

(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

22. November 2012 (22.11.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/156442 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C09C 1/56 (2006.01) *C01B 31/02* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/059113

(22) Internationales Anmeldedatum:
16. Mai 2012 (16.05.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
11166537.8 18. Mai 2011 (18.05.2011) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF SE** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **WIGBERS, Christof W.** [DE/DE]; Lange Rötterstrasse 102, 68167 Mannheim (DE). **BRINKS, Marion Kristina** [DE/DE]; Augartenstrasse 63, 68165 Mannheim (DE). **MELDER, Johann-Peter** [DE/DE]; Fichtenstraße 2, 67459 Boehl-Iggelheim (DE).

(74) Anwalt: **FÉAUX DE LACROIX, Stefan**; Isenbruck Bösl Hörschler LLP Patentanwälte, EASTSITE ONE, Seckenheimer Landstraße 4, 68163 Mannheim (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, QA, RO, RS, RU, RW, 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, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)



WO 2012/156442 A1

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CARBON FILLERS HAVING COVALENTLY BONDED AMINO GROUPS

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON KOVALENT GEBUNDENE AMINOGRUPPEN AUFWEISENDEN KOHLENSTOFF-FÜLLSTOFFEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing carbon fillers having covalently bonded amino groups by reacting a mixture, which contains carbon fillers and alkali and/or alkaline-earth metals and/or amides thereof in liquid water-free ammonia, optionally together with an inert solvent, at temperatures of 35 to 500 °C and a pressure of 30 to 250 bar.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von kovalent gebundene Aminogruppen aufweisenden Kohlenstoff-Füllstoffen, durch Umsetzung eines Gemisches, enthaltend Kohlenstoff-Füllstoffe und Alkali- und/oder Erdalkalimetalle und/oder deren Amide in flüssigem wasserfreiem Ammoniak, gegebenenfalls zusammen mit einem inerten Lösungsmittel, bei Temperaturen von 35 bis 500 °C und einem Druck von 30 bis 250 bar.

Verfahren zur Herstellung von kovalent gebundene Aminogruppen aufweisenden Kohlenstoff-Füllstoffen

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von kovalent gebundene Aminogruppen aufweisenden Kohlenstoff-Füllstoffen.

10 Kohlenstoff-Füllstoffe werden seit längerer Zeit, insbesondere in Kunststoff-Formmassen als Füllstoff eingesetzt. Beispiele von derartigen Kohlenstoff-Füllstoffen sind (Leitfähigkeits)ruß, Graphit, Kohlenstoff-Nanoröhren oder Graphene. Auch Aktivkohle oder Kohlenstofffasern können eingesetzt werden. Der Einsatz ist nicht auf übliche Füllstoffanwendungen beschränkt, sondern es sind auch Anwendungen, beispielsweise im Bereich von Elektronik und Speichermedien, wie elektrischen Leitern und Transistoren, Elektrodenmaterialien, Speichermedien
15 usw., vorstellbar.

Unter Kohlenstoff-Nanoröhrchen (Carbon Nano Tubes, CNT) werden nach dem Stand der Technik hauptsächlich zylinderförmige Kohlenstoffröhren mit einem Durchmesser von etwa 3
20 bis 100 nm verstanden und einer Länge, die ein Vielfaches des Durchmessers beträgt. Diese Röhrchen bestehen aus einer oder mehreren Lagen geordneter Kohlenstoffatome und weisen einen in der Morphologie unterschiedlichen Kern auf. Sie werden beispielsweise auch als „carbon fibrils“ oder „hollow carbon fibres“ bezeichnet und sind in unterschiedlichen Formen(z. B. Bambus- oder Zwiebelform) verfügbar.

25 Übliche Strukturen dieser Kohlenstoff-Nanoröhrchen sind solche vom Zylinder-Typ. Bei den zylindrischen Strukturen unterscheidet man zwischen den einwandigen Monokohlenstoff-Nanoröhrchen (Single Wall Carbon Nano Tubes, (SWCNT)), doppelwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren (Double Wall Carbon Nano Tubes, (DWCNT)) und den mehrwandigen zylindrischen Kohlenstoff-Nanoröhrchen (Multi Wall Carbon Nano Tubes, (MWCNT)). Gängige Verfahren zu ihrer Herstellung sind z. B. Lichtbogenverfahren (arc discharge), Laser Ablation (laser
30 ablation), chemische Abscheidung aus der Dampfphase (CVD process) und katalytische chemische Abscheidung aus der Dampfphase (CCVD process).

35 Kohlenstoff-Nanoröhrchen sind leicht, zugfest und leiten den elektrischen Strom. Sie werden bisher vor allem als Additive für Polymere verwendet.

Die vorteilhaften Eigenschaften der CNTs werden jedoch durch eine Reihe von Nachteilen beeinträchtigt. CNTs neigen zu starker Agglomeration und sind in polaren oder unpolaren Lösungsmitteln schlecht löslich. Eine Möglichkeit, diesen Nachteil auszugleichen, besteht in der
40 Aufbringung von funktionellen Gruppen, z. B. von Aminogruppen, auf die äußere Oberfläche der CNTs.

Zur Funktionalisierung von CNTs besteht schon umfangreiche Literatur. Auch die Herstellung von Aminogruppen enthaltenden CNTs ist schon bekannt (z. B. N. Karousis, N. Tagmatarchis, D. Tasis, Chem. Rev. 2010, 110, Seiten 5366 bis 5397). Meist muss das CNT jedoch vor der Aufbringung von Aminogruppen vorbehandelt werden.

