



(11)

**EP 2 504 167 B1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**11.01.2017 Patentblatt 2017/02**

(51) Int Cl.:  
**B32B 27/18** <sup>(2006.01)</sup> **H01B 1/24** <sup>(2006.01)</sup>  
**C08K 3/04** <sup>(2006.01)</sup> **B82Y 30/00** <sup>(2011.01)</sup>

(21) Anmeldenummer: **10805677.1**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/DE2010/001388**

(22) Anmeldetag: **19.11.2010**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 2011/060774 (26.05.2011 Gazette 2011/21)**

(54) **ELEMENT, DAS ZUMINDEST AN EINER OBERFLÄCHE ELEKTRISCH LEITEND UND MIT KOHLENSTOFF-NANORÖHRCHEN UND EINEM POLYMER GEBILDET IST, SOWIE VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG**

ELEMENT WHICH IS ELECTRICALLY CONDUCTIVE ON AT LEAST ONE SURFACE AND COMPRISES CARBON NANOTUBES AND A POLYMER, AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

ÉLÉMENT ÉLECTROCONDUCTEUR AU MOINS SUR UNE SURFACE ET FORMÉ DE NANOTUBES DE CARBONE ET D'UN POLYMÈRE ET SON PROCÉDÉ DE PRODUCTION

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AL AT BE BG CH CY CZ DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR**

(74) Vertreter: **Pfenning, Meinig & Partner mbB**  
**Patent- und Rechtsanwälte**  
**An der Frauenkirche 20**  
**01067 Dresden (DE)**

(30) Priorität: **23.11.2009 DE 102009056583**

(56) Entgegenhaltungen:  
**WO-A2-2007/024206 US-A1- 2006 274 049**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**03.10.2012 Patentblatt 2012/40**

(73) Patentinhaber:  
• **Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V.**  
**80686 München (DE)**  
• **Technische Universität Dresden**  
**01069 Dresden (DE)**

- **O'CONNOR I ET AL: "Development of transparent, conducting composites by surface infiltration of nanotubes into commercial polymer films", CARBON, ELSEVIER, OXFORD, GB, Bd. 47, Nr. 8, 1. Juli 2009 (2009-07-01), Seiten 1983-1988, XP026104602, ISSN: 0008-6223, DOI: DOI:10.1016/J.CARBON.2009.03.048 [gefunden am 2009-03-29]**
- **YU ET AL: "Fabrication of carbon nanotube based transparent conductive thin films using layer-by-layer technology", SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, Bd. 202, Nr. 10, 14. Januar 2008 (2008-01-14), Seiten 2002-2007, XP022419838, ISSN: 0257-8972, DOI: DOI:10.1016/J.SURFCOAT.2007.08.064**

(72) Erfinder:  
• **ALTHUES, Holger**  
**01309 Dresden (DE)**  
• **KASKEL, Stefan**  
**01159 Dresden (DE)**  
• **SCHRAGE, Christian**  
**01097 Dresden (DE)**  
• **LIEBICH, Jens**  
**01309 Dresden (DE)**  
• **TROSCHKE, Erik**  
**01187 Dresden (DE)**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

**EP 2 504 167 B1**

- **KI H S ET AL:** "Fabrication of transparent conductive carbon nanotubes/polyurethane-urea composite films by solvent evaporation-induced self-assembly (EISA)", **COMPOSITES SCIENCE AND TECHNOLOGY**, ELSEVIER, UK, Bd. 69, Nr. 5, 1. April 2009 (2009-04-01), Seiten 645-650, XP025947105, ISSN: 0266-3538, DOI: DOI:10.1016/J.COMPSCITECH.2008.12.012 [gefunden am 2008-12-30]
- **VALENTINI ET AL:** "Electrodeposited carbon nanotubes as template for the preparation of semi-transparent conductive thin films by in situ polymerization of methyl methacrylate", **CARBON**, ELSEVIER, OXFORD, GB, Bd. 45, Nr. 13, 20. Oktober 2007 (2007-10-20), Seiten 2685-2691, XP022308256, ISSN: 0008-6223

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Elements, das zumindest an einer Oberfläche elektrisch leitend und mit Kohlenstoff-Nanoröhrchen (CNT's) und einem Polymer gebildet ist und ein mit dem Verfahren hergestelltes Element.

**[0002]** Polymere sind in der Regel elektrisch nicht leitend. Dies trifft zumindest auf die kostengünstig erhältlichen Polymere zu. Da aber elektrisch leitende Eigenschaften für bestimmte Applikationen in Kombination mit dem Einsatz solcher Polymere gewünscht werden, gibt es hierfür Lösungsansätze. So ist beispielsweise eine Beimischung elektrisch leitender Stoffe, wie z.B. Kohlenstoff in Form von Russ eine Möglichkeit. Dabei ist aber eine homogene Verteilung der Russpartikel innerhalb der Polymermatrix nur schwer erreichbar. Außerdem wird die optische Transparenz erheblich verringert.

