

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02811008.0

[51] Int. Cl.

H01B 1/24 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

C09C 1/48 (2006.01)

C09C 1/50 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 9 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1275262C

[22] 申请日 2002.4.3 [21] 申请号 02811008.0

[30] 优先权

[32] 2001.4.6 [33] US [31] 09/828,275

[86] 国际申请 PCT/US2002/010255 2002.4.3

[87] 国际公布 WO2002/082469 英 2002.10.17

[85] 进入国家阶段日期 2003.12.1

[71] 专利权人 卡伯特公司

地址 美国马萨诸塞州

[72] 发明人 桑迪普·巴特 阿兰·蒂伦

审查员 俞文良

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 宋 莉 贾静环

权利要求书 5 页 说明书 13 页

[54] 发明名称

导电聚合物组合物和其制品

[57] 摘要

公开了一种聚合物组合物，尤其是用于汽车应用的。聚合物组合物包含至少一种聚合物和至少一种炭黑，该炭黑的 STSA (统计厚度表面积) 为大约 10 - 大约 200m²/g, I₂ No 为大约 15 - 大约 250mg/g, 着色力大约为 130% 或更小, DBPA 为大约 20 - 大约 450cc/100g, CDBP 为大约 20 - 大约 400cc/100g, I₂No 与 STSA 的比例为大约 0.4 - 大约 2.5, 粒径为大约 14 - 大约 250nm, 挥发物百分含量小于大约 5.0%。还公开了用于汽车应用以及其它应用的制品，以及静电涂漆制品的方法。

1. 一种静电涂漆制品的方法，包括形成含导电聚合物组合物的制品，并且通过静电涂漆涂覆所述制品的至少一部分，其中所述导电聚合物组合物
5 包含至少一种聚合物和至少一种炭黑，该炭黑的统计厚度表面积为 10- 200 m^2/g ，碘值为 15-250mg/g，着色力为 130%或更小，邻苯二甲酸二丁酯吸收值为 20-450cc/100g，粉碎的邻苯二甲酸二丁酯吸收值为 20-400 cc/100 g，碘值与统计厚度表面积的比为从 0.4-2.5，平均粒径为 14-250nm，挥发物百分含量为小于 1.0%，其中炭黑占聚合物组合物的 5wt %-40wt %，并且其中导
10 电聚合物组合物在室温下的体积电阻系数大于 100 欧姆-厘米。
2. 权利要求 1 的方法，其中炭黑的统计厚度表面积为 20-100 m^2/g ，碘值为 20-100 m^2/g ，邻苯二甲酸二丁酯吸收值为 50-300cc/100g，粉碎的邻苯二甲酸二丁酯吸收值为 45-250 cc/100 g。
3. 权利要求 1 的方法，其中炭黑的统计厚度表面积为 20-70 m^2/g ，碘
15 值为 20-75 m^2/g ，邻苯二甲酸二丁酯吸收值为 100-250cc/100g，粉碎的邻苯二甲酸二丁酯吸收值为 60-175 cc/100 g。
4. 权利要求 1 的方法，其中炭黑含量为聚合物组合物的 15wt %-30wt %。
5. 权利要求 1 的方法，其中炭黑含量为聚合物组合物的 25wt %-40wt
20 %。
6. 权利要求 1 的方法，其中导电聚合物组合物在室温下的体积电阻系数大于 1000 欧姆-厘米。
7. 一种静电涂漆制品的方法，包括形成含导电聚合物组合物的制品，并且通过静电涂漆涂覆所述制品的至少一部分，其中所述导电聚合物组合物
25 包含至少一种聚合物和至少一种炭黑，该炭黑的统计厚度表面积为 10- 200 m^2/g ，碘值为 15-250mg/g，着色力为 130%或更小，邻苯二甲酸二丁酯吸收值为 20-450cc/100g，粉碎的邻苯二甲酸二丁酯吸收值为 20-400 cc/100 g，碘值与统计厚度表面积的比为从 0.4-2.5，平均粒径为 14-250nm，挥发物百分含量为小于 1.0%，其中聚合物组合物包含 5wt %-40wt %的炭黑。

8. 权利要求7的方法,其中炭黑的统计厚度表面积为 $20-100\text{ m}^2/\text{g}$,碘值为 $20-100\text{ m}^2/\text{g}$,邻苯二甲酸二丁酯吸收值为 $50-300\text{ cc}/100\text{ g}$,粉碎的邻苯二甲酸二丁酯吸收值为 $45-250\text{ cc}/100\text{ g}$ 。

9. 权利要求7的方法,其中炭黑的统计厚度表面积为 $20-70\text{ m}^2/\text{g}$,碘值为 $20-75\text{ m}^2/\text{g}$,邻苯二甲酸二丁酯吸收值为 $100-250\text{ cc}/100\text{ g}$,粉碎的邻苯二甲酸二丁酯吸收值为 $60-175\text{ cc}/100\text{ g}$ 。

10. 权利要求7的方法,其中所述炭黑的统计厚度表面积为 $46-56\text{ m}^2/\text{g}$,碘值为 $60-70\text{ mg}/\text{g}$,着色力为70%或更小,邻苯二甲酸二丁酯吸收值为 $137-147\text{ cc}/100\text{ g}$,粉碎的邻苯二甲酸二丁酯吸收值为 $85-95\text{ cc}/100\text{ g}$,碘值与统计厚度表面积的比为从1.2-1.4,平均粒径为 $37-47\text{ nm}$,其中炭黑含量为聚合物组合物的25wt%-40wt%。

11. 权利要求7的方法,其中所述炭黑的统计厚度表面积为 $32-42\text{ m}^2/\text{g}$,碘值为 $39-49\text{ mg}/\text{g}$,着色力为60%或更小,邻苯二甲酸二丁酯吸收值为 $112-122\text{ cc}/100\text{ g}$,粉碎的邻苯二甲酸二丁酯吸收值为 $71-81\text{ cc}/100\text{ g}$,碘值与统计厚度表面积的比为从1.1-1.3,平均粒径为 $48-58\text{ nm}$,其中炭黑含量占聚合物组合物的25wt%-40wt%。

