

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-532313

(P2004-532313A)

(43) 公表日 平成16年10月21日(2004.10.21)

| (51) Int. Cl. ⁷ | F I | テーマコード (参考) |
|----------------------------|-------------|-------------|
| C08L 101/12 | C08L 101/12 | 4J002 |
| C08K 3/04 | C08K 3/04 | 4J038 |
| C08K 9/04 | C08K 9/04 | 5G301 |
| C09D 5/02 | C09D 5/02 | |
| C09D 5/46 | C09D 5/46 | |

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 43 頁) 最終頁に続く

| | | | |
|---------------|------------------------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願2002-580348 (P2002-580348) | (71) 出願人 | 391010758 キャボット コーポレイション CABOT CORPORATION アメリカ合衆国, マサチューセッツ 02 210-2019, ボストン, トウー シー レポート レーン, スイート 1300 |
| (86) (22) 出願日 | 平成14年4月3日 (2002.4.3) | (74) 代理人 | 100099759 弁理士 青木 篤 |
| (85) 翻訳文提出日 | 平成15年10月6日 (2003.10.6) | (74) 代理人 | 100077517 弁理士 石田 敬 |
| (86) 国際出願番号 | PCT/US2002/010255 | (74) 代理人 | 100087413 弁理士 古賀 哲次 |
| (87) 国際公開番号 | W02002/082469 | (74) 代理人 | 100111903 弁理士 永坂 友康 |
| (87) 国際公開日 | 平成14年10月17日 (2002.10.17) | | |
| (31) 優先権主張番号 | 09/828, 275 | | |
| (32) 優先日 | 平成13年4月6日 (2001.4.6) | | |
| (33) 優先権主張国 | 米国 (US) | | |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性ポリマー組成物及びそれを含有する製品

(57) 【要約】

自動車用途に特に有用なポリマー組成物が記載される。該ポリマー組成物は、少なくとも1つのポリマーと、少なくとも1つのカーボンブラックとを含有し、該カーボンブラックが、約10～約200 m² / gのSTSA (統計的厚さ表面積)、約15～約250 mg / gのI₂No、約130%以下の着色力、約20～約450 cc / 100 gのDBPA、約20～約400 cc / 100 gのCDBP、約0.4～約2.5のI₂No / STSA比、約14～約250 nmの粒子サイズ、及び、約5.0%未満の揮発分(%)を有する。製品を静電塗装する方法に加え、自動車用途及び他の用途のための製品がさらに開示される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも1つのポリマーと、少なくとも1つのカーボンブラックとを含んで成る導電性ポリマー組成物であって、該カーボンブラックが、約10～約200 m²/gのSTSA、約15～約250 mg/gのI₂No、約130%以下の着色力、約20～約450 cc/100gのDBPA、約20～約400 cc/100gのCDBP、約0.4～約2.5のI₂No/STSA比、約14～約250 nmの平均粒子サイズ、及び、約1.0%未満の揮発分(%)を有し、該カーボンブラックが該導電性ポリマー組成物の約5～約40 wt%を成し、且つ、該導電性ポリマー組成物が室温で約100・cmよりも大きな体積抵抗率を有する、導電性ポリマー組成物。

10

【請求項 2】

該カーボンブラックが、約20～約100 m²/gのSTSA、約20～約100 m²/gのI₂No、約50～約300 cc/100gのDBPA、及び、約45～約250 cc/100gのCDBPを有する、請求項1に記載の導電性ポリマー組成物。

【請求項 3】

該カーボンブラックが、約20～約70 m²/gのSTSA、約20～約75 m²/gのI₂No、約100～約250 cc/100gのDBPA、及び、約60～約175 cc/100gのCDBPを有する、請求項1に記載の導電性ポリマー組成物。

【請求項 4】

該カーボンブラックが該ポリマー組成物の約15～約30 wt%の量で存在する、請求項1に記載の導電性ポリマー組成物。

20

【請求項 5】

該カーボンブラックが該ポリマー組成物の約25～約40 wt%の量で存在する、請求項1に記載の導電性ポリマー組成物。

【請求項 6】

該導電性ポリマー組成物が室温で約1000・cmよりも大きな体積抵抗率を有する、請求項1に記載の導電性ポリマー組成物。

【請求項 7】

少なくとも1つのポリマーと、少なくとも1つのカーボンブラックとを含んで成る導電性ポリマー組成物であって、該カーボンブラックが、約10～約200 m²/gのSTSA、約15～約250 mg/gのI₂No、約130%以下の着色力、約20～約450 cc/100gのDBPA、約20～約400 cc/100gのCDBP、約0.4～約2.5のI₂No/STSA比、約14～約250 nmの平均粒子サイズ、及び、約1.0%未満の揮発分(%)を有し、該カーボンブラックが該導電性ポリマー組成物の約5～約40 wt%を成す、導電性ポリマー組成物。

30

【請求項 8】

該カーボンブラックが、約20～約100 m²/gのSTSA、約20～約100 m²/gのI₂No、約50～約300 cc/100gのDBPA、及び、約45～約250 cc/100gのCDBPを有する、請求項7に記載の導電性ポリマー組成物。

【請求項 9】

該カーボンブラックが、約20～約70 m²/gのSTSA、約20～約75 m²/gのI₂No、約100～約250 cc/100gのDBPA、及び、約60～約175 cc/100gのCDBPを有する、請求項7に記載の導電性ポリマー組成物。

40

【請求項 10】

該導電性ポリマー組成物が室温で約100・cmよりも大きな体積抵抗率を有する、請求項7に記載の導電性ポリマー組成物。

【請求項 11】

該導電性ポリマー組成物が室温で約1000・cmよりも大きな体積抵抗率を有する、請求項7に記載の導電性ポリマー組成物。

【請求項 12】

50

前記カーボンブラックが、約46～約56 m²/gのSTSA、約60～約70 mg/gのI₂No、約70%以下の着色力、約137～約147 cc/100gのDBPA、約85～約95 cc/100gのCDBP、約1.2～約1.4のI₂No/STSA比、約37～約47 nmの平均粒子サイズ、及び、約1.0%未満の揮発分(%)を有し、該カーボンブラックが該ポリマー組成物の約25～約40 wt%の量で存在する、請求項7に記載の導電性ポリマー組成物。

【請求項13】

前記カーボンブラックが、約32～約42 m²/gのSTSA、約39～約49 mg/gのI₂No、約60%以下の着色力、約112～約122 cc/100gのDBPA、約71～約81 cc/100gのCDBP、約1.1～約1.3のI₂No/STSA比、約48～約58 nmの平均粒子サイズ、及び、約1.0%未満の揮発分(%)を有し、該カーボンブラックが該ポリマー組成物の約25～約40 wt%の量で存在する、請求項7に記載の導電性ポリマー組成物。

10

【請求項14】

前記カーボンブラックが、約55～約65 m²/gのSTSA、約63～約73 mg/gのI₂No、約90%以下の着色力、約121～約131 cc/100gのDBPA、約85～約95 cc/100gのCDBP、約1.05～約1.25のI₂No/STSA比、約26～約36 nmの平均粒子サイズ、及び、約1.0%未満の揮発分(%)を有し、該カーボンブラックが該ポリマー組成物の約25～約40 wt%の量で存在する、請求項7に記載の導電性ポリマー組成物。

20

【請求項15】

前記カーボンブラックが、約64～約74 m²/gのSTSA、約72～約82 mg/gのI₂No、約90%以下の着色力、約188～約198 cc/100gのDBPA、約101～約111 cc/100gのCDBP、約1.05～約1.25のI₂No/STSA比、約34～約44 nmの平均粒子サイズ、及び、約1.0%未満の揮発分(%)を有し、該カーボンブラックが該ポリマー組成物の約25～約40 wt%の量で存在する、請求項7に記載の導電性ポリマー組成物。

【請求項16】

該カーボンブラックが、少なくとも1つの有機基が結合されたカーボンブラックを含んで成る改質カーボンブラックである、請求項1に記載の導電性ポリマー組成物。

30

【請求項17】

該カーボンブラックがバインダー樹脂で処理された、請求項1に記載の導電性ポリマー組成物。

【請求項18】

該ポリマーが、ポリオレフィン、ハロゲン化ビニルポリマー、ハロゲン化ビニリデンポリマー、パーフルオロポリマー、スチレンポリマー、アミドポリマー、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンエーテル、ポリケトン、ポリアセタール、ビニルアルコールポリマー、ポリウレタン、又は、それらの組合せを含んで成る、請求項1に記載の導電性ポリマー組成物。

【請求項19】

該カーボンブラックが、少なくとも1つの有機基が結合されたカーボンブラックを含んで成る改質カーボンブラックである、請求項7に記載の導電性ポリマー組成物。

40

【請求項20】

該カーボンブラックがバインダー樹脂で処理された、請求項7に記載の導電性ポリマー組成物。

【請求項21】

該ポリマーが、ポリオレフィン、ハロゲン化ビニルポリマー、ハロゲン化ビニリデンポリマー、パーフルオロポリマー、スチレンポリマー、アミドポリマー、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンエーテル、ポリケトン、ポリアセタール、ビニルアルコールポリマー、ポリウレタン、又は、それらの組合せを含んで成

50

る、請求項 7 に記載の導電性ポリマー組成物。

【請求項 2 2】

請求項 1 に記載の導電性ポリマー組成物を含んで成る製品。

【請求項 2 3】

請求項 7 に記載の導電性ポリマー組成物を含んで成る製品。

【請求項 2 4】

請求項 1 2 に記載の導電性ポリマー組成物を含んで成る製品。

【請求項 2 5】

請求項 1 3 に記載の導電性ポリマー組成物を含んで成る製品。

【請求項 2 6】

請求項 1 4 に記載の導電性ポリマー組成物を含んで成る製品。

【請求項 2 7】

請求項 1 5 に記載の導電性ポリマー組成物を含んで成る製品。

【請求項 2 8】

該製品が自動車の燃料系部品である、請求項 2 2 に記載の製品。

【請求項 2 9】

該製品が静電塗装された、請求項 2 2 に記載の製品。

【請求項 3 0】

該製品が自動車の燃料系部品である、請求項 2 3 に記載の製品。

【請求項 3 1】

該製品が静電塗装された、請求項 2 3 に記載の製品。

【請求項 3 2】

請求項 1 に記載の導電性ポリマー組成物を含んで成る製品を形成すること、及び、静電塗装によって前記製品の少なくとも一部をコーティングすることを含んで成る、製品を静電塗装する方法。

【請求項 3 3】

請求項 7 に記載の導電性ポリマー組成物を含んで成る製品を形成すること、及び、静電塗装によって前記製品の少なくとも一部をコーティングすることを含んで成る、製品を静電塗装する方法。

【請求項 3 4】

該製品がフィンガートラップ (finger trap) 安全装置である、請求項 2 2 に記載の製品。

【請求項 3 5】

該製品がフィンガートラップ安全装置である、請求項 2 3 に記載の製品。

【請求項 3 6】

該製品がフィンガートラップ安全装置である、請求項 2 4 に記載の製品。

【請求項 3 7】

該製品がフィンガートラップ安全装置である、請求項 2 5 に記載の製品。

【請求項 3 8】

該製品がフィンガートラップ安全装置である、請求項 2 6 に記載の製品。

【請求項 3 9】

該製品がフィンガートラップ安全装置である、請求項 2 7 に記載の製品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特定の特性を有するカーボンブラック及びポリマーを含有する導電性ポリマー組成物、並びに、例えば自動車用途などに使用する製品におけるこれらの導電性ポリマー組成物の使用に関する。さらに、本発明は、これらの導電性ポリマー組成物を用いた製品を静電塗装する方法、及び、その結果得られる塗装製品に関する。

【背景技術】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 2 】

ポリマー材料は、自動車用途の材料としての金属に関し、いくつかの利点を与え、その結果として、多くの自動車部品の選択材料になっている。例えば、ポリマー材料は、好ましくは、燃料インレット、給油口、燃料タンク、燃料ライン、燃料フィルター、及び、ポンプハウジングなど、自動車の燃料系部品のほとんどすべてに用いられている。しかしながら、これらポリマー化合物の多くは非導電性材料である。

【 0 0 0 3 】

今日では、自動車は、アンチロック・ブレーキ・システム (A B S)、電子制御式燃料噴射装置、衛星に基づいた全地球測位システム (G P S)、及び、搭載型中央コンピューターなど、ますます多くの電子操作デバイスを含む。これらのデバイスすべての安全操作を確実にするためには、内装、ダッシュボード、パネル、座席用繊維、スイッチ、及び、ハウジングなどの自動車部品に、静電気放電の保護及び静電気散逸 (electrostatic dissipative) (E S D) 特性を与えるポリマー材料が必要とされる。