**[0003]** Bei metallischen Deckschichten, die auf die Oberfläche von Polymeren aufgebracht werden können, ist ebenfalls die optische Transparenz beeinträchtigt außerdem kann es zu Haftungsproblemen kommen. Letzteres trifft auch auf Schichten, die mit elektrisch leitenden Oxiden, wie z.B. ITO gebildet sind, ebenfalls zu.

**[0004]** Es hat daher Versuche gegeben Polymere im Verbund mit Kohlenstoff-Nanoröhrchen einzusetzen. Dabei wird in US 2003/0158323 A1 vorgeschlagen Kohlenstoff-Nanoröhrchen in Polymere zu dispergieren und anschließend das jeweilige Polymer auszuhärten. wegen der schwierigen Oberflächenspannungsverhältnisse ist es daher nicht oder nur sehr aufwändig möglich eine homogene oder andere gezielte Verteilung der Kohlenstoff-Nanoröhrchen innerhalb des polymervolumens einhalten zu können.

**[0005]** Aus WO 2007/024206 A2 ist es bekannt, ein Schichtsystem auf ein optisch transparentes Substrat aufzubringen. Dabei soll zumindest eine sehr dünne Schicht mit Kohlenstoff-Nanoröhrchen und auf dieser Schicht eine ebenfalls dünne Polymerschicht ausgetragen werden. Die Schichtdicken liegen dabei im Nanometerbereich. Es wird außerdem darauf hingewiesen, dass die Kohlenstoff-Nanoröhrchen auch in die Polymerschicht penetrieren bzw. eindiffundieren können. Die Kohlenstoff-Nanoröhrchen sollen dabei eine elektrische Leitfähigkeit hervorrufen. Dabei soll das Polymer im Wesentlichen eine Schutzfunktion für diese erfüllen und die Haftung der Schichten auf dem Substrat, das ein geeignetes optisch transparentes Polymer oder Glas sein kann, gewährleisten.

**[0006]** Hierbei ist keine oder nur eine sehr geringe elektrische Leitfähigkeit an der äußeren Oberfläche gegeben, da dort entweder nur Polymer vorhanden ist oder Kohlenstoff-Nanoröhrchen mit sehr kleinem Anteil vorhanden sind. Außerdem ist zwischen den beiden Schichten und dem Substrat eine Grenzfläche vorhanden, bei der ein abrupter Wechsel des optischen Brechungsindex auftritt.

**[0007]** Die nicht vorhandene oder zu geringe elektri-

sche Leitfähigkeit an der äußeren Oberfläche und die Grenzfläche sind aber bei vielen Applikationen nicht erwünscht, da ja auch das Substrat elektrisch nicht leitend ist.

**[0008]** In WO 2007/024206 sind transparente Beschichtungen mit Kohlenstoff-Nanoröhren beschrieben, die eine Schicht-dicke im Bereich bis zu maximal 1000 nm aufweisen.

**[0009]** Ein Mehrschichtaufbau mit Kohlenstoff-Nanoröhrchen ist aus US 2006/0274049 bekannt.

**[0010]** Von O'Connor et al. ist in "Development of transparent conducting composites by surface infiltration of nanotubes into commercial polymer films"; CARBON ELSEVIER, OXFORD, GB, Bd. 47, Nr. 8, 1. Juli 2009, Seiten 1983-1988, XP026104602, ISSN: 0008-6223, DOI:DOI:10.1016/J.Carbon.2009.03.048 ist ein Verfahren, bei dem CNT's in Poren eines gequollenen Polymers eingebettet werden sollen, beschrieben. Dabei soll mit Ultraschallwellen gearbeitet werden.

**[0011]** Yu et al. beschreiben in "Fabrication of carbon nanotube based transparentconductive thin films using layer-by-layer technology", SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, Bd. 202, Nr. 10, 14. Januar 2008, Seiten 2002-2007, XP022419838, ISSN: 0257-8972, DOI:DOI:10.1016/J.SURFCOAT.2008.12.012 die Zugabe von CNT's in eine Polymermatrix.

**[0012]** Möglichkeiten für die Herstellung transparenter Kompositfilmen mit Kohlenstoff-Nanoröhrchen in Polyurethan sind von Ki, H. S. et al. in "Fabrication of transparent conductive carbon nanotubes/polyurethaneurea composite films by solvent evaporation-induced self assembly (EISA)", COMPOSITE SCIENCE AND TECHNOLOGY, ELSEVIER, uk; Bd. 69, Nr. 5, 1. April 2009, Seiten 645-650, XPO25947105, ISSN: 0266-3539, DOI:DOI:10.1016/J.COMPSCITECH.2008.12.012 beschrieben.