5

Bei der Vorbehandlung kann es sich um eine chemische Umsetzung handeln, die zu einer funktionellen Gruppe, wie z. B. einer Carboxylgruppe, führt. Erst in einem oder mehreren weiteren chemischen Schritten wird diese funktionelle Gruppe in eine Aminogruppe umgewandelt.

10 Die Vorbehandlung kann aber auch in einer physikalischen Maßnahme wie z. B. einer Temperatur-, Plasma- oder Ultraschallbehandlung oder einer mechanischen Behandlung durch Zermahlen der Kohlenstoffverbindung bestehen.

Kombinationen aus chemischer und physikalischer Vorbehandlung sind ebenfalls möglich.

15

Die vorstehend genannte Literaturstelle gibt einen guten Überblick über die unterschiedlichen Arten der Funktionalisierung von Kohlenstoff-Nanoröhren. Das Einbringen von Aminogruppen ist beispielsweise in Figur 2 dargestellt. Dabei wird ausgehend von Säurechloridgruppen mit Natriumazid umgesetzt. Alternativ kann die Herstellung über die Säureamide erfolgen. Es kann auch eine direkte Amidierung von Acylchloriden erfolgen.

20

In der CN-A-101774573 ist ein Verfahren zur Aminierung von Kohlenstoff-Nanoröhren beschrieben, bei dem Kohlenstoff-Nanoröhren zunächst durch Wärme, Säuren und/oder Ultraschallbehandlung vorbehandelt werden und nachfolgend mit Ammoniak oder Ethylendiamin bei einer Temperatur von 340 bis 350 °C und einem Druck von 6 bis 11 MPa umgesetzt werden. Die Vorbehandlung macht das Verfahren sehr aufwendig.

25

In der US 7,794,683 ist ebenfalls die Herstellung von aminierten Kohlenstoff-Nanoröhren beschrieben, wobei zunächst durch Säurebehandlung mit Schwefelsäure und Salpetersäure Carbonsäuregruppen eingeführt werden, die sodann durch Umsetzung mit Diphenylphosphorylazid in Acylazide umgesetzt werden. Die weitere Umsetzung führt über Isocyanatgruppen durch Hydrolyse zur Bildung von Amino-funktionalisierten Kohlenstoff-Nanoröhren. Nachteilig an dem Verfahren ist die große Zahl an Reaktionsschritten, die ferner zum Teil hochpreisige Reagenzien erfordern.

35

In Eur. J. Org. Chem. 2008, Seiten 2544 bis 2550 ist die kovalente Seitenwandfunktionalisierung von einwändigen Kohlenstoff-Nanoröhren durch nukleophile Addition von Lithiumamiden in THF beschrieben. Lithiumamid wird aus n-Butyllithium und Propylamin in trockenem THF hergestellt. Die Umsetzung erfolgt bei Raumtemperatur. Nach der Umsetzung wird Sauerstoff durch das Reaktionsgemisch geleitet, wodurch Kohlenstoff-Nanoröhren erhalten werden, die durch Gruppen der Struktur -NH-CH₂-CH₂-CH₃- substituiert sind.

40

Die WO 2005/090233 beschreibt die reduktive Funktionalisierung von Kohlenstoff-Nanoröhren. Dazu werden Kohlenstoff-Nanoröhren in flüssigen Ammoniak eingebracht, in den zudem Lithium als Metall eingebracht wird. Anschließend erfolgt der Zusatz von Alkylhalogenid oder Aryl-

45

halogenid, wodurch es zu einer Alkylierung der äußeren Oberflächen der Kohlenstoff-Nanoröhren kommt, siehe Figur 1 und Beispiel 1. Die Umsetzung wird unter Kühlung mit Hilfe von Aceton/Trockeneis durchgeführt, wobei am Ende der Umsetzung auf Raumtemperatur erwärmt wird. Aminierte Kohlenstoff-Nanoröhren sind nicht beschrieben.

5

Die Erfindung der vorbeschriebenen Verfahren erfordert die chemische und/oder physikalische Vorbehandlung der Kohlenstoff-Nanoröhren vor einer Funktionalisierung. Nachteil einer derartigen Vorbehandlung ist, dass die Struktur der Kohlenstoffverbindungen durch die Vorbehandlung beschädigt werden kann. Zum Beispiel kann durch Ultraschallbehandlung der Kohlenstoff-Nanoröhren eine Schädigung eintreten, wie in WO 2005/090233 in Absatz [0009] beschrieben. Bei der oxidativen Vorbehandlung wird die Oberfläche der Kohlenstoff-Nanoröhren durch die Oxidationsmittel angegriffen, was zu Defektstellen auf der Oberfläche führt.

10

20

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von kovalent gebundene Aminogruppen aufweisenden Kohlenstoff-Füllstoffen, wie Kohlenstoff-Nanoröhren, bei dem auf eine Vorbehandlung der Kohlenstoff-Füllstoffe verzichtet werden kann, eine Schädigung der Kohlenstoff-Füllstoffe, wie Kohlenstoff-Nanoröhren, vermieden wird, und die Funktionalisierung in einem Reaktionsschritt mit kostengünstigen Reagenzien erfolgen kann. Vorzugsweise soll durch die Funktionalisierung die elektrische Leitfähigkeit von Kohlenstoff-Nanoröhren nicht oder nur im geringen Maße vermindert werden.

15

25

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von kovalent gebundene Aminogruppen aufweisenden Kohlenstoff-Füllstoffen, durch Umsetzung eines Gemisches, enthaltend Kohlenstoff-Füllstoffe und Alkali- und/oder Erdalkalimetalle und/oder deren Amide in flüssigem wasserfreiem Ammoniak, gegebenenfalls zusammen mit einem inerten Lösungsmittel bei Temperaturen von 35 bis 500 °C und einem Druck von 30 bis 250 bar.