10

【 0 0 0 4 】

加えて、静電塗装 (E S P) が、時に自動車用途のためのコーティング製品を調製するのに用いられる。E S P においては、塗料又は被膜はイオン化又は帯電され、接地された又は導電性の製品上にスプレーされる。塗料又はコーティングと接地された製品との間の静電引力によって、むだな塗装材料のより少ない、より効率的な塗装プロセスとなり、単純及び複雑な形状の製品について、より一貫した塗料付着量となる。しかしながら、優れた腐食特性と軽量特性のために、自動車産業において用いられるポリマー材料は、典型的には絶縁性及び非導電性である。

20

【 0 0 0 5 】

電動コーティングプロセスにおいては、効率的な塗装プロセスを提供するために、コーティングされる基材とコーティング材料との間に電位が用いられる。より詳細には、塗料又はコーティングが帯電又はイオン化され、接地された製品上にスプレーされる。塗料又はコーティングと接地された導電性製品との間の静電引力によって、むだな塗装材料のより少ない、より効率的な塗装プロセスとなる。さらには、該プロセスの付加的な利点は、より厚く且つより一貫した塗料付着量にある。金属から作製した製品が塗装される際、本質的に導電性である金属は、容易に接地され且つ効率的に塗装される。しかしながら、特に自動車用途の多くの製品の製造にポリマー材料を使用する場合、ポリマーは不十分な導電性であり、又は、全く導電性でなく、それゆえ、製品が静電塗装される際に、十分な塗料厚さ及び付着量を得られない。この困難を克服するために、イオン伝導性金属塩を用いるのに加え、導電性繊維を含有する組成物が用いられた。加えて、その参照により全体として本明細書に含まれる米国特許第 5 , 8 4 4 , 0 3 7 号明細書は、電気伝導性炭素を有するポリマーの混合物を提供している。該特許に示されている通り、好ましくは、例えば 0 . 1 ~ 1 2 w t % の少量の電気伝導性炭素が、非晶質又は半結晶質熱可塑性ポリマー、及び、程度の異なる結晶化度を有する第 2 の半結晶質熱可塑性ポリマーと組合せて用いられる。該特許に示されている通り、カーボンブラックは、好ましくは少なくとも $1 2 5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、より好ましくは少なくとも $2 0 0 \text{ m}^2 / \text{g}$ の窒素表面積を有する。さらには、カーボンブラックは、好ましくは少なくとも $7 5 \text{ c c} / 1 0 0 \text{ g}$ 、より好ましくは少なくとも $1 0 0 \text{ c c} / 1 0 0 \text{ g}$ の D B P A を有する。高表面積のカーボンブラックによって、より少量のカーボンブラックで所望の導電性製品を得ることができると産業において理解されていたので、産業においては、典型的に高表面積のカーボンブラックが、電動コーティングプロセスにおいて用いられてきた。しかしながら、高表面積のカーボンブラックはかなり高価であり、より少量のカーボンブラックを使用することはまた、場合によって利点があるが、製品中の低い充填材含有量によって特定の損失ももたらす。

30

40

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 6 】

したがって、本発明は、この問題を、高い添加量で用いることができ、且つ、この領域に

50

において先の試みで提供されなかった特性の優れた調和を可能にする、低表面積のカーボンブラックを与えることによって解決する。

【0007】

特定の種類のカーボンブラックが、抵抗性ポリマーを電気伝導性にするためにポリマー組成物に取り込まれた。特定のカーボンブラックによって与えられる電気伝導性の程度は、そのカーボンブラックの物理的及び化学的な特性に関係している。カーボンブラックは、ケーブル産業のためのポリマー化合物の調製において特に有用である。

【0008】

カーボンブラックはまた、ポリマーの物理的及び機械的な特性に効果を及ぼし、ポリマーから調製される製品の耐用年数に効果を及ぼす場合がある。例えば、機械的な特性の任意の損失によって、通常の操作条件下において部品が早く故障する場合がある。したがって、改善された導電性をポリマー組成物に与えるのに用いられるカーボンブラックの量及び種類は、ポリマー組成物の全特性に関するその効果とバランスがとれていなければならない。さらに、いくつかのカーボンブラックは、そのサイズ及び化学的性質のために、ポリマー化合物中に分散させることが困難である。分散性に劣ることで、ポリマーの特性及び外観に劣る結果を招く場合もある。新たに化合物を混合することで分散の質を改善できるが、この付加的な作業がその特性に不利益な効果を及ぼす場合もある。

【0009】

米国特許第5,902,517号明細書、同第6,156,837号明細書、同第6,086,792号明細書、同第5,877,250号明細書、同第5,844,037号明細書、及び、同第5,484,838号明細書、並びに、米国特許出願第09/728706号明細書は、それぞれ、その参照により全体として含まれるが、カーボンブラック、並びに、半導電性又は導電性ポリマー組成物及び製品に関している。しかしながら、高い化合物の導電性を有し、一方で、同時に、自動車用途の使用に許容できる程度の靱性、剛性、平滑性、引張特性などを有するカーボンブラックを用いて、導電性ポリマー組成物を提供する必要が残る。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、少なくとも1つのポリマーと、少なくとも1つのカーボンブラックとを含有する導電性ポリマーに関し、該カーボンブラックが、約10～約200 m² / gのSTSA、約15～約250 mg / gのI₂No、約130%以下の着色力、約20～約450 cc / 100 gのDBPA、約20～約400 cc / 100 gのCDBP、約0.4～約2.5のI₂No / STSA比、約14～約250 nmの平均粒子サイズ、及び、約0.5%未満の揮発分(%)を有し、該カーボンブラックが該導電性ポリマー組成物の約5～約40 wt %の量で存在し、且つ、該導電性ポリマー組成物が室温で100・cmよりも大きな体積抵抗率を有する。

【0011】

さらに、本発明は、少なくとも1つのポリマーと、少なくとも1つのカーボンブラックとを含有する導電性ポリマー組成物に関し、該カーボンブラックが、約10～約200 m² / gのSTSA、約15～約250 mg / gのI₂No、約130%以下の着色力、約20～約450 cc / 100 gのDBPA、約20～約400 cc / 100 gのCDBP、約0.4～約2.5のI₂No / STSA比、約14～約250 nmの平均粒子サイズ、及び、約0.5%未満の揮発分(%)を有し、好ましくは、該カーボンブラックが該導電性ポリマー組成物の約5～約40 wt %の量で存在する。

【0012】

さらに、本発明は、少なくとも1つのポリマーと、少なくとも1つのカーボンブラックとを含有する導電性ポリマー組成物に関し、該カーボンブラックが、約46～約56 m² / gのSTSA、約60～約70 mg / gのI₂No、約70%以下の着色力、約137～約147 cc / 100 gのDBPA、約85～約95 cc / 100 gのCDBP、約1.2～約1.4のI₂No / STSA比、約37～約47 nmの平均粒子サイズ、及び、約

10

20

30

40

50

1.0%未満の揮発分(%)を有し、好ましくは、該カーボンブラックが該ポリマー組成物の約10~約40wt%の量で存在する。

【0013】

さらに、本発明は、少なくとも1つのポリマーと、少なくとも1つのカーボンブラックとを含有する導電性ポリマー組成物に関し、該カーボンブラックが、約32~約42m²/gのSTSA、約39~約49mg/gのI₂No、約60%以下の着色力、約112~約122cc/100gのDBPA、約71~約81cc/100gのCDBP、約1.1~約1.3のI₂No/STSA比、約48~約58nmの平均粒子サイズ、及び、約1.0%未満の揮発分(%)を有し、好ましくは、該カーボンブラックが該ポリマー組成物の約10~約40wt%の量で存在する。

10

【0014】

さらに、本発明は、少なくとも1つのポリマーと、少なくとも1つのカーボンブラックとを含有する導電性ポリマー組成物に関し、該カーボンブラックが、約55~約65m²/gのSTSA、約63~約73mg/gのI₂No、約90%以下の着色力、約121~約31cc/100gのDBPA、約85~約95cc/100gのCDBP、約1.05~約1.25のI₂No/STSA比、約26~約36nmの平均粒子サイズ、及び、約1.0%未満の揮発分(%)を有し、好ましくは、該カーボンブラックが該ポリマー組成物の約10~約40wt%の量で存在する。

【0015】

さらに、本発明は、少なくとも1つのポリマーと、少なくとも1つのカーボンブラックとを含有する導電性ポリマー組成物に関し、該カーボンブラックが、約64~約74m²/gのSTSA、約72~約82mg/gのI₂No、約90%以下の着色力、約188~約198cc/100gのDBPA、約101~約111cc/100gのCDBP、約1.05~約1.25のI₂No/STSA比、約34~約44nmの平均粒子サイズ、及び、約1.0%未満の揮発分(%)を有し、該カーボンブラックが該ポリマー組成物の約10~約40wt%の量で存在する。

20

【0016】

さらに、本発明は、静電塗装され、1つ又は複数の上記ポリマー組成物を含有する自動車の燃料系部品、又は、製品などの自動車製品に関する。さらに、本発明は、このような製品を静電塗装する方法に関する。

30

【0017】

上記の一般的な説明と以下の詳細な説明の両方は、単に例示的で且つ説明的であるに過ぎず、主張する通り、本発明のさらなる説明を提供することを意図しているということが理解されるべきである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

本発明は、自動車及び他の用途のための製品における導電性ポリマー組成物及びその使用に関する。

【0019】

本発明の導電性ポリマー組成物は、約10~約200m²/gの統計的厚さ表面積(statistical thickness surface area)(STSA)、約15~約250mg/gのI₂No、約130%以下の着色力、約20~約450cc/100gのDBPA、約20~約400cc/100gのCDBP、約0.4~約2.5のI₂No/STSA比、約14~約250nmの平均粒子サイズ、及び、約5.0%未満の揮発分(%)を有する、少なくとも1つのカーボンブラックを含有する。

40

【0020】

統計的厚さ表面積は、粒子の外部表面積、即ち、全表面積-(マイナス)内部孔隙と規定される。統計的厚さ表面積は、ASTM D5816に従った窒素吸着によって測定することができる。好ましくは、本発明の導電性ポリマー組成物に用いられるカーボンブラックは、約20~約100m²/gのSTSAを有し、より好ましくは約20~約70m²

50

/gのSTSAを有する。他の範囲は、約 $10\text{ m}^2/\text{g}$ ～約 $150\text{ m}^2/\text{g}$ 、又は、約 $10\text{ m}^2/\text{g}$ ～約 $50\text{ m}^2/\text{g}$ を含む。これらの値は、反応器から製造される（即ち、何ら添加物のない）カーボンブラックに関する。

【0021】

I_2No はまた、カーボンブラックの表面積に関し、ASTM D1510に従って測定することができる。好ましくは、本発明の導電性ポリマー組成物に用いられるカーボンブラックは、約 20 ～約 100 mg/g の（添加物のない） I_2No を有し、より好ましくは約 20 ～約 75 mg/g の I_2No を有する。他の範囲は、約 15 ～ 200 mg/g 、約 30 ～ 150 mg/g 、又は、約 50 mg/g ～ 125 mg/g を含む。 I_2No とSTSAの比は約 0.5 ～約 2.0 、より好ましくは約 1.0 ～約 1.5 であることが好ましい。

10

【0022】

DBPAとCDBP（粉碎されたDBP）はカーボンブラックの構造に関係する。これらは、それぞれ、ASTM D2414とASTM 3493-86を用いて測定することができる。本発明の導電性ポリマー組成物については、カーボンブラックのDBPAが約 50 ～約 $300\text{ cc}/100\text{ g}$ 、より好ましくは約 100 ～約 $250\text{ cc}/100\text{ g}$ であり、且つ、CDBPが約 45 ～約 $250\text{ cc}/100\text{ g}$ 、より好ましくは約 60 ～約 $175\text{ cc}/100\text{ g}$ であることが好ましい。

【0023】

着色力はASTM D3265を用いて測定することができる。これらの導電性ポリマー組成物については、カーボンブラックが約 110% 以下、より好ましくは約 90% 以下、約 10% ～約 120% 、又は、約 10% ～約 50% の着色力を有することがさらに好ましい。カーボンブラックの粒子サイズは、ASTM 3849-89によって測定することができ、好ましくは約 14 ～約 150 nm 、より好ましくは約 25 ～約 80 nm 、又は、約 30 ～約 50 nm である。

