



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101987917 B

(45) 授权公告日 2015.06.17

(21) 申请号 200910221930.9

*CO8K 3/04*(2006.01)

(22) 申请日 2009.11.23

*CO8K 7/00*(2006.01)

(30) 优先权数据

*F16L 9/12*(2006.01)

10-2009-0070149 2009.07.30 KR

(56) 对比文件

(73) 专利权人 现代自动车株式会社

CN 1751089 A, 2006.03.22, 权利要求 1-20.

地址 韩国首尔

CN 1539882 A, 2004.10.27, 权利要求 1-5.

专利权人 第一毛织株式会社

US 2007/0244244 A1, 2007.10.18, 权利要求

(72) 发明人 李椿洙 李珉熙 洪贞淑 许晋荣  
河斗汉

1-13.

审查员 涂赤枫

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322

代理人 龙淳 李巍

(51) Int. Cl.

*CO8L 77/02*(2006.01)

*CO8L 77/06*(2006.01)

*CO8L 23/06*(2006.01)

*CO8L 23/12*(2006.01)

*CO8L 23/08*(2006.01)

*CO8L 23/16*(2006.01)

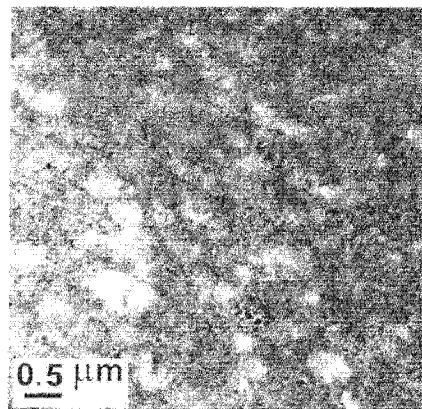
权利要求书1页 说明书9页 附图2页

(54) 发明名称

导电性聚酰胺复合组合物和使用其的燃料输送管

(57) 摘要

本发明提供一种导电性聚酰胺复合组合物,其包括:(A)100重量份的基础树脂,所述基础树脂含有(A-1)50至99重量%的聚酰胺树脂和(A-2)1至50重量%的聚烯烃树脂;(B)相对于100重量份的基础树脂,0.1至20重量份的烯烃共聚物;(C)1至15重量份的碳黑;(D)0.01至5重量份的碳纳米管;(E)0.01至10重量份的增塑剂;和(F)0.01至2重量份的树脂稳定剂,本发明还提供一种使用该组合物制造的燃料输送管。



1. 一种导电性聚酰胺复合组合物,其由以下成分组成:
  - (A) 100 重量份的基础树脂,所述基础树脂含有 (A-1) 52 至 78 重量%的聚酰胺树脂和 (A-2) 22 至 48 重量%的聚烯烃树脂;
  - (B) 相对于 100 重量份的所述基础树脂,0.1 至 20 重量份的烯烃共聚物;
  - (C) 1 至 15 重量份的碳黑;
  - (D) 0.01 至 5 重量份的碳纳米管;
  - (E) 0.01 至 10 重量份的增塑剂;和
  - (F) 0.01 至 2 重量份的树脂稳定剂,所述树脂稳定剂用于使所述导电性聚酰胺复合组合物中所含的聚酰胺树脂和聚烯烃树脂稳定化。
2. 根据权利要求 1 所述的导电性聚酰胺复合组合物,其中所述聚酰胺树脂选自:聚酰胺 6、聚酰胺 11、聚酰胺 12、聚酰胺 4,6、聚酰胺 6,6、聚酰胺 6,9、聚酰胺 6,10、聚酰胺 6,12、聚酰胺 6/6,10 共聚物、聚酰胺 6/6,6 共聚物、聚酰胺 6/12 共聚物、及其组合。
3. 根据权利要求 1 所述的导电性聚酰胺复合组合物,其中所述聚烯烃树脂选自:高密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、聚丙烯、乙烯-乙烯醇共聚物、乙烯-丙烯共聚物、及其组合。
4. 根据权利要求 1 所述的导电性聚酰胺复合组合物,其中所述烯烃共聚物选自烯烃-丙烯酸酯共聚物、烯烃-马来酸酐改性共聚物、及其组合。
5. 根据权利要求 4 所述的导电性聚酰胺复合组合物,其中所述烯烃-丙烯酸酯共聚物选自:乙烯-丙烯酸甲酯共聚物、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、乙烯-丙烯酸丁酯共聚物、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、及其组合。
6. 根据权利要求 4 所述的导电性聚酰胺复合组合物,其中所述烯烃-马来酸酐改性共聚物选自:乙烯丁烯-马来酸酐改性共聚物、乙烯辛烯-马来酸酐改性共聚物、乙烯丙烯-马来酸酐改性共聚物、及其组合。
7. 根据权利要求 1 所述的导电性聚酰胺复合组合物,其中所述碳黑选自:科琴黑、乙炔黑、炉黑、槽法碳黑、及其组合。
8. 根据权利要求 1 所述的导电性聚酰胺复合组合物,其中所述碳纳米管选自:单壁碳纳米管、双壁碳纳米管、多壁碳纳米管、及其组合。
9. 根据权利要求 1 所述的导电性聚酰胺复合组合物,其中所述增塑剂选自:乙烯双硬脂酰胺、季戊四醇、聚己酸内酯、高密度聚乙烯、蓖麻油、邻甲苯磺酰胺、对甲苯磺酰胺、及其组合。
10. 一种燃料输送管,其使用根据权利要求 1 所述的导电性聚酰胺复合组合物制造。

