

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01B 1/24

C08K 3/04 C08L 77/00



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00807266.3

[45] 授权公告日 2004 年 12 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1181497C

[22] 申请日 2000.4.13 [21] 申请号 00807266.3

[30] 优先权

[32] 1999.5.7 [33] US [31] 09/307194

[32] 1999.11.16 [33] US [31] 09/440720

[86] 国际申请 PCT/US2000/009868 2000.4.13

[87] 国际公布 WO2000/068299 英 2000.11.16

[85] 进入国家阶段日期 2001.11.6

[71] 专利权人 通用电气公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 R·达马拉彦 R·霍桑

B·马祖姆达 A·奥辛斯基

C·H·克维茨

J·P·H·克伊伦

A·C·本尼科姆 I·施罗泽

J·马特希森

审查员 张璇

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 杨九昌

权利要求书 2 页 说明书 8 页

[54] 发明名称 组分控制体电阻率的导电组合物

[57] 摘要

本说明陈述一种生产导电热塑性组合物的方法，此组合物包括分散于一种连续相聚合物里至少一种分散相聚合物，及至少一种导电性赋予剂，其中，组合物的体电阻率至少部分由分散于连续相中分散相的颗粒大小所确定。此热塑性组合物优选地包括至少一种聚苯醚树脂、至少一种聚酰胺树脂、至少一种导电性赋予剂，并任选一种或多种抗冲击改性剂、稳定剂、抗氧剂、润滑剂及填料所形成的相容共混物。

ISSN 1008-4274

1. 一种热塑性组合物，包括：
包含聚苯醚的分散相；
包含聚酰胺的连续相；
5 一种 0.25 - 0.45 重量%相容剂；
以及一种 0.2 - 3.0 重量%的导电性赋予剂，其选自导电碳黑、导电微细碳纤维，及其混合物；
其中，成型后的组合物的比容电阻率小于 100 kOhm-cm.
2. 权利要求 1 的组合物，其中的聚苯醚包括聚 2,6-二甲基苯醚
10 或 2,6-二甲基苯酚与 2,3,6-三甲基苯酚的共聚物。
3. 权利要求 1 的组合物，其中的聚酰胺包括尼龙 6 或尼龙 6 与尼龙 6,6 的共混物。
4. 权利要求 1 的组合物，其包括至少 40 重量%的聚酰胺。
5. 权利要求 1 的组合物，其包括至少一种相容剂，所述相容剂选
15 自柠檬酸、马来酸酐、富马酸、苹果酸以及上述相容剂的衍生物。
6. 权利要求 1 的组合物，其包括小于 1.5 重量%的导电性赋予剂。
7. 权利要求 1 的组合物，其中成型后的组合物的比容电阻率小于
20 kOhm-cm.
8. 权利要求 1 的组合物，还包括 1% - 15 重量%的弹性体嵌段共
20 聚物。
9. 权利要求 1 的组合物，进一步包括一种或多种抗冲击改性剂、
稳定剂、抗氧化剂、润滑剂及填料。
10. 权利要求 1 的组合物，其中分散相颗粒的平均尺寸在 0.2 微
米 - 3.0 微米之间。
- 25 11. 权利要求 1 的组合物，其中，至少 50%的导电性赋予剂保留
于连续相之中。
12. 权利要求 1 的组合物，其中，至少 80%的导电性赋予剂保留
于连续相之中。
13. 权利要求 1 的组合物，其中，所有导电性赋予剂保留于连续
30 相之中。
14. 权利要求 1 的组合物，其中，至少一种导电性赋予剂选自导
电碳黑与导电微细碳纤维。

15. 权利要求 1 的组合物, 其中, 成型后的组合物的比容电阻率小于 10 k Ω m-cm.
16. 权利要求 1 的组合物, 其中, 成型后的组合物的比容电阻率小于 50 k Ω m-cm.
- 5 17. 权利要求 1 的组合物, 其中, 导电性赋予剂包括微细碳纤维.
18. 一种生产导电热塑性组合物的方法, 包括:
把下列物质共混形成分散很好的混合物:
一种聚苯醚;
一种聚酰胺;
- 10 0.2 至 0.45 重量%的一种相容剂;
以及一种 0.2 - 3.0 重量%的导电性赋予剂, 其选自导电炭黑、导电微细碳纤维, 及其混合物;
其中, 成型后的组合物的比容电阻率小于 100 k Ω m-cm.

