



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103443204 A

(43) 申请公布日 2013. 12. 11

(21) 申请号 201280013427. 4

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2012. 01. 17

C08L 77/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C08L 67/03 (2006. 01)

11151220. 8 2011. 01. 18 EP

C08L 77/02 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

C08L 67/00 (2006. 01)

2013. 09. 16

C08K 3/04 (2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2012/050628 2012. 01. 17

(87) PCT申请的公布数据

W02012/098109 DE 2012. 07. 26

(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 C·吉邦 杨昕 C·库杰特

M·韦伯 S·简恩 朴惠真

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限

公司 11285

代理人 苏萌 钟守期

权利要求书2页 说明书15页

(54) 发明名称

热塑性模塑组合物

(57) 摘要

热塑性模塑组合物, 包含基于热塑性模塑组合物计的 :a) 作为组分 A 的至少一种热塑性基体聚合物, 其选自聚酰胺、聚酯、聚缩醛和聚砜并且其还可作为聚合物共混物存在 ;b) 作为组分 B 的 0. 1 至 5 重量 % 的至少一种高度支化或超支化的聚合物, 其具有可与组分 A 的基体聚合物反应的官能团 ;以及 c) 作为组分 C 的 0. 1 至 15 重量 % 的选自碳纳米管、石墨烯、炭黑、石墨及其混合物的导电性碳填料, 并且排除了特定的热塑性模塑组合物。

1. 一种热塑性模塑组合物,包含基于热塑性模塑组合物计的:

a) 作为组分 A 的至少一种热塑性基体聚合物,其选自聚酰胺和聚酯,其中所述热塑性基体聚合物还可采用聚合物共混物的形式,

b) 作为组分 B 的 0.1 至 5 重量 % 的至少一种高度支化或超支化的聚合物,其具有可与组分 A 的基体聚合物反应的官能团,以及

c) 作为组分 C 的 0.1 至 15 重量 % 的选自碳纳米管、石墨烯、炭黑、石墨及其混合物的导电性碳填料,

其中所述热塑性模塑组合物不包含至少一种初级粒子的数均直径为 0.5 至 20nm 的金属或半金属的无定形氧化物或氧化物水合物,并且排除了包含半芳族聚酰胺和由乙烯、1-辛烯或 1-丁烯或丙烯或其混合物制成的共聚物的模塑组合物,以及如下的官能单体,其中官能团选自羧酸、羧酸酐基团、羧酸酯基团、羧酰胺基团、羧酰亚胺基团、氨基、羟基、环氧基、氨基甲酸酯基团以及噁唑啉基团,其中组分 A 为聚酰胺且组分 B 为高度支化或超支化的聚乙烯亚胺或组分 A 为聚酯且组分 B 为高度支化或超支化的聚碳酸酯或高度支化或超支化的聚酯。

2. 权利要求 1 的热塑性模塑组合物,其中将含量为 3 至 15 重量 % 的炭黑、石墨或其混合物用作组分 C,基于热塑性模塑组合物计。

3. 权利要求 1 至 2 中任一项的热塑性模塑组合物,其中所用的组分 B 的含量为 0.2 至 3 重量 %,基于热塑性模塑组合物计。

4. 权利要求 1 至 3 中任一项的热塑性模塑组合物,其中组分 A 包含天然橡胶或合成橡胶、丙烯酸酯橡胶、聚酯、聚烯烃、聚氨酯或其混合物、任选结合增容剂作为共混聚合物。

5. 权利要求 1 至 4 中任一项的热塑性模塑组合物,其中组分 B 在热塑性塑料加工条件下与组分 A 反应,并且分子量有改变。

6. 权利要求 1 至 5 中任一项的热塑性模塑组合物,其中组分 A 中的聚酰胺选自以下列举,其中起始单体述于括号内:

PA 26(乙二胺、己二酸)

PA 210(乙二胺、癸二酸)

PA 46(四亚甲基二胺、己二酸)

PA 66(六亚甲基二胺、己二酸)

PA 69(六亚甲基二胺、壬二酸)

PA 610(六亚甲基二胺、癸二酸)

PA 612(六亚甲基二胺、十二烷二酸)

PA 613(六亚甲基二胺、十一烷二酸)

PA 1212(1,12-十二烷二胺、十二烷二酸)

PA 1313(1,13-二氨基十三烷、十一烷二酸)

PA MXD6(间苯二甲胺、己二酸)

PA TMDT(三甲基六亚甲基二胺、对苯二甲酸)

PA 4(吡咯烷酮)

PA 6(ϵ -己内酰胺)

PA 7(ϵ -氨基-庚酸)

PA 8(辛内酰胺)

PA 9(9- 氨基壬酸)

聚(对苯二胺对苯二甲酰胺) (苯二胺、对苯二甲酸)

PA 11(11- 氨基十一烷酸)

PA 12(十二内酰胺)

或其混合物或共聚物。

7. 制备权利要求 1 至 6 中任一项的热塑性模塑组合物的方法,所述方法通过使各组分混合,优选在挤出机中进行。

8. 权利要求 1 至 6 中任一项的热塑性模塑组合物用于制备导电性模制品的用途。

9. 由权利要求 1 至 6 中任一项的热塑性模塑组合物制成的模制品。

热塑性模塑组合物

[0001] 本发明涉及一种热塑性模塑组合物,其包含至少一种热塑性聚合物、至少一种高度支化或超支化的聚合物、和导电性碳填料。

[0002] 碳填料在基体聚合物中与高度支化或超支化的聚合物结合使用本身是已知的。

[0003] WO 2009/115536 涉及具有超支化聚乙烯亚胺的聚酰胺纳米复合材料。所述热塑性模塑组合物包含至少一种热塑性聚酰胺、至少一种超支化聚乙烯亚胺、至少一种初级粒子的数均直径为 0.5 至 20nm 的金属或半金属的至少一种无定形氧化物和 / 或氧化物水合物,其中所述模塑组合物还可包含作为填料的碳纳米管。炭黑和石墨可连同用作颜料。

[0004] 使用超支化聚乙烯亚胺以得到降低的熔体粘度以及有利的机械特性。

[0005] WO 2008/074687 涉及具有提高的延性的热塑性模塑组合物。该模塑组合物包含半芳族聚酰胺、由乙烯、1-辛烯或 1-丁烯或丙烯或其混合物制成的共聚物,以及官能单体,官能单体中的官能团选自羧酸类基团、羧酸酐类基团、羧酸酯类基团、羧酰胺类基团、羧酰亚胺类基团、氨基类基团、羟基类基团、环氧基类基团、氨基甲酸酯类基团、或噁唑啉类基团,以及这些的混合物。该模塑组合物还可包含纤维状填料或粒状填料、和高度支化或超支化的聚碳酸酯、或高度支化或超支化的聚酯。还可以同时使用例如选自碳纳米管、石墨以及导电性炭黑的导电性添加剂。还可同时使用颜料,例如炭黑。