**[0013]** Eine Begrenzung des CNT-Anteils in elektrisch leitenden transparenten Filmen auf 1 Masse-% ist von L. Valentini et al. in "Electrodeposited carbon nanotubes as template for preparation of semitransparent conductive thin films by in situ polymerization of methyl methacrylate"; CARBON, ELSEVIER, OXFORD, GB, Bd. 45, Nr. 13, 20. Oktober 2007, Seiten 2685-2691, XP022308256, ISSN: 0008-6223 erwähnt.

**[0014]** Es ist daher Aufgabe der Erfindung, Elemente, die zum größten Teil aus einem elektrisch nicht leitenden Polymer gebildet sind, zumindest in oberflächenbereichen mit elektrisch leitenden Eigenschaften zur Verfügung zu stellen; wobei die Elemente mit geringem Aufwand kostengünstig hergestellt werden können.

**[0015]** Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe mit Verfahren, die die Merkmale der Ansprüche 1 oder 2 aufweisen, gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen der Erfindung sind mit in untergeordneten Ansprüchen bezeichneten Merkmalen realisierbar.

**[0016]** Ein erfindungsgemäße hergestelltes Element ist mit Kohlenstoff-Nanoröhrchen und einem Polymer ge-

bildet. Anders Stoffe oder Materialien sind nicht erforderlich. Es können ggf. aber elektrische Kontakte, z.B. aus einem Metall vorhanden sein.

**[0017]** Dabei sind Kohlenstoff-Nanoröhrchen ausgehend von einer elektrisch leitenden Oberfläche in das Polymer eingebettet. Das Polymer ist dabei in einem Oberflächenbereich ausgehend von der Oberfläche, der maximal 1000 nm, bevorzugt maximal 500 nm, besonders bevorzugt maximal 200 nm dick ist, in das Polymer eingebettet. Die Kohlenstoff-Nanoröhrchen sind mit einem Anteil von maximal 0,1 Masse-% enthalten. Dadurch kann erreicht werden, dass das Element an der jeweiligen Oberfläche elektrisch leitend und zumindest im Inneren des Gesamtvolumens keine elektrische Leitfähigkeit gegeben ist, da dort keine bzw. nur ein äußerst kleiner Anteil an Kohlenstoff-Nanoröhrchen vorhanden ist/sind.

**[0018]** Der Anteil an Kohlenstoff-Nanoröhrchen sollte sich ausgehend von der Oberfläche sukzessive verringern. Damit ist eine gradierte Verteilung der Kohlenstoff-Nanoröhrchen in das innere Volumen des Elements möglich.

**[0019]** Die erfindungsgemäß hergestellten Elemente sollten eine Mindestdicke von 0,05 mm bis hin zu mehreren Millimetern aufweisen.

**[0020]** Es besteht die Möglichkeit, die Elemente so herzustellen, dass eine oberfläche mittels der eingebetteten Kohlenstoff-Nanoröhrchen elektrisch leitend und eine gegenüberliegend angeordnete vollständig aus dem Polymer gebildete Oberfläche elektrisch nicht leitend ist. Solche Elemente können bevorzugt für viele Anwendungen genutzt werden, wie dies beispielsweise bei einem Touch screen oder auch OLED's der Fall ist. Weitere Anwendungen sind als Heizelement möglich. Es kann aber auch eine antistatische Wirkung der Elemente genutzt werden. Bei einigen Applikationen ist eine flexible Verformbarkeit der Elemente von Vorteil.

**[0021]** Das Element kann ein optisch transparentes aus einem Polymer gebildetes Substrat, insbesondere eine Folie oder Platte sein.

**[0022]** Die Herstellung erfindungsgemäßer Elemente kann mit einfach und kostengünstig durchführbaren Verfahren erfolgen, bei dem wenige Verfahrensschritte auszuführen sind.

**[0023]** So wird in einem ersten Schritt eine Oberfläche eines Formwerkzeuges mit Kohlenstoff-Nanoröhrchen in bevorzugt homogener Verteilung über die Fläche beschichtet. Dabei können prinzipiell alle bekannten Arten an Kohlenstoff-Nanoröhrchen eingesetzt werden.

**[0024]** In einem nachfolgenden Schritt soll ein ausreichend viskoses Polymer oder eine Polymervorstufe in das Formwerkzeug eingefüllt werden.

**[0025]** In einem dritten Schritt soll das Polymer oder die Polymervorstufe ausgehärtet werden und in einem letzten Schritt wird das mit dem ausgehärteten Polymer und den Kohlenstoff-Nanoröhrchen gebildete Element aus dem Formwerkzeug entformt.

