

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 948 675**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **09 58252**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 08 L 77/00 (2006.01)**, C 08 L 23/02, C 08 K 3/04, 5/
435, 5/49, F 16 L 9/14, B 60 K 15/01

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②2 Date de dépôt : 23.11.09.

③0 Priorité : 30.07.09 KR 1020090070149.

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 04.02.11 Bulletin 11/05.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été
établi à la date de publication de la demande.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : **HYUNDAI MOTOR COMPANY — KR**
et **CHEIL INDUSTRIES INC — KR.**

⑦2 Inventeur(s) : **LEE CHOON SOO, LEE MIN HEE,**
HONG JOUNG SOOK, HUH JIN YOUNG et HA DOO
HAN.

⑦3 Titulaire(s) : **HYUNDAI MOTOR COMPANY, CHEIL**
INDUSTRIES INC.

⑦4 Mandataire(s) : **CABINET PLASSERAUD.**

⑤4 **COMPOSITION CONDUCTRICE COMPOSITE A BASE DE POLYAMIDE ET TUBE DE TRANSPORT DE
CARBURANT L'UTILISANT.**

⑤7 Composition conductrice composite à base de poly-
amide comprenant (A) 100 parties en poids d'une résine de
base contenant (A-1) 50 à 99 % en poids d'une résine poly-
amide et (A-2) 1 à 50 % en poids d'une résine polyoléfine
(B) 0.1 à 20 parties en poids d'un copolymère oléfine pour
100 parties en poids en résine de base, (C) de 1 à 15 parties
en poids de noir de carbone (D) de 0,01 à 5 parties en poids
de nanotube de carbone (E) de 0,01 à 10 parties en poids
d'un plastifiant et (F) de 0,01 à 10 parties en poids d'un sta-
bilisateur de résine et tube de transport de carburant l'utili-
sant.

FR 2 948 675 - A1



COMPOSITION CONDUCTRICE COMPOSITE A BASE DE POLYAMIDE ET TUBE DE TRANSPORT DE CARBURANT L'UTILISANT

La présente invention concerne, d'une manière générale, une composition
5 conductrice composite à base de polyamide. Plus particulièrement, elle concerne
une composition conductrice composite à base de polyamide et un tube de transport
de carburant préparé avec celle-ci.

Typiquement, les compositions de résine polyamide qui sont
généralement utilisées dans les systèmes de carburant de véhicule conventionnels
10 ont une médiocre sécurité car de l'électricité statique peut être produite par le
frottement qui est créé quand le carburant circule dans un tube de transport de
carburant. Ainsi, pour empêcher cette électricité statique, des matériaux
conducteurs sont utilisés de préférence pour fabriquer les tubes de transport de
carburant. Généralement, une grande teneur de charge conductrice est ajoutée pour
15 conférer une conductivité appropriée à la résine polyamide, ce qui conduit à un
aspect médiocre et un coût de fabrication important.

En général, une résine polyamide a été appliquée à des parties internes
ou externes de véhicule pour différentes utilisations car elle a une excellente
résistance mécanique, une excellente résistance à l'abrasion, une excellente
20 résistance à la chaleur, une excellente résistance chimique, d'excellentes propriétés
d'isolation électrique, une excellente résistance à l'arc, etc. Quand la résine
polyamide est moulée en tubes ou tuyaux souples pour carburant par un procédé de
co-extrusion, par exemple, une grande élasticité à l'état fondu est nécessaire pour le
moulage et le mélange de la phase de caoutchouc. De plus, comme il y a des
25 problèmes comme la compatibilité entre le polyamide et le caoutchouc, la flexibilité,
la viscosité et l'aptitude à la mise en œuvre, les applications des résines polyamide
sont limitées de manière appropriée. De plus, comme la teneur du noir de carbone
pour conférer la conductivité est généralement supérieure à 20 % en poids, il y a des
limitations techniques concernant la dispersion uniforme appropriée de la phase de
30 caoutchouc et de la charge conductrice dans le tube.

Le brevet coréen publié No. 10-2004-0074615
concerne une composition de polyamide/polyoléfine comprenant 0,1 à 10 %
en poids de nanotubes de carbone à paroi unique pour

90 à 99,9 % en poids de résine contenant (A) 60 à 70% en poids de polyamide et (B) 5 to 15% en poids de polyoléfine contenant du LLDPE et un copolymère éthylène/(méth)acrylate d'alkyle/anhydride maléique. Cependant, comme la teneur des nanotubes de carbone ajoutés à la composition de polyamide/polyoléfine pour conférer une conductivité est très élevée, les nanotubes de carbone ne sont pas dispersés uniformément dans la composition et la compatibilité avec la résine est réduite de manière appropriée. Ainsi, les articles moulés de l'invention ci-dessus ont un aspect médiocre de manière appropriée et une conductivité réduite de manière appropriée, de sorte qu'il y a des limitations dans l'utilisation de la composition comme matériau pour fabriquer le tube de transport de carburant.

Le brevet coréen publié No. 10-2007-0073965 décrit une composition de résine thermoplastique conductrice comprenant 20 à 80% en poids de poly(arylène éther), 80 à 20% en poids de polyamide, un compatibilisant, un agent conférant une conductivité pour le noir de carbone conducteur ou les fibres de carbone conductrices, et une charge argileuse. Cependant, cette résine thermoplastique conductrice ne peut pas atteindre de manière appropriée les propriétés et la conductivité nécessaires pour la formation du tube de transport de carburant, de sorte qu'elle ne convient pas pour une utilisation comme matériau pour fabriquer le tube de transport de carburant.

Les informations décrites dans cette section d'arrière-plan sont fournies seulement pour une meilleure compréhension de l'arrière-plan de l'invention, de sorte qu'elles peuvent contenir des informations qui ne forment pas l'état de la technique qui est déjà connu dans ce pays par l'homme du métier moyen.

Dans un aspect, la présente invention fournit une composition conductrice composite à base de polyamide ayant une excellente conductivité et une excellente compatibilité. Dans des modes de réalisation préférés, la présente invention fournit un tube de transport de carburant préparé de manière appropriée au moyen de la composition conductrice composite à base de polyamide.

