



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2007 029 008 A1** 2008.12.24

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2007 029 008.1**

(22) Anmeldetag: **23.06.2007**

(43) Offenlegungstag: **24.12.2008**

(51) Int Cl.⁸: **C08J 5/04 (2006.01)**

C08K 7/04 (2006.01)

B29C 47/40 (2006.01)

B29B 7/48 (2006.01)

(71) Anmelder:

Bayer MaterialScience AG, 51373 Leverkusen, DE

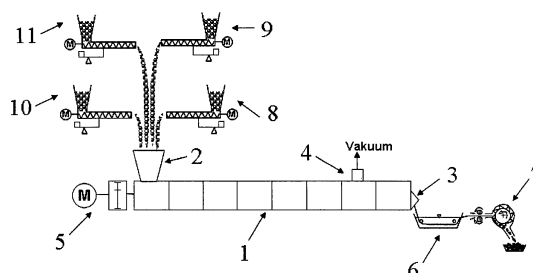
(72) Erfinder:

**Bierdel, Michael, Dr., 51373 Leverkusen, DE;
Buchholz, Sigurd, Dr., 50767 Köln, DE; Michele,
Volker, Dr., 51065 Köln, DE; Mieczko, Leslaw, Prof.
Dr., 41542 Dormagen, DE; Rudolf, Reiner, Dr.,
51373 Leverkusen, DE; Wolf, Aurel, Dr., 42489
Wülfrath, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung eines leitfähigen Polymerverbundwerkstoffs**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines elektrisch leitfähigen Kohlenstoffnanoröhrchen-Polymerverbundwerkstoffs mit vermindertem Oberflächenwiderstand, bei dem eine Kohlenstoffnanoröhrchen-Polymerschmelze-Mischung in einem doppelwelligen Schneckenextruder dispergiert und anschließend extrudiert wird.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines elektrisch leitfähigen Polymerverbundwerkstoffs mit vermindertem Oberflächenwiderstand auf Basis von thermoplastischen Polymeren und Kohlenstoffnanoröhrchen, bei dem eine Kohlenstoffnanoröhrchen-Polymerschmelze-Mischung in einem doppelwelligen Schneckenextruder dispergiert und anschließend extrudiert wird. Die Kohlenstoffnanoröhrchen werden im Folgenden abkürzend als „CNT“ bezeichnet.

[0002] Ein vergleichbares Verfahren ist prinzipiell bekannt aus WO 2005/014259 A1. Hiernach wird eine CNT-Polymermischung im Batchbetrieb in einem Mini-Doppelschneckenextruder mit gleichlaufenden, konischen Wellen und einem Rückflusskanal vermischt und nach mehrfachem Durchlaufen des Extruders extrudiert. Das Verfahren eignet sich nur für den Labormaßstab, die verarbeiteten Mengen betragen 4–15 Gramm. Eine Übertragung in den industriellen Maßstab (d. h. einem Durchsatz im Bereich von Tonnen pro Stunde) ist nicht möglich oder zumindest äußerst schwierig, da die zu Grunde liegenden Apparate für einen kontinuierlichen Betrieb im großtechnischen Betrieb nicht geeignet sind. Die Dispergierung der CNT erfolgt hierbei im wesentlichen durch hydrodynamische Kräfte.

[0003] In WO 2001/092381 A1 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem eine CNT-Polymermischung hergestellt wird, wobei die Dispergierung der CNT in der Polymerschmelze durch hydrodynamische Kräfte erfolgt. Das Verfahren kann in einem Extruder, einem Rheometer oder einer Faserspinnvorrichtung ausgeführt werden.

[0004] Der Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, stark verknäuelte CNT-Agglomerate mit einem mittleren Durchmesser von 0,5–2 mm, wie sie z. B. nach WO 2006/050903 A2 durch katalytische Gasphasenabscheidung erhalten werden, in einer Polymerschmelze zu dispergieren und die CNT zu vereinzeln und derart homogen in einem Polymer zu verteilen, dass die CNT ein dreidimensionales, elektrisch leitendes Netzwerk im Polymer bilden. Insbesondere soll das Verfahren zur Dispergierung von mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhrchen (Multiwalled Carbon Nanotubes; kurz als MWNT bezeichnet) geeignet sein. Weiterhin sollte das Verfahren problemlos für Durchsätze im industriellen Maßstab modifizierbar (anwendbar) sein, d. h. auf großen Durchsatz im Tonnenmaßstab skalierbar sein.

