



# (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103304987 B

(45)授权公告日 2017.08.11

(21)申请号 201310082771.5

(22)申请日 2013.03.15

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 103304987 A

(43)申请公布日 2013.09.18

(30)优先权数据  
102012204181.8 2012.03.16 DE

(73)专利权人 赢创德固赛有限公司  
地址 德国埃森

(72)发明人 H.黑格尔 R.武舍 S.A.赫马施  
L.雅基施 B.克劳泽 P.珀奇克  
R.佐赫尔

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公  
司 72001

代理人 石克虎 林森

(51)Int.Cl.

C08L 77/00(2006.01)

C08K 9/04(2006.01)

C08K 7/00(2006.01)

C08K 3/04(2006.01)

(56)对比文件

CN 101870812 A,2010.10.27,

CN 101870812 A,2010.10.27,

CN 101848959 A,2010.09.29,

CN 101848959 A,2010.09.29,

CN 1761700 A,2006.04.19,

CN 101336267 A,2008.12.31,

审查员 宋镇宇

权利要求书1页 说明书13页

(54)发明名称

含有导电碳的聚酰胺组合物

(57)摘要

一种聚酰胺组合物,其含有下面的组分:a)至少40重量份聚酰胺,b) 0.15-10重量份选自碳纳米管和石墨烯的导电碳,c) 0.3-8重量份含有至少一个可以与碳表面上的反应活性基团反应的官能团和另外至少一个可与聚酰胺的端基反应的官能团的低聚官能的化合物,d) 任选地常规的助剂和添加剂,其中组分a)-d)的重量份的总和为100。该组合物具有显著降低的渗滤阈值和提高的电导率。

1. 聚酰胺组合物,其含有下面的组分:

- a) 至少40重量份聚酰胺,
- b) 0.15-25重量份选自碳纳米管和石墨烯的导电碳,
- c) 0.3-8重量份含有至少一个能够与碳表面上的反应活性基团反应的官能团和另外至少一个能够与聚酰胺的端基反应的官能团的低聚官能的化合物,
- d) 任选地常规的助剂和添加剂,

其中组分a)-d)的重量份的总和为100,并且组分c)的低聚官能的化合物具有不大于8000 g/mol的数均分子量 $M_n$ ,

其特征在于官能团选自噁嗪酮基团、噁唑酮基团、噁唑啉基团、异氰酸酯基团、碳二亚胺基团、N-酰基内酰胺基团、N-酰基酰亚胺基团、芳族或脂肪族碳酸酯基团、环氧基团和羧酸酐基团,条件是含有至少两个碳酸酯基团并且此外不含其它根据要求的基团的化合物和含有至少两个碳二亚胺基团的化合物仅与氨基-官能化的碳纳米管结合使用。

2. 根据权利要求1的聚酰胺组合物,其特征在于所述组分c)的低聚官能的化合物含有2-40个官能团。

3. 根据权利要求1或2的聚酰胺组合物,其特征在于其含有3-25重量份导电碳。

4. 制备根据前述权利要求中任一项的聚酰胺组合物的方法,其特征在于首先组分c)与导电碳在不存在聚酰胺的情况下进行预反应,然后将产物与聚酰胺和任选的其余组分混合。

5. 制备根据权利要求1-3中任一项的聚酰胺组合物的方法,其特征在于组分a)、b)、c)和任选的d)以熔体形式一起混合。

6. 制备根据权利要求1-3中任一项的聚酰胺组合物的方法,其特征在于首先制备含有聚酰胺、组分b)和组分c)的母料,随后将此母料混合到含有能够与组分c)反应的端基的聚酰胺中,其中此聚酰胺任选地含有常规助剂和添加剂。

7. 根据权利要求6的方法,其特征在于所述母料是根据权利要求3的组合物。

8. 由根据权利要求1-3中任一项的聚酰胺组合物制备的模制件。

## 含有导电碳的聚酰胺组合物

### 发明领域

[0001] 本发明涉及一种聚酰胺组合物,其含有作为导电碳基体的碳纳米管(CNT)和/或石墨烯和另外含有双官能或低聚官能的偶合剂。

### 背景技术

[0002] 塑料通常来说除了几种非常特殊的例外情况之外都是电绝缘体,在由其制备的薄膜或模制件的制备、加工和使用过程中在其上面会积累高的表面电荷。

[0003] 这些静电荷导致不需要的效应和严重的有害情形,这些不需要的效应和有害的情形源自它们对粉尘的吸引、有卫生问题的污染物的粘着、电子组件因火花击穿而破坏、生理上不舒适的电击、可燃液体在对其搅拌、倾倒或运送的容器中或管中燃烧直至粉尘爆炸,例如在装填有粉尘或细粉末的大容器转移装填(Umfuelen)的过程中,或者在岩石开采或煤开采中。

[0004] 因此自从使用这些塑料,就需要阻止静电荷或将这些静电荷减小到它们不再有害的程度。

[0005] 典型的热塑性塑料具有 $10^{16}$ - $10^{14}$ 欧姆范围的比表面电阻并因此可以积聚高达15 000伏的电压。有效的抗静电剂可以将塑料的比表面电阻降低到 $10^{10}$  -  $10^9$  欧姆。然而,当塑料要在大型器具的电子组件中使用,例如,在变压器或变电站制造领域或在汽车和飞机制造中的许多应用中,电荷的除去程度必须达到相当高的程度。这里,需要使用导电模塑物料,该物料必须具有小于 $10^9$  欧姆的比表面电阻。另一关键的方面是在该类塑料的应用中,通过厚度高达数毫米的塑料部件,不仅表面电阻而且体积电阻都必须在同样的范围,并且在通过注塑制备的部件的情况下,常常发生通常难以阻止的各向异性效应。

[0006] 在实践中,含有炭黑和特别是导电炭黑的塑料组合物通常用于制造导电塑料部件。导电炭黑是能够通过相互接触在聚合物中传导电荷和也保证低的体积电阻的分形结构。为此通常需要15-25%重量的高填充程度,这些不仅对于聚合物的工艺性能,尤其是机械性能如缺口冲击韧性或拉伸强度有不利影响,而且导致组件在可见区域不足的表面质量,如工业上所抱怨的那样。