Dans un mode de réalisation préféré, la présente invention fournit une composition conductrice composite à base de polyamide comprenant de préférence : (A) 100 parties en poids de résine de base contenant (A-1) 50 à

99% en poids de résine polyamide et (A-2) 1 à 50% en poids de résine polyoléfine; (B) 0,1 à 20 parties en poids de copolymère oléfine pour 100 parties en poids de résine de base ; (C) 1 à 15 parties en poids de noir de carbone; (D) 0,01 à 5 parties en poids de nanotubes de carbone; (E) 0,01 à 10
5 parties en poids de plastifiant ; et (F) 0,01 to 2 parties en poids de stabilisateur de résine.

Dans un autre mode de réalisation préféré, la présente invention fournit un tube de transport de carburant qui est préparé de manière appropriée au moyen d'une composition conductrice composite à base de polyamide.

10 Il est entendu que le terme « véhicule » ou « véhiculaire » ou d'autres termes similaires utilisés ici incluent les véhicules à moteur en général, comme les véhicules automobiles pour passagers, y compris les véhicules utilitaires de sport (VUS), les autobus, les camions, différents véhicules commerciaux, les navires y compris différents bateaux et différentes
15 embarcations, les avions, et analogues, et incluent les véhicules hybrides, les véhicules électriques, les véhicules électriques rechargeables, les véhicules fonctionnant à l'hydrogène et les véhicules utilisant d'autres carburants (par exemple des carburants dérivés de ressources différentes du pétrole).

Dans le présent contexte, un véhicule hybride est un véhicule qui a
20 deux ou plusieurs sources d'énergie, par exemple les véhicules fonctionnant à la fois à l'essence et à l'électricité.

Les caractéristiques ci-dessus et d'autres caractéristiques de l'invention sont discutées dans la suite.

Les caractéristiques ci-dessus et d'autres caractéristiques de la
25 présente invention vont maintenant être décrites en détail en se référant à certains modes de réalisation constituant des exemples de celle-ci illustrés dans les dessins annexés qui sont donnés ci-dessous à titre d'illustration seulement, et qui ne limitent donc pas la présente invention, et dans lesquels :

la figure 1 est une image au microscope électronique d'un échantillon
30 préparé au moyen d'une composition conductrice composite à base de polyamide selon l'exemple 3;

la figure 2 est une image très agrandie de la figure 1 ; et

la figure 3 est une image au microscope électronique d'un mélange de nanotubes de carbone et de noir de carbone dans l'échantillon préparé au

moyen de la composition conductrice composite à base de polyamide selon l'exemple 3.

Il conviendrait de comprendre que les dessins annexés ne sont pas nécessairement à l'échelle, présentant une représentation quelque peu simplifiée de différentes caractéristiques préférées illustratives des principes de base de l'invention. Les caractéristiques de conception spécifiques de la présente invention telle que décrite ici, incluant par exemple des dimensions spécifiques, des orientations, des positions et des formes seront déterminées en partie par l'application particulière envisagée et l'environnement d'utilisation.

Sur les figures, les signes de référence désignent des parties de la présente invention identiques ou équivalentes sur toutes les figures des dessins.

Comme décrit ici, la présente invention inclut une composition conductrice composite à base de polyamide comprenant (A) 100 parties en poids de résine de base contenant (A-1) une résine polyamide et (A-2) une résine polyoléfine; (B) 0,1 à 20 parties en poids de copolymère oléfine pour 100 parties en poids de résine de base ; (C) 1 à 15 parties en poids de noir de carbone; (D) 0,01 à 5 parties en poids de nanotubes de carbone ; (E) 0,01 à 10 parties en poids de plastifiant ; et (F) 0,01 à 2 parties en poids de stabilisateur de résine.

Dans un mode de réalisation, la résine de base contient (A-1) 50 à 99% en poids de résine polyamide.

Dans un autre mode de réalisation, la résine de base contient (A-2) 1 à 50% en poids de résine polyoléfine.

Dans un autre aspect, l'invention concerne aussi un tube de transport de carburant préparé au moyen de la composition conductrice composite à base de polyamide selon l'invention.

Dans la suite, on va se référer en détail à différents modes de réalisation de la présente invention, dont des exemples sont illustrés dans les dessins annexés et sont décrits ci-dessous. Tandis que l'invention sera décrite en combinaison avec des modes de réalisation constituant des exemples, on comprendra que la présente description n'est pas destinée à limiter l'invention à ces modes de réalisation constituant des exemples. Au contraire, l'invention est destinée à couvrir non seulement les modes de réalisation constituant des exemples, mais aussi différentes alternatives, modifications, différents

équivalents et différents autres modes de réalisation, qui peuvent être inclus dans l'esprit et le cadre de l'invention définie par les revendications annexées.

Une composition conductrice composite à base de polyamide selon certains modes de réalisation préférés de la présente invention va être décrite de manière plus détaillée ci-dessous

(A) Résine de base

Selon des modes de réalisation préférés de la présente invention, une résine de base de la présente invention comprend une résine polyamide et une résine polyoléfine.

10 (A-1) Résine polyamide

Selon d'autres modes de réalisation préférés de la présente invention, une résine polyamide selon un mode de réalisation de la présente invention constituant un exemple a de préférence un groupe amino dans sa chaîne principale et est préparée de manière appropriée par polymérisation d'un aminoacide, d'un lactame ou d'une diamine, et d'un acide dicarboxylique.