**[0026]** Es ist also kein dem aus WO 2007/024206 ver-

gleichbares Substrat mehr vorhanden. Vielmehr wird dieses durch das Polymer im Verbundmaterial vollständig ersetzt. Die Kohlenstoff-Nanoröhrchen werden ohne weiteres zu tun in das Polymer eingebettet. Die Eindringtiefe kann durch die Dicke der im ersten Verfahrensschritt mit den Kohlenstoff-Nanoröhrchen ausgebildeten Schicht beeinflusst werden.

**[0027]** Der Auftrag der Kohlenstoff-Nanoröhrchen kann in Form einer wässrigen Dispersion des Formwerkzeugs erfolgen. Nach dem Auftrag kann die Flüssigkeit durch Trocknen entfernt werden. Der Dispersion kann ein geeigneter Emulgator zugegeben werden.

**[0028]** Beim Auftragen des Polymers oder der Polymervorstufe auf die Oberfläche eines Formwerkzeugs kann eine geeignete Viskosität durch den Einsatz des Polymers in gelöster Form, als Schmelze oder in gelöster bzw. in nicht oder teilweise polymerisierter Form, eingehalten werden. Die Aushärtung bzw. Verfestigung kann dabei durch Verdampfen eines Lösungsmittels oder durch einen Energieeintrag, z.B. eine Erwärmung oder Bestrahlung mittels geeigneter elektromagnetischer Strahlung erreicht werden.

**[0029]** Bei der Erfindung eingesetzte Polymere sind ausgewählt aus PMMA, PET, PC, PS und weitere Polymere aus der Gruppe der Polyester, Polyolefine, Polyurethane, Polyacrylate, Polymethacrylate sowie Copolymere und Kombinationen dieser Polymere.

**[0030]** Beim Verfahrensschritt, das Einfüllen der Polymervorstufe in ein Formwerkzeug erfolgt, kann mit erhöhtem Druck gearbeitet werden. Dabei kann eine Druckkraft ausgeübt werden.

**[0031]** Das Einfüllen des Polymers oder der Polymervorstufe in ein Formwerkzeug kann analog zum Kunststoffspritzgießen durchgeführt werden.

**[0032]** Wird das Polymer als Schmelze zum Auftragen oder Einfüllen eingesetzt, sollte ein thermoplastisches Polymer gewählt werden. Zur Aushärtung ist dann lediglich eine Abkühlung erforderlich.

**[0033]** Es kann auch eine Polymervorstufe für die Herstellung der Elemente eingesetzt werden. Dabei ist es günstig das polymerisierbare flüssige Monomer und einen Initiator in ein Formwerkzeug zu füllen. Ein vorab mit einer Schicht von Kohlenstoff-Nanoröhrchen versehenes temporäres Substrat kann eine Wand des Formwerkzeuges bilden. Danach kann eine thermische oder strahlungsinitiierte Polymerisation, die zur Aushärtung führt, durchgeführt werden.

**[0034]** Nach dem Aushärten kann das Element vom temporären Substrat abgelöst oder entformt werden. überraschenderweise verbleiben dabei die Kohlenstoff-Nanoröhrchen am Element und bilden einen elektrisch leitenden Oberflächenbereich, in dem Kohlenstoff-Nanoröhrchen in der Polymermatrix eingebettet und von diesem zumindest teilweise umschlossen sind.

**[0035]** Die Herstellung eines Elements kann in einer Alternative aber auch so erfolgen, dass auf mindestens eine Oberfläche eines polymeren Substrats Kohlenstoff-Nanoröhrchen, bevorzugt in einer Dispersion aufgetra-

gen werden. Bei einer Dispersion in der ein Tensid enthalten ist, sollte dieses nach dem Auftrag entfernt werden. Dies kann durch Waschen mit einem geeigneten Lösungsmittel für das Tensid, beispielsweise mit Ethanol, erreicht werden. Im Anschluss sollte eine Trocknung durchgeführt werden.

**[0036]** Das getrocknete mit den an der Oberfläche anhaftenden Kohlenstoff-Nanoröhrchen Substrat wird, beispielsweise durch eine Erwärmung, an der beschichteten Oberfläche in seiner Viskosität zumindest im Oberflächen nahen Bereich verringert, so dass es in diesem Bereich erweicht ist. Gleichzeitig oder nachfolgend dazu sollen Druckkräfte ausgeübt werden, um die Kohlenstoff-Nanoröhrchen im Oberflächen nahen Bereich des Substrats einzubetten. Durch die Abkühlung sind dann die Kohlenstoff-Nanoröhrchen dauerhaft in der Polymeroberfläche fixiert. Die Druckkräfte können mit einer Presse oder mit mindestens einer Walze aufgebracht werden. Die Presse oder walze(n) können dabei beheizbar sein. Eine Erwärmung kann aber auch durch eine geeignete Bestrahlung erreicht werden. Ein beschichtetes in Form einer Folie oder einer Platte ausgebildetes Substrat kann auch zwischen zwei Druckwalzen hindurch bewegt werden.