30

Es wurde erfindungsgemäß gefunden, dass Kohlenstoff-Füllstoffe durch Umsetzung mit flüssigem Ammoniak, der Alkali- und/oder Erdalkalimetalle oder deren Amide enthält, mit kovalent gebundenen Aminogruppen funktionalisiert werden können.

35

Aus der WO 2005/090233 war nur eine Alkylierung durch Umsetzung mit Alkylhalogeniden in Gegenwart von Lithium in flüssigem Ammoniak bekannt. Eur. J. Org. Chem. 2008, Seiten 2544 bis 2550, beschreibt die Funktionalisierung von Kohlenstoff-Nanoröhren mit Lithium-n-propylamid, wobei Propylaminogruppen an die Kohlenstoff-Nanoröhren angebunden wurden. Die Umsetzung wurde zudem bei Raumtemperatur in Tetrahydrofuran durchgeführt.

40

45

In der vorliegenden Anmeldung bezeichnet der Begriff „Kohlenstoff-Füllstoff“ ein teilchenförmiges, festes Kohlenstoff-Material, das ganz überwiegend oder vollständig aus Kohlenstoff als einzigem Element aufgebaut ist. Beispiele derartiger Materialien sind Kohlenstoff-Nanoröhren, Graphene, Ruß, Graphit, Aktivkohle oder Kohlenstofffasern. Diese können oberflächlich modifiziert sein, wodurch weitere chemische Elemente eingeführt werden. Dennoch wird ihr Charakter maßgeblich durch ein ausschließlich auf Kohlenstoff basierendes Grundgerüst zurückgeführt. Der Begriff „Kohlenstoff-Füllstoff“ impliziert damit erfindungsgemäß keine spezielle Anwendung, sondern die Struktur und den Aggregatzustand des teilchenförmigen Kohlenstoff-Materials. Für

diese teilchenförmigen Kohlenstoff-Materialien sind neben Füllstoffanwendungen auch Anwendungen im Bereich von Elektronik und Speichermedien, wie elektrischen Leitern und Transistoren, Elektrodenmaterialien, Speichermedien usw. vorstellbar und mitumfasst. Beispielsweise dient modifizierter Leitruf dazu, thermoplastische Formmassen elektrisch leitfähig auszurüsten.

5

Erfindungsgemäß ist damit die Anwendung der funktionalisierten Kohlenstoff-Füllstoffe nicht auf Füllstoffe beschränkt. Jegliche vorteilhaften Anwendungen sind mitumfasst. Alternativ kann für den Begriff „Kohlenstoff-Füllstoff“ der Begriff „teilchenförmiges Kohlenstoff-Material“ verwendet werden.

10

Im erfindungsgemäßen Verfahren ist eine Vorbehandlung der eingesetzten Kohlenstoff-Füllstoffe nicht notwendig. Daher werden die Kohlenstoff-Füllstoffe gemäß einer Ausführungsform der Erfindung nicht vorbehandelt. Dabei erfolgt insbesondere keine Vorbehandlung mit Säuren, Wärme, Plasma und/oder Ultraschall, wie es im Stand der Technik der Fall ist.

15

Ferner wird die Umsetzung vorzugsweise in Abwesenheit von halogenhaltigen Verbindungen, insbesondere organischen Halogeniden, wie Alkyl- oder Arylhalogeniden durchgeführt.

Nach der Umsetzung wird vorzugsweise aus dem Gemisch Ammoniak entfernt, sodann werden überschüssige Alkali- und/oder Erdalkalimetalle oder deren Amide mit Alkoholen und/oder Wasser umgesetzt, und die kovalent gebundene Aminogruppen aufweisenden Kohlenstoff-Füllstoffe werden aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt.

20

Dabei werden die überschüssigen Alkali- und/oder Erdalkalimetalle oder deren Amide vorzugsweise mit C₁₋₄-Alkanolen umgesetzt.

25

Die im Verfahren eingesetzten Kohlenstoff-Füllstoffe sind vorzugsweise ausgewählt aus ein- oder mehrwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren, Graphenen, Ruß, Graphit, Aktivkohle, Kohlenstofffasern oder Gemischen davon.

30

Die erfindungsgemäß im Verfahren eingesetzten Kohlenstoff-Füllstoffe können aus beliebigen geeigneten Kohlenstoff-Füllstoffen ausgewählt sein. Die Füllstoffe enthalten dabei im Wesentlichen nur Kohlenstoff als chemisches Element, abgesehen von möglichen Verunreinigungen.

Die Kohlenstoff-Füllstoffe weisen insbesondere eine graphitische Oberflächenstruktur auf.

35

Beispiele ein- oder mehrwandiger Kohlenstoff-Nanoröhren sind einwandige, zweiwandige oder mehrwandige Kohlenstoff-Nanoröhren (SWCNT, DWCNT, MWNT), wie sie beispielsweise vorstehend beschrieben sind.

40

Geeignete Kohlenstoff-Nanoröhren und Graphene sind dem Fachmann bekannt. Für eine Beschreibung geeigneter Kohlenstoff-Nanotubes (CNT) kann auf DE-A-102 43 592, insbesondere die Absätze [0025] bis [0027] verwiesen werden, ferner auf WO 2008/012233, insbesondere auf Seite 16, Zeilen 11 bis 41, oder auf DE-A-102 59 498, Absätze [0131] bis [0135]. Ferner sind geeignete Carbon Nanotubes beschrieben in WO 2006/026691, Absätze [0069] bis [0074]. Ge-

45

eignete Kohlenstoff-Nanotubes sind ferner in WO 2009/000408, Seite 2, Zeilen 28 bis Seite 3, Zeile 11, beschrieben.