12. 权利要求7的方法,其中所述炭黑的统计厚度表面积为 $55-65\text{ m}^2/\text{g}$,碘值为 $63-73\text{ mg}/\text{g}$,着色力为90%或更小,邻苯二甲酸二丁酯吸收值为 $121-131\text{ cc}/100\text{ g}$,粉碎的邻苯二甲酸二丁酯吸收值为 $85-95\text{ cc}/100\text{ g}$,碘值与统计厚度表面积的比为从1.05-1.25,平均粒径为 $26-36\text{ nm}$,其中炭黑含量为聚合物组合物的25wt%-40wt%。

13. 权利要求7的方法,其中所述炭黑的统计厚度表面积为 $64-74\text{ m}^2/\text{g}$,碘值为 $72-82\text{ mg}/\text{g}$,着色力为90%或更小,邻苯二甲酸二丁酯吸收值为 $188-198\text{ cc}/100\text{ g}$,粉碎的邻苯二甲酸二丁酯吸收值为 $101-111\text{ cc}/100\text{ g}$,碘值与统计厚度表面积的比为从1.05-1.25,平均粒径为 $34-44\text{ nm}$,其中炭黑含量为聚合物组合物的25wt%-40wt%。

14. 权利要求1的方法,其中炭黑是改性的炭黑,该炭黑包含具有连接至少一种有机基团的炭黑。

15. 权利要求1的方法,其中炭黑用粘合剂树脂处理。

16. 权利要求1的方法,其中该聚合物包含聚烯烃、乙烯基卤化物聚合物、亚乙烯基卤化物聚合物、全氟化聚合物、苯乙烯聚合物、酰胺聚合物、

聚碳酸酯、聚酯、聚亚苯基氧化物、聚苯醚、聚酮、聚缩醛、乙烯醇聚合物、聚氨酯或其混合物。

17. 权利要求 7 的方法，其中炭黑是改性的炭黑，该炭黑包含具有连接至少一种有机基团的炭黑。

5 18. 权利要求 7 的方法，其中炭黑用粘合剂树脂处理。

19. 权利要求 7 的方法，其中该聚合物包含聚烯烃、乙烯基卤化物聚合物、亚乙烯基卤化物聚合物、全氟化聚合物、苯乙烯聚合物、酰胺聚合物、聚碳酸酯、聚酯、聚亚苯基氧化物、聚苯醚、聚酮、聚缩醛、乙烯醇聚合物、聚氨酯或其混合物。

10 20. 一种含至少一种聚合物和至少一种碳黑的导电聚合物组合物，其中该炭黑的统计厚度表面积为 $46-56 \text{ m}^2/\text{g}$ ，碘值为 $60-70\text{mg/g}$ ，着色力为 70% 或更小，邻苯二甲酸二丁酯吸收值为 $137-147\text{cc}/100\text{g}$ ，粉碎的邻苯二甲酸二丁酯吸收值为 $85-95 \text{ cc}/100 \text{ g}$ ，碘值与统计厚度表面积的比为从 1.2-1.4，平均粒径为 $37-47\text{nm}$ ，挥发物百分含量为小于 1.0%，其中炭黑含量占聚合物组
15 合物的 25wt % -40wt %。

21. 一种含至少一种聚合物和至少一种碳黑的导电聚合物组合物，其中该炭黑的统计厚度表面积为 $32-42 \text{ m}^2/\text{g}$ ，碘值为 $39-49\text{mg/g}$ ，着色力为 60% 或更小，邻苯二甲酸二丁酯吸收值为 $112-122\text{cc}/100\text{g}$ ，粉碎的邻苯二甲酸二丁酯吸收值为 $71-81 \text{ cc}/100 \text{ g}$ ，碘值与统计厚度表面积的比为从 1.1-1.3，平均粒径为 $48-58\text{nm}$ ，挥发物百分含量为小于 1.0%，其中炭黑含量占聚合物组
20 合物的 25wt % -40wt %。

22. 一种含至少一种聚合物和至少一种碳黑的导电聚合物组合物，其中该炭黑的统计厚度表面积为 $55-65 \text{ m}^2/\text{g}$ ，碘值为 $63-73\text{mg/g}$ ，着色力为 90% 或更小，邻苯二甲酸二丁酯吸收值为 $121-131\text{cc}/100\text{g}$ ，粉碎的邻苯二甲酸二丁酯吸收值为 $85-95 \text{ cc}/100 \text{ g}$ ，碘值与统计厚度表面积的比为从 1.05-1.25，平均粒径为 $26-36\text{nm}$ ，挥发物百分含量为小于 1.0%，其中炭黑含量占聚合物组
25 合物的 25wt % -40wt %。

23. 权利要求 20 的导电聚合物组合物，其中导电聚合物组合物在室温下的体积电阻系数大于 1000 欧姆-厘米。

30 24. 权利要求 21 的导电聚合物组合物，其中导电聚合物组合物在室温下的体积电阻系数大于 1000 欧姆-厘米。

25. 权利要求 22 的导电聚合物组合物, 其中导电聚合物组合物在室温下的体积电阻系数大于 1000 欧姆-厘米。

26. 权利要求 20 的导电聚合物组合物, 其中炭黑是改性的炭黑, 该炭黑包含具有连接至少一种有机基团的炭黑。

5 27. 权利要求 21 的导电聚合物组合物, 其中炭黑是改性的炭黑, 该炭黑包含具有连接至少一种有机基团的炭黑。

28. 权利要求 22 的导电聚合物组合物, 其中炭黑是改性的炭黑, 该炭黑包含具有连接至少一种有机基团的炭黑。

29. 权利要求 20 的导电聚合物组合物, 其中炭黑用粘合剂树脂处理。

10 30. 权利要求 21 的导电聚合物组合物, 其中炭黑用粘合剂树脂处理。

31. 权利要求 22 的导电聚合物组合物, 其中炭黑用粘合剂树脂处理。

15 32. 权利要求 20 的导电聚合物组合物, 其中该聚合物包含聚烯烃、乙烯基卤化物聚合物、亚乙烯基卤化物聚合物、全氟化聚合物、苯乙烯聚合物、酰胺聚合物、聚碳酸酯、聚酯、聚亚苯基氧化物、聚苯醚、聚酮、聚缩醛、
乙烯醇聚合物、聚氨酯或其混合物。