组分控制体电阻率的导电组合物

5 技术领域

本发明陈述一种制造一类导电热塑性组合物的方法，所述导电热塑性组合物包括至少一种分散相、一个连续相、至少一种导电性赋予剂，其中，该组合物的体电阻率至少部分由在连续相中分散相的颗粒尺寸所确定。此热塑性组合物优选地包括至少一种聚苯醚树脂、至少一种聚酰胺树脂、至少一种导电性赋予剂、及任选一种或多种抗冲击改性剂、稳定剂、抗氧剂、润滑剂及填料所形成的相容共混物。在一个实施方案中，本发明提供了一种控制如下的相容的共混物体电阻率的方法，此共混物包括至少一种聚苯醚树脂及至少一种聚酰胺树脂，其中聚苯醚树脂是分散相，并且，此方法包括改变相容剂的含量，和/或调节聚苯醚树脂与聚酰胺树脂之间共聚物浓度及其单体含量，和/或分散相的颗粒尺寸。

本发明同时陈述本方法的导电组合物以及从它们制造的物品。

背景技术

相关技术简述

多年以来，汽车制造商一直在研究使用塑料板件来替代冲压成型的金属板件。替代的目的包括减轻重量，及借消除板件的弯折和锈蚀来加强性能。

在汽车装配工艺中，非常希望以同一操作把塑料板件及金属体板件装配到汽车车架中。随后用电沉积法施以底涂层以使金属部件具有抗腐蚀性。随后，用静电法布施涂料，以保证涂料高速转移到板件上。然而，这些方法的每一步都涉及升温通常超过 180 °C 的烘烤工序，而高温已经部分成为塑料在这些应用中有限成功的原因。

一般对静电喷涂工艺来讲，塑料组分的电导率不够高。本行业众所周知，把导电性添加剂加入树脂组合物中，可以提高它的导电性。这些导电性添加剂通常很贵，较难操作，而且经常损害其它关键性能例如延展性。为了避免诸如此类的副效应，对一特定应用，使导电性添加剂的用量最优化是理想的。

因此很明显，生产导电热塑性组合物的需求继续存在。

发明内容

此发明提供了一种制造导电热塑性组合物的生产方法，这类组合物包括最少两种聚合物，一种分散相聚合物、一种连续相聚合物，以及至少一种导电性赋予剂，其中，组合物的体电阻率至少部分由改变在连续相聚合物中分散相聚合物的颗粒尺寸所控制。优选地，该树脂组合物包括一种由至少一种聚苯醚树脂和至少一种聚酰胺树脂组成的物相容的共混物，其中聚苯醚树脂是分散相。该树脂组合物同时包括一种导电性赋予剂，按树脂组合物总重量计，它包含：或(a)大约0.5%至大约3.0%之间的导电碳黑粉末，或(b)大约0.2%至大约3.0%之间的导电微细碳纤维，或(c)大约0.5%至大约3.0%之间的导电碳黑粉末与导电微细碳纤维的组合，其中，导电性赋予剂主要存在于聚酰胺树脂中。

具体实施方式

本发明中的热塑性组分从能耐喷涂工序烘烤炉温度的树脂制备。能用得上的树脂包括多种聚合物共混物及合金，例如、包含聚碳酸酯的共混物及合金以及包含聚苯醚的共混物及合金。此类共混物及合金的例子包括：聚碳酸酯/ABS、聚苯醚/聚酯、聚苯醚/聚苯硫醚、聚苯醚/聚酰胺。优选地，该树脂组合物是一种包括由聚苯醚树脂与聚酰胺树脂形成的相容的共混物的树脂组合物。