5 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung versteht man unter Carbon-Nanotubes kohlenstoffhaltige Makromoleküle, in denen der Kohlenstoff (hauptsächlich) Graphitstruktur aufweist und die einzelnen Graphitschichten schlauchförmig angeordnet sind. Nanotubes sowie deren Synthese sind in der Literatur bereits bekannt (beispielsweise J. Hu et al., Acc. Chem. Res. 32 (1999), 435 - 445). Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kann grundsätzlich jegliche Art von Nanotubes eingesetzt werden.

10 Vorzugsweise beträgt der Durchmesser der einzelnen schlauchförmigen Graphitschichten (Graphitschläuche) 0,3 bis 100 nm, insbesondere 0,3 bis 30 nm. Nanotubes lassen sich prinzipiell in sogenannte Single walled nanotubes (SWCNTs; „einwändige“ Nanotubes) und multiwalled nanotubes (MWCNTs; „mehrwändige“ Nanotubes) unterscheiden. In den MWCNTs sind somit mehrere Graphitschläuche übereinander gestülpt.

Ferner kann die äußere Form der Schläuche variieren, diese kann gleichförmigen Durchmesser innen und außen aufweisen, es sind aber auch knotenförmige Schläuche und wurmförmliche Strukturen (vermicular) herstellbar.

20 Das Aspektverhältnis (Länge des jeweiligen Graphitschlauches zu dessen Durchmesser) beträgt mindestens > 10 , vorzugsweise > 5 . Die Nanotubes haben eine Länge von mindestens 10 nm. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden als Komponente B) MWCNTs bevorzugt. Insbesondere weisen die MWCNTs ein Aspektverhältnis von ca. 500 : 1 sowie eine Durchschnittslänge im Bereich von 1 bis 500 μm auf.

30 Die spezifische Oberfläche gemäß BET beträgt in der Regel 50 bis 2000 m^2/g , vorzugsweise von 130 bis 1200 m^2/g . Die bei der katalytischen Herstellung entstehenden Unreinheiten (z. B. Metalloxide) betragen in der Regel gemäß HRTEM von 0,1 bis 12 %, vorzugsweise von 0,2 bis 10 %.

Geeignete Nanotubes können unter der Bezeichnung „multiwall“ von der Firma Hyperion Catalysis Int., Cambridge MA (USA) bezogen werden (siehe auch EP 205 556, EP 969 128, EP 270 666, US 6,844,061), wie auch von Bayer Material Science, Nanocyl, Arkema und FutureCarbon.

35 Bei der erfindungsgemäßen Herstellung ist keine Vorbehandlung oder Oberflächenmodifizierung der Kohlenstoff-Nanoröhren notwendig.

40 Geeignete Graphene sind beispielsweise beschrieben in Macromolecules 2010, 43, Seiten 6515 bis 6530.

Alternativ kommen (Leitfähigkeits)ruß, Graphit oder Gemische davon zum Einsatz. Geeignete Ruße und Graphite sind dem Fachmann bekannt.

Der Ruß ist insbesondere ein Leitruß oder Leitfähigkeitsruß, z. B. Acetylencarbon. Als Leitruß kann jede gängige Form von Ruß eingesetzt werden, geeignet ist beispielsweise das Handelsprodukt Ketjenblack 300 der Firma Akzo.

5

Zur Leitfähigkeitsmodifizierung kann auch Leitruß eingesetzt werden. Bedingt durch graphitartige Schichten, die in amorphem Kohlenstoff eingebettet sind, leitet Russ Elektronen (F. Camona, Ann. Chim. Fr. 13, 395 (1988)). Die Stromleitung erfolgt innerhalb der Aggregate aus Rußpartikeln und zwischen den Aggregaten, wenn die Abstände zwischen den Aggregaten klein genug sind. Um Leitfähigkeit bei möglichst geringer Dosierung zu erzielen, werden vorzugsweise Ruße mit anisotroper Struktur verwendet (G. Wehner, Advances in Plastics Technology, APT 2005, Paper 11, Katowice 2005). Bei solchen Russen lagern sich die Primärpartikel zu anisotropen Strukturen zusammen, so dass die zum Erreichen der Leitfähigkeit nötigen Abstände der Rußpartikel in Compounds schon bei vergleichsweise geringer Beladung erreicht werden (C. Van Bellingen, N. Probst, E. Grivei, Advances in Plastics Technology, APT 2005, Paper 13, Katowice 2005).

Geeignete Rußtypen weisen beispielsweise eine Öl-Absorption (gemessen nach ASTM D 2414-01) von mindestens 60 ml/100g, bevorzugt mehr als 90 ml/100 g auf. Die BET-Oberfläche geeigneter Produkte beträgt mehr als 50, bevorzugt mehr als 60 m²/g (gemessen nach ASTM D 3037-89). Auf der Rußoberfläche können sich verschiedene funktionelle Gruppen befinden. Die Herstellung der Leitrusse kann nach verschiedenen Verfahren erfolgen (G. Wehner, Advances in Plastics Technology, APT 2005, Paper 11, Katowice 2005).