[0007] 导电炭黑是特殊的工业炭黑,其特别通过炉黑法或通过乙炔黑法通过高温裂解制备。这些导电炭黑的DBP(邻苯二甲酸二丁基酯)值大于110 ml/100 g具有极高比表面积的炭黑。典型的商品例如Ketjenblack EC或Printex XE2或Printex L6。

[0008] 作为对比,碳纳米管(CNT)和尤其是石墨烯尽管以显著较低的浓度使用,但是它们的分散是对工艺有高度依赖性的。例如,其中CNT在进料端引入挤出螺杆的途径和挤出工艺中选择的螺杆构造是后面效果的关键。这些仅是阻碍简单利用的一些有关工艺参数。另外,CNT的成本远在导电碳黑的价格之上,并且石墨烯显然更昂贵,从而立刻变得清楚的是需要进一步优化以便降低CNT或石墨烯浓度。此外,在某些塑料中,由于某些热塑性塑料的熔体粘度和极性的阻碍作用,分散这些产物特别困难。

[0009] 碳纳米管是除了石墨、钻石、无定形碳和富勒烯之外元素碳的另一种变体。这里碳

原子呈六边形排列。该结构相当于卷起的单原子或多原子石墨层,从而形成典型地具有几纳米的直径和最大几毫米的长度的中空圆柱。原则上区分为多层和单层碳纳米管,文献中通常缩写为MWNT和SWNT。由于范德华力,碳纳米管具有强的聚集形成束的趋势,这是为什么在挤出工艺中通过高剪切力去缠结和分散而没有严重缩短是必要的。典型的商品可以由各个生产商得到,这里可以提到的少数代表是如下公司: Bayer、Nanocyl和Arkema的分级 Baytubes<sup>®</sup> C150P、Baytubes<sup>®</sup> C150HP、Baytubes<sup>®</sup> C70P、Nanocyl<sup>™</sup> NC7000和Electrovac Graphistrength C100。另外的制造商提供母料形式的CNT,例如Hyperion和C-聚合物。

[0010] 含有CNT的聚酰胺组合物例如由US 4 663 230、US 5 098 771、US 5 578 543、US 5 591 382、US 5 611 964、US 5 643 502、US 5 651 922、US 6 235 674和US 6 608 133可知。

[0011] 然而,在聚合物与导电填料混配时常常出现不完全分散的填料的聚集体,这些限制了组合物的产物质量。例如,该类聚集体会导致使用中不可忍受的表面缺陷。另外,在给定的导电填料浓度时可达到的最大电导率远远达不到。

[0012] 对分散质量的评价可以例如通过光学显微镜检查薄切片来进行,其中测量聚集体面积的比例。

## 发明内容

[0013] 鉴于此背景情况,本发明的一个目的是改善碳纳米管或石墨烯在聚酰胺模塑物料中的分散。本发明的一个方面是,模塑物料的表面质量应当以此方法得以改善。本发明的另一方面是,在给定的碳纳米管或石墨烯含量的情况下电导率应当得以提高或要实现需要的电导率应当需要更低的填料含量。

[0014] 通过加入特定的双官能或低聚官能的偶合剂来改善这些碳变体的分散已经实现了此目的,所述偶合剂既与聚酰胺基质结合又与CNT或石墨烯表面结合。

[0015] 因此本发明提供了含有下面组分的聚酰胺组合物:

[0016] a) 至少40重量份,优选至少50重量份和特别优选至少60重量份聚酰胺,

[0017] b) 0.15-25重量份,优选0.2-8重量份和特别优选0.3-6重量份选自碳纳米管和石墨烯的导电碳,

[0018] c) 0.3-8重量份、优选0.4-6重量份和特别优选0.5-5重量份含有至少一个可以与碳表面上的反应活性基团反应的官能团和另外至少一个可与聚酰胺的端基反应的官能团的低聚官能的化合物,

[0019] d) 任选地常规的助剂和添加剂,

[0020] 其中组分a)-d)的重量份的总和为100。

[0021] 适合的官能团优选选自噁嗪酮基团、噁唑酮基团、噁唑啉基团、异氰酸酯基团、碳二亚胺基团、N-酰基内酰胺基团、N-酰基酰亚胺基团、芳族或脂肪族碳酸酯基团、环氧基团和羧酸酐基团,条件是含有至少两个碳酸酯基团并且不含其它根据要求(anspruchsgemaess)的官能团的化合物和含有至少两个碳二亚胺基团的化合物仅与氨基-官能化的碳纳米管结合使用,并且含有至少一个环氧基团或至少一个羧酸酐基团的化合物具有不大于8000 g/mol的数均分子量 $M_n$ ,优选不大于5000 g/mol,特别优选不大于3000 g/mol和特别是不大于2000 g/mol。

[0022] 聚酰胺可以由二胺和二羧酸的结合,由 $\omega$ -氨基酸或相应的内酰胺来制备。原则上可以使用任何聚酰胺,例如PA6、PA66或在此基础上具有由对苯二甲酸和/或间苯二甲酸衍生的单元的共聚酰胺(通常称为PPA)以及PA9T和PA10T及它们与其它聚酰胺的共混物。在一个优选的实施方案中,聚酰胺的单体单元含有平均至少8个、至少9个或至少10个碳原子。在单体单元由内酰胺的混合物衍生而来的情况下,此数字是算术平均值。在二胺和二羧酸结合的情况下,在该优选的实施方案中,二胺和二羧酸的碳原子的算术平均值必须至少为8个,至少9个或至少10个。适合的聚酰胺是,例如:PA610(能够由六亚甲基二胺[6个碳原子]和癸二酸[10个碳原子]制备,使得单体单元中碳原子的平均值为8)、PA88(能够由1,8-亚辛基二胺和1,8-辛二酸制备)、PA8(能够由辛内酰胺制备)、PA612、PA810、PA106、PA108、PA9、PA613、PA614、PA618、PA812、PA128、PA1010、PA1013、PA10、PA814、PA148、PA1012、PA11、PA1014、PA1212、PA12以及1,12-十二烷二酸和4,4'-二氨基二环己基甲烷的聚酰胺(PA PACM12),特别是来自具有35-65%的反,反-异构体含量的4,4'-二氨基二环己基甲烷。聚酰胺的制备是现有技术。当然,也可使用基于它们的共聚酰胺,其中任选地单体如己内酰胺也可以共同使用。聚酰胺也可以是聚醚酰胺或聚醚酯酰胺。也可使用各种聚酰胺的混合物。