20

【0024】

揮発分（%）は、カーボンブラックに残留する化学物質及び/又は化学基の量の尺度である。揮発分（%）は、一定温度で規定時間、材料の試料を加熱し、その条件下での質量損失量を決定することによって測定できる。本発明の導電性ポリマー組成物に用いられるカーボンブラックは、7分間、華氏 1700 度に加熱することによって測定される際に、約 5.0% 未満の揮発分（%）を有し、より好ましくは（添加物なしで）約 1.0% 未満、又は、（添加物なしで）約 0.5% 未満の揮発分（%）を有することが好ましい。

30

【0025】

本発明の導電性ポリマー組成物に用いることができる、いくつかの特に好ましいカーボンブラックがある。1つの特に好ましいカーボンブラックは、約 46 ～約 $56\text{ m}^2/\text{g}$ のSTSA、約 60 ～約 70 mg/g の I_2No 、約 70% 以下の着色力、約 137 ～約 $147\text{ cc}/100\text{ g}$ のDBPA、約 85 ～約 $95\text{ cc}/100\text{ g}$ のCDBP、約 1.2 ～約 1.4 の $\text{I}_2\text{No}/\text{STSA}$ 比、約 37 ～約 47 nm の平均粒子サイズ、及び、約 1.0% 未満の揮発分（%）を有する。このようなカーボンブラックの1つの例は、キャボットコーポレーションから商業的に入手可能なBlack Pearls（登録商標）3500である。この好ましいカーボンブラックは、ポリマー組成物の約 10 ～約 $35\text{ wt}\%$ の量で存在することが好ましい。

40

【0026】

別の1つの好ましいカーボンブラックは、約 32 ～約 $42\text{ m}^2/\text{g}$ のSTSA、約 39 ～約 49 mg/g の I_2No 、約 60% 以下の着色力、約 112 ～約 $122\text{ cc}/100\text{ g}$ のDBPA、約 71 ～約 $81\text{ cc}/100\text{ g}$ のCDBP、約 1.1 ～約 1.3 の $\text{I}_2\text{No}/\text{STSA}$ 比、約 48 ～約 58 nm の平均粒子サイズ、及び、約 1.0% 未満の揮発分（%）を有する。このようなカーボンブラックの1つの例は、キャボットコーポレーションから商業的に入手可能なBlack Pearls（登録商標）3700である。この好ましいカーボンブラックは、ポリマー組成物の約 10 ～約 $35\text{ wt}\%$ の量で存在すること

50

が好ましい。

【0027】

別の1つの好ましいカーボンブラックは、約55～約65 m²/gのSTSA、約63～約73 mg/gのI₂No、約90%以下の着色力、約121～約131 cc/100gのDBPA、約85～約95 cc/100gのCDBP、約1.05～約1.25のI₂No/STSA比、約26～約36 nmの平均粒子サイズ、及び、約1.0%未満の揮発分(%)を有する。このようなカーボンブラックの1つの例は、Black Pearls(登録商標)3515であり、キャボットコーポレーションから入手可能なカーボンブラックである。この好ましいカーボンブラックは、ポリマー組成物の約10～約35 wt%の量で存在することが好ましい。

10

【0028】

別の1つの好ましいカーボンブラックは、約64～約74 m²/gのSTSA、約72～約82 mg/gのI₂No、約90%以下の着色力、約188～約198 cc/100gのDBPA、約101～約111 cc/100gのCDBP、約1.05～約1.25のI₂No/STSA比、約34～約44 nmの平均粒子サイズ、及び、約1.0%未満の揮発分(%)を有する。このようなカーボンブラックの1つの例は、MMMカーボンから商業的に入手可能なEnsaco 250である。この好ましいカーボンブラックは、ポリマー組成物の約10～約35 wt%であることが好ましい。本発明の目的のために、2つ以上の種類のカーボンブラック又は炭素生成物を用いることができる。したがって、本明細書で用いられる好ましいカーボンブラックの組合せが使用でき、及び/又は、高表面積のカーボンブラックが、好ましいカーボンブラックと組合せて使用できる。これらの組合せは、さまざまな比率及び/又は量において使用できる。

20

【0029】

本発明の導電性ポリマー組成物に用いられるカーボンブラックは、米国特許第6,156,837号明細書、及び、米国特許第5,877,250号明細書に説明されているように、炉を用いて調製することができ、これらの特許は、その参照により全体として本明細書に含まれる。好ましくは、米国特許第5,877,250号明細書に説明されているプロセスに従うと、第1の燃焼レベルは、約600%未満、好ましくは400%未満、より好ましくは約180～約350%である。好ましくは、該プロセスの全体の燃焼レベルは、約50%以下、好ましくは約20%～約38%、より好ましくは約24%～約32%である。本発明のカーボンブラックを製造するプロセスにおけるカーボンブラック形成反応の滞留時間は、約0.05秒～約15秒、より好ましくは約0.10秒～約10秒であることがさらに好ましい。空気：天然ガスの比に関して、この比は、少なくとも約15：1から、好ましくは約60：1未満、より好ましくは約40：1未満であり、さらにより好ましくは約18：1～約32：1である。米国特許第5,877,250号明細書に説明されている炉を参照すると、供給原料は、プローブ15を通して導入するか、若しくは、ポイント32で領域12の壁に位置する両極の開口を通して、内部に向け半径方向に導入するかのどちらか、又は、その2つを組合せて導入することができる。プローブ15を通して導入される供給原料は、射出開口の数を変化させることで変えることができる。開口の角度は、反応中心線に対して軸方向又は半径方向の方向から反応器中心線に対して垂直方向まで及びそれを含めて変えることができる。加えて、プローブの位置は、位置32から反応器中心線に沿って変えることができる。

30

40

【0030】

最後に、供給原料の硫黄量は、より高い量を使用できるが、好ましくは約8000 ppm未満である。一般には、米国特許第5,877,250号明細書に説明されているプロセスに従って、上記の好ましいパラメータを用いることで、本発明の上記特性を有するカーボンブラックを作製することができる。いったん上記のような所望のパラメータが、カーボンブラックを形成するための炉を運転するのに目的として用いられると、本説明を考慮して、当業者により該プロセスをさらに改造することができる。

【0031】

50

好ましくは、形成されるカーボンブラックはファーンエスカーボンブラックであるが、チャンネルブラック、又は、アセチレンブラックなど、他のカーボンブラックを作製することができる。本発明のカーボンブラックは、綿毛状又はペレット状であることができ、該ペレットは当業者に公知の従来技術を用いて形成することができる。

【0032】

本発明の導電性ポリマー組成物に用いられるカーボンブラックは、バインダー及び/又は界面活性剤など、さまざまな処理剤を用いてさらに処理することができる。米国特許第5,725,650号明細書、同第5,200,164号明細書、同第5,872,177号明細書、同第5,871,706号明細書、及び、同第5,747,559号明細書に説明されている処理剤が、その参照により全体として本明細書にすべて含まれ、本発明のカーボンブラックを処理するのに用いることができる。界面活性剤及び/又はバインダーを含めて、他の好ましい処理剤が使用でき、該処理剤は、ポリエチレングリコール；酸化プロピレン及び/又は酸化エチレンなどのアルキレンオキシド、リグノ硫酸ナトリウム；酢酸エチルビニルなどの酢酸塩；ソルビタンモノオレート、及び、酸化エチレン；エチレン/スチレン/アクリル酸ブチル/メタクリル酸メチルバインダー；ブタジエンとアクリロニトリルのコポリマーなどを含むが、それに限定されない。このようなバインダーは、ユニオン・カーバイド、ダウ、ICI、ユニオン・パシフィック、ワッカー/エアー・プロダクツ、インターポリマー・コーポレーション、及び、B.F.グッドリッチなどの製造業者から商業的に入手可能である。これらのバインダーは、好ましくは商品名、即ち、Vinnapas LL462、Vinnapas LL870、Vinnapas EAF650、Tween 80、Syntran 1930、Hycar 1561、Hycar 1562、Hycar 1571、Hycar 1572、PEG 1000、PEG 3350、PEG 8000、PEG2000 0、PEG 35000、Synperonic PE/F38、Synperonic PE/F108、Synperonic PE/F127、及び、Lignosite-458のもとに販売されている。

10

20

【0033】

所望とされる特性の種類と、使用される特定の処理剤に依存して、他の量を用いることができるが、一般には、本発明のカーボンブラックとともに用いられる処理剤の量は、上記特許に詳述されている量、例えば、処理されるカーボンブラックの約0.1wt%～約50wt%の量であることができる。

【0034】

本発明の導電性ポリマー組成物に用いられるカーボンブラックはまた、少なくとも1つの有機基が結合された改質カーボンブラックを形成するよう改質することができる。有機基の種類は、所望の性能特性に加え、導電性組成物のために用いられるポリマーに依存して変わる。該有機基は、改質カーボンブラックを特定の用途に適応させることで、より大きな柔軟性を考慮する。

30

【0035】

改質カーボンブラックは、有機基がカーボンブラックに結合するように、当業者に公知の方法を用いて改質することができる。これによって、例えば、ポリマー、界面活性剤などの吸着基と比べて、カーボンブラックへの該基のより安定した結合を与える。例えば、改質カーボンブラックは、米国特許第5,554,739号明細書、同第5,851,280号明細書、同第6,042,643号明細書、同第5,707,432号明細書、及び、同第5,837,045号明細書、並びに、PCT公開WO99/23174に説明されている方法を用いて調製することができ、これらの説明は、その参照により本明細書に完全に含まれる。

40

【0036】

改質カーボンブラックは、未反応の原料、副生成物の塩、及び、他の反応不純物を除去するために、濾過、遠心分離、又は、2つの方法の組合せなどの洗浄によって精製することができる。該生成物はまた、例えば、蒸発によって分離でき、又は、当業者に公知の技術を用いて、濾過及び乾燥によって回収できる。膜又はイオン交換を用いた限外濾過/ダイアフィルトレーションの公知技術がまた、これらの改質カーボンブラックを精製するのに用いられてもよい。このような付加的な分級及び精製法は、PCT公開WO99/389

50

21においてより十分に説明されており、この開示は、その参照により本明細書に完全に含まれる。

【0037】

本発明の導電性ポリマー組成物に用いられるカーボンブラックの量は、カーボンブラックの特性、及び、結果として得られるポリマー組成物の所望の特性に依存している。例えば、カーボンブラックの表面積が大きくなるほど、望ましい導電率を得るのに必要とされる添加量は少なくなる。しかしながら、より高表面積のブラックは、典型的には、ポリマー材料に分散させることがより困難である。より低表面積のブラックは、分散させるのにより容易であるが、同等の導電率を得るのにより高い添加量を必要とする。いくつかのカーボンブラックをより高添加量とすることで、ポリマー特性の劣化を招く場合がある。本発明については、好ましくは、カーボンブラックは、全ポリマー組成の5～約50wt%の量で存在している。より好ましくは、該カーボンブラックは、約5～約30%、最も好ましくは約15～約25%、又は、約25%～約40%の量で存在している。

10

【0038】

本発明の導電性ポリマー組成物中に存在するポリマーに関して、該ポリマーは任意のポリマー化合物であることができる。好ましくは、該ポリマーは、ポリオレフィン、ハロゲン化ビニルポリマー、ハロゲン化ビニリデンポリマー、パーフルオロポリマー、スチレンポリマー、アミドポリマー、ポリカーボネート、ポリアエステル、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンエーテル、ポリケトン、ポリアセタール、ビニルアルコールポリマー、又は、ポリウレタンなど、自動車用途に有用なものである。これらポリマー材料の1つ又は複数を含むポリマー混合物が、記載のポリマーは主要な成分として存在するか、重要でない成分として存在するかのどちらかであるが、同様に用いられてもよい。特定の種類のポリマーは所望の用途に依存する場合がある。これらのことは以下により詳細に説明される。

20

【0039】

本発明の導電性ポリマー組成物はまた、公知の目的及び量に適した添加物を含むことができる。例えば、本発明の組成物はまた、架橋剤、加硫剤、安定剤、顔料、染料、着色剤、金属不活性化剤、エキステンダー油、潤滑剤、無機充填剤などのような添加物を含むことができる。

【0040】

本発明の導電性ポリマー組成物は、商業的に利用可能な混合機を使用して、さまざまな成分を互いに混合するような従来技術を用いて調製することができる。該組成物は、例えば、その分野で周知プロセスのバッチ又は連続混合プロセスによって調製することができる。例えば、不連続密閉式混合機、連続密閉式混合機、往復一軸スクリュウ押出機、二軸及び一軸スクリュウ押出機などの装置は、調合物の成分を混合するのに用いることができる。カーボンブラックをポリマー混合物に直接導入でき、又は、ポリマーを別のポリマーと混合する前に、カーボンブラックをポリマーの1つに導入することができる。本発明のポリマー組成物の成分は混合されて、自動車用途の製品などの材料を製造する際に、将来の使用のためにペレットに形成することができる。