[0005] Diese Aufgabe wird, ausgehend von dem eingangs beschriebenen Verfahren, erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass thermoplastisches Polymer in fester Phase zusammen mit den Kohlenstoffnanoröhrchen (CNT) dem Haupteinzug eines doppelwelligen Gleichdrall-Schneckenextruders mit nicht konischen Wellen zugeführt wird, und die CNT in der Einzugszone durch Feststoffreibung unter Bildung einer Feststoffmischung vordispergiert werden, dass das Polymer bzw. die Polymere in einer darauf folgenden Aufschmelzzone aufgeschmolzen werden sowie die CNT in dieser Aufschmelzzone überwiegend durch hydrodynamische Kräfte weiter dispergiert werden und in weiteren Zonen in der Polymerschmelze homogen verteilt werden.

[0006] Die Dispergierung der MWNT allein durch Anwendung hydrodynamischer Kräfte, wie in WO 2001/092381 A1 beschrieben, war für die aus dem katalytischen Gasphasenprozess erhaltenen MWNT nicht erfolgreich.

[0007] In einem bevorzugten Verfahren wird der spezifische mechanische Energieeintrag im Schneckenextruder auf einen Wert im Bereich von 0,1 kWh/kg bis 1 kWh/kg, bevorzugt von 0,2 kWh/kg bis 0,6 kWh/kg und die minimale Verweilzeit auf einen Wert im Bereich von 6 s bis 90 s, bevorzugt 8 s bis 30 s eingestellt.

[0008] Es wurde erwartet, dass mit zunehmendem Energieeintrag die CNT zwar besser vereinzelt werden, die Länge der CNT aber stetig abnimmt. Da die elektrische Leitfähigkeit nach der allgemeinen Theorie mit sinkendem Länge/Durchmesser-Verhältnis (L/D Verhältnis) abnimmt – bei konstantem CNT-Gehalt und Dispergiergrad –, sollte sie mit steigendem Energieeintrag zunächst steigen wegen der besseren Vereinzelung der CNT, dann aber auf Grund des geringer werdenden L/D-Verhältnisses der CNT wieder sinken. Überraschenderweise wurde aber gefunden, dass auch bei hohem Energieeintrag die elektrische Leitfähigkeit nicht wieder absinkt.

[0009] Das erfindungsgemäße Verfahren bietet den Vorteil, dass sich in wirtschaftlich effizienter Weise CNT-Polymerverbundwerkstoffe mit homogen in der Polymermatrix verteilten CNT und hoher elektrischer Leitfähigkeit, hoher Wärmeleitfähigkeit und sehr guten mechanischen Eigenschaften im industriellen Maßstab herstellen lassen.

[0010] Bevorzugt werden in dem neuen Verfahren mehrwandige (multiwalled) Kohlenstoffnanoröhrchen verwendet.

[0011] Besonders bevorzugt werden Kohlenstoffnanoröhrchen mit einem Verhältnis von Länge zu Außendurchmesser von größer 5, bevorzugt größer 100 verwendet.

[0012] Die Kohlenstoffnanoröhrchen werden besonders bevorzugt in Form von Agglomeraten eingesetzt, wobei die Agglomerate insbesondere einen mittleren Durchmesser im Bereich von 0,5–2 mm haben. Ein weiter bevorzugtes Verfahren, ist dadurch gekennzeichnet, dass die Kohlenstoffnanoröhrchen einen mittleren Durchmesser von 3 bis 100 nm, bevorzugt 3 bis 80 nm, aufweisen.

[0013] Die aus der WO 2006/050903 A2 bekannt gewordenen CNT werden besonders bevorzugt im neuen Verfahren eingesetzt.

[0014] Als thermoplastisches Polymer wird bevorzugt wenigstens eines aus der Reihe Polycarbonat, Polyamid, Polyester, insbesondere Polybutylenterephthalat und Polyethylenterephthalat, Polyether, thermoplastisches Polyurethan, Polyacetal, Fluorpolymer, insbesondere Polyvinylidenfluorid, Polyethersulfone, Polyolefin, insbesondere Polyethylen und Polypropylen, Polyimid, Polyacrylat, insbesondere Poly(methyl)methacrylat, Polyphenylenoxid, Polyphenylensulfid, Polyetherketon, Polyaryletherketon, Styrolpolymerisate, insbesondere Polystyrol, Styrolcopolymer, insbesondere Styrolacrylnitrilcopolymer, Acrylatkautschuk (ASA), Acrylnitrilbutadienstyrolblockcopolymer und Polyvinylchlorid eingesetzt.