33. 权利要求 21 的导电聚合物组合物, 其中该聚合物包含聚烯烃、乙烯基卤化物聚合物、亚乙烯基卤化物聚合物、全氟化聚合物、苯乙烯聚合物、酰胺聚合物、聚碳酸酯、聚酯、聚亚苯基氧化物、聚苯醚、聚酮、聚缩醛、
乙烯醇聚合物、聚氨酯或其混合物。

20 34. 权利要求 22 的导电聚合物组合物, 其中该聚合物包含聚烯烃、乙烯基卤化物聚合物、亚乙烯基卤化物聚合物、全氟化聚合物、苯乙烯聚合物、酰胺聚合物、聚碳酸酯、聚酯、聚亚苯基氧化物、聚苯醚、聚酮、聚缩醛、
乙烯醇聚合物、聚氨酯或其混合物。

25 35. 一种含至少一种聚合物和至少一种碳黑的导电聚合物组合物, 其中该炭黑的统计厚度表面积为 $64-74 \text{ m}^2/\text{g}$, 碘值为 $72-82\text{mg/g}$, 着色力为 90% 或更小, 邻苯二甲酸二丁酯吸收值为 $188-198\text{cc}/100\text{g}$, 粉碎的邻苯二甲酸二丁酯吸收值为 $101-111 \text{ cc}/100 \text{ g}$, 碘值与统计厚度表面积的比为从 1.05-1.25, 平均粒径为 $34-44\text{nm}$, 挥发物百分含量为小于 1.0%, 其中炭黑含量占聚合物组合物的 25wt% -40wt%。

30 36. 权利要求 35 的导电聚合物组合物, 其中导电聚合物组合物在室温下的体积电阻系数大于 1000 欧姆-厘米。

37. 权利要求 35 的导电聚合物组合物，其中炭黑是改性的炭黑，该炭黑包含具有连接至少一种有机基团的炭黑。

38. 权利要求 35 的导电聚合物组合物，其中炭黑用粘合剂树脂处理。

39. 权利要求 35 的导电聚合物组合物，其中该聚合物包含聚烯烃、乙烯基卤化物聚合物、亚乙烯基卤化物聚合物、全氟化聚合物、苯乙烯聚合物、酰胺聚合物、聚碳酸酯、聚酯、聚亚苯基氧化物、聚苯醚、聚酮、聚缩醛、乙烯醇聚合物、聚氨酯或其混合物。

40. 包含权利要求 20 的导电聚合物组合物的制品。

41. 包含权利要求 21 的导电聚合物组合物的制品。

10 42. 包含权利要求 22 的导电聚合物组合物的制品。

43. 权利要求 40 的制品，其中该制品是汽车燃料系统的部件。

44. 权利要求 40 的制品，其中该制品被静电涂漆。

45. 权利要求 41 的制品，其中该制品是汽车燃料系统的部件。

46. 含权利要求 35 的导电聚合物组合物的制品。

15 47. 权利要求 46 的制品，其中该制品是汽车燃料系统的部件。

48. 权利要求 46 的制品，其中该制品被静电涂漆。

49. 权利要求 41 的制品，其中该制品被静电涂漆。

50. 权利要求 42 的制品，其中该制品是汽车燃料系统的部件。

51. 权利要求 42 的制品，其中该制品被静电涂漆。

20

导电聚合物组合物和其制品

5 技术领域

本发明涉及包含聚合物和具有特定性能炭黑的导电聚合物组合物，以及涉及导电聚合物组合物在制品中的使用，这种使用如：汽车应用等。此外，本发明还涉及使用导电聚合物组合物静电涂漆制品的方法，以及最终的涂漆制品。

10

背景技术

与用于汽车应用的金属材料相比，聚合材料提供了若干优点，所以正成为汽车元件的可选材料。例如，优选聚合材料用于几乎所有的汽车燃料系统，如：燃料进口、加油颈、油箱、油管、滤油器和泵壳。然而，许多这种聚合

15 物是不导电材料。

当今，汽车包含越来越多的电子操作设备，例如，防抱死刹车系统(ABS)、电子燃料喷射、卫星全球定位系统(GPS)和随车携带的中央计算机。为了确保所有装置的安全操作，需要具有以下性能的聚合物材料，该聚合材料为汽车零件提供了静电释放保护性能和静电散逸(ESD)性能，例如：内部密封面、

20 仪表板、表盘、座位的纤维制品、开关和外壳。

此外，静电涂漆(ESP)通常用于制备用于汽车应用的涂层制品。在ESP中，使油漆或涂层离子化或带电并喷射在接地或导电的制品上。对于简单和复杂形状的制品，在更有效的涂漆方法中以较少的油漆材料和更坚固的油漆覆盖度产生油漆或涂料与接地制品之间的静电引力。然而，聚合材料由于优越的腐蚀性能和减轻重量性能(reduced weight)通常是绝缘和不导电的材料。

用电动涂覆的方法，为了提供有效的涂漆方法，在被涂覆的底层和涂料之间使用电势。更详细地，将油漆或涂料加入电荷或使其离子化并喷射到接地的制品上。油漆或涂料与接地导电制品之间的静电引力结果形成了更有效的涂漆方法，该方法花费较少的油漆材料。此外，该方法的额外好处是形成较厚和较坚固的油漆覆盖度。当对由金属加工制成的制品涂漆时，金属本身