Weiterhin kann auch Graphit als Füllstoff verwendet werden. Unter Graphit versteht man eine Modifikation des Kohlenstoffs wie sie beispielsweise in A. F. Hollemann, E. Wiberg, „Lehrbuch der anorganischen Chemie“, 91.-100. Aufl., S 701-702 beschrieben ist. Graphit besteht aus planaren Kohlenstoffschichten, die übereinander angeordnet sind. Graphit kann durch Mahlen zerkleinert werden. Die Partikelgröße liegt im Bereich von 0,01 µm bis 1 mm, bevorzugt im Bereich 1 bis 250 µm.

Ruß (Carbon Black) und Graphit sind beispielsweise beschrieben in Donnet, J. B. et al., Carbon Black Science and Technology, Second Edition, Marcel Dekker, Inc., New York 1993. Es kann auch Leitfähigkeitsruß eingesetzt werden, der auf hochgeordnetem Ruß basiert. Dieser ist beispielsweise beschrieben in DE-A-102 43 592, insbesondere [0028] bis [0030], in EP-A-2 049 597, insbesondere Seite 17, Zeilen 1 bis 23, in DE-A-102 59 498, insbesondere in Absätzen [0136] bis [0140], sowie in EP-A-1 999 201, insbesondere Seite 3, Zeilen 10 bis 17.

Die Teilchengröße ist abhängig vom jeweiligen Kohlenstoffmaterial und liegt vorzugsweise im Bereich von 1 nm bis 1 mm, besonders bevorzugt von 2 nm bis 250 µm. Kohlenstofffasern weisen vorzugsweise einen Durchmesser im Bereich von 1 bis 20 µm, besonders bevorzugt von 5 bis 10 µm auf. Die Fasern können auch in Form von Faserbündeln vorliegen.

Die Umsetzung wird in Gegenwart von Alkali- und/oder Erdalkalimetallen oder deren Amiden durchgeführt. Erdalkalimetalle sind bevorzugt Ca oder Mg. Alkalimetalle sind vorzugsweise ausgewählt aus Li, Na, K und deren Gemischen. Besonders bevorzugt werden Li oder Na, insbesondere Na eingesetzt.

5

Anstelle der Alkali- und Erdalkalimetalle lassen sich auch die entsprechenden Amide verwenden, die in einem unabhängigen Reaktionsschritt hergestellt werden. Von ihnen sind Li-, Na-, K-, Ca-, Mg-Amid, Li-, Na-, Ca-Amid bevorzugt, besonders bevorzugt Li- und Na-Amid, ganz besonders bevorzugt Na-Amid geeignet.

10

Die Alkali- und Erdalkaliamide lassen sich durch Umsetzung der Metalle in flüssigem Ammoniak, gegebenenfalls in Gegenwart von Katalysatoren, herstellen. Natriumamid wird technisch durch Überleiten von gasförmigem Ammoniak über geschmolzenes Natrium synthetisiert (Ullmanns Encyclopedia of Technical Chemistry, 5. Auflage, A 2, Seiten 151 bis 161).

15

Ammoniak wird als wasserfreier flüssiger Ammoniak verwendet. Unter wasserfrei ist dabei ein Wassergehalt von weniger als 1000 ppm zu verstehen.

20

Die Umsetzung kann in flüssigem wasserfreien Ammoniak erfolgen. Alternativ kann zusätzlich ein unter den Reaktionsbedingungen inertes Lösungs- oder Verdünnungsmittel mitverwendet werden.

25

Als unter den Reaktionsbedingungen inerte Lösungsmittel kommen Ether wie Tetrahydrofuran, Dioxan, Methyl-tert.-butylether, und aliphatische, cycloaliphatische, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Hexane, Cyclohexan und Toluol, Dimethylformamid oder Gemische dieser Lösungsmittel in Frage.

30

Die Menge der genannten Lösungsmittel beträgt 0 bis 20.000 Gew.-%, insbesondere 0 bis 2000 Gew.-%, bezogen auf eingesetzte Kohlenstoffverbindung.

35

Die Kohlenstoff-Füllstoffe können suspendiert in den genannten Lösungsmitteln in den Reaktor eingebracht werden. Nach der Aminierung können sie nach Abtrennung von Ammoniak suspendiert oder gelöst in den Lösungsmitteln erhalten werden. Durch die Verwendung von Lösungsmitteln treten Stäube nur in sehr geringem Maße auf. Dies ermöglicht ein sicheres Arbeiten.

40

Das Gewichtsverhältnis von Kohlenstoff-Füllstoffen zu Ammoniak beträgt vorzugsweise 1 zu 200, besonders bevorzugt 1 zu 20 bis 1 zu 90.

45

Das Molverhältnis von Alkalimetall- und Erdalkalimetall bzw. Alkalimetallamid und Erdalkalimetallamid zu Ammoniak beträgt vorzugsweise 1 zu 1000, besonders bevorzugt 1 zu 50 bis 1 zu 400.

45

Die Aminierung der Kohlenstoffverbindungen erfolgt bei Temperaturen von 35 bis 500 °C, bevorzugt 50 bis 250 °C, besonders bevorzugt 80 bis 180 °C.

Gearbeitet wird bei Gesamtdrücken, unter denen der Ammoniak in flüssiger Form vorliegt. Die Drücke betragen 30 bis 250 MPa (bar), insbesondere 70 bis 150 MPa (bar).

- 5 Die Umsetzung kann in jedem geeigneten Reaktor durchgeführt werden, der dem genannten Druck und den genannten Temperaturen standhält. Vorzugsweise wird bei der Umsetzung das Reaktionsgemisch im Reaktor vermischt oder gerührt.