Les exemples d'aminoacides incluent, mais ne sont pas considérés comme étant limités seulement à, l'acide 6-aminocaproïque, l'acide 11-aminoundécanoïque, l'acide 12-aminododécanoïque et l'acide para-aminométhylbenzoïque. Les exemples de lactames incluent, mais ne sont pas considérés comme étant limités seulement à, l' ϵ -caprolactame et l' ω -lauro lactame. Les exemples de diamines incluent, mais ne sont pas considérés comme étant limités seulement à, les diamines aliphatiques, alicycliques ou aromatiques comme la tétraméthylènediamine, l'hexaméthylènediamine, la 2-méthylpentaméthylène-diamine, la nonaméthylènediamine, l'undécaméthylènediamine, la dodéca-méthylènediamine, la 2,2,4-triméthylhexaméthylènediamine, la 5-méthyl-nonaméthylènediamine, la metaxylènediamine, la paraxylènediamine, le 1,3-bis(aminométhyl)cyclohexane, le 1,4-bis(aminométhyl)cyclohexane, le 1-amino-3-aminométhyl-3,5,5-triméthylcyclohexane, le bis(4-aminocyclohexyl)méthane, le bis(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)méthane, le 2,2-bis(4-aminocyclohexyl)propane, la bis(aminopropyl)pipérazine et l'aminoéthylpipérazine. Les exemples d'acides dicarboxyliques incluent, mais ne sont pas considérés comme étant limités seulement à, les acides dicarboxyliques aliphatiques, alicycliques ou aromatiques comme l'acide adipique, l'acide subérique, l'acide azélaïque, l'acide sébaïque, le dodécane-2-acide, l'acide téréphtalique, l'acide

isophtalique, l'acide 2-chlorotéréphtalique, l'acide 2-méthyltéréphtalique, l'acide 5-méthylisophtalique, l'acide 5-sodiosulfisophtalique, l'acide 2,6-naphtalènedicarboxylique, l'acide hexahydrotéréphtalique et l'acide hexahydroisophtalique. Selon des modes de réalisation de l'invention préférés encore, il est possible d'utiliser un homopolymère ou un copolymère de polyamide dérivé de ces produits de départ seul ou sous forme de mélange de ceux-ci.

De préférence, les exemples de résines polyamide incluent, mais ne sont pas considérés comme étant limités seulement à, le polycaprolactame (polyamide 6), le poly(acide 11-aminoundécanoïque) (polyamide 11), le polylauryllactame (polyamide 12), le poly 4,6-tétraméthylènediamine acide adipique (polyamide 4,6), le polyhexaméthylène acide adipique (polyamide 6,6), polyhexaéthylène azélamide (polyamide 6,9), polyhexaéthylène sébaçamide (polyamide 6,10), le polyhexaéthylène dodécanediamide (polyamide 6,12), un copolymère polyamide 6/6,10, un copolymère polyamide 6/6,6, un copolymère polyamide 6/12, et leurs combinaisons. Dans des modes de réalisation préférés particuliers, la résine polyamine peut être choisie dans le groupe consistant en, mais pas limité à, polyamide 4,6, poly(acide 11-aminoundécanoïque) (polyamide 11), et leurs combinaisons. Plus particulièrement, la résine polyamide peut être du poly(acide 11-aminoundécanoïque) (polyamide 11). Dans des modes de réalisation préférés encore, le poly(acide 11-aminoundécanoïque) (polyamide 11) confère une excellente résistance aux carburants et une faible mouillabilité.

De préférence, la résine polyamide devrait avoir un point de fusion supérieur à 185°C et une viscosité relative supérieure à 2 (mesurée à 25°C après addition de 1 % en poids d'une résine polyamide à du m-crésol). Dans ce cas, de préférence, la composition conductrice composite à base de polyamide a d'excellentes propriétés mécaniques et une excellente résistance à la chaleur.

Selon d'autres modes de réalisation préférés encore, la résine polyamide peut inclure au moins un type de polyamide ayant une température de transition vitreuse supérieure à 50° sans limitations.

Dans d'autres modes de réalisation encore, la résine polyamide peut être contenue de manière appropriée en une quantité de 50 à 99 % en poids par rapport à la quantité totale de résine de base contenant la résine polyamide et la résine polyoléfine. De préférence, la résine polyamide peut être contenue

de manière appropriée en une quantité de 55 à 99 % en poids. Dans certains modes de réalisation constituant des exemples, la composition conductrice composite à base de polyamide a une excellente conductivité et d'excellentes propriétés mécaniques comme la résistance à l'essence, la résistance à la traction et la résistance aux chocs. Dans d'autres modes de réalisation encore, quand la quantité de résine polyamide contenue dans la résine de base est inférieure à 50 % en poids, la conductivité et d'autres propriétés de la composition conductrice à base de polyamide et de la résine polyamide préparée avec celle-ci peuvent se détériorer de manière appropriée.

10

(A-2) Résine polyoléfine

La résine polyoléfine selon un autre exemple de mode de réalisation de la présente invention a un effet de dispersion sélective d'une charge conductrice dans la résine polyamide de la composition conductrice composite à base de polyamide. Ainsi, la résine polyoléfine sert à réduire de manière appropriée la teneur de la charge conductrice nécessaire pour conférer une conductivité à la composition conductrice composite à base de polyamide. De préférence, du fait de l'utilisation de la résine polyoléfine, la teneur de la charge conductrice utilisée dans la composition conductrice composite à base de polyamide est réduite de manière appropriée, ce qui réduit le coût et améliore les propriétés comme la résistance aux chocs.

15

Dans des modes de réalisation préférés encore, le mélange de résine polyoléfine et de résine polyamide améliore de manière appropriée la mouillabilité de la résine polyamide et réduit de manière appropriée la teneur de la résine polyamide, ce qui conduit à une réduction appropriée des coûts.

20

De préférence, comme la résine polyoléfine a de manière appropriée une faible compatibilité avec la résine polyamide, il est possible de stabiliser de manière appropriée la composition conductrice composite à base de polyamide en présence d'un copolymère oléfine par un procédé de préparation ordinaire.

25

De préférence, la résine polyoléfine peut être choisie dans le groupe consistant en, mais pas limité seulement à, le polyéthylène haute densité (HDPE) avec une plage de densité de 0,94 à 0,965, le polyéthylène basse densité linéaire (LLDPE) avec une plage de densité de 0,91 à 0,94, le polypropylène, un copolymère éthylène-alcool vinylique, un copolymère éthylène-propylène, et leurs combinaisons. Dans des modes de réalisation

30

35

préférés encore, la résine polyoléfine peut être contenue de manière appropriée en une quantité de 1 à 50% en poids par rapport à la quantité totale de résine de base contenant la résine polyamide et la résine polyoléfine. De préférence, la résine polyoléfine peut être contenue de manière appropriée en une quantité
5 de 15 à 45% en poids. De préférence, la composition conductrice composite à base de polyamide a une excellente conductivité et une excellente résistance à l'essence.