**[0037]** Dieses Verfahren ist mit dem Laminieren vergleichbar.

**[0038]** Allein oder zusätzlich zum Erwärmen kann die Viskosität an der Oberfläche im Oberflächen nahen Bereich durch den Auftrag eines für das jeweilige Polymer geeigneten Lösungsmittels reduziert und dieser Bereich ausreichend erweicht werden. Ein Lösungsmittel kann in hierfür ausreichender Menge beispielsweise auf die jeweilige Oberfläche aufgesprüht werden. Die Kohlenstoff-Nanoröhrchen können dabei bereits auf die Oberfläche appliziert worden sein.

**[0039]** So können als Lösungsmittel z.B. für PMMA als Polymer Aceton, Toluol, Tetrahydrofuran oder andere für PMMA geeignete Lösungsmittel eingesetzt werden.

**[0040]** Die Einbettung der Kohlenstoff-Nanoröhrchen kann auch in dieser Form durch ausgeübte Druckkräfte erreicht oder zumindest unterstützt werden. Das eingesetzte Lösungsmittel kann nach der Einbettung verdampft werden.

**[0041]** Der für die elektrische Leitfähigkeit erforderliche Anteil an Kohlenstoff-Nanoröhrchen ist sehr klein. Die optische Transparenz wird somit nur geringfügig reduziert. Die mechanischen, chemischen und thermischen Eigenschaften des polymeren Basiswerkstoffs werden nicht oder nur sehr geringfügig verändert.

**[0042]** Durch den gradierten Übergang des Anteils an Kohlenstoff-Nanoröhrchen ausgehend von der jeweiligen Oberfläche in das Innere des Elements ändert sich der optische Brechungsindex ebenfalls entsprechend, so dass keine Brechung elektromagnetischer Strahlung an einer Grenzfläche, wie beim Stand der Technik, auftritt.

**[0043]** Für die Herstellung können an sich bekannte Technologien, wie sie bei der Verarbeitung von Polymeren eingesetzt werden, genutzt werden. Es ist kein Un-

terdruck oder gar Vakuumbedingungen erforderlich.

**[0044]** Nachfolgend soll die Erfindung an Hand von Beispielen näher erläutert werden.

#### 5 Beispiel 1:

**[0045]** Mit 12 mg Kohlenstoff-Nanoröhrchen und 12 g wässriger Natriumdodecylsulfonsäurelösung wurde eine Dispersion hergestellt. Der Säureanteil lag dabei bei 1 Masse-%.

**[0046]** Die Dispersion wurde zur besseren Verteilung der Kohlenstoff-Nanoröhrchen mit Ultraschallwellen beaufschlagt. Nicht dispergierbare oder unlösliche Bestandteile wurden abzentrifugiert.

**[0047]** Die Dispersion, mit Kohlenstoff-Nanoröhrchen wurde auf eine Oberfläche eines temporären Glassubstrats, in Form einer Glasscheibe, gesprüht und getrocknet.

**[0048]** Das so beschichtete temporäre Substrat wurde mittels eines Abstandshalters (Polymerdichtung) und einer weiteren unbeschichteten Glasscheibe zu einer Polymerisationskammer montiert. Die beschichtete Oberfläche des temporären Substrats wies in deren Inneres. Durch den Abstandshalter befand sich im Inneren der Polymerisationskammer ein Hohlraum, der mit einem Polymer befüllt werden soll.

**[0049]** Hierfür wurden 5 g Methylmetacrylat (MMA) mit 1,5 g Butandiolmonoacrylat (BDMA), 1,5 g Trimethylpropanetriacrylat (TMPTA) und 0,08 g 2,4,6-trimethylbenzylphosphinoxid (TPO) vermischt. Diese Monomermischung wurde dann in das Innere der Polymerisationskammer gefüllt, bis der Hohlraum vollständig ausgefüllt war. Die Aufhärtung erfolgte über einen Zeitraum von 25 min. Dabei wurde UV-Strahlung eingesetzt.

**[0050]** Im Anschluss daran wurde die Polymerisationskammer demontiert und dabei das fertige Element entformt.

**[0051]** Das Element hatte eine Gesamtdicke von 1,58 mm und eine Fläche von 1848 mm<sup>2</sup>. Im mittels der Kohlenstoff-Nanoröhrchen elektrisch leitenden Bereich wurde ein elektrischer Widerstand von 10 kOhm erreicht. Bei einer Wellenlänge elektromagnetischer Strahlung von 600 nm wurde noch eine optische Transparenz von 75 % erreicht.