10 Das Reaktionsgemisch wird vorzugsweise unter den genannten Reaktionsbedingungen in einem Reaktor intensiv gerührt. Die Rührerdrehzahlen betragen dabei 50 bis 1000 rpm, insbesondere 250 bis 350 rpm. Bevorzugt wird der Reaktor vor seiner Verwendung mit einem Inertgas, beispielsweise Stickstoff oder Argon, gespült.

15 Die erfindungsgemäße Umsetzung wird vorzugsweise für 2 bis 24 Stunden, besonders bevorzugt 4 bis 8 Stunden, bevorzugt diskontinuierlich oder aber auch kontinuierlich durchgeführt.

Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch vorzugsweise entspannt und auf 20 bis 40 °C abgekühlt. Bei der Entspannung kann der Ammoniak verdampft und durch Kühlung zurück gewonnen werden. Es ist auch möglich, den Ammoniak in einer Destillationskolonne abzutrennen.

20 Im Reaktionsaustrag enthaltene, nicht umgesetzte Alkali-, Erdalkalimetalle oder entsprechende Amide werden bevorzugt zu gefahrlos abtrennbaren Verbindungen umgesetzt. Für diese Umsetzung sind z. B. Alkohole oder Wasser, bevorzugt lineare oder verzweigte Alkylalkohole mit einem bis vier Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt Methanol oder Ethanol, ganz besonders bevorzugt Methanol geeignet. Die als Reaktionsprodukte entstehenden Alkoholate können zusammen mit den entsprechenden überschüssigen Alkoholen und gegebenenfalls Lösungsmitteln von den aminierten Kohlenstoffverbindungen abgetrennt werden. Dies erfolgt bevorzugt durch Absaugen der Kohlenstoffverbindungen auf einer Nutsche, z. B. einer Glasfilternutsche. Die Porengröße der Nutsche beträgt dabei vorzugsweise 10 bis 16 µm. Die Kohlenstoff-Füllstoffe können solange mit einem Alkohol gewaschen werden, bis das Filtrat nicht mehr alkalisch reagiert.

35 Wenn eine trockene Kohlenstoffverbindung benötigt wird, kann sie z. B. bei 50 bis 100 °C im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet werden.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele

40 Die erhaltenen aminierten Kohlenstoff-Füllstoffe wurden nach der Herstellung mittels XPS-Analyse untersucht, wobei der Stickstoffgehalt bestimmt wurde.

45 Die Methodenbeschreibung für XPS für die Untersuchung von CNT-Funktionalisierungsgraden wird im Folgenden beschrieben:

- Die Funktionalisierung wird mittels XPS an einem laborüblichen Spektrometer mit monochromatischer Aluminium K alpha-Strahlung (z.B. Phi 5600 LS, Phi VersaProbe oder Kratos Axis Nova) unter Verwendung einer typischen Ladungsneutralisierungsmethode ermittelt. Die Quantifizierung der elementaren Zusammensetzung erfolgt über ein Übersichtsspektrum (1350 eV bis - 5 eV, Schrittweite 0,5 eV, Pass Energy 112 – 160 eV). Für die Quantifizierung werden die für das jeweilige Gerät ermittelten relativen Sensitivitätsfaktoren (RSF) verwendet und ein Shirley Hintergrund-Abzug durchgeführt.
- Die Ermittlung der Funktionalisierung erfolgt aus Detailspektren (Messbereich $\pm 5 - 10$ eV vom Peakmaximum, 0.1 eV Energieauflösung, Pass Energy 20 - 30 eV) über einen Vergleich der Peakmaxima des Kohlenstoffs und der Heteroatome mit bekannten Vergleichsdaten (z. B. Beamson G., Briggs D. High Resolution XPS of Organic Polymers: the Scienta ESCA300 Database (1992).).
- Für die Quantifizierung wird die Kohlenstoff-Linienform des Eduktes unter identischen Messbedingungen am gleichen Spektrometer ermittelt, wie für das Produkt. (Detailspektrum, Shirley-Hintergrundabzug)
- Das Peakmaximum des Kohlenstoffs wird auf 284,5 eV (arom. Kohlenstoff) korrigiert und die Veränderung der Funktionalisierung über den Fit der Linienform des Eduktes und diverser Referenzpeaks in das gemessene Spektrum des Produktes ermittelt.

25 **Beispiel 1**

Aminierung von MWCNTs in Gegenwart von Natrium in flüssigem Ammoniak

- Die Umsetzung wurde in einem Rührautoklaven (3,5 l Reaktionsvolumen mit Scheibenrührer) durchgeführt. Der Autoklav wurde mit Argon gespült. 30 g MWCNT Baytubes[®] C 150 P (mit 140 ml Tetrahydrofuran angefeuchtet) und 8 g Natrium wurden eingefüllt. Nach Schließen des Autoklaven wurden 1200 ml (720 g) Ammoniak flüssig zudosiert. Bei einer Rührerdrehzahl von 300 rpm wurde der Autoklav auf 120°C erhitzt. Es stellte sich ein Druck von 84 bar ein. Nach 3 Stunden wurde der Autoklav auf 40°C abgekühlt. 0,5 l Methanol wurden zugepumpt, um gegebenenfalls Rest-Natrium und Natriumamid umzusetzen. Der Autoklav wurde langsam entspannt und eine Stunde zum Ausgasen bei 40°C gehalten. Nach nochmaligem Zupumpen von 0,5 l Methanol wurde der Autoklav über eine Steigleitung entleert.