(B) Copolymère oléfine

10 La composition conductrice composite à base de polyamide selon un autre exemple de mode de réalisation de la présente invention comprend de préférence un copolymère oléfine pour améliorer de manière appropriée la compatibilité entre la résine polyamide et la résine polyoléfine de la résine de base.

15 Selon d'autres modes de réalisation préférés de la présente invention, le copolymère oléfine peut être choisi dans le groupe consistant en, mais pas limité seulement à, un copolymère oléfine-acrylate, un copolymère oléfine-anhydride maléique modifié, et leurs combinaisons. Dans des modes de réalisation préférés particuliers, le copolymère oléfine-anhydride maléique
20 modifié peut être utilisé. De préférence, il est possible d'améliorer efficacement la compatibilité entre la résine polyoléfine et la résine polyamide.

Selon certain modes de réalisation préférés de la présente invention, le copolymère oléfine-acrylate peut être choisi dans le groupe consistant en, mais pas limité à, un copolymère éthylène-acrylate de méthyle, un copolymère
25 éthylène-acrylate d'éthyle, un copolymère éthylène-acrylate de butyle, un copolymère éthylène-acrylate de vinyle, et leurs combinaisons.

Selon certains modes de réalisation préférés de la présente invention, le copolymère oléfine-anhydride maléique modifié peut être choisi dans le groupe consistant en, mais pas limité seulement à, un copolymère
30 éthylène butène-anhydride maléique modifié, un copolymère éthylène octène-anhydride maléique modifié, un copolymère éthylène propylène-anhydride maléique modifié, et leurs combinaisons.

Dans des modes de réalisation préférés encore, le copolymère oléfine-anhydride maléique modifié peut comprendre 0,1 à 10 parties en poids
35 de ramifications d'anhydride maléique pour 100 parties en poids de sa chaîne

principale. Dans des modes de réalisation préférés particuliers, les ramifications d'anhydride maléique peuvent être contenues de manière appropriée en une quantité de 0,5 à 5 parties en poids. De préférence, la compatibilité entre le polyamide et la polyoléfine et leurs propriétés de base sont améliorées de manière appropriée.

Dans d'autres modes de réalisation encore, le copolymère oléfine peut être contenu de manière appropriée en une quantité de 0,1 à 20 parties en poids pour 100 parties en poids de résine de base contenant la résine polyamide et la résine polyoléfine. De préférence, le copolymère oléfine peut être contenu de manière appropriée en une quantité de 5 à 15 parties en poids. Dans certains modes de réalisation constituant des exemples, la compatibilité entre la résine polyamide et la résine polyoléfine est excellente et, comme le copolymère oléfine ne forme pas sa phase, il est possible d'obtenir de manière appropriée une dispersion sensiblement uniforme et un bon aspect.

15

(C) Noir de carbone

Le noir de carbone selon un autre exemple de mode de réalisation de la présente invention peut être choisi de préférence dans le groupe consistant en, mais pas limité seulement à, le noir ketjen, le noir d'acétylène, le noir fourneau, le noir au tunnel, et leurs combinaisons. Dans des modes de réalisation préférés particuliers, le noir ketjen ayant une plus grande conductivité que les autres peut être utilisé.

De préférence, des particules de noir de carbone ayant un diamètre de 10 à 30 nm sont agrégées avec un diamètre moyen de 10 μm pour conférer la conductivité.

De préférence, le noir de carbone peut être contenu en une quantité de 1 à 15 parties en poids pour 100 parties en poids de résine de base contenant la résine polyamide et la résine polyoléfine. Dans des modes de réalisation préférés encore, le noir de carbone peut être contenu de manière appropriée en une quantité de 5 à 10 parties en poids. De préférence, le noir de carbone confère une excellente conductivité. Selon des modes de réalisation préférés encore, quand la teneur de la charge pour conférer une conductivité est plus basse de manière appropriée, il est plus économique et plus aisé d'améliorer les propriétés de la charge.

35

(D) Nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone selon un exemple de mode de réalisation de la présente invention peuvent être choisis de préférence dans le groupe consistant en, mais pas limité seulement à, les nanotubes de carbone à une
5 paroi, les nanotubes de carbone à deux parois, les nanotubes de carbone à parois multiples, et leurs combinaisons.

De préférence, quand le rapport d'allongement (c'est-à-dire le rapport de la longueur au diamètre) des nanotubes de carbone est plus grand de manière appropriée, il est plus difficile de disperser les nanotubes de
10 carbone, de sorte qu'il est souhaitable d'utiliser les nanotubes de carbone à parois multiples ayant un diamètre de 1 à 30 nm et une longueur inférieure à 50 μm .

De préférence, les nanotubes de carbone peuvent être contenus en une quantité de 0,01 à 5 parties en poids pour 100 parties en poids de résine
15 de base contenant la résine polyamide et la résine polyoléfine. Dans des modes de réalisation préférés particuliers, les nanotubes de carbone peuvent être contenus de manière appropriée en une quantité de 0,1 to 1,0 parties en poids. De préférence, il est aisé d'obtenir une percolation électrique pour conférer une conductivité à la composition conductrice composite à base de
20 polyamide, et il est ainsi possible de disperser uniformément de manière appropriée les nanotubes de carbone dans la composition conductrice composite à base de polyamide au cours de la durée de traitement, en maintenant ainsi les propriétés de la résine de base comme la résistance mécanique (par exemple résistance à la traction) et la stabilité thermique.

De préférence, comme la composition conductrice composite à base
25 de polyamide selon un mode de réalisation de la présente invention est préparée de manière appropriée en utilisant le mélange de noir de carbone et de nanotubes de carbone, la quantité de charge conductrice peut être considérablement réduite, ce qui améliore les propriétés de dispersion d'additifs
30 comme un compatibilisant.