[0015] Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Kohlenstoffnanoröhrchen-Polymerverbundwerkstoff erhalten aus dem erfindungsgemäßen Verfahren.

[0016] Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung des nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Kohlenstoffnanoröhrchen-Polymerverbundwerkstoffs zur Herstellung von Formkörpern.

[0017] Im Folgenden wird die Erfindung an Hand von Ausführungsbeispielen und Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen

[0018] [Fig. 1](#) ein Verfahrensschema einer Anlage zur Durchführung des Verfahrens

[0019] [Fig. 2](#) eine schematische Längsschnittdarstellung des in der Anlage nach [Fig. 1](#) verwendeten Doppelschneckenextruders

[0020] [Fig. 3](#) eine Messanordnung zur Bestimmung des elektrischen Oberflächenwiderstandes der CNT-Polymerverbundwerkstoffe

Beispiele

[0021] Die Anlage gem. [Fig. 1](#) besteht im Kern aus einem Doppelwellenschneckenextruder **1** mit einem Einfülltrichter **2**, einem Produktaustrag **3** und einem Absaugstutzen **4**. Die beiden gleichsinnig rotierenden Schneckenwellen (nicht gezeigt) des Extruders **1** werden von dem Motor **5** angetrieben. Die Bestandteile des Kohlenstoffnanoröhrchen-Polymerverbundwerkstoffes (Polymer **1**, Additive (z. B. Antioxidantien, UV-Stabilisatoren, Entformungsmittel), CNT, gegebenenfalls Polymer **2**) werden über Dosierschnecken **8–11** in den Einzugstrichter **2** des Extruders **1** gefördert. Die aus der Düsenplatte **3** austretenden Schmelzestränge werden in einem Wasserbad **6** abgekühlt und erstarrt und anschließend mit einem Granulator **7** zerkleinert.

[0022] Der Doppelschneckenextruder **1** (siehe [Fig. 2](#)) weist unter anderem ein aus zehn Teilen bestehendes Gehäuse auf, in welchem zwei gleichsinnig rotierende, miteinander kämmende Schneckenwellen (nicht gezeigt) angeordnet sind. Die zu compoundierenden Komponenten inkl. der CNT-Agglomerate werden dem Extruder **1** über den am Gehäuseteil **12** angeordneten Einzugstrichter **2** zugeführt.

[0023] Im Bereich der Gehäuseteile **12** bis **13** befindet sich eine Einzugszone, welche vorzugsweise aus Gewindeelementen mit einer Gangsteigung von 2 mal dem Schneckenwellen-Durchmesser (kurz: 2 D) bis 0,9 D besteht. Durch die Gewindeelemente werden die CNT-Agglomerate zusammen mit den anderen Bestandteilen des Kohlenstoffnanoröhrchen-Polymerverbundwerkstoffes zur Aufschmelzzone **14**, **15** hin gefördert und die CNT-Agglomerate dabei durch Reibkräfte zwischen dem in fester Phase befindlichen Polymergranulat und dem ebenfalls in fester Phase befindlichen CNT-Pulver intensiv durchmischt und vordispersiert.

[0024] Im Bereich der Gehäuseteile **14** bis **15** befindet sich die Aufschmelzzone, welche vorzugsweise aus Knetblöcken besteht; es kann auch alternativ – abhängig vom Polymer – eine Kombination aus Knetblöcken und Zahnmischelementen verwendet werden. In der Aufschmelzzone **14**, **15** werden die polymeren Bestandteile aufgeschmolzen und die vordispersierten CNT und Additive weiter dispergiert und intensiv mit den übrigen Verbundwerkstoff-Komponenten vermischt. Die Beheizungstemperatur des Extrudergehäuses im Bereich der Aufschmelzzone **14**, **15** wird auf einen Wert eingestellt, der größer ist als die Schmelztemperatur des Polymeren (bei teilkristallinen Thermoplasten) bzw. die Glasübergangstemperatur (bei amorphen Thermoplasten).

[0025] Im Bereich der Gehäuseteile **16** bis **19** ist im Anschluss an die Aufschmelzzone **14**, **15** zwischen den Fördererelementen der Schneckenwellen eine Nachdispersierzone vorgesehen. Sie weist Knet- und Mischelemente auf, welche eine häufige Umlagerung der Schmelzeströme und eine breite Verweilzeitverteilung bewirken. Auf diese Weise wird eine besonders homogene Verteilung der CNT in der Polymerschmelze erzielt. Sehr gute Ergebnisse wurden mit Zahnmischelementen erreicht. Weiterhin können zum Einmischen der CNT auch Schneckenmischelemente, Exzentrerscheiben, Rückfördererelemente etc. verwendet werden. Es können alternativ auch mehrere Nachdispersierzonen hintereinander geschaltet werden, um die Feindispersierung zu intensivieren. Wichtig für die Erzielung einer möglichst gleichmäßigen CNT-Verteilung im Polymer ist in jedem Fall die Kombination der Vordispersierung in fester Phase, der Hauptdispersierung beim Aufschmelzen des Polymers/der Polymere und der nachgeschalteten Feindispersierung, die in der flüssigen Phase stattfindet.

