



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201107412 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：099118477

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 06 月 08 日

(51)Int. Cl.：

C08L69/00 (2006.01)

C08L67/02 (2006.01)

C08K3/04 (2006.01)

C08K3/22 (2006.01)

H01B1/24 (2006.01)

(30)優先權：2009/06/09

德國

10 2009 024 340.2

(71)申請人：拜耳材料科學股份有限公司(德國) BAYER MATERIALSCIENCE AG (DE)

德國

(72)發明人：霍克 海克 HOCKE, HEIKO (DE)；比爾德 麥克 BIERDEL, MICHAEL (DE)；密

契爾 霍克 MICHELE, VOLKER (DE)；布瓊斯 希嘉 BUCHHOLZ, SIGURD

(DE)；木列茲克 雷斯洛 MLECZKO, LESLAW (PL)；魯道夫 瑞納 RUDOLF,

REINER (DE)；沃夫 奧勒 WOLF, AUREL (DE)

(74)代理人：黃慶源；陳彥希

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 24 頁

(54)名稱

高流動性聚合物組成物及其製造方法

HIGHLY FLOWABLE POLYMER COMPOSITION AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

(57)摘要

本發明涉及一種基於熱塑性聚合物和導電碳粒子的聚合物組成物，特別理想的是碳奈米管(CNT)及/或導電碳黑及/或石墨，其中該聚合物組成物包含至少一精細劃分的金屬氧化物或元素週期表主族 II 或 III 或副族 IV 之金屬的混合氧化物。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201107412 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：099118477

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 06 月 08 日

(51)Int. Cl.：

C08L69/00 (2006.01)

C08L67/02 (2006.01)

C08K3/04 (2006.01)

C08K3/22 (2006.01)

H01B1/24 (2006.01)

(30)優先權：2009/06/09 德國

10 2009 024 340.2

(71)申請人：拜耳材料科學股份有限公司(德國) BAYER MATERIALSCIENCE AG (DE)
德國

(72)發明人：霍克 海克 HOCKE, HEIKO (DE)；比爾德 麥克 BIERDEL, MICHAEL (DE)；密契爾 霍克 MICHELE, VOLKER (DE)；布瓊斯 希嘉 BUCHHOLZ, SIGURD (DE)；木列茲克 雷斯洛 MLECZKO, LESLAW (PL)；魯道夫 瑞納 RUDOLF, REINER (DE)；沃夫 奧勒 WOLF, AUREL (DE)

(74)代理人：黃慶源；陳彥希

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 24 頁

(54)名稱

高流動性聚合物組成物及其製造方法

HIGHLY FLOWABLE POLYMER COMPOSITION AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

(57)摘要

本發明涉及一種基於熱塑性聚合物和導電碳粒子的聚合物組成物，特別理想的是碳奈米管(CNT)及/或導電碳黑及/或石墨，其中該聚合物組成物包含至少一精細劃分的金屬氧化物或元素週期表主族 II 或 III 或副族 IV 之金屬的混合氧化物。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明涉及一種提高包括熱塑性聚合物，特別是聚碳酸酯，與碳奈米管(CNT)之聚合物組成物(以下也簡稱為複合物)流動性的方法。

【先前技術】

為了跟上關於聚合物組成分，熱塑性塑料(如聚碳酸酯)，的機械承載能力更加嚴格的規定，既有提供有補強劑(玻璃纖維、如滑石粉和碳酸鈣的礦物填料、碳纖維和各種碳黑)。關於這點經常發生的情況是改進一個性質(比如強度)係關聯至顯著損傷的一或多個其他性質(如斷裂韌性)。近來，奈米顆粒填充物變得更加廣為人知，其中前述抵消作用並不是很明確。碳奈米管(CNT)在這一群組中佔有特殊的地位，其展現機械和物理性能之優異組合。這種有完美晶體結構的管具有在奈米範圍內的直徑，達到長度為 1 mm 或以上。他們有非常高的彈性模量高達約 1 TPa 和 50-100 GPa 之強度。此外，他們是優良的電子和熱導體。當併入到熱塑性塑料和熱反應性聚合物複合物時，可以預期這種奈米管不僅會對其機械配置產生正面影響，也可能使材料導電。在聚碳酸酯之狀況，這種額外的選擇是特別重要的，因為這些聚合物複合物常用於電子和電學工業。