[0023] 碳纳米管典型地具有由石墨层形成的管形。石墨层围绕着圆柱轴线以同心形式排列。碳纳米管液也称作碳纳米原纤。它们具有至少5、优选至少100、特别优选至少1000的长径比。纳米原纤的直径典型地在0.003-0.5  $\mu\text{m}$ 范围,优选在0.005-0.08  $\mu\text{m}$ 和特别优选在0.006-0.05  $\mu\text{m}$ 范围。碳纳米原纤的长度典型地为0.5-1000  $\mu\text{m}$ ,典型地为0.8-100  $\mu\text{m}$ ,特别优选为1-10  $\mu\text{m}$ 。碳纳米原纤具有中空的圆柱状芯。此中空的空间典型地具有0.001-0.1  $\mu\text{m}$ 的直径和优选0.008-0.015  $\mu\text{m}$ 的直径。在典型的碳纳米管的实施方案中,围绕着中空空间的原纤的管壁例如由8个石墨层组成。另外,也可得到其管壁由两个石墨层组成的类型。碳纳米原纤在此可以作为由多个纳米原纤组成的具有最大达到1000  $\mu\text{m}$ 直径的聚集体的形式存在。该聚集体可以具有鸟巢形状、梳理的纱线形状或开放的网络结构形状。碳纳米管的合成例如在含有含碳气体和金属催化剂的反应器中进行,例如,在US-A 5 643 502中所述。

[0024] 除了多层碳纳米管(MWCNT)之外,根据本发明也可以使用单层碳纳米管(SWCNT)。SWCNT典型地具有几纳米范围的直径,但是相对于它们的横截面达到了相当的长度,典型地在几微米的范围。SWCNT的结构源自单原子石墨层(石墨烯),可以设想成石墨层卷起来形成无缝圆柱。SWCNT可以是优异的导体。可达到的电流密度是 $10^9$  A/cm<sup>2</sup>,比由铜或银构成的金属丝的情况下高大约1000倍。SWCNT的制备例如在US 5 424 054中进行了描述。

[0025] 在实际的碳纳米管中,时常有一排碳原子具有sp<sup>3</sup>杂化并从而有四个键接对象。壳上无定形碳(碳原子通过sp<sup>2</sup>和sp<sup>3</sup>杂化交联,没有长程有序)的全部区域常常在MWCNT中存在。碳网络中其它可能的缺陷源可能是不完全的键。这些自由的键是高度反应活性的并与周围可能的键接对象快速反应。因此在碳纳米管表面上识别大量氧和氮基团并不罕见。只有在通过在2500°C以上的温度在不存在氧的条件下加热愈合这些缺陷后才能得到缺陷特别低的表面。

[0026] 工业制备的CNT通常含有大量杂质。除了催化剂残余,它们主要是无定形碳。利用无定形碳的沉积物对氧的稳定性小于CNT本身的事实来减少无定形碳的比例。无定形碳的减少可通过在大约700°C下在空气中加热以简单的方式进行。然而,这必然导致CNT表面的某些官能化,例如带有羧基。

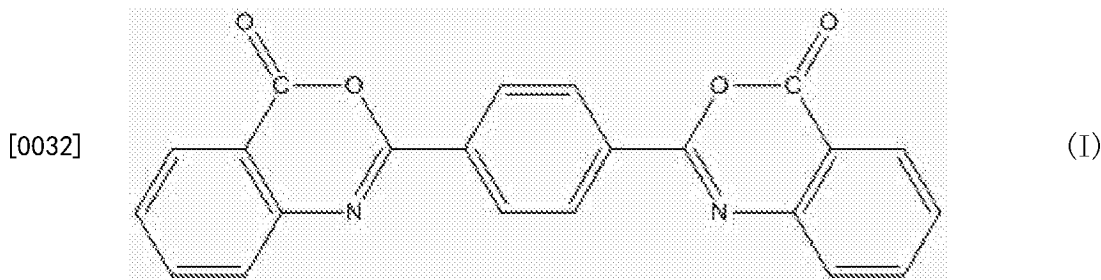
[0027] 另外,其表面已经特意官能化,例如带有氨基的CNT是市购可得的。另一方面,羧基和羟基可以通过氧化,例如利用硝酸引入。

[0028] 石墨烯是对具有二维结构的碳的变体使用的术语,在所述二维结构中每个碳原子被另外三个碳原子包围,从而形成蜂窝状的图案。石墨烯在结构上与石墨紧密相关,石墨在概念上可被认为是多个石墨烯的重叠层。石墨烯可以通过石墨剥落(在基面上裂开)相对大量地得到。为此,氧嵌入到石墨晶格中,然后与碳部分地反应并引起各层内部排斥力。在化学还原之后,在另外的步骤中,石墨烯可以悬浮于溶液中和包埋到聚合物中。如果还原不是逐渐进行到完全转化,则石墨烯仍然含有含氧官能团。

[0029] 组分c)的低聚官能的化合物优选含有2-40个、特别优选2-12个、特别是2-6个和非常特别优选2个或3个官能团。上限基于的事实为低聚官能的化合物应当具有可与聚酰胺基质以分子级混合的足够低的分子量。已经发现当低聚官能的化合物仅可以分散分布到聚酰胺基质中时,其效应受限制或不再存在。因为这个原因,优选组分c)的低聚官能的化合物具有不大于8000 g/mol、优选不大于5000 g/mol、特别优选不大于3000 g/mol和特别是不大于2000 g/mol的数均分子量 $M_n$ 。

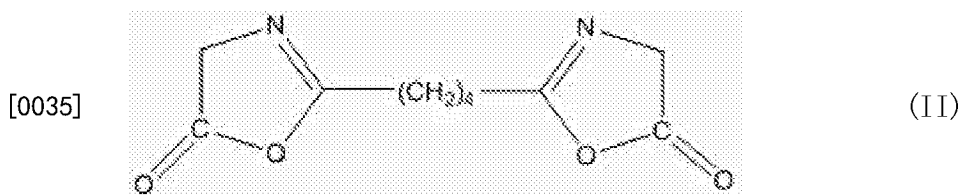
[0030] 低聚官能的化合物的例子有:

[0031] 1. 含有至少两个噁嗪酮基团的化合物,例如式I的化合物



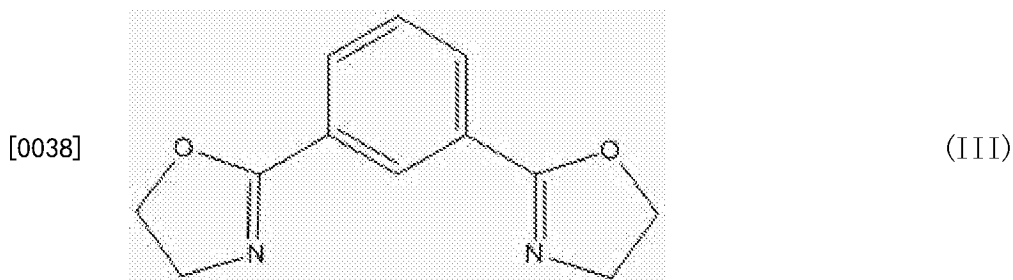
[0033] 该化合物可以用已知的方法由对苯二酰氯和邻氨基苯甲酸制备;

[0034] 2. 含有至少两个噁唑酮基团的化合物,例如式II的化合物



[0036] 该化合物可以用已知的方法由己二酰氯和甘氨酸制备;

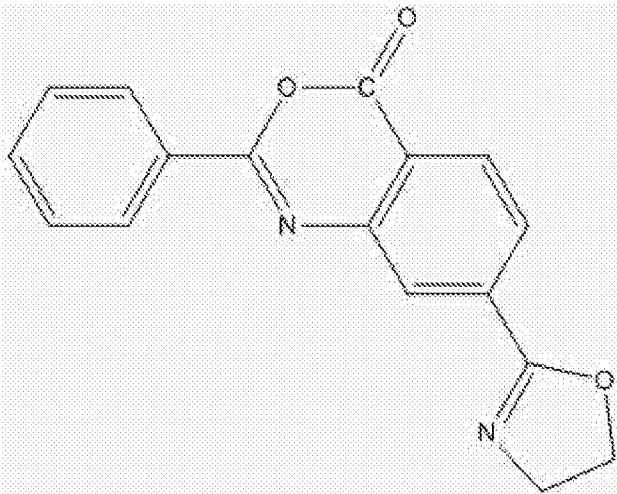
[0037] 3. 含有至少两个噁唑啉基团的化合物,例如式III的化合物



[0039] 该化合物可以由间苯二甲酸和2-氨基乙醇制备并且是市购可得的;

[0040] 4. 含有至少一个噁嗪酮基团和至少一个噁唑啉基团的化合物,例如式IV的化合

物

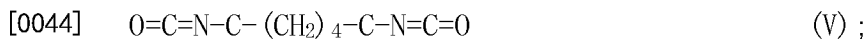


[0041]

(IV)

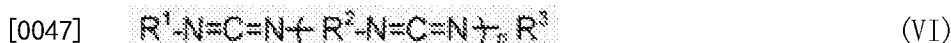
[0042] 该类化合物可以如DE 100 34 154 A1中所述制备；

[0043] 5. 含有至少两个异氰酸酯基团的化合物，例如式V的化合物

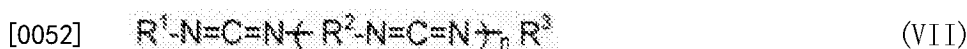


[0045] 其中所述异氰酸酯基团可以用已知的方法通过CH-、NH-或OH-反应活性的化合物封端；

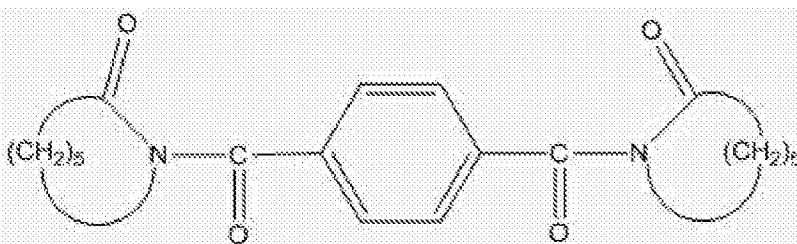
[0046] 6. 含有至少两个碳二亚胺基团的化合物，例如

[0048] 其中 $R^1$ 和 $R^3$  = 具有1-20个碳原子的烷基，具有5-20个碳原子的环烷基，具有6-20个碳原子的芳基或具有7-20个碳原子的芳烷基；[0049]  $R^2$  = 具有2-20个碳原子的亚烷基，具有5-20个碳原子的亚环烷基，具有6-20个碳原子的亚芳基或具有7-20个碳原子的亚芳烷基；[0050]  $n = 1-39$ ；

[0051] 7. 含有至少一个碳二亚胺基团和至少一个异氰酸酯基团的化合物，例如

[0053] 其中 $R^1$ 和 $R^3$  = 带有任选地用CH-、NH-或OH-反应活性的化合物封端的异氰酸酯基团的基团；[0054]  $R^2$  = 具有2-20个碳原子的亚烷基，具有5-20个碳原子的亚环烷基，具有6-20个碳原子的亚芳基或具有7-20个碳原子的亚芳烷基；[0055]  $n = 0-37$ ；

[0056] 8. 含有至少两个N-酰基内酰胺基团的化合物，例如式VIII的化合物

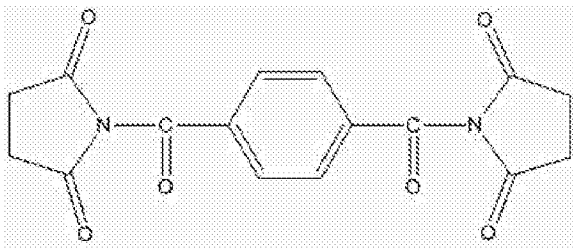


[0057]

(VIII)

[0058] 9. 含有至少两个N-酰基酰亚胺基团的化合物，例如式IX的化合物

[0059]



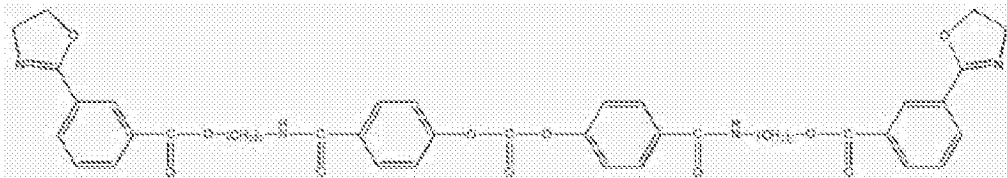
(IX)