由聚苯醚树脂与聚酰胺树脂形成的相容的共混物在本行业尽人皆知。这些共混物通常由把相容剂加入到含聚苯醚树脂与聚酰胺树脂的组合中，通过反应性共混技术制备。通常认为相容剂使得聚苯醚树脂与聚酰胺树脂之间形成反应产物，而且认为反应产物反过来又会提高聚苯醚树脂与聚酰胺树脂的相容性。据信，该反应产物在减少和稳定分散相颗粒尺寸中起作用，分散相颗粒尺寸是相容性的关键指标。相容性的提高会强化物理性能，例如，提高延展性。对于聚苯醚树脂与聚酰胺树脂的共混物的相容剂，示例包括，柠檬酸、马来酸酐、富马酸、苹果酸以及上面物质的多种衍生物。

对本发明有用的聚苯醚树脂（后面称之为“PPE”）包括所有已知的聚苯醚树脂。较好的树脂包括聚（2,6-二甲基苯）醚以及2,6-二甲基苯酚与2,3,6-三甲基苯酚的共聚树脂。在需要耐高温以适应

例如涂料固化炉的组合物中，具有高于炉温的玻璃转化温度（即 T_g ）的 PPE 是理想的，如同使用高于炉温的熔点（即 T_m ）的聚酰胺树脂那样。在 25 °C 氯仿中测定的特征粘度通常大约在 0.20 至 0.60 dl/g 之间。基于同样的原则，也可用此类树脂的其它同类物。

- 5 PPE 与聚酰胺树脂的比例能在很大范围里变化，但是，最好调整到使聚酰胺树脂保持其连续相。聚酰胺树脂优选最少占树脂总重量的 40%。提高聚酰胺树脂的含量导致延展性增强、流动性变好，并且这经常是所希望的。树脂组合物可以包括不止一种聚酰胺树脂，例如，尼龙 6 与尼龙 6, 6 的共混物。当使用尼龙 6 与尼龙 6, 6 的混合物时，
10 最好用一定量的尼龙 6，以使 PPE 与聚酰胺的相容共混物的耐热性得到最大限度的增强。往往少量尼龙 6 在提高某些物理性能，例如，延展性方面很有用。而且，除了树脂组分中聚酰胺相对粘度外，在聚酰胺或聚酰胺树脂混合物中胺端基对酸端基的比例也可以变化。这些变化可以用来微调希望在最终组合物所拥有的某些物理性能。诸如此类的
15 聚苯醚树脂与聚酰胺树脂的变例也在此发明之中。

本发明中组分中还可以包括许多性能改性剂，例如，用于提高延展性的弹性体。作为此类用途的弹性体在本行业广为人知，而且包括，例如，带苯乙烯链段的共聚物以及各种酸官能团化的乙丙共聚物（例如，马来酸酐接枝的乙丙共聚物）。特别优选的是所谓弹性体嵌段共聚物，例如，A-B-A 三嵌段共聚物，及 A-B 两嵌段共聚物。可用的
20 A-B 及 A-B-A 型嵌段共聚物橡胶添加剂是热塑性橡胶，它包括一个或二个芳香取代烯烃链段，通常为苯乙烯链段，及橡胶链段，例如，部分或全部的氢化丁二烯链段。在本发明的组合物中，特别优选使用这些三嵌段共聚物与二嵌段共聚物的混合物。

- 25 适用的 A-B 及 A-B-A 型嵌段共聚物公开于，如美国专利 3, 078, 254、3, 402, 159、3, 297, 793、3, 265, 765 及 3, 594, 452 以及英国专利 1, 264, 741 中。典型的 A-B 及 A-B-A 型嵌段共聚物例子包括聚苯乙烯-聚丁二烯（SBR）、聚苯乙烯-聚（乙烯-丙烯）、聚苯乙烯-聚异戊二烯、聚（ α -甲基苯乙烯）-聚丁二烯、聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯（SBSR）、聚苯乙烯-聚（乙烯-丁烯）-
30 聚苯乙烯、聚苯乙烯-聚异戊二烯-聚苯乙烯及聚（ α -甲基苯乙烯）-聚丁二烯-聚（ α -甲基苯乙烯），以及它们的选择性氢化产物。

上面提及的嵌段共聚物的混合物也可用。这类 A-B 及 A-B-A 型嵌段共聚物有许多来源，可以从市场上买到，包括由飞利普石油公司出品，商标为 SOLPRENE、壳牌化学品公司出品，商标为 KRATON，Dexco 公司出品商标为 VECTOR，Kuraray 公司出品，商标为 SEPTON 的商品。