聚合物複合物的良好流動性對於射出成形熱塑性塑料而言是特別重要的。此性質通常會因奈米級填料而劇烈損傷。

這將導致這些複合物不能夠被精確用於其實際需要之處，即在電子、電學和汽車行業之薄壁組件的生產。在這方面，低黏度的複合物是需要的，其允許在儘可能低的射出壓力或相應射出成形機之關閉力下快速充盈模具。

流動助劑經常被用來對付這種上述填料之影響(見 *Kunststoffe* 2000, 9, pp. 116-118)。

流動助劑的缺點是與聚合物的有限相容性(形成多相系統)，藉由遷移和蒸發而逃逸，特別是在低分子量物質、高要求濃度、和機械性能的嚴重損傷，如模量、衝擊強度及/或熱變形溫度之狀況。

【發明內容】

令人驚異地有了以下發現。如果一金屬氧化物的主族 II 或 III，如 MgO，被添加到包括例如聚碳酸酯和碳奈米管之聚合物組成物時，此添加將導致聚合物組成物流動性明顯改善，這是相同甚至超過未添加碳奈米管之起始聚合物(如 PC)之情況。

本發明提供一種基於熱塑性聚合物的聚合物組成物，特別是聚碳酸酯(組分 A)、聚酯(組分 B)、較佳聚對苯二甲酸丁二酯或聚對苯二甲酸乙二酯或含有聚碳酸酯和聚酯和導電碳粒子之混合物，尤其是碳奈米管(CNT)及/或導電碳黑及/或石墨，其特徵是該聚合物組成物包含至少一精細劃分的金屬氧化物或元素週期表主族 II 或 III 或副族 IV 之金屬的混合氧

化物，較佳係 MgO、CaO、BaO、Al₂O₃、水滑石、TiO₂、或 ZrO₂，特別較佳係 MgO。

較佳之聚合物組成物係其混合金屬氧化物含量比例為 0.01 至 50 重量%，較佳是 0.05 到 10 重量%，特別較佳是 0.2 至 5 重量%，相對於聚合物組成物之質量。

進一步較佳之聚合物組成物係其混合金屬氧化物具有平均粒徑範圍在小於 300 μm，較佳 5 至 90 μm，並實質上具有一絕對粒徑最多可達 1000 μm，較佳小於 300 μm。

較佳之聚合物組成物係其特徵在於該碳奈米管及/或導電碳黑及/或石墨存在之含量從 0.01 到 10 重量%，較佳為 0.1 至 5 重量%，相對於聚合物組成物之質量。

本發明進一步提供導電碳粒子，特別是碳奈米管和金屬氧化物，可以黏聚物之形式一起或單獨添加至聚合物組成物。

本發明目的之碳奈米管為任何單壁或多壁碳奈米管，具有圓筒式、捲筒形或洋蔥狀結構。多壁碳奈米管具有圓筒式、捲筒形或其混合的使用是較佳的。

碳奈米管係特別以數量為相對於成品聚合物組成物之 0.01 至 10 重量%來使用，較佳為 0.1 至 5 重量%。在母粒中，碳奈米管的濃度為可選地較大的或可高達 80 重量%。

特別較佳係碳奈米管之長度比外徑之比例係大於 5，較佳大於 40。

碳奈米管特別較佳係採用黏聚物的形式來使用，其中，黏聚物尤其是有平均直徑範圍從 0.01 至 5 mm，較佳是從 0.05 至 2 mm，特別較佳是從 0.1-1 mm。

所使用之碳奈米管較佳係實質上具有平均直徑為 3 至 100 nm，較佳 5 至 80 nm，尤其較佳是 6 至 60 nm。

較佳地，新穎之聚合物組成物具有之表面電阻小於 10^{10} 歐姆，較佳小於 10^7 歐姆或具有電損耗作用。

較佳地，新穎之聚合物組成物具有之體積電阻率小於 10^{10} 歐姆*cm。

本發明進一步提供一種提高基於聚碳酸酯和導電碳粒子之聚合物組成物流動性之方法，特別是碳奈米管(CNT)及/或導電碳黑及/或石墨，特別是生產一種如上所述之新穎聚合物組成物，其特徵是至少一精細劃分的金屬氧化物或元素週期表主族 II 或 III 或副族 IV 之金屬的混合氧化物，較佳係 MgO、CaO、BaO、Al₂O₃、水滑石、TiO₂、或 ZrO₂，特別較佳係 MgO，被添加至該聚合物組成物。