30

是导电的，所以很容易接地并且有效地涂漆。然而，由于在许多制品的制造中使用了聚合材料，特别是汽车应用，聚合物不能充分导电或者根本不导电，因此当静电油漆该制品时，不能获得令人满意的油漆厚度和覆盖度。在努力克服这些困难的过程中，已经使用了包含导电纤维的组合物和离子导电金属盐。此外，在此全部引入作为参考的美国专利号5,844,037提供了具有电学导电碳的聚合物混合物。如在那篇专利中所示，优选少量的电学导电碳如：从0.1wt %-12wt %与无定形或半结晶热塑性聚合物和另一不同结晶度的半结晶热塑性聚合物混合使用。如在'037专利所示，优选炭黑的氮表面积至少为125 m²/g，更优选至少200 m²/g。此外，优选炭黑的DBPA至少为75 cc/100 g，更优选至少100 cc/100 g。在工业中，典型的高表面积炭黑已用于电动涂覆方法，由于了解到在工业中高表面积炭黑允许以较低量的炭黑获得所要求的导电制品。然而，高表面积的炭黑非常贵，使用较少量的炭黑尽管可能有好处，但由于制品中的填料含量低，还产生一些损害。

因此，本发明通过提供低表面积的炭黑来解决此问题，它能够以高填充量使用，并且可以提供本领域中之前不能提供的优良性能平衡。

已经将某种类型的炭黑混入聚合物组合物中以使不导电聚合物导电。由特定炭黑给予的电导率与它的物理和化学性能有关。这在制备用于电缆工业的聚合物中特别有用。

炭黑还对聚合物的物理和机械性能有影响，随后对由它们制备的制品的使用寿命有影响。例如，任一机械性能的损失将导致在正常操作情况下，部件过早损坏。因此，用于改进聚合物组合物导电率的炭黑用量和种类必须与其对整个聚合物组合物性能的影响相平衡。此外，一些炭黑，由于它们的尺寸和化学性能，很难将其分散到聚合物中。分散性差还可能导致聚合物性能和外观较差。其它化合物的混合可能改善分散质量，但是这些额外的处理可能对性能有不利影响。

在此将美国专利5,902,517、6,156,837、6,086,792、5,877,250、5,844,037和美国专利申请号 09/728706的每一个全部内容引入作为参考，它们涉及炭黑和半导体或导电聚合物组合物和制品。然而，还需要提供使用具有高复合导电率炭黑的导电聚合物组合物，该组合物同时具有韧性、刚性、平稳性、拉伸性能等适用于汽车应用的水平。

发明内容

本发明涉及一种包含至少一种聚合物和至少一种炭黑的导电聚合物，其中该炭黑的STSA为大约10-大约200m²/g，I₂No为大约15-大约250mg/g，着色力为大约130%或更小，DBPA为大约20-大约450cc/100g，CDBP为大约20-大约400 cc/100 g，I₂No与STSA的比为从大约0.4-大约2.5，平均粒径为大约14-大约250nm，挥发物百分含量为小于大约0.5%，其中炭黑含量为导电聚合物组合物的大约5wt %-大约40wt %，并且其中导电聚合物组合物在室温下的体积电阻系数大于100欧姆-厘米。

本发明还进一步涉及一种包含至少一种聚合物和至少一种炭黑的导电聚合物组合物，其中该炭黑的STSA为大约10-大约200m²/g，I₂No为大约15-大约450 mg/g，着色力为大约130%或更小，DBPA为大约20-大约450 cc/100 g，CDBP为大约20-大约400 cc/100g，I₂No与STSA的比为大约0.4-大约2.5，平均粒径为大约14-大约250 nm，挥发物百分含量为小于大约0.5%，其中炭黑含量优选为导电聚合物组合物的大约5wt %-大约40wt%。

本发明还进一步涉及一种包含至少一种聚合物和至少一种炭黑的导电聚合物组合物，其中该炭黑的STSA为大约46-大约56m²/g，I₂No为大约60-大约70mg/g，着色力为大约70%或更小，DBPA为大约137-大约147cc/100 g，CDBP为大约85-大约95 cc/100g，I₂No与 STSA的比为大约1.2-大约1.4，平均粒径为大约37-大约47nm，挥发物百分含量为小于大约1.0%，其中炭黑含量优选为聚合物组合物的大约10wt %-大约40wt%。

本发明还进一步涉及一种包含至少一种聚合物和至少一种炭黑的导电聚合物组合物，其中该炭黑的STSA为大约32-大约42m²/g，I₂No为大约39-大约49mg/g，着色力60%或更小，DBPA为大约112-大约122cc/100 g，CDBP为大约71-大约81cc/100 g，I₂No与STSA的比为大约1.1-大约1.3，平均粒径为大约48-大约58nm，挥发物百分含量为小于大约1.0%，其中炭黑含量优选为聚合物组合物的大约10wt %-大约40wt%。

本发明还进一步涉及一种包含至少一种聚合物和至少一种炭黑的导电聚合物组合物，其中该炭黑的STSA为大约55-大约65m²/g，I₂No为大约63-大约73mg/g，着色力90%或更小，DBPA为大约121-大约31cc/100 g，CDBP为大约85-大约95 cc/100 g，I₂No与STSA的比为大约1.05-大约1.25，平均粒径为大约26-大约36nm，挥发物百分含量为小于大约1.0%，其中炭黑含量优选为聚

合物组合物的大约10wt %-大约40wt%。

本发明还进一步涉及一种包含至少一种聚合物和至少一种炭黑的导电聚合物组合物，其中该炭黑的STSA为大约64-大约74m²/g，I₂No为大约72-大约82mg/g，着色力90%或更小，DBPA为大约188-大约198cc/100g，CDBP为
5 大约101-大约111cc/100 g，I₂No与STSA的比为大约1.05-大约1.25，平均粒径为大约34-大约44nm，挥发物百分含量为小于大约1.0%，其中炭黑含量优选为聚合物组合物的大约10wt %-大约40wt%。