#### 45 Beispiel 2:

**[0052]** Es wurde eine wässrige Dispersion in der 0,1 Masse-% Kohlenstoff-Nanoröhrchen, 1 Masse-% Natrium-Dodecylbenzen-Sulfonat als Tensid enthalten waren hergestellt und mittels Ultraschall bei 20 kHz über einen Zeitraum von ca. 0,5 Stunden dispergiert. Im Anschluss wurde die Dispersion mit 2600 g über einen Zeitraum von 12 min zentrifugiert.

**[0053]** Die nach dem Zentrifugieren erhaltenen oberen 80 % der Dispersion wurden für den Auftrag in ein Formwerkzeug, das zum Kunststoffspritzgießen geeignete ist, mit einer Airbrushdüse bei einem Druck von 4 bar und

mit einem Volumenstrom von 0,1 ml/min aufgebracht.

**[0054]** Die so beschichtete Oberfläche wurde mit Ethanol gewaschen, um das Tensid zu entfernen. Anschließend erfolgte eine Trocknung zur Entfernung der Flüssigkeitsrückstände.

**[0055]** Das Formwerkzeug wurde dann geschlossen und ein in Form einer Schmelze vorliegendes Polymer eingespritzt. Es wurde dabei eine Halte- und Aushärtezeit von 20 s bis zum Entformen eingehalten.

**[0056]** Das herzustellende Element hatte dabei Abmaße von 150 mm \* 150 mm \* 5 mm. Es wurden zwei Polymere, nämlich Polyamid 11 und Polycarbonat für die Herstellung eines erfindungsgemäßen Elements unter ansonsten gleichen Bedingungen eingesetzt.

**[0057]** Das erfindungsgemäß aus Polycarbonat hergestellte Element hatte eine optische Transparenz bei einer Wellenlänge von 600 nm von 74,2 %. Die Transparenz eines Elements ohne eingebettete Kohlenstoff-Nanoröhrchen lag im Gegensatz dazu bei 81,6 %.

**[0058]** Das erfindungsgemäß aus Polyamid hergestellte Element hatte eine optische Transparenz bei einer Wellenlänge von 600 nm von 79,1 %. Die Transparenz eines Elements ohne eingebettete Kohlenstoff-Nanoröhrchen lag im Gegensatz dazu bei 84,4 %. Die Transparenz wurde also nur geringfügig reduziert.

**[0059]** Die Elemente erreichten einen elektrischen Oberflächenwiderstand von 12,3 k $\Omega$  für Polycarbonat und 28,8 k $\Omega$  für Polyamid, gemessen mit der Vier-Punkt-Methode.

#### Beispiel 3

**[0060]** Es wurde eine Dispersion, wie beim Beispiel 2 hergestellt und aufgetragen.

**[0061]** Es wurde eine Folie aus Polyethylenterephthalat mit Glycol (PET-G) mit einer Dicke von 500  $\mu$ m und einer Fläche von 250 mm \* 200 mm entsprechend beschichtet.

**[0062]** Tensid und Wasser wurden ebenfalls, wie beim Beispiel 2 entfernt.

**[0063]** Die trockene Folie wurde zwischen zwei beheizten Druckwalzen geführt und dabei die Kohlenstoff-Nanoröhrchen durch die wirkenden Druckkräfte in das durch Erwärmen erweichte Polymer eingedrückt, so dass sie im Oberflächen nahen Bereich eingebettet waren.

**[0064]** Dabei wurde eine Temperatur von 120 °C an den Druckwalzen eingehalten.

**[0065]** Die mit den Kohlenstoff-Nanoröhrchen modifizierte PET-Folie hatte eine optische Transparenz von 79,8 % bei einer Wellenlänge von 600 nm. Eine von Kohlenstoff-Nanoröhrchen freie PET-Folie hatte im Vergleich eine Transparenz von 85,5 %.

**[0066]** Die erfindungsgemäß erhaltene Folie hatte einen elektrischen Oberflächenwiderstand von 110 k $\Omega$ .

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Elements, das zumindest an einer Oberfläche elektrisch leitend und mit Kohlenstoff-Nanoröhrchen und einem Polymer gebildet ist, **dadurch gekennzeichnet, dass** in einem Verfahrensschritt

(i)-eine Oberfläche eines Formwerkzeuges mit Kohlenstoff-Nanoröhrchen beschichtet wird; in einem nachfolgenden Schritt

(ii) ein ausreichend viskoses Polymer oder eine Polymervorstufe in gelöster Form, in Form einer Schmelze oder teilweise polymerisierter Form als Monomer in das Formwerkzeug eingefüllt wird, wobei das Polymer ausgewählt ist aus PMMA, PET, PC, PS, Polymere aus der Gruppe der Polyester, Polyolefine, Polyurethane, Polyacrylate und PMA sowie Copolymere oder Kombinationen davon; im Schritt

(iii) das Polymer oder Polymervorstufe ausgehärtet wird und im Schritt

(iv) das mit dem ausgehärteten Polymer und den Kohlenstoff-Nanoröhrchen gebildete Element aus dem Formwerkzeug entformt wird; wobei

Kohlenstoff-Nanoröhrchen im Polymer des Elements mit einem Anteil von maximal 0,1 Masse-% eingebettet werden.