一較佳之方法係其中混合金屬氧化物被加入聚合物組成物中，其含量相對於聚合物組成物之質量為 0.01 至 50 重量%，較佳是 0.05 到 10 重量%，特別較佳是 0.2 至 5 重量%。

一特別較佳之方法特徵在於使用擠出機，較佳是雙螺桿擠出機，碳奈米管及/或石墨及/或碳黑和金屬氧化物被單獨及/或共同添加至該聚合物中並與之混合。

一特別較佳之方法特徵在於使用擠出機，較佳是雙螺桿擠出機，碳奈米管首先與金屬氧化物混合，此混合物被添加到該聚合物並混合至其中。

相對於上述已知的只有一個連續的或間斷石墨烯層之捲筒形碳奈米管，碳奈米管結構最近也被發現其係由複數石墨烯層所組成，並組合與捲成堆疊物(多捲筒形)。這些碳奈米管和其碳奈米管黏聚物，係構成例如德國專利申請案，擁有官方檔案號碼為 102007044031.8 之標的，其中和碳奈米管及其生產有關的內容在此係包括在本申請案之揭露內容中。這種碳奈米管結構之行為相對於簡單捲筒形碳奈米管結構之行為，相較於如同多壁圓柱形單碳奈米管之結構(圓柱形 MWNT)相對於單壁圓柱形碳奈米管(圓柱形 SWNT)之結構為一樣的方式。

不像洋蔥型結構，在觀看橫截面時，在此等碳奈米管中之個別石墨烯或石墨層連續地從 CNT 之中心朝外緣清楚地延伸而沒有中斷。例如，這能夠改善使其他材料更快插層進入管中，因為相較於具有簡單捲筒結構之碳奈米管 (Carbon 34, 1996, 1301-3)或具有洋蔥型結構之碳奈米管 (Science 263, 1994, 1744-7)有更開放的邊緣可以作為插層之進入區域。

目前已知生產碳奈米管的方法包括電弧、雷射剝離和催化方法。在許多這些方法中，碳黑、非晶形碳和大直徑纖維被形成為次級產物。關於催化方法，可區分為在被支撐的催化劑顆粒上之沉積與在以奈米範圍之直徑原位形成的金屬中

心上之沉積(“流動”方法)。在藉由從反應條件下為氣體之碳氫化合物而來之碳催化沉積(以下簡稱 CCVD; Catalytic Carbon Vapour Deposition; 催化碳氣相沉積)而製造的情況下,可能的碳予體可能被提到的是乙炔、甲烷、乙烷、乙烯、丁烷、丁烯、丁二烯、苯以及其他含碳析出物。因此較佳是使用催化方法獲得碳奈米管。

催化劑通常含有金屬、金屬氧化物或可分解或可還原之金屬組分。先前技術已提到作為金屬催化劑的是金屬,例如,鐵、鉬、鎳、鈳、錳、錫、鈷、銅及其他副族元素。雖然個別金屬的確有一種推動形成碳奈米管之傾向,根據先前技術,例用基於上述金屬之組合的金屬催化劑係有利於取得高產量和小比例非晶形碳。因此較佳是使用藉由混合催化劑獲得之碳奈米管。

用於生產碳奈米管之特別有利的催化劑系統是基於金屬或金屬化合物(包含鐵、鈷、錳、鉬、鎳系列中的二或更多元素)之組合。

根據本發明,碳奈米管之形成與所產生之管的特性,係以複雜的方式仰賴於金屬組分或用作催化劑的複數金屬組分之組合,選用的催化劑支撐材料以及催化劑與支撐體之間之交互作用、析出氣體和分壓、任何氫或其他氣體之混合物、反應溫度和停留時間或所使用之反應器。

特別較佳使用之一種生產碳奈米管之方法是已知於 WO 2006/050903 A2。

到目前為止提到的使用各種催化劑系統之不同方法，產生各種結構之碳奈米管，可顯著地自製程移出作為碳奈米管粉末。

較佳適合本發明之其他碳奈米管是由原則上描述於下列參考文獻中之方法得到：

生產直徑小於 100 nm 的碳奈米管，第一次是描述在 EP 205 556 B1。在這種情況下，使用光(即短和中鏈脂肪族或單或雙核芳香族)碳氫化合物和鐵基催化劑進行生產，其中碳支撐體化合物在溫度高於 800-900°C 時於鐵基催化劑上分解。