[0026] Die Entfernung von flüchtigen Substanzen erfolgt in einer Entgasungszone in Gehäuseteil **20** über eine Entgasungsöffnung **4**, welche an eine Absaugvorrichtung (nicht gezeigt) angeschlossen ist. Die Entgasungszone besteht aus Gewindeelementen der Schneckenwellen mit einer Gangsteigung von mindestens 1 D.

[0027] Das letzte Gehäuseteil **21** enthält eine Druckaufbauzone, an deren Ende das compoundierte und entgaste Produkt aus dem Extruder austritt. Die Druckaufbauzone **21** weist Gewindeelemente der Schneckenwelle mit einer Gangsteigung zwischen 0,5 D und 1,5 D auf.

[0028] Die erhaltenen CNT-Polymerverbundwerkstoff Granulate können anschließend mit allen bekannten Thermoplastverarbeitungsverfahren weiterverarbeitet werden. Insbesondere können Formkörper durch Spritzguss hergestellt werden.

[0029] Die Messung des elektrischen Oberflächenwiderstandes erfolgte wie in [Fig. 3](#) dargestellt. Auf den mit Hilfe der Spritzgusstechnik hergestellten kreisförmigen Probekörper **22** mit einem Durchmesser von 80 mm und einer Dicke von 2 mm werden zwei Leitsilberstreifen **23**, **24** aufgebracht, deren Länge B mit ihrem Abstand L übereinstimmt, so dass eine quadratische Fläche sq (Square) definiert wird. Anschließend werden die Elektroden eines Widerstandsmessgerätes **25** auf die Leitsilberstreifen **23**, **24** gepresst und der Widerstandswert am Messgerät **25** abgelesen. Als Messspannung wurde bei Widerständen bis 3×10^7 Ohm/sq 9 Volt verwendet und ab 3×10^7 Ohm/sq 100 Volt.

Beispiel 1

[0030] Die Einarbeitung von mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhrchen (Handelsprodukt: Baytubes® C 150P (CNT hergestellt nach katalytischer Gasphasenabscheidung gemäß WO 2006/050903 A2), Hersteller: Bayer MaterialScience AG) in Polycarbonat (PC) (Handelsprodukt: Makrolon® 2800, Hersteller Bayer MaterialScience AG) erfolgt auf einem Zweiwellenschneckenextruder vom Typ ZSK 26Mc (Coperion Werner & Pfleiderer). In Versuch 1 und 2 werden sowohl das Polymergranulat als auch die CNT über den Haupteinzug bzw. Einfülltrichter 2 in den Extruder dosiert. In Versuch 3 und 4 (Vergleichsversuche) wird das Polymer in den Haupteinzug 2 dosiert und die CNT über einen Seiteneinzug (in [Fig. 2](#) gestrichelt eingezeichnet in Gehäuseteil **16**) der Polymerschmelze zugeführt.

[0031] Die Prozessparameter sind in der folgenden Tabelle 1 dargestellt.

[0032] Die Schmelztemperatur wird mit einem handelsüblichen Temperatursensor direkt in dem an der Düsenplatte **3** austretenden Schmelzestrang gemessen.

[0033] Der spezifische mechanische Energieeintrag wird mittels folgender Gleichung berechnet:
 Spezif. mechanischer Energieeintrag = $2 \cdot \pi \cdot \text{Drehzahl} \cdot \text{Drehmoment der Wellen} / \text{Durchsatz Anzahl und Durchmesser der im Kohlenstoffnanoröhrchen-Polymerverbundwerkstoff enthaltenen nicht vollständig dispersierten CNT-Agglomerate}$ werden mittels eines Lichtmikroskops an einem 5 cm langen Strang aus dem CNT-Polymerverbundwerkstoff gemessen.