2. Verfahren zur Herstellung eines Elements, das zumindest an einer Oberfläche elektrisch leitend und mit Kohlenstoff-Nanoröhrchen und einem Polymer gebildet ist, **dadurch gekennzeichnet, dass** auf mindestens eine Oberfläche eines polymeren Substrats Kohlenstoff-Nanoröhrchen aufgetragen werden, dann die Viskosität des polymeren Substrats zumindest im Oberflächen nahen Bereich verringert wird, indem die mit Kohlenstoff-Nanoröhrchen beschichtete Oberfläche erwärmt und/oder mit einem Lösungsmittel für das Polymer ein Oberflächen naher Bereich angelöst wird und dabei gleichzeitig oder nachfolgend die Kohlenstoff-Nanoröhrchen im Oberflächen nahen Bereich durch Ausübung von Druckkräften mit einem Anteil von maximal 0,1 Masse-% eingebettet werden; wobei das Polymer ausgewählt ist aus PMMA, PET, PC, PS, Polymere aus der Gruppe der Polyester, Polyolefine, Polyurethane, Polyacrylate und PMA sowie Copolymere oder Kombinationen davon.

3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Kohlenstoff-Nanoröhrchen in Form einer wässrigen Dispersion auf die Oberfläche des Formwerkzeuges aufgetragen und anschließend getrocknet werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Oberfläche eines temporären Substrats, das eine Wand eines Formwerkzeuges bildet, mit Kohlenstoff-Nanoröhrchen beschichtet wird. 5
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** im Schritt (iii) Lösungsmittel verdampft oder das Monomer durch einen Energieeintrag ausgehärtet oder polymerisiert wird. 10
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 3 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** im Schritt (ii) das Polymer, Polymervorstufe oder Monomer in das Formwerkzeug mit erhöhtem Druck eingespritzt wird. 15
7. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Kohlenstoff-Nanoröhrchen eines mit Kohlenstoff-Nanoröhrchen beschichteten polymeren Substrats in einer Presse oder mit mindestens einer Druckkräfte auf die Oberfläche des Substrats ausübenden Walze in den Oberflächen nahen Bereich des Substrats eingebettet werden. 20 25
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil an Kohlenstoff-Nanoröhrchen ausgehend von der Oberfläche sukzessive verringert wird. 30

#### Claims

1. A method for producing an element which is electrically conductive at least at one surface thereof and is formed with carbon nanotubes and a polymer, **characterized in that** in a method step 35
  - (i) a surface of a moulding tool is coated with carbon nanotubes; 40  
in a subsequent step
  - (ii) a sufficiently viscous polymer or a polymer precursor is filled in the moulding tool in dissolved form, in the form of a melt or in a partially polymerised form as a monomer, wherein the polymer is selected from PMMA, PET, PC, PS, polymers of the group of polyesters, polyolefins, polyurethanes, polyacrylates and PMA as well as copolymers or combinations thereof; 45
  - in step
  - (iii) the polymer or the polymer precursor is hardened and 50  
in step
  - (iv) the element which is formed with the hardened polymer and the carbon nanotubes is demoulded from the moulding tool; wherein carbon nanotubes are embedded in the polymer 55

of the element in a proportion of 0.1 % by mass at a maximum.

2. A method for producing an element which is electrically conductive at least at one surface thereof and is formed with carbon nanotubes and a polymer, **characterized in that** carbon nanotubes are applied to at least one surface of a polymeric substrate, subsequently viscosity of the polymeric substrate is reduced at least in the area near the surface by heating the surface which is coated with carbon nanotubes and/or by partially dissolving an area near the surface using a solvent for the polymer, and the carbon nanotubes are thereby simultaneously or subsequently embedded in the area near the surface in a proportion of 0.1 % by mass at a maximum by application of compressive forces; wherein the polymer is selected from PMMA, PET, PC, PS, polymers of the group of polyesters, polyolefins, polyurethanes, polyacrylates and PMA as well as copolymers or combinations thereof.
3. A method according to claim 1, **characterized in that** the carbon nanotubes are applied to the surface of the moulding tool in the form of an aqueous dispersion and are subsequently dried.
4. A method according to claim 1 or 3, **characterized in that** a surface of a temporary substrate which forms a wall of a moulding tool is coated with carbon nanotubes.
5. A method according to one of claims 1 or 2, **characterized in that** in step (iii) solvent is evaporated or the monomer is hardened or polymerised by application of energy.
6. A method according to one of claims 1 or 3 to 6, **characterized in that** in step (ii) the polymer, the polymer precursor or the monomer is injected into the moulding tool with increased pressure.
7. A method according to claim 2, **characterized in that** the carbon nanotubes of a polymeric substrate which is coated with carbon nanotubes is embedded in the area near the surface of the substrate in a press or using at least one roller exerting compressive forces onto the surface of the substrate.
8. A method according to one of the preceding claims, **characterized in that** the proportion of carbon nanotubes is successively reduced starting from the surface.