WO 86/03455 A1 描述碳長纖(filament)的生產，其具有圓柱形結構，固定直徑為 3.5 至 70 nm，大於 100 的縱橫比(長度比直徑)與核心區域。這些纖維由呈同心圓地排列在纖維圓柱軸周圍的有序排列的碳原子之許多連續層所構成。這些圓柱形碳奈米管係以 CVD 製程從含碳化合物藉由含金屬之粒子在 850°C 和 1200°C 之間的溫度製造。

WO 2007/093337 A2 亦揭露一種製造催化劑之方法，適用於生產具有圓柱結構之既有碳奈米管之催化劑。當該催化劑用於固定床，能夠得到產量更高的圓柱碳奈米管，直徑範圍在 5 至 30 nm。

生產圓柱碳奈米管之一種完全不同的方式已由 Oberlin, Endo 和 Koyama (Carbon 14, 1976, 133)所敘述。在這種情況下，芳香族碳氫化合物，如苯，是在金屬催化劑上反應。由此產生的碳奈米管表現出良好定義之約為催化劑顆粒直徑

的石墨空心核，其係分佈有較少之石墨化排序碳 (graphitically ordered carbon)。總體碳奈米管可藉由在高溫 (2500°C-3000°C)處理而石墨化(graphitised)。

大多數的上述方法(使用電弧、噴霧熱解或 CVD)是目前用於生產碳奈米管。但是，單壁圓柱形碳奈米管之生產涉及高度複雜的儀器，並根據已知的方法，具有非常低的生成率，而且在許多情況下也有許多二次反應，其結果將造成大比例之不想要的雜質，即這種方法的產量是比較低的。即使在今天，生產這些碳奈米管在技術上仍是極其複雜的，因此主要用於小批量的高度專業化的應用。然而，其用途對本發明而言是可以想像的，但相較於圓柱形或捲筒形多壁碳奈米管是較不佳的。

嵌套無縫圓柱形奈米管形式或前述捲筒形或洋蔥形結構形式的多壁碳奈米管，目前是以較大量使用催化方法為主生產。這些方法通常比上述電弧及其他方法有更高的收益率，且目前典型是以公斤規模 (several hundred kilos/day worldwide；全世界每天幾百公斤)進行。這種方式製作之多壁碳奈米管一般是比單壁奈米管少一點成本，且其因此係被用作其他材料中的增強性能添加劑。

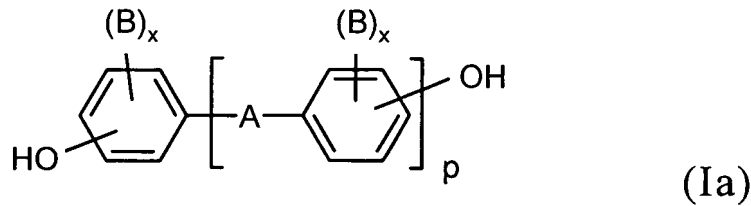
本發明相關之聚碳酸酯(組分 A)是基於通式(I)之雙酚的均聚碳酸酯和共聚碳酸酯：



其中

Z 是二價有機殘基，具有 6 至 30 個碳原子，含有一個或多個芳香基團。

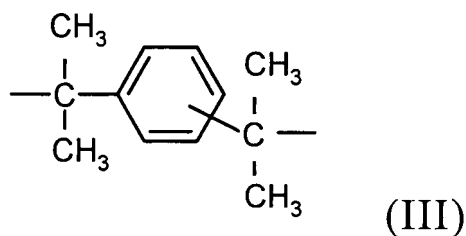
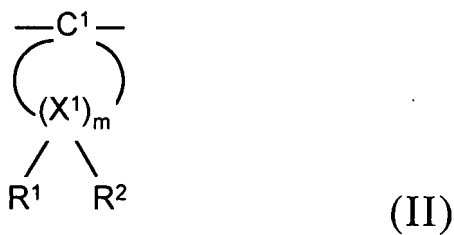
較佳之雙酚是通式(Ia)所示者：



其中

A 是單鍵、C₁-C₃ 伸烷基、C₂-C₅ 亞烷基、C₅-C₆ 環亞烷基、-O-、-SO-、-CO-、-S-、-SO₂-、C₆-C₁₂ 亞芳基，進一步可以融合選擇性含有雜原子之芳香環；