Tabelle 1

			Vers.-Nr. 1: PC127	Vers.-Nr. 2: PC128	Vers.-Nr. 3: PC130	Vers.-Nr. 4: PC131
CNT-Anteil	Gew.-%		0,2	0,2	0,2	0,2
Durchsatz	kg/h		18	25	18	25
Drehzahl	1/min		400	600	400	600
Spezif. me- chanischer Energieein- trag	kWh/kg		0.2977	0.3133	0.2901	0.3133
Gehäuse- temperatur in Auf- schmelzso- ne	°C		240	240	240	240
Schmelz- temperatur	°C		328	346	330	348
Partikelan- zahl im Durchmes- serbereich	µm	0,5–10	30	20	80	60
		10–20	6	3	20	30
		20–40	2	1	20	30
		40–60	0	0	0	0

[0034] Es ist eindeutig zu erkennen, dass bei Dosierung der CNT in den Haupteinzug (Versuch 1 und 2) eine wesentlich bessere Dispergierung (= wesentlich weniger CNT-Restagglomerate in allen Größenklassen) erreicht wird als bei Zuführung der CNT in die Polymerschmelze (Versuch 3 und 4). Daraus ergibt sich, dass eine Dispergierung der CNT-Agglomerate durch rein hydrodynamische Kräfte (im Falle von Vergleichsversuchen 3 und 4) unzureichend ist.

Beispiel 2 (Variation des CNT-Anteils)

[0035] Die Einarbeitung von mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhrchen (Handelsprodukt: Baytubes® C 150P (CNT hergestellt nach katalyt. Gasphasenabscheidung gemäß WO 2006/050903 A2), Hersteller Bayer MaterialScience AG) in Polycarbonat (PC) (Handelsprodukt: Makrolon® 2800, Hersteller Bayer MaterialScience AG) erfolgt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren auf einem Zweiwellenschneckenextruder vom Typ ZSK 26Mc (Coperion Werner & Pfleiderer).

[0036] Das Polymergranulat und die CNT werden über den Haupteinzug 2 des Extruders dosiert. Die erhaltenen Granulate werden anschließend zu Probekörpern spritzgegossen und deren elektrischer Oberflächenwiderstand wie in [Fig. 3](#) dargestellt gemessen. Auf die mit Hilfe der Spritzgusstechnik hergestellten kreisförmigen Platten (Probekörper) wurden zwei Leitsilberstreifen aufgebracht, deren Länge B gleich ist wie ihr Abstand L zueinander. Anschließend wurden die Elektroden eines Widerstandsmessgerätes auf die Leitsilberstreifen gepresst und der Widerstandswert am Messgerät abgelesen. Als Messspannung wurde bei Widerständen bis 3×10^7 Ohm/sq 9 Volt verwendet und ab 3×10^7 Ohm/sq 100 Volt.

[0037] Der Oberflächenwiderstand des reinen Makrolon® 2800 beträgt laut Datenblatt des Herstellers 10^{16} Ohm/sq.

[0038] Die Prozessparameter und gemessenen Oberflächenwiderstände sind in der folgenden Tabelle 2 dargestellt.

[0039] Die minimale Verweilzeit wurde folgendermaßen bestimmt: Zunächst wurde reines PC extrudiert, bis ein durchsichtiger Strang aus der Düsenplatte 3 austrat. Dann wurde zusätzlich zum PC-Granulat ca. 0,5 g CNT in den Haupteinzug 2 des Extruders dosiert und mit einer Stoppuhr die Zeit gemessen, bis sich der aus der Düsenplatte 3 austretende Schmelzestrag verfärbt. Diese Zeit ist die minimale Verweilzeit.

Tabelle 2

		Vers.-Nr. 5: PC433	Vers.-Nr. 6: PC434	Vers.-Nr. 7: PC435	Vers.-Nr. 8: PC436
CNT-Anteil	Gew.-%	2	3	5	7,5
Durchsatz	kg/h	26	26	24	22
Drehzahl	1/min	400	400	400	400
Spezif. mecha- nischer. Ener- gieeintrag	kWh/kg	0,263	0,2562	0,2849	0,3148
Gehäusetem- peratur in Auf- schmelzzone	°C	205	205	205	205
Min. Verweil- zeit	s	10,2	10,2	10,7	11,4
Oberflächenwi- derstand	Ohm/sq	$1,58 \times 10^5$	$7,74 \times 10^3$	$2,48 \times 10^3$	$4,98 \times 10^2$

Beispiel 3 (Variation des Energieeintrags)

[0040] Die Einarbeitung von mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhrchen (Handelsprodukt: Baytubes® C 150P (CNT hergestellt nach katalytischer Gasphasenabscheidung gemäß WO 2006/050903 A2), Hersteller Bayer Technology Services) in Polycarbonat (PC) (Handelsprodukt: Makrolon® 2800, Hersteller Bayer MaterialScience AG) erfolgt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren auf einem Zweiwellenschneckenextruder vom Typ ZSK 26Mc (Coperion Werner & Pfleiderer).