[0006] 使用高度支化或超支化的聚碳酸酯或聚酯以提高流动性和延性。

[0007] EP-A-2 151 415 记载了特定的超支化聚合物作为碳纳米管增溶剂的用途,所述聚合物具有三芳基胺结构,但是其不具有可与基体聚合物反应的官能团。所得的增溶剂可以引入聚合物树脂,特别是引入聚酰胺树脂或聚碳酸酯树脂。

[0008] 为在热塑性基体聚合物中实现足够的导电性,通常需要加入大量提高导电性的填料,例如碳纳米管或导电性炭黑。结果通常是热塑性聚合物基体机械特性的严重的损害。而且,这些所使用的大量用于提高导电性的填料是非常昂贵的。

[0009] 本发明的一个目的在于提供热塑性聚合物模塑组合物,其包含导电性碳填料并且其具有提高的导电性,或可降低其中炭填料的含量而保持导电性。

[0010] 本发明通过一种热塑性模塑组合物而实现该目的,所述热塑性模塑组合物包含(基于热塑性模塑组合物计):

[0011] a) 作为组分 A 的至少一种热塑性基体聚合物,其选自聚酰胺、聚酯、聚缩醛和聚砜,其中所述热塑性基体聚合物还可采用聚合物共混物的形式,

[0012] b) 作为组分 B 的 0.1 至 5 重量 % 的至少一种高度支化或超支化的聚合物,其具有可与组分 A 的基体聚合物反应的官能团,以及

[0013] c) 作为组分 C 的 0.1 至 15 重量 % 的导电性碳填料,其选自碳纳米管、石墨烯、炭黑、石墨及其混合物,

[0014] 其中所述热塑性模塑组合物不包含至少一种初级粒子的数均直径为 0.5 至 20nm 的金属或半金属的无定形氧化物或氧化物水合物,并且排除了包含半芳族聚酰胺以及由乙烯、1-辛烯或 1-丁烯或丙烯或其混合物制成的共聚物的模塑组合物,以及如下的官能单体,其中官能团选自羧酸、羧酸酐基团、羧酸酯基团、羧酰胺基团、羧酰亚胺基团、氨基、羟

基、环氧基、氨基甲酸酯基团和噁唑啉基团。

[0015] 本发明的目的还通过使用高度支化或超支化的聚合物作为热塑性模塑组合物中的组分 B 而实现,其中所述组分 B 具有可与组分 A 的基体聚合物反应的官能团,所述热塑性模塑组合物包含至少一种热塑性基体聚合物作为组分 A,所述热塑性基体聚合物选自聚酰胺、聚酯、聚缩醛和聚砜,并且其还可采用聚合物共混物的形式,其中所述模塑组合物还包含导电性碳填料作为组分 C 以提高热塑性模塑组合物的导电性,所述填料导电性碳填料选自碳纳米管、石墨烯、炭黑、石墨及其混合物。

[0016] 本发明已发现热塑性模塑组合物中导电性碳填料与高度支化或超支化聚合物的结合可得到显著提高的导电性。为此,高度支化或超支化聚合物具有可与基体聚合物反应的官能团。提高的电性能使得可配制具有导电性填料含量降低的材料。

[0017] 本发明的热塑性模塑组合物中组分 B 的比例为 0.1 至 5 重量%,优选 0.2 至 3 重量%,特别是 0.3 至 1.3 重量%。

[0018] 组分 B 的高度支化或超支化聚合物具有可与组分 A 的基体聚合物反应的官能团。此处,它们可在热塑性模塑组合物成形的条件下反应,例如在热塑性模塑组合物经受成型加工、熔融、或在挤出机或捏合机或压模中加工时。此处,在加工条件下,特别是在挤出过程期间优选发生分子量改变,优选分子量增加,例如目视熔体粘度或溶液粘度增加。

[0019] 含组分 A、B 和 C 的热塑性模塑组合物优选具有反应活性。如果在混合特别是组分 A 和 B 后(例如在挤出过程中)观察到分子量或熔体粘度或溶液粘度显著改变,则认为其具有反应活性。如果测量值的改变大于相应测量值的标准偏差,则认为改变是显著的。

[0020] 因此,应当根据组分 A 的基体聚合物适当地选择组分 B 的高度支化或超支化聚合物,使得可以进行官能团的反应。

[0021] 超支化化合物为支化度为 10 至 98%,优选 25 至 90%,特别优选 30 至 80% 的那些化合物,所述支化度即树状连接键和末端单元平均数的总和除以所有连接键(树状连接键、直链连接键和末端连接键)平均值的总和再乘以 100。

[0022] 为本发明的目的,“超支化”特征是指相关聚合物的支化度(DB)为 10 至 98%,优选 25 至 90%,并且特别优选 30 至 80%,支化度定义为 $DB(\%) = 100 \times (T+Z)/(T+Z+L)$,其中 T 为末端连接的单体单元的平均数,Z 为产生支化的单体单元的平均数,且 L 为各底物的大分子中直链连接单体单元的平均数。

[0023] 超支化聚合物——还称为高度支化聚合物——不同于树状聚合物。树状聚合物为具有完全对称结构的聚合物,并且其可以通过由中心分子开始经由两个或多个双官能或多官能单体各自逐步可控地连接至每个先前连接的单体来制备。因此每个连接步骤增加了单体末端基团的(并因此增加了连接键的)数量,得到的聚合物具有树状结构、理想的球形、其支链各自包含完全相同数量的单体单元。由于这个完美的结构,聚合物的特性在许多情况下是有利的,例如由于球体表面的大量官能团而导致低粘度和高反应活性。然而,使该制备过程复杂化的一个因素是每个连接步骤需要引入并随后除去保护基团,并且需要进行操作以除去污染物。因此树状聚合物通常仅在实验室规模上制备。

[0024] 然而,高度支化或超支化聚合物可通过工业级方法制备。为本发明的目的,术语超支化包括术语高度支化并且在下文中用于代表两种术语。除完美的树状结构外,超支化聚合物还具有直链聚合物链和不等同的聚合物支链,而这与完美的树状聚合物相比并未明显

地损害聚合物的特性。

[0025] 本发明使用的(非树状)超支化聚合物不同于通过如上定义支化度的树状聚合物。在本发明的上下文中,如果聚合物的支化度 DB=99.9 至 100%,则其为“树状聚合物”。因此树状聚合物具有最大可能数量的支化点,这仅通过高度对称的结构而实现。对于“支化度”的定义,还可参见 H.Frey et al., Acta Polym. 1997, 48, 30。为本发明的目的,超支化聚合物实质上为未交联的大分子,其具有结构不均匀性和分子不均匀性。