或式 (II) or (III) 之殘基



- B 在每種情況下為 C_1 - C_{12} 烷基，較佳為甲基；鹵素，較佳為氯及/或溴；
- x 在每種情況下相互獨立為 0、1 或 2；
- p 是 1 或 0；
- R^1 和 R^2 可針對每個 X^1 單獨選擇，相互獨立代表氫或 C_1 - C_6 烷基，較佳是氫、甲基或乙基；
- X^1 代表碳；
- M 代表 4 至 7 的整數，較佳是 4 或 5，附帶條件是在至少一個原子 X^1 上 R^1 和 R^2 同時為烷基。

根據通式(I)之雙酚實例是屬於以下組群之雙酚：二羥二苯類、雙(羥苯基)烷類、雙(羥苯基)環烷類、茛雙酚類、雙(羥苯基)硫類、雙(羥苯基)醚類、雙(羥苯基)酮類、雙(羥苯基)砜類、雙(羥苯基)亞砜類和 α, α -雙(羥苯基)二異丙苯類。

所述雙酚之衍生物，例如經由所述雙酚之芳香環上的烷基化或鹵化而獲得，都是依通式(I)之雙酚的實例。

依通式(I)之雙酚之實例具體為下列化合物：對苯二酚、間苯二酚、4,4'-二羥二苯、雙(4-羥苯基)硫、雙(4-羥苯基)砜、雙(3,5-二甲基-4-羥苯基)甲烷、雙(3,5-二甲基-4-羥苯基)砜、1,1-雙(3,5-二甲基-4-羥苯基)-對/間-二異丙苯、1,1-雙(3,5-二甲基-4-羥苯基)環己烷、1,1-雙(4-羥苯基)-1-苯基乙烷、1,1-雙(4-羥苯基)-3-甲基環己烷、1,1-雙(4-羥苯基)-3,3-二甲基環己烷、1,1-雙(4-羥苯基)-4-甲基環己烷、1,1-雙(4-

羥苯基)環己烷、1,1-雙(4-羥苯基)-3,3,5-三甲基環己烷、2,2-雙(3,5-二氯-4-羥苯基)丙烷、2,2-雙(3-甲基-4-羥苯基)丙烷、2,2-雙(3,5-二甲基-4-羥苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥苯基)丙烷(即雙酚 A)、2,2-雙(3-氯-4-羥苯基)丙烷、2,2-雙(3,5-二溴-4-羥苯基)丙烷、2,4-雙(4-羥苯基)-2-甲基丁烷、2,4-雙(3,5-二甲基-4-羥苯基)-2-甲基丁烷、 α, α -雙(4-羥苯基)-鄰-二異丙苯、 α, α -雙(4-羥苯基)-間-二異丙苯(即雙酚 M)、 α, α -雙(4-羥苯基)-對-二異丙苯和茚雙酚。

特別較佳之聚碳酸酯是基於雙酚 A 之均聚碳酸酯、基於 1,1-雙(4-羥苯基)-3,3,5-三甲基環己烷之均聚碳酸酯、和基於兩單體雙酚 A 和 1,1-雙(4-羥苯基)-3,3,5-三甲基環己烷之共聚碳酸酯類。

根據通式(I)所述雙酚可使用已知的方法製造，例如從相應的酚類和酮類。

所述雙酚和其製造方法係描述於下列專刊，例如 H. Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, volume 9, pp. 77-98, Interscience Publishers, New York, London, Sydney, 1964。

1,1-雙(4-羥苯基)-3,3,5-三甲基環己烷和其製造係描述於，例如 US-A 4 982 014 中。

聚碳酸酯可以用已知的方法製造。用於生產聚碳酸酯的合適方法是，例如製造自雙酚與光氣的相邊界法或由雙酚與光氣之均相法「吡啶法」，或從雙酚與碳酸酯的熔融酯交換法。這種生產方法係描述於，例如 H. Schnell, "Chemistry

and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, volume 9, pp. 31-76, Interscience Publishers, New York, London, Sydney, 1964。上述製造方法亦敘述於 D. Freitag, U. Grigo, P.R. Müller, H. Nouvertne, "Polycarbonates"於 Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, volume 11, second edition, 1988, pages 648 to 718 及 U. Grigo, K. Kircher and P.R. Müller "Polycarbonates"於 Becker, Braun, Kunststoff-Handbuch, volume 3/1, "Polycarbonate, Polyacetate, Polyester, Celluloseester", Carl Hanser Verlag Munich, Vienna 1992, pages 117 to 299 及於 D.C. Prevorsek, B.T. Debona and Y. Kesten, Corporate Research Centre, Allied Chemical Corporation, Morristown, New Jersey 07960, "Synthesis of Poly(ester-carbonate) Copolymers"於 Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition, vol. 19, 75-90 (1980)。