## 导电性聚酰胺复合组合物和使用其的燃料输送管

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请依据 35U. S. C. § 119(a) 要求于 2009 年 7 月 30 日提交的韩国专利申请第 10-2009-0070149 号的优先权,其全文结合于此以供参考。

### 技术领域

[0003] 本发明概括来说涉及一种导电性聚酰胺复合组合物。更具体地,本发明涉及一种导电性聚酰胺复合组合物和使用该组合物制造的燃料输送管。

### 背景技术

[0004] 通常,由于当燃料通过燃料输送管循环时产生的摩擦可以生成静电,常规车辆燃料系统中通常使用的非导电性聚酰胺树脂组合物的安全性差。因此,为了防止该静电,优选使用导电材料来制造燃料输送管。通常,添加高含量的导电性填料,以赋予聚酰胺树脂适当的导电性,因此使外观变差并且制造成本很高。

[0005] 通常,由于聚酰胺树脂具有优异的机械强度、耐磨性、耐热性、耐化学性、电绝缘性、耐电弧性等,其已经应用于多种用途的车辆内部或外部部件。例如,当通过共挤出法将聚酰胺树脂成型为燃料管或软管时,需要有高的熔体弹性用以成型和橡胶相混合。而且,由于存在着诸如聚酰胺与橡胶之间的相容性、挠性、粘度和可加工性的问题,聚酰胺树脂的应用受到适当限制。而且,由于用于赋予导电性的碳黑的含量通常大于 20 重量%,在使橡胶相和导电性填料适当均匀地分散在管中时存在技术上的限制。

[0006] 韩国专利公开第 10-2004-0074615 号涉及一种聚酰胺 / 聚烯烃组合物,在此将该专利公开全文并入作为参考,上述组合物包括:相对于 90 至 99.9 重量%的树脂,0.1 至 10 重量%的单壁碳纳米管,所述树脂含有 (A) 60 至 70 重量%的聚酰胺和 (B) 5 至 15 重量%的含有 LLDPE 和乙烯 / (甲基) 丙烯酸烷基酯 / 马来酸酐共聚物的聚烯烃。但是,由于添加至聚酰胺 / 聚烯烃组合物中以赋予其导电性的碳纳米管的含量相当高,碳纳米管不均匀地分散在组合物中,与树脂的相容性适当降低。因此,上述发明的成型制品外观较差,并且导电性适当降低,因此在将该组合物用作制造燃料输送管的材料时受到限制。

[0007] 韩国专利公开第 10-2007-0073965 号公开了一种导电性热塑性树脂组合物,在此将该专利公开全文并入作为参考,上述组合物包括:20 至 80 重量%的聚(亚芳基醚)、80 至 20 重量%的聚酰胺、增容剂、例如导电性碳黑或碳纤维的导电性赋予剂、以及粘土填料。但是,该导电性热塑性树脂不能适当地实现形成燃料输送管所需地性能和导电性,因此不适合用作制造燃料输送管的材料。

[0008] 在此背景技术部分中公开的上述信息仅用于增强对本发明背景技术的理解,因此其可以包含不形成本国家的本领域普通技术人员已经知晓的现有技术的信息。

### 发明内容

[0009] 一方面,本发明提供一种具有优异的导电性和相容性的导电性聚酰胺复合组合

物。在优选的实施方式中,本发明提供一种使用该导电性聚酰胺复合组合物制造的燃料输送管。

[0010] 在一个优选的实施方式中,本发明提供一种导电性聚酰胺复合组合物,其优选包括:(A)100重量份的基础树脂,该基础树脂含有(A-1)50至99重量%的聚酰胺树脂和(A-2)1至50重量%的聚烯烃树脂;(B)相对于100重量份的基础树脂,0.1至20重量份的烯烃共聚物;(C)1至15重量份的碳黑;(D)0.01至5重量份的碳纳米管;(E)0.01至10重量份的增塑剂;和(F)0.01至2重量份的树脂稳定剂。

[0011] 在另一个优选的实施方式中,本发明提供一种使用导电性聚酰胺复合组合物而适当地制造的燃料输送管。

[0012] 本文所用的术语“车辆”或“车辆的”或其它类似术语应理解成包括通常的机动车辆,例如载客车辆,包括运动型多功能车(SUV)、公共汽车、卡车、各种商用车辆,包括各种艇和船舶的水运工具,航空器,和类似物,并包括混合动力车辆、电动车辆、插入式(plug-in)混合动力车辆、氢动力车辆和其它替代燃料车辆(例如,源自石油以外的资源的燃料)。

[0013] 如本文所述,混合动力车辆是具有两种或更多种动力源的车辆,例如汽油动力和电力车辆。

[0014] 下文论述本发明的上述和其他特征。

## 附图说明

[0015] 现在将参考附图中图示说明的某些示例性的实施方式对本发明的上述和其他特征进行详细说明,以下仅仅为了举例说明,因此不是对本发明的限制,其中:

[0016] 图1是使用根据实施例3的导电性聚酰胺复合组合物制备的样品的电子显微像;

[0017] 图2是图1的高度放大图;并且

[0018] 图3是使用根据实施例3的导电性聚酰胺复合组合物制备的样品中的碳纳米管和碳黑的混合物的电子显微像。

[0019] 应当理解,所附的附图并非必然是按比例,而只是在一定程度上表示用于说明本发明的基本原理的各种优选特征的简化表示。本文所公开的本发明的具体设计特征包括,例如特定尺寸、方向、位置和形状,将部分取决于具体的既定用途和使用环境。

[0020] 在附图中,附图标记在几张附图中通篇指代本发明的相同或等同的部件。

## 具体实施方式

[0021] 如上所述,本发明包括一种导电性聚酰胺复合组合物,其包括:(A)100重量份的含有(A-1)聚酰胺树脂和(A-2)聚烯烃树脂的基础树脂;(B)相对于100重量份的基础树脂,0.1至20重量份的烯烃共聚物;(C)1至15重量份的碳黑;(D)0.01至5重量份的碳纳米管;(E)0.01至10重量份的增塑剂;和(F)0.01至2重量份的树脂稳定剂。

[0022] 在一个实施方式中,基础树脂含有(A-1)50至99重量%的聚酰胺树脂。

[0023] 在另一实施方式中,基础树脂含有(A-2)1至50重量%的聚烯烃树脂。

[0024] 另一方面,本发明的特征还在于使用根据权利要求11所述的导电性聚酰胺复合组合物制造的燃料输送管。

[0025] 现在将详细参考本发明的各个实施方式,其实例在下文的附图和描述中进行举

例说明。尽管本发明将结合示例性的实施方式进行说明,要理解到本说明并不是要将本发明限定到这些示例性的实施方式。相反,本发明不仅要涵盖示例性的实施方式,还要涵盖各种替代方式、变形方式、等同方式和其它实施方式,它们可以包括在所附权利要求所定义的本发明的精神和范围之内。

[0026] 以下根据本发明的某些优选实施方式更详细地对导电性聚酰胺复合组合物进行说明。

[0027] (A) 基础树脂

[0028] 根据本发明的优选实施方式,本发明的基础树脂包括聚酰胺树脂和聚烯烃树脂。

[0029] (A-1) 聚酰胺树脂

[0030] 根据本发明的其他优选实施方式,根据本发明的示例性实施方式的聚酰胺树脂优选地在其主链上具有氨基,并通过使氨基酸、内酰胺或二胺与二羧酸聚合而适当地制备。

[0031] 氨基酸的例子包括但不是要仅限于,6-氨基己酸、11-氨基十一烷酸、12-氨基十二烷酸和对氨基甲基苯甲酸。内酰胺的例子包括但不是要仅限于, $\epsilon$ -己内酰胺和 $\omega$ -月桂内酰胺。二胺的例子包括但不是要仅限于,脂肪族、脂环族或芳香族二胺,例如四亚甲基二胺、六亚甲基二胺、2-甲基五亚甲基二胺、壬亚甲基二胺、十一亚甲基二胺、十二亚甲基二胺、2,2,4-三甲基六亚甲基二胺、5-甲基壬亚甲基二胺、间二甲苯二胺、对二甲苯二胺、1-3双(氨基甲基)环己烷、1,4-双(氨基甲基)环己烷、1-氨基-3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己烷、双(4-氨基环己基)甲烷、双(3-甲基-4-氨基环己基)甲烷、2,2-双(4-氨基环己基)丙烷、二(氨基丙基)哌嗪和氨基乙基哌嗪。二羧酸的例子包括但不是要仅限于,脂肪族、脂环族或芳香族二羧酸,例如己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷-2-酸、对苯二酸、间苯二酸、2-氯对苯二酸、2-甲基对苯二酸、5-甲基间苯二酸、5-钠磺基间苯二酸、2,6-萘二甲酸、六氢对苯二酸和六氢间苯二酸。根据本发明进一步优选的实施方式,从这些原料得到的聚酰胺均聚物或共聚物可以单独使用或作为其混合物使用。

[0032] 优选地,聚酰胺树脂的例子包括但不是要仅限于,聚己内酰胺(聚酰胺 6)、聚(11-氨基十一烷酸)(聚酰胺 11)、聚月桂内酰胺(聚酰胺 12)、聚 4,6-四亚甲基二胺己二酸(聚酰胺 4,6)、聚六亚甲基己二酸(聚酰胺 6,6)、聚六亚乙基壬二酰胺(聚酰胺 6,9)、聚六亚乙基癸二酰胺(聚 6,10)、聚六亚乙基十二烷二酰胺(聚酰胺 6,12)、聚酰胺 6/6,10 共聚物、聚酰胺 6/6,6 共聚物、聚酰胺 6/12 共聚物、及其组合。在特别优选的实施方式中,聚酰胺树脂可以选自,但不限于,聚酰胺 4,6、聚(11-氨基十一烷酸)(聚酰胺 11)、及其组合。更具体地,聚酰胺树脂可以是聚(11-氨基十一烷酸)(聚酰胺 11)。在进一步优选的实施方式中,聚(11-氨基十一烷酸)(聚酰胺 11)提供优异的耐汽油性和低的可湿性。