30

【0041】

本発明の導電性ポリマー組成物は、自動車製品を調製するのに特に有用である。とりわけ、導電性組成物は、例えば、燃料インレット、給油口、燃料タンク、燃料ライン、燃料フィルター、及び、ポンプハウジングなど、自動車の燃料系部品に用いることができる。加えて、本発明の導電性ポリマー組成物は、静電気放電の保護及び静電気散逸特性が重要である自動車用途に用いることができる。例としては、内装、ダッシュボード、パネル、バンパーフェーシア、ミラー、座席用繊維、スイッチ、ハウジングなどを含む。本発明は、例えば自動車で使用される安全機構に用いることができる。例えば、フィンガートラップ(finger trap)安全装置は、本発明の導電性組成物を導電性帯域として含むことができ、2つの導電性部品又は帯域が一般に用いられ、絶縁コンパウンドによって一般に隔てられている。

40

50

【0042】

本発明の自動車製品は、当業者に公知の任意の技術を用いて、本発明の導電性ポリマー組成物から調製することができる。例としては、押出、多層同時押出、吹込成形、多層吹込成形、射出成形、回転成形、熱成形などを含むが、それに限定されない。

【0043】

これらの自動車製品を調製するためには、所望の性能特性を得るよう特定のポリマー又は混合物を用いることが好ましい場合がある。例えば、燃料系部品のための好ましいポリマーは、熱可塑性ポリオレフィン(TPO)、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、プロピレンのコポリマー、エチレンプロピレンゴム(EPR)、エチレンプロピレンジエンターポリマー(EPDMなど)、アクリロニトリルブタジエンスチレン(ABS)、アクリロニトリルEPDMスチレン(AES)、ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリスチレン(PS)、ポリアミド(PA6、PA66、PA11、PA12及びPA46などのPA)、ポリカーボネート(PC)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリフェニレンオキシド(PPO)、及び、ポリフェニレンエーテル(PPE)を含む。好ましいポリマー混合物は、PC/ABS、PC/PBT、PP/EPDM、PP/EPR、PP/PE、PA/PPO、及び、PPO/PPを含むが、それに限定されない。本発明のポリマー組成物は、導電性、靱性、剛性、平滑性、及び、引張特性など、所望の全特性を得るよう最適化することができる。

10

【0044】

静電気散逸の保護用の自動車部品について、好ましいポリマーは、熱可塑性ポリオレフィン(TPO)、ポリエチレン(LLDPE、LDPE、HDPE、UHMWPE、VLDPE、及び、mLLDPEなどのPE)、ポリプロピレン、ポリプロピレンのコポリマー、エチレンプロピレンゴム(EPR)、エチレンプロピレンジエンターポリマー(EPDMなど)、アクリロニトリルブタジエンスチレン(ABS)、アクリロニトリルEPDMスチレン(AES)、ポリオキシメチレン(POM)、ポリアミド(PA6、PA66、PA11、PA12及びPA46などのPA)、ポリ塩化ビニル(PVC)、テトラエチレン・ヘキサプロピレン・フッ化ビニリデンポリマー(THV)、パーフルオロアルコキシポリマー(PFA)、ポリヘキサフルオロプロピレン(HEP)、ポリケトン(PK)、エチレンビニルアルコール(EVOH)、コポリエステル、ポリウレタン(PU)、ポリスチレン(PS)、ポリカーボネート(PC)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリフェニレンオキシド(PPO)、及び、ポリフェニレンエーテル(PPE)を含む。好ましい混合物は、PC/ABS、PC/PBT、PP/EPDM、PP/EPR、PP/PE、PA/PPO、及び、PPO/PEを含む。これらの自動車製品を調製するのに用いられるポリマー組成物はまた、所望の全性能を得るよう最適化することができる。

20

30

【0045】

さらに、本発明は、結果として得られる塗装粒子に加え、製品の静電塗装の方法に関する。この方法は、自動車製品などの製品表面に静電的に塗料を適用する工程を含み、該製品は、本発明の導電性ポリマー組成物から形成されている。上記の燃料系及び静電気散逸保護の用途の場合と同様に、いくつかのポリマーは、静電塗装される製品を調製する際に使用することが好ましい。これらのポリマーの例は、熱可塑性ポリオレフィン(TPO)、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、プロピレンのコポリマー、エチレンプロピレンゴム(EPR)、エチレンプロピレンジエンターポリマー(EPDMなど)、アクリロニトリルブタジエンスチレン(ABS)、アクリロニトリルEPDMスチレン(AES)、ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリスチレン(PS)、ポリアミド(PA6、PA66、PA11、PA12及びPA46などのPA)、ポリカーボネート(PC)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリフェニレンオキシド(PPO)、及び、ポリフェニレンエーテル(PPE)を含む。好ましいポリマー混合物は、PC/ABS、PC/PBT、PP/EPDM、PP/EPR、PP/PE、PA/PPO、及び、PPO/PEを含むが、それに限定されない。導電性ポリ

40

50

マー組成物は、導電性、平坦性、塗料の付着性、靱性、剛性、及び、引張特性を含め、所望の全特性を得るよう最適化することができる。

【0046】

本発明の導電性ポリマー組成物は、好ましくは、自動車用途などの用途に有用であるバランスのとれた有利な特性を与える。特に、ポリマー組成物は、室温で測定したときに、 $100 \cdot \text{cm}$ より大きな、より好ましくは $1000 \cdot \text{cm}$ より大きな体積抵抗率を有することが好ましい。さらに、これらの組成物は、 $10^{12} \cdot \text{cm}$ 未満、より好ましくは $10^9 \cdot \text{cm}$ 未満の体積抵抗率を有する。このことによって、これらの組成物が上記の自動車用途に特に有用となる。例えば、 $10^{12} \cdot \text{cm}$ 未満、好ましくは 10^{10} 又は $10^8 \cdot \text{cm}$ 未満の表面抵抗率がまた、本発明において優れている。

10

【0047】

さらに、本発明は以下の例によって明確にされるが、該例は、単に本発明の例示的なものであることを意図している。

【実施例】

【0048】

[例1～3、及び、比較例1～3]

以下の例について、PR46 Buss KO混練機において、4つの異なるカーボンブラックを(2.16kg荷重を用いた190でのメルトフローインデックス(MFI)が3g/10分である)耐衝撃性の高いプロピレンエチレンコポリマーと化合させることでポリマー組成物を調製した。該カーボンブラックは、混合機の2つの入口によって供給した。プロセス条件を表1に示す。

20

【0049】

【表1】

表1

| | |
|-------------|------------------------------|
| 産出量: | 12Kg/h |
| 混合機温度: | 160°C (スクリュウ) 190°C (バレル) |
| 押出機温度: | 200°C |
| ダイ温度: | 210°C |
| 混合機スクリュウ速度: | 240rpm |
| 押出機スクリュウ速度: | 12rpm |

30

【0050】

4つのカーボンブラックの特性を表2に示す。比較CB-A及び比較CB-Bは、自動車用途のための静電塗装及び燃料系に用いられ、且つ、比較ポリマー組成物を調製するのに本明細書で用いられる通常の超電導カーボンブラックである。CB-1及びCB-2は、本発明のポリマー組成物を調製するのに用いられるブラックである。

40

【0051】

【表2】

表 2

| 特性 | 試験手順 | CB-1 | CB-2 | 比較CB-A | 比較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 |
| 粒子サイズ (nm) | ASTM D3849-89 | 55 | 43 | 20 | 19 |
| 揮発分 (%) | 1700°Cで7分間 | 0.40 | 0.47 | 0.63 | 0.30 |

* (何ら添加物なしで) 製造されるブラックに関して測定される

10

【 0 0 5 2 】

下の表 3 は、例 1 ~ 3 及び比較例 1 ~ 3 のポリマー組成物を調製するのに用いられる各カーボンブラックの含量を示す。

20

【 0 0 5 3 】

【 表 3 】

表 3

| 例 | 例 1 | 例 2 | 例 3 | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 |
|------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| カーボンブラック種類 | CB-1 | CB-2 | CB-2 | 比較CB-A | 比較CB-B | 比較CB-A |
| %添加量 | 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 |
| アイゾッド | 69.1 | 70.0 | 58.0 | 24.6 | 4.4 | 1.9 |
| 引張強さ | 28.7 | 28.3 | 27.4 | 29.6 | 30.9 | 32.4 |
| 伸び | 43.6 | 45.4 | 69.4 | 35.3 | 25.3 | 8.5 |
| 曲げ弾性率 | 1232 | 1256 | 1167 | 1300 | 1514 | 1630 |

30

40

【 0 0 5 4 】

表 3 はまた、上記手順を用いて調製したポリマー組成物の各特性も示す。次いで、靱性 (アイゾッド衝撃強さ)、体積抵抗率、表面抵抗率、降伏引張強さ、剛性 (曲げ弾性率)、引張破断伸び、及び、平滑性について、各試料を試験した。

【 0 0 5 5 】

化合物の体積抵抗率 (VR) は、ASTM の手順 D 4 4 9 6 - 8 7 を用いてブラックに関して測定した。本方法に用いた電極の設定はまた、ゴム材料のための基準 BS 2 0 4 4、

50

1984に記載されている。試料を射出成形して、キャボット試験手順CTM-E050Aを用いてブラックを作製した。

【0056】

表面抵抗率(SR)は、国際標準IEC167に基づいた方法に従って、2つの導電性塗装ラインから作製した電極系を用いて測定した。本方法においては、電極系は、射出成形によって作製した均質ブラックに適用した。

【0057】

アイゾッド衝撃抵抗は、ISO180-1982標準に従って、射出成形された導電性材料から作製した切り欠き試験片に関して測定した。これらの測定のために、振り子型ハンマー(CEAST 6545/000)を用いた。

10

【0058】

曲げ弾性率は、引張り/曲げダイナモメータINSTRON4466又は4411コンピュータインターフェースの3点曲げ器具(5又は10kN容量)を用いて、ISO178法に従って測定した。

【0059】

降伏引張強さ、及び、引張破断伸びは、INSTRON4466又は4411引張試験器を用いて、射出成形したダンベルに関して測定した。

【0060】

例1及び例2、並びに、比較例1及び比較例2について、各カーボンブラックの質量パーセント添加量は、同等の導電率(体積抵抗率)を得るように選択した。したがって、例1及び例2においては、25~26%のCB-1及びCB-2を用い、一方で、比較例1及び比較例2については、10~11%の比較CB-A及び比較CB-Bを添加した。

20

【0061】

表3の結果は、通常の超導カーボンブラックで調製した組成物(比較CB-A及び比較CB-Bで調整した比較例1及び比較例2)と比較すると、本発明のポリマー組成物(CB-1及びCB-2で調製した例1及び例2)が、同じ導電率レベルで、より高いアイゾッド衝撃強さと伸びを与えるということを示している。

【0062】

先に記載したように、比較例と同じ導電率レベルを得るために、カーボンブラックCB-1及びCB-2のより高い添加量(質量パーセント)を用いた。したがって、例3及び比較例3のポリマー組成物は、同じ添加量レベル(18%)で、化合物の性能を比較するために調製した。表3の結果から知ることができるように、本発明のポリマー組成物(CB-2で調製した例3)は、通常のカーボンブラックを用いて調製した組成物(比較CB-Aで調整した比較例3)に比べて、より高い衝撃強さと伸びを与える。

30

【0063】

これらの結果は、記載した特性を有するカーボンブラックを含有する本発明のポリマー組成物が、自動車用途に典型的に用いられる通常のカーボンブラックと比べて、優れた化合物特性を与えるということを示している。

【0064】

本発明の好ましい実施態様である先の説明は、解説及び説明のために与えられた。それは、完全であること、又は、本発明を開示された明確な形に限定することを意図するものではない。改良及び変更は上の説明を考慮して可能であり、又は、本発明の実践から得ることができる。該実施態様は、当業者が、さまざまな実施態様において、及び、意図される特定の使用に適するようにさまざまな改良をして、本発明を利用することができるよう、本発明の原理及びその実用的な適用を説明するために選択且つ記載された。本発明の範囲は、特許請求の範囲及びそれと同等なものによって規定されるということを示している。

40

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
17 October 2002 (17.10.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/082469 A1

- (51) International Patent Classification: H01B 1/24, C08K 3/04, C09C 1/48, 1/50
- (21) International Application Number: PCT/US02/10255
- (22) International Filing Date: 3 April 2002 (03.04.2002)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 09/828,275 5 April 2001 (06.04.2001) US
- (71) Applicant (for all designated States except US): CABOT CORPORATION [US/US]; Two Seaport Lane, Suite 1300, Boston, MA 02210-2019 (US).
- (72) Inventors: and
- (75) Inventors/Applicants (for US only): BHATT, Sandeep [IN/US]; 11 Saint Hilaire Avenue, Danvers, MA 01923 (US); THELEEN, Alain [BE/BE]; Rue Jean Geron 15, B-4890 Thimister (BE).
- (74) Agent: CHEATHAM, Timothy, A.; Cabot Corporation, 157 Concord Road, P.O. Box 7001, Billerica, MA 01821-7001 (US).
- (81) Designated States (national): AU, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CI, CN, CO, CR, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GI, GM, GR, HU, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Published:
with international search report
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 02/082469 A1

(54) Title: CONDUCTIVE POLYMER COMPOSITIONS AND ARTICLES CONTAINING SAME

(57) Abstract: Polymer compositions, which are particularly useful in automotive applications, are described. The polymer composition contain at least one polymer and at least one carbon black having an STSA (statistical thickness surface area) of from about 10 to about 200 m²/g, an I₂No of from about 15 to about 250 mg/g, a tinting strength about 130% or less, a DBPA of from about 20 to about 450 cc/100g, a CDBP of from about 20 to about 400 cc/100g, a ratio of I₂No to STSA of from about 0.4 to about 2.5, a particle size of from about 14 to about 250 nm, and a %volatiles of less than about 5.0%. Articles for automotive applications and other applications, as well as a method for electrostatically painting an article are also disclosed.