(E) Plastifiant

Un plastifiant préféré selon un exemple de mode de réalisation de la présente invention peut non seulement améliorer de manière appropriée la
35 fluidité et la moulabilité de la composition conductrice composite à base de

polyamide mais aussi améliorer de manière appropriée les propriétés de dispersion des nanotubes de carbone et du noir de carbone.

De préférence, le plastifiant peut être choisi dans le groupe consistant en, mais pas limité seulement à, l'éthylène bis-stéaramide, le pentaérythritol, la polycaprolactone, le polyéthylène haute densité (HDPE), l'huile de ricin, l'ortho-toluène sulfonamide, le para-toluène sulfonamide, et leurs combinaisons.

De préférence, le plastifiant peut être contenu en une quantité de 0,01 à 10 parties en poids pour 100 parties en poids de résine de base contenant la résine polyamide et la résine polyoléfine. Dans des modes de réalisation préférés particuliers, le plastifiant peut être contenu en une quantité de 1 to 6 parties en poids. De préférence, la fluidité et la moulabilité sont excellentes de manière appropriée, et les propriétés de dispersion des nanotubes de carbone et du noir de carbone sont améliorées.

15

(F) Stabilisateur de résine

Un stabilisateur de résine selon un exemple de mode de réalisation de la présente invention sert à stabiliser de manière appropriée la résine polyamide et la résine polyoléfine contenues dans la composition conductrice composite à base de polyamide quand des articles moulés sont produits de manière appropriée au moyen de la composition conductrice composite à base de polyamide, par exemple par extrusion ou injection, ce qui empêche de manière appropriée ces résines d'être décomposées (par exemple décomposition thermique), ou de réagir entre elles. Selon certain modes de réalisation préférés, avec l'addition d'un tel stabilisateur de résine, la résine polyamide ou la résine polyoléfine dans la composition conductrice composite à base de polyamide peut présenter de manière appropriée ses caractéristiques, et la stabilité thermique et la moulabilité de la composition conductrice composite à base de polyamide peuvent être considérablement améliorées.

De préférence, tout stabilisateur de résine, qui est bien connu dans la technique, peut être utilisé sans aucune limitation particulière. Par exemple, selon certain modes de réalisation préférés, le stabilisateur de résine peut être choisi dans le groupe consistant en, mais pas limité seulement à, l'acide phosphorique, le phosphite de triphényle, le phosphite de triméthyle, le phosphite de triisodécyle, le phosphite de tri-(2,4-di-t-butylphényle), l'acide 3,5-

35

di-t-butyl-hydroxybenzylphosphonique, le tétrakis propionate méthane, et leurs combinaisons.

Dans des modes de réalisation préférés encore, le stabilisateur de résine peut être contenu en une quantité de 0,01 to 2 parties en poids pour 100 parties en poids de résine de base contenant la résine polyamide et la résine polyoléfine. Dans des modes de réalisation préférés particuliers, le stabilisateur de résine peut être contenu de manière appropriée en une quantité de 0,5 à 2 parties en poids. De préférence, la stabilité thermique et la moulabilité de la composition conductrice composite à base de polyamide sont excellentes de manière appropriée.

Selon certains modes de réalisation préférés constituant des exemples, la composition conductrice composite à base de polyamide peut être préparée de manière appropriée par mélange des composants décrits ci-dessus, et les articles moulés peuvent être produits de manière appropriée par extrusion à l'état fondu de la composition conductrice composite à base de polyamide ainsi préparée.

De préférence, la composition conductrice composite à base de polyamide a une résistance superficielle inférieure à $10E+7 \Omega/cm^2$ quand elle est plongée dans de l'éthanol à 20 % et du carburant à 60°C, de sorte qu'elle présente une excellente conductivité. De plus, la composition conductrice composite à base de polyamide a d'excellentes propriétés comme la moulabilité, la résistance chimique et la résistance aux chocs. De préférence, comme la composition conductrice composite à base de polyamide a d'excellentes propriétés comme la moulabilité et la conductivité, elle peut être utilisée pour préparer de manière appropriée un tube de transport de carburant très volatil, et en outre elle peut être utilisée dans différentes applications comme un système de carburant de véhicule.

Selon un autre mode de réalisation de la présente invention constituant un exemple, un tube de transport de carburant préparé au moyen de la composition conductrice composite à base de polyamide décrite ci-dessus est fourni.

De préférence, le tube de transport de carburant a une structure qui contient la résine de base contenant la résine polyamide et la résine polyoléfine, le copolymère oléfine dispersé de manière appropriée dans la résine de base, le noir de carbone, les nanotubes de carbone, le plastifiant et le

stabilisateur de résine. De préférence, un article moulé est produit de manière appropriée au moyen de la composition conductrice composite à base de polyamide comprenant le noir de carbone et les nanotubes de carbone selon un mode de réalisation de la présente invention constituant un exemple de telle sorte que les particules de noir de carbone ayant un diamètre de plusieurs micromètres et dispersées uniformément dans l'article moulé sont reliées efficacement les unes aux autres par les nanotubes de carbone, ce qui confère une conductivité électrique même avec une petite quantité de charge conductrice. Dans des modes de réalisation préférés encore, cet article plastique moulé a d'excellentes propriétés comme la moulabilité, la résistance thermique et la résistance chimique.

Des exemples de modes de réalisation de la présente invention constituant des exemples vont être décrits de manière plus détaillée en référence aux exemples suivants. Cependant, ces exemples sont donnés seulement à des fins d'illustration et ne sont pas destinés à limiter la présente invention.

Des spécifications détaillées de (A) une résine de base contenant (A-1) une résine polyamide et (A-2) une résine polyoléfine, (B) un copolymère oléfine, (C) un noir de carbone, (D) des nanotubes de carbone, (E) un plastifiant, et (F) un stabilisateur de résine, qui vont être utilisées dans les exemples et exemples comparatifs suivants, sont les suivantes :

(A) Résine de base

(A-1) Résine polyamide

(A-1-1) Polyamide 11

Selon certains modes de réalisation préférés, un Polyamide 11 (Arkema, BESNO P40TL) ayant une viscosité de 1000 [Pa·s] (100[1/s]) à 220° a été utilisé.