- Der Reaktionsaustrag wurde über eine Glasfilternutsche (10-16 μ m) abgenutscht und mit einem Liter Methanol gewaschen. Nach Überführung der CNTs in einen 1l Erlenmeyerkolben wurden sie mit einem Liter Methanol 15 Minuten gerührt und wieder abgesaugt. Dieser Vorgang wurde drei Mal wiederholt. Anschließend wurden die CNTs bei 70°C im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die Detailspektren des Stickstoffs aus der XPS-Analyse zeigen Amin bei 400,6 eV. Der Stickstoffgehalt wurde zu 0,6 at % bestimmt (Mittelwert aus 3 Messpunkten).

5 **Beispiel 2**

Aminierung von Graphen in Gegenwart von Natrium in flüssigem Ammoniak

10 Analog zu Beispiel 1 wurden 100 mg Graphen(Vor-X) in 10 ml Tetrahydrofuran suspendiert und in einem 300 ml Autoklaven in Gegenwart von 120 ml (72 g) Ammoniak und 800 mg Natrium 5 Stunden bei 120°C und 300 rpm gerührt. Es stellte sich ein Gesamtdruck von 100 bar ein.

15 Der Autoklav wurde auf 40°C abgekühlt. Das aminierte Graphen wurde mit Methanol aus dem Autoklaven gespült und über eine 0,5 µm Teflon-Membran abgesaugt. Dann wurde das Graphen in 100 ml Methanol suspendiert, 30 Minuten gerührt und erneut abgesaugt.

Dieser Vorgang wurde noch einmal wiederholt, bevor das Graphen bei 70 °C im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde.

20 Die Detailspektren des Stickstoffs aus der XPS-Analyse zeigen Amin bei 400,7 eV und Imin bei 398,9 eV. Der Amin-Stickstoffgehalt wurde zu 0,6 at % bestimmt und der Imin-Stickstoffgehalt zu 0,9 at % bestimmt (je Mittelwert aus 5 Messpunkten).

Das Aufpressen von Stickstoff ist nicht zwingend nötig.

25

Beispiel 3

Aminierung von MWCNTs in Gegenwart von Natriumamid in flüssigem Ammoniak

30

Analog zu Beispiel 2 wurden 500 mg MWCNT Baytubes®C 150 P in Gegenwart von 10 ml Tetrahydrofuran, 250mg Natriumamid und 120 ml flüssigem Ammoniak umgesetzt. Nach der in Beispiel 2 beschriebenen Aufarbeitung und Trocknung wurde die XPS-Analyse durchgeführt.

35 Die Detailspektren des Stickstoffs aus der XPS-Analyse zeigen Amin bei 400,4 eV und Imin bei 398,9 eV. Der Amin-Stickstoffgehalt wurde zu 1,1 at % und der Imin-Stickstoffgehalt zu 0,9 at % bestimmt (je Mittelwert aus 5 Messpunkten).

40 **Beispiel 4:**

Analog zu Beispiel 1 wurden 10 g MWCNT Nanocyl 7000 in Gegenwart von 140 ml Tetrahydrofuran, 5 g Natrium und 1200 ml (720 g) Ammoniak umgesetzt. Die Aufarbeitung und Trocknung erfolgte so wie in Beispiel 1 beschrieben.

45

Die Detailspektren des Stickstoffs aus der XPS-Analyse zeigen Amin bei 400,7 eV. Der Stickstoffgehalt wurde zu 1,1 at % bestimmt (Mittelwert aus 3 Messpunkten).

5 **Beispiel 5:**

Analog zu Beispiel 1 wurden 30 g MWCNT Arkema C100 in Gegenwart von 140 ml Tetrahydrofuran, 15 g Natrium und 1200 ml (720 g) Ammoniak umgesetzt. Die Aufarbeitung und Trocknung erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben.

10

Die Detailspektren des Stickstoffs aus der XPS-Analyse zeigen Amin bei 400,5 eV. Der Stickstoffgehalt wurde zu 1,0 at % bestimmt (Mittelwert aus 5 Messpunkten).

15 **Beispiel 6:**

Analog zu Beispiel 2 wurden 500 mg Acetylen Carbon (ABCR – 50 % komprimiert, durchschnittliche Partikelgröße: 0,042 μm , Dichte: 0,100 g/cm^3 , Oberfläche: 80 m^2/g) in Gegenwart von 10 ml Tetrahydrofuran, 500 mg Natrium und 120 ml (72 g) flüssigem Ammoniak und nach Aufpressen von 30 bar Stickstoff umgesetzt. Die Aufarbeitung und Trocknung erfolgte wie in Beispiel 2 beschrieben.

20

Die Detailspektren des Stickstoffs aus der XPS-Analyse zeigen Amin bei 399,7 eV. Der Stickstoffgehalt wurde zu 1,1 at % bestimmt (Mittelwert aus 5 Messpunkten).

25

Beispiel 7:

Analog zu Beispiel 2 wurden 500 mg SWCNT, z. B. erhältlich von Nanocyl in Gegenwart von 10 ml Tetrahydrofuran, 500 mg Natrium und 120 ml (72 g) flüssigem Ammoniak und nach Aufpressen von 30 bar Stickstoff umgesetzt. Die Aufarbeitung und Trocknung erfolgte so wie in Beispiel 2 beschrieben.

30

Die Detailspektren des Stickstoffs aus der XPS-Analyse zeigen Amin bei 399,7 eV. Der Stickstoffgehalt wurde zu 0,9 at % bestimmt (Mittelwert aus 5 Messpunkten).