[0041] Das Polymergranulat und die CNT werden über den Haupteinzug 2 des Extruders dosiert. Die erhaltenen Granulate werden anschließend zu Probekörpern spritzgegossen und deren elektrischer Oberflächenwiderstand wie in [Fig. 3](#) dargestellt gemessen.

[0042] Die Prozessparameter und gemessenen Oberflächenwiderstände sind in der folgenden Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3

		Vers.-Nr. 9: PC415	Vers.-Nr. 10: PC408	Vers.-Nr. 11: PC409	Vers.-Nr. 12: PC410	Vers.-Nr. 13: PC396
CNT-Anteil	Gew.-%	5	5	5	5	5
Durchsatz	kg/h	24	27	18	9	3
Drehzahl	1/min	400	600	600	600	200
Spezif. me- chanischer. Energieein- trag	kWh/kg	0.2849	0.296	0,3848	0,592	0,7252
Gehäuse- temperatur in Auf- schmelz- zone	°C	205	205	205	205	205
Min. Verweil- zeit	s	10,7	8,9	12,1	23	73
Oberflä- chenwider- stand	Ohm/sq	$6,45 \times 10^3$	$3,65 \times 10^3$	2×10^3	$1,83 \times 10^3$	$5,13 \times 10^3$

[0043] Es ist zu erkennen, dass der Widerstand mit zunehmendem Energieeintrag zunächst sinkt, und dann aber bei hohem Energieeintrag nicht wie erwartet durch CNT-Zerkleinerung deutlich ansteigt, sondern noch unter dem Niveau bei niedrigem Energieeintrag bleibt (Versuch 9).

Beispiel 4 (Variation des CNT-Anteils)

[0044] Die Einarbeitung von mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhrchen (Handelsprodukt: Baytubes® C 150P (CNT hergestellt nach katalyt. Gasphasenabscheidung gemäß WO 2006/050903 A2), Hersteller: Bayer MaterialScience AG) in Polybutylenterephthalat (PBT) (Handelsprodukt: Pocan® B 1600, Hersteller Lanxess Deutschland GmbH) erfolgt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren auf einem Zweiwellenschneckenextruder vom Typ ZSK 26Mc (Coperion Werner & Pfleiderer).

[0045] Das Polymergranulat und die CNT werden über den Haupteinzug **2** des Extruders dosiert. Die erhaltenen Granulate werden anschließend zu Probekörpern spritzgegossen und deren elektrischer Oberflächenwiderstand wie in [Fig. 3](#) dargestellt gemessen.

[0046] Der Oberflächenwiderstand des reinen Pocan® B 1600 beträgt laut Campus Datenbank $> 10^{15}$ Ohm/sq.

[0047] Die Prozessparameter und gemessenen Oberflächenwiderstände sind in der folgenden Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4

		Vers.-Nr. 14: PBT2	Vers.-Nr. 15: PBT3	Vers.-Nr. 16: PBT4	Vers.-Nr. 17: PBT5
CNT-Anteil	Gew.-%	2	3	5	7,5
Durchsatz	kg/h	15	17	19	19
Drehzahl	1/min	400	400	400	400
Spezif. mechanischer Energieeintrag	kWh/kg	0.4440	0.3917	0.3692	0.3692
Gehäusetemperatur in Aufschmelzzone	°C	205	205	205	205
Min. Verweilzeit	s	16,1	15,7	14,2	14,2
Oberflächenwiderstand	Ohm/sq	1.46×10^8	2.24×10^5	7.61×10^2	9.33×10^1

Beispiel 5 (Variation des CNT-Anteils)

[0048] Die Einarbeitung von mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhrchen (Handelsprodukt: Baytubes® C 150P (CNT hergestellt nach katalyt. Gasphasenabscheidung gemäß WO 2006/050903 A2), Hersteller: Bayer MaterialScience AG) in Polyamid 6 (PA 6) (Handelsprodukt: Durethan® B 29, Hersteller Lanxess Deutschland GmbH) erfolgt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren auf einem Zweiwellenschneckenextruder vom Typ ZSK 26Mc (Coperion Werner & Pfleiderer).

[0049] Das Polymergranulat und die CNT werden über den Haupteinzug **2** des Extruders dosiert. Die erhaltenen Granulate werden anschließend zu Probekörpern spritzgegossen und deren elektrischer Oberflächenwiderstand wie in [Fig. 3](#) dargestellt gemessen.