特別適用於根據本發明聚合物組成物之聚碳酸酯較佳有重均莫耳質量(Mw)為 10000 至 200000 克/莫耳，其可能以例如超速離心或散射光試驗測得。其特別較佳具有重均莫耳質量 12000 到 80000 克/莫耳，尤其較佳是 15000 至 35000 克/莫耳。

特別適用於根據本發明聚合物組成物之聚碳酸酯之平均莫耳質量可根據需要調整，例如以已知的方式由適當數量的鏈終止劑。鏈終止劑可以單獨使用或作為不同鏈終止劑之混合物。

適合之鏈終止劑是單酚類或一元羧酸類。適合之單酚類是例如酚、對氯酚、對-第三-丁基酚、茴香基酚或 2,4,6-三溴酚，加上長鏈烷基酚類，例如 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)酚或有 8 至 20 碳原子的烷基取代基之單烷基酚類或二烷基酚類，如 3,5-二-第三-丁基酚、對-第三-辛基酚、對-十二烷基酚、2-(3,5-二甲基庚基)酚或 4-(3,5-二甲基庚基)酚。適合之一元羧酸類為苯甲酸、烷基苯甲酸和鹵苯甲酸。

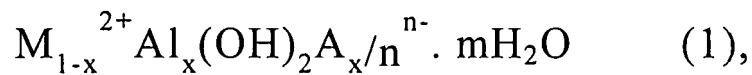
較佳的鏈終止劑為酚、對-第三-丁基酚、4-(1,1,3,3-四甲基丁基)酚和茴香基酚。

所使用之鏈終止劑數量較佳介於 0.25 mol% 與 10 mol% 之間，相對於在每種情況下使用之雙酚總和。

特別適用於根據本發明聚合物組成物之聚碳酸酯可以已知的方式分枝，特別是較佳藉由加入三官能團或大於三官能團之分枝劑。合適的分枝劑係，例如具有三個或三個以上酚基團或具有三個或三個以上羧酸基團者，如例如 1,1,1-三(4-羥苯基)乙烷和 3,3-雙(3-甲基-4-羥苯基)-2-氧代-2,3-二氫吡啶。可選擇性使用之分枝劑的數量較佳為 0.05 mol% 至 2 mol% 的，相對於使用雙酚的莫耳數。

既有的添加劑，如例如脫模劑、穩定劑及/或流動助劑可以混合到熔體中或施加至聚碳酸酯之表面上。所使用的聚碳酸酯較佳在與根據本發明聚合物組成物之其他成分混合之前已經包含脫模劑，如例如季戊四醇四硬脂酸酯。

水滑石在這裡的意思是任何合成或天然水滑石或其他鹼性金屬-鋁羥基化合物，特別是通式(1)所示者



其中

M^{2+} 代表鎂或鋅，尤其是鎂，

A^{n-} 是具有價數的陰離子，選自系列 OH^- 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 HPO_4^{2-} 、矽酸鹽、醋酸鹽或草酸鹽，特別是 CO_3^{2-} ，

$0 < x \leq 0.5$ ，且 $0 \leq m < 1$ 。

本發明相關的聚酯(組分 B)包括一或多個熱塑性聚對酞酸烷二酯類(polyalkylene terephthalates)。

組分 B 聚對酞酸烷二酯類是芳香族二羧酸或其反應衍生物的反應產物，如二甲基酯類或酞類，和脂肪族、脂環族或芳脂族二醇和其反應產物之混合物。

較佳聚對酞酸烷二酯類包含至少 80 重量%，較佳是至少 90 重量%之對酞酸殘留物，相對於二元酸組分，和至少 80 重量%，較佳是至少 90mol%之乙二醇及/或 1,4-丁二醇殘留物，相對於二醇組分。

除了對酞酸殘留物，較佳聚對酞酸烷二酯類可能含有高達 20 mol%，較佳達到 10 mol%之具有 8 至 14 個碳原子之其他芳香族或脂環族二羧酸或有 4 到 12 個碳原子之脂肪族二羧酸的殘留物，如例如酞酸、異酞酸、2,6-萘二甲酸、4,4'-聯苯二甲酸、丁二酸、己二酸、癸二酸、壬酸、環己烷二乙酸的殘留物。