**CONDUCTIVE POLYMER COMPOSITIONS AND
ARTICLES CONTAINING SAME**

BACKGROUND OF THE INVENTION

5

The present invention relates to conductive polymer compositions containing a polymer and a carbon black with specified properties as well as to the use of these conductive polymer compositions in articles for such uses as automotive applications and the like. The present invention further relates to a method of electrostatic painting of an article using these

10

conductive polymer compositions and to the resulting painted article.

Polymeric materials offer several advantages over metals as a material for automotive applications, and consequently are becoming a material of choice for many automotive components. For example, polymeric materials are preferably used for almost all of the components of an automotive fuel system, such as the fuel inlet, filler neck, fuel tanks, fuel

15

lines, fuel filter, and pump housings. Many of these polymeric compounds, however, are non-conducting materials.

Today, automobiles contain more and more electronically operated devices, such as anti-lock brake systems (ABS), electronic fuel injection, satellite based global positioning systems (GPS), and onboard central computers. In order to ensure the safe operation of all of these devices, polymeric materials which provide electrostatic discharge protection and electrostatic dissipative (ESD) properties to automobile parts such as the internal trim,

20

dashboards, panel, seat fibers, switches, and housings are needed.

In addition, electrostatic painting (ESP) is often used to prepare the coated articles for automotive applications. In ESP, a paint or coat is ionized or charged and sprayed on the grounded or conductive article. The electrostatic attraction between the paint or coating and the grounded article results in a more efficient painting process with less wasted paint material and more consistent paint coverage for simple and complex shaped articles. However, polymeric materials that are used in the automotive industry for superior corrosive properties and reduced weight property are typically insulative and non-conducting.

25

30

WO 02/082469

PCT/US02/10255

2

In electromotive coating processes, an electrical potential is used between the substrate being coated and the coating material in order to provide an efficient painting process. In more detail, a paint or coating is charged or ionized and sprayed on a grounded article. The electrostatic attraction between the paint or coating and the grounded, conductive article results in a more efficient painting process with less wasted paint material. Furthermore, an additional benefit of the process is a thicker and more consistent paint coverage. When articles fabricated from metals are painted, the metal which is inherently conductive, is easily grounded and efficiently painted. However, with the use of polymeric materials in the manufacture of many articles, especially automotive applications, the polymers are insufficiently conductive or not conductive at all and therefore do not obtain satisfactory paint thickness and coverage when the article is electrostatically painted. In an effort to overcome this difficulty, compositions containing conductive fibers have been used as well as the use of ion-conductive metal salts. In addition, U.S. Patent No. 5,844,037, which is incorporated in its entirety by reference herein, provides a mixture of polymers with an electrically-conductive carbon. As shown in that patent, preferably low amounts of electrically-conductive carbon such as from 0.1 to 12% by weight, is used in combination with an amorphous or semi-crystalline thermoplastic polymer and a second semi-crystalline thermoplastic polymer having a different degree of crystallinity. As indicated in the '037 patent, preferably the carbon black has a nitrogen surface area of at least 125 m²/g, and more preferably at least 200 m²/g. Furthermore, the carbon black preferably has a DBPA of at least 75 cc/100g and more preferably at least 100 cc/100g. In the industry, typically high surface area carbon blacks have been used in the electromotive coating process since there was an understanding in the industry that high surface area carbon blacks would permit lower amounts of carbon black to achieve the desired conductive article. However, the high surface area carbon blacks are quite expensive and the use of lower amounts of carbon black, while possibly having benefits, also leads to certain detriments due to the low filler content in the article.

Accordingly, the present invention solves this problem by providing low surface area carbon blacks which are capable of being used in high loading amounts and which permit an excellent balance of properties which were not provided by previous attempts in this area.

Certain types of carbon black have been incorporated into polymer compositions to render resistive polymers electrically conductive. The degree of electrical conductivity

WO 02/082469

PCT/US02/10255

3

imparted by a specific carbon black is related to its physical and chemical properties. This has been particularly useful in the preparation of polymer compounds for the cable industry.

Carbon black can also have an effect on the physical and mechanical properties of polymers, which, in turn, can have an effect on the operational lifetime of articles prepared from them. For example, any loss of mechanical properties could lead to premature failure of the parts under normal conditions of operation. Thus, the amount and type of carbon black used to impart improved conductivity to a polymer composition must be balanced with its effect on the overall properties of the polymer composition. Further, some carbon blacks, due to their size and chemistry, are difficult to disperse into polymeric compounds. Poor dispersibility can also lead to poor polymer properties and appearance. Additional mixing of the compound may improve the dispersion quality, but this additional working can also have a detrimental effect on the properties.

U.S. Patent Nos. 5,902,517, 6,156,837, 6,086,792, 5,877,250, 5,844,037, and 5,484,838, as well as U.S. Patent Application No. 09/728706, each incorporated in their entirety by reference, relate to carbon blacks and semiconductive or conductive polymer compositions and articles. However, there remains a need to provide conductive polymer compositions using carbon blacks having high compound conductivity while at the same time having levels of toughness, stiffness, smoothness, tensile properties, etc. that are acceptable for use in automotive applications.

20

SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention relates to a conductive polymer containing at least one polymer and at least one carbon black having an STSA of from about 10 to about 200 m²/g, an I₂No of from about 15 to about 250 mg/g, a tinting strength of about 130% or less, a DBPA of from about 20 to about 450 cc/100g, a CDBP of from about 20 to about 400 cc/100g, a ratio of I₂No to STSA of from about 0.4 to about 2.5, a mean particle size of from about 14 to about 250 nm, and a %volatiles of less than about 0.5%, wherein the carbon black is present in an amount of from about 5 to about 40% by weight of the conductive polymer composition, and wherein the conductive polymer composition has a volume resistivity of greater than 100 ohm-cm at room temperature.

30

WO 02/082469

PCT/US02/10255

4

The present invention further relates to a conductive polymer composition containing at least one polymer and at least one carbon black having an STSA of from about 10 to about 200 m²/g, an I₂No of from about 15 to about 250 mg/g, a tinting strength of about 130% or less, a DBPA of from about 20 to about 450 cc/100g, a CDBP of from about 20 to about 400 cc/100g, a ratio of I₂No to STSA of from about 0.4 to about 2.5, a mean particle size of from about 14 to about 250 nm, and a %volatiles of less than about 0.5%, wherein the carbon black is preferably present in an amount from about 5 to about 40% by weight of the conductive polymer composition.

10 The present invention further relates to a conductive polymer composition containing at least one polymer and at least one carbon black having an STSA of from about 46 to about 56 m²/g, an I₂No of from about 60 to about 70 mg/g, a tinting strength of about 70% or less, a DBPA of from about 137 to about 147 cc/100g, a CDBP of from about 85 to about 95 cc/100g, a ratio of I₂No to STSA of from about 1.2 to about 1.4, a mean particle size of from about 37 to about 47 nm, and a %volatiles of less than about 1.0%, wherein the carbon black is preferably present in an amount of from about 10 to about 40% by weight of the polymer composition.

20 The present invention further relates to a conductive polymer composition containing at least one polymer and at least one carbon black having an STSA of from about 32 to about 42 m²/g, an I₂No of from about 39 to about 49 mg/g, a tinting strength of about 60% or less, a DBPA of from about 112 to about 122 cc/100g, a CDBP of from about 71 to about 81 cc/100g, a ratio of I₂No to STSA of from about 1.1 to about 1.3, a mean particle size of from about 48 to about 58 nm, and a %volatiles of less than about 1.0%, wherein the carbon black is preferably present in an amount of from about 10 to about 40% by weight of the polymer composition.

25 The present invention further relates to a conductive polymer composition containing at least one polymer and at least one carbon black having an STSA of from about 55 to about 65 m²/g, an I₂No of from about 63 to about 73 mg/g, a tinting strength of about 90% or less, a DBPA of from about 121 to about 31 cc/100g, a CDBP of from about 85 to about 95 cc/100g, a ratio of I₂No to STSA of from about 1.05 to about 1.25, a mean particle size of from about 26 to about 36 nm, and a %volatiles of less than about 1.0%, wherein the carbon black is

WO 02/082469

PCT/US02/10255

5

preferably present in an amount of from about 10 to about 40% by weight of the polymer composition.

The present invention further relates to a conductive polymer composition containing at least one polymer and at least one carbon black having an STSA of from about 64 to about 74
5 m^2/g , an I_2No of from about 72 to about 82 mg/g, a tinting strength of about 90% or less, a
DBPA of from about 188 to about 198 cc/100g, a CDBP of from about 101 to about 111
cc/100g, a ratio of I_2No to STSA of from about 1.05 to about 1.25, a mean particle size of
from about 34 to about 44 nm, and a %volatiles of less than about 1.0%, wherein the carbon
black is present in an amount of from about 10 to about 40% by weight of the polymer
10 composition.

The present invention further relates to an automotive article, such as a component of an automotive fuel system or an article which is electrostatically painted, containing one or more of the polymer compositions described above. The present invention further relates to a method of electrostatic painting of such an article.

15 It is to be understood that both the foregoing general description and the following detailed description are exemplary and explanatory only and are intended to provide further explanation of the present invention, as claimed.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

20

The present invention relates to conductive polymer compositions and to their use in articles for automotive and other applications.

The conductive polymer composition of the present invention contain at least one carbon black having a statistical thickness surface area (STSA) of from about 10 to about 200
25 m^2/g , an I_2No of from about 15 to about 250 mg/g, a tinting strength of about 130% or less, a
DBPA of from about 20 to about 450 cc/100g, a CDBP of from about 20 to about 400
cc/100g, a ratio of I_2No to STSA of from about 0.4 to about 2.5, a mean particle size of from
about 14 to about 250 nm, and a %volatiles of less than about 5.0%.

The statistical thickness surface area is defined as the external surface area of the
30 particle – that is, the total surface area minus the internal porosity. It can be measured by
nitrogen adsorption following ASTM D5816. Preferably, the carbon blacks used in the

WO 02/082469

PCT/US02/10255

6

conductive polymer compositions of the present invention have an STSA of from about 20 to about 100 m²/g and more preferably have an STSA of from about 20 to about 70 m²/g. Other ranges include from about 10 m²/g to about 150 m²/g or from about 10 m²/g to about 50 m²/g. These values relate to the carbon black as produced from the reactor (i.e., without any additives).

The I₂No also relates to the surface area of the carbon black and can be measured following ASTM D1510. Preferably, the carbon blacks used in the conductive polymer compositions of the present invention have an I₂No (without additives) of from about 20 to about 100 mg/g and more preferably have an I₂No of from about 20 to about 75 mg/g. Other ranges include from about 15 to about 200 mg/g, or from about 30 to about 150 mg/g, or from about 50 mg/g to 125 mg/g. It is preferred that the ratio of I₂No and STSA is from about 0.5 to about 2.0 and more preferably from about 1.0 to about 1.5.

DBPA and CDBP (crushed DBP) relate to the structure of the carbon black. These can be measured using ASTM D2414 and ASTM 3493-86 respectively. For the conductive polymer compositions of the present invention, it is preferred that the DBPA of the carbon black be from about 50 to about 300 cc/100g and more preferably be from about 100 to about 250 cc/100g and that the CDBP be from about 45 to about 250 cc/100g and more preferably be from about 60 to about 175 cc/100g.