(A-1-2) Polyamide 11

Selon d'autres modes de réalisation préférés, un Polyamide 11 (Arkema, BESNO TL) ayant une viscosité supérieure à 10000 [Pa·s] (100[1/s]) à 220° a été utilisé.

(A-2) Résine polyoléfine

Selon certain modes de réalisation préférés, un polyéthylène linéaire basse densité (Samsung Total 4222F) ayant une masse moléculaire moyenne (Mp) supérieure à 1000 g/mol a été utilisé.

[Préparation d'échantillons pour la mesure des propriétés]

De préférence, les compositions conductrices composites à base de polyamide selon les exemples 1 à 3 et les exemples comparatifs 1 à 5 ont été extrudées à l'état fondu de manière appropriée dans une extrudeuse à l'état fondu biaxiale chauffée à 250° et mises de manière appropriée sous forme de pastilles.

Dans des modes de réalisation préférés encore, les pastilles ainsi formées ont été séchées à 100 pendant quatre heures, et des échantillons ASTM ont été préparés de manière appropriée au moyen des pastilles séchées dans un injecteur de type vis chauffé à 250° pour évaluer la conductivité et les propriétés mécaniques comme la résistance à la flexion, la résistance à la traction et la résistance aux chocs.

Exemple de test 1: mesure des propriétés mécaniques

Dans des modes de réalisation de la présente invention constituant des exemples, les résistances à la traction des échantillons des exemples 1 à 3 et des exemples comparatifs 1 à 5 préparés de la même manière que ci-dessus ont été mesurées de manière appropriée selon ASTM D638, la méthode de test U.S. standard pour la résistance à la traction des matières plastiques. Dans d'autres modes de réalisation constituant des exemples, les résistances à la flexion des échantillons des exemples 1 à 3 et des exemples comparatifs 1 à 5 préparés de la même manière que ci-dessus ont été mesurées de manière appropriée selon ASTM D790, la méthode de test U.S. standard pour la résistance à la flexion des matières plastiques. Dans d'autres modes de réalisation constituant des exemples, les résistances aux chocs des échantillons des exemples 1 à 3 et des exemples comparatives 1 à 5 préparés de la même manière que ci-dessus ont été mesurées de manière appropriée selon ASTM D256, la méthode de test U.S. standard pour la résistance aux chocs des matières plastiques. Les résistances mécaniques ainsi mesurées sont montrées dans le tableau 2 suivant.

Exemple de test 2: mesure de la conductivité

Dans les modes de réalisation de la présente invention constituant des exemples, les résistances superficielles des échantillons des exemples 1 à 3 et des exemples comparatifs 1 à 5 préparés de la même manière que ci-dessus ont été mesurées de manière appropriée au moyen d'un appareil de

mesure de la résistance superficielle (Wolfgang, SRM-110) après qu'ils ont été plongés de manière appropriée dans de l'essence pendant 200 heures et qu'ils ont été séchés de manière appropriée à 80° pendant quatre heures, et les résultats sont montrés dans le tableau 2 suivant.

5 **Exemple de test 3: mesure des propriétés de dispersion**

Dans d'autres modes de réalisation de la présente invention constituant des exemples, les propriétés de dispersion du noir de carbone et des nanotubes de carbone dans l'échantillon de l'exemple 3 ont été mesurées de manière appropriée au moyen d'un microscope électronique à transmission
10 (MET) et les résultats sont montrés sur les figures 1 à 3.

[Tableau 2]

Classification		Mesure des résistances mécaniques				Mesure de la conductivité
		Résistance à la traction [kgf/cm ² , 50 mm/min]	Résistance à la flexion [kgf/cm ² , 2,8 mm/min]	Résistance aux chocs [kgf·cm/cm]	Allongement [%]	Résistance superficielle [Ω/cm ²]
Exemple	1	324	285	60,2	80	E+6
	2	240	234	65,7	62	E+6
	3	322	139	67,7	190	E+5
Exemple comparatif	1	270	230	90	80	E+12
	2	330	260	70	70	E+9
	3	300	290	55	20	E+7
	4	380	300	15	40	E+7
	5	340	255	70	55	E+12

On peut voir d'après le tableau 2 que les compositions conductrices
15 composites à base de polyamide préparées par mélange à l'état fondu de la résine de base contenant la résine polyamide et la résine polyoléfine avec le copolymère polyoléfine, le noir de carbone, les nanotubes de carbone, le plastifiant et le stabilisateur de résine dans les rapports de mélange selon un mode de réalisation de la présente invention constituant un exemple avaient
20 une excellente conductivité et d'excellentes propriétés mécaniques.

Les échantillons des exemples 1 à 3 avaient de manière appropriée une excellente résistance aux chocs comparée à celle de l'exemple comparatif 4 qui ne contenait pas de copolymère oléfine. La résine de base contenant la

résine polyamide et la résine polyoléfine, qui contenait le copolymère oléfine, présentait une compatibilité améliorée de manière appropriée, ce qui améliore la résistance aux chocs.

5 Comme le noir de carbone et les nanotubes de carbone ajoutés ont une excellente affinité pour la résine polyamide par rapport à la résine polyoléfine, la plus grande partie du noir de carbone et des nanotubes de carbone est dispersée de manière appropriée dans la résine polyamide, de sorte qu'il est possible de conférer de manière appropriée une conductivité même avec une petite quantité de noir de carbone et de nanotubes de carbone.

10 La figure 1 montre la morphologie de l'exemple 3, d'où on peut voir que le noir de carbone et les nanotubes de carbone ajoutés étaient dispersés de manière appropriée dans la résine polyamide formant une phase continue. Comme le montre l'image très agrandie de la figure 2, la majeure partie du noir de carbone est dispersée de manière appropriée dans la résine polyamide et, en particulier,

15 concentrée à l'interface entre les résines. De plus, le noir de carbone est peu observé sur la résine polyoléfine.