本发明进一步涉及一种汽车制品，例如汽车燃料系统的元件，或者包含一种或多种上述聚合物组合物的由静电涂漆形成的制品。本发明进一步涉及
10 静电涂漆这种制品的方法。

应当理解的是上述一般说明及其下述详细说明都仅是例示和说明目的，用来进一步解释本发明。

具体实施方式

15 本发明涉及导电聚合物组合物和用于汽车和其他应用制品的应用。

本发明的导电聚合物组合物包含至少一种炭黑，该炭黑的统计厚度表面积(STSA)为大约10-大约200m²/g，I₂No为大约15-大约250mg/g，着色力为大约130 % 或更小，DBPA为大约20-大约450 cc/100 g，CDBP为大约20-大约400 cc/100g，I₂No与STSA的比为大约0.4-大约2.5，平均粒径为大约14-大约
20 250nm，挥发物百分含量为小于大约5.0%。

统计厚度表面积定义为颗粒的外表面积，也就是总表面积减去内孔隙率。可以通过下述ASTM D5816的氮吸附进行测量。优选，用于本发明导电聚合物组合物炭黑的STSA为大约20-大约100m²/g，更优选STSA为大约20-大约70m²/g。其它的范围包括大约10m²/g-大约150m²/g或者大约10m²/g-大约
25 50m²/g。这些值涉及由反应器(即没有任何添加剂)生产的炭黑。

I₂No也涉及炭黑的表面积，并且可以通过下述的ASTM D1510进行测量。优选，用于本发明导电聚合物组合物炭黑的I₂No(没有添加剂)为大约20-大约100 mg/g，更优选I₂No为大约20-大约75 mg/g。其它范围包括大约15-大约200mg/g，或大约30-大约150mg/g，或大约50mg/g-152mg/g。优选I₂No和STSA
30 的比为大约0.5-大约2.0，更优选大约1.0-大约1.5。

DBPA和CDBP(碾碎了的DBP)涉及炭黑的结构。可以分别使用ASTM

D2414和ASTM 3493 - 86测量。对于本发明的导电聚合物, 优选炭黑的DBPA为大约50-大约300 cc/100 g, 更优选大约100-大约250 cc/100 g, 并且优选其CDBP为大约45-大约250 cc/100 g, 更优选大约60-大约175 cc/100 g。

使用ASTM D3265可以测量着色力。对于导电聚合物组合物, 还是优选炭黑的着色力为大约110%或更小, 更优选大约90%或更小, 或者大约10%-大约120%, 或者大约10%-大约50%。可以通过ASTM 3849 - 89测量炭黑的粒径, 其优选大约14-大约150nm, 更优选大约25-大约80nm, 或者大约30-大约50nm。

挥发物百分含量是测量在炭黑上剩余的化学药品和/或化学基团含量的尺度。通过下述方法进行测量, 将材料样品在恒温下加热一规定时间段, 并确定在此条件下损失的重量。当通过加热到1700华氏度7分钟时, 优选用于本发明导电聚合物的炭黑的挥发物百分比为小于大约5.0%, 更优选挥发物百分比为小于大约1.0% (没有添加剂) 或小于0.5% (没有添加剂)。

特别优选一些可以用于本发明导电聚合物的炭黑。一种特别优选的炭黑为STSA为大约46-大约56 m²/g, I₂No为大约60-大约70 mg/g, 着色力为大约70%或较小, DBPA为大约137-大约147 cc/100g, CDBP为大约85-大约95 cc/100g, I₂No与STSA的比为大约1.2-大约1.4, 平均粒径为大约37-大约47 nm, 挥发物百分含量为小于大约1.0%。这种炭黑的例子是可商购于Cabot Corporation的Black Pearls®3500。优选的是这种优选炭黑含量为聚合物组合物的大约10-大约35wt%。

另一优选的炭黑为STSA为大约32-大约42 m²/g, I₂No为大约39-大约49mg/g, 着色力为大约60%或较小, DBPA为大约112-大约147 cc/100g, CDBP为大约71-大约81cc/100g, I₂No与STSA的比为大约1.1-大约1.3, 平均粒径为大约48-大约58 nm, 挥发物百分含量为小于大约1.0%。这种炭黑的例子是可商购于Cabot Corporation的Black Pearls®3700。优选的是这种优选炭黑含量为聚合物组合物的大约10-大约35wt%。

另一优选的炭黑为STSA为大约55-大约65 m²/g, I₂No为大约63-大约73mg/g, 着色力为大约90%或较小, DBPA为大约121-大约131 cc/100g, CDBP为大约85-大约95cc/100 g, I₂No与STSA的比为大约1.05-大约1.25, 平均粒径为大约26-大约36nm, 挥发物百分含量为小于大约1.0%。这种炭黑的例子是可商购于Cabot Corporation的Black Pearls®3515。优选的是这种优选炭黑含量

为聚合物组合物的大约10-大约35wt%。

- 另一优选的炭黑为STSA为大约64-大约74 m²/g, I₂No为大约72-大约82mg/g, 着色力为大约90%或较小, DBPA为大约188-大约198 cc/100 g, CDBP为大约101-大约111cc/100 g, I₂No与STSA的比为大约1.05-大约1.25, 平均粒径为大约34-大约44nm, 挥发物百分含量为小于大约1.0%。这种炭黑的例子是可商购于MMM Carbon的Ensaco 250。优选的是这种优选炭黑为聚合物组合物的大约10-大约35wt%。对本发明来说, 可以使用多于一种的炭黑或碳制品(carbon product)。因此, 可以混合使用在此使用的优选炭黑, 和/或将大表面积的炭黑与优选的炭黑混合使用。可以各种各样的比和/或量混合使用。
- 可以使用在此全部引入作为参考的美国专利号6,156,837和美国专利号5,877,250中所述的加热炉, 制备用于本发明导电聚合物组合物的炭黑。优选下述在美国专利号5,877,250中描述的方法, 初级燃烧水平为小于大约600%, 优选小于大约400%, 更优选大约180-大约350%。优选, 该方法的总燃烧水平为大约50%或较小, 优选大约20%-大约38%, 更优选大约24%-大约32%。
- 还优选, 生产本发明炭黑的方法中, 炭黑形成反应的停留时间为大约0.05秒-大约15秒, 更优选大约0.10秒-大约10秒。空气/天然气的比至少大约15:1, 优选小于大约60:1, 更优选小于大约40:1, 甚至更优选大约18:1-大约32:1。关于描述于美国专利号5,877,250中的加热炉, 可以通过探头15或者射线向内穿过区12在墙壁点32的开口位置的极板或者两者结合使用, 引入原料。通过探头15引入的原料, 可以通过改变注射孔的数目而改变。开口的角度可以在下述范围内变化, 从反应器中心线的轴向方向或者径向直到和包括纵向到达反应器的中心线。此外, 探头的位置可以沿着反应器的中心线从位置32开始变化。