[0026] 为本发明的目的,优选使用高官能度的超支化聚乙烯亚胺 B)。

[0027] 为本发明的目的,高官能度的超支化聚乙烯亚胺为如下的产物:除仲胺基和叔胺基外(其中这些形成聚合物骨架),其还具有平均至少 3 个、优选至少 6 个、特别优选至少 10 个末端官能团或侧基(pendant)官能团。官能团优选为伯胺基。末端官能团或侧基官能团的数量原则上不受任何上位限制,但是具有非常大量官能团的产物可具有不想要的特性,如高粘度或不佳的溶解度。本发明的高官能度的超支化聚乙烯亚胺优选具有不多于 500 个的末端官能团或侧基官能团,特别是不多于 100 个末端官能团或侧基官能团。

[0028] 为本发明的目的,聚乙烯亚胺为均聚物或共聚物,其可通过例如 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, "Aziridines", electronic release (文章公开于 2006 年 12 月 15 日)的方法,或如 WO-A 94/12560 的方法而获得。

[0029] 所述均聚物优选在路易斯酸或其他酸的存在下,或裂解产生酸的化合物的存在下,在水溶液或有机溶液中通过乙撑亚胺(氮丙啶)的聚合而获得。该类均聚物为通常包括比例为约 30%:40%:30% 的伯胺基、仲胺基和叔胺基的支化聚合物。氨基的分布可通过 ^{13}C NMR 谱来确定。

[0030] 使用的共聚单体优选包括具有至少两个氨基官能的化合物。可提及的合适共聚单体为例如在亚烷基部分具有 2 至 10 个碳原子的亚烷基二胺,此处优选乙二胺和丙二胺。其他合适的共聚单体为二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、二亚丙基三胺、三亚丙基三胺、二亚己基三胺、氮丙基亚乙基二胺和二氮丙基亚乙基二胺。

[0031] 聚乙烯亚胺的平均摩尔质量(重均)通常为 100 至 3000000g/mol,特别是 800 至 2000000g/mol。此处,通过氮丙啶的催化聚合而获得的聚乙烯亚胺的重均摩尔质量通常为 800 至 50000g/mol,特别是 1000 至 30000g/mol。相对高分子量的聚乙烯亚胺特别可通过提及的聚乙烯亚胺与二官能的烷基化化合物——如氯甲基环氧乙烷或 1,2-二氯乙烷——而获得、或如 EP-A 873371 和 EP-A 1177035 所记载通过具有宽分子量分布的聚合物的超滤而获得、或通过交联而获得。

[0032] 适于作为组分 B) 的其他材料为交联的聚乙烯亚胺,其中所述交联的聚乙烯亚胺可通过聚乙烯亚胺与二官能或多官能的交联剂反应而获得,其中所述交联剂具有至少一个卤代醇单元、缩水甘油基单元、氮丙啶单元、或异氰酸酯单元、或一个卤素原子作为官能团。可提及的实例为表氯醇(环氧氯丙烷)、或具有 2 至 100 个环氧乙烷单元和 / 或环氧丙烷单元的聚亚烷基二醇的二氯代醇醚,以及 DE-A 19 93 17 20 和 US 4 144 123 所列的化合物。制备交联聚乙烯亚胺的方法特别已知于上述说明书、以及 EP-A 895 521 和 EP-A 25 515。交联聚乙烯亚胺的平均摩尔质量通常大于 20000g/mol。

[0033] 可用作组分 B) 的其他材料为接枝聚乙烯亚胺,其中能够与聚乙烯亚胺的氨基或亚氨基反应的任何化合物均可用作接枝剂。合适的接枝剂以及制备接枝聚乙烯亚胺的方法

见于例如 EP-A 675 914。

[0034] 酰胺化的聚合物同样是合适的聚乙烯亚胺类化合物,并且其通常可通过聚乙烯亚胺与羧酸,或其酯或酸酐、羧酰胺或酰卤反应而获得。所述酰胺化的聚合物随后可以与所提及的交联剂交联,交联的程度取决于聚乙烯亚胺链中酰胺化氮原子的含量。此处优选最高达 30% 的氨基官能团被酰胺化,以使仍存在足量的伯氮原子和 / 或仲氮原子以用于随后的交联反应。

[0035] 烷氧基化的聚乙烯亚胺同样是合适的,并且其可通过例如聚乙烯亚胺与环氧乙烷和 / 或环氧丙烷和 / 或环氧丁烷的反应而获得。同样,该类烷氧基化的聚合物可随后进行交联。

[0036] 适合作为组分 B) 并且可提及的其他聚乙烯亚胺类化合物为羟基化聚乙烯亚胺和两性聚乙烯亚胺(并入阴离子基团)、以及亲脂性聚乙烯亚胺,其中这些聚乙烯亚胺通常通过将长链烃基团纳入聚合物链而获得。制备该类聚乙烯亚胺的方法是本领域技术人员已知的,因此关于此的其他细节不再赘述。

[0037] 对合适的聚乙烯亚胺的描述可参见 WO 2009/115536,特别是该文献的第 8 至 11 页。

[0038] 组分 (B) 可以不稀释或以溶液形式使用,特别是以水溶液形式使用。

[0039] 组分 B) 的重均摩尔质量——通过光散射测定——优选为 800 至 50000g/mol,特别优选 1000 至 40000g/mol,特别是 1200 至 30000g/mol。平均摩尔质量(重均)优选在水溶液中(水 ;0.02mol/l 的甲酸 ;0.2mol/lKCl)通过凝胶渗透色谱法使用支链淀粉(pullulan)作为标准物来测定。

[0040] 为本发明目的,组分 B) 的玻璃化转变温度优选低于 50°C,特别优选低于 30°C,并且特别是低于 10°C。

[0041] 根据 DIN 53176,组分 B) 的有利的胺值为 50 至 1000mg KOH/g。根据 DIN 53176,组分 B) 的胺值优选为 100 至 900mg KOH/g,非常优选为 150 至 800mg KOH/g。

[0042] 还可使用高度支化或超支化的聚醚胺作为组分 B。适于本发明的聚醚胺的实例如 WO 2009/077492 中作为组分 B) 的记载,参见该文献第 6 至 16 页。

[0043] 本发明的模塑组合物还可包含作为组分 B 的高度支化或超支化的聚碳酸酯,所述碳酸酯的 OH 值为 1 至 600mg KOH/g 聚碳酸酯,优选 10 至 550mg KOH/g 聚碳酸酯,特别是 50 至 550mg KOH/g 聚碳酸酯(根据 DIN 53240,第 2 部分)。

[0044] 术语“超支化聚碳酸酯”是指具有羟基且具有碳酸酯基的未交联的大分子,其中所述大分子具有结构不均匀性和分子不均匀性。其可由中心分子起始通过类似树状聚合物的方法构建,但是具有不均匀的酯的链长。其还可具有直链结构、具有官能侧基,或者结合这两种极端情况,其可具有直链的分子部分和支化的分子部分。