[0050] Der Oberflächenwiderstand des reinen Durethan® B 30, welches vergleichbar zu dem verwendeten Durethan® B 29 ist, beträgt laut Campus Datenbank 10^{13} Ohm/sq.

[0051] Die Prozessparameter und gemessenen Oberflächenwiderstände sind in der folgenden Tabelle 5 dargestellt.

gestellt.

Tabelle 5

		Vers.-Nr. 18: PA58	Vers.-Nr. 19: PA59	Vers.-Nr. 20: PA60
CNT-Anteil	Gew.-%	3	5	7,5
Durchsatz	kg/h	24	22	21
Drehzahl	1/min	400	400	400
Spezif. mechanischer Energieeintrag	kWh/kg	0.2812	0.3027	0.3213
Gehäusetemperatur in Aufschmelzzone	°C	190	190	190
Min. Verweilzeit	s	10,7	11,4	11,7
Oberflächenwiderstand	Ohm/sq	$> 1.00 \times 10^{11}$	1.53×10^6	6.16×10^5

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- WO 2005/014259 A1 [[0002](#)]
- WO 2001/092381 A1 [[0003](#), [0006](#)]
- WO 2006/050903 A2 [[0004](#), [0013](#), [0030](#), [0035](#), [0040](#), [0044](#), [0048](#)]

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines leitfähigen Kohlenstoffnanoröhrchen-Polymerverbundwerkstoffs, bei dem Kohlenstoffnanoröhrchen und thermoplastisches Polymer in einem doppelwelligen Schneckenextruder mit gleichsinnig rotierenden, nicht konischen Wellen gemischt und anschließend extrudiert werden, **dadurch gekennzeichnet**, dass

a) die Kohlenstoffnanoröhrchen zusammen mit dem Polymer bzw. den Polymeren und ggf. Additiven in fester Phase dem Haupteinzug (2) des Schneckenextruders (1) zugeführt werden, die Kohlenstoffnanoröhrchen in der Einzugszone (12, 13) durch Feststoffreibung unter Bildung einer Feststoffmischung vordispersiert werden und in der Aufschmelzzone (14, 15) überwiegend durch hydrodynamische Kräfte weiter dispersiert werden, und

b) die resultierende Mischung in mindestens einer weiteren Zone (16, 17, 18, 19) des Schneckenextruders (1) weiter nachdispersiert und die Kohlenstoffnanoröhrchen in der Polymerschmelze homogen verteilt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der spezifische mechanische Energieeintrag im Schneckenextruder (1) auf einen Wert im Bereich von 0,1 kWh/kg bis 1 kWh/kg und die minimale Verweilzeit auf einen Wert im Bereich von 6 s bis 90 s eingestellt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der spezifische mechanische Energieeintrag im Schneckenextruder (1) insbesondere im Bereich von 0,2 kWh/kg bis 0,6 kWh/kg und die minimale Verweilzeit insbesondere im Bereich von 8 s bis 30 s eingestellt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1–2, dadurch gekennzeichnet, dass mehrwandige (multiwalled) Kohlenstoffnanoröhrchen verwendet werden.

5. Verfahren nach Anspruch 1–4, dadurch gekennzeichnet, dass Kohlenstoffnanoröhrchen mit einem Verhältnis von Länge zu Außendurchmesser von größer 5, bevorzugt größer 100, verwendet werden.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Kohlenstoffnanoröhrchen als Agglomerate eingesetzt werden.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Kohlenstoffnanoröhrchen einen mittleren Durchmesser von 3 bis 100 nm, bevorzugt 3 bis 80 nm, aufweisen.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das thermoplastische Polymer wenigstens eines aus der Reihe Polycarbonat, Polyamid, Polyester, insbesondere Polybutylenterephthalat und Polyethylenterephthalat, Polyether, thermoplastisches Polyurethan, Polyacetal, Fluorpolymer, insbesondere Polyvinylidenfluorid, Polyethersulfone, Polyolefin, insbesondere Polyethylen und Polypropylen, Polyimid, Polyacrylat, insbesondere Poly(methyl)methacrylat, Polyphenylenoxid, Polyphenylsulfid, Polyetherketon, Polyaryletherketon, Styrolpolymerisate, insbesondere Polystyrol, Styrolcopolymer, insbesondere Styrolacrylnitrilcopolymer, Acrylatkautschuk (ASA), Acrylnitrilbutadienstyrolblockcopolymer und Polyvinylchlorid ist.