- 最终, 原料的硫含量优选小于大约8000 ppm, 然而也可以使用较高的量。
- 通常在下述描述于美国专利号5,877,250的方法中, 上述优选的参数, 可以制备本发明的具有上述性能的炭黑。此外, 对于本方法的变更, 参考本说明书叙述的用作运行加热炉形成炭黑目标的上述所需参数, 本领域熟练技术人员可以进一步改变该方法。

- 优选, 形成的炭黑是炉法炭黑, 然而可以产生其它的炭黑, 如槽法炭黑或乙炔炭黑。本发明的炭黑可以是飞样状(fluffy)或者颗粒形式, 并且该颗粒状物可以使用本领域技术人员所知的传统方法形成。

用于本发明导电聚合物组合物的炭黑可以进一步用处理剂进行多种处理，如粘合剂和/或表面活化剂。公开于美国专利号：5,725,650；5,200,164；5,872,177；5,871,706和5,747,559的处理剂，在此全部引入作为参考，可用于处理本发明的炭黑。可以使用其它优选的包括表面活性剂和/粘性剂的处理剂，包括但是并不局限于：聚乙二醇；烯化氧例如环氧丙烷和/或环氧乙烷，木质素磺酸钠；醋酸酯例如，乙基醋酸乙烯酯；失水山梨糖醇单油酸酯和环氧乙烷；乙烯/苯乙烯/丙烯酸丁酯/甲基丙烯酸甲酯粘合剂；丁二烯和丙烯腈的共聚物；等。这种粘合剂可商购于以下厂商，如Union Carbide, Dow, ICI, Union Pacific, Wacker/Air Products, Interpolymer Corporation和B. F. Goodrich。优选
5 粘合剂商购于下述商品名：Vinnapas LL462, VinnapasLL870, VinnapasEAF650, Tween 80, Syntran 1930, Hycar 1561, Hycar 1562, Hycar 1571, Hycar 1572, PEG 1000, PEG 3350, PEG 8000, PEG 20000, PEG 35000, Synperonic PE/F38, Synperonic PE/F108, Synperonic PE/F127和Lignosite - 458。
10

通常与本发明炭黑一起使用的处理剂的量为上述专利所陈述的量，例如：
15 如：处理炭黑的大约0.1wt%-大约50wt%，然而也可以使用其它量，其取决于所要求性能的类型和使用的特殊处理剂。

也可以将用于本发明导电聚合物组合物的炭黑改性形成带有至少一个有机基团的改性炭黑。有机基团的类型根据用于导电组合物的聚合物和所要求的性能性质而变化。使改性的炭黑适于专门应用，这样为更大的弹性做好
20 准备。

可以使用本领域技术人员已知的方法对改性炭黑进行该性，将有机基团附着于炭黑上。与吸附的基团相比，如：聚合物，表面活性剂等，这样就提供了一种更稳定的附着于炭黑之上的基团。例如，可以使用公开于美国专利5,554,739、5,851,280、6,042,643、5,707,432、5,837,045和PCT专利WO 99/23174
25 的方法(说明书在此全部引入作为参考)，制备改性的炭黑。

通过洗涤，例如通过过滤、离心作用或者两种方法结合使用除去未反应的原料、副产品盐以及其它反应杂质，来纯化改性的炭黑。例如可以通过蒸发分离该产品，或者通过本领域技术人员已知的技术过滤和干燥来回收该产品。也可以用薄膜或者离子交换，使用已知的超滤作用/透析滤过法纯化这些
30 改性的炭黑。其它的分类法和提纯法完全公开于PCT公开WO 99/38921，其中公开的内容在此全部引入作为参考。

本发明导电聚合物组合物中炭黑的用量取决于炭黑的性能和所要求的最终聚合物的性能。例如，炭黑表面积越高，越需要较低的负荷来获得所要求的导电率。然而，通常炭黑的表面积越高越难于分散到聚合材料中。较低表面积

5 一些炭黑的负荷较高导致聚合物性能恶化。对于本发明，优选炭黑含量为全部聚合物组合物的5wt %-大约50wt %。更优选，炭黑含量为大约5 %-大约30 %，更优选大约15 %-大约25 %，或者大约25 %-大约40 %。

关于存在于本发明导电聚合物组合物中的聚合物，该聚合物可以是任一聚合物。优选聚合物是一种用于汽车应用中的，例如：聚烯烃、乙烯卤化物

10 聚合物、亚乙烯基卤化物聚合物、全氟化聚合物、苯乙烯聚合物、酰胺聚合物、聚碳酸酯、聚酯、聚亚苯基氧化物、聚苯醚、聚酮、聚缩醛、乙烯醇聚合物或聚氨酯。也可以使用包含一种或多种这些聚合材料的聚合物混合物，其中所述的聚合物或者作为主要组分或者作为次要组分使用。聚合物的种型取决于所要求的应用。在下面进行更详细地描述。