[0033] 优选地,聚酰胺树脂的熔点应当大于 185°C,相对粘度应当大于 2(将 1 重量%的聚酰胺树脂加入至间甲酚后在 25°C 下测量)。优选地,在该情况下,导电性聚酰胺复合组合物具有优异的机械性能和耐热性。

[0034] 根据其他进一步优选的实施方式,聚酰胺树脂可以不受限制地包括至少一种玻璃化转变温度大于 50°C 的聚酰胺。

[0035] 在其他进一步的实施方式中,聚酰胺树脂的含量相对于含有聚酰胺树脂和聚烯烃树脂的基础树脂的总量可以适当地为 50 至 99 重量%。优选地,聚酰胺树脂的含量可以适当地为 55 至 99 重量%。在某些示例性的实施方式中,导电性聚酰胺复合组合物具有优异

的导电性和机械性能,例如耐汽油性、抗张强度和冲击强度。在其他进一步的实施方式中,当聚酰胺树脂在基础树脂中的含量小于 50 重量%时,导电性聚酰胺组合物的导电性和其他性能、以及使用该组合物制造的聚酰胺树脂适当地变差。

#### [0036] (A-2) 聚烯烃树脂

[0037] 根据本发明其他示例性的实施方式的聚烯烃树脂具有将导电性填料选择性地分散在导电性聚酰胺复合组合物的聚酰胺树脂中的作用。因此,聚烯烃树脂的作用是适当地降低赋予导电性聚酰胺复合组合物导电性所需的导电性填料的含量。优选地,由于使用了聚烯烃树脂,导电性聚酰胺复合组合物中使用的导电性填料的含量得以适当降低,从而降低成本,并改善例如冲击强度的性能。

[0038] 在进一步优选的实施方式中,聚烯烃树脂和聚酰胺树脂的混合物适当地提高了聚酰胺树脂的可湿性,并适当降低了聚酰胺树脂的含量,这使得成本适当降低。

[0039] 优选地,由于聚烯烃树脂具有适当较低的与聚酰胺树脂的相容性,可以通过常规制备方法在烯烃共聚物的存在下适当地使导电性聚酰胺复合组合物稳定化。

[0040] 优选地,聚烯烃树脂可以选自,但不限于,密度范围为 0.94 至 0.965 的高密度聚乙烯(HDPE)、密度范围为 0.91 至 0.94 的线性低密度聚乙烯(LLDPE)、聚丙烯、乙烯-乙醇共聚物、乙烯-丙烯共聚物、及其组合。在进一步优选的实施方式中,聚烯烃树脂的含量相对于含有聚酰胺树脂和聚烯烃树脂的基础树脂的总量可以适当地为 1 至 50 重量%。优选地,聚烯烃树脂的含量可以适当地为 15 至 45 重量%。优选地,导电性聚酰胺复合组合物具有优异的导电性和耐汽油性。

#### [0041] (B) 烯烃共聚物

[0042] 根据本发明其他示例性的实施方式的导电性聚酰胺复合组合物优选包括烯烃共聚物,以适当地提高基础树脂的聚酰胺树脂与聚烯烃树脂之间的相容性。

[0043] 根据本发明其他优选的实施方式,烯烃共聚物可以选自,但不限于,烯烃-丙烯酸酯共聚物、烯烃-马来酸酐改性共聚物、及其组合。在特别优选的实施方式中,可以使用烯烃-马来酸酐改性共聚物。优选地,可以有效地提高聚烯烃树脂与聚酰胺树脂之间的相容性。

[0044] 根据本发明某些优选的实施方式,烯烃-丙烯酸酯共聚物可以选自,但不限于,乙烯-丙烯酸甲酯共聚物(ethylene methyl-acrylatecopolymer)、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物(ethylene ethyl-acrylatecopolymer)、乙烯-丙烯酸丁酯共聚物(ethylene butyl-acrylatecopolymer)、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物(ethylene vinyl-acrylatecopolymer)、及其组合。

[0045] 根据本发明某些优选的实施方式,烯烃-马来酸酐改性共聚物可以选自,但不限于,乙烯丁烯-马来酸酐改性共聚物、乙烯辛烯-马来酸酐改性共聚物、乙烯丙烯-马来酸酐改性共聚物、及其组合。

[0046] 在进一步优选的实施方式中,烯烃-马来酸酐改性共聚物可以包括相对于 100 重量份主链为 0.1 至 10 重量份的马来酸酐支链。在特别优选的实施方式中,马来酸酐支链的含量可以适当地为 0.5 至 5 重量份。优选地,聚酰胺与聚烯烃之间的相容性以及其基本性能得到适当地改善。

[0047] 在其他进一步的实施方式中,相对于 100 重量份的含有聚酰胺树脂和聚烯烃树脂

的基础树脂, 烯烃共聚物的含量可以适当地为 0.1 至 20 重量份。优选地, 烯烃共聚物的含量可以适当地为 5 至 15 重量份。在某些示例性的实施方式中, 聚酰胺树脂与聚烯烃树脂之间的相容性优异, 而且, 由于烯烃共聚物不形成它的相, 可以适当地获得基本上均匀的分散以及良好的外观。