Tinting strength can be measured using ASTM D3265. For these conductive polymer compositions, it is also preferred that the carbon blacks have a tinting strength of about 110% or less and more preferably about 90% or less or from about 10% to about 120%, or from about 10% to about 50%. The carbon black particle size, which can be measured by ASTM 3849-89, is preferably from about 14 to about 150 nm and more preferably from about 25 to about 80 nm, or from about 30 to about 50 nm.

The %volatiles is a measure of the amount of remaining chemicals and/or chemical groups on the carbon black. It can be measured by heating a sample of material at a constant temperature for a prescribed period of time and determining the amount of weight lost under those conditions. It is preferred that the carbon blacks used in the conductive polymer compositions of the present invention have a %volatiles of less than about 5.0% and more preferably have a %volatiles of less than about 1.0% (without additives) or less than 0.5% (without additives), when measured by heating to 1700 deg F for 7 minutes.

WO 02/082469

PCT/US02/10255

7

There are several particularly preferred carbon blacks that can be used in the conductive polymer compositions of the present invention. One particularly preferred carbon black has an STSA of from about 46 to about 56 m²/g, an I₂No of from about 60 to about 70 mg/g, a tinting strength of about 70% or less, a DBPA of from about 137 to about 147 cc/100g, a CDBP of from about 85 to about 95 cc/100g, a ratio of I₂No to STSA of from about 1.2 to about 1.4, a mean particle size of from about 37 to about 47 nm, and a %volatiles of less than about 1.0%. An example of such a carbon black is Black Pearls® 3500, commercially available from Cabot Corporation. It is preferred that this preferred carbon black is present in an amount of from about 10 to about 35% by weight of the polymer composition.

Another preferred carbon black has an STSA of from about 32 to about 42 m²/g, an I₂No of from about 39 to about 49 mg/g, a tinting strength of about 60% or less, a DBPA of from about 112 to about 122 cc/100g, a CDBP of from about 71 to about 81 cc/100g, a ratio of I₂No to STSA of from about 1.1 to about 1.3, a mean particle size of from about 48 to about 58 nm, and a %volatiles of less than about 1.0%. An example of such a carbon black is Black Pearls® 3700, commercially available from Cabot Corporation. It is preferred that this preferred carbon black is present in an amount of from about 10 to about 35% by weight of the polymer composition.

Another preferred carbon black has an STSA of from about 55 to about 65 m²/g, an I₂No of from about 63 to about 73 mg/g, a tinting strength of about 90% or less, a DBPA of from about 121 to about 131 cc/100g, a CDBP of from about 85 to about 95 cc/100g, a ratio of I₂No to STSA of from about 1.05 to about 1.25, a mean particle size of from about 26 to about 36 nm, and a %volatiles of less than about 1.0%. An example of such a carbon black is Black Pearls® 3515, which is a carbon black available from Cabot Corporation. It is preferred that this preferred carbon black be present in an amount of from about 10 to about 35% by weight of the polymer composition.

Another preferred carbon black has an STSA of from about 64 to about 74 m²/g, an I₂No of from about 72 to about 82 mg/g, a tinting strength of about 90% or less, a DBPA of from about 188 to about 198 cc/100g, a CDBP of from about 101 to about 111 cc/100g, a ratio of I₂No to STSA of from about 1.05 to about 1.25, a mean particle size of from about 34 to about 44 nm, and a %volatiles of less than about 1.0%. An example of such a carbon black is

WO 02/082469

PCT/US02/10255

8

Ensaco 250, commercially available from MMM Carbon. It is preferred that this preferred carbon black is from about 10 to about 35% by weight of the polymer composition. For purposes of the present invention, more than one type of carbon black or carbon product can be used. Thus, combinations of preferred carbon blacks used herein can be used and/or large surface area carbon blacks can be used in combination with the preferred carbon blacks. These combinations can be used in various ratios and/or amounts.

The carbon blacks used in the conductive polymer compositions of the present invention can be prepared using the furnace as described in U.S. Patent No. 6,156,837 and U.S. Patent No. 5,877,250, which are incorporated herein in its entirety by reference. Preferably, in following the process described in U.S. Patent No. 5,877,250, the primary combustion level is less than about 600%, preferably less than about 400%, and more preferably from about 180 to about 350%. Preferably, the overall combustion level of the process is about 50% or less, preferably from about 20% to about 38%, more preferably from about 24% to about 32%. It is also preferred that the residence time for the carbon black forming reactions in the process for producing the carbon blacks of the present invention is from about 0.05 seconds to about 15 seconds, more preferably from about 0.10 seconds to about 10 seconds. With respect to the ratio of air to natural gas, this ratio is at least from about 15:1, preferably is less than about 60:1, and more preferably is less than about 40:1 and even more preferably is from about 18:1 to about 32:1. In referring to the furnace described in US Patent No. 5,877,250, the feedstock may be introduced either through a probe 15 or radially inward through a polarity of opening positioned in the wall of zone 12 at point 32 or a combination of the two. The feedstock introduced through the probe 15 can be altered by changing the number of injection openings. The angle of the openings can vary from a direction axially with the reaction centerline or radially up to and including perpendicularly to the reactor centerline. In addition, the position of the probe may be altered along the centerline of the reactor from position 32.

Finally, the feedstock sulfur amount is preferably less than about 8000 ppm, though higher amounts can be used. Generally, with the above-described preferred parameters in following the process described in U.S. Patent No. 5,877,250, carbon blacks having the above-described properties of the present invention can be made. Further alterations to the process can be made by those skilled in the art in view of the present description once the desired

WO 02/082469

PCT/US02/10255

9

parameters, as described above, are used as objectives in running the furnace to form the carbon blacks.

Preferably, the carbon blacks which are formed are furnace carbon blacks, however other carbon blacks can be made, such as channel blacks or acetylene blacks. The carbon blacks of the present invention can be in fluffy form or pelletized form and the pellets can be formed using conventional techniques which are known to those skilled in the art.

The carbon blacks used in the conductive polymer compositions of the present invention can be further treated with a variety of treating agents, such as binders and/or surfactants. The treating agents described in U.S. Patent Nos. 5,725,650; 5,200,164; 5,872,177; 5,871,706; and 5,747,559, all incorporated herein in their entirety by reference, can be used in treating the carbon blacks of the present invention. Other preferred treating agents, including surfactants and/or binders, can be used and include, but are not limited to, polyethylene glycol; alkylene oxides such as propylene oxides and/or ethylene oxides, sodium lignosulfate; acetates such as ethyl-vinyl acetates; sorbitan monooleate and ethylene oxide; ethylene/styrene/butylacrylates/methyl methacrylate binders; copolymers of butadiene and acrylonitrile; and the like. Such binders are commercially available from such manufacturers as Union Carbide, Dow, ICI, Union Pacific, Wacker/Air Products, Interpolymer Corporation, and B.F. Goodrich. These binders are preferably sold under the trade names: Vinnapas LL462, Vinnapas LL870, Vinnapas EAF650, 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, and Lignosite-458.

Generally the amount of treating agent used with the carbon blacks of the present invention can be the amounts recited in the above-described patents, for instance in an amount of from about 0.1% to about 50% by weight of the treated carbon black, though other amounts can be used depending upon the type of properties desired and the particular treating agent(s) being used.

The carbon black used in the conductive polymer compositions of the present invention can also be modified to form a modified carbon black having attached at least one organic group. The type of organic group will vary depending on the polymer used for the conductive composition as well as on the desired performance properties. This allows for greater flexibility by tailoring the modified carbon black to the specific application.

WO 02/082469

PCT/US02/10255

10

The modified carbon blacks can be modified using methods known to those skilled in the art such that organic groups are attached to the carbon black. This provides a more stable attachment of the groups onto the carbon black compared to adsorbed groups, such as polymers, surfactants, and the like. For example, the modified carbon blacks can be prepared using the methods described in U. S. Patent Nos. 5,554,739, 5,851,280, 6,042,643, 5,707,432, and 5,837,045, and PCT Publication WO 99/23174, the descriptions of which are fully incorporated herein by reference.

The modified carbon blacks may be purified by washing, such as by filtration, centrifugation, or a combination of the two methods, to remove unreacted raw materials, byproduct salts and other reaction impurities. The products may also be isolated, for example, by evaporation or it may be recovered by filtration and drying using known techniques to those skilled in the art. Known techniques of ultrafiltration/diafiltration using a membrane or ion exchange may also be used to purify these modified carbon blacks. Such additional classification and purification methods are more fully described in PCT Publication WO 99/38921, the disclosure of which is fully incorporated herein by reference.

The amount of carbon black used in the conductive polymer compositions of the present invention depends on the properties of the carbon black and the desired properties of the resulting polymer composition. For example, the higher the surface area of the carbon black, the lower the loading needed to obtain desirable conductivity. However, higher surface area blacks are typically more difficult to disperse into a polymeric material. Lower surface area blacks, while easier to disperse, require higher loadings to obtain equivalent conductivity. Higher loadings of some carbon blacks can lead to deterioration of polymer properties. For the present invention, preferably the carbon black is present in an amount of from 5 to about 50% by weight of the total polymer composition. More preferably, the carbon black is present in an amount of from about 5 to about 30% and most preferably from about 15 to about 25% or from about 25% to about 40%.

With respect to the polymer present in the conductive polymer compositions of the present invention, the polymer can be any polymeric compound. Preferably, the polymer is one that is useful in automotive applications, such as a polyolefin, a vinylhalide polymer, a vinylidene halide polymer, a perfluorinated polymer, a styrene polymer, an amide polymer, a polycarbonate, a polyester, a polyphenyleneoxide, a polyphenylene ether, a polyketone, a

WO 02/082469

PCT/US02/10255

11

polyacetal, a vinyl alcohol polymer, or a polyurethane. Blends of polymers containing one or more of these polymeric materials, where the described polymers are present either as the major component or the minor component, may also be used. The specific type of polymer can depend on the desired application. These are described in more detail below.

5 The conductive polymer compositions of the present invention may also include suitable additives for their known purposes and amounts. For example, the compositions of the present invention may also include such additives as crosslinking agents, vulcanizing agents, stabilizers, pigments, dyes, colorants, metal deactivators, oil extenders, lubricants, inorganic fillers, and the like.

10 The conductive polymer compositions of the present invention can be prepared using conventional techniques such as mixing the various components together using commercially available mixers. The composition may be prepared by batch or continuous mixing processes such as those well known in the art. For example, equipment such as discontinuous internal mixers, continuous internal mixers, reciprocating single screw extruder, twin and single screw
15 extruder, etc. may be used to mix the ingredients of the formulations. The carbon black may be introduced directly into the polymer blend, or the carbon black may be introduced into one of the polymers before that polymer is blended with another polymer. The components of the polymer compositions of the present invention may be mixed and formed into pellets for future use in manufacturing such materials as articles for automotive applications.

20 The conductive polymer compositions of the present invention are particularly useful for preparing automotive articles. In particular, the conductive compositions can be used for components of an automotive fuel system such as, for example, a fuel inlet, filler neck, fuel tank, fuel line, fuel filter, and pump housing. In addition, the conductive polymer compositions of the present invention can be used in automotive applications in which
25 electrostatic discharge protection and electrostatic dissipative properties are important. Examples include internal trim, dashboards, panels, bumper fascia, mirrors, seat fibers, switches, housings, and the like. The present invention can be used in safety systems, such as those used in automobiles. For instance, a finger trap safety system can include the conductive compositions of the present invention as the conductive zones, where two
30 conductive components or zones are generally used and generally separated by an insulating compound.

The automotive articles of the present invention can be prepared from the conductive polymer compositions of the present invention using any technique known to one skilled in the art. Examples include, but are not limited to, extrusion, multilayer coextrusion, blow molding, multilayer blow molding, injection molding, rotomolding, thermoforming, and the like.

5 In order to prepare these automotive articles, it may be preferable to use specific polymers or blends in order to attain the desired performance properties. For example, preferred polymers for the fuel system components include thermoplastic polyolefins (TPO), polyethylene (PE), polypropylene (PP), copolymers of propylene, ethylene propylene rubber (EPR), ethylene propylene diene terpolymers (such as EPDM), acrylonitrile butadiene styrene (ABS), acrylonitrile EPDM styrene (AES), polyvinylchloride (PVC), polystyrene (PS), polyamides (PA, 10 such as PA6, PA66, PA11, PA12, and PA46), polycarbonate (PC), polybutylene terephthalate (PBT), polyethylene terephthalate (PET), polyphenylene oxide (PPO), and polyphenylene ether (PPE). Preferred polymer blends include, but are not limited to, PC/ABS, PC/PBT, PP/EPDM, PP/EPR, PP/PE, PA/PPO, and PPO/PP. The polymer compositions of the present invention can 15 be optimized to attain the desired overall properties, such as conductivity, toughness, stiffness, smoothness, and tensile properties.