15 本发明的导电聚合物组合物还可以包括合适的已知用途和量的添加剂。例如，本发明的组合物还可以包括这样的添加剂，如：交联剂、硫化剂、稳定剂、颜料、染料、着色剂、金属减活剂、石油软化剂、润滑剂、无机填料等。

使用传统方法，例如：使用可商购的混合器将各种各样的组分一起混合，

20 制备本发明的导电聚合物组合物。可以使用如本领域所知的分批或者连续混合的方法制备该组合物。例如，使用以下设备混合配方中的组分，该设备如：间断的密闭式混合机、连续的密闭式混合机、往复式单螺杆挤出机、双和单螺杆挤出机等。可以将炭黑直接引入聚合物混合物中，或者在将其与另一种聚合物混合之前将炭黑引入聚合物中的一种中。可以将本发明的聚合物组

25 合物组分混合并形成颗粒状物以备将来用于制造材料如用于汽车应用的制品。

本发明的导电聚合物组合物尤其对制备汽车制品有用。尤其是，导电组合物可用于汽车燃料系统的元件，如：燃料进口、加油颈、油箱、燃料管、滤油器和泵壳。此外，本发明的导电聚合物组合物可用于汽车应用，其中静电放电保护和静电散逸性能是重要的。例子包括内在的密封面、仪表板表盘、

30 安全带(bumper fascia)、反射镜、座位纤维制品(seat fibers)、开关、外壳等。可以将本发明用于安全系统，如用于汽车系统。举例来说，指栅条安全系统

可以包括作为导电带的本发明导电组合物，其中通常使用两个导电组分或带，并通常通过绝缘物将其分开。

使用本领域技术人员知道的任何一种技术，由本发明的导电聚合物制备本发明的汽车制品。例子包括但是不局限于，挤出、多层共挤压、吹塑、多层吹塑、注射成型、旋转注模法、热成型等。

为了制备这些汽车制品，优选使用特定的聚合物或者混合物以达到所要求的性质性能。例如，优选用于燃料系统的聚合物包括：热塑性聚烯烃(TPO)、聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、丙烯的共聚物、乙丙橡胶(EPR)、三元乙丙橡胶(例如 EPDM)、丙烯腈丁二烯苯乙烯(ABS)、丙烯腈 EPDM 苯乙烯(AES)、聚氯乙烯(PVC)、聚苯乙烯(PS)、聚酰胺(PA，例如 PA6、PA66 PA11、PA12 和 PA46)、聚碳酸酯(PC)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚苯醚(PPO)和聚亚苯基醚(PPE)。优选的共混聚合物包括但是不局限于，PC/ABS、PC/PBT、PP/EPDM、PP/EPR、PP/PE、PA/PPO 和 PPO/PP。可以优化本发明聚合物组合物，以达到所要求的总体特性，例如导电率、韧性、刚性、平稳性和拉伸性能。

用于静电散逸保护的汽车部件，优选的聚合物包括热塑性聚烯烃(TPO)、聚乙烯(PE，例如 LLDPE、LDPE、HDPE、UHMWPE、VLDPE 和 mLLDPE)、聚丙烯的共聚物、乙丙橡胶(EPR)、三元乙丙橡胶(例如 EPDM)、丙烯腈丁二烯苯乙烯(ABS)、丙烯腈 EPDM 苯乙烯(AES)、聚甲醛(POM)、聚酰胺(PA，例如 PA6、PA66、PA11、PA12 和 PA46)、聚氯乙烯(PVC)、四亚乙基六亚丙基二氟乙烯聚合物(THV)、全氟烷氧基聚合物(PFA)、聚六氟丙烯(HFP)、聚酮(PK)、乙烯-乙烯醇共聚物(EVOH)、共聚酯、聚氨酯(PU)、聚苯乙烯(PS)、聚碳酸酯(PC)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚苯醚(PPO)和聚亚苯基醚(PPE)。优选的共混物包括但是不局限于，PC/ABS、PC/PBT、PP/EPDM、PP/EPR、PP/PE、PA/PPO 和 PPO/PP。还可以使用于制备汽车制品的聚合物混合物优化，以达到所要求的总性能。

本发明还涉及制品的静电涂漆方法，以及最终涂漆的颗粒。该方法包括静电上漆到制品(例如汽车制品)的表面这一步，其由本发明的导电聚合物组合物形成。正如上面描述的燃料系统和静电散逸保护情况一样，一些聚合物优选供制备静电油漆制品之用。这些聚合物的例子包括：热塑性聚烯烃(TPO)、聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、丙烯的共聚物、乙丙橡胶(EPR)、三元乙

丙橡胶(例如 EPDM)、丙烯腈丁二烯苯乙烯(ABS)、丙烯腈 EPDM 苯乙烯 (AES)、聚氯乙烯(PVC)、聚苯乙烯(PS)、聚酰胺(PA, 例如 PA6、PA66 PA11、PA12 和 PA46)、聚碳酸酯(PC)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚苯醚(PPO)和聚亚苯基醚(PPE)。优选的共混聚合物包括但是不局限于, PC/ABS、PC/PBT、PP/EPDM、PP/EPR、PP/PE、PA/PPO 和 PPO/PE。可以优化导电聚合物组合物, 以达以便所要求的总性能, 该性能包括导电率、表面平整度、油漆粘着力、韧性、刚性和拉伸性能。

本发明的导电聚合物组合物优选提供了有益性能的平衡, 其在应用中是有用的, 例如汽车应用。尤其是, 当在室温下测定时, 聚合物组合物的体积电阻系数优选大于 100 欧姆-厘米, 更优选大于 1000 欧姆-厘米。此外, 这些组合物的体积电阻系数低于 10^{12} 欧姆-厘米, 更优选小于 10^9 欧姆-厘米。这使得这些组合物对上面描述的汽车应用尤其有用。表面电阻系数在本发明中也是优良的, 例如低于 10^{12} 欧姆-厘米, 优选低于 10^{10} 或者 10^8ohm-cm 。