#### [0048] (C) 碳黑

[0049] 根据本发明其他进一步的示例性实施方式的碳黑, 优选可以选自, 但不限于, 科琴黑 (ketjen black)、乙炔黑、炉黑、槽法碳黑、及其组合。在特别优选的实施方式中, 可以使用导电性比其他碳黑更高的科琴黑。

[0050] 优选地, 直径 10 至 30nm 的碳黑颗粒聚集成平均直径为 10  $\mu\text{m}$  以提供导电性。

[0051] 优选地, 相对于 100 重量份的含有聚酰胺树脂和聚烯烃树脂的基础树脂, 碳黑的含量可以为 1 至 15 重量份。在进一步优选的实施方式中, 碳黑的含量可以适当地为 5 至 10 重量份。优选地, 碳黑提供优异的导电性。根据进一步优选的实施方式, 当赋予导电性用的填料的含量较低时, 更加经济并且更容易提高填料的性能。

#### [0052] (D) 碳纳米管

[0053] 根据本发明示例性的实施方式的碳纳米管可以优选地选自, 但不限于, 单壁碳纳米管、双壁碳纳米管、多壁碳纳米管、及其组合。

[0054] 优选地, 当碳纳米管的纵横比 (即长度与直径的比) 适当较大时, 更难以将碳纳米管分散, 因此优选使用直径 1 至 30nm 且长度小于 50  $\mu\text{m}$  的多壁碳纳米管。

[0055] 优选地, 相对于 100 重量份的含有聚酰胺树脂和聚烯烃树脂的基础树脂, 碳纳米管的含量可以为 0.01 至 5 重量份。在特别优选的实施方式中, 碳纳米管的含量可以适当地为 0.1 至 1.0 重量份。优选地, 很容易实现用于将导电性赋予导电性聚酰胺复合组合物的电渗流, 从而可以使碳纳米管在加工时间内适当地均匀分散在导电性聚酰胺复合组合合物中, 从而保持基础树脂的性能, 例如机械强度 (如抗张强度) 和热稳定性。

[0056] 优选地, 由于根据本发明实施方式的导电性聚酰胺复合组合合物使用碳黑和碳纳米管的混合物适当地制备, 导电性填料的量可以大大降低, 从而提高例如增容剂的添加剂的分散性能。

#### [0057] (E) 增塑剂

[0058] 根据本发明示例性的实施方式的优选增塑剂不仅可以适当地改善导电性聚酰胺复合组合物的流动性和成型性, 而且还可以适当地提高碳纳米管和碳黑的分散性能。

[0059] 优选地, 增塑剂可以选自, 但不限于, 乙烯双硬脂酰胺、季戊四醇、聚己酸内酯、高密度聚乙烯 (HDPE)、蓖麻油、邻甲苯磺酰胺、对甲苯磺酰胺、及其组合。

[0060] 优选地, 相对于 100 重量份的含有聚酰胺树脂和聚烯烃树脂的基础树脂, 增塑剂的含量可以为 0.01 至 10 重量份。在特别优选的实施方式中, 增塑剂的含量可以为 1 至 6 重量份。优选地, 流动性和成型性相当优异, 并且碳纳米管和碳黑的分散性能得到改善。

#### [0061] (F) 树脂稳定剂

[0062] 根据本发明示例性的实施方式的树脂稳定剂的作用在于, 在使用导电性聚酰胺复合组合合物通过例如挤压或注射来适当地制造成型制品时, 适当地使导电性聚酰胺复合组合合物中所含的聚酰胺树脂和聚烯烃树脂稳定化, 从而适当地防止这些树脂分解 (例如热分解) 或者防止彼此发生反应。根据某些优选的实施方式, 通过添加这样的树脂稳定剂, 导电

性聚酰胺复合组合物中的聚酰胺树脂或聚烯烃树脂可以适当地表现其特性,并且导电性聚酰胺复合组合物的热稳定性和成型性可以得到极大改善。

[0063] 优选地,可以不受限制地使用本领域已知的任何树脂稳定剂。例如,根据某些优选的实施方式,树脂稳定剂可以选自,但不仅限于,磷酸、亚磷酸三苯酯、亚磷酸三甲酯、亚磷酸三异癸酯、三-(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、3,5-二-叔丁基-羟基苄基磷酸、四丙酸酯甲烷、及其组合。

[0064] 在进一步优选的实施方式中,相对于 100 重量份的含有聚酰胺树脂和聚烯烃树脂的基础树脂,树脂稳定剂的含量可以为 0.01 至 2 重量份。在特别优选的实施方式中,树脂稳定剂的含量可以适当地为 0.5 至 2 重量份。优选地,导电性聚酰胺复合组合物的热稳定性和成型性相当优异。

[0065] 根据某些优选的示例性实施方式,导电性聚酰胺复合组合物可以通过将上述组分混合而适当地制备,成型制品可以通过将由此制备的导电性聚酰胺复合组合物熔融挤压而适当地制造。

[0066] 优选地,当在 60°C 下浸泡在 20%乙醇和燃料中时,导电性聚酰胺复合组合物的表面电阻小于  $10E+7 \Omega / \text{cm}^2$ ,从而表现出优异的导电性。而且,导电性聚酰胺复合组合物具有优异的性能,例如成型性、耐化学性和冲击强度。优选地,由于导电性聚酰胺复合组合物具有优异的性能,例如成型性以及导电性,它可以用于适当地制造高挥发性燃料的输送管,并且它还可以用于各种应用,例如车辆燃料系统。