[0045] 适于本发明的高度支化或超支化聚碳酸酯记载于例如 WO 2008/074687,对于聚碳酸酯参见该文献第 9 至 19 页,对于超支化聚酯参见第 19 至 29 页。

[0046] 超支化聚酯与聚碳酸酯不同在于除羟基外还包含羧基。

[0047] 本发明排除了记载于 WO 2008/074687 和 WO 2009/115536 中并且包含导电性碳填料的热塑性模塑组合物。

[0048] 本发明的热塑性模塑组合物包含作为组分 A 的至少一种选自聚酰胺、聚酯、聚缩

醛和聚砜的热塑性基体聚合物,其中所述热塑性模塑组合物还可采用聚合物共混物的形式。

[0049] 本发明可优选使用至少一种聚酰胺、共聚酰胺或包含聚酰胺的聚合物共混物作为组分 A。

[0050] 本发明中所用的聚酰胺通过选自以下的起始单体的反应而制备,所述单体为例如二羧酸和二胺、或由二羧酸和二胺制成的盐、或氨基酸、氨基腈、内酰胺及其混合物。此处可包括任何所需的用于聚酰胺的起始单体,例如脂族、半芳族或芳族聚酰胺。聚酰胺可为无定形的、结晶的或半结晶的。此外聚酰胺可具有任何所需的粘度和 / 或分子量。特别合适的聚酰胺具有脂族、半结晶或半芳族、或任何类型的无定形结构。

[0051] 这些聚酰胺的固有粘度通常为 90 至 350ml/g, 优选 110 至 240ml/g, 所述固有粘度根据 ISO 307 在 25℃ 下、在含 0.5 重量 % 浓度的溶液的 96 重量 % 浓度的硫酸中测量。

[0052] 优选分子量(重均)为至少 5000 的半结晶树脂或无定形树脂,所述树脂记载于例如美国专利 2 071 250、2 071 251、2 130 523、2 130 948、2 241 322、2 312 966、2 512 606 和 3 393 210。其实例为衍生自具有 7 至 11 个环成员的内酰胺的聚酰胺,例如聚己内酰胺和聚辛内酰胺,以及可通过二羧酸与二胺的反应而获得的聚酰胺。

[0053] 可使用的二羧酸为具有 6 至 12 个碳原子,特别是 6 至 10 个碳原子的烷二羧酸、和芳族二羧酸。在此可提及以下酸:己二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸(= 癸烷二羧酸)、以及对苯二甲酸和 / 或间苯二甲酸。

[0054] 特别合适的二胺为具有 2 至 12 个,特别是 6 至 8 个碳原子的烷基二胺、以及间苯二甲胺、二(4-氨基苯基)甲烷、二(4-氨基环己基)甲烷、2,2-二(氨基苯基)丙烷或 2,2-二(4-氨基环己基)丙烷以及对苯二胺。

[0055] 优选的聚酰胺为聚六亚甲基己二酰己二胺(PA 66)和聚六亚甲基癸二酰己二胺(PA 610)、聚己内酰胺(PA 6)以及尼龙-6/6,6 共聚酰胺,特别是具有 5 至 95 重量 % 含量的己内酰胺单元。特别优选 PA 6、PA 66 和尼龙-6/6,6 共聚酰胺。

[0056] 还可提及可通过例如 1,4-二氨基丁烷与己二酸在高温下缩合而获得的聚酰胺(尼龙-4,6)。具有该结构聚酰胺的制备方法记载于例如 EP-A 38 094、EP-A 38 582 和 EP-A 39 524。

[0057] 其他实例为可通过两种或以上的上述单体、或两种或以上的聚酰胺以任何所需的混合比例混合的混合物共聚合而获得的聚酰胺。

[0058] 半芳族共聚酰胺,如 PA 6/6T 和 PA 66/6T 已被证明是特别有利的,其中这些半芳族共聚酰胺的三胺含量小于 0.5 重量 %, 优选小于 0.3 重量 % (参见 EP-A 299 444)。低三胺含量的半芳族共聚酰胺可通过 EP-A 129 195 和 129 196 所记载的方法制备。对于半芳族聚酰胺,还可参考 WO 2008/074687。

[0059] 以下非穷举的列举包括所述聚酰胺,以及其他用于本发明目的的聚酰胺(单体述于括号内):

[0060] PA 26(乙二胺、己二酸)

[0061] PA 210(乙二胺、癸二酸)

[0062] PA 46(四亚甲基二胺、己二酸)

[0063] PA 66(六亚甲基二胺、己二酸)

- [0064] PA 69(六亚甲基二胺、壬二酸)
[0065] PA 610(六亚甲基二胺、癸二酸)
[0066] PA 612(六亚甲基二胺、十二烷二羧酸)
[0067] PA 613(六亚甲基二胺、十一烷二羧酸)
[0068] PA 1212(1,12-十二烷二胺、十二烷二羧酸)
[0069] PA 1313(1,13-二氨基十三烷、十一烷二羧酸)
[0070] PA MXD6(间苯二甲胺、己二酸)
[0071] PA TMDT(三甲基六亚甲基二胺、对苯二甲酸)
[0072] PA 4(吡咯烷酮)
[0073] PA 6(ϵ -己内酰胺)
[0074] PA 7(ϵ -氨基-庚酸) (**ϵ -Amino-Oenanthsäure**)
[0075] PA 8(辛内酰胺)
[0076] PA 9(9-氨基壬酸)
[0077] PA 11(11-氨基十一烷酸)
[0078] PA 12(十二内酰胺(lauro lactam))
[0079] 聚苯二胺对苯二甲酰胺(苯二胺、对苯二甲酸)。

[0080] 这些聚酰胺及其制备是已知的。关于其制备的细节由本领域技术人员可见于 Ullmanns **Enzyklopädie** der Technischen Chemie[Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry], 第4版,19卷,39-54页,Verlag Chemie,Weinmann 1980,以及 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry,21卷,179-206页,VCH Verlag,Weinheim 1992,以及 Stoeckhert, Kunststofflexikon[Plastics Encyclopedia], 425-428页,Hanser Verlag,Munich 1992(关键词“聚酰胺”)。

[0081] 特别优选使用尼龙-6、尼龙-66或尼龙-MXD,6(己二酸/间苯二甲胺)。

[0082] 此外本发明还可提供聚酰胺中官能化的化合物,其中这些化合物能够连接羧基或氨基并且例如具有至少一个羧基、羟基或氨基。在此涉及的化合物优选以下:

[0083] 具有支化效果的单体,其中这些例如具有至少三个羧基或氨基的单体,

[0084] 能够例如通过环氧基、羟基、异氰酸酯基、氨基和/或羧基连接至羧基或氨基,并且具有选自以下的官能团的单体:羟基、醚基、酯基、酰胺基、亚胺基、酰亚胺基、卤素基团、氰基和硝基、C-C双键或C-C三键。

[0085] 或能够连接至羧基或氨基的聚合物嵌段,例如聚对芳族酰胺低聚物。

[0086] 官能化化合物的使用可以在宽泛的范围内调节所得的聚酰胺的特性谱。

[0087] 例如,三丙酮二胺化合物可用作官能化单体。所述化合物优选包括4-氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶或4-氨基-1-烷基-2,2,6,6-四甲基哌啶,其中这些分子中的烷基具有1至18个碳原子或已被苄基取代。三丙酮二胺化合物的存在量优选为0.03至0.8mol%,特别优选0.06至0.4mol%,各自基于1摩尔聚酰胺的酰胺基计。对于其他细节可参考DE-A-44 13 177。

[0088] 作为其他官能化单体,还可使用通常用作调节剂的化合物,例如单羧酸和二羧酸。关于细节可同样参考DE-A-44 13 177。

[0089] 除一种或多种聚酰胺或共聚酰胺外,组分 A 还可包含至少一种其他共混聚合物。在此组分 A 的共混聚合物的比例优选为 0 至 60 重量%,特别优选 0 至 50 重量%,特别是 0 至 40 重量%。如果存在共混聚合物,则其最低含量优选为 5 重量%,特别优选为至少 10 重量%。

[0090] 可使用的共混聚合物例如天然橡胶或合成橡胶、丙烯酸酯橡胶、聚酯、聚烯烃、聚氨酯及其混合物,任选结合增容剂。

[0091] 可提及的有用的合成橡胶为乙烯-丙烯-二烯橡胶 (EPDM)、苯乙烯-丁二烯橡胶 (SBR)、丁二烯橡胶 (BR)、腈橡胶 (NBR)、醇橡胶 (ECO) 和丙烯酸酯橡胶 (ASA)。硅酮橡胶、聚氧化烯橡胶和其他橡胶也是有用的。

[0092] 可提及的热塑性弹性体为热塑性聚氨酯 (TPU)、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物 (SBS)、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物 (SIS)、苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物 (SEBS) 和苯乙烯-乙烯-丙烯-苯乙烯嵌段共聚物 (SEPS)。

[0093] 还可使用为共混聚合物形式的树脂,例如氨基甲酸酯树脂、丙烯酸树脂、氟树脂、硅酮树脂、酰亚胺树脂、酰胺酰亚胺树脂 (amidimide resin)、环氧树脂、脲树脂、醇酸树脂和三聚氰胺树脂。

[0094] 还可使用共混聚合物形式的乙烯共聚物,例如如 WO 2008/074687 记载,由乙烯和 1-辛烯、1-丁烯、或丙烯制成的共聚物。这些乙烯- α -烯烃共聚物的摩尔质量优选为 10 000 至 500 000 g/mol,优选 15 000 至 400 000 g/mol (数均摩尔质量)。还可以使用均聚烯烃,如聚乙烯或聚丙烯。

[0095] 对于合适的聚氨酯,可参考 EP-B-1 984 438、DE-A-10 2006 045 869 和 EP-A-2 223 904。

[0096] JP-A-2009-155436 第 [0028] 段列举了其他合适的热塑性树脂。

[0097] 作为一种选择,还可使用聚酯、聚缩醛和聚砜作为组分 A。

[0098] 在聚酯中,任何所需的合适的二羧酸可已与任何所需的合适的二醇反应。可反应的二羧酸的实例为乙二酸、马来酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、 α -十一烷二酸、 ω -十一烷二酸、 α -十二烷二酸、 ω -十二烷二酸、顺式-环己烷-1,2-二羧酸和反式-环己烷-1,2-二羧酸、顺式-环己烷-1,3-二羧酸和反式-环己烷-1,3-二羧酸、顺式-环己烷-1,4-二羧酸和反式-环己烷-1,4-二羧酸、顺式-环戊烷-1,2-二羧酸和反式-环戊烷-1,2-二羧酸、顺式-环戊烷-1,3-二羧酸和反式-环戊烷-1,3-二羧酸。这些二羧酸还可以取代的形式使用。例如,可使用 2-甲基马来酸、2-乙基马来酸、2-苯基马来酸、2-甲基琥珀酸、2-乙基琥珀酸、2-苯基琥珀酸、衣康酸或 3,3-二甲基戊二酸。

[0099] 其他有用的化合物为烯键式不饱和酸,如马来酸或富马酸,以及芳族二羧酸,如邻苯二甲酸、间苯二甲酸或对苯二甲酸。

[0100] 特别优选使用琥珀酸、戊二酸、己二酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸或其单甲酯或二甲酯。

[0101] 所用的二醇的实例为乙二醇、丙-1,2-二醇、丙-1,3-二醇、丁-1,2-二醇、丁-1,3-二醇、丁-1,4-二醇、丁-2,3-二醇、戊-1,2-二醇、戊-1,3-二醇、戊-1,4-二醇、戊-1,5-二醇、戊-2,3-二醇、戊-2,4-二醇、己-1,2-二醇、己-1,3-二醇、己-1,4-二醇、

己-1,5-二醇、己-1,6-二醇、己-2,5-二醇、己-1,2-二醇、1,7-己二醇、1,8-辛二醇、1,2-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,2-癸二醇、1,12-十二烷二醇、1,2-十二烷二醇、1,5-己二烯-3,4-二醇、环戊二醇、环己二醇、纤维醇(inositol)以及衍生物、(2)-甲基-2,4-戊二醇、2,4-二甲基-2,4-戊二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2,5-二甲基-2,5-己二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、频哪醇、二乙二醇、三乙二醇、二丙二醇、三丙二醇、聚乙二醇 $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$ 或聚丙二醇 $\text{HO}(\text{CH}[\text{CH}_3]\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$ 、或两种或多种上述化合物的混合物,其中 n 为整数且 $n=4$ 至 25 。在此上述二醇中一个或两个羟基还可被 SH 基团取代。优选乙二醇、丙-1,2-二醇以及二乙二醇、三乙二醇、二丙二醇和三丙二醇。