[0060] 10. 含有至少两个芳族或脂肪族碳酸酯基团的化合物；相应的化合物公开于WO 00/66650中，从而其全文参考引入。该类化合物可以是低分子量的、低聚的或聚合的。它们可以全部由碳酸酯单元组成或者也可具有其它单元。优选低聚酰胺或聚酰胺、低聚酯或聚酯、低聚醚或聚醚、低聚醚酯酰胺或聚醚酯酰胺、或低聚醚酰胺或聚醚酰胺单元。该类化合物可通过已知的低聚合或聚合方法制备或通过聚合物类似的反应制备。

[0061] 在一个优选的实施方案中，有关的化合物是聚碳酸酯，例如基于双酚A的聚碳酸酯或含有该类聚碳酸酯嵌段的嵌段共聚物。

[0062] 11. 含有至少一个芳族或脂肪族碳酸酯基团和至少一个噁唑啉基团的化合物，例如4-羟基苯甲酸的碳酸二酯和含有下面的化合物X作为主要组分的化合物III的反应产物：

[0063]



(X)。

[0064] 12. 仅含有一个异氰酸酯基团和另外含有至少一个其它根据要求的基团的化合物。

[0065] 13. 含有至少两个环氧基团的化合物，例如双酚A的双缩水甘油醚、异氰脲酸三缩水甘油酯或环氧树脂如阿拉地胶。

[0066] 14. 含有至少两个羧酸酐基团的化合物，例如苯均四酸酐、丁-1,2,3,4-四羧酸的二酐或低分子量苯乙烯-马来酸酐共聚物。

[0067] 在组分c) 根据要求的基团中，

[0068] -噁嗪酮基团首先与羟基或氨基反应，

[0069] -噁唑酮基团首先与羟基或氨基反应，

[0070] -噁唑啉基团首先与羧基反应，

[0071] -异氰酸酯基团首先与羟基或氨基和此外也与羧基反应，

[0072] -碳二亚胺基团首先与羟基或氨基和此外也与羧基反应，

[0073] -N-酰基内酰胺基团首先与羟基或氨基反应，

[0074] -N-酰基酰亚胺基团首先与羟基或氨基反应，

[0075] -芳族或脂肪族碳酸酯基团首先与氨基反应，

[0076] -环氧基团首先与氨基和此外也与羟基或羧基反应，和

[0077] -羧酸酐基团首先与氨基和此外也与羟基反应。

[0078] 依据已知的反应活性，低聚官能的化合物c) 根据哪些官能团一方面在CNT或石墨烯的表面上提供和另一方面在聚酰胺链的末端提供进行选择。聚酰胺链是羧基封端或胺基封端的。羧基与氨基之比可以通过使用一元胺、一元羧酸或优选二胺或二羧酸调节用已知的方法设定。

[0079] 在最简单的情况下,组分c)的低聚官能的化合物可以直接与聚酰胺、CNT或石墨烯和任选地助剂和添加剂以熔体混合。这包括其中CNT或石墨烯以在聚酰胺中的母料形式存在但不使用组分c)的实施方案。在其他情况下,组分c)与导电碳在不存在聚酰胺和任选地其他组分的情况下进行预反应是有利的。在一个优选的实施方案中,制备含有具有官能团的CNT或石墨烯、与这些官能团反应的匹配组分c)和优选具有补偿性的非反应性端基的聚酰胺的母料,然后将其混合到含有匹配的反应性端基的聚酰胺中。例子是由带有羧基的CNT、具有两个噁唑啉基团的化合物例如化合物III和含有比羧基端基显著更多的氨基端基的聚酰胺组成的母料。噁唑啉基团部分地与羧基反应但不与氨基端基反应。在下一步中,将母料混合到含有大量羧基的聚酰胺中;在这里发生与聚酰胺的键合。

[0080] 母料优选含有3-25重量份导电碳,特别优选4-22重量份和特别优选5-20重量份,在每种情况下以100重量份母料为基准。

[0081] 除了组分a)-c)之外,聚酰胺组合物也可以含有为了设定特定的性能所要求的助剂或添加剂作为组分d)。例子是冲击改性橡胶,其它的聚合物如聚苯醚、ABS或聚烯烃,增塑剂,染料,颜料和填料如二氧化钛、硫化锌,硅酸盐或碳酸盐,阻燃剂,加工助剂如石蜡、硬脂酸锌或硬脂酸钙、脱模剂、玻璃球、玻璃纤维,抗氧化剂,UV吸收剂,HALS稳定剂或抗滴流剂。其它聚合物的加入必须使得聚酰胺形成连续的相并优选形成基质。

[0082] 在可能的实施方案中,聚酰胺组合物含有1-25%重量的增塑剂,特别优选2-20%重量和特别是3-15%重量。

[0083] 增塑剂及其在聚酰胺中的应用是已知的。在Gächter/Müller, Kunststoffadditive, C. Hanser Verlag, 第2版, 第296页中可以找到适合聚酰胺的增塑剂的综述。

[0084] 适合作为增塑剂的常规的化合物是,例如,在醇组分中具有2-20个碳原子的对羟基苯甲酸的酯或在胺组分中具有2-12个碳原子的芳基磺酸的酰胺,优选苯磺酸的酰胺。

[0085] 可能的增塑剂尤其是对羟基苯甲酸乙酯、对羟基苯甲酸辛酯、对羟基苯甲酸-异(i)-十六烷基酯、N-正-辛基甲苯磺酰胺、N-正-丁基苯磺酰胺或N-2-乙基己基苯磺酰胺。

[0086] 本发明的聚酰胺组合物由各个组分优选通过在捏合装置中熔融和混合来制备。

[0087] 在可能的实施方案中,聚酰胺组合物具有 $10^0 - 10^{11} \Omega \text{ cm}$ 范围和优选 $10^1 - 10^9 \Omega \text{ cm}$ 范围的比体积电阻,其中测量 $10^6 \Omega \text{ cm}$ 及以上的范围根据DIN IEC 60093进行,测量 $10^6 \Omega \text{ cm}$ 以下的范围根据EN ISO 3915进行。