[0067] 根据本发明另一个示例性的实施方式,提供了使用上述导电性聚酰胺复合组合物制造的燃料输送管。

[0068] 优选地,燃料输送管具有如下结构,其含有基础树脂,该基础树脂含有聚酰胺树脂和聚烯烃树脂;适当地分散在基础树脂中的烯烃共聚物;碳黑;碳纳米管;增塑剂;和树脂稳定剂。优选地,使用根据本发明示例性的实施方式的包括碳黑和碳纳米管的导电性聚酰胺复合组合物适当地制造成型制品,使得直径为数微米、且均匀地分散在成型制品中的碳黑颗粒有效地通过碳纳米管彼此连接,因此即使以少量的导电性填料也能够赋予导电性。在进一步优选的实施方式中,该成型塑料制品具有优异的性能,例如成型性、热稳定性和耐化学性。

[0069] 参考以下实施例将对本发明的示例性实施方式进行更详细地说明。然而,这些实施例仅仅出于举例说明的目的,而无意对本发明进行限制。

[0070] 用于以下实施例和比较例的 (A) 含有 (A-1) 聚酰胺树脂和 (A-2) 聚烯烃树脂的基础树脂、(B) 烯烃共聚物、(C) 碳黑、(D) 碳纳米管、(E) 增塑剂和 (F) 树脂稳定剂的详细规格如下:

[0071] (A) 基础树脂

[0072] (A-1) 聚酰胺树脂

[0073] (A-1-1) 聚酰胺 11

[0074] 根据某些优选的实施方式,使用 220°C 下的粘度为 1,000 [Pa · s] (100 [1/s]) 的聚酰胺 11 (Arkema, BESNO P40TL)。

[0075] (A-1-2) 聚酰胺 11

[0076] 根据其他优选的实施方式,使用 220°C 下的粘度大于 10,000 [Pa · s] (100 [1/s]) 的

聚酰胺 11 (Arkema, BESNO TL)。

[0077] (A-2) 聚烯烃树脂

[0078] 根据某些优选的实施方式,使用平均分子量 (Mw) 大于 1,000g/mol 的线性低密度聚乙烯 (Samsung Total 4222F)。

[0079] (B) 烯烃共聚物

[0080] 根据某些优选的实施方式,使用乙烯-丁烯-马来酸酐共聚物 (DuPont, Fusabond MN493D)。

[0081] (C) 碳黑

[0082] 根据其他优选的实施方式,使用科琴黑 (Akzo Nobel, EC600JD)。

[0083] (D) 碳纳米管

[0084] 根据某些优选的实施方式,使用直径为 1 至 30nm 的多壁碳纳米管 (Nanocy, NC7000)。

[0085] (E) 增塑剂

[0086] 根据某些优选的实施方式,使用间甲苯磺酰胺。

[0087] (F) 树脂稳定剂

[0088] 根据其他优选的实施方式,使用 IRGANOX B 1171 (Ciba Geigy), 其为比例 1 : 1 的 IRGANOX 1098 (受阻酚抗氧化剂) 和 IRGAFOS 168 (有机亚磷酸酯) 的混合物。

[0089] 实施例 1-3 和比较例 1-5

[0090] 在本发明某些示例性的实施方式中,通过以下表 1 所示的混合比将上述构成组分混合,制备根据实施例 1-3 和比较例 1-5 的导电性聚酰胺复合组合物:

[0091] [表 1]

[0092]

组分		实施例			比较例				
		1	2	3	1	2	3	4	5
(A) 基础树脂 (重量%)	(A-1-1) 聚酰胺 11	78	52	-	78	78	78	78	100
	(A-1-2) 聚酰胺 11	-	-	76	-	-	-	-	-
	(A-2) 聚烯烃	22	48	24	22	22	22	22	-
(B) 烯烃共聚物 (重量份)		16	11.5	18	16	16	16	-	16
(C) 碳黑 (重量份)		6	5	10	-	6	6	6	-
(D) 碳纳米管 (重量份)		0.25	0.1	0.01	0.25	-	0.25	0.25	0.01
(E) 增塑剂 (重量份)		4	0.1	6	4	4	-	4	-
(F) 树脂稳定剂 (重量份)		0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4

[0093] [性能测量用样品的制备]

[0094] 优选地,将根据实施例 1-3 和比较例 1-5 的导电性聚酰胺复合组合物在加热至 250°C 的二轴熔融挤出机中适当地熔融挤压,并适当地形成球粒。

[0095] 在进一步优选的实施方式中,将由此形成的球粒在 100°C 下干燥 4 小时,使用干燥过的球粒在加热至 250°C 的螺杆型注射器中适当地制备 ASTM 样品,以对导电性和例如挠曲