For automotive parts for electrostatic dissipative protection, preferred polymers include thermoplastic polyolefins (TPO), polyethylene (PE, such as LLDPE, LDPE, HDPE, UHMWPE, 20 VLDPE, and mLLDPE), polypropylene, copolymers of polypropylene, ethylene propylene rubber (EPR), ethylene propylene diene terpolymers (such as EPDM), acrylonitrile butadiene styrene (ABS), acrylonitrile EPDM styrene (AES), polyoxymethylene (POM), polyamides (PA, such as PA6, PA66, PA11, PA12, and PA46), polyvinylchloride (PVC), tetraethylene hexapropylene vinylidene fluoride polymers (THV), perfluoroalkoxy polymers (PFA), 25 polyhexafluoropropylene (HFP), polyketones (PK), ethylene vinyl alcohol (EVOH), copolyesters, polyurethanes (PU), polystyrene (PS), polycarbonate (PC), polybutylene terephthalate (PBT), polyethylene terephthalate (PET), polyphenylene oxide (PPO), and polyphenylene ether (PPE). Preferred blends include PC/ABS, PC/PBT, PP/EPDM, PP/EPR, PP/PE, PA/PPO, and PPO/PE. The polymer compositions used to prepare these automotive 30 articles can also be optimized to attain the desired overall performance.

The present invention further relates to a method of electrostatic painting of an article, as well as to the resulting painted particle. This method involves the step of electrostatically applying paint to the surface of an article, such as an automotive article, which has been formed from the conductive polymer compositions of the present invention. As with the fuel system and electrostatic dissipative protection applications described above, some polymers are preferred for use in preparing the articles that are electrostatically painted. Examples of these polymers include thermoplastic polyolefins (TPO), polyethylene (PE), polypropylene (PP), copolymers of propylene, ethylene propylene rubber (EPR), ethylene propylene diene terpolymer (such as EPDM), acrylonitrile butadiene styrene (ABS), acrylonitrile EPDM styrene (AES), polyvinylchloride (PVC), polystyrene (PS), polyamides (PA, such as PA6, PA66, PA11, PA12, and PA46), polycarbonate (PC), polybutylene terephthalate (PBT), polyethylene terephthalate (PET), polyphenylene oxide (PPO), and polyphenylene ether (PPE). Preferred polymer blends include, but are not limited to, PC/ABS, PC/PBT, PP/EPDM, PP/EPR, PP/PE, PA/PPO, and PPO/PE. The conductive polymer compositions can be optimized in order to attain the desired overall performance, including conductivity, surface smoothness, paint adhesion, toughness, stiffness, and tensile properties.

The conductive polymer compositions of the present invention preferably provide a balance of beneficial properties which are useful in applications such as automotive applications. In particular, the polymer composition preferably has a volume resistivity that is greater than 100 ohm-cm and, more preferably, greater than 1000 ohm-cm, when measured at room temperature. Further, these compositions have a volume resistivity that is lower than 10^{12} ohm-cm, and, more preferably, lower than 10^9 ohm-cm. This makes these compositions particularly useful for the automotive applications described above. Surface resistivity would also be excellent in the present invention, such as lower than 10^{12} ohm-cm and preferably less than 10^{10} or 10^8 ohm-cm.

The present invention will be further clarified by the following examples, which are intended to be purely exemplary of the present invention.

WO 02/082469

PCT/US02/10255

14

EXAMPLESExamples 1-3, and Comparative Examples 1-3

For the following examples, polymer compositions were prepared by compounding four different carbon blacks with a high impact propylene ethylene copolymer (having a melt-flow index (MFI) of 3 g/10 min at 190 deg C using a 2.16 kg load) in a PR46 Buss KO kneader. The carbon blacks were fed by the two entries of the mixer. The processing conditions are shown in Table 1.

Table 1

| | |
|-----------------------|-----------------------------------|
| Output: | 12 Kg/h |
| Mixer Temperature: | 160°C on screw 190°C on barrel |
| Extruder Temperature: | 200°C |
| Die Temperature: | 210°C |
| Mixer screw speed: | 240 rpm |
| Extruder screw speed: | 12 rpm |

10

The properties of the four carbon blacks are shown in Table 2. Comp CB-A and Comp CB-B are conventional superconductive carbon blacks that have been used in the electrostatic paint and fuel systems for automotive applications and are used here to prepare the comparative polymer compositions. CB-1 and CB-2 are blacks used to prepare polymer compositions of the present invention.

Table 2

| Property | Test Procedure | CB-1 | CB-2 | Comp. CB-A | Comp. 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 |
| Tint (%) | ASTM D3265 | 57 | 63 | 132 | 113 |
| Particle size (nm) | ASTM D3849-89 | 55 | 43 | 20 | 19 |
| %Volatiles | for 7 minutes at 1700 deg C | 0.40 | 0.47 | 0.63 | 0.30 |

* Measured on blacks as produced (without any additives)

20

WO 02/082469

PCT/US02/10255

15

Table 3 below shows the levels of each carbon black used to prepare the polymer compositions of Examples 1-3 and Comparative Examples 1-3.

Table 3

5

| Experiment | Ex. 1 | Ex. 2 | Ex. 3 | Comp. Ex. 1 | Comp. Ex. 2 | Comp. Ex. 3 |
|-------------------|----------|----------|----------|-------------|-------------|-------------|
| Carbon Black Type | CB-1 | CB-2 | CB-2 | Comp CB-A | Comp CB-B | Comp CB-A |
| % Loading | 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 |
| Tensile Str. | 28.7 | 28.3 | 27.4 | 29.6 | 30.9 | 32.4 |
| Elongation | 43.6 | 45.4 | 69.4 | 35.3 | 25.3 | 8.5 |
| Flex. Mod. | 1232 | 1256 | 1167 | 1300 | 1514 | 1630 |

Table 3 also shows the properties of each of the polymer compositions that were prepared using the procedure described above. Each sample was then tested for toughness (Izod impact strength), volume resistivity, surface resistivity, tensile strength at yield, stiffness (flexural modulus), tensile elongation at break, and smoothness.

10

The volume resistivity (VR) of the compounds was measured on the plaques using a ASTM procedure D4496-87. The electrode setting used in the present method is also described in the norm BS2044, 1984 for rubber materials. The samples were injection molded to make plaques using Cabot test procedure CTM- E050A.

15

The surface resistivity (SR) was measured using an electrode system made of two conductive paint lines following a method based on the international standard IEC167. In the present method, the electrode system was applied to homogeneous plaques made by injection molding.

20

The Izod impact resistance was measured on the notched specimen made of injection molded conductive material as per ISO 180-1982 standard. Pendulum-type hammer (CEAST 6545/000) was used for these measurements.

The flexural modulus was measured as per ISO178 method using Tensile/flex dynamometer INSTRON 4466 or 4411 computer-interfaced 3-point bend fixture (5 or 10 kN capacity).

5 The tensile strength at yield and tensile elongation at break were measured on injection molded dumbbells using INSTRON 4466 or 4411 tensile tester.

For Examples 1 and 2 and Comparative Examples 1 and 2, the weight percent loading of each carbon black was chosen in order to obtain equivalent conductivity (volume resistivity). Thus, in Examples 1 and 2, 25-26% of CB-1 and CB-2 were used while, for Comparative Examples 1 and 2, 10-11% of Comp. CB-A and Comp. CB-B were added.

10 The results in Table 3 show that the polymer compositions of the present invention (Examples 1 and 2, prepared with CB-1 and CB-2) provide higher Izod impact strength and elongation at the same conductivity level when compared to compositions prepared with conventional superconductive carbon blacks (Comparative Examples 1 and 2, prepared with Comp. CB-A and Comp. CB-B).

15 As mentioned previously, in order to achieve the same conductivity level as the comparative examples, higher loadings (weight percent) of carbon blacks CB-1 and CB-2 were used. Thus, the polymer compositions of Example 3 and Comparative Example 3 were prepared in order to compare compound performance at the same loading levels (18%). As can be seen from the results in Table 3, the polymer composition of the present invention (Example 3, prepared with CB-2) provides higher impact strength and elongation compared to the composition prepared using a conventional carbon black (Comparative Example 3, prepared with Comp. CB-A).

20 These results show that the polymer compositions of the present invention, which contain carbon blacks with the properties described, provide superior compound properties as compared to the conventional carbon blacks that are typically used for automotive application.

25 The foregoing description of preferred embodiments of the present invention has been presented for the purposes of illustration and description. It is not intended to be exhaustive or to limit the invention to the precise form disclosed. Modifications and variations are possible in light of the above teachings, or may be acquired from practice of the invention.

30 The embodiments were chosen and described in order to explain the principles of the invention and its practical application to enable one skilled in the art to utilize the invention in

WO 02/082469

PCT/US02/10255

17

various embodiments and with various modifications as are suited to the particular use contemplated. It is intended that the scope of the invention be defined by the claims appended hereto, and their equivalents.

5

WO 02/082469

PCT/US02/10255

18

CLAIMS

What is claimed is:

- 5 1. A conductive polymer composition comprising at least one polymer and at least one carbon black having an STSA of from about 10 to about 200 m²/g, an I₂No of from about 15 to about 250 mg/g, a tinting strength of about 130% or less, a DBPA of from about 20 to about 450 cc/100g, a CDBP of from about 20 to about 400 cc/100g, a ratio of I₂No to STSA of from about 0.4 to about 2.5, a mean particle size of from about 14 to about 250 nm, and a
10 %volatiles of less than about 1.0%, wherein the carbon black comprises from about 5 to about 40% by weight of the conductive polymer composition, and wherein the conductive polymer composition has a volume resistivity of greater than about 100 ohm-cm at room temperature.
2. The conductive polymer composition of claim 1, wherein the carbon black has an STSA of from about 20 to about 100 m²/g, an I₂No of from about 20 to about 100 m²/g, a DBPA of from about 50 to about 300 cc/100g, and a CDBP of from about 45 to about 250 cc/100g.
15
3. The conductive polymer composition of claim 1, wherein the carbon black has an STSA of from about 20 to about 70 m²/g, an I₂No of from about 20 to about 75 m²/g, a DBPA of from about 100 to about 250 cc/100g, and a CDBP of from about 60 to about 175 cc/100g.
20
4. The conductive polymer composition of claim 1, wherein the carbon black is present in an amount from about 15 to about 30% by weight of the polymer composition.
- 25 5. The conductive polymer composition of claim 1, wherein the carbon black is present in an amount of from about 25 to about 40% by weight of the polymer composition.
6. The conductive polymer composition of claim 1, wherein the conductive polymer composition has a volume resistivity of greater than about 1000 ohm-cm at room temperature.
30

WO 02/082469

PCT/US02/10255

19

7. A conductive polymer composition comprising at least one polymer and at least one carbon black having an STSA of from about 10 to about 200 m²/g, an I₂No of from about 15 to about 250 mg/g, a tinting strength of about 130% or less, a DBPA of from about 20 to about 450 cc/100g, a CDBP of from about 20 to about 400 cc/100g, a ratio of I₂No to STSA of from about 0.4 to about 2.5, a mean particle size of from about 14 to about 250 nm, and a %volatiles of less than about 1.0%, wherein the carbon black comprises from about 5 to about 40% by weight of the conductive polymer composition.

8. The conductive polymer composition of claim 7, wherein the carbon black has an STSA of from about 20 to about 100 m²/g, an I₂No of from about 20 to about 100 m²/g, a DBPA of from about 50 to about 300 cc/100g, and a CDBP of from about 45 to about 250 cc/100g.

9. The conductive polymer composition of claim 7, wherein the carbon black has an STSA of from about 20 to about 70 m²/g, an I₂No of from about 20 to about 75 m²/g, a DBPA of from about 100 to about 250 cc/100g, and a CDBP of from about 60 to about 175 cc/100g.

10. The conductive polymer composition of claim 7, wherein the conductive polymer composition has a volume resistivity of greater than about 100 ohm-cm at room temperature.

11. The conductive polymer composition of claim 7, wherein the conductive polymer composition has a volume resistivity of greater than about 1000 ohm-cm at room temperature.