通过下列实施例进一步阐明本发明, 其仅仅是为了举例说明本发明。

实施例

实施例 1-3 和对比实施例 1-3

按照下列实施例, 在 PR46 Buss KO 捏合机中, 将四种不同的炭黑与高抗冲丙烯乙烯共聚物(使用 2.16 kg 的负荷, 在 190 摄氏度下, 熔体流动指数 (MFI)为 3 g/10 min)混合, 制备聚合物混合物。通过混合器的两个入口喂入炭黑。加工条件显示于表 1 中。

表 1

输出:	12Kg/h
混合器温度:	160℃螺杆 190℃筒
挤出机温度:	200℃
模头温度:	210℃
混合器螺杆速度:	240rpm
挤出机螺杆速度:	12rpm

四种炭黑的性能显示于表 2。对比例 CB - A 和对比例 CB - B 为传统的超导炭黑，它用在用于汽车应用的静电油漆和燃料系统中，并且在这里用于制备对比的聚合物组合物。CB - 1 和 CB - 2 为用于制备本发明聚合物组合物的炭黑。

表 2

性能	测量方法	CB-1	CB-2	组分.CB-A	组分.CB-B
I ₂ NO*(mg/g)	ASTM D1510	44	65	1010	1217
STSA*(m ² /g)	ASTM D5816	36	50	802	1330
I ₂ NO/STSA		1.22	1.3	1.26	1.92
CDBPA(cc/100g)	ASTM 3493-86	86	90	300	427
DBPA(cc/100g)	ASTM D2414	117	140	390	497
着色(%)	ASTM D3265	57	63	132	113
粒径(nm)	ASTM D3849-89	55	43	20	19
挥发物百分含量	1700 华氏度, 7 分钟	0.40	0.47	0.63	0.30

*测量生产的炭黑(没有任何添加剂)

10 下面表 3 显示用于制备实施例 1 - 3 和对比实施例 1 - 3 聚合物组合物炭黑的级别。

表 3

实验	实施例 1	实施例 2	实施例 3	对比例 1	对比例 2	对比例 3
炭黑类型	CB-1	CB-2	CB-3	对比 CB-A	对比 CB-B	对比 CB-A
% 负荷	26.32	24.66	18.20	11.22	10.02	18.01
SR	4.70E+02	2.00E+02	1.30E+13	3.60E+02	1.20E+02	3.70E+01
VR	7.20E+01	2.80E+01	2.80E+12	3.60E+01	1.10E+01	2.30E+00
Izod	69.1	70.0	58.0	24.6	4.4	1.9
拉伸强度	28.7	28.3	27.4	29.6	30.9	32.4
伸长率	43.6	45.4	69.4	35.3	25.3	8.5

弯曲模量	1232	1256	1167	1300	1514	1630
------	------	------	------	------	------	------

表 3 还显示出使用上面描述的步骤所制备的每种聚合物组合物的性能。然后测定每个样品的韧性(悬臂梁式冲击强度)、体积电阻系数、表面电阻系数、扯断强度、刚性(弯曲模量)、断裂时的拉伸长度和平稳性。

- 5 使用 ASTM 方法的 D4496 - 87, 在板上测量化合物的体积电阻系数(VR)。用于本方法的电极设定描述于橡胶材料标准 BS2044, 1984。使用 Cabot 试验方法 CTM - E050A, 将样品注射模塑以制备板。

- 10 使用由两种导电漆线制成的电极装置, 接着以国际标准 EC 167 为基准的方法, 测量表面电阻系数(SR)。在此方法中, 将电极装置用于由注射成型制备的均匀板。

按照 ISO 180 - 1982 标准, 在由导电材料的注射成型制备的缺口试样上, 测量悬臂梁式冲击阻力。使用摆锤式的锤子(CEAST 6545/000)进行测量。

按照 ISO178 的方法, 使用可拉长的/弯曲测力计 INSTRON 4466 或 4411 计算机界面的 3 点弯曲夹紧装置(5 或者 10 kN 容量)测量弯曲模量。

- 15 在注塑的哑铃型模型上, 使用 INSTRON 4466 或 4411 张力测试机, 测量扯断强度和断裂时的拉伸长度。

- 20 在实施例 1 和 2 与对比例 1 和 2 中, 选择每种炭黑的重量百分率负荷, 以获得相同电导率(体积电阻系数)。因此, 在实施例 1 和 2 中使用了 25 - 26% 的 CB - 1 和 CB - 2, 对于对比例 1 和 2, 加入了 10-11% 的组分 CB - A 和组分 CB - B。

表 3 中的结果显示在相同的导电率水平下, 与用传统超导炭黑(由组分 CB-A 和组分 CB-B 制备的对比实施例 1 和 2)制备的组合物相比, 本发明的聚合物组合物(用 CB-1 和 CB-2 制备的实施例 1 和 2)提供了较高的悬臂梁式冲击强度和伸长率。

- 25 如早先提到的, 为了达到与对比例同样的导电率水平, 使用了更高负荷(重量百分数)的炭黑 CB - 1 和 CB - 2。因此, 制备实施例 3 和对比例 3 的聚合物组合物, 为了比较在相同填充量(18%)下化合物的性能。如表 3 中的结果可以看出, 与使用传统炭黑(由组分 CB-A 制备的对比例 3)制备的组合物相比, 本发明的聚合物组合物(由 CB-2 制备的实施例 3)提供了较高的冲击强度
30 和伸长率。

该结果表明包含上述性能炭黑的本发明聚合物组合物，与传统的用于汽车应用的炭黑相比，提供了优良的组合物性能。

本发明上述优选的实施方案用于例证和描述本发明。并不意味着穷举或者将本发明限制到的公开范围。可以根据上述教导或本发明的实践进行改进和变化。选择和公开实施方案是为了解释本发明的原理，实际应用是使本领域技术人员能够在各种的实施方案中利用本发明，各种的改进适合于特殊的应用。本发明的保护范围由之后的权利要求来定义。