强度、抗张强度和冲击强度的机械性能进行评价。

[0096] 试验例 1:机械性能的测量

[0097] 在本发明进一步的示例性实施方式中,根据用于塑料抗张强度的 U. S. 标准试验方法 ASTM D638,适当地测量用上述相同方式制备的实施例 1-3 和比较例 1-5 的样品的抗张强度。在进一步的示例性实施方式中,根据用于塑料挠曲强度的 U. S. 标准试验方法 ASTM D790,适当地测量用上述相同方式制备的实施例 1-3 和比较例 1-5 的样品的挠曲强度。在进一步的示例性实施方式中,根据用于塑料冲击强度的 U. S. 标准试验方法 ASTM D256,适当地测量用上述相同方式制备的实施例 1-3 和比较例 1-5 的样品的冲击强度。由此测得的机械强度列于下表 2。

[0098] 试验例 2:导电性的测量

[0099] 在本发明的示例性实施方式中,在汽油中适当浸泡 200 小时并在 80°C 下适当干燥 4 小时后,使用表面电阻计 (Wolfgang, SRM-110) 适当地测量用上述相同方式制备的实施例 1-3 和比较例 1-5 的样品的表面电阻,结果显示于下表 2。

[0100] 试验例 3:分散性能的测量

[0101] 在本发明进一步的示例性实施方式中,使用透射电子显微镜 (TEM),适当地测量实施例 3 的样品中碳黑和碳纳米管的分散性能,结果显示于图 1-3。

[0102] [表 2]

[0103]

分类		机械强度的测量				导电性的测量
		抗张强度 [kgf/cm <sup>2</sup> , 50 mm/min]	挠曲强度 [kgf/cm <sup>2</sup> , 2.8 mm/min]	冲击强度 [kgf·cm/cm]	伸长率 [%]	表面电阻 [Ω/cm <sup>2</sup> ]
实 施 例	1	324	285	60.2	80	E+6
	2	240	234	65.7	62	E+6
	3	322	139	67.7	190	E+5
比 较 例	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

[0104] 从表 2 可以看出,通过将含有聚酰胺树脂和聚烯烃树脂的基础树脂与聚烯烃共聚物、碳黑、碳纳米管、增塑剂和树脂稳定剂以根据本发明的示例性实施方式的混合比例熔融混合而制备的导电性聚酰胺复合组合物,具有优异的导电性和机械性能。

[0105] 与不含烯烃共聚物的比较例 4 相比,实施例 1-3 的样品具有适当优异的冲击强度。含有聚酰胺树脂和聚烯烃树脂的基础树脂含有烯烃共聚物,表现出适当改善的相容性,从而改善了冲击强度。

[0106] 由于与聚烯烃树脂相比,添加的碳黑和碳纳米管具有优异的对聚酰胺树脂的亲合力,大多数碳黑和碳纳米管适当地分散在聚酰胺树脂中,由此可以即使以少量的碳黑和碳

纳米管也能适当地赋予导电性。图 1 显示了实施例 3 的形貌,由此可以看出,添加的碳黑和碳纳米管适当地分散在形成连续相的聚酰胺树脂中。如图 2 的高倍放大图所示,大多数碳黑适当地分散在聚酰胺树脂中,特别地,集中在树脂之间的界面上。而且,在聚烯烃树脂上几乎观察不到碳黑。

[0107] 根据某些优选的实施方式,如图 3 所示,碳纳米管起到碳黑颗粒之间的电桥的作用,因此,可以适当地降低赋予导电性的导电性填料的量。例如,在没有使用增塑剂的比较例 3 中,尽管通过聚酰胺树脂与聚烯烃树脂之间的相容性改善了材料性能,但没有实现导电性。因此,可以理解,增塑剂增加了流动性,同时,还改善了碳黑和碳纳米管的分散性能。

[0108] 如在本文的实施方式和各方面所述,根据本发明优选的示例性实施方式的导电性聚酰胺复合组合物通过使用碳黑和碳纳米管的混合物而适当制备。优选地,由于相比较于聚烯烃树脂,碳黑和碳纳米管具有适当较高的对聚酰胺树脂的亲合力,碳黑和碳纳米管主要集中在聚酰胺树脂周围,并且碳纳米管将碳黑颗粒电连接,从而即使以适当低含量的导电性填料也能实现导电性。因此,由于碳黑和碳纳米管的充分分散、以及聚酰胺树脂与聚烯烃树脂之间的相容性,实施例 1-3 的样品具有优异的导电性和机械性能,例如抗张强度和冲击强度。

[0109] 根据本发明其他进一步优选的实施方式,用于制造燃料输送管的导电性填料的量可以大大减低,以改善燃料输送管的外观并降低成本。而且,导电性聚酰胺复合组合物表现出优异的导电性,因此可以适当地防止静电,并改善材料性能,例如耐汽油性、抗张强度、冲击强度和成型性。

[0110] 本发明参考其优选的实施方式进行了详细说明。然而,本领域技术人员能够理解,可以在不偏离本发明的原理和精神的情况下对这些实施方式进行修改,本发明的范围由所附的权利要求及其等同方式限定。