12. The conductive polymer composition of claim 7, said carbon black having an STSA of from about 46 to about 56 m²/g, an I₂No of from about 60 to about 70 mg/g, a tinting strength of about 70% or less, a DBPA of from about 137 to about 147 cc/100g, a CDBP of from about 85 to about 95 cc/100g, a ratio of I₂No to STSA of from about 1.2 to about 1.4, a mean particle size of from about 37 to about 47 nm, and a %volatiles of less than about 1.0%, wherein the carbon black is present in an amount of from about 25 to about 40% by weight of the polymer composition.

30

WO 02/082469

PCT/US02/10255

20

13. The conductive polymer composition of claim 7, said carbon black having an STSA of from about 32 to about 42 m²/g, an I₂No of from about 39 to about 49 mg/g, a tinting strength of about 60% or less, a DBPA of from about 112 to about 122 cc/100g, a CDBP of from about 71 to about 81 cc/100g, a ratio of I₂No to STSA of from about 1.1 to about 1.3, a mean
5 particle size of from about 48 to about 58 nm, and a %volatiles of less than about 1.0%, wherein the carbon black is present in an amount of from about 25 to about 40% by weight of the polymer composition.

14. The conductive polymer composition of claim 7, said carbon black having an STSA of
10 from about 55 to about 65 m²/g, an I₂No of from about 63 to about 73 mg/g, a tinting strength of about 90% or less, a DBPA of from about 121 to about 131 cc/100g, a CDBP of from about 85 to about 95 cc/100g, a ratio of I₂No to STSA of from about 1.05 to about 1.25, a mean particle size of from about 26 to about 36 nm, and a %volatiles of less than about 1.0%, wherein the carbon black is present in an amount of from about 25 to about 40% by weight of
15 the polymer composition.

15. The conductive polymer composition of claim 7, said carbon black having an STSA of from about 64 to about 74 m²/g, an I₂No of from about 72 to about 82 mg/g, a tinting strength of about 90% or less, a DBPA of from about 188 to about 198 cc/100g, a CDBP of from about
20 101 to about 111 cc/100g, a ratio of I₂No to STSA of from about 1.05 to about 1.25, a mean particle size of from about 34 to about 44 nm, and a %volatiles of less than about 1.0%, wherein the carbon black is present in an amount from about 25 to about 40% by weight of the polymer composition.

25 16. The conductive polymer composition of claim 1, wherein the carbon black is a modified carbon black comprising the carbon black having attached at least one organic group.

17. The conductive polymer composition of claim 1, wherein the carbon black is treated with a binder resin.

30

WO 02/082469

PCT/US02/10255

21

18. The conductive polymer composition of claim 1, wherein the polymer comprises a polyolefin, a vinylhalide polymer, a vinylidene halide polymer, a perfluorinated polymer, a styrene polymer, an amide polymer, a polycarbonate, a polyester, a polyphenyleneoxide, a polyphenylene ether, a polyketone, a polyacetal, a vinyl alcohol polymer, a polyurethane, or combinations thereof.
19. The conductive polymer composition of claim 7, wherein the carbon black is a modified carbon black comprising the carbon black having attached at least one organic group.
20. The conductive polymer composition of claim 7, wherein the carbon black is treated with a binder resin.
21. The conductive polymer composition of claim 7, wherein the polymer comprises a polyolefin, a vinylhalide polymer, a vinylidene halide polymer, a perfluorinated polymer, a styrene polymer, an amide polymer, a polycarbonate, a polyester, a polyphenyleneoxide, a polyphenylene ether, a polyketone, a polyacetal, a vinyl alcohol polymer, a polyurethane, or a combination thereof.
22. An article comprising the conductive polymer composition of claim 1.
23. An article comprising the conductive polymer composition of claim 7.
24. An article comprising the conductive polymer composition of claim 12.
25. An article comprising the conductive polymer composition of claim 13.
26. An article comprising the conductive polymer composition of claim 14.
27. An article comprising the conductive polymer composition of claim 15.

30

WO 02/082469

PCT/US02/10255

22

28. The article of claim 22, wherein the article is a component of an automobile fuel system.
29. The article of claim 22, wherein the article is electrostatically painted.
- 5 30. The article of claim 23, wherein the is a component of an automobile fuel system.
31. The article of claim 23, wherein the article is electrostatically painted.
- 10 32. A method of electrostatic painting an article comprising forming an article comprising the conductive polymer composition of claim 1 and coating at least a portion of said article by electrostatic painting.
- 15 33. A method of electrostatic painting an article comprising forming an article comprising the conductive polymer composition of claim 7 and coating at least a portion of said article by electrostatic painting.
34. The article of claim 22, wherein the article is a finger trap safety system.
- 20 35. The article of claim 23, wherein the article is a finger trap safety system.
36. The article of claim 24, wherein the article is a finger trap safety system.
37. The article of claim 25, wherein the article is a finger trap safety system.
- 25 38. The article of claim 26, wherein the article is a finger trap safety system.
39. The article of claim 27, wherein the article is a finger trap safety system.

30

【 国際調査報告 】

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT | | International Application No. PCT/US 02/10255 |
|---|--|--|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 H01B1/24 C08K3/04 C09C1/48 C09C1/50 | | |
| 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) IPC 7 H01B C08K C09C | | |
| 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 practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX, PAJ | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| P, X | WO 01 40384 A (CABOT CORP) 7 June 2001 (2001-06-07) page 3, line 20 -page 4, line 6; claims 1-21; tables 1-5 page 5, line 16 -page 6, line 11 | 1-11, 14, 15 |
| X | LUO S ET AL: "STUDY ON EFFECTS OF CARBON BLACK ON BEHAVIOR OF CONDUCTIVE POLYMER COMPOSITES WITH POSITIVE TEMPERATURE COEFFICIENT" IEEE TRANSACTIONS ON COMPONENTS AND PACKAGING TECHNOLOGIES, IEEE SERVICE CENTER, PISCATAWAY, NJ, US, vol. 23, no. 1, March 2000 (2000-03), pages 151-156, XP000924195 ISSN: 1521-3331 page 151 -page 155; table 1 --- -/-- | 1-12 |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. | | |
| * Special categories of cited documents: | | |
| *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *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 (see specific) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | | *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 *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 ** 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. *S* document member of the same patent family |
| Date of the actual completion of the international search 24 June 2002 | | Date of mailing of the international search report 01/07/2002 |
| Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P. B. 6818 Patentsstr 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 | | Authorized officer Wengeler, H |

Form PCT/ISA(210) (second sheet) (July 1999)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US 02/10255

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|--|-----------------------|
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | US 5 837 766 A (METRO JAMES N ET AL) 17 November 1998 (1998-11-17) | 1-12 |
| Y | column 1, line 10-14; claims 1-3 column 4, line 10-28 | 13-39 |
| X | US 6 156 837 A (SIFLEET WILLIAM L ET AL) 5 December 2000 (2000-12-05) | 1-14 |
| Y | column 8, line 62 -column 9, line 20; claims 1-10; tables 2-4 column 5, line 49-56; examples 1-21 | 15-39 |
| X | US 5 877 250 A (SANT RAVINDRA) 2 March 1999 (1999-03-02) | 1-11 |
| Y | column 1, line 65 -column 3, line 16; claims 1-21 column 7, line 22-46; examples 15-42; table 3 | 13-39 |
| X | WO 97 28222 A (CABOT CORP) 7 August 1997 (1997-08-07) | 1-12 |
| Y | page 2 -page 5; claims 1-67 page 15 -page 19; table 3 | 13-39 |
| Y | WO 00 49076 A (REX GARY CHARLES ;UNION CARBIDE CHEM PLASTIC (US)) 24 August 2000 (2000-08-24) | 13-39 |
| Y | page 5-10; claims 1-10 | |
| Y | US 6 001 207 A (ENLOW HOWARD H ET AL) 14 December 1999 (1999-12-14) | 22-39 |
| | column 4 column 10 column 15, line 47-67 | |

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/US 02/10255

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date | |
|--|------------------|-------------------------|---|--|
| WO 0140384 | A | 07-06-2001 | AU 1942501 A WO 0140384 A1 US 2001031823 A1 | 12-06-2001 07-06-2001 18-10-2001 |
| US 5837766 | A | 17-11-1998 | NONE | |
| US 6156837 | A | 05-12-2000 | AU 3737993 A BR 9306018 A DE 69326449 D1 DE 69326449 T2 EP 0629222 A1 FI 944049 A HU 68026 A2 JP 7504457 T KR 149206 B1 SG 49195 A1 WO 9318094 A1 | 05-10-1993 18-11-1997 21-10-1999 13-04-2000 21-12-1994 02-09-1994 29-05-1995 18-05-1995 01-10-1998 18-05-1998 16-09-1993 |
| US 5877250 | A | 02-03-1999 | AU 709161 B2 AU 1830197 A BR 9704620 A CA 2216792 A1 CN 1183114 A CZ 9703068 A3 EP 1114848 A2 EP 0817814 A1 HU 9901666 A2 IL 121857 A JP 11503486 T NO 974461 A PL 322554 A1 WO 9728222 A1 US 5877251 A ZA 9700624 A | 26-08-1999 22-08-1997 09-06-1998 07-08-1997 27-05-1998 18-02-1998 11-07-2001 14-01-1998 30-08-1999 19-03-2001 26-03-1999 28-11-1997 02-02-1998 07-08-1997 02-03-1999 04-08-1997 |
| WO 9728222 | A | 07-08-1997 | US 5877250 A AU 709161 B2 AU 1830197 A BR 9704620 A CA 2216792 A1 CN 1183114 A CZ 9703068 A3 EP 1114848 A2 EP 0817814 A1 HU 9901666 A2 IL 121857 A JP 11503486 T NO 974461 A PL 322554 A1 WO 9728222 A1 US 5877251 A ZA 9700624 A | 02-03-1999 26-08-1999 22-08-1997 09-06-1998 07-08-1997 27-05-1998 18-02-1998 11-07-2001 14-01-1998 30-08-1999 19-03-2001 26-03-1999 28-11-1997 02-02-1998 07-08-1997 02-03-1999 04-08-1997 |
| WO 0049076 | A | 24-08-2000 | AU 3237100 A EP 1159343 A1 WO 0049076 A1 | 04-09-2000 05-12-2001 24-08-2000 |
| US 6001207 | A | 14-12-1999 | US 5686186 A | 11-11-1997 |

Form PCT/ISA210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US 02/10255

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|------------------|
| US 6001207 | A | US 5490893 A | 13-02-1996 |
| | | AU 4389693 A | 30-12-1993 |
| | | CA 2136355 A1 | 09-12-1993 |
| | | EP 0642405 A1 | 15-03-1995 |
| | | JP 8500520 T | 23-01-1996 |
| | | MX 9302953 A1 | 31-05-1994 |
| | | WO 9324292 A1 | 09-12-1993 |

フロントページの続き

| (51)Int.Cl. ⁷ | F I | テーマコード(参考) |
|--------------------------|----------------|------------|
| C 0 9 D 123/00 | C 0 9 D 123/00 | |
| C 0 9 D 125/06 | C 0 9 D 125/06 | |
| C 0 9 D 127/00 | C 0 9 D 127/00 | |
| C 0 9 D 127/12 | C 0 9 D 127/12 | |
| C 0 9 D 129/00 | C 0 9 D 129/00 | |
| C 0 9 D 129/04 | C 0 9 D 129/04 | |
| C 0 9 D 167/00 | C 0 9 D 167/00 | |
| C 0 9 D 169/00 | C 0 9 D 169/00 | |
| C 0 9 D 171/10 | C 0 9 D 171/10 | |
| C 0 9 D 175/04 | C 0 9 D 175/04 | |
| C 0 9 D 177/00 | C 0 9 D 177/00 | |
| C 0 9 D 201/00 | C 0 9 D 201/00 | |
| H 0 1 B 1/24 | H 0 1 B 1/24 | Z |
| // C 0 9 D 5/24 | C 0 9 D 5/24 | |

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN, TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH, GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,PL,P T,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72)発明者 バット, サンディーブ

アメリカ合衆国, マサチューセッツ 0 1 9 2 3, ダンバーズ, セント ヒライアー アベニュー
1 1

(72)発明者 ティエラン, アレン

ベルギー国, ベー - 4 8 9 0 ティミステル, リュ ジャン ジュロン 1 5

Fターム(参考) 4J002 BB001 BB031 BB111 BB121 BB151 BC031 BD031 BD101 BD111 BD131
BD151 BD161 BE021 BE031 BN061 BN151 CB001 CF001 CF061 CF071
CG001 CH071 CJ001 CK021 CL001 CL011 CL031 DA036 FB266 FD116
GH00 GN00
4J038 CB001 CC021 CD001 CD081 CD091 CE021 CE061 DC011 DD001 DE001
DF051 DG001 DH001 HA026 KA20 NA20 PA03 PB07
5G301 DA18 DA43 DD10