除了乙二醇或 1,4-丁二醇殘留物，較佳聚對酞酸烷二酯類可能含有高達 20 mol%，較佳是高達 10 mol%之其他具有 3 至 12 個碳原子之脂肪族二醇或具有 6 至 21 個碳原子之脂環族二醇，例如 1,3-丙二醇、2-乙基-1,3-丙二醇、新戊二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,4-環己烷、3-乙基-2,4-戊二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇、2,5-己二醇、1,4-二-(β -羥乙氧基)苯、2,2-雙(4-羥基環己基)丙烷、2,4-二羥基-1,1,3,3-四甲基環丁烷、2,2-雙(4- β -羥乙氧基苯基)丙烷和 2,2-雙(4-羥丙氧基苯基)丙烷(DE-A 2 407 674, 2 407 776, 2 715 932)的殘留物。

該聚對酞酸烷二酯類可藉由加入相對少量的三元或四元醇或三元或四元羧酸而分枝，例如根據 DE-A 1 900 270 和美國專利 3 692 744。較佳分枝劑之實例係均苯三酸、偏苯三酸、三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷和季戊四醇。

特別優先考慮之聚對酞酸烷二酯類係單從對酞酸和其反應衍生物(例如其二烷基酯)和乙二醇及/或 1,4-丁二醇，以及這些聚對酞酸烷二酯類之混合物製造的。

聚對酞酸烷二酯類之混合物含有 1 至 50 重量%，較佳是 1 至 30 重量%之聚對酞酸乙二酯，和 50 至 99 重量%，較佳是 70 到 99 重量%之聚對酞酸丁二酯。

較佳使用的聚對酞酸烷二酯類一般具有固有黏度為 0.4 至 1.5 分升/克，較佳是 0.5 至 1.2 分升/克，在酚/鄰二氯苯

(1:1 重量份)在 25°C 於烏氏黏度計(Ubbelohde viscosimeter)中測得。

該聚對酞酸烷二酯類可用已知的方法(參見例如 Kunststoff-Handbuch, volume VIII, p. 695 et seq., Carl-Hanser-Verlag, Munich 1973)製造。

【實施方式】

下列實例進一步說明本發明。依 ISO 1133 測定之 MVR(melt-volume-flow rate; 熔體-體積-流動速率)係用於測試複合物之流動性。

實施例

實施例 1(根據本發明)

碳奈米管(Baytubes, 3 重量%)和氧化鎂(0.6 重量%)被添加到 Makrolon 2805 聚碳酸酯(MVR 300°C, 1.2 公斤, 9.5 cm³/10 分鐘)通過雙螺桿擠出機的主進料口。擠壓是在聚碳酸酯的標準條件下進行。產物的 MVR 在 300°C, 1.2 公斤下測定, 達 8.6 cm³/10 分鐘。電阻以 ASTM 262 測定為 10⁶ 歐姆。

實施例 2(比較例)

在對比試驗中, Makrolon 2805 聚碳酸酯和碳奈米管(Baytubes, 3 重量%)在相同的條件擠壓。複合物的 MVR 為

1.7 cm³/10 分鐘(300°C , 1.2 公斤)。電阻以 ASTM 262 測定為 10⁷ 歐姆。

實施例 3(根據本發明)

碳黑(Printex , 90 , 5 重量%)和氧化鎂(0.7 重量%)被添加到 Makrolon 2805 聚碳酸酯(MVR 300°C , 1.2 公斤 , 9.5 cm³/10 分鐘)通過雙螺桿擠出機的主進料口。擠壓是在聚碳酸酯的標準條件下進行。產物的 MVR 在 300°C , 1.2 公斤下測定，達 25.3 cm³/10 分鐘。

實施例 4(比較例)

在對比試驗中，Makrolon 2805 聚碳酸酯和碳黑(Printex , 90 , 5 重量%)在相同的條件擠壓。複合物的 MVR 為 5.9 cm³/10 分鐘(300°C , 1.2 公斤)。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：99118411

※ 申請日 99. 6. 8

※IPC分類：

C08K 69/00 (2006.01)

C08K 67/02 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C08K 3/04 (2006.01)

高流動性聚合物組成物及其製造方法

HIGHLY FLOWABLE POLYMER COMPOSITION AND
METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

C08K 3/02 (2006.01)

二、中文發明摘要：

H01B 24/00 (2006.01)

本發明涉及一種基於熱塑性聚合物和導電碳粒子的聚合物組成物，特別理想的是碳奈米管(CNT)及/或導電碳黑及/或石墨，其中該聚合物組成物包含至少一精細劃分的金屬氧化物或元素週期表主族 II 或 III 或副族 IV 之金屬的混合氧化物。

三、英文發明摘要：

A polymer composition based on thermoplastic polymers and electrically conductive carbon particles, in particular carbon nanotubes (CNT) and/or conductive carbon black and/or graphite is described, wherein the polymer composition contains at least one finely divided metal oxide or mixed oxide of a metal of main group II or III or of subgroup IV of the periodic table of elements.