[0102] 所述聚酯的重均摩尔质量优选为 500 至 $50\,000\text{g/mol}$ 。

[0103] 本发明中有用的特别的聚缩醛为聚甲醛均聚物和聚甲醛共聚物。其他聚缩醛在本发明中也适用。

[0104] 本发明中使用的聚砜优选为芳族聚砜。

[0105] 对于共混聚合物,可参考上述关于聚酰胺的共混聚合物。那里使用的重量比例也适用于共混聚合物。

[0106] 在本发明的一个实施方案中,组分 A 为聚酰胺且组分 B 为高度支化或超支化的聚乙烯亚胺或高度支化或超支化的聚醚胺。

[0107] 在本发明的另一个实施方案中,组分 A 为聚酯且组分 B 为高度支化或超支化的聚碳酸酯或高度支化或超支化的聚酯。

[0108] 所述热塑性模塑组合物包含作为组分 C 的 0.1 至 15 重量%的选自以下的导电性碳填料:碳纳米管、石墨烯、炭黑(特别是导电性炭黑)、石墨、及其混合物。所述热塑性模塑组合物优选包含 0.1 至 7 重量%含量的碳纳米管、石墨烯、或其混合物,基于所述热塑性模塑组合物计。炭黑、石墨、或其混合物的使用量优选为 3 至 15 重量%,基于所述热塑性模塑组合物计。

[0109] 合适的碳纳米管和石墨烯为本领域技术人员已知。对于合适的碳纳米管(CNT)的描述,可参考 DE-A-102 43 592 (特别是 [0025] 至 [0027] 段)、以及 EP-A-2 049 597 (特别是 16 段 11 至 41 行)、或 DE-A-102 59 498 ([0131] 至 [0135] 段)。合适的碳纳米管还记载于 WO 2006/026691, [0069] 至 [0074] 段。合适的碳纳米管还记载于 WO 2009/000408, 第 2 页,第 28 行至第 3 页,第 11 行。

[0110] 为本发明的目的,术语“碳纳米管”是指含碳的大分子,其中碳(主要)具有石墨结构并且单个石墨层以管的形式排布。纳米管及其合成在文献中是已知的(例如 J. Hu et al., Acc. Chem. Res. 32(1999), 435-445)。原则上,任何类型的纳米管均可用于本发明的目的。

[0111] 单个管状石墨层(石墨管)的直径优选为 4 至 20nm ,特别是 5 至 10nm 。纳米管原则上可分为已知的单壁纳米管(SWNT)和多壁纳米管(MWNT)。在 MWNT 中,存在多个重叠的石墨管。

[0112] 此外,所述管的外部形状可改变并且可具有均匀的内径和外径,但是也可制备为结(knot)形状的管和制备蠕虫状(vermicular)结构。

[0113] 纵横比(各个石墨管的长度相对于直径的比)至少为 >10 、优选 >5 。纳米管的长度至少为 10nm 。为本发明的目的,优选 MWNT 作为组分 B)。具体地,MWNT 的纵横比为约 $1000:1$

并且其平均长度特别是约 10 000nm。

[0114] BET 比表面积通常为 50 至 2000m²/g, 优选 200 至 1200m²/g。在催化制备过程中产生的杂质(例如金属氧化物)通常总计为 0.1 至 12%, 优选 0.2 至 10%, 通过 HRTEM 测量。

[0115] 合适的“多壁”纳米管可购自 Hyperion Catalysis Int., Cambridge, MA (USA) (还可见 EP 205 556、EP 969 128、EP 270 666、US 6,844,061)。

[0116] 合适的石墨烯记载于例如 *Macromolecules* 2010, 43, 第 6515 至 6530 页。

[0117] 合适的炭黑和石墨是本领域技术人员已知的。

[0118] 炭黑特别是导电性炭黑。任何熟知形式的炭黑均可用作导电性炭黑, 并且例如购自 Akzo 的市售可得的产品 Ketjenblack 300 是合适的。

[0119] 导电性炭黑还可以用于导电性改性。炭黑通过嵌于无定形碳内的石墨型层而导电 (F. Camona, *Ann. Chim. Fr.* 13, 395(1988))。如果聚集体之间的距离足够小, 则电流在由炭黑形成的聚集体内以及聚集体之间传导。为在最小化加入量的同时实现导电性, 优选使用具有各向异性结构的炭黑 (G. Wehner, *Advances in Plastics Technology*, APT 2005, Paper 11, Katowice 2005)。在这些炭黑中, 初级粒子形成给出各向异性结构的聚集体, 并且因此甚至在相对低的载荷 (loading) 下也可获得用于在混合材料中实现导电性的炭黑颗粒之间的必要距离 (C. Van Bellingen, N. Probst, E. Grivei, *Advances in Plastics Technology*, APT 2005, Paper 13, Katowice 2005)。

[0120] 合适类型的炭黑的吸油量(根据 ASTM D2414-01 测量) 为例如 60ml/100g, 优选大于 90ml/100g。合适产品的 BET 表面积大于 50m²/g, 优选大于 60m²/g (根据 ASTM D3037-89 测量)。炭黑表面上可存在各种官能团。各种方法可以用于制备炭黑 (G. Wehner, *Advances in Plastics Technology*, APT 2005, Paper 11, Katowice 2005)。

[0121] 还可使用石墨作为导电添加剂。术语“石墨”是指如例如 A. F. Holleman, E. Wiberg, “*Lehrbuch der anorganischen Chemie*” [*Textbook of inorganic chemistry*], 91st-100th edn., 701-702 页中记载的碳的形式。石墨由互相叠加的平面碳层组成。石墨可通过研磨而粉碎。粒径为 0.01 μm 至 1mm, 优选为 1 至 250 μm。

[0122] 炭黑和石墨记载于例如 Donnet, J. B. et al., *Carbon Black Science and Technology*, second edition, Marcel Dekker, Inc., New York 1993。还可使用导电性炭黑, 其基于具有高度有序结构的炭黑。这记载于例如 DE-A-102 43 592 (具体是 [0028] 至 [0030])、EP-A-2 049 597 (具体是 17 页, 1 至 23 行)、DE-A-102 59 498 (特别是 [0136] 至 [0140])、以及 EP-A-1 999 201 (具体是第 3 页, 10 至 17 行)。

[0123] 本发明的热塑性模塑组合物还可包含其他的额外材料, 例如其他的填料, 例如玻璃纤维、稳定剂、氧化抑制剂、热分解抵抗剂和紫外线分解抵抗剂、润滑剂和脱模剂、着色剂如染料和颜料、成核剂、增塑剂等。这些其他额外的材料存在量通常为 0 至 50 重量%, 优选 0 至 35 重量%。对于可行的额外材料的详细描述, 可参考 WO 2008/074687, 31 至 37 页。

[0124] 本发明还提供制备上述热塑性模塑组合物的方法, 所述方法通过将各组分优选在挤出机中混合。

[0125] 本发明的热塑性模塑组合物例如通过挤出方法、在热塑性塑料加工的常规温度下制备。

[0126] 例如, 可使用如 DE-A-10 2007 029 008 记载的方法。对于制备方法还可参考 WO

2009/000408。

[0127] 制备优选在共转式双螺杆挤出机中、通过将组分 B 和 C 引入至组分 A 而进行。

[0128] 组分 C 可以粉末形式或以母料(masterbatch)形式引入至热塑性模塑组合物。组分 B 可独立于组分 C 的导电性填料的引入而引入,例如通过使用“热进料”而将组分 B 引入挤出机。作为一个选择,可使用包含组分 B 的母料。还可加入混合形式的组分 B 和 C。