5 同样有用的弹性体包括官能团化弹性体聚烯烃，例如包含最少一个由酸酐、环氧、1,3-氧氮杂环戊烷及原酸酯组成的基团片段的弹性体聚烯烃。所述弹性体聚烯烃的基本结构单元衍生自乙烯及至少一种 C₃₋₈ 的正烯烃，例如，丙烯、1-丁烯、1-己烯及 1-辛烯。只要由乙烯及至少一种 C₃₋₈ 的 1-烯烃构成聚合物的主要部分，它们的比例并不重要。

10 在一个实施方案中，官能团化弹性体聚烯烃为一种官能团化的乙丙橡胶或官能团化的乙烯-丙烯-二烯烃弹性体。二烯烃部分是最少一种非共轭二烯烃，例如，亚乙基降冰片烯、1,4-己二烯、或二环戊二烯。在本行业中，这些弹性体聚烯烃常称之为二元乙丙橡胶 (EPR) 及三元乙丙橡胶 (EPDM) 弹性体。

15 可任选的弹性体嵌段共聚物用量，基于组合物的总重量，在 1% 至 15 重量% 之间，优选在 1% 至 10 重量% 之间。前述抗冲击改良剂的各种混合物也可用。其它方面的性能改良剂还包括成核剂、阻燃剂、稳定剂、颜料、染料、以及矿物填料和增强剂。

20 为了使得该组合物充分导电，以取得所希望的静电喷涂能力，该树脂组合物至少得包括一种导电性赋予剂，也就是说，至少一种导电添加剂。所述导电性赋予剂最好从下面材料组中选取，它包含导电炭黑、包括短纤维的导电碳纤维，导电微细碳纤维，以及它们的混合物。所述导电性赋予剂可以在熔态加工步骤直接加入相容共混物，或更优选地，把导电性赋予剂先预分散于组合物的一种树脂中。优选地，把导电性赋予剂先预分散于聚酰胺相中，制得导电性赋予剂在此树脂中的浓缩物，它最终会成为连续相。在本发明的实际操作中，优选使导电性赋予剂主要保留于连续相，比如，聚酰胺里，以使得可用较少量的导电性赋予剂来取得较大量的导电率。“主要保留于连续相”的意思是，最少 50%，优选至少 80%，最好基本上 100% 的导电性赋予剂保留在连续相里。制备树脂组合物，也可以用不止一种的导电性赋予剂浓缩物。

可用的导电碳黑包括 Akzo 公司的 Ketjenblack 牌碳黑。可用的微细碳纤维包括 Hyperion Catalyst International 公司出品的，平均尺寸在大约 2 至 200 微米，长径比大于 100-1000 或更大的碳纤维。如前所述，导电材料可以直接被加入树脂组合物中，或更优选地，
5 被预分散于一种树脂中，优选地，被加入聚酰胺树脂中作为浓缩物使用。

控制导电材料加入量，使得最后的树脂组合物的比容电阻率小于 1×10^5 Ohm-cm，优选小于 1×10^4 Ohm-cm，表面电阻大于 1×10^5 Ohm，
10 优选大于 1×10^6 Ohm。该树脂组合物的比容电阻率更优选小于 4×10^4 Ohm-cm，表面电阻更优选大于 3.5×10^6 Ohm。当比容电阻率小于 1×10^4 Ohm-cm，该树脂组合物有足够的导电能力允许静电喷涂。反过来讲，当表面电阻大于 1×10^5 Ohm 时，该树脂组合物的导电能力又不至于太强，以致使抗蚀剂电沉积于塑料组分中，这是不希望的负效应。随着许多影响因素的变化，如导电性赋予剂的类型、聚苯醚树脂与聚酰胺
15 树脂之间的配比、以及使用的模具条件，导电性赋予剂加入量变化范围很大。本行业技术人员可以根据模塑器件的设计用不着过分尝试，就能很容易地确定优化的一套成型条件。导电性赋予剂用量，基于组合物总重量，一般在约 1.4% 至 2.5 重量%之间，优选地，在 1.6% 至 2.2 重量%之间。典型地，当树脂组合物中包括导电碳黑粉末时，它的用量，
20 基于组合物总重量，一般在 1.5% 至 2.3 重量%之间，优选地，在 1.6% 至 2.0 重量%之间。同样，典型地，当树脂组合物中包括导电微细碳纤维时，它的用量，基于组合物总重量，一般在 0.3% 至 3 重量%之间，优选在 1.6% 至 2.0 重量%之间。