[0088] 本发明的聚酰胺组合物优选是聚酰胺模塑物料。然而,也可以是粉末,该粉末例如用于表面涂层或用于逐层积聚(Aufbauen)的方法,例如在快速原型构造中,该方法例如通过激光烧结、掩模烧结或选择吸收烧结(SAS)进行操作。

[0089] 模制品可以由本发明的聚酰胺模塑物料通过所有现有技术的常规方法制备和进一步加工,例如通过挤出、共挤出、吹塑或注塑。这里,“模制品”也包括片状体如膜或板。本发明同样提供得到的模制品。

[0090] 已经令人惊奇地发现,由碳纳米管或石墨烯带来的电损耗效应或电导率通过加入组分c)得以进一步提高。由于渗滤(Perkolation)行为的改善,仅仅需要较少量的相对非常昂贵的碳纳米管或石墨烯。

[0091] 由于比较好的分散和碳纳米管或石墨烯浓度可能的降低,由模塑物料制备的模制

件具有提高的表面质量,这可以通过显微镜或通过测量摩擦系数或光泽度进行测定。

[0092] 另外,与不包含组分c)的组合物相比,由本发明的模塑物料制备的模制件的冲击韧度或缺口冲击韧度在许多情况下都有提高。这同样适用于拉伸强度。

[0093] 由本发明的聚酰胺模塑物料制成的模制件在要求好的电导率性能与好的机械性能相结合的领域,例如在汽车、飞机和电子以及通讯技术、安全技术和轻质建造技术的工业领域中被广泛使用。应用的例子是用于爆炸防护空间、抗静电房屋、燃油滤清器、燃料管和插头连接器的仪器开关。

### 具体实施方式

[0094] 在下面的实施例中,使用了如下材料:

[0095] BS 1189: 具有过量羧基端基的低粘度 PA12 (115 mmol/kg羧基端基;3 mmol/kg氨基端基);在真空烘箱中在80°C下干燥过夜;然后储存在干燥器中;

[0096] Baytubes C150P: 多层碳纳米管(MWCNT);在真空烘箱中在80°C下干燥过夜;然后储存在干燥器中;

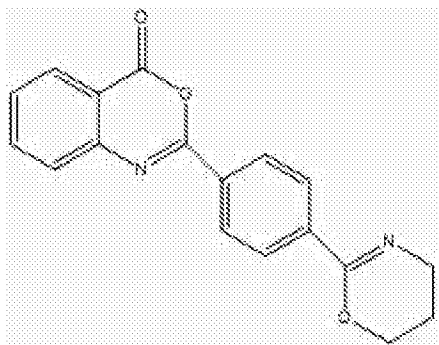
[0097] Nanocyl NC7000:MWCNT;在真空烘箱中在80°C下干燥过夜;然后储存在干燥器中;

[0098] Nanocyl NC3152: 氨基-官能化的MWCNT;在真空烘箱中在80°C下干燥过夜;然后储存在干燥器中;

[0099] BFK 1: 通式IV的双官能偶合剂;参见制备实施例1;

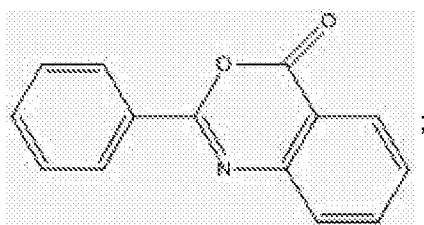
[0100] BFK 2: 通式I的双官能偶合剂;参见制备实施例2;

[0101] BFK 3: 下面通式的双官能偶合剂



[0103] 参见制备实施例3;

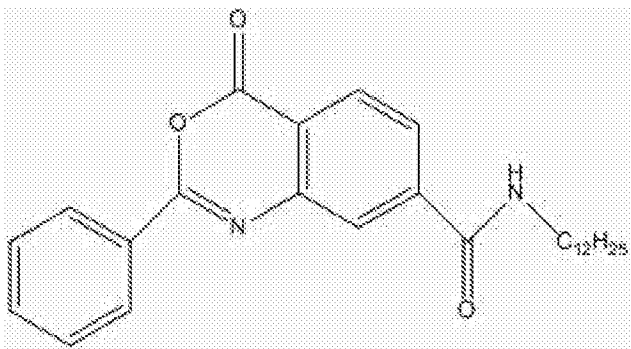
[0104] F1 (不是根据本发明): 如下通式的单官能化合物



[0106] 参见制备实施例4;

[0107] BFK 4 (不是根据本发明): 如下通式的双官能化合物

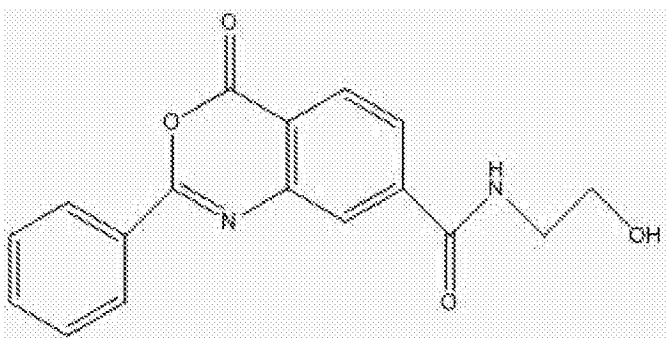
[0108]



[0109] 参见制备实施例5;

[0110] BFK 5 (不是根据本发明): 如下通式的双官能化合物

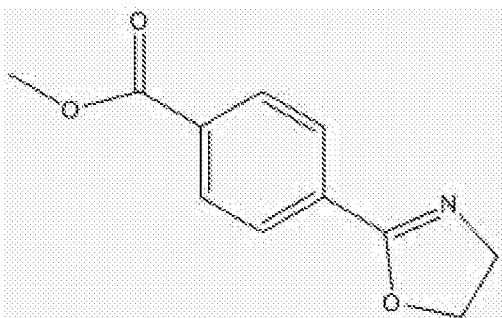
[0111]



[0112] 参见制备实施例6;

[0113] BFK 6 (不是根据本发明): 如下通式的双官能化合物

[0114]



