Dispersion (i) mit einem Polyisocyanat oder (ii) mit einem Polyol und/oder einer zweiten Dispersion von erfindungsgemäß funktionalisierten Kohlenstoffnanoröhren (i) in einem Polyisocyanat oder (ii) in einem Polyol gegebenenfalls in Gegenwart der in der Polyurethanchemie gängigen Katalysatoren, Kettenverlängerern, Vernetzungsmitteln, Hilfsstoffen und/oder festen oder flüssigen
30 Additiven.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2011/050231

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C01B31/02

ADD.

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)

C01B 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, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EITAN A ET AL: "Surface modification of multiwalled carbon nanotubes: toward the tailoring of the interface in polymer composites", CHEMISTRY OF MATERIALS AMERICAN CHEM. SOC. USA, vol. 15, no. 16, 12 August 2003 (2003-08-12), pages 3198-3201, XP002628194, ISSN: 0897-4756 the whole document ----- -/-	1-15



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

15 March 2011

Date of mailing of the international search report

29/03/2011

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

Marucci, Alessandra

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/050231

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WOZNIAK M J ET AL: "Application of phase imaging and force modulation mode for description of dispersion of carbon nanotubes in polyol matrix", MATERIALS SCIENCE, OFICyna WYDAWNICZA POLITECHNIKI WROCLAWSKIEJ., WROCLAW, PL, vol. 26, no. 1, 1 January 2008 (2008-01-01), pages 245-253, XP008128636, ISSN: 0137-1339 "Experimental" -----	9-15
A	GANG WEI ET AL: "Surface Grafting of Polyesters onto Carbon Nanofibers and Electric Properties of Conductive Composites Prepared from Polyester-grafted Carbon Nanofibers", POLYMER JOURNAL, SOCIETY OF POLYMER SCIENCE, TOKYO, JP, vol. 36, no. 4, 1 January 2004 (2004-01-01), pages 316-322, XP009120817, ISSN: 0032-3896, DOI: DOI:10.1295/POLYMJ.36.316 the whole document -----	1-15
X,P A,P	EP 2 239 290 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 13 October 2010 (2010-10-13) the whole document -----	1-10, 12-15 11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/050231

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 2239290	A1	13-10-2010	WO 2010115550 A1	14-10-2010

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C01B31/02
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C01B 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, INSPEC, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EITAN A ET AL: "Surface modification of multiwalled carbon nanotubes: toward the tailoring of the interface in polymer composites", CHEMISTRY OF MATERIALS AMERICAN CHEM. SOC. USA, Bd. 15, Nr. 16, 12. August 2003 (2003-08-12), Seiten 3198-3201, XP002628194, ISSN: 0897-4756 das ganze Dokument ----- -/--	1-15



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

15. März 2011

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

29/03/2011

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

Marucci, Alessandra

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WOZNIAK M J ET AL: "Application of phase imaging and force modulation mode for description of dispersion of carbon nanotubes in polyol matrix", MATERIALS SCIENCE, OFICZYNA WYDAWNICZA POLITECHNIKI WROCLAWSKIEJ., WROCLAW, PL, Bd. 26, Nr. 1, 1. Januar 2008 (2008-01-01), Seiten 245-253, XP008128636, ISSN: 0137-1339 "Experimental"	9-15
A	GANG WEI ET AL: "Surface Grafting of Polyesters onto Carbon Nanofibers and Electric Properties of Conductive Composites Prepared from Polyester-grafted Carbon Nanofibers", POLYMER JOURNAL, SOCIETY OF POLYMER SCIENCE, TOKYO, JP, Bd. 36, Nr. 4, 1. Januar 2004 (2004-01-01), Seiten 316-322, XP009120817, ISSN: 0032-3896, DOI: DOI:10.1295/POLYMJ.36.316 das ganze Dokument	1-15
X,P	EP 2 239 290 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 13. Oktober 2010 (2010-10-13)	1-10, 12-15
A,P	das ganze Dokument	11

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

PCT/EP2011/050231

Im Recherchenbericht
angeführtes Patentdokument

Datum der
Veröffentlichung

Mitglied(er) der Patentfamilie

Datum der
Veröffentlichung

EP 2239290	A1	13-10-2010	WO	2010115550 A1	14-10-2010
------------	----	------------	----	---------------	------------