在本发明的实践中，意外地发现，对于给定量的导电性赋予剂及
25 聚合物配比，PPE 颗粒尺寸对组合物的体电阻率起着重要的作用。当 PPE 颗粒尺寸降低到低于某一阈值时，组合物的体电阻率反常增加。如前面讨论的许多因素影响分散相颗粒尺寸。这些因素包括，如树脂重量配比、聚酰胺的胺端基浓度、相容剂类型及含量、树脂分子量及用以制备树脂组合物的混合参数等。据此，本发明包括一种制备导电
30 性热塑性组合物的方法，该组合物包括至少一种分散相聚合物和一种带有至少一种导电性赋予剂的连续相聚合物，其中该组合物的体电阻率由改变连续相聚合物里分散相颗粒尺寸来控制。

本发明的方法一般仅在能形成接近共混物的条件下，通过共混各成分的方法完成。这些条件常包括用单螺杆或双螺杆挤出机，或者能对每个成分施以剪切力的同类混合设备来混合。开始时所有成分可以一起加入于加工系统中，或者使某些添加剂先与一种或多种主成分，

5 优选 PPE、可选弹性体、及/或聚酰胺预混合。在与聚酰胺树脂预混合之前，先把 PPE、弹性体共聚物、与任选的其它成分一起预混合，有时似乎会增强某些性能，例如，抗冲击强度与伸长率，然而，这些性能的强化是以提高相容组合物的粘度为代价来实现的。导电性赋予剂优选以溶在聚酰胺树脂浓缩物形式加入到其它聚酰胺树脂里，或者另

10 外，先把聚酰胺树脂与其它成分混合好后，再加入导电性赋予剂。尽管加工中可以用多个分立的螺杆挤出机，但是优选这些成分可用一种适应不同成分加料的沿长度方向带有多个进料口的单螺杆挤出机来制备。通过挤出机的一个或多个气孔给熔体施以真空，来除去组合物中易挥发物常常是有利的。本行业普通的技术人员不用另外过分的实验

15 就能调整共混时间、温度、以及各成分加料。

优选的成分包括：至少从特征粘度大约 0.35dl/g 至大约 0.50dl/g 之间的 2, 6 - 二甲基苯酚衍生来的 PPE；根据 ISO307 标准测定的相对黏度在大约 120 至 135 之间、端基胺基数目在 45 至 55 之间的至少一种聚酰胺 6, 6 树脂；聚苯乙烯 - 聚(乙烯 - 丙烯)和聚苯乙烯 - 聚(乙

20 烯 - 丁烯) - 聚苯乙烯嵌段共聚物；以在聚酰胺树脂中微细纤维浓缩物形式存在的导电微细碳纤维；其量足以能形成 PPE 的平均颗粒尺寸在大约 0.2 微米至 3.0 微米之间的至少一种相容剂。

本发明还包括由此方法的组合物制备的物品。这些物品包括翼子板、门、后侧围板、厢式断面横梁、行李箱盖、发动机罩子、后视镜

25 外罩、保险杠、加气门，等等。

此处引用的所有专利都被列入作为参考。

下列说明性的实施例演示本发明不同的实施方案。然而，它们并非想以任何方式对本发明加以限制。

实施例：

30 一系列树脂组合物是基于经过抗冲改性的，包含微细碳纤维，使用不同浓度相容剂的聚苯醚树脂与聚酰胺树脂的相容共混物。保持其它变量相对不变，通过改变相容剂的浓度，可以确定颗粒尺寸效应