[0115] 参见制备实施例7。

[0116] 制备实施例1: 7-(4,5-二氢噁唑-2-基)-2-苯基苯并[d][1,3]噁嗪-4-酮(BFK 1), 根据L. Jakisch等, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry 2003; 41 (5): 655-667

[0117] 将36.2 g (200 mmol)的2-氨基对苯二甲酸加入到28.2 g (200 mmol)的苯甲酰氯在500 ml干燥四氢呋喃中的已经冷却到0-10℃的溶液中。然后在30分钟内滴加20.2 g三乙基胺(200 mmol)。在室温下搅拌另外1小时后,在减压下蒸馏出溶剂。将固体残余物悬浮于400 ml水中,过滤出来并用水洗涤。充分干燥后,将此中间体与300 ml亚硫酰氯在60℃下一起搅拌,直到不再形成气泡。然后在减压下蒸馏出过量的亚硫酰氯。将残余物在回流下溶解到200 ml甲苯中。冷却和用1000 ml正己烷沉淀后,过滤出中间体2-苯基-4-氧-4H-苯并[d][1,3]噁嗪-7-碳酰氯,用正己烷洗涤并干燥。

[0118] 将28.6 g (100 mmol)这种中间体溶解到150 ml干燥的四氢呋喃中。冷却到0-10℃后,在30分钟内滴加6.1 g的2-乙醇胺(100 mmol)和10.1 g三乙基胺(100 mmol)在50 ml

四氢呋喃中的混合物。在室温下搅拌另外1小时后,分离出沉淀,用少量四氢呋喃和水连续洗涤并干燥。

[0119] 在-5至0℃下将15.5 g (50 mmol)这种中间体悬浮于30.0 g (250 mmol)亚硫酰氯和200 ml干燥的四氢呋喃的混合物中。在此温度下将此悬浮体搅拌12小时;然后分离出反应产物,用四氢呋喃洗涤并在减压下干燥。将产物悬浮于8.4 g碳酸氢钠(100 mmol)在300 ml水中的溶液中;在室温下搅拌10分钟后,分离出固体产物和用水洗涤。在200 ml丙酮中回流加热10分钟后,过滤出终产物。

[0120] 制备实施例2: 2,2'-(1,4-亚苯基)双(4H-3,1-苯并噁嗪-4-酮) (BFK 2),根据Inata等,Journal of Applied Polymer Science 1986;32(4): 4581-4594

[0121] 在装有磁力搅拌器、回流冷凝器、干燥管和滴液漏斗的500 ml三颈烧瓶中进行合成。为此,将2.03 g (10 mmol)对苯二酰氯溶解到50 ml的N,N-二甲基乙酰胺中和在搅拌下向其中加入2.74 g (20 mmol)粉末状的2-氨基苯甲酸。随后在室温下缓慢滴加2.02 g (20 mmol)三乙基胺和5 ml的N,N-二甲基乙酰胺的混合物。在室温下搅拌1小时后,加入200 ml水和用吸滤过滤出形成的沉淀,用水洗涤和在80℃在减压下干燥。然后将产物在50 ml乙酸酐中回流加热2小时。冷却后,用吸滤过滤出形成的沉淀和用乙酸洗涤,然后用水洗涤。与丙酮一起沸腾后,得到3.20 g产物。

[0122] 制备实施例3: 2-(4-噁唑啉基)-4H-3,1-苯并噁嗪(benzoazin)-4-酮(BFK3)

[0123] 该化合物用L. Jakisch等,Macromolecular Symposia 2000; 149: 237-243中的方法制备。

[0124] 制备实施例4: 2-苯基-4H-3,1-苯并噁嗪-4-酮(F1)

[0125] 在装有磁力搅拌器、回流冷凝器、干燥管和滴液漏斗的500 ml三颈烧瓶中,将2.81 g (20 mmol)的苯甲酰氯溶解到50 ml的N,N-二甲基乙酰胺中和在搅拌下向其中加入2.74 g (20 mmol)粉末状的2-氨基苯甲酸。随后在室温下缓慢滴加2.02 g (20 mmol)三乙基胺和5 ml的N,N-二甲基乙酰胺的混合物。在室温下搅拌1小时后,加入200 ml水和用吸滤过滤出形成的沉淀,用水洗涤和在80℃在减压下干燥。然后将产物在50 ml乙酸酐中回流加热2小时。冷却后,用吸滤过滤出形成的沉淀和用乙酸洗涤,然后用水洗涤。由正己烷重结晶得到3.65g产物。

[0126] 制备实施例5: 7-正十二烷基氨基甲酰基-2-苯基-4H-3,1-苯并噁嗪-4-酮(BFK 4)

[0127] 合成由2-苯基-7-氯羰基-4H-3,1-苯并噁嗪-4-酮开始,其合成在L. Jakisch等,Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry 2003; 41(5): 655-667(其中化合物10a)进行了描述。在装有磁力搅拌器、回流冷凝器和干燥管的250 ml三颈烧瓶中,在0℃下将 2.855 g (10 mmol)此物质悬浮于100 ml干燥的四氢呋喃中。然后在0-5℃下缓慢滴加1.854 g (10 mmol)正十二烷基胺、1.012 g (10 mmol)三乙基胺和20 ml干燥四氢呋喃的混合物。随后将该反应混合物在室温下搅拌2小时,然后用吸滤过滤出所得的三乙基氯化铵沉淀并将滤液在旋转蒸发器上浓缩。固体残余物用水洗涤和在60℃在减压下干燥。由乙醇重结晶得到2.85 g产物。

[0128] 制备实施例6: 7-(2-羟基乙基)氨基甲酰基-2-苯基-4H-3,1-苯并噁嗪-4-酮(BFK 5)

[0129] 以与制备实施例5类似的方式使用2-乙醇胺代替正十二烷基胺进行制备。

[0130] 制备实施例7: 2-(4-甲氧基羰基) 苯基噁唑啉 (BFK 6)

[0131] 以与制备实施例3类似的方式由氯化对苯二甲酸单甲基酯和2-乙醇胺反应和随后用亚硫酸氯闭环进行制备。

[0132] 制备聚酰胺/CNT配混物和试样制备

[0133] 通过购自DACA Instruments, Santa Barbara, USA的同向旋转双螺杆混合机以非常小的规模制备该配混物。两个螺杆彼此锥形排列。微混合机的内部容积为4.5 cm<sup>3</sup> (使用的初始重量:4.2 g)。将材料通过支路由装置的底部传送回到顶部并可以此方式循环。经过在底部的阀,将材料以丝条状取走。混合速度为250 rpm,混合时间为5分钟,混合温度为210°C。用量示于表1-5中。