9. Kohlenstoffnanoröhrchen-Polymerverbundwerkstoff erhalten aus einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8.

10. Verwendung des Kohlenstoffnanoröhrchen-Polymerverbundwerkstoff nach Anspruch 9 zur Herstellung von Formkörpern.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

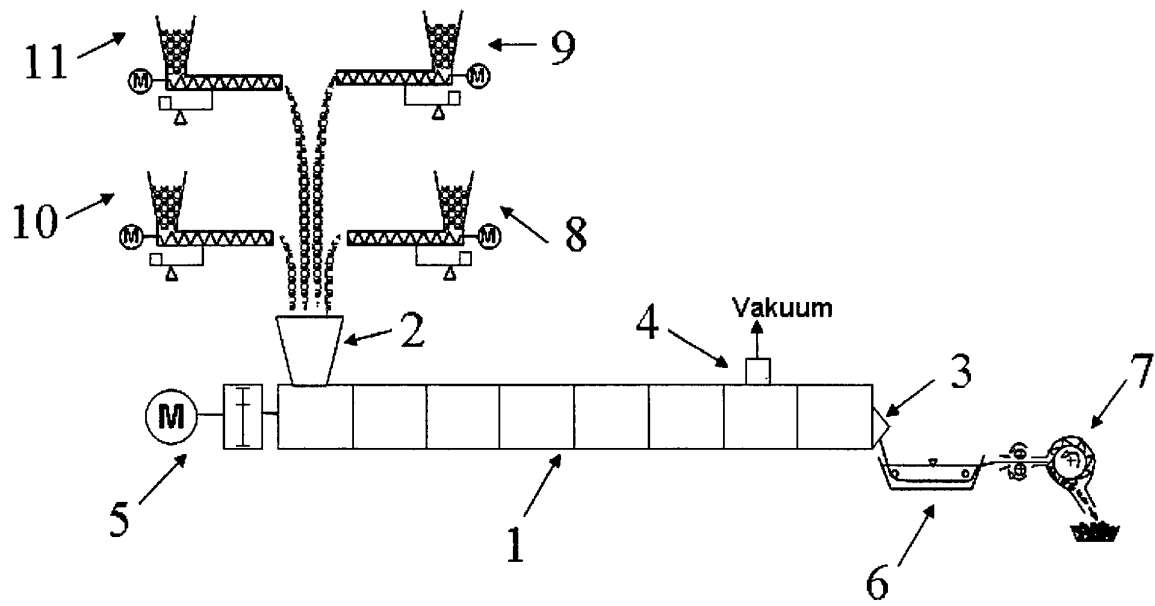


Fig.1

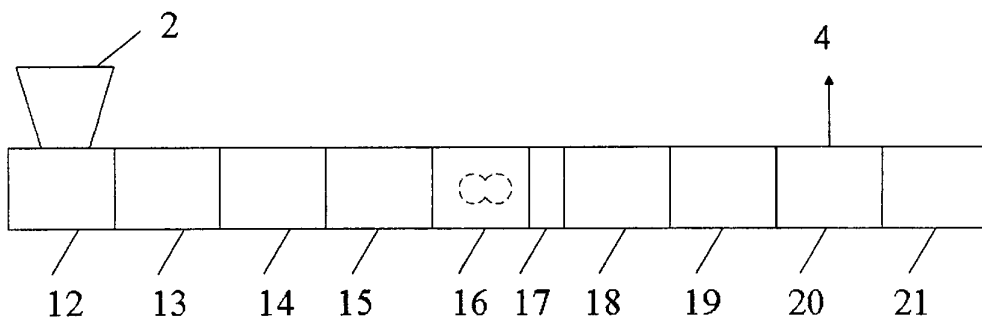


Fig. 2

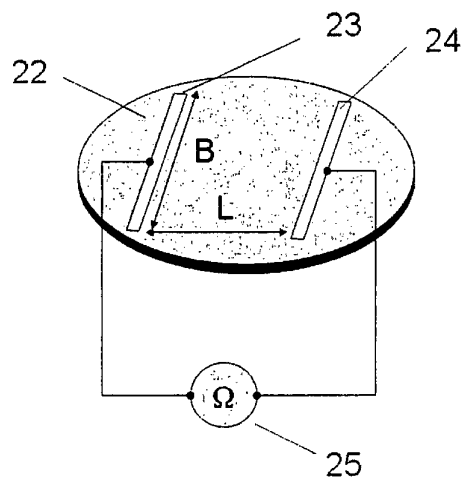


Fig 3