[0129] 热塑性模塑组合物还可通过已知方法进一步加工,例如通过注射成或压缩成型。

[0130] 本发明的方法可以低能耗和良好分散水平地制备填有组分 C 的碳填料的热塑性模塑组合物。

[0131] 本发明的制备方法提供抗静电或导电的热塑性模塑组合物,或由其制成的模制品。术语“抗静电”是指 10^9 至 10^6 欧姆厘米的体积电阻率。术语“导电”是指低于 10^6 欧姆厘米的体积电阻率。

[0132] 本发明的热塑性模塑组合物特别用于制备导电模制品。

[0133] 本发明还提供由上述热塑性模塑组合物制成的模制品。

[0134] 以下实施例对本发明作进一步解释。

实施例：

[0135] 以下原料用于制备所述热塑性模塑组合物：

[0136] 热塑性基体：

[0137] A1: 固有粘度 (IV) 为 150ml/g 的尼龙 -6

[0138] A2: 固有粘度 (IV) 为 170ml/g 的尼龙 -6

[0139] A3: 固有粘度 (IV) 为 130ml/g 的聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT)

[0140] A4: 未改性的 LDPE, 其密度 (ISO1183) 为 0.923g/cm^3 , 邵氏 D 硬度 (ISO 868) 为 48, 且熔体流动速率 (MFR; ISO 1133) 为 0.75g/10 分钟 (190°C , 2.16kg) (**Lupolen[®]** A 2420 F)

[0141] 导电性填料：

[0142] C1: 购自 Evonik 的 Printex XE2B 导电性炭黑

[0143] C2: 使用 Vorbeck 石墨制备的石墨烯母料 (9%)

[0144] C3: 来自 Nanocyl NC 7000 的尼龙 -6 中 15 重量 % 母料形式的碳纳米管

[0145] C4: 来自 Nanocyl NC 7000 的聚对苯二甲酸丁二醇酯中 15 重量 % 母料形式的碳纳米管

[0146] 超支化聚合物：

[0147] B1: 聚乙烯亚胺, 其重均分子量为 25000, pH 为 11, 20°C 下的粘度为 350Pa s, 并且伯胺 / 仲胺 / 叔胺比例为 1/1.20/0.76 (购自 BASF SE 的 **Lupasol[®]** WF)

[0148] B2: 聚乙烯亚胺, 其重均分子量为 1300g/mol, pH 为 11, 20°C 下的粘度为 20000Pa s, 并且伯胺 / 仲胺 / 叔胺比例为 1/0.91/0.64 (购自 BASF SE 的 **Lupasol[®]** G20)

[0149] B3: 如下制备的超支化的聚碳酸酯：

[0150] 根据表 1 的批料量将多羟基醇、碳酸二乙酯和作为催化剂的 0.15 重量 % 的碳酸钾

(该用量基于醇的用量计)作为初始进料装入配有搅拌器、回流冷凝管和内部温度计的三颈烧瓶中,并将混合物加热至 140℃并且在该温度下搅拌 2 小时。反应混合物的温度随反应时间的增加而降低,原因是由于乙醇的释放而开始蒸发冷却。然后将回流冷凝管替换为倾斜冷凝管并且加入 1 当量的磷酸,基于催化剂的当量计,蒸馏除去乙醇,并且将反应混合物的温度缓慢提高至 160℃。在冷却的圆底烧瓶中收集通过蒸馏除去的乙醇并且将其称重,从而确定转化率,其为理论上全部可能转化量的百分比(见表 0)。

[0151] 然后在 160℃下将干燥的氮气通过反应混合物 1 小时以移除剩余的残留量的单体。然后将反应混合物冷却至室温。

[0152] 本发明的聚碳酸酯的分析:使用折射计作为检测器,通过凝胶渗透色谱法分析聚碳酸酯。将二甲基乙酰胺用作流动相,且将聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 用作分子量测定的标准品。

[0153] 根据 DIN53240 第 2 部分测定 OH 值。

[0154] 表 0 :原料和最终产物

[0155]

实施例	乙醇	乙醇与碳酸酯的摩尔比	馏出物, 乙醇的量, 基于完全转化量计, mol%	产物的摩尔质量(g/mol) Mw Mn	根据 DIN 53240 第 2 部分的产物的 OH 值(mg KOH/g)
1	TMP x 1.2 PO	1 : 1	72	2300 1500	400

[0156] TMP= 三羟甲基丙烷

[0157] PO= 环氧丙烷

[0158] 该表中的表述“TMP×1.2PO”描述了已与平均 1.2mol 环氧丙烷 / 每 mol 三羟甲基丙烷反应的产物。

[0159] 表征方法:

[0160] 根据 ISO307 在 25℃下、在含 0.5 重量 % 浓度溶液的 96 重量 % 浓度的硫酸中测定聚酰胺的固有粘度 IV。

[0161] 根据 ISO1133 在 190℃和 2.16kg 载荷下测定聚乙烯的 MFR。

[0162] 尺寸排阻色谱法 (SEC):

[0163] 尺寸排阻色谱法使用具有光散射检测器 (Dawn EUS) 的 Agilent 1100(浓度检测器 (DRI)、挥发抑制剂、UV 和泵)。六氟异丙醇 (HFIP) 作为溶剂与 0.05 重量 % 的三氟乙酸钾以 1.0mL/ 分钟使用。在柱式加热炉中将柱(购自 Polymer Laboratories 的预柱 PL HFIPgel 和 HTS PL HFIPgel)恒温至 40℃。每次通过时,用约 1.5mg/mL 的浓度注射 25 μ L。所有样品在注射前均被过滤(Millipore Millex FG, 孔径 0.2 μ m)。

[0164] 使用 4 点测量体系,测量体积导电率形式的导电性。对于每个片材,在五个尺寸为 $77 \times 12 \times 4$ 的样品上测量,所述样品从硬片材上锯下。为实现样品与电极间的良好接触,通过使用导电性银浆(silver paste)(购自 Hans Wohlbring GmbH 的导电银膏剂 200)将四个银电极直接涂至样品上。使用的电源为电源 225,使用的电压测量仪是 Programmable Electrometer 617,且使用的电流测量仪是 Multimeter 1000,其均购自 Keithley Instruments。

[0165] 方法 1:

[0166] 模塑组合物通过将具有尼龙 -6 的母料稀释并且将其与其他材料引入至 DSM15 挤出机以进行混合加工来制备。挤出过程使用的熔融温度为 270°C ,旋转速率为 80rpm,并且停留时间为 5 分钟。然后样品以尺寸为 $30 \times 30 \times 1.27\text{mm}^3$ 的片材形式注射成型用以导电性测量。在 12mLXplor 模塑机中使用 270°C 的熔融温度、 80°C 的模塑温度、12 至 16 巴的注射压力、15 秒的循环时间,从而制备注射成型的片材。下文的表 1 整理了所述模塑组合物的组成以及测定的体积电阻率。

[0167] 通过收集挤出物并且使其在 20 至 30 巴、在 270°C 下熔融 4 分钟,且在 200 巴下、在 270°C 下压缩 2 分钟来制备压缩成型的样品。然后将样品在 200 巴下冷却至室温。

[0168] 方法 2:

[0169] 使用共转式双螺杆挤出机用以加工

[0170] 通过使用购自 Coperion 的螺杆直径为 18mm 的 ZSK 挤出机来制备填充碳的模塑组合物。所述挤出机具有 11 个区,聚合物在 0 区和 1 区中冷装料。2 区和 3 区用于熔融和运送。在 4 区中,超支化聚合物通过热进料系统而计量加入挤出机。其后的 5 区和 6 区用于分散并且其中 6 区的一部分还与 7 区一起用于均质化。在 8 区和 9 区中,进行再分散过程。然后,10 区用于液化,并且 11 区用于排料。

[0171] 使用齿轮泵将超支化聚合物引入 4 区。将挤出机生产量调至 5kg/小时,并将螺杆转度保持恒定在 400rpm。挤出温度为 260°C 。将产物粒化并且通过注射成型进一步加工。所述注射成型过程使用 Arburg 420C、熔融温度为 260°C 且模塑温度为 80°C 。

[0172] 组分 B 与组分 A 的反应性

[0173] 为测定组分 B 与组分 A 的反应性,在 2 分钟、6 分钟和 17 分钟后测定分子量。制备方法使用方法 1。其中改变挤出机中的停留时间。下表 1 整理了结果:

[0174] 表 1:

[0175]

样品	A		B		2 分钟时 Mw	6 分钟时 Mw	17 分钟时 Mw
	A1	A2	B1	B2	Da	Da	Da
对照例 1	100				31500	31600	31900
对照例 2		100			36000	36500	36700
实施例 1	99		1		29800	40900	47400
实施例 2	99			1	28500	32600	38400
实施例 3		99	1		34900	44900	63700
实施例 4		99		1	33200	34800	34800

[0176] 然而,对于未改性的聚酰胺而言,分子量几乎没有任何改变,对于实施例 1 至 4 的混合物而言,观察到分子量连续增加。这显示出组分 B 可与组分 A 反应。当加入组分 B 时分子量首先减少,但是在不到 3 分钟的过程中其转变增加。

[0177] 不同填料的效果

[0178] 将不同的导电性填料 C1、C2 和 C3 与起始组分 A1 和 B1 一起使用。制备方法使用方法 1。各个对比组使用包含或不包含组分 B 的模塑组合物。在每种情况下包含组分 B 的模塑组合物的体积电阻率更好。下表 2 整理了结果：

[0179] 表 2：

[0180]

样品	A 重量%		C 重量%				B 重量%		体积电阻率 (ohm cm)
对照例 3	A1	95	C1	5					5.5E+11
实施例 5	A1	94	C1	5			B1	1	2.7E+04
对照例 4	A1	95	C2		5				3.7E+04
实施例 6	A1	94	C2		5		B1	1	8.7E+03
对照例 5	A1	97	C3			3			2.2E+08
实施例 7	A1	96	C3			3	B1	1	2.8E+03

[0181] 通过压缩模塑和注射(通过方法 2)制备的模制品的体积电阻率

[0182] 体积电阻率整理于下表 3 中。

[0183] 表 3：

样品	A		C		B		体积电阻率	
	重量%		重量%		重量%		(ohm cm)	
							注射	压缩
[0184] 对照例 6	A1	97	C3	3			1.73E+02	9.2E+00
实施例 8	A1	94	C3	3	B1	3	1.21E+03	1.1E+01
实施例 9	A1	94	C3	3	B2	3	9.27E+02	9.3E+00
实施例 10	A1	96	C3	3	B1	1	2.26E+03	1.0E+01
实施例 11	A1	96	C3	3	B2	1	7.95E+10	7.03E+03

[0185] 通过压缩获得的模制品的体积电阻率明显小于通过注射制备的模制品。不拘囿于任何特定的理论,可能是在通过注射制备的模制品中发生了填料的纵向取向,因此形成的网状物较少。

[0186] 聚酰胺产品的体积电阻率以及加入碳填料

[0187] 在体积电阻率已整理于下表 4 中的模塑组合物和对比模塑组合物中,将包含碳填料的模塑组合物和不包含碳填料但包含超支化聚合物的模塑组合物进行对比。上述组合物通过方法 2 制备。表 4 整理了结果:

[0188] 表 4

[0189]

样品	A		C		B		A4		体积电阻率
	重量%		重量%		重量%		重量%		(ohm cm)
对照例 7	A1	97	C3	3					2.7E+12
对照例 8	A1	98	C3	2					1.5E+12
对照例 9	A1	99	C3	1					1.2E+12
实施例 12	A1	96.5	C3	3	B1	0.5			3.7E+04
实施例 13	A1	97.5	C3	2	B1	0.5			2.5E+11
实施例 14	A1	98.5	C3	1	B1	0.5			1.1E+12
实施例 15	A1	96.5	C3	3	B2	0.5			1.0E+05
实施例 16	A1	97.5	C3	2	B2	0.5			1.1E+05
实施例 17	A1	98.5	C3	1	B2	0.5			7.4E+08
实施例 18	A1	77	C3	3			A4	30	1.9E+07
实施例 19	A1	76	C3	3	B1	1	A4	30	8.8E+02

[0190]

[0191] 当将包含碳填料的模塑组合物与仅包含超支化聚合物的模塑组合物对比时,包含

碳填料的模塑组合物展现出显著降低的体积电阻率。

[0192] 包含 PBT 的样品的体积电阻率

[0193] 下表 5 整理了包含 PBT 的样品的体积电阻率。所述样品通过方法 2 制备。此处,将包含超支化聚合物的样品和不包含超支化聚合物的样品进行对比。表 5 整理结果:

[0194] 表 5:

[0195]

样品	A 重量%		C 重量%		B 重量%		体积电阻率 (ohm cm)
对照例 10	A3	98	C4	2			6.0E+03
实施例 20	A3	97	C4	2	B3	1	1.7E+03
对照例 11	A3	99	C4	1			6.4E+11
实施例 21	A3	98	C4	1	B3	1	1.5E+06

[0196] 由这些结果可以清楚得出,本发明的模塑组合物总是展现出明显更低的体积电阻率。