Selon certains modes de réalisation préférés et comme le montre la figure 3, les nanotubes de carbone servent de pont électrique entre les particules de noir de carbone, de sorte qu'il est possible de réduire de manière appropriée la quantité de charge conductrice pour conférer une conductivité.

20 Par exemple, dans l'exemple comparatif 3, dans lequel aucun plastifiant n'était utilisé, la conductivité n'était pas obtenue bien que les propriétés du matériau soient améliorées par la compatibilité entre la résine polyamide et la résine polyoléfine. Ainsi, on peut comprendre que le plastifiant augmente la fluidité et,

25 en même temps, améliore les propriétés de dispersion du noir de carbone et des nanotubes de carbone.

Comme décrit dans les présents modes de réalisation et aspects, la composition conductrice composite à base de polyamide selon des modes de réalisation préférés de la présente invention constituant des exemples est préparée de manière appropriée au moyen d'un mélange de noir de carbone et de nanotubes de carbone. De préférence, comme le noir de carbone et les nanotubes de carbone ont de manière appropriée une affinité pour la résine polyamide plus grande que pour la résine polyoléfine, ils sont concentrés principalement autour de la résine polyamide, et les nanotubes de carbone

30 relie électriquement les particules de noir de carbone, ce qui permet d'obtenir

35

une conductivité même avec une faible teneur de charge conductrice de manière appropriée. Il en résulte que les échantillons des exemples 1 à 3 ont une excellente conductivité et d'excellentes propriétés mécaniques comme la résistance à la traction et la résistance aux chocs du fait de la dispersion efficace du noir de carbone et des nanotubes de carbone et de la compatibilité entre la résine polyamide et la résine polyoléfine.

Selon d'autres modes de réalisation de l'invention préférés encore, la quantité de charge conductrice utilisée pour préparer un tube de transport de carburant peut être considérablement réduite pour améliorer l'aspect du tube de transport de carburant et réduire les coûts. De plus, la composition conductrice composite à base de polyamide présente une excellente conductivité électrique, de sorte qu'il est possible d'empêcher de manière appropriée l'électricité statique et d'améliorer les propriétés du matériau comme la résistance à l'essence, la résistance à la traction, la résistance aux chocs, et la moulabilité.

L'invention a été décrite en détail en référence à des modes de réalisation préférés de celle-ci. Cependant, l'homme du métier comprendra qu'il est possible d'apporter des modifications dans ces modes de réalisation sans s'écarter des principes et de l'esprit de l'invention dont le cadre est défini dans les revendications annexées et leurs équivalents.

REVENDEICATIONS

1. Composition conductrice composite à base de polyamide comprenant:

5 (A) 100 parties en poids d'une résine de base contenant (A-1) 50 à 99% en poids d'une résine polyamide et (A-2) 1 à 50% en poids d'une résine polyoléfine;

(B) 0,1 à 20 parties en poids d'un copolymère oléfine pour 100 parties en poids de résine de base ;

10 (C) 1 à 15 parties en poids d'un noir de carbone;

(D) 0,01 à 5 parties en poids de nanotubes de carbone;

(E) 0,01 à 10 parties en poids d'un plastifiant ; et

(F) 0,01 à 2 parties en poids d'un stabilisateur de résine.

2. Composition conductrice composite à base de polyamide selon la
15 revendication 1 où la résine polyamide est choisie dans le groupe consistant en: polycaprolactame (polyamide 6), poly(acide 11-aminoundécanoïque) (polyamide 11), polylauryllactame (polyamide 12), poly4,6-tétraméthylènediamine acide adipique (polyamide 4,6), polyhexaméthylène acide adipique (polyamide 6,6), polyhexaéthylène azélamide (polyamide 6,9),
20 polyhexaéthylène sébaçamide (polyamide 6,10), polyhexaéthylène dodécanediamide (polyamide 6,12), copolymère polyamide 6/6,10, copolymère polyamide 6/6,6, copolymère polyamide 6/12, et leurs combinaisons.

3. Composition conductrice composite à base de polyamide selon la
25 revendication 1 ou 2 où la résine polyoléfine est choisie dans le groupe consistant en : polyéthylène haute densité, polyéthylène basse densité linéaire, polypropylène, copolymère éthylène-alcool vinylique, copolymère éthylène-propylène, et leurs combinaisons.

4. Composition conductrice composite à base de polyamide selon
30 l'une des revendications 1 à 3 où le copolymère oléfine est choisi dans le groupe consistant en : copolymère oléfine-acrylate, copolymère oléfine-anhydride maléique modifié, et leurs combinaisons.

5. Composition conductrice composite à base de polyamide selon la revendication 4 où le copolymère oléfine-acrylate est choisi dans le groupe consistant en : copolymère éthylène-acrylate de méthyle, copolymère éthylène-

acrylate d'éthyle, copolymère éthylène-acrylate de butyle, copolymère éthylène-acrylate de vinyle, et leurs combinaisons.

5 6. Composition conductrice composite à base de polyamide selon la revendication 4 où le copolymère oléfine-anhydride maléique modifié est choisi dans le groupe consistant en : copolymère éthylène butène-anhydride maléique modifié, copolymère éthylène octène-anhydride maléique modifié, copolymère éthylène propylène-anhydride maléique modifié, et leurs combinaisons.

10 7. Composition conductrice composite à base de polyamide selon l'une des revendications 1 à 6 où le noir de carbone est choisi dans le groupe consistant en : noir ketjen, noir d'acétylène, noir fourneau, noir au tunnel, et leurs combinaisons.

15 8. Composition conductrice composite à base de polyamide selon l'une des revendications 1 à 7 où les nanotubes de carbone sont choisis dans le groupe consistant en : nanotubes de carbone à une paroi, nanotubes de carbone à deux parois, nanotubes de carbone à parois multiples, et leurs combinaisons.

20 9. Composition conductrice composite à base de polyamide selon l'une des revendications 1 à 8 où le plastifiant est choisi dans le groupe consistant en : éthylène bis-stéaramide, pentaérythritol, polycaprolactone, polyéthylène haute densité, huile de ricin, ortho-toluène sulfonamide, para-toluène sulfonamide, et leurs combinaisons.