35

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Herstellung von kovalent gebundene Aminogruppen aufweisenden Kohlenstoff-Füllstoffen, durch Umsetzung eines Gemisches, enthaltend Kohlenstoff-Füllstoffe und Alkali- und/oder Erdalkalimetalle und/oder deren Amide in flüssigem wasserfreiem Ammoniak, gegebenenfalls zusammen mit einem inerten Lösungsmittel, bei Temperaturen von 35 bis 500 °C und einem Druck von 30 bis 250 bar.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man nach der Umsetzung aus dem Gemisch Ammoniak entfernt, überschüssige Alkali- und/oder Erdalkalimetalle oder deren Amide mit Alkoholen und/oder Wasser umsetzt und die kovalent gebundene Aminogruppen aufweisenden Kohlenstoff-Füllstoffe aus dem Reaktionsgemisch abtrennt.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die überschüssigen Alkali- und/oder Erdalkalimetalle oder deren Amide mit C₁₋₄-Alkanolen umgesetzt werden.
- 20 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Kohlenstoff-Füllstoffe ausgewählt sind aus ein- oder mehrwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren, Graphenen, Ruß, Graphit, Aktivkohle, Kohlenstofffasern und Gemischen davon.
- 25 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Gegenwart eines Alkalimetalls, ausgewählt aus Li, Na, K oder deren Gemischen durchgeführt wird.
- 30 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei einer Temperatur von 50 bis 250 °C durchgeführt wird.
- 35 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei einem Druck von 30 bis 250 bar durchgeführt wird.
- 40 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Abwesenheit von halogenhaltigen Verbindungen, insbesondere von organischen Halogeniden, wie Alkyl- oder Arylhalogeniden, durchgeführt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die eingesetzten Kohlenstoff-Füllstoffe nicht vorbehandelt sind.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die eingesetzten Kohlenstoff-Füllstoffe nicht mit Säuren, Wärme, Plasma und/oder Ultraschall vorbehandelt sind.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/059113

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09C1/56 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)
C09C C01B
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 practicable, 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.
A	WO 2005/090233 A2 (UNIV RICE WILLIAM M [US]; BILLUPS W EDWARD [US]; SADANA ANIL K [US]; L) 29 September 2005 (2005-09-29) paragraphs [0037], [0038]; claims 1-12 -----	1-10
A	WO 2007/051071 A2 (UNIV RICE WILLIAM M [US]; BILLUPS W EDWARD [US]; SADANA ANIL [US]; CHA) 3 May 2007 (2007-05-03) paragraphs [0021] - [0029]; claims 1-12 -----	1-10
A	N. KAROUSIS; N. TAGMATARCHIS; D. TASIS: CHEM. REV., vol. 110, 1 January 2010 (2010-01-01), - 15 June 2010 (2010-06-15), pages 5366-5397, XP002684390, cited in the application the whole document ----- -/--	1-10

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 application or patent 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 1 October 2012	Date of mailing of the international search report 12/10/2012
---	--

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 Gerwann, Jochen
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/059113

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>TASIS DIMITRIOS ET AL: "SOLUBLE CARBON NANOTUBES", CHEMISTRY - A EUROPEAN JOURNAL, WILEY - V C H VERLAG GMBH & CO. KGAA, WEINHEIM, DE, vol. 9, no. 17, 5 September 2003 (2003-09-05), pages 4000-4008, XP008075908, ISSN: 0947-6539, DOI: 10.1002/CHEM.200304800 the whole document -----</p>	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/059113

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2005090233	A2	29-09-2005	
		CA 2559508 A1	29-09-2005
		CN 101287678 A	15-10-2008
		EP 1732847 A2	20-12-2006
		JP 2007530400 A	01-11-2007
		KR 20070001224 A	03-01-2007
		US 2007196262 A1	23-08-2007
		WO 2005090233 A2	29-09-2005

WO 2007051071	A2	03-05-2007	NONE

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C09C1/56 C01B31/02
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C09C C01B

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.
A	WO 2005/090233 A2 (UNIV RICE WILLIAM M [US]; BILLUPS W EDWARD [US]; SADANA ANIL K [US]; L) 29. September 2005 (2005-09-29) Absätze [0037], [0038]; Ansprüche 1-12 -----	1-10
A	WO 2007/051071 A2 (UNIV RICE WILLIAM M [US]; BILLUPS W EDWARD [US]; SADANA ANIL [US]; CHA) 3. Mai 2007 (2007-05-03) Absätze [0021] - [0029]; Ansprüche 1-12 -----	1-10
A	N. KAROUSIS; N. TAGMATARCHIS; D. TISIS: CHEM. REV., Bd. 110, 1. Januar 2010 (2010-01-01), - 15. Juni 2010 (2010-06-15), Seiten 5366-5397, XP002684390, in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ----- -/--	1-10



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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 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

1. Oktober 2012

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

12/10/2012

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

Gerwann, Jochen

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>TASIS DIMITRIOS ET AL: "SOLUBLE CARBON NANOTUBES", CHEMISTRY - A EUROPEAN JOURNAL, WILEY - VCH VERLAG GMBH & CO. KGAA, WEINHEIM, DE, Bd. 9, Nr. 17, 5. September 2003 (2003-09-05), Seiten 4000-4008, XP008075908, ISSN: 0947-6539, DOI: 10.1002/CHEM.200304800 das ganze Dokument -----</p>	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/059113

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2005090233 A2	29-09-2005	CA 2559508 A1	29-09-2005
		CN 101287678 A	15-10-2008
		EP 1732847 A2	20-12-2006
		JP 2007530400 A	01-11-2007
		KR 20070001224 A	03-01-2007
		US 2007196262 A1	23-08-2007
		WO 2005090233 A2	29-09-2005

WO 2007051071 A2	03-05-2007	KEINE	