对体电阻率（导电性的量度）的影响。依据 ISO 3167，用注射成型的多功能测试样品中的窄条平行部分测试体电阻率。依 ISO 2945 所描述，用注射成型设备将测试样品制成哑铃型长条。测试样品的两端呈脆性样断裂，得到规整横截面为 10x4mm，长约 70mm，两端带断裂表面的长条。给两端断裂面涂以银膜，用多用途电表测定断裂面之间的电阻，再依据其尺寸校正电阻并计算体电阻率。重要的是，使用脆性断裂面而不是用刀子或锯子等切割得到的表面。需用时，可以用冷冻试样的办法来获得脆性断裂表面。

下列配方中用到的材料表示为以组合物总重量为准的重量份数

- 10 PPE 0.46 IV 聚(2,6-二甲基苯)醚，来源于通用电气塑料公司
 G-1701 聚苯乙烯-聚(乙烯-丙烯)，来源于壳牌化学品公司
 G-1651 聚苯乙烯-聚(乙烯-丁烯)-聚苯乙烯，来源于壳牌化学品公司
- 15 I-1076 受阻酚抗氧化剂，来源于汽巴-嘉基公司，牌号为 Irganox 1076
 PETS 四硬脂酸季戊四醇酯，来源于 Lonza 有限公司
 KI 碘化钾，来源于 Ajay 化学品公司
 CuI 碘化亚铜，来源于 Ajay 化学品公司
- 20 尼龙 6,6 Ultramid 105 品级，端胺基数目大约 51，相对黏度大约为 126
 微细碳纤维 平均直径为大约 10 至 15 微米、在尼龙 6,6 中的 20% 重量微细碳纤维浓缩物，来源于超离子催化剂国际公司
 马来酸酐 来源于阿莫科公司
- 25 富马酸 来源于 Aristech 化学品公司

用料比例为：PPE (38.6)，G-1651(6.9)，G-1701(3.3)，I-1076(0.3)，PETS(0.3)，KI(0.1)，CuI(0.01)，尼龙 6,6(32.4-33.2)，导电微细纤维(6.5-8.5)，马来酸酐(0.3-0.7)

30 表 1 中的数据示明随着组合物里马来酸酐浓度的变化体电阻率(以 kOhm-cm 为单位)的改变情况。所用微细碳纤维浓缩物占组合物总重量 8.5 重量%，对应于微细碳纤维占组合物总重量约 1.7 重量%。

从表 1 中可以看出，随着相容剂浓度增加，PPE 颗粒尺寸范围下降。不同寻常的是，PPE 颗粒尺寸减小对组合物的体电阻率有影响，其中，减小颗粒尺寸范围增加了电阻率。为取得同等程度的电导率，颗粒尺寸减小需用更高浓度的导电性赋予剂。

- 5 表 2 中，使用富马酸作为相容剂的数据还说明，随着 PPE 颗粒尺寸变化，体电阻率（以 $k\Omega\cdot\text{cm}$ 为单位）随之而变。使用了两种含量的微细碳纤维。

- 10 从比较样品 3、5、7 可以看出，随着相容剂含量增加，其体电阻率也增高，主要是因为随着相容剂含量的增加，PPE 颗粒尺寸变小了。为取得同等程度的电导率，需用更高含量的导电性赋予剂。

应当明白，本发明包括了一种制备一种导电组合物的方法，这种导电组合物的体电阻率小于 $50 k\Omega\cdot\text{cm}$ ，优选小于约 $20 k\Omega\cdot\text{cm}$ ，最优选小于约 $10 k\Omega\cdot\text{cm}$ ，并使用小于组合物总重量 2.0 重量%，优选地，小于 1.5 重量%的导电性赋予剂。

15

表 1

样品	1	2
马来酸酐浓度	0.3	0.7
PPE 颗粒尺寸 (微米)	0.4-1.9	0.3-1.1
体电阻率 ($k\Omega\cdot\text{cm}$)	19 ± 8	163 ± 39

表 2

样品	3	4	5	6	7	8
富马酸	0.25	0.25	0.45	0.45	0.65	0.65
碳纤维浓度	1.0	1.4	1.0	1.4	1.0	1.4
体电阻率 ($k\Omega\cdot\text{cm}$)	25 ± 3	3 ± 0.5	1222 ± 465	9 ± 2	超出测量范围	109 ± 29