七、申請專利範圍：

1. 一種基於熱塑性聚合物的聚合物組成物，特別是聚碳酸酯(組分 A)、聚酯(組分 B)、較佳的是聚對苯二甲酸丁二酯或聚對苯二甲酸乙二酯或含有聚碳酸酯(組分 A)和聚酯(組分 B)和導電碳粒子之混合物，尤其是碳奈米管(CNT)及/或導電碳黑及/或石墨，其特徵是該聚合物組成物包含至少一精細劃分的金屬氧化物或元素週期表主族 II 或 III 或副族 IV 之金屬的混合氧化物，較佳係 MgO、CaO、BaO、Al₂O₃、水滑石、TiO₂、或 ZrO₂，特別較佳係 MgO。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之聚合物組成物，其特徵在於(混合)金屬氧化物含量比例相對於聚合物組成物之質量為 0.01 至 50 重量%，較佳是 0.05 到 10 重量%，特別較佳是 0.2 至 5 重量%。
3. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之聚合物組成物，其特徵在於(混合)金屬氧化物具有小於 300 μm 的平均粒徑範圍，較佳 5 至 90 μm ，並實質上具有一絕對粒徑最多可達 1000 μm ，較佳小於 300 μm 。
4. 根據申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之聚合物組成物，其特徵在於該碳奈米管及/或導電碳黑及/或石墨存在之含

量相對於聚合物組成物之質量為從 0.01 到 10 重量%，較佳為 0.1 至 5 重量%。

5. 根據申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之聚合物組成物，其特徵在於呈現具有長度比外徑之比例係大於 5，較佳大於 40 之碳奈米管。
6. 根據申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之聚合物組成物，其特徵在於碳奈米管採用黏聚物的形式來形成聚合物組成物，其中，黏聚物尤其是有平均直徑範圍從 0.01 至 5 mm，較佳是從 0.05 至 2 mm，特別較佳是從 0.1-1 mm。
7. 根據申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之聚合物組成物，其特徵在於聚合物組成物中之碳奈米管實質上具有平均直徑為 3 至 100 nm，較佳 5 至 80 nm，尤其較佳是 6 至 60 nm。
8. 根據申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項之聚合物組成物，其特徵在於其具有小於 10^{10} 歐姆之表面電阻，較佳小於 10^7 歐姆。
9. 根據申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項之聚合物組成物，其特徵在於其具有小於 10^{10} 歐姆*cm 之體積電阻率。

10. 一種提高基於聚碳酸酯和導電碳粒子之聚合物組成物流動性之方法，特別是碳奈米管(CNT)及/或導電碳黑及/或石墨，特別是生產一種根據申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之新穎聚合物組成物，其特徵是至少一精細劃分的金屬氧化物或元素週期表主族 II 或 III 或副族 IV 之金屬的混合氧化物，較佳係 MgO、CaO、BaO、Al₂O₃、水滑石、TiO₂、或 ZrO₂，特別較佳係 MgO，被添加至該聚合物組成物。
11. 根據申請專利範圍第 10 項之方法，其特徵在於(混合)金屬氧化物被加入聚合物組成物中，其含量相對於聚合物組成物之質量為 0.01 至 50 重量%，較佳是 0.05 到 10 重量%，特別較佳是 0.2 至 5 重量%。
12. 根據申請專利範圍第 10 或 11 項之方法，其特徵是，使用一擠出機，較佳是一雙螺桿擠出機，該碳奈米管及/或石墨及/或碳黑和金屬氧化物被單獨及/或共同添加至該聚合物中並與之混合。
13. 根據申請專利範圍第 10 或 11 項之方法，其特徵是，使用一擠出機，較佳是一雙螺桿擠出機，該碳奈米管首先與金屬氧化物混合，此混合物被添加到該聚合物並混合至其中。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無