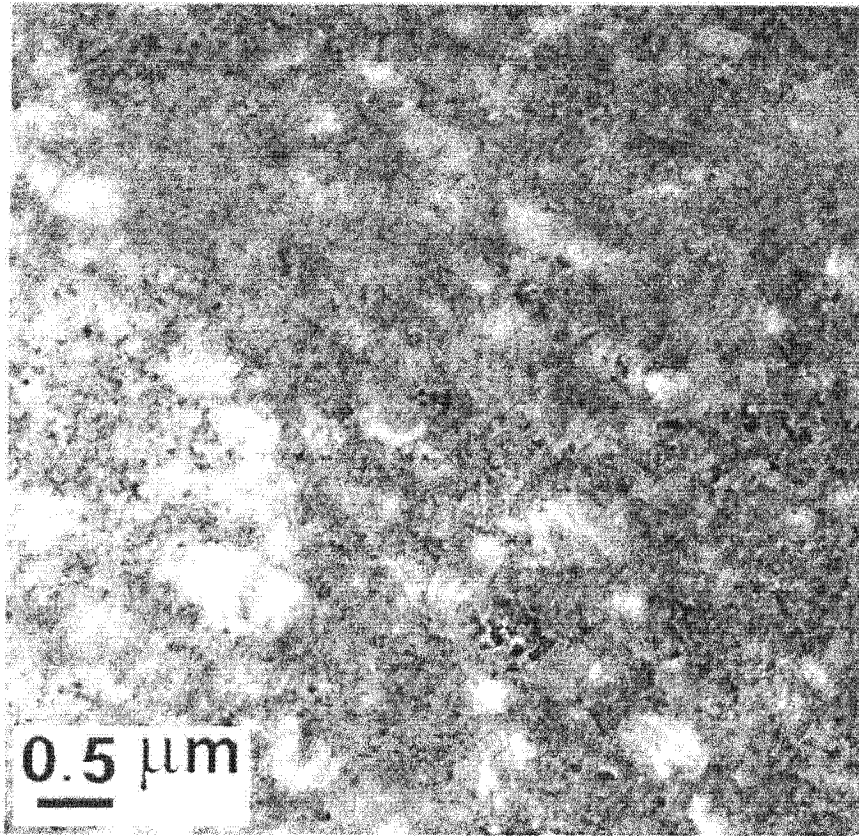


图 1

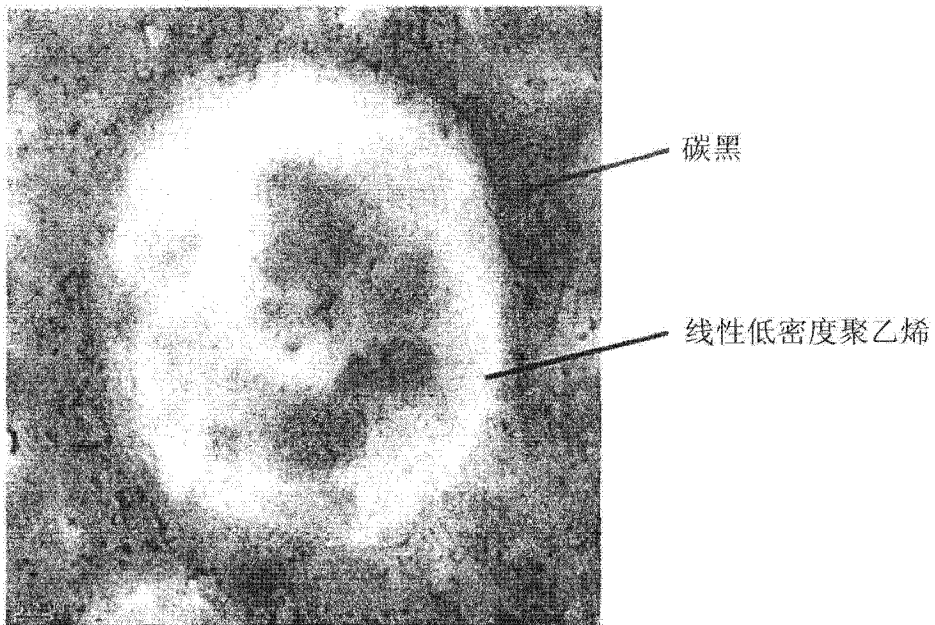


图 2

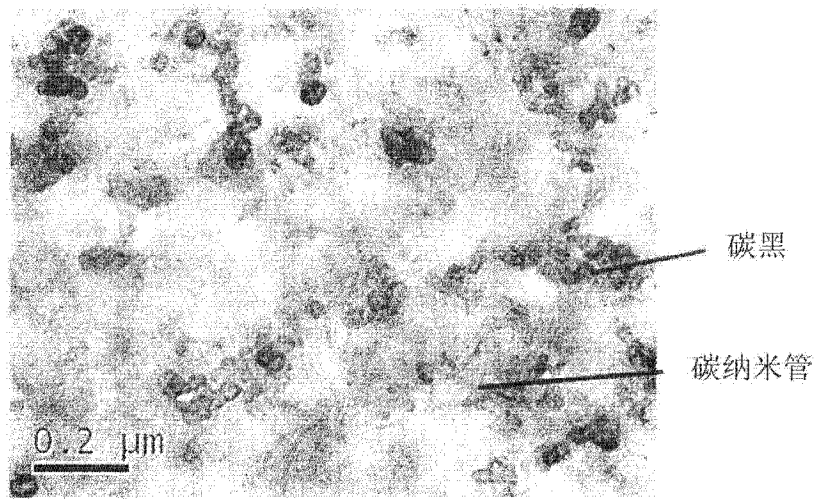


图 3