10. Tube de transport de carburant préparé avec la composition conductrice composite à base de polyamide selon l'une des revendications 1 à 9.

1/3

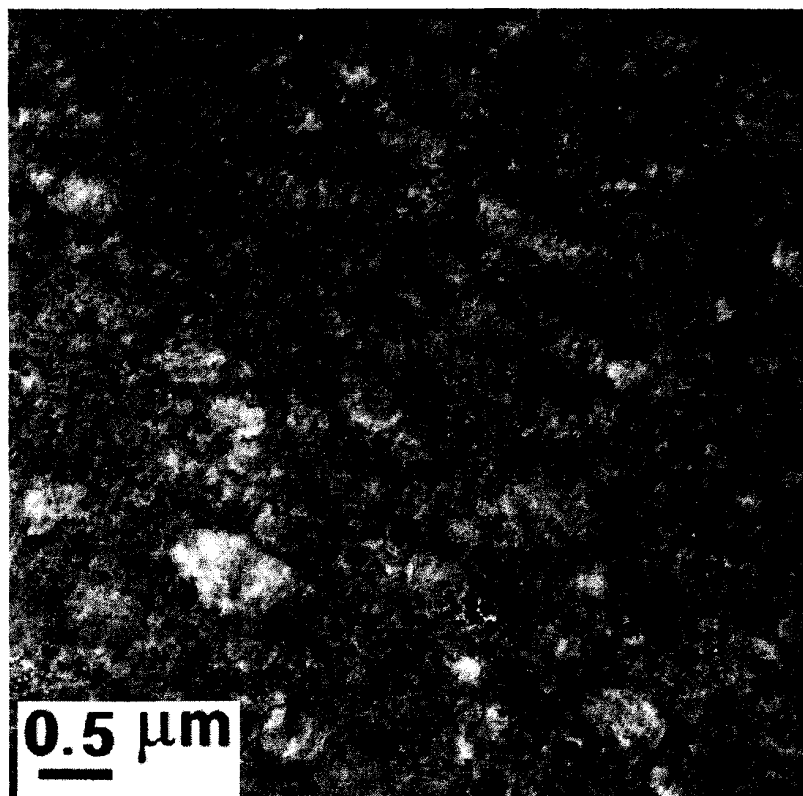


FIG.1

2/3

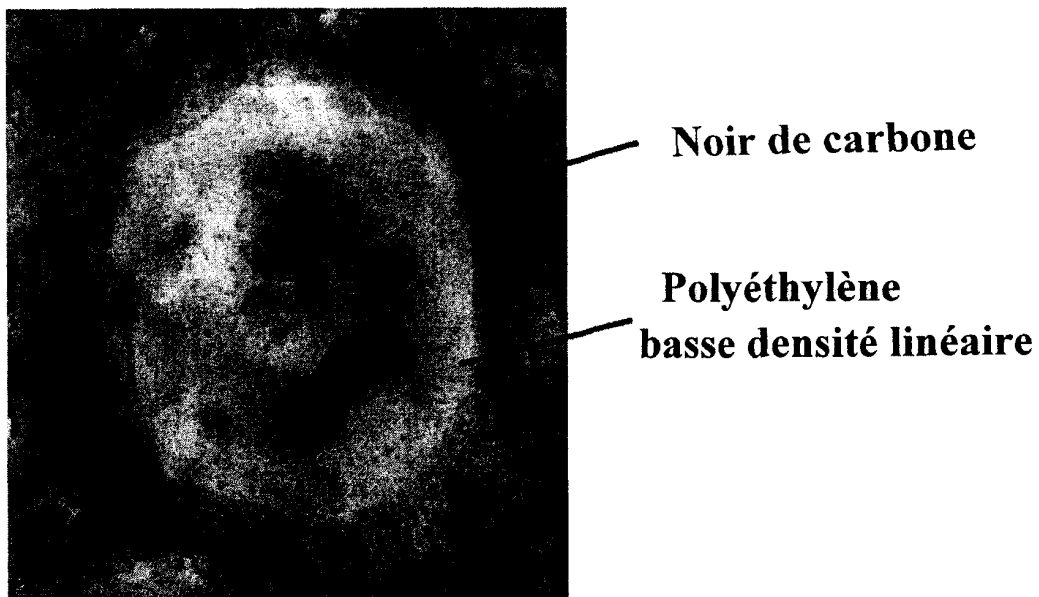


FIG.2

3/3

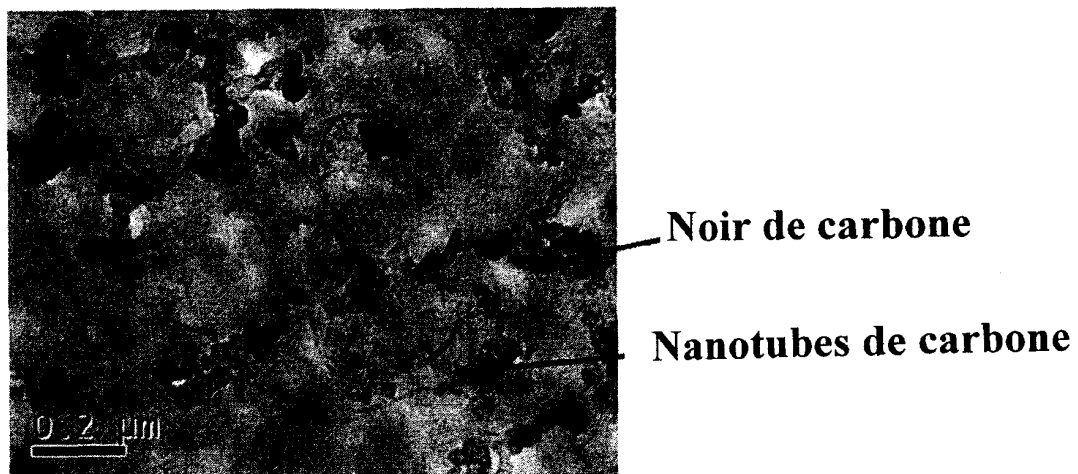


FIG.3