#### Revendications

1. Procédé de fabrication d'un élément qui au moins

sur une surface est conducteur de l'électricité, et est formé avec des nanotubes de carbone et un polymère, **caractérisé en ce que**, dans une étape du procédé

(i) on applique des nanotubes de carbone sur une surface d'un moule ;  
dans une étape suivante

(ii) on introduit dans le moule un polymère suffisamment visqueux ou un précurseur de polymère sous forme dissoute, sous forme d'une masse fondue ou d'une forme partiellement polymérisée en tant que monomère, le polymère étant choisi parmi le PMMA, le PET, le PC, le PS, les polymères du groupe des polyesters, des polyoléfinés, des polyuréthanes, des polyacrylates et du PMA, ainsi que les copolymères ou combinaisons de ceux-ci ;  
dans l'étape

(iii) le polymère ou le précurseur de polymère est durci, et  
dans l'étape

(iv) l'élément formé du polymère durci et des nanotubes de carbone est démoulé du moule ;

les nanotubes de carbone étant incorporés dans le polymère de l'élément selon une proportion au maximum de 0,1 % en masse.

2. Procédé de fabrication d'un élément qui au moins sur une surface est conducteur de l'électricité et est formé avec des nanotubes de carbone et un polymère, **caractérisé en ce qu'on** applique sur au moins une surface d'un substrat polymère des nanotubes de carbone, puis on diminue la viscosité du substrat polymère, au moins dans la zone proche de la surface, en chauffant la surface revêtue de nanotubes de carbone et/ou en provoquant à l'aide d'un solvant pour le polymère la dissolution d'une zone proche de la surface, et simultanément, ou ultérieurement, on incorpore les nanotubes de carbone dans la zone proche de la surface, en exerçant des forces de compression, selon une proportion au maximum de 0,1 % en masse ; le polymère étant choisi parmi le PMMA, le PET, le PC, le PS, les polymères du groupe des polyesters, des polyoléfinés, des polyuréthanes, des polyacrylates et du PMA, ainsi que les copolymères ou combinaisons de ceux-ci.
3. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** les nanotubes de carbone sont appliqués sous forme d'une dispersion aqueuse sur la surface du moule, puis sont séchés.
4. Procédé selon la revendication 1 ou 3, **caractérisé en ce qu'on** applique des nanotubes de carbone sur une surface d'un substrat temporaire qui forme une paroi d'un moule.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, **caractérisé en ce que** dans l'étape (iii) on évapore le solvant, ou on durcit ou polymérise le monomère par un apport d'énergie.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 3 à 6, **caractérisé en ce que** dans l'étape (ii) on injecte le polymère, le précurseur de polymère ou le monomère dans le moule sous pression élevée.

7. Procédé selon la revendication 2, **caractérisé en ce que** les nanotubes de carbone d'un substrat polymère revêtu de nanotubes de carbone sont incorporés dans la zone du substrat proche de la surface, dans une presse, ou avec un cylindre exerçant des forces de compression sur la surface du substrat.

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'on** diminue successivement la proportion des nanotubes de carbone, à partir de la surface.

## IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

### In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 20030158323 A1 [0004]
- WO 2007024206 A2 [0005]
- WO 2007024206 A [0008] [0026]
- US 20060274049 A [0009]

### In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- Development of transparent conducting composites by surface infiltration of nanotubes into commercial polymer films. **VON O'CONNOR et al.** CARBON. ELSEVIER, 01. Juli 2009, vol. 47, 1983-1988 [0010]
- Fabrication of carbon nanotube based transparent-conductive thin films using layer-by-layer technology. **YU et al.** SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY. ELSEVIER, 14. Januar 2008, vol. 202, 2002-2007 [0011]
- Fabrication of transparent conductive carbon nanotubes/polyurethaneurea composite films by solvent evaporation-induced self assembly (EISA). **KI, H. S. et al.** COMPOSITE SCIENCE AND TECHNOLOGY. ELSEVIER, 01. April 2009, vol. 69, 645-650 [0012]
- Electrodeposited carbon nanotubes as template for preparation of semitransparent conductive thin films by in situ polymerization of methyl methacrylate. **VALENTINI et al.** CARBON. ELSEVIER, 20. Oktober 2007, vol. 45, 2685-2691 [0013]