[0134] 将挤出的丝条切成长度为几毫米的段,随后在Weber压机中(型号 PW 40 EH,Paul Otto Weber GmbH,Remshalden,德国)进行热压(220°C,1 min)成板(30 mm直径,0.5 mm厚度)。将该板用乙醇清洁,之后测量比体积电阻。

[0135] 电阻测量

[0136] 对于具有大于10<sup>7</sup> Ω · cm的比体积电阻的试样,使用带有Keithley Elektrometer E6517A的Keithley 8009板测量单元,而使用带有Keithley Elektrometer E6517A的板条测量单元测量具有小于10<sup>7</sup> Ω · cm的电阻的试样。根据本发明的混合物和对比混合物的测量结果示于表1-5中。

[0137] 表1: 实施例1;配置剂和结果

	BS 1189	Baytubes C150P		BFK 1	比体积电阻
	[g]	[g]	[%]	[g]	[Ωcm]
	4.180	0.021	0.5	0.043	3.39 · 10 <sup>10</sup>
[0138]	4.173	0.026	0.625	0.042	1.55 · 10 <sup>8</sup>
	4.159	0.042	1	0.042	4.57 · 10 <sup>4</sup>
	4.114	0.084	2	0.084	8.07 · 10 <sup>2</sup>
	4.076	0.126	3	0.126	6.73 · 10 <sup>1</sup>
	3.991	0.210	5	0.210	3.38 · 10 <sup>1</sup>

[0139] 包含BS 1189和Baytubes C150P的配混物的电渗滤阈值是2.1%重量。如表1所示,如果配混物另外含有双官能偶合剂,渗滤阈值仅为大约0.6%重量。因此,即使使用了(理论上)未官能化的CNT,加入双官能偶合剂也引起渗滤阈值显著降低。即使在该值显著在电渗滤阈值之上的情况下,使用双官能偶合剂也导致较低的体积电阻值。

[0140] 表2: 实施例2;配置剂和结果

[g]	Nanocyl NC7000		BFK 1 [g]	比体积电阻 [ $\Omega\text{cm}$ ]
	[g]	[%]		
4.193	0.005	0.125	0.042	$4.81 \cdot 10^{12}$
4.194	0.008	0.1875	0.042	$6.49 \cdot 10^8$
4.190	0.0105	0.25	0.042	$3.90 \cdot 10^4$
4.184	0.0158	0.375	0.043	$3.80 \cdot 10^3$
4.158	0.042	1	0.042	$9.12 \cdot 10^1$
4.118	0.084	2	0.083	$3.49 \cdot 10^1$
4.075	0.126	3	0.126	$2.29 \cdot 10^1$
3.990	0.210	5	0.210	$1.15 \cdot 10^1$

[0142] 包含BS 1189和Nanocyl NC7000的配混物在大约0.7%重量渗滤。加入至少1%重量的双官能偶合剂时,渗滤阈值降低到大约0.2%重量。这里,对于显著在电渗滤阈值之上的值来说,使用双官能偶合剂也导致较低的体积电阻值。

[0143] 表3: 实施例3;配置剂和结果

[g]	Nanocyl NC3152		BFK 1 [g]	比体积电阻 [ $\Omega\text{cm}$ ]
	[g]	[%]		
4.158	0.042	1	-	$8.39 \cdot 10^{10}$
4.149	0.053	1.25	-	$7.68 \cdot 10^8$
4.115	0.084	2	-	$2.50 \cdot 10^5$
4.075	0.126	3	-	$1.02 \cdot 10^4$
4.032	0.168	4	-	$1.81 \cdot 10^3$
4.187	0.016	0.375	0.016	$7.93 \cdot 10^{13}$
4.175	0.021	0.5	0.011	$2.93 \cdot 10^8$
4.166	0.032	0.75	0.016	$7.23 \cdot 10^4$
4.160	0.041	1	0.021	$2.37 \cdot 10^3$
4.147	0.052	1.25	0.026	$3.32 \cdot 10^2$
4.115	0.084	2	0.042	$6.12 \cdot 10^1$
4.075	0.126	3	0.063	$2.23 \cdot 10^1$

[0145] 包含BS 1189和Nanocyl NC3152的配混物的渗滤阈值为大约1.25%重量。另一方面,含有双官能偶合剂的配混物在大约0.5%重量的CNT含量时渗滤。这里,通过加入双官能偶合剂,渗滤阈值也会显著降低;另外,对于显著在电渗滤阈值之上的值来说,这里使用双官能偶合剂也导致较低的体积电阻值。

[0146] 表4: 实施例4和对比例1-4;各种添加剂在BS 1189-Baytubes C150P配混物中的效应(1%重量 添加剂和1%重量CNT)

[0147]

实施例(B)或对比例(VB)	添加剂	比体积电阻 [ $\Omega\text{cm}$ ]	备注
B4	BFK 3	$1.08 \cdot 10^4$	BFK 1 异构体
VB 1	BFK 4	$4.50 \cdot 10^3$	
BV 2	BFK 5	$6.63 \cdot 10^3$	2-羟基乙基酰胺同样地与 PA 的羧基反应,但明显比噁唑啉慢
VB3	BFK 6	$4.34 \cdot 10^{11}$	

[0148] 表5: 实施例5;配置剂和结果

	BS 1189 [g]	Baytubes C150P [g]	[%]	BFK 2 [g]	比体积电阻 [Ωcm]
[0149]	4.174	0.026	0.625	0.043	$3.49 \cdot 10^8$
	4.157	0.042	1	0.042	$6.35 \cdot 10^8$
	4.072	0.042	1	0.127	$2.64 \cdot 10^9$

[0150] 使用双噁嗪酮偶合剂引起体积电阻的显著降低。大量双噁嗪酮再一次导致体积电阻的轻微降低。然而,仅较低程度键合到聚合物上被假定是由于BS 1189中非常少量的氨基端基。

[0151] 在较高的CNT含量,该类配混物适合作为母料;将该类母料与具有较高含量的氨基端基的聚酰胺混合时,甚至发生对聚